

UNIVERSITATEA “DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu
Domeniul de doctorat: Ingineria Materialelor

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Filme semiconductoare multifuncționale cu aplicații în optoelectronică și dispozitive fotovoltaice

Doctorand: **Ioan Bogdan DIACONU**

Conducător științific: Prof. dr. Viorica MUȘAT
Universitatea “Dunărea de Jos” Galați, România

Conducător științific cotutela: Prof. dr. Rodrigo MARTINS
Universitatea NOVA Lisabona, Portugalia

POSDRU – 6/1.5/S/15

Sistem de Management al Burselor Acordate Doctoranzilor - 6853 SIMBAD

2011

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008
Galați, România
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel.: (+4) 0336-130.109; 0336-130.108; 336-130.104
Fax: (+4) 0236 - 461.353
www.ugal.ro

C. 12111/17.11.2014

C ă t r e

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați vă face cunoscut că în data de _____, ora _____, în _____, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: "FILME SEMICONDUCTOARE MULTIFUNCTIONALE CU APLICATII ÎN OPTOELECTRONICĂ ȘI DISPOZITIVE FOTOVOLTAICE", elaborată de domnul/doamna ing. DIACONU IOAN-BOGDAN, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Ingenieria materialelor.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Nicolae CĂNĂNĂU
Decan – Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.ing. Viorica MUȘAT
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Conducător de doctorat în cotutelă:** Prof.univ.dr. Rodrigo MARTINS
Universitatea NOVA din Lisabona
- Referent 1:** Academician prof.dr.doc. Eugen SEGAL
Universitatea București
- Referent 2:** Prof.univ.dr. Stefan ANTOHI
Universitatea București
- Referent 3:** Conf.univ.dr. Nicolae TIGĂU
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.

Prof.dr.ing. Viorel MÎNZU

SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

Mulțumiri

Tot ce realizăm în viață și chiar viața însăși o datorăm cuiva. Recunoștința trebuie dovedită prin fapte, dar înainte de toate trebuie să merităm ceea ce primim.

Sunt oameni care atunci când împart cunoașterea devin mai fericiți. Mulțumirea acestor oameni este progresul individual sau colectiv. Toate aceste mulțumiri nu ar fi fost posibile fără conducătorul științific al tezei mele de doctorat, Doamna Profesoară Viorica Mușat, care mi-a acordat șansa de a studia în prezent o temă de mare viitor. Pe întregul parcurs al realizării acestei lucrări am beneficiat de exigența domniei sale atât în îndrumarea științifică cât și în redactarea acestei teze, ajutându-mă în progresul personal, de aceea este în primele gânduri de mulțumire.

Sunt recunoscător în mod deosebit Domnului Profesor Rodrigo Martins, personalitate științifică internațională de prim rang, care mi-a făcut onoarea de a fi cel de al doilea conducător științific, mi-a acordat șansa și onoarea de a putea lucra într-un mediu științific de înalt nivel, atât din punct de vedere intelectual cât și tehnic, și care prin spiritul său dinamic mi-a insuflat determinarea de a evolua pe toate planurile.

Doresc să mulțumesc în mod special lui Antonio Vicente care mi-a fost un bun coleg și prieten în același timp pe tot parcursul realizării și redactării acestei lucrări. Mulțumesc Dr. Sergej Filonovich, Dr. Luís Pereira, Dr. Tito Busani care m-au inițiat în tainele unor tehnici de depunere și de caracterizare extrem de complexe a filmelor subțiri. Mulțumesc în mod deosebit lui Dr. Sanjay K. Ram pentru sprijinul constant pe care mi l-a acordat pe perioada stagiului la CEMOP-FCT-UNL și pentru toate recomandările necesare redactării acestei lucrări. Mulțumesc întregului colectiv de la CEMOP și CENIMAT pentru colaborarea permanentă pe parcursul stagiilor mele externe.

Doresc să aduc călduroase mulțumiri în mod deosebit Domnului Academician Profesor Eugen Segal, care este un model pentru noi toți, și Domnului Profesor Ștefan Antohe care mi-au făcut marea onoare de a fi referenții acestei lucrări. Mulțumirile mele se îndreaptă și spre domnul profesor dr. Nicolae Țigău, care m-a sprijinit cu îndrumările competente ale domniei sale și care mi-a acordat încredere în momente foarte importante.

Doresc să mulțumesc tuturor celor care, direct sau indirect, au contribuit la realizarea acestei lucrări științifice și m-au ajutat să o redactez la un nivel cât mai ridicat. Mulțumesc drd. Mazilu Monica, drd. Nechita Violeta, drd. Danciu Anca, drd. Ibănescu Bușilă Mariana, drd. Vâlcu Herbei Elena, precum și tuturor colegilor și Domnilor Profesori din cadrul Facultății de Metalurgie Știința Materialelor și Mediu din Galați.

CUPRINS

	Pag. teza	Pag. rezumat
Introducere	1	1
Simboluri și Abrevieri	2	
Capitolul 1. ASPECTE GENERALE. STADIUL ACTUAL	4	2
		2
1.1. Motivația alegerii temei de cercetare.....	4	
1.2. Aspecte teoretice privind conversia energiei în dispozitive fotovoltaice.....	7	
1.3. Stadiul actual al tehnologiilor pentru celule fotovoltaice.....	11	
1.3.1. Generații de celule solare fotovoltaice.....	11	
1.3.2. Aspecte comparative privind tehnologiile pe baza de siliciu.....	16	
1.3.3. De ce filme subțiri de siliciu?.....	19	2
1.3.4. Concepte de celule solare pe bază de filme subțiri de siliciu.....	21	
1.4. Filme subțiri pe bază de siliciu utilizate în dispozitive fotovoltaice.....	24	3
1.4.1. Siliciul amorf.....	25	4
1.4.2. Siliciul nanocristalin/ microcristalin.....	27	5
1.4.3. Siliciul polimorf.....	28	5
1.4.4. Siliciul protocristalin.....	28	5
1.5. Filme oxidice transparente și conductoare.....	29	6
Capitolul 2. DETALII EXPERIMENTALE	31	6
2.1. Metode de depunere a filmelor subțiri	31	6
2.1.1. Depunerea filmelor de siliciu.....	31	6
2.1.2. Depunerea filmelor transparente și conductoare Ga:ZnO.....	37	7
2.1.3. Depunerea filmelor nanostructurate Al:ZnO.....	39	8
2.2. Metode de caracterizare a filmelor subțiri.....	40	
2.2.1. Metode morfologice și structurale.....	40	
2.2.2. Metode optice.....	40	
2.2.3. Metode electrice.....	43	
2.3. Metode de caracterizare a celulelor solare. Simulatorul solar.....	45	
Capitolul 3. FILME SUBȚIRI DE SILICIU NEDOPAT	47	8
3.1. Filme de siliciu amorf.....	47	9
3.1.1. Influența diluării cu hidrogen asupra vitezei de depunere.....	47	9
3.1.2. Influența puterii plasmei asupra vitezei de depunere.....	48	
3.1.3. Proprietăți optice.....	49	11
3.1.4. Proprietăți electrice	54	12
3.2. Filme de siliciu nano/microcristalin.....	58	13
3.2.1. Efectul diluării cu hidrogen.....	60	
3.2.2. Efectul presiunii gazului reactant	65	
3.2.3. Efectul puterii plasmei.....	67	
3.3. Filme de siliciu polimorf.....	69	14
3.3.1. Filme pm-Si:H intrinsec depuse la 200°C.....	69	14

3.3.2. Filme pm-Si:H intrinsec depuse la 100°C.....	72	15
3.4. Filme de siliciu protocristalin.....	74	16
3.4.1. Efectul puterii plasmei.....	75	
3.4.2. Efectul diluării cu hidrogen.....	76	
3.4.3. Efectul duratei de depunere.....	77	17
3.4.4. Optimizarea procesului de creștere a filmelor	78	18
Capitolul 4. FILME SUBȚIRI DE SILICIU DOPATE CU FOSFOR.....	84	19
4.1. Filme de siliciu nanocristalin/ microcristalin.....	85	19
4.1.1. Efectul dopării cu fosfină.....	86	
4.1.2. Efectul puterii plasmei	89	
4.1.3. Efectul diluării cu hidrogen.....	92	
4.1.4. Efectul presiunii gazului reactant.....	94	
4.2. Filme de siliciu polimorf.....	96	20
4.2.1. Efectul presiunii gazului reactant.....	96	20
4.2.2. Efectul diluării cu hidrogen.....	98	
Capitolul 5. FILME SUBȚIRI DE SILICIU DOPATE CU BOR.....	103	21
5.1. Filme de siliciu amorf.....	104	21
5.1.1. Efectul presiunii gazului reactant.....	104	
5.1.2. Efectul diluării cu hidrogen.....	107	
5.1.3. Efectul suplimentării cu silan a gazului reactant.....	111	
5.2. Filme de siliciu polimorf.....	113	22
5.2.1. Efectul presiunii gazului reactant.....	114	22
5.2.2. Efectul puterii plasmei.....	117	
Capitolul 6. FILME OXIDICE TRANSPARENTE SI CONDUCTOARE	119	23
6.1. Filme Ga:ZnO depuse prin magnetron sputtering.....	119	23
6.1.1. Influența puterii plasmei asupra vitezei de creștere și rezistivității.....	119	23
6.1.2. Influența puterii plasmei asupra morfologiei filmelor	123	24
6.2. Filme Al:ZnO depuse prin metode chimice din soluție.....	126	25
6.2.1. Filme TCO depuse prin metoda sol-gel.....	126	25
6.2.2. Filme nanostructurate 1D crescute din soluții apoase.....	129	26
Capitolul 7. CELULE FOTOVOLTAICE.....	134	27
7.1. Celule fotovoltaice cu filme de siliciu în configurație P-I-N	134	27
7.2. Celule fotovoltaice modificate cu nanofire de Al:ZnO.....	140	29
7.3. Îmbunătățirea eficienței celulelor fotovoltaice prin pasivare.....	145	32
Capitolul 8. CONCLUZII GENERALE.....	149	33
Contribuții personale .Lista lucrari.....	159	40
Bibliografie	170	42

I n t r o d u c e r e

Realizarea studiilor prezentate în această lucrare este rezultatul unor strânse relații de colaborare dintre Centrul de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale (Laboratorul de Nanotehnologii chimice) din cadrul Facultății de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați și Centrele de cercetare CEMOP (Center of Excellence in Microelectronics Optoelectronics and Processes) și CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation - Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication) de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL).

Teza de doctorat este realizată în cotutela cu Departamentul de Știința Materialelor de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (DCM-FCT-UNL), Dl Profesor Rodrigo Martins – Șeful Departamentului DCM-FCT-UNL și Președinte al Societații Europene de Materiale (European Materials Research Society, E-MRS). Cercetările menționate au fost posibile în mare parte ca urmare a suportului financiar oferit de proiectul POSDRU – 6/1.5/S/15 - Sistem de Management al Burselor Acordate Doctoranzilor- 6853 SIMBAD pentru efectuarea unui stagiu extern de cercetare în cadrul CEMOP-FCT-UNL și CENIMAT-FCT-UNL.

Tematica Lucrării

Cercetările prezentate în această lucrare se încadrează în contextul cercetărilor mondiale privind dezvoltarea acelor tehnologii de producere a energiei care reduc dependența de combustibilii fosili și care reduc emisiile de dioxid de carbon ce reprezintă principala sursă a schimbărilor climatice.

Tematica generală a lucrării se încadrează în domeniul nanomaterialelor și nanotehnologiilor. Principalul obiectiv științific a fost realizarea unor studii avansate pentru optimizarea proceselor de obținerea prin depunere chimică din faza de vapori (PE-CVD) a unor filme subțiri de siliciu hidrogenat nedopat și dopat cu fosfor sau bor, cu diferite tipuri de structuri (amorf, polimorf, protocristalin sau nanocristalin) și compatibilizarea acestor filme din punct de vedere optoelectronic pentru utilizarea lor în celule solare cu configurații tip P-I-N. Cel de al doilea obiectiv a fost obținerea prin metode fizice (magnetron sputtering) și chimice din soluție a unor filme subțiri transparente și conductoare de Ga:ZnO și Al:ZnO, precum și a unor filme nanostructurate 1D sub formă de nanofire de Al:ZnO, utilizate pentru creșterea eficienței celulelor fotovoltaice pe bază de filme subțiri de Si:H. Obiectivul final a fost compatibilizarea acestor filme din punct de vedere al proprietăților optoelectronice pentru utilizarea lor în celule solare cu configurații tip P-I-N.

C a p i t o l u l 1

ASPECTE GENERALE. STADIUL ACTUAL

1.1. Motivația alegerii temei de cercetare

Una dintre cele mai importante provocări ale tehnologiei actuale este de a dezvolta acele tehnologii de producere a energiei care reduc dependența de combustibilii fosili și care reduc emisiile de dioxid de carbon ce reprezintă principala sursă a schimbărilor climatice.

Energia electrică este forma cea mai versatilă și flexibilă dintre toate formele de energie pe care le folosim în prezent pentru un număr tot mai mare de aplicații. Indicele calității vieții din orice țară, de obicei evaluat prin indicele dezvoltării umane (IDU), depinde în mod semnificativ de consumul de energie electrică (kWh/an) din acea țară [1].

Energia solară este una dintre cele mai atractive și disponibile surse de energie regenerabilă, fiind foarte disponibilă [8-10]. În fiecare zi soarele oferă mai multă energie pe pământ decât consumă omenirea într-un an. Conversia energiei solare în energie electrică folosind celulele fotovoltaice este una dintre cele mai promițătoare tehnologii de producere a energiei "curate". Costul energiei fotovoltaice a fost redus la jumătate în ultimii 5 ani. Acest lucru se datorează creșterii rapide a pieței și îmbunătățirilor tehnologice, dar creșterea eficienței de conversie rămâne una dintre cele mai importante căi de a realiza reducerea costurilor. Generarea unei tehnologii fotovoltaice cu capacitatea de a produce energie electrică la rețea competitivă va avea implicații enorme pentru Europa și întreaga lume privind independența energetică și durabilitatea dezvoltării economice și a mediului (Solar energy Euractiv Report, Oct. 2009, Comunicare Comisiei către Parlamentul European, noiembrie 2009).

1.3.3. De ce filme subțiri pe baza de Si ?

În sprijinul utilizării filmelor subțiri de siliciu în fabricarea industrială a celulelor fotovoltaice există numeroase argumente [32], atât de natură economică (menționate anterior) cât și de natură științifică. Aspecte științifice și tehnologice care fac din filmele subțiri de siliciu un candidat viabil pentru viitoarele tehnologii de fabricare la scară industrială a celulelor solare sunt:

1. Absorbție mai eficientă a luminii și funcționare mai eficientă a joncțiunii p/n. În cazul straturilor microcristaline, lumina este absorbită până la o adâncime (l) de cca. 10 μm .

2. Compatibilizarea optoelectronică eficientă și rentabilă a straturilor joncțiunii p/n sau p/i/n, prin ajustarea concomitentă a compoziției și structurii filmelor în procese continue de depunere.

Prin metoda CVD se pot obtine filme subtiri cu grosimi sub 1 μ m, avand diferite structuri, in functie de condițiile experimentale de depunere a filmelor. Astfel, in functie de raportul de dilutie a silanului cu hidrogen, se pot obtine filme de siliciu hidrogenat cu structura amorfa (a-Si:H) [33-35], structura nanocristalina (nc-Si:H), microcristalina (μ c-Si:H) [36-38], polimorfa (pm-Si:H) [39-40] sau protocristalina [41-43] (Figura 1.12.).

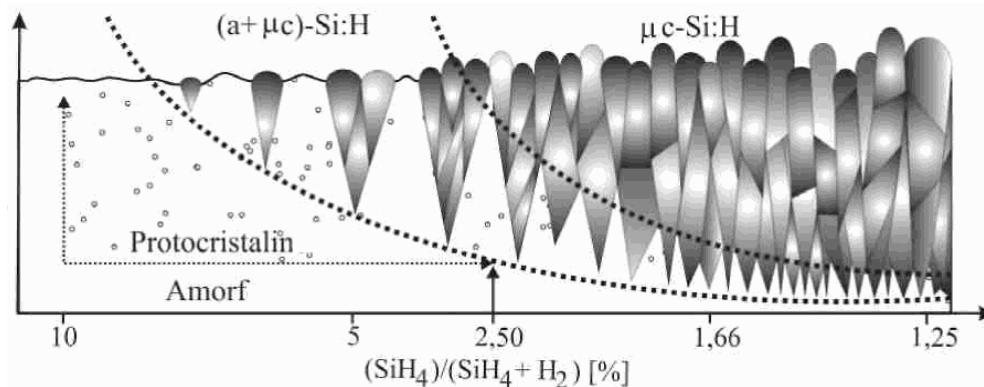


Fig. 1.12. Ilustrare schematică a variației microstructurilor filmelor subtiri de Si in functie de raportul de dilutie a silanului cu hidrogen. [44]

1.4. Filme subtiri pe baza de Si utilizate in dispozitive fotovoltaice

Filmelor subtiri pe baza de siliciu se obtin in general, atit in cercetare cat si in industrie, prin metoda PE-CVD si pot avea diferite structuri in functie de condițiile de depunere. In cazul metodei PE-CVD, se folosește silanul (SiH₄). Adăugarea hidrogenului se face pentru satisfacerea valentelor libere ale atomilor de siliciu prin crearea de legături nepereche; materialul astfel obținut este denumit siliciu hidrogenat (Si:H). Cele mai radicale transformări structurale ale filmelor Si:H sunt cele corespunzătoare trecerii de la amorf la cristalin [55].

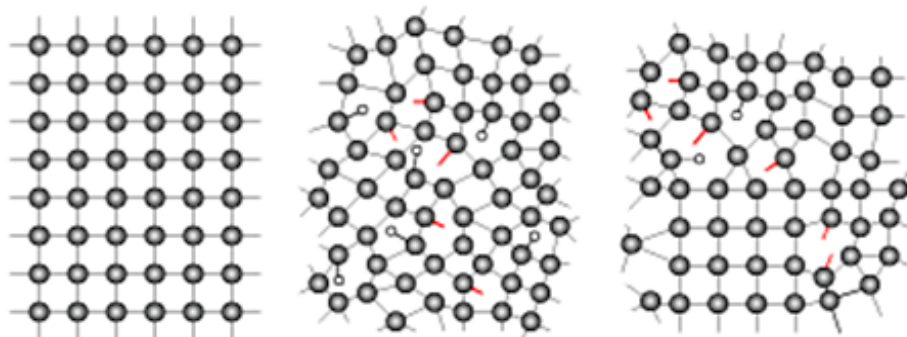


Fig. 1.17. Diferite tipuri de structuri ale straturilor de siliciu:
(a) siliciul monocristalin, (b) siliciul amorf și (c) siliciul microcristalin. [60]

In general, aceasta tranziție se realizează odată cu creșterea concentrației hidrogenului in raport cu cea a silanului [28, 56]. În acest proces de transformare, in etapele intermediare se obțin materiale cu mai multe tipuri de structuri (Fig. 1.17). In prezent se cunosc următoarele tipuri de structuri pentru filmele de siliciu hidrogenat: *siliciul amorf* (a-Si:H) , *siliciul polimorf* (pm-Si: H) [33, 34], *siliciul nanocristalin* (nc-Si: H) sau *siliciul microcristalin* (μ c-Si: H) [57-59] și *siliciul protocristalin* (proto-Si: H).

1.4.1. Siliciu hidrogenat amorf

Siliciul amorf (a-Si) a fost studiat pentru prima data la sfârșitul anilor 1960, dar a fost folosit pentru prima data într-o celula solara de serie după mai bine de 20 de ani. Este unul din materialele care poate avea un impact semnificativ asupra industriei energetice prin folosirea in celule solare. Deși descoperirea lui nu este noua, mecanismul de generare a luminii in siliciu amorf nu este încă pe deplin elucidat, de aceea este unul din materialele cele mai intens studiate.

Eficiența siliciului amorf (a-Si) pentru celule solare depinde de stabilitatea structurii lui. Straturile intrinseci a-Si depuse din silan pur (SiH_4) prin metoda PECVD arată o densitate mare de defecte ca urmare a legăturilor nesaturate. Din acest motiv, filmele intrinseci de a-Si sunt foarte predispuse la degradare, când sunt expuse la lumina sau in curent indus. Defectele din pot fi reduse într-o anumită măsură prin introducerea in rețea a atomilor de hidrogen, cu formare de siliciu hidrogenat (a-Si:H). În contrast cu rețeaua periodica ce caracterizează forma cristalină, în siliciul amorf (a-Si:H) există doar o ordine la distanta mică [61]. Prezenta atomilor de hidrogen, care au un rol important în procesul de creștere și în pasivarea legăturilor lipsa. Legăturile formate joacă un rol important în densitatea electronică a stărilor de distribuție și în transportul purtătorilor de sarcină. În cazul depunerii filmelor prin metoda CVD, prin diluarea silanului (SiH_4) cu un conținut optim de hidrogen, s-au obținut structuri stabilizate de siliciu hidrogenat Si:H utilizabile in celule solare [62]. Totuși, deoarece rămân si legături nepasivate [25], există întotdeauna un număr, care poate fi semnificativ, de stări intermediare (defecte) în structura a-Si:H. În filmele de a-Si:H dopat de tip n sau de tip p [63], densitatea legăturilor nepereche crește atât de mult încât purtătorii de sarcina fotogenerați într-o joncțiune bruscă p-n pot fi pierduți prin recombinare. Prin urmare, **celulele fotovoltaice bazate pe a-Si:H sunt întotdeauna construite în configurații P-I-N sau în N-I-P.**

Una dintre proprietățile cele mai promițătoare ale siliciului amorf hidrogenat, din perspectiva utilizării in celule solare, este conductibilitatea electrica. Aceasta poate fi semnificativ modificata prin introducerea de dopanți, elemente din grupele V si III [63]. Aceste elemente se introduc utilizând precursori precum fosfina (dopare tip-n) si respectiv trimetilbor (dopare tip-p).

În funcție de parametrii de depunere, filmele de Si amorf, pot trece în siliciu micro/nanostructurat, cu trecerea printr-o faza intermediară de siliciu protocristalin (Figura. 1.12).

1.4.2. Siliciu hidrogenat nano/microcristalin

Siliciu nanocristalin (nc-Si:H) este, alături de siliciu protocristalin, cea mai nouă structură studiată a siliciului. Se considera ca optimizarea acestor structuri și înțelegerea mecanismelor de conducție electrică în aceste structuri reprezintă cheia îmbunătățirii eficienței celulelor solare pe baza de filme de siliciu, de aceea sunt obiectul a numeroase studii. Siliciul hidrogenat nanocristalin (nc-Si:H) apare în general alături de siliciu microcristalin ($\mu\text{c-Si:H}$) (Figura 3.17). Filmele subțiri obținute pe baza acestui material au o microstructură complexă, care are avantajul că permite ajustarea unui număr mare de proprietăți electrice [64-66] și optice [67], prin variația condițiilor de depunere.

1.4.3. Siliciul polimorf

Siliciului polimorf hidrogenat (pm-Si:H) reprezintă un material alternativ, intrinsec stabil, pentru dispozitive electronice pe suprafață mare și aplicații optoelectronice. Acest material are o structură unică formată dintr-o rețea amorfă mult mai ordonată cu nanocristale încorporate, și foarte bune proprietăți electronice [39] (densitate de defecte scăzută și stabilitatea la lumină). Se obține printr-o metodă simplă de preparare (RF PECVD standard la temperatură joasă) [40]. Filmele pm-Si:H sunt depuse din SiH_4 foarte diluat cu H_2 , la presiune înaltă și putere RF ridicată, aproape de regimul de formare a pulberii. Regimul de depunere a siliciului polimorf este dat de creșterea dramatică a vitezei de depunere în funcție de presiunea totală a gazului, datorită contribuției clusterilor, nanoparticulelor și/sau aglomerărilor.

1.4.4. Siliciul protocristalin

Filmul protocristalin de siliciu (pc-Si:H) se obține în etapa de tranziție a siliciului amorf la siliciu microcristalin ($\mu\text{c-Si:H}$) [70] și conține grăunți microcristalini încorporați în matricea siliciului amorf. Aceste filme prezintă ordine crescută la distanțe medii și în general s-au obținut la viteze de creștere de 10-30 Å/s. Filmele prezintă o serie de avantaje pentru aplicații în celule solare, cum ar fi mobilitate ridicată a purtătorilor de sarcină și foarte bună stabilitate structurală [41, 43]. Principalul dezavantaj este că se obțin într-un domeniu îngust de valori ale parametrilor experimentali. Siliciul protocristalin a fost testat atât în celule fotovoltaice p-i-n cât și în celulele n-i-p, obținându-se performanțe stabile deosebite.

Cele mai importante provocări legate de studiul filmelor subțiri de siliciu hidrogenat sunt:

1. Realizarea unui anumit grad de ordonare a rețelei amorfe, cu formarea unui nou tip de structură numită „protocristalină”, în principal pentru îmbunătățirea stabilității;

2. Creșterea vitezei de depunere, în special pentru siliciul microcristalin;
3. Dezvoltarea de filme subțiri dopate, compatibile cu tehnicile noi și rapide de depunere;
4. Proiectarea de configurații-capcană pentru blocarea luminii în interior, prin utilizarea suprafețelor texturate și oglinzilor dielectrice.

1.5. Filme oxidice transparente și conductoare

Filmele conductoare transparente fac parte din categoria materialelor oxidice semiconductoare. Majoritatea acestor oxizi sunt transparenți atunci când sunt dispuși sub formă de filme subțiri (*TCO-Transparent Conductive Oxide*). Aceste filme îmbină în principal două proprietăți cu funcții de utilizare: transparență optică în domeniul vizibil asemănătoare cu cea a sticlelor silicice și conductibilitate electrică cu valoare asemănătoare cu a metalelor. Filmele oxidice semiconductoare acționează în general ca straturi cu transmisie optică selectivă: absorb radiațiile din domeniul ultraviolet (UV), sunt transparente pentru radiațiile din domeniul vizibil și infraroșu apropiat (VIZ-NIR) și reflectă radiația termică din domeniul infraroșu (IR).

Principalele sisteme oxidice semiconductoare simple sau dopate comercializate în prezent sub formă de filme de tip TCO în diferite aplicații sunt: SnO_2 (simbolizat TO), In:SnO_2 (ITO) sau F:SnO_2 (FTO). Filmele subțiri pe baza de ZnO dopate cu Al, Ga, In sau F sunt intens studiate ca fiind cele mai promițătoare materiale pentru înlocuirea filmelor folosite în prezent ca electrozi transparenți (TCO) pentru celule solare, laptop-uri și televizoare plate, alte componente cu cristale lichide, ecrane de contact, ghiduri de undă, componente electroluminescente (EL), diode emițătoare de lumină (LED-uri), senzori de imagine [70, 71], senzori conductometrici de gaze [72, 73].

C a p i t o l u l 2

DETALII EXPERIMENTALE

2.1. Metode de depunere a filmelor subțiri

2.1.1. Depunerea filmelor de siliciu

Filmele de siliciu hidrogenat intrinsec sau dopate cu fosfor sau bor, cu diferite structuri (a-Si:H , nc-Si:H sau $\mu\text{c-Si:H}$, pm-Si:H și proto-Si:H), au fost depuse prin metoda chimică din faza de vapori asistată de plasma PE-CVD cu frecvență înaltă VHF (27.12 MHz) și RF (13,56 MHz). Depunerile au avut loc într-o cameră curată (clasa 10.000) în cadrul Centrului de Excelență în

Microelectronica si Optoelectronica de la Facultatea de Științe si Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisboa (CEMOP-FCT-UNL), folosind un sistem PECVD (Figurile 2.1-2.5). Ca materie prima pentru filmele de siliciu hidrogenat s-a folosit silanul (SiH₄) in amestec cu hidrogenul (H₂). Puritya gazlor folosite pentru stabilizarea si doparea filmelor este prezentata in Tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Gaze utilizate in procesul RF/VHF PECVD

Rolul gazului	Denumire/Formula Gaz	Puritate gaz
Material de baza	Silanul (SiH ₄)	100% SiH ₄
Dopant (tip-p)	Trimetil bor (CH ₃) ₃ B ₂	2.5%(CH ₃) ₃ B ₂ , 34.5% SiH ₄ , 63% H ₂
Dopant (tip-n)	Fosfina (PH ₃)	1% PH ₃ , 30% SiH ₄ , 28% H ₂ , 41% He
Controlul proprietatilor optice	Metan (CH ₄)	100% CH ₄
Stabilizare film/Diluare silan	Hidrogen (H ₂)	100% H ₂

In Figura 2.2 se prezintă schema constructiva a unei instalații PECVD:

- Reactorul (camera) propriu-zis confecționat din oțel inoxidabil, cu dimensiunile 25x30cm³
- Sistemul de alimentare si control al debitului de gaze (SiH₄, H₂, CH₄);
- Sistemul de încălzire a substraturilor;
- Sistemul de vidare format din doua pompe rotative pentru vid primar și o pompă turbomoleculară pentru vid înalt (10⁻⁹Torr);
- Generator de plasma VHF (27.12 MHz)- model Advanced Energy RF-IOP, controlat de Matching box – model Advanced energy RF Z'Scan si RF (13.56MHz) – model Avanced Energy RFX-600, controlat de Matching box - ATX-600.

Principalele procesele care au loc in incinta reactorului sunt:

- Disocierea silanului, la impactul cu electronii plasmei, cu formarea de radicali:

$$e + SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2 + e; e + SiH_4 \rightarrow SiH_2 + 2H + e; e + SiH_4 \rightarrow SiH_3 + H + e$$
, formarea filmului de siliciu la interacția radicalilor formați in plasma cu suprafața substratului (sau pereții reactorului):

$$SiH_2 \rightarrow Si_{suprafata} + H_2; SiH_3 \rightarrow Si_{suprafata} + 3/2H_2$$
- Interacția cu hidrogenul gazos a particulelor de siliciu formate (adsorbite) pe suprafața substratului, cu refacerea silanului: $4H + Si_{suprafata} \rightarrow SiH_4$
- Recombinarea atomilor de hidrogen pe suprafațe solide, cu refacerea hidrogenului gazos: $H \rightarrow H_2$

2.1.2. Depunerea filmelor transparente si conductoare Ga:ZnO

Filmele transparente si conductoare de Ga:ZnO au fost depuse prin metoda *magnetron sputtering*(Figura 2.8). Depunerile s-au realizat folosind un sistem RF Magnetron Sputtering, cu dimensiunile camerei de depunere 50x40cm³ si un generator RF Huttinger PFG-600F (Figura 2.8),

situat într-o cameră curată (clasa 10.000) din cadrul Centrului de Excelență în Microelectronica și Optoelectronica de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (CEMOP-FCT-UNL).



Fig. 2.2. Imagine de ansamblu a instalatiei PECVD utilizata (CEMOP-FCT-UNL)

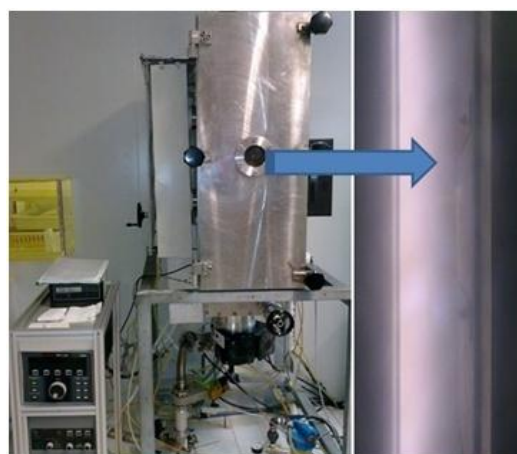


Fig 2.8. Sistemul magnetron sputtering utilizat (CEMOP-FCT-UNL): imagine de ansamblu imaginea plasmei formate in interiorul

2.1.3. Depunerea filmelor nanostructurate Al:ZnO

Depunerea filmelor nanostructurate de Al:ZnO s-a efectuat prin metode chimice din soluție, în cadrul Laboratorului de Nanotehnologii Chimice, Centrul de Nanostructuri și Materiale Functionale, din cadrul Facultății de Metalurgie și Știința Materialelor, UDJ Galați (CNMF-FMSMM-UDJgalati)

Au fost obținute două tipuri de filme:

1. Filme transparente & conductoare Al:ZnO depuse prin metoda sol-gel (dip coating/spin-coating).
2. Filme Al:ZnO nanostructurate 1D (nanofire), crescute din soluție la presiune atmosferică prin metoda de depunere din baie chimică (CBD) sau prin metoda hidrotermală.



Fig. 2.9. Instalatii de depunere a filmelor sol-gel, tehnica *spin-coating* (a) și tehnica *dip-coating* (b) CNMF-UDJG

Capitolul 3

FILME SUBȚIRI DE SILICIU NEDOPAT

În acest capitol se prezintă rezultatele studiului efectuat asupra filmelor nedopate de siliciu hidrogenat (Si:H) cu diferite structuri, variind de la structura amorfă, protocristalină, nano/microcristalină și polimorfă, în vederea utilizării acestor filme ca straturi intrinseci în diferite configurații de celule solare. S-a pus în evidență efectul semnificativ al microstructurii filmelor asupra proprietăților lor optoelectronice, cu avantaje și dezavantaje asupra eficienței celulelor fotovoltaice.

3.1. Filme de siliciu amorf

Un obiectiv foarte important al depunerii filmelor intrinseci este de a se obține condiții de depunere cu viteza de creștere mare, menținând calitatea filmelor [25-27]. Acest obiectiv este destul de dificil de atins datorită numărului mare de parametri experimentali (presiunea gazului reactant, temperatura substratului, densitatea de putere RF/VHF, frecvența, etc.) care trebuie să fie optimizați pentru a obține microstructura dorită. În continuare se prezintă rezultatele obținute pentru seriile de variație a diluției cu H_2 (0 – 90%), de variație a presiunii gazului (P_{gas}) (0.2 – 2 Torr) și de variație a puterii plasmă (P_{vhf}) (7 – 50W) (Tabel 2.2).

3.1.1. Influența diluării cu hidrogen asupra vitezei de depunere

În Figura 3.1 se prezintă variația vitezei de creștere pentru filmele a-Si:H și pm-Si:H folosind descărcări VHF SiH_4/H_2 , în funcție de diluarea cu H_2 . Se poate observa că păstrând constantă presiunea gazului și puterea plasmă (seriile D_H), viteza de creștere scade predictibil odată cu creșterea diluării silanului cu H_2 . Scăderea vitezei de depunere se poate explica în primul rând prin faptul că la creșterea debitului de H_2 , scade concentrația speciilor active rezultate din disocierea silanului ca urmare a deplasării echilibrului în sens opus disocierii (Cap. 2.1.1).

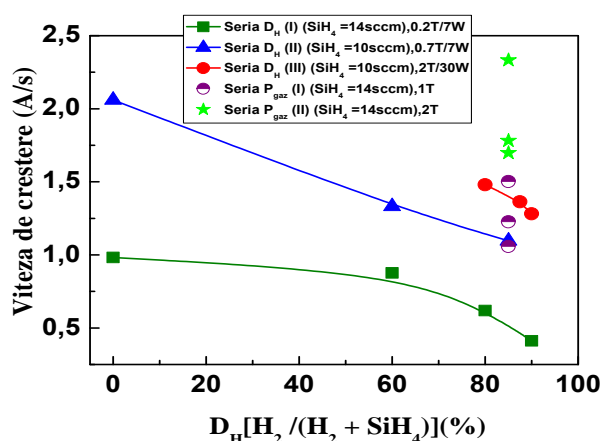


Fig. 3.1. Variația vitezei de depunere în funcție de diluarea cu H_2

În consecință, scade și viteza de formare a filmului a-Si:H. În al doilea rând, cantitatea mare de ioni de hidrogen disponibili creează un efect de erodare pe suprafața filmului. În cele din urmă, o diluare cu H_2 determină scăderea temperaturii electronilor, cu efect negativ asupra vitezei de formare a filmului a-Si:H.

În Figurile 3.5. și 3.6. se observă variația parametrului densității fizice (A) în funcție de diluția cu hidrogen (D_H) și presiunea gazului reactant. Parametrul A este corelat de densitatea filmului, și în general o creștere a valorii acestuia pune în evidență o structură mai densă a filmului, adică o scădere a porozității materialului. Seriile D_H (I) și (II) reprezentate în Figurile 3.5–3.6 prezintă o creștere ușoară a valorii parametrului A până la valori ale diluției cu hidrogen de 85–90 %, după care se observă o scădere. Aceasta densitate scăzută la o diluare crescută cu H_2 este mult mai observabilă în seria D_H (III). Diluarea cu hidrogen la presiune și putere scăzute creează condiții optime pentru producerea de filme foarte compacte.

Parametrul lărgirii liniilor spectrale al oscilatorului lui Lorentz, sau parametrul de dezordine (C), descrește și atinge valoarea minimă odată cu creșterea diluării cu H_2 așa cum se poate observa în Fig. 3.7 și Fig. 3.8. Acest parametru reflectă lărgirea stărilor optice de tranziție, care în mod normal corespunde defectelor care cresc densitatea stărilor în marginea benzii. Creșterea parametrului C, după atingerea minimelor, este asociată cu tendința de scădere a valorii parametrului A. Variații similare ale acestor parametri optici sunt observate și în cazul creșterii puterii plasmei pentru probele din seriile P_{gaz} (I) (1 Torr) și P_{gaz} (II) (2 Torr) cu o diluție D_H de 85%.

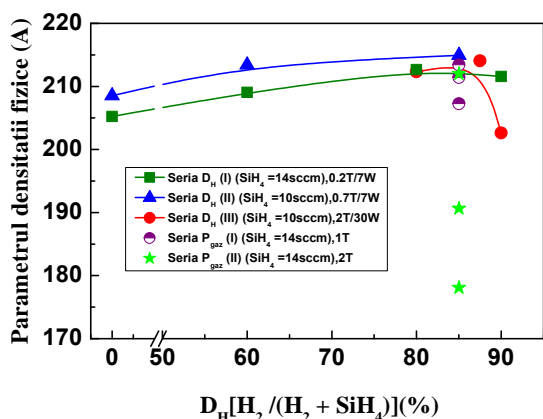


Fig. 3.5. Parametrul densității fizice (A) în funcție de D_H și P_{gaz}

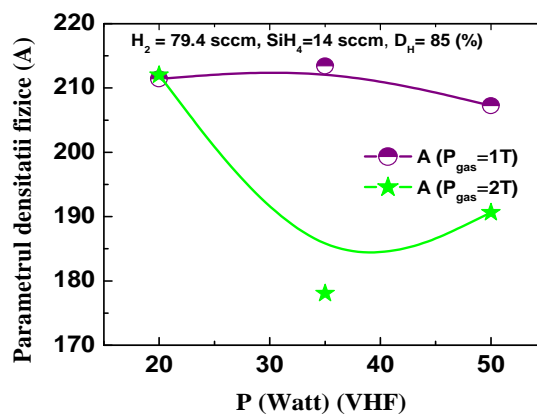


Fig. 3.6. Variația densității fizice (A) în funcție de putere, pentru probe depuse la $D_H = 85\%$.

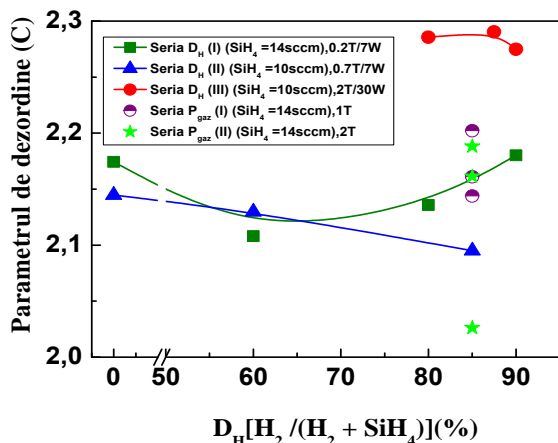


Fig. 3.7. Variația parametrului de dezordine (C) în funcție de D_H pentru toate probele depuse.

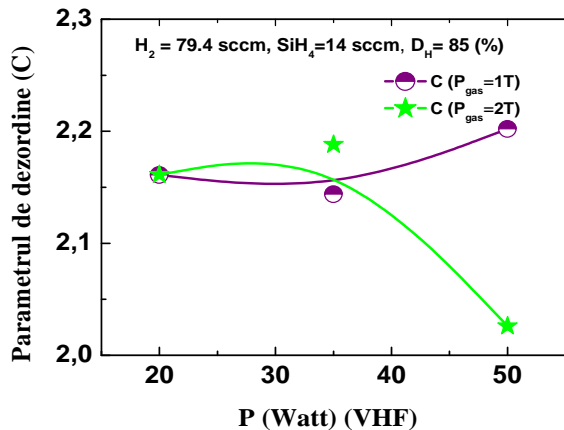


Fig. 3.8. Parametrul de dezordine (C) în funcție de putere pentru probele depuse la $D_H = 85\%$.

Energia benzii interzise (E_g) crește într-un domeniu îngust de valori, odată cu creșterea puterii P_{VHF} pentru probele din seria $P_{gaz}(I)$ (Figura 3.9).

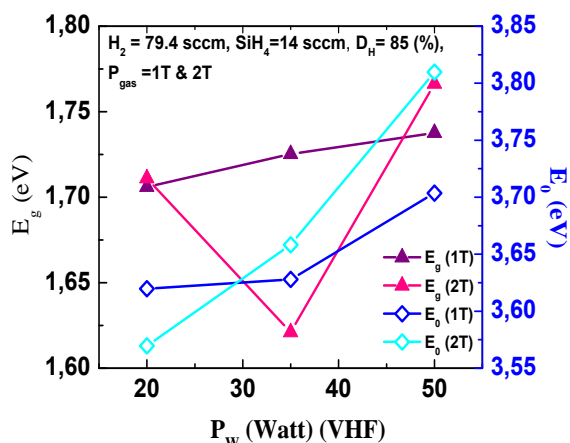


Fig. 3.9. Variațiile E_g și E_0 în seriile $P_{gaz}(I)$ și P_g creștere la creșterea presiunii.

Variația E_g poate fi explicată prin faptul că o putere mai mare a plasmei conduce la un bombardament ionic mai crescut, care determina apariția dezordinii în material. Aceste rezultate se corelează cu cele prezentate în Figura 3.8, și anume la creșterea puterii plasmei, parametrul densității fizice (A) prezintă o scădere ușoară, în timp ce parametrul de dezordine C crește ușor pentru seriile $P_{gaz}(I)$. Acesta explică de ce E_g are doar o ușoară

3.1.3. Proprietățile optice ale seriei $P_{gaz}(II)$ arată că energia benzii interzise scade la puterea de 35 W și crește brusc imediat după această valoare. În contrast, E_0 are o creștere până la 35 W, după care scade. Se observă că în datele din seria $P_{gaz}(II)$ la 50 W aparent există o anomalie, deoarece parametrii A și C sugerează o îmbunătățire a densității și ordinii materialului, cu o creștere acceptabilă a energiei E_g , dar cu o scădere surprinzătoare a valorii energiei E_0 . Explicația ar fi că bombardamentul ionic descrește la presiunea înaltă de 2 Torr, conducând la un material de o calitate superioară, așa cum arată și valorile A și C . Comportamentul energiilor E_g și E_0 sugerează că defectele de stare localizate sunt reduse, conducând la îngustarea liniilor spectrale, ceea ce determină o creștere aparentă a benzii interzise optice.

Parametrul de dezordine din Fig. 3.8. arată că acesta nu variază semnificativ odată cu creșterea puterii. Pentru majoritatea condițiilor de depunere, valoarea C rămâne între 2.1 – 2.2, ceea ce corespunde materialului pur amorf. Proba depusă la 2 Torr și 50W prezintă o valoare a parametrului C foarte apropiată de 2.0, în timp ce pentru aceleași condiții, dar la 1 Torr, valoarea C a crescut până la 2.2. Acest lucru sugerează că în ultimul caz filmul este pur amorf, în timp ce materialul din $P_{gaz}(II)$ are o structură de tranziție. Această comportare este susținută și de observația că pentru proba la 50W din seria $P_{gaz}(II)$ parametrul de dezordine este mai scăzut, indicând apariția unui aranjament cristalin în matrice. În același timp, valoarea scăzută a densității fizice A , indică faptul că materialul a căpătat o structură distinctă. De asemenea, creșterea porozității filmului este în directă legătură cu formarea de mici particule nanocristaline incorporate în filmul de material amorf. Toate aceste observații conduc către concluzia că s-a obținut film cu structură protocristalină, pm-Si:H.

3.1.4. Proprietăți electrice

Măsurătorile conductivității electrice la întuneric (σ_d) arata că aceasta are valori foarte scăzute pentru serii diferite de experimente; probele din seria $D_H(I)$ având cele mai mici valori (Figura 3.10). Astfel σ_d este de ordinul $10^{-11} (\Omega\text{cm})^{-1}$ pentru proba $D_H(I)$ depusa la $D_H = 60\%$ deoarece aceasta este cel mai dens material, așa cum arată analizele SE (Figura 3.10). Variația conductivității electrice la întuneric în funcție de puterea plasmă (Fig. 3.11) arata ca pentru probele depuse la 1Torr, σ_d nu a variat cu puterea. Pentru filmele depuse la 2Torr și 50W, σ_d a crescut cu un ordin de mărime, având valori de același ordin de mărime ca și proba $D_H(III)$ depusă la 2Torr și 30W. Aceasta se poate datora faptului ca proba $P_{\text{gaz}}(II)$ depusa la 50W poate să conțină o cantitate apreciabilă de incluziuni nanocristaline, ceea ce conduce la creșterea conductivității electrice.

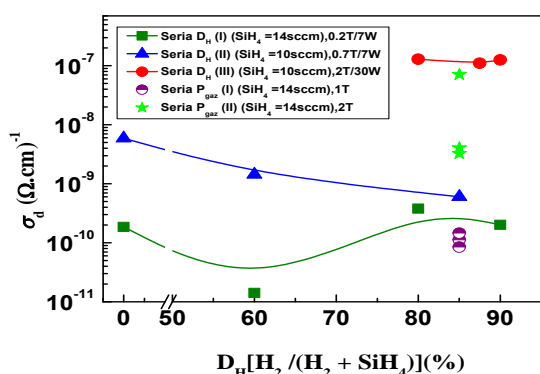


Fig. 3.10. Conductivitatea electrică la întuneric (σ_d) în funcție de D_H .

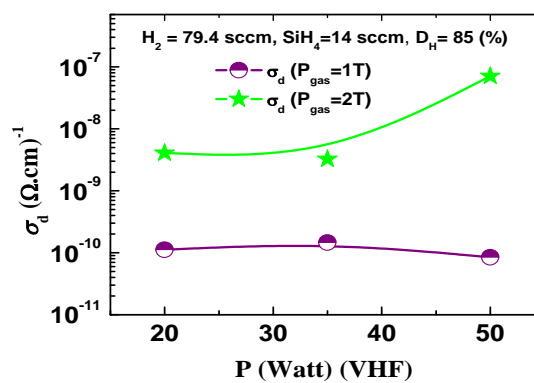


Fig. 3.11. Dependența conductivității electrice la întuneric (σ_d) în funcție de puterea $D_H = 85\%$.

Variația fotorăspunsului (raportului $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$) cu diluarea D_H oferă un bun indiciu asupra proprietăților electrice ale materialului (Figura 3.12). Cu cât acest raport este mare, cu atât este mai mare probabilitatea de generare a purtătorilor liberi de sarcină în material. Pentru probele din seria $D_H(I)$, acest raport scade puternic odată cu creșterea raportului diluării.

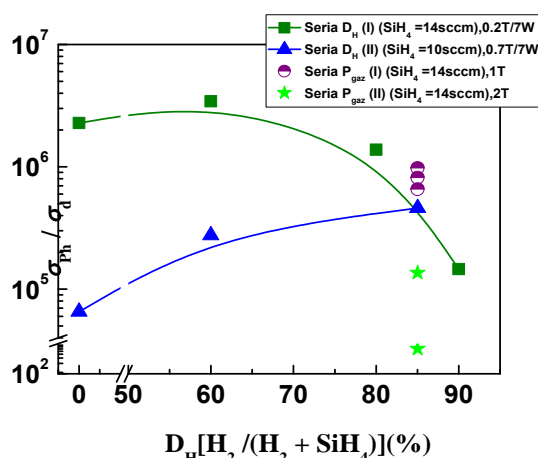


Fig. 3.12. Dependența raportului $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ în funcție de diluare D_H .

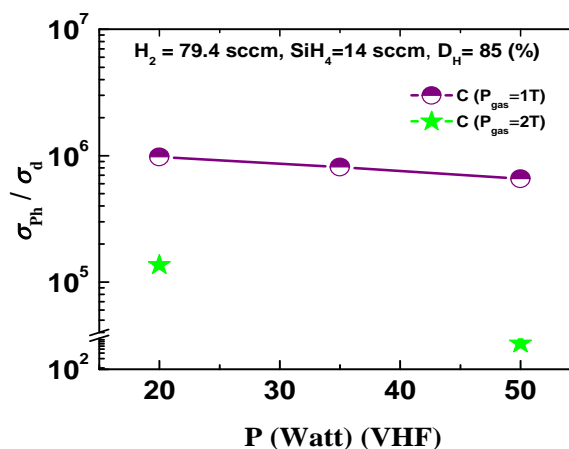


Fig. 3.13. Dependența raportului $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ în funcție de puterea plasmă pentru probele depuse la $D_H = 85\%$.

3.2. Filme de siliciu nano/microcristalin

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele obținute din studiul filmelor nedopate de siliciu hidrogenat nano/microcristalin (nc-Si:H/ μ c-Si:H) pentru utilizarea ca strat intrinsec în configurația celulei fotovoltaice. Proprietățile optoelectronice ale filmelor de siliciu nano/microcristalin au fost analizate pentru serii de probe la care s-a variat diluarea cu hidrogen, presiunea din incinta reactorului și puterea plasmei.

Pentru obținerea filmelor cu structură nano-microcristalină, au fost utilizate două tipuri de generatoare cu frecvențe diferite (RF și VHF) și de asemenea au fost variate condițiile de creștere: presiunea ($P_{\text{gaz}}=2 - 3.5$ Torr), diluarea H_2 (94 – 98%) și puterea plasmei (20 – 50W). Obiectivul realizării acestor serii de experimente este de a înțelege și a sublinia avantajele și dezavantajele metodei PECVD de tip RF și VHF pentru depunerea filmelor intrinseci nc-Si:H și μ c-Si:H ale SiH_4/H_2 . În ceea ce privește filmele de tip μ c-Si:H, un aspect caracteristic este prezenta fazelor amorfă, cristalină și dezordonată/polimorf în diferite proporții [85,86].

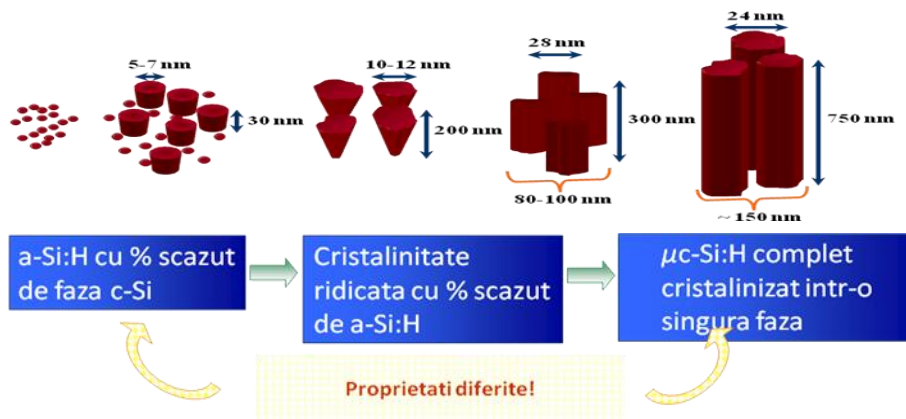


Fig. 3.17. Reprezentarea schematica a creșterii gradului de cristalizare în filmele nc/ μ c-Si:H intrinseci

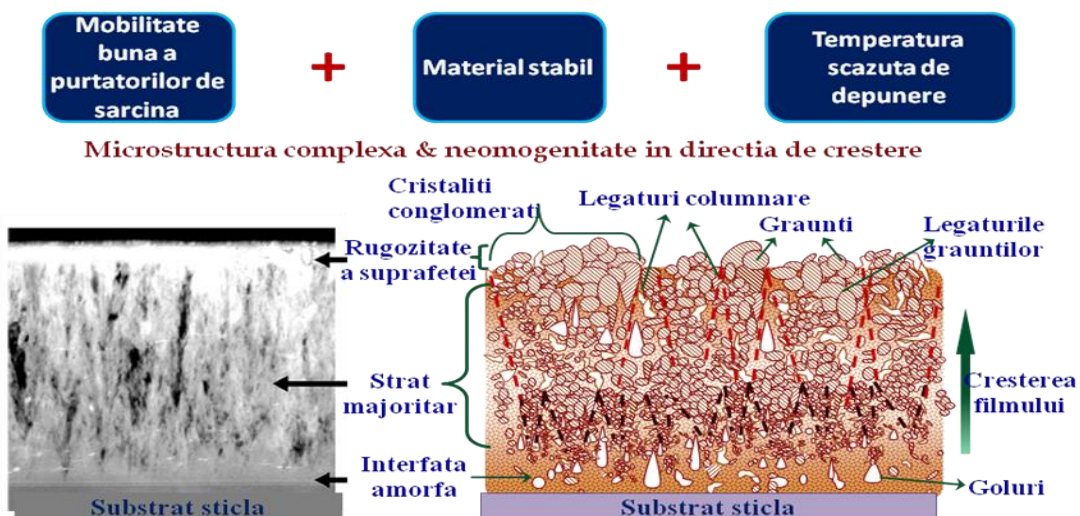


Fig. 3.18. Reprezentare schematica a microstructurii unui film microcristalin (Dr. Sanjay Ram).

Filme obținute în regimuri de nano-microcristalin au o morfologie foarte omogena cu grăunți având dimensiuni sub 100 nm și rugozitate mica (Figura 3.16).

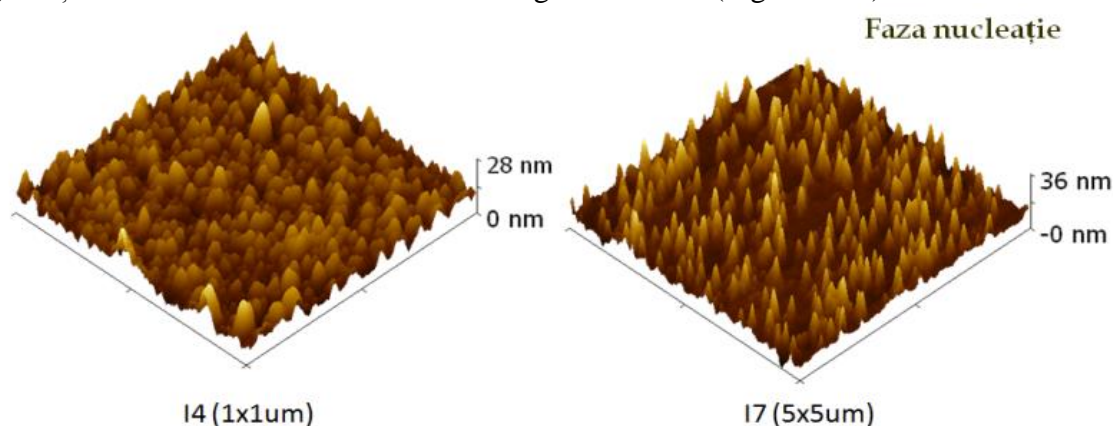


Fig. 3.16. Imagini AFM ale unor filme subțiri nc/ μ c-Si:H intrinseci

În cazul filmelor μ c-Si:H nedopate obținute prin si RF sau VHF PECVD s-a constatat o cristalinitate ridicată a filmelor, dar densitatea materialului și morfologia suprafeței a fost influențată totodată de presiunea înaltă a gazului și de energia plasmei.

S-au verificat condițiile de depunere în cazuri extreme de presiune și putere și s-a constatat o deteriorare a proprietăților microstructurale prin creșterea fracției de goluri din straturile filmelor care determină totodată și deteriorarea proprietăților electrice[95,96].

Deși filmele nc-Si:H și μ c-Si:H au avantajul că nu sunt afectate de efectul Staebler-Wronski de degradare [97], filmele obținute până acum reprezintă condițiile maxime care conduc la o fracție cristalină foarte ridicată (> 85%) ceea ce este mai mult decât ce este necesar pentru celulele fotovoltaice[98], unde fracția cristalină optimă este $F_C \approx 30\%$.

3.3. Filme de siliciu polimorf

În acest subcapitol se vor prezenta serii experimentale de obținere a siliciului polimorf la temperaturi de 200 °C, dar și optimizarea procesului de depunere a acestora la 100 °C în vederea utilizării în panouri fotovoltaice flexibile. Un aspect important este obținerea straturilor pm-Si:H de tip *p*, *i* și *n* pentru celule solare complet pm-Si:H, în vederea optimizării funcționării interfeței strat-*n*/strat-*i* (Cap. 4) sau *p*/*i* (Cap. 5).

3.3.1. Filme pm-Si:H intrinsec depuse la 200°C

Pe baza rezultatelor din subcapitolele anterioare, dedicate filmelor de siliciu amorf și siliciu nanocristalin depuse la 200 °C, în Figura 3.30 s-au reprezentat evoluțiile conductivității la întuneric și ale energiei de activare.

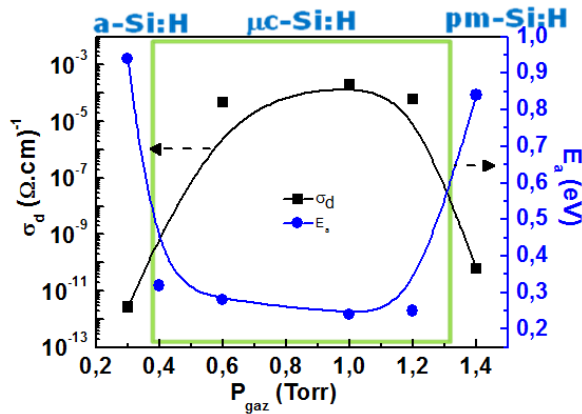


Fig. 3.30. Conductivitatea la întuneric în funcție de presiunea gazului în regimurile: amorf, microcristalin și polimorf

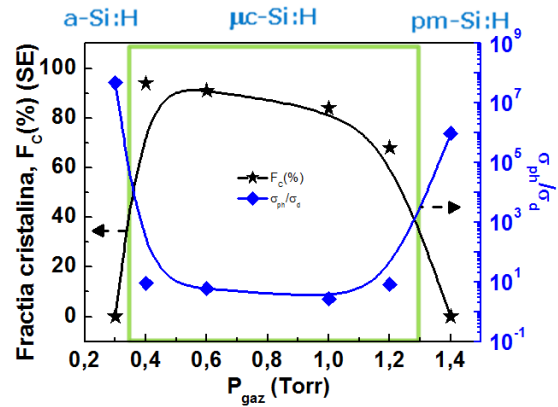


Fig. 3.31. Frația cristalină în funcție de presiunea gazului în regimurile: amorf, microcristalin și polimorf

În timp ce în cazul siliciului microcristalin se observă dificultatea de a obține un material optim pentru stratul intrinsec al unei celule fotovoltaice în cazul siliciului polimorf unde s-au obținut valori ale σ_d de ordinul $10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$, comparabile cu cele ale siliciului amorf. Evoluția valorilor σ_{ph}/σ_d în regimurile amorf și polimorf sunt comparabile în Figura 3.31, dar cu o diferență de două ordine de mărime în plus pentru filmul amorf, observându-se faptul că F_c (%) ridicată determină un foto-răspuns scăzut.

Tabel 3.1. Parametri optoelectronici ai filmelor polimorfe

P_{gaz}	material	F_c (%)	σ_d $(\Omega\text{cm})^{-1}$	E_a (eV)	σ_{ph}/σ_d
0.3	a-Si:H	0	2.7×10^{-12}	0.94	4.9×10^7
1.4	pm-Si:H	0	6.1×10^{-11}	0.84	9.76×10^5
1.2	$\mu\text{c-Si:H}$	68	6.15×10^{-5}	0.25	8.26
1	$\mu\text{c-Si:H}$	84	2×10^{-4}	0.24	2.68
0.6	$\mu\text{c-Si:H}$	91	4.76×10^{-5}	0.28	5.9
0.4	$\mu\text{c-Si:H}$	94	1.8×10^{-5}	0.32	8.95

S-au obținut straturi pm-Si:H intrinseci depuse la 200°C , având proprietăți microstructurale bune, comparabile cu filmele a-Si:H depuse la 200°C . Proprietățile optoelectronice din Tabelul 3.1 arată că aceste filme sunt excelente pentru producerea de celule fotovoltaice.

3.3.2. Filme pm-Si:H intrinsec depuse la 100°C

În Figura 3.33 se observă parametrul densității fizice (A) care arată că densitatea filmelor depuse la 100°C scade ușor odată cu creșterea diluției, dar are o valoare mai ridicată în cazul filmului depus la 200°C . Parametrul de dezordine (C) crește ușor, în cazul filmelor depuse la 100°C , dar valoarea mai mică a acestui parametru în cazul filmului depus la 200°C indică o mai bună ordonare a materialului.

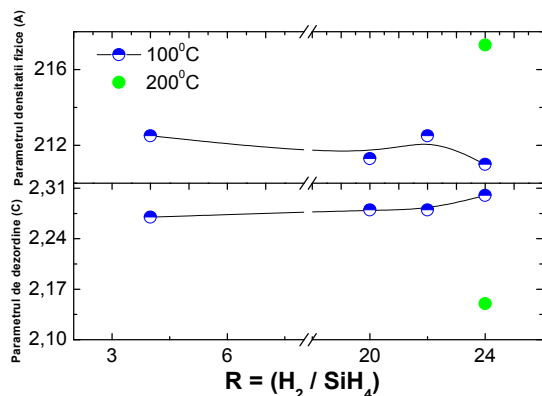


Fig. 3.33. Parametrul densității (A)/ Parametrul de dezordine (C) în funcție de rația diluării cu H₂ la 100°C și 200°C

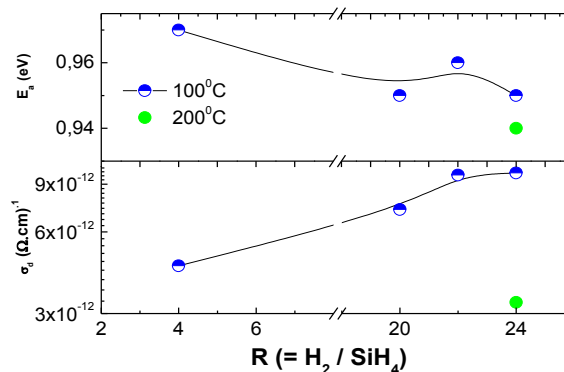


Fig. 3.34. Comparația valorilor energiei de activare și conductivității la întuneric în funcție de rația diluării cu H₂ la 100°C și 200°C

De asemenea raportul σ_{ph}/σ_d este ușor mai ridicat în cazul filmului depuse la 200°C în raport cu cele depuse la 100°C.

Au fost depuse straturi pm-Si:H intrinsec la 100°C compatibile cu substraturile din plastic, comparabile cu proprietățile optoelectronice ale filmelor depuse la 200 °C. Acestea prezintă proprietăți microstructurale bune și suprafața netedă, cu proprietăți optoelectronice excelente pentru celulele solare.

În capitolele IV și V se vor prezenta rezultatele optimizării straturilor pm-Si:H de tip *p*, *i* și *n* pentru obținerea unei celule solare complete pm-Si:H, precum și posibilitatea compatibilizării interfeței dintre *n/i* sau *p/i*, prin compatibilizarea microstructurii.

3.4. Filme de siliciu protocristalin

Filmul pc-Si:H este materialul din faza de creștere a a-Si:H/ μ c-Si:H [41] care conține grăunți microcristalini de dimensiuni mici încorporate în matricea a-Si:H, cu majoritatea atomilor de hidrogen legați. Aceasta este o structură de tranziție, este foarte greu de obținut la grosimea necesară utilizării în celule fotovoltaice.

În acest subcapitol se prezintă două proceduri de obținere a filmelor de siliciu protocristalin:

- I. S-a urmărit obținerea condițiilor optime de depunere a filmelor cu structura protocristalină;
- II. S-a urmărit creșterea grosimii filmului protocristalin până la o valoare optimă pentru utilizarea ca strat în celule fotovoltaice.

În acest subcapitol se va evidenția faptul că faza de tranziție microstructurală este influențată de condițiile de depunere.

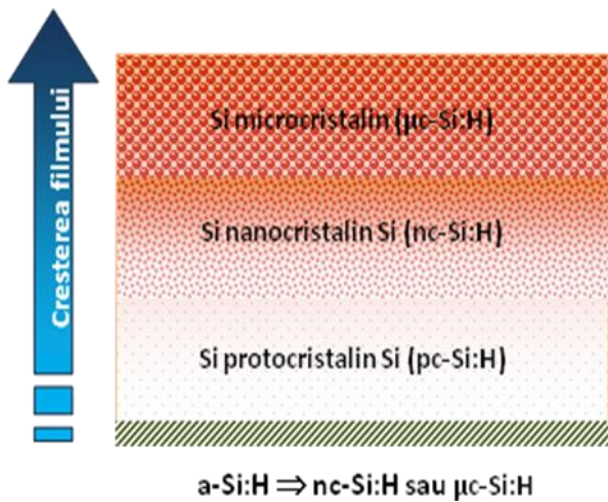


Fig. 3.36. Faza de formare a siliciului protocristalin

Filmul pc-Si:H poate fi vizualizat ca faza extinsa de incubare a filmului $\mu\text{c-Si:H}$, de aceea exista întotdeauna o limita pentru grosimea maxima pana la care acest strat poate creste. Pentru a obține condiții de depunere favorabile formării filmului protocristalin s-a folosit mai întâi o metoda dintr-un singur pas care se observă in Figura 3.36.

3.4.3. Efectul duratei de depunere

Proprietățile microstructurale ale filmelor depind si de timpul de creștere, acestea trecând de la a-Si:H la $\mu\text{c-Si:H}$ prin faza de tranziție de film pc-Si:H. Aceasta variație a microstructurii filmelor in funcție de timpul de depunere se poate observa in Figura 3.39. În cazul primei probe se poate observa ca filmul este complet amorf după cele 30 de minute de depunere, având si valorile cele mai mari ale părții imaginare a permitivității electrice $\langle \epsilon_2 \rangle$ raportata la energia fotonului incident. Timpul de depunere pentru a doua proba a fost crescut la 45 de minute, filmul devenind protocristalin are valori mai mici ale energiei necesare electronilor de a sari din BV in BC, fata de filmul amorf. Cu aceleași condiții s-a depus si a treia proba, dar având timpul de depunere de 70 de minute, filmul a devenit aproape complet microcristalin cu fracția cristalina de $F_c=93\%$. In mod similar cu studiile de putere si diluare, tranziția directa (in care electronul primește energia de la fotonul absorbit) are valoarea cea mai mica la cristalinitatea cea mai ridicata a materialului.

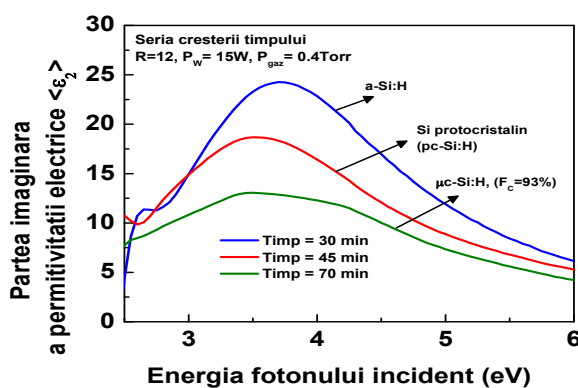


Fig. 3.39. Partea imaginara a permitivității electrice $\langle \epsilon_2 \rangle$ in funcție de energia fotonului incident (eV).

Cele mai importante concluzii ale acestui studiu sunt:

- In etapa inițială de creștere se depune un film amorf, a-Si:H. Odată cu creșterea timpului de depunere (menținere la temperatura de depunere) si implicit a grosimii filmului, începe cristalizarea, formarea de microcristalitele. La o durata de depunere de 30 min, filmul este amorf, la 45 min are structura protocristalină, iar la 70 min este cristalizat in proporție de 93% (Figura 3.39);

Au fost identificate domeniile (parametrii) de tranziție dintre diferitele microstructuri;

Aceasta metoda a permis obținerea într-o singura etapa experimentală, a unui film cu microstructura protocristalină care are proprietăți optice și electrice comparabile cu ce ale materialelor a-Si:H și pm-Si:H obținute. Dezavantajul metodei este că filmele obținute au o grosime limitată, deoarece dacă durata de depunere crește peste 45 minute, filmul începe să cristalizeze.

3.4.4. Optimizarea procesului de creștere a filmelor

Pentru conservarea structurii protocristaline, s-a procedat la stoparea cristalizării prin intercalarea de film amorf. Aceasta este o metoda în mai mulți pași, bazată pe depunerea strat-cu-strat (Figura 3.40).

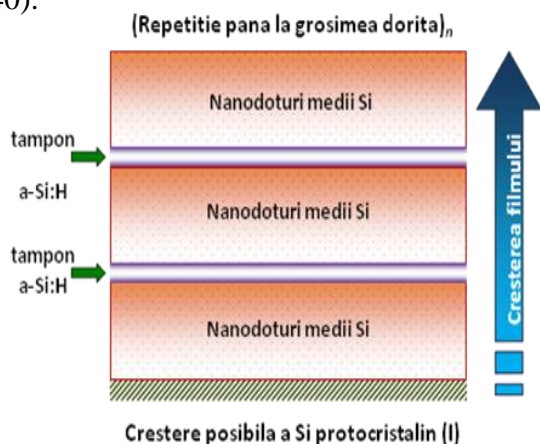


Fig. 3.40. Metoda de creștere prin depuneri succesive de straturi cu parametri

Tabel 3.4. Caracteristici morfologice și optice ale filmelor protocristaline obținute.

Caracteristici	Proba 4	Proba 5*	Proba 6
Grosimea (nm)	342.3	312.1	425.8
Densitate fizică (A)	196.6	-	216.8
Dezordinea matricei (C)	2.6	-	3.7
E _g (eV)	1.70	-	1.75
σ_d (Ωcm) ⁻¹	7.5×10^{-12}	2.3×10^{-6}	1.1×10^{-11}
σ_{ph}/σ_d	4.1×10^6	4.1×10^1	5.3×10^5
E _a (eV)	0.94	0.37	0.87

Domeniul de parametri pentru obținerea pc-Si:H este foarte îngust, aceasta necesitând o reglare foarte fină și precisă a condițiilor de depunere. Durata de reglare a parametrilor de depunere este relativ mare, ceea ce conduce la o durată totală mare pentru obținerea filmului. Formarea structurii protocristaline este puternic dependentă de rugozitatea substratului și de grosimea filmului.

Din rezultate de mai sus, se pot trage următoarele concluzii:

- S-a dovedit că metoda de depunere a filmului protocristalin într-o singură etapă nu este cea mai potrivită, deoarece nu poate împiedica inițierea și dezvoltarea de fracții microcristaline.

- S-a dovedit că fiind optimă pentru obținerea de filme protocristaline, metoda de depunere în mai multe etape, prin comutarea între două condiții extreme (corespunzătoare obținerii de microcristalin și amorf), metoda cu mai mulți pași, care este foarte eficientă în obținerea filmelor de calitate pc-Si:H compatibile cu tehnicile industriale existente.

- Au fost obținute filme protocristaline de siliciu cu o compactitate ridicată.

- S-au obținut faze de incubare $\mu\text{-Si:H}$, care au permis depunerea pc-Si:H cu grosimi > 400nm.

Capitolul 4.

FILME SUBȚIRI DE SILICIU DOPATE CU FOSFOR

În acest capitol se prezintă rezultate experimentale referitoare la obținerea filmelor de siliciu hidrogenat cu structura microcristalină ($\mu\text{c-Si:H}$) sau nanocristalină (nc-Si:H) și structura polimorfa (pm-Si:H) dopate, pentru a fi utilizate la obținerea celulelor solare tip p-i-n sau n-i-p, ca strat semiconductor tip-n.

În cazul filmelor dopate cu fosfină s-a studiat efectul dopării, puterii plasmei, presiunii gazului reactant și a diluării cu hidrogen asupra proprietăților optoelectronice. În stabilirea parametrilor specifici fiecărei serii, în general, s-au folosit ca valori de pornire, valorile parametrilor optimi (corespunzător filmelor cu cele mai bune proprietăți) din seria anterioară.

4.1. Filme de siliciu nanocristalin/ microcristalin

4.1.4. Efectul presiunii gazului reactant

În această serie s-a variat presiunea la $P_{\text{gaz}} = 1$ și 2 Torr, în timp ce următorii parametri s-au menținut constanți: $P_{\text{w}}(\text{RF}) = 50$ W, $\text{H}_2 = 300$ sccm, $\text{SiH}_4 = 2.5$ sccm și $\text{PH}_3 = 2.5$ sccm (Figurile 4.15. și 4.16.). Creșterea presiunii a determinat creșterea cristalinității din stratul de baza de la 70 la 79%.

Stratul suprafeței superioare(TSL) (7.12 nm) $F_c = 0 \%$, $F_a = 62.85 \%$, $F_v = 37.15 \%$
Stratul sub-suprafeței(SSL) (62.55 nm) $F_c = 28.81 \%$, $F_a = 55.46 \%$, $F_v = 15.73 \%$
Stratul de baza(BL) (53.33 nm) $F_c = 70.39 \%$, $F_a = 5.98\%$, $F_v = 23.63\%$
Substrat sticla

$P_{\text{gas}} = 1$ Torr

$\sigma_d = 9.13 (\Omega\text{cm})^{-1}$, $E_a = 0,031$ eV, $\sigma_0 = 29.41 (\Omega\text{cm})^{-1}$

Fig. 4.15. Efectul presiunii asupra proprietăților ale filmelor $\mu\text{c-Si:H}$ dopate de tip N.

Stratul suprafeței superioare (TSL) (8,18 nm) $F_c = 21,84 \%$, $F_a = 42,63 \%$, $F_v = 35,53$
Stratul sub-suprafeței (SSL) (67.4 nm) $F_c = 24.36 \%$, $F_a = 59.94 \%$, $F_v = 15.7 \%$
Stratul de baza(BL) (79 nm) $F_c = 77.08 \%$, $F_a = 0\%$, $F_v = 22.92\%$
Substrat sticla

$P_{\text{gas}} = 1.5$ Torr

$\sigma_d = 18.16 (\Omega\text{cm})^{-1}$, $E_a = 0,027$ eV, $\sigma_0 = 50.5 (\Omega\text{cm})^{-1}$

Fig. 4.16. Efectul presiunii de depunere asupra proprietăților ale filmelor $\mu\text{c-Si:H}$ dopate de tip N.

Prin scăderea presiunii de depunere, temperatura electronilor din plasma de silan crește, ceea ce ajută la creșterea concentrației de H atomic. Astfel creșterea temperaturii electronilor și creșterea în H atomic îmbunătățește formarea rețelei microcristaline, care explică formarea incipientă a cristalizării în aceste serii de probe comparative cu seriile precedente depuse în condiții de presiuni înalte. Rezultatele de mai sus scot în evidență următoarele aspecte:

- Filmele dopate tip-*n* au structura nanocristalina cu un grad ridicat de cristalinitate;
- Unele dintre condițiile experimentale au făcut posibilă creșterea nc-Si:H de tip-*n* fără apariția zonei de germinare.
- S-au obținut filme cu valori ale conductivității la întuneric optime pentru utilizarea în celule fotovoltaice pe bază de nc-Si:H de tip-*n* la un nivel de dopare scăzut ($\text{PH}_3=0.025$ sccm).

Aceste studii pot fi continuate în vederea optimizării condițiilor de depunere pentru obținerea unor materiale nc-Si:H de tip-*n* mai dense cu cristalinitate ridicată și fără pori sau fază amorfă.

4.2. Filme de siliciu polimorf

În acest subcapitol se prezintă filme pm-Si:H de tip-*n* depuse la 100°C . Avantajele acestor tipuri de filme de Si au fost descrise în capitolele anterioare, dar posibilitatea depunerii lor la temperaturi mai scăzute le face compatibile cu o nouă ramură a industriei celulelor fotovoltaice, creând oportunități noi pentru depunerea lor pe diferite tipuri de substraturi, cum ar fi cele flexibile. Au fost efectuate două grupe experimentale în care s-au analizat efectele presiunii de depunere și respectiv a diluării cu hidrogen asupra proprietăților microstructurale și de transport electric ale filmelor.

4.2.2. Efectul diluării cu hidrogen

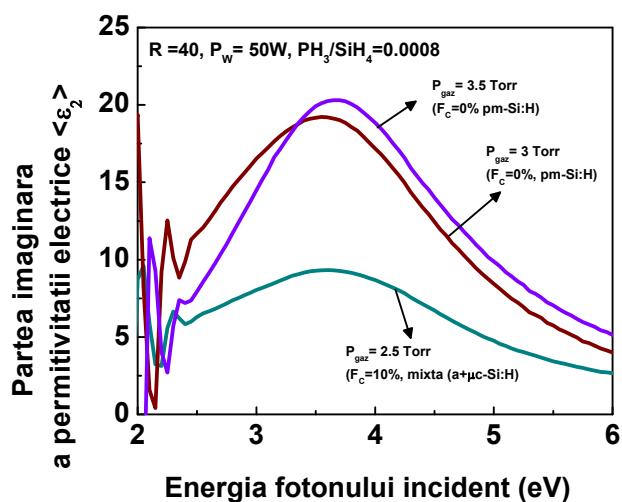


Fig. 4.25. Partea imaginara a funcției pseudo dielectrice $\langle \epsilon_2 \rangle$ în funcție de energia fotonului incident (eV)

În Figura 4.25. se prezintă variația părții imaginare a permitivității electrice $\langle \epsilon_2 \rangle$ raportată la energia fotonului incident, într-o serie în care raportul diluării pentru filmele dopate tip-*n* a fost crescut la $R=40$, fiind depuse la diferite valori ale presiunii gazului reactant. Se observă că permitivitatea electrică are valorile cele mai ridicate în cazul filmului pm-Si:H depus la presiunea gazului reactant de 3,5 Torr, indicând faptul că în interiorul acestui film semiconductor energia fotonului incident prezintă cel mai mare grad de disipare.

Tabel 4.2. Proprietăți opto-electronice ale filmelor polimorfe dopate cu fosfor , depuse la diferite presiuni.

P_{gaz} (Torr)	P_w (W)	material	σ_d ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	E_a (eV)	A	C	E_0 (eV)	E_g (eV)
3.5	50	pm-Si:H	9.4×10^{-3}	0.21	202.4	2.35	3.86	1.71
3.0	50	pm-Si:H	8.1×10^{-3}	0.21	214.2	1.96	4.05	1.62
2.5	50	mixt	5.9×10^{-3}	0.25	Material tranzițional cu faza mixtă $F_C=10\%$			

Au fost obținute cu succes filme subțiri pm-Si:H de tip-*n* cu proprietăți optoelectronice excelente pentru producerea de celulele fotovoltaice (Tabelul 4.2) arata ca s-au obținut straturi pm-Si:H dopate de tip *n* depuse la 100°C, compatibile cu substraturi din plastic, având proprietăți microstructurale bune, material dens si suprafața neteda, comparabile cu filmele pm-Si:H depuse la 200°C.

Capitolul 5.

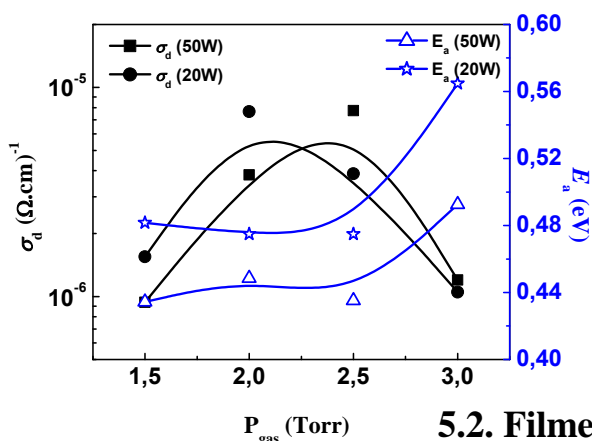
FILME SUBȚIRI DE SILICIU DOPATE CU BOR

În acest capitol se prezintă rezultate experimentale privind obținerea de filme amorfe si polimorfe de Si:H, dopate tip-*p* cu bor, in scopul utilizării lor ca straturi semiconductoare tip-*p* in diferite configurații de celule fotovoltaice. Doparea tip-*p* a siliciului se realizează prin introducerea de elemente acceptoare din grupa a III-a, in special bor, utilizând ca precursorul trimetilbor (TMB).

5.1. Filme de siliciu amorf

5.1.1. Efectul presiunii gazului reactant

Efectul presiunii gazului (amestecul de gaze reactante) din incinta reactorului asupra proprietăților optoelectronice ale filmelor de siliciu amorf hidrogenat dopate tip-*p*, a-Si:H:B, s-a studiat pentru doua serii de filme depuse la puteri ale plasmei (P_w) de 20 si 50W (VHF), variind presiunea gazului reactant din incinta reactorului (P_{gaz}) intre 1,5 si 3 Torr.



Valorile cele mai ridicate ale conductivității la întuneric sunt obținute la presiunea de 2 Torr pentru 20W, in timp ce pentru valoarea cea mai ridicata este obținuta la 2.5 Torr. Energiile de activare sunt mai mici in cazul depunerilor la 50 W. Materialul cu proprietățile electrice cele mai bune a fost

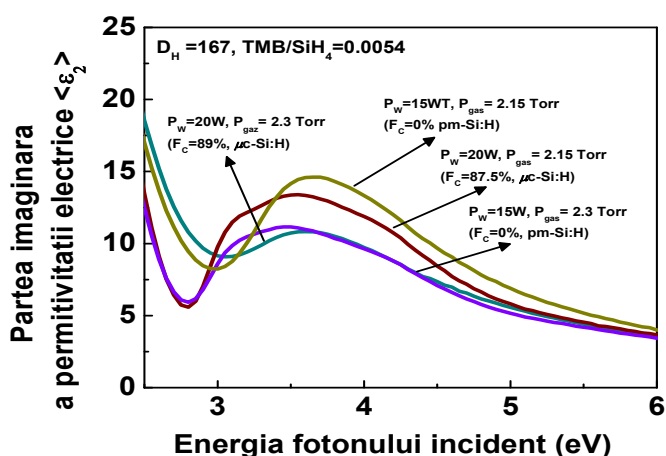
5.2. Filme obținut la 2,5 si $P_w = 50$ W.

Fig. 5.7. Variația conductivității la întuneric in funcție de presiune

In acest subcapitol se analizează filme nanocristaline si pm-Si:H de tip p depuse la 100°C pentru utilizarea lor in configurații de celule fotovoltaice flexibile.

5.2.1. Efectul presiunii gazului reactant

In acest subcapitol s-a studiat efectul dopării la diferite presiuni asupra morfologiei filmelor nc-Si:H:B si pm-Si:H:B de tip p depuse la 100°C (Figura 5.18). Se observa că la aceleași debite ale gazelor, un raport filmele depuse la presiunile de 2,15 si 2,3 Torr sunt polimorfe la puterea de 15W si devin microcristaline la creșterea puterii la 20W.



Permitivitatea electrica este mai crescuta in cazul filmelor depuse la 2,15Torr, in timp ce filmele depuse la 2,3Torr indica aproximativ aceeași scădere a energiei necesare a fi primita de electron de la fotonul incident, indiferent de fracția cristalină.

Fig. 5.18. Partea imaginara a funcției pseudo dielectrice $\langle \epsilon_2 \rangle$ in funcție de energia fotonului incident (eV)

Tabel 5.2. Proprietățile optoelectronice ale filmelor polimorfe filmelor pm-Si:H dopate de tip p depuse la 100°C depuse la presiuni si puteri diferite

P_{gaz} (Torr)	P_w (W)	material	σ_d ($\Omega.cm$) ⁻¹	E_a (eV)	A	C	E_0 (eV)	E_g (eV)
2.5	20	pm-Si:H	2.7×10^{-7}	0.59	195.4	2.43	3.74	1.86
2.5	15	pm-Si:H	8.32×10^{-4}	0.16	185.3	2.42	3.75	1.87
2.3	15	pm-Si:H	5×10^{-2}	0.05	179.4	2.43	3.78	1.87
2.15	15	pm-Si:H	1.05	0.07	169.7	2.16	3.90	1.80
3.5	50	pm-Si:H	0.02	0.05	167.6	2.13	3.78	1.87
1	20	μc-Si:H	2.17	0.05	Fc=76%			

Au fost obținute cu succes filme subțiri pm-Si:H de tip "p" cu proprietăți optoelectronice excelente pentru producerea de celulele fotovoltaice. Valorile proprietăților optoelectronice din Tabelul 5.2 arata ca s-au obținut straturi pm-Si:H dopate de tip p depuse la 100°C, compatibile cu substraturi din plastic, având proprietăți microstructurale bune, material dens si suprafața neteda.

Capitolul 6.

FILME OXIDICE TRANSPARENTE SI CONDUCTOARE

In acest capitol se prezintă rezultatele privind obținerea de filme transparente si conductoare (TCO) pe baza de Ga:ZnO si Al:ZnO in vederea utilizării lor, împreuna cu filmele de siliciu prezentate in Cap. 3-5, ca electrozi transparenți sau ca straturi de blocare a luminii in celule solare fotovoltaice. Aceste filme au fost caracterizate morfologic, optic si electric.

6.1. Filme Ga:ZnO depuse prin magnetron sputtering

6.1.1. Influența puterii plasmei asupra vitezei de creștere și rezistivității

In producția la scara industrială, viteza de depunere a filmelor este un factor foarte important si de aceea s-a acordat o atenție deosebită optimizării acestui parametru [105]. S-a urmărit obținerea de filme cu o conductivitate electrică cat mai ridicată la viteze de depunere cat mai mari, in corelare si cu puterea plasmei.

In Figura 6.2 se reprezintă variația vitezei de creștere a filmului pentru domeniul 300-600W, la doua valori constante ale presiunii de argon. In cazul filmelor depuse la presiunea de $2,00 \times 10^{-3}$ mbar viteza de creștere este aproximativ constantă, in timp ce in cazul filmelor depuse la presiunea de $1,30 \times 10^{-4}$ mbar viteza de depunere are in general valori mai mari si crește semnificativ cu creșterea puterii plasmei.

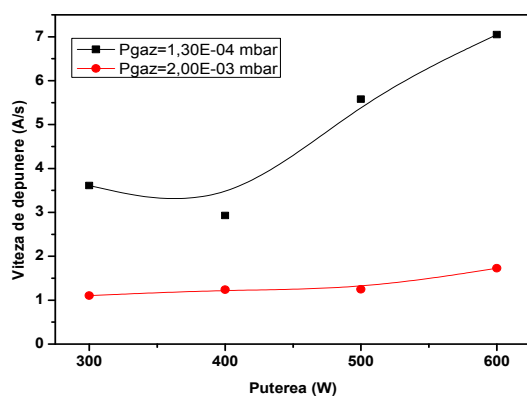


Fig. 6.2. Variația vitezei de depunere a filmului in funcție de puterea plasmei

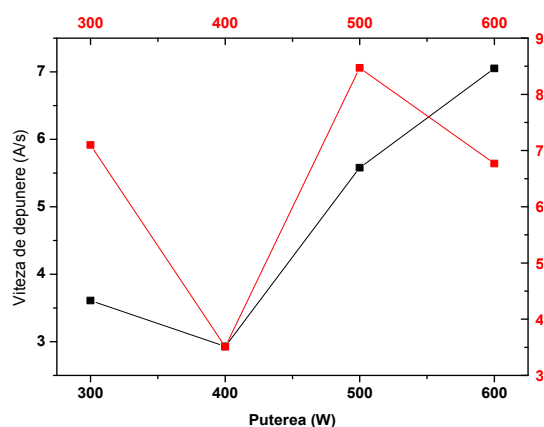


Fig. 6.3. Variația vitezei de depunere și a rezistivității filmului in funcție de puterea plasmei

Din Figura 6.3 se observa o corelare a variației vitezei de creștere cu variația rezistivității filmelor, in domeniul 300-500W. Filmul depus la puterea de 400W are cea mai scăzută rezistivitate

la viteza de depunere cea mai mica. Aceasta comportare se poate explica prin creșterea gradului de ordonarea a structurii filmului depus la o viteza mai mica. In general, filmele depuse cu viteza mare, la 500 si 600W , au rezistivitate electrica mare.

Luându-se in considerare rezultatele anterioare, s-a urmărit creșterea grosimii filmelor depuse in condițiile de putere 300-600W si presiune $1,30 \times 10^{-4}$ mbari (Tabelul 6.2), prin creșterea duratei de depunere. In Figura 6.4 se prezintă variația transmitanței filmelor Ga:ZnO depuse la temperatura camerei si puteri ale plasmei între 300-600W, la presiune de argon de $1,30 \times 10^{-4}$ mbari.

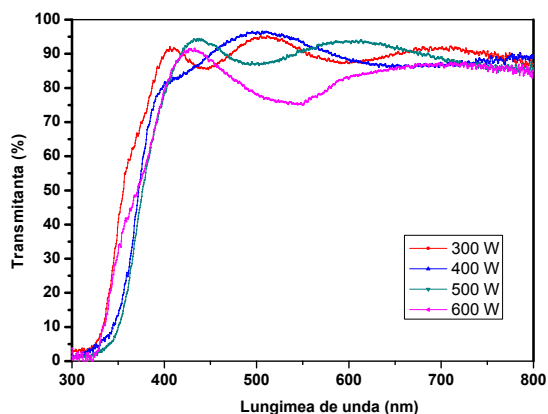


Fig. 6.4. Transmitanta filmelor GZO depuse la diferite puteri ale plasmei

Filmele depuse la puteri de 300, 400 si 500W au cele mai ridicate valori ale transmitanței in domeniul vizibil, între 80 si 96%. Din datele prezentate mai sus, s-au identificat următoarele valori optime ale parametrilor de depunere a filmelor Ga:ZnO prin metoda magnetron sputtering: 400 W, $1,30 \times 10^{-4}$ mbari, si viteza de creștere de 2,93 A/s.

Aceste condiții corespund depunerii filmului cu cea ridicata transmitanța optica in VIZ (83-97 %) si cea mai scazuta rezistivitate ($3,51 \times 10^{-4}$).

Prin optimizarea parametrilor experimentali, s-a reușit sa se obțină prin metoda RF Sputtering filme de oxid de zinc dopate cu galiu având valori foarte bune ale rezistivității electrice si transmitanței optice in domeniul vizibil (85-95%), la viteze mari de creștere, care le recomandă pentru fabricarea industrială ca electrozi transparenți în configurații de celule fotovoltaice de tip P-I-N. In plus, depunerea s-a realizata la temperatura ambianta, ceea ce permite utilizarea acestei tehnologii pentru substraturi flexibile. Cea mai scăzuta rezistivitate a fost $3,51 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (pentru o grosime de $\approx 264,2 \text{ nm}$) și a fost obținută pentru filmul depus la 400W și presiunea de $1,30 \times 10^{-4}$ mbar. Valoarea transmitanței in domeniul vizibil a fost de aproximativ 90%.

6.1.2. Influența puterii plasmei asupra morfologiei filmelor

In imaginile de microscopie electronica SEM prezentate in Figurile 6.5 - 6.9 se observa un grad ridicat de uniformitate pentru toate filmele depuse la presiunea $1,30 \times 10^{-4}$ mbar.

Dimensiunea grăunților scade de la 39 la 31,06 si respectiv 29,39 nm pentru o variație a puterii plasmei de la 200W la 300W si 400W. Aceasta tendința de scădere a dimensiunii grăunților se mentine si in cazul filmelor depuse la valori mai mari ale puterii plasmei.

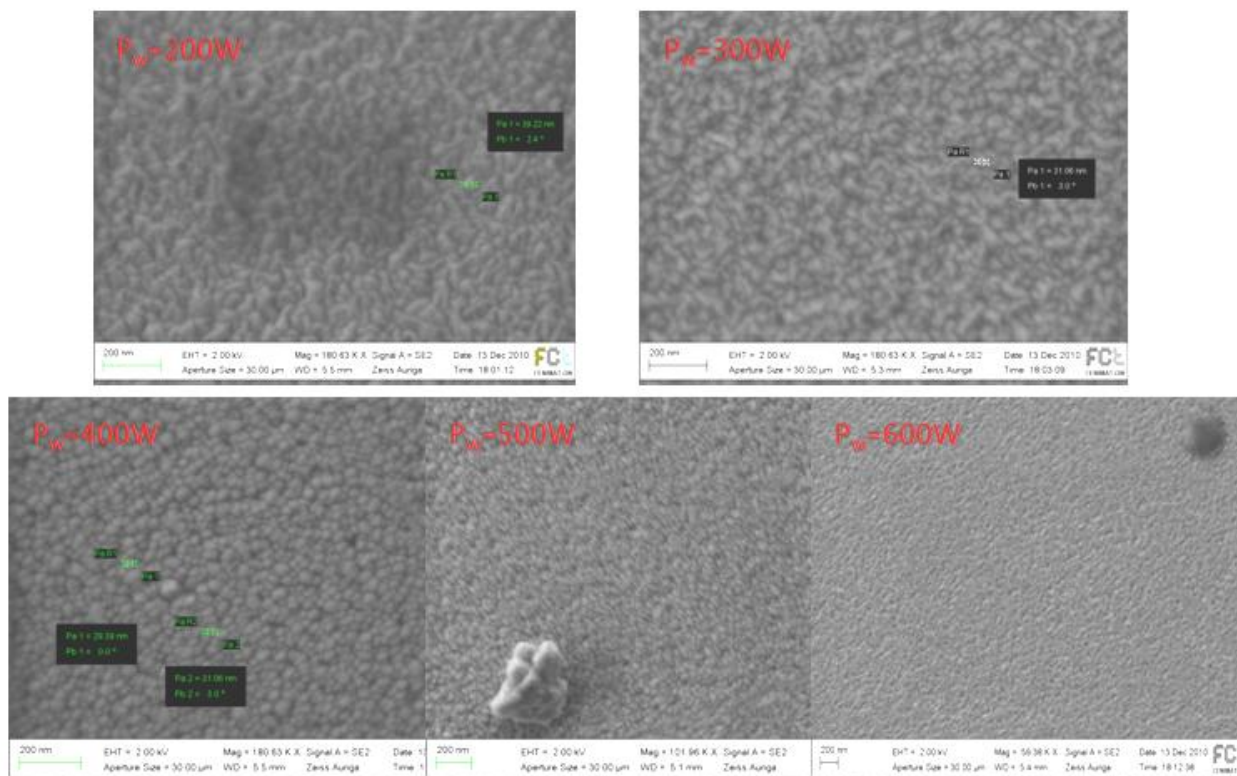


Fig. 6.5 – 6.9. Imagini SEM ale filmelor GZO depuse la $P_w=200\div 600W$

6.2. Filme Al: ZnO depuse prin metode chimice din soluție

6.2.1. Filme TCO depuse prin metoda sol-gel

Filmele Al:ZnO transparente și conductoare (TCO) au fost obținute prin metoda sol-gel, ca o alternativă la filmele Ga:ZnO obținute prin magnetron sputtering, dar și cu scopul de a fi folosite ca straturi de înșămânțare pentru creșterea de nanostructuri 1D pe care să le înglobăm în celule solare tip P-I-N pe baza de filme de siliciu depuse prin metoda PECVD. Ambele aplicații impun ca filmele să aibă concomitent transparentă în domeniul vizibil și conductivitate electrică cât mai ridicată, adică proprietăți specifice unor filme TCO. În continuare se prezintă cele mai bune rezultate obținute până în prezent.

Imaginile SEM ale filmelor Al:ZnO (2at%) obținute prin metoda sol-gel arată că în cazul depunerii prin ambele tehnici (dip-coating și spin-coating), filmele sunt foarte dense și omogene (Figura 6.10).

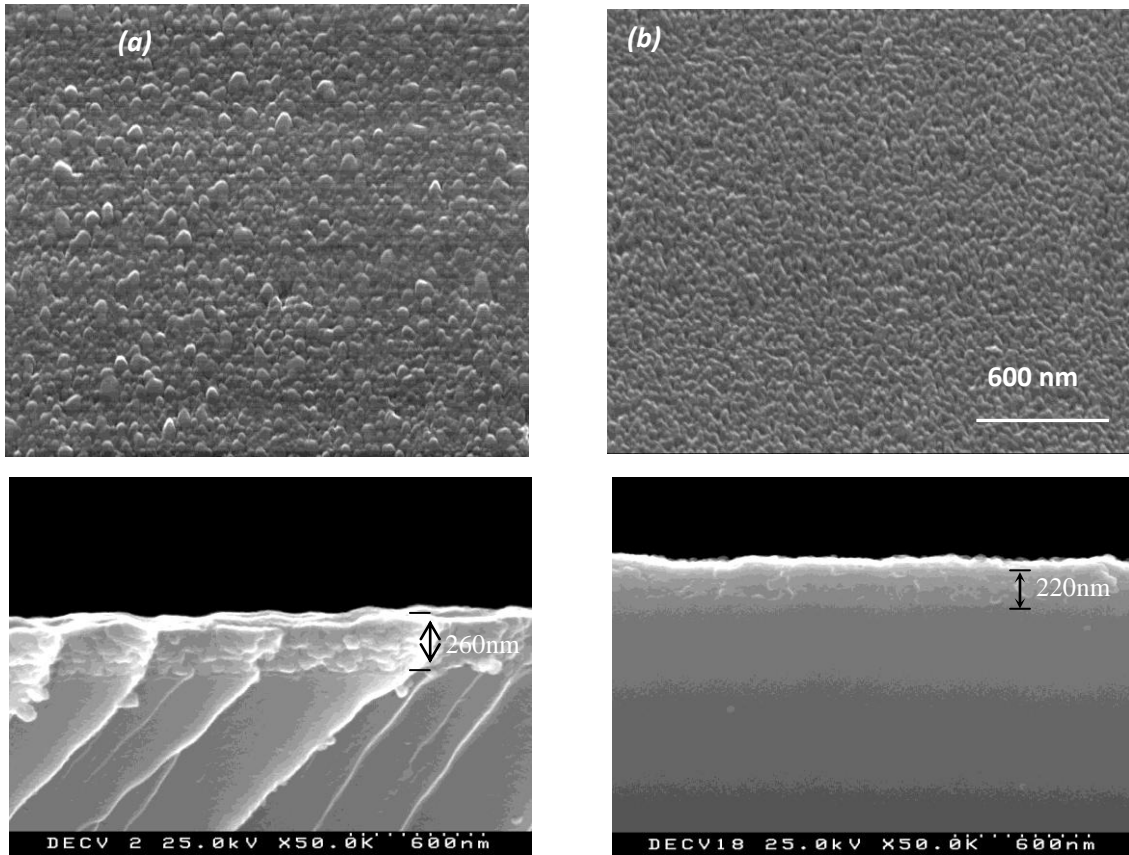


Fig. 6. 10. Imagini SEM pe suprafața și în secțiunea filmelor Al:ZnO depuse prin tehnica dip-coating (a) și spin-coating (b)

6.2.2. Filme nanostructurate 1D crescute din soluții apoase

Imaginile SEM ale nanostructurilor 1D crescute pe substraturi insamantate cu film sol-gel depus prin dip-coating (Figurile 6.13-6.14) evidențiază obținerea de nanofire individuale cu secțiunea hexagonală, cu o distribuție densă și un grad mare de orientare a cristalelor perpendicular pe suprafața substratului. În general, s-au obținut morfologii tip nanofir cu raport lungime/diametru variind în domeniul 15 -20, și diametru mediu în jur de 100 nm [106-108].

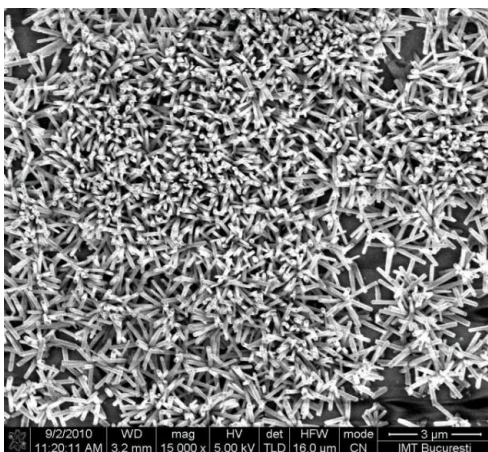


Figure 6.13. Morfologia SEM a filmelor nanostructurate 1D de Al:ZnO

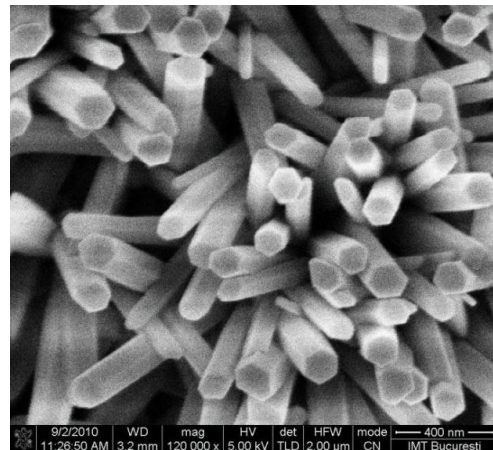


Figure 6.14. Morfologia SEM a filmelor nanostructurate 1D de Al:ZnO, detaliu

Capitolul 7

CELULE FOTOVOLTAICE

Celulele fotovoltaice pentru producția industrială trebuie să îndeplinească condiții de performanță ridicată la costuri cât mai scăzute. Scopul studiilor experimentale prezentate în acest capitol a fost de a obține celule fotovoltaice pe bază de filme subțiri, cu costuri cât mai scăzute, prin compatibilizarea în diferite configurații a celor mai bune filme de siliciu și TCO (prezentate în capitolele anterioare) obținute prin diferite metode fizice și chimice din faza gazoasă și lichidă. S-a experimentat de asemenea posibilitatea creșterii performanței celulelor fotovoltaice prin utilizarea filmelor (straturilor) de nanofire ca prim strat de depunere a filmelor semiconductoare p , i și n , în vederea creșterii suprafeței joncțiunii și blocării luminii. S-a studiat îmbunătățirea performanței celulelor (joncțiunilor) prin tratamente de decontaminare în sistemele unicamerale PECVD folosite, sisteme care sunt utilizate și la scară industrială pentru producerea de panouri fotovoltaice.

7.1. Celule fotovoltaice cu filme de siliciu în configurație P-I-N

Pentru realizarea acestor celule fotovoltaice au fost depuse filme de siliciu intrinsec și filme de siliciu dopate cu B și cu P, în configurații care au luat în considerare aspecte legate de alegerea unor straturi compatibile din punct de vedere optoelectronic, dar și respectarea unor etape de optimizare a funcționării interfețelor dintre diferitele straturi. Filmele au fost depuse succesiv într-un sistem PECVD unicameral, peste un film Ga:ZnO cu funcție de electrod transparent (Figurile 7.1 și 7.5). Optimizarea funcționării interfețelor s-a realizat prin curățarea cu plasma de hidrogen (interfața TCO/strat- p), sau pasivarea incintei reactorului PECVD (Fig. 2.1) pentru neutralizarea efectului dopanților (interfețele strat- p /strat- i și strat- i /strat- n).

În celulele cu filme subțiri, proprietățile stratului intrinsec sunt esențiale pentru o funcționare eficientă a joncțiunii [109]. Din acest motiv, pentru compatibilizarea filmelor din componenta celulelor P-I-N, au fost selectate inițial filmele de siliciu utilizabile ca strat intrinsec. Compatibilizarea stratului intrinsec cu straturile semiconductoare n și p s-a realizat pe baza valorii energiei benzii interzise (E_g). Având în vedere aspectele legate de alegerea unor straturi compatibile din punct de vedere optoelectronic, au fost testate următoarele configurații de celule:

1. Celule cu strat (film) semiconductor intrinsec cu structura amorfă, **I-a-Si:H**, (Figura 7.1).
2. Celule cu strat (film) semiconductor intrinsec cu structura polimorfă, **I-pm-Si:H**, (Figura 7.5).

• Celule fotovoltaice cu strat (film) intrinsec amorf

Pe baza criteriului de compatibilizare referitor la valori apropiate ale energiei benzii interzise (E_g), indiferent de structura (amorfă sau polimorfă) filmelor, au fost realizate celule solare

tip P-I-N formate din următoarele filme semiconductoare: film polimorf tip-*p* / film amorf *intrinsec* / film amorf de tip-*n* (Figura 7.1).

Depunerea celulelor fotovoltaice de tip P-I-N pe filmul GZO a constat in următoarele etape:

- **Depunerea stratul semiconductor *p***, compus din doua filme de siliciu polimorf hidrogenat dopate cu bor la $R_{TMB} = 0,5$, respectiv $0,6$;
- **Mutarea substratului** pe o poziție izolata si **decontaminarea gazului dopant** din incinta reactorului cu un flux de hidrogen in exces la 500sccm, timp de 15 minute.
- **Depunerea stratul semiconductor *intrinsec***, constituit dintr-un film de siliciu amorf hidrogenat depus la o diluție cu hidrogen de 66,7;
- **Depunerea stratul semiconductor *n***, constituit dintr-un film de siliciu amorf hidrogenat dopat cu fosfor la o valoare $R_{PH_3} = 2,5\%$.

După depunerea contactelor din argint, prin evaporare cu fascicul de electroni, celulele fotovoltaice au fost supuse măsurătorilor cu simulatorul solar. Rezultatele obținute pentru una dintre cele mai bune celule sunt prezentate in Figura 7.4. S-a obținut o eficiența (η) de 4,6%, tensiunea in circuit deschis (V_{oc}) de 0,62V, curentul in scurtcircuit (I_{sc}) de 13,05 mA/cm² si un factor de umplere (FF) de 58% .

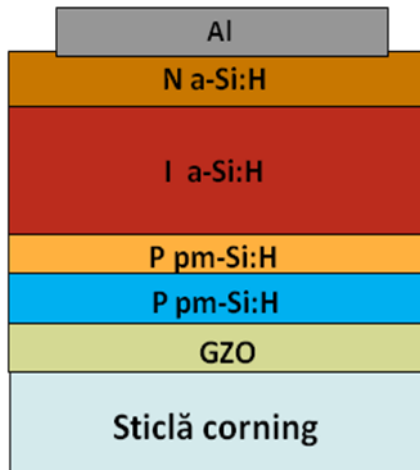


Fig. 7.1. Celula fotovoltaica tip PIN cu strat *intrinsec* amorf.

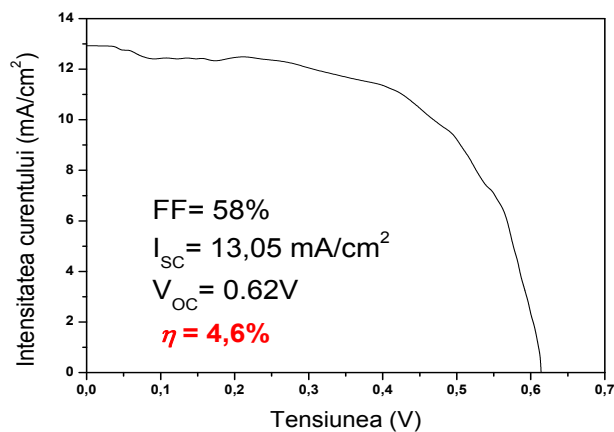


Fig.7.4. Curba I-V a celulei fotovoltaice cu strat *intrinsec* amorf

Celule fotovoltaice cu strat (film) intrinsec polimorf , I-pm-Si:H au fost structurate avându-se in vedere aceleași aspecte legate de alegerea unor straturi compatibile din punct de vedere optoelectronic si de respectarea unor pași de optimizare a funcționarii interfețelor dintre straturile celulelor. Configurația selectata este prezentata in Figura 7.5 .

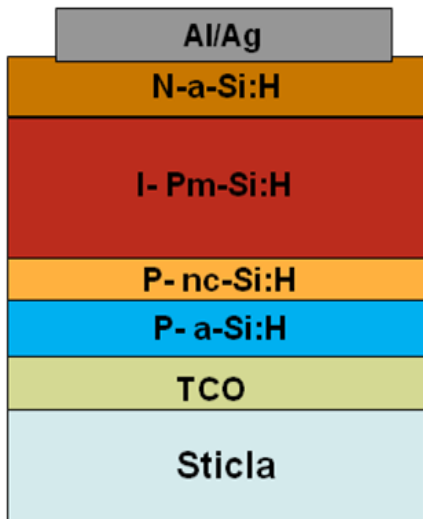


Fig. 7.5. Celula fotovoltaica de tip PIN cu strat intrinsec polimorf

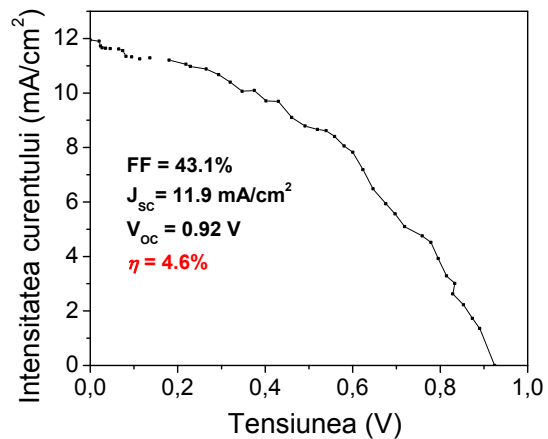


Fig.7.6. Curba I-V a celulei fotovoltaice cu strat *intrinsec* polimorf.

Parametrii celulei fotovoltaice măsurate cu simulatorul solar sunt prezentați în Figura 7.6. Pentru cea mai bună celulă fotovoltaică cu strat *intrinsec* polimorf s-a obținut o eficiență (η) de 4,6%, tensiunea în circuit deschis (V_{oc}) de 0,92V, curentul în scurtcircuit (I_{sc}) de 11,9 mA/cm², și factorul de umplere (FF) de 43%.

Valorile prezentate în acest capitol sunt valori neoptimizate din punct de vedere a diminuării pierderilor prin reflexie. Deși s-a obținut aceeași valoare a eficienței în funcționare pentru ambele configurații de celule solare, cea cu strat *intrinsec polimorf* și cea cu strat *amorf*, studiul a scos în evidență un aspect important și anume faptul că se pot obține celule cu strat intrinsec (absorbant) polimorf care au eficiența la fel de bună ca cele cu strat intrinsec amorf, dar sunt mai fiabile datorită faptului că stratul intrinsec de siliciu polimorf este mult mai stabil, din punct de vedere al degradării în prezența luminii, în raport cu siliciul amorf, de aproximativ 200 de ori (efectul Staebler-Wronski).

7.2. Celule solare modificate cu nanofire de Al:ZnO

Obiectivul studiului experimental prezentat în continuare a fost de a experimenta posibilitatea de a îmbunătăți eficiența celulelor fotovoltaice pe baza de filme subțiri de siliciu, prin utilizarea unui film de nanofire de Al:ZnO ca strat de bază pentru creșterea celorlalte filme din configurația celulei solare. Folosirea nanofirelor ca suport de creștere a joncțiunii celulei conduce la creșterea suprafeței joncțiunii P-I-N a celulei.

Din informațiile noastre, **configurația propusă în acest studiu se deosebește de cele din literatură** deoarece stratul de nanofire de Al:ZnO a fost depus direct pe sticla Corning și a fost

acoperit cu filmul transparent si conductor de Ga:ZnO cu rol de electrod transparent (Figura 7.8b). Prin aceasta s-a intenționat ca stratul de nanofire sa blocheze in interior lumina care a patruns in celula, si in același timp s-a dorit sa se păstreze aceeași interfața TCO/strat-p din configurația celulei de referința (Figura 7.8c).

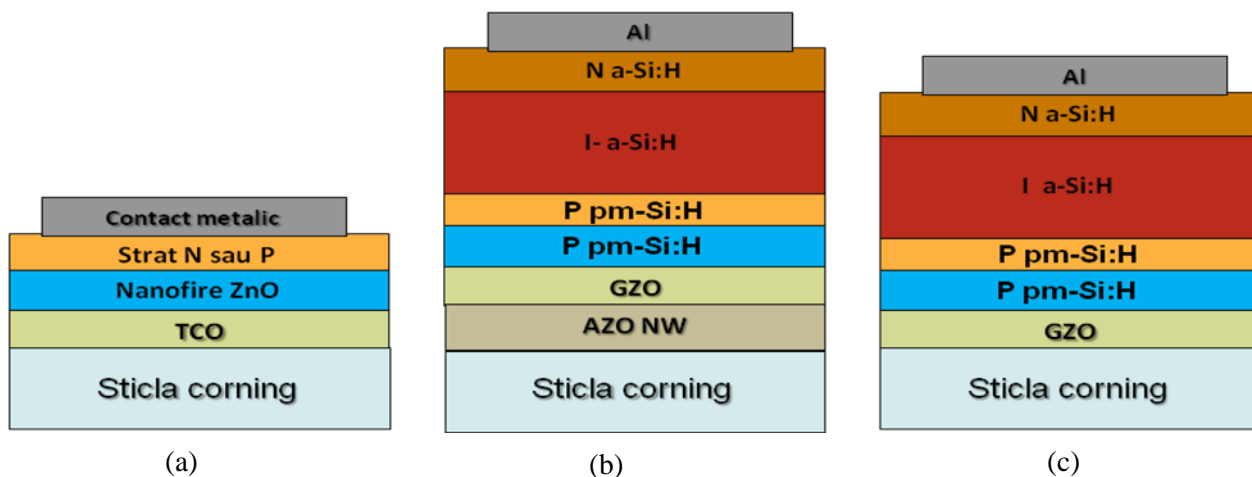


Fig. 7.8. Reprezentarea comparativa a diferitelor configurații de celule fotovoltaice cu filme subțiri: cu nanofire ZnO- raportata in literatura (a), cu nanofire ZnO- propusa in aceasta lucrare si clasica-fara nanofire (c).

Morfologia pe suprafața straturilor (filmelor) depuse succesiv in configurația celulei solare modificata cu nanofire, si transparenta lor in domeniul vizibil sunt prezentate in Figurile 7.10-7.11. Așa cum era de așteptat, poziționarea stratului de nanofire ca baza de depunere a filmelor celulei solare duce la modificări morfologice, constând in principal la apariția de aglomerări (fig 7.10) si deci la scăderea omogenității filmului. Aceste modificări morfologice afectează, împreuna cu creșterea grosimii filmului, transparenta in domeniul vizibil. Filmul GZO depus direct pe sticla are o transparenta de aproximativ 85%, stratul de nanofire crescute pe sticla are o transparenta de aproximativ 55-60%, in timp ce pentru stratul mixt format din film GZO depus peste nanofire transmitanta a scăzut la aproximativ 40% (Figura 7.10).

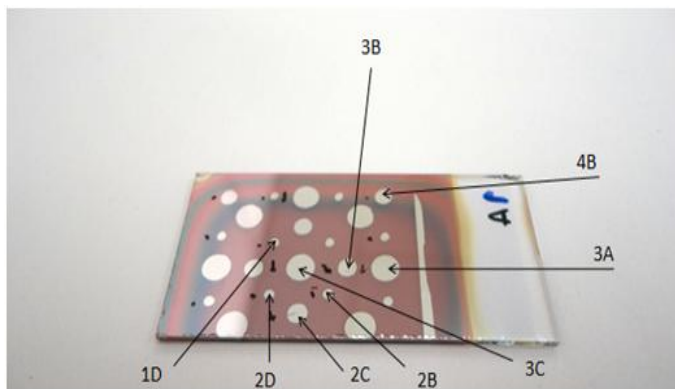


Fig. 7.11. Celulă solară P-I-N

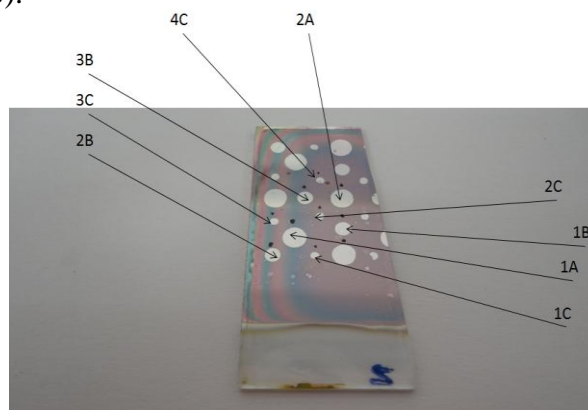


Fig. 7.12. Celulă solară modificată cu nanofire

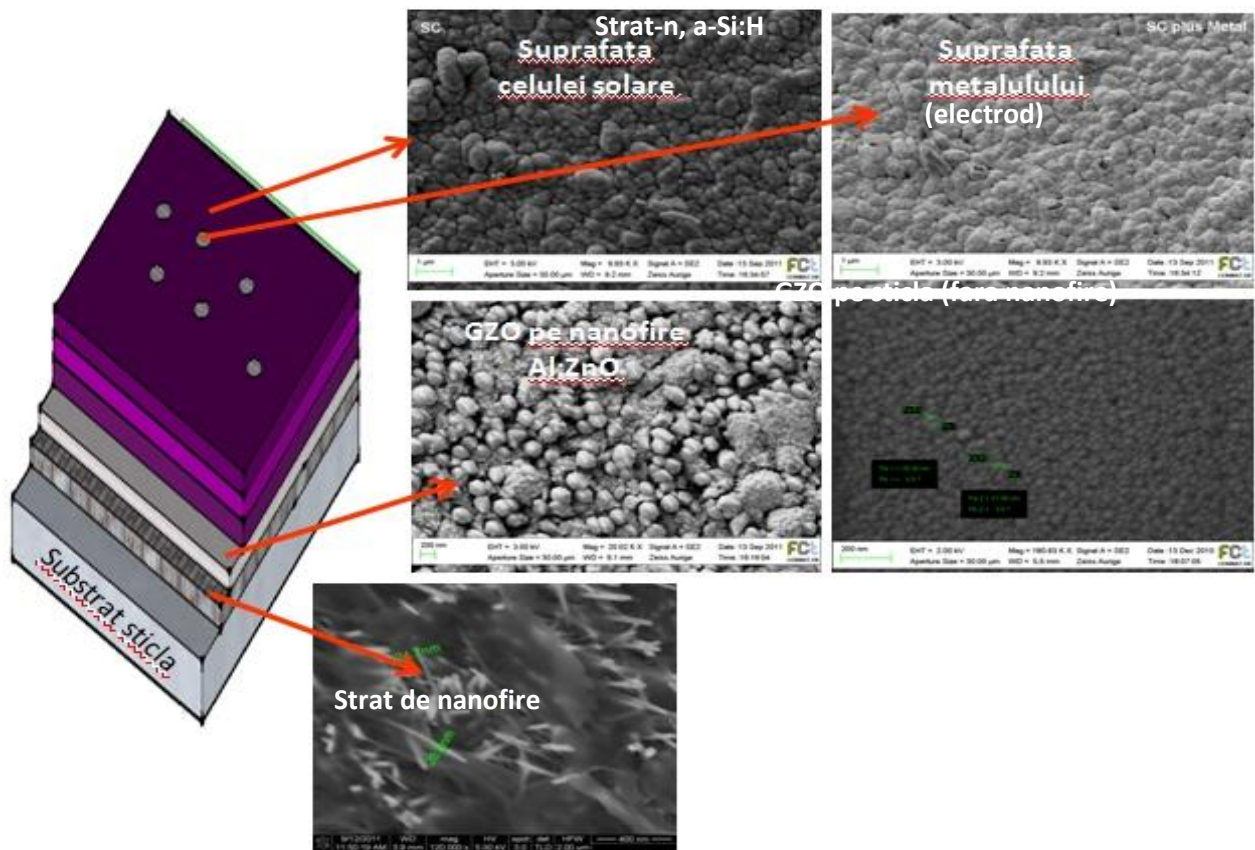


Fig. 7. 9. Morfologia pe suprafata diferitelor filme subțiri (straturi depuse succesiv in configuratia celulei solare modificata cu nanofire) din celula solara

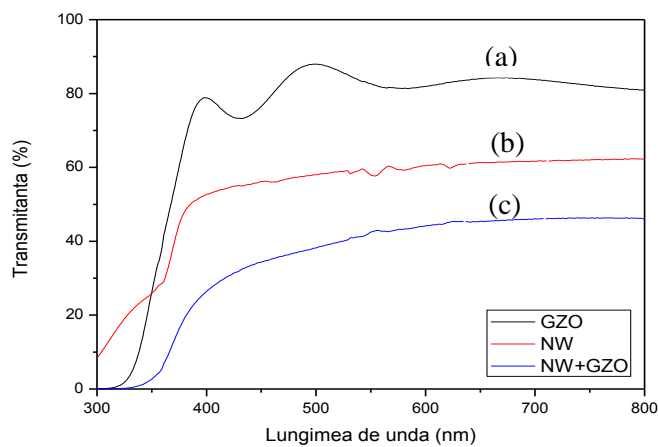


Fig. 7.10. Transmitanța filmelor GZO depuse pe sticla (a), strat de nanofire depus pe sticla (b) si filmGZO depus peste stratul de nanofire (c)

Valorile medii ale eficienței și a celorlalți parametri ai celulei modificate cu nanofire sunt cu mai puțin de 10 % mai mici decât valorile pentru celula de referință, adică 3,9% față de 4,26% (Figurile 7.13-7.14). Aceste valori s-au obținut în condițiile în care transparența celulei modificate a fost cu ~ 50% mai mică decât a celulei de referință. În concluzie, considerăm rezultatele obținute ca fiind pozitive și foarte încurajatoare pentru a continua acest studiu.

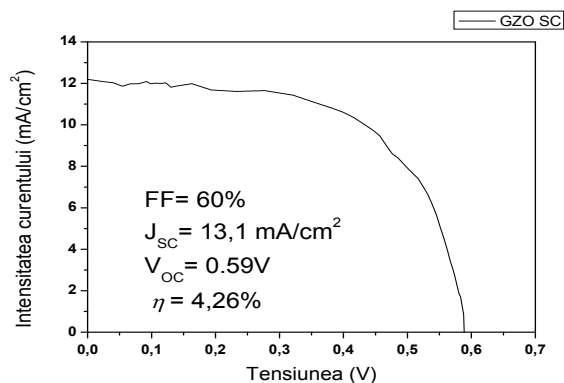


Fig. 7.13. Curba I-V a celulei fotovoltaice cu GZO

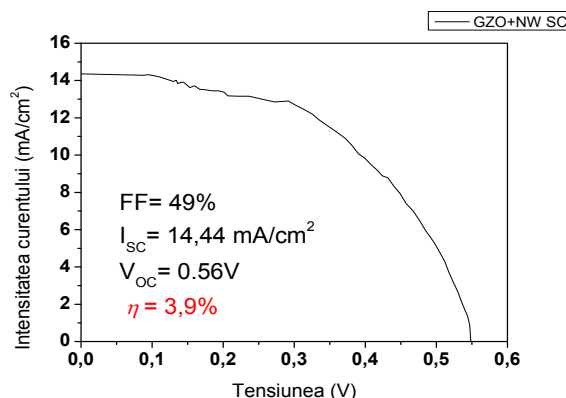


Fig. 7.14. Curba I-V a celulei fotovoltaice cu GZO+NW

Celulele fotovoltaice modificate cu nanofire ZnO au o eficiență de 85-90% raportate la celula solara de referință, chiar dacă transmitanța optică a pachetului de straturi este doar jumătate din cea a filmului TCO-ului folosit pentru celula de referință.

Experimentul nostru a demonstrat că acest concept funcționează, și că straturile nanostructurate, conținând un amestec de nanofire și nanofoi (nanosheet-uri) funcționează ca strat de blocare al luminii. Rezultatele obținute pot fi considerate un efect sinergic rezultând din blocarea luminii și creșterea suprafeței joncțiunii P/I/N.

Blocarea luminii și creșterea suprafeței joncțiunii PIN, pot fi reglate prin controlarea morfologiei stratului nanostructurat. Experimente viitoare vor fi efectuate în această direcție.

7.3. Îmbunătățirea eficienței celulelor fotovoltaice prin pasivare

Avantajul economic al depunerii celulelor fotovoltaice într-un sistem unicameral PECVD este evident în comparație cu sistemul multi-cameral, atât din punctul de vedere al costurilor de producție cât și cel al întreținerii. Problema sistemelor unicamerale PECVD este contaminarea din timpul depunerii, care este datorată în principal depunerii succesive de straturi dopate diferit, și care are ca urmare depunerea de diferite substanțe pe pereții incintei PECVD [76]. Deși se cunosc diferite metode de pasivare a atmosferei din incinta reactorului folosind diferite tipuri de gaze, există încă un potențial crescut pentru reducerea nivelului de contaminare. Siliciul amorf hidrogenat (a-Si:H) și siliciul microcristalin hidrogenat (μ c-Si:H) sunt materiale intrinseci care prezintă un mare interes pentru utilizarea lor ca straturi de pasivare [116].

Pentru a estima efectul de pasivare a acestor straturi asupra eficienței celulelor fotovoltaice, au fost depuse două grupuri de celule, cu următoarele regimuri de pasivare:

- I. pasivarea prin depunerea următoarei succesiuni de straturi: a-Si:H deus in primele 10 de minute, urmat de $\mu\text{-Si:H}$ deus cu o durata de 10 minute;
- II. pasivarea prin depunerea următoarei succesiuni de straturi: a-Si:H deus in primele 30 min, urmat de $\mu\text{-Si:H}$ deus cu o durata de 30 min.

Caracteristicile funcționale ale celulelor „pasivate” au fost măsurate după un tratament de recoacere la 150°C (Figurile 7.7 si 7.8). Celula obținută după pasivarea cu o durata totală de 60 de minute (Figura 7.16) are un randament de 3,9%, spre deosebire de celula obținută cu durata de pasivare totală de doar 20 de minute cae are un randament de numai 0,40% (Figura 7.15).

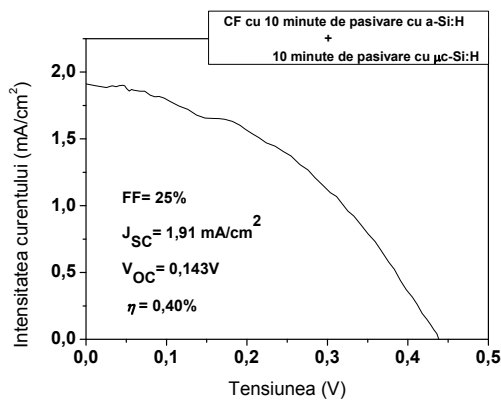


Fig. 7. 15. Variația tensiunii in funcție de intensitatea curentului pentru celulele pasivate 20 min (I)

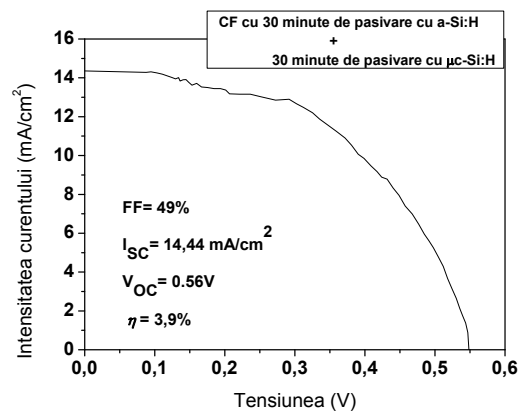


Fig. 7.16. Variația tensiunii in funcție de intensitatea curentului pentru celula pasivata 60 min (II)

Se observa de asemenea îmbunătățiri consistente ale factorului de umplere (FF), curentului de scurt-circuit (J_{SC}) și tensiunii de circuit deschis (V_{OC}), urmează in cazul celulei cu o durata de pasivare de 60 min. Acest lucru arată că unul din factorii cheie pentru îmbunătățirea eficienței celulelor solare este grosimea straturilor de pasivare, a-Si:H și $\mu\text{-Si:H}$, corelată cu calitatea acestor straturi dată de parametrii C (dezordine) și A (compactitate).

Capitolul 8

CONCLUZII GENERALE

Filme subțiri de siliciu nedopat

Obținerea filmelor subțiri prin metoda PE-CVD este un proces complex, de aceea structura si implicit proprietățile filmelor sunt rezultatul efectului cumulat al multor parametri experimentali. Ca urmare, a fost necesar un studiu amplu privind efectele majore ale principalilor parametri experimentali ai metodei PECVD in vederea optimizării procesului de depunere a filmelor din Si:H intrinsec cu diferite structuri. Datele obținute au reprezentat date de pornire in optimizarea

proceselor de obținere a filmelor Si:H dopate tip-*p* sau tip *-n*.

Filmele au fost depuse pe substrat de sticla corning la temperatura de 100 sau 200°C, folosind silanul diluat cu hidrogen (0÷98%), la valori ale presiunii amestecului de gaze reactante cuprinse între 0,2÷3,5 Torr și valori ale puterii plasmei VHF (27.12 MHz) cuprinse între 7-50W.

Funcție de gradul de diluare cu hidrogen, s-au obținut filme de siliciu intrinsec cu următoarele structuri: siliciu amorf (pentru diluții 0÷90%), siliciu nano/microcristalin (pentru diluții 94÷98%), siliciu polimorf (pentru raportul diluării 4÷24) și siliciu protocristalin (raportul diluării 4÷16).

Filmele de siliciu intrinsec amorf

Viteza de depunere a filmelor amorfe crește odată cu creșterea presiunii gazului, ca urmare a creșterii duratei de staționare a gazelor reactante în incinta reactorului. Astfel, creșterea presiunii gazului de 1 la 2 Torr determină o creștere a vitezei de depunere de la 1,2 la 2,4 Å/s.

Prin creșterea puterii plasmei și/sau a presiunii gazului se pot obține viteze ridicate de depunere a filmelor amorfe chiar și la valori mari ale diluției cu hidrogen. Optimizarea acestor parametri experimentali s-a făcut având în vedere anumite proprietăți optice și electrice impuse pentru filmul depus.

Filmele amorfe au prezentat o creștere ușoară a valorii parametrului densității fizice odată cu creșterea diluării cu hidrogen până la valoarea de 90%, după care s-a înregistrat o scădere. Creșterea cantității de hidrogen în gazul reactant duce la creșterea gradului de compactare a filmului prin creșterea numărului de atomi de hidrogen înglobați în structura siliciului.

În cazul filmelor amorfe, parametrul de dezordine variază între 2 și 2,3 atunci când diluarea cu hidrogen crește de la 0 la 80%, indicând creșterea gradului de ordonare structurii. Acest parametru se corelează cu conductibilitatea electrică a filmului.

Cea mai scăzută valoare a conductivității la întuneric pentru siliciu amorf, $10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, a fost obținută pentru filmul depus la diluare cu hidrogen de 60%, presiunea gazului de 0,2 Torr și puterea plasmei de 7W, adică cu o viteză de depunere de 1 Å/s. Acest film are fotoactivitate, cu mai mult de două ordine de mărime mai are decât conductivitatea la întuneric, valori optime pentru utilizarea acestui film ca strat intrinsec în joncțiuni P-I-N și N-I-P ale celulelor solare.

Filmele de siliciu intrinsec nano/microcristalin

Filme de siliciu nano/microcristalin (nc/ μc -Si:H) nedopate au putut fi obținute, atât în cazul utilizării metodei RF PECVD cât și a metodei VHF PECVD, numai pentru diluții ale silanului cu hidrogen între 96-98%, la valori ale presiunii gazului de 2-3,5 Torr și putere a plasmei de 20-50W. Pentru diluări mai mici de 96% se obțin filme cu structura de tranziție.

Viteza de depunere a filmelor nano/microcristaline scade odată cu creșterea diluării silanului cu hidrogen. Creșterea gradului de diluare de la 94 la 98% determină o scădere a vitezei

de depunere de la 1,8 la 0,5 Å/s.

Diluarea silanului cu hidrogen este cel mai important parametru în procesul de obținere PECVD a filmelor de siliciu cu structura nano/microcristalina, dar și puterea plasmei are un efect important în creșterea gradului de cristalinitate. Pentru o diluție de 97% și o valoare a presiunii gazului de 3,5 Torr, creșterea puterii plasmei de la 20 la 35W, a condus la o creștere a fracției cristaline a filmului la 85-90%.

Conductibilitatea electrică a filmelor nano/microcristaline obținute a variat între 2 și $4,6 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Cristalinitatea foarte ridicată a condus la valori ridicate ale conductibilității electrice, valori caracteristice unui material semiconductor neadecvat pentru a fi utilizat ca strat intrinsec în celule solare.

Filmele de siliciu intrinsec polimorf

Filmele de siliciu polimorf nedopat (pm-Si:H) sunt unele dintre cele mai studiate materiale în prezent, datorită unui ansamblu unic de proprietăți benefice pentru celulele fotovoltaice. Fiind un material cu structura de tranziție, între amorf și microcristalin, este caracterizat în același timp de un grad de degradare la lumina de până la 200 de ori mai mic decât materialele amorfe (efectul Staebler-Wronski) și prezintă o conductivitate scăzută apropiată de cea a siliciului amorf.

Filmele pm-Si:H intrinseci depuse la temperatura de 200°C au fost obținute la valori ale raportului diluării cu hidrogen de 24, presiunea gazului de 1,4 Torr și putere a plasmei de 25W.

Filmele de siliciului polimorf depuse la 200°C au prezentat conductivități la întuneric în intervalul 10^{-10} - $10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, comparabile cu cele ale siliciului amorf.

Variațiile valorilor $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$ în funcție de diluția cu hidrogen, pentru filmele amorf și polimorf, sunt comparabile și net superioare filmelor microcristaline, indicând faptul că o valoare mai mare a fracției cristaline determină un foto-răspuns mai scăzut.

Filmele pm-Si:H depuse la 200°C au proprietăți microstructurale bune, compatibile cu cele ale filmelor a-Si:H și proprietăți optoelectronice excelente pentru celulele fotovoltaice.

Filme de siliciu polimorf intrinsec depuse la 100°C

Filmele pm-Si:H depuse la 100°C, au fost obținute păstrând aceleași condiții de presiune a gazului și putere a plasmei, ca și filmul pm-Si:H obținut la 200°C, dar s-a variat raportul diluării cu hidrogen. Condițiile de depunere la care au fost identificate filmele de siliciu cu structura polimorfă au fost la valori ale raportului diluării cuprins între $R=20 \div 24$.

Valoarea parametrului densității fizice (A) pentru filmele de siliciu polimorf intrinsec depuse la 100 °C are o variație nesemnificativă cu creșterea diluției cu hidrogen, și are valori mai scăzute decât în cazul filmelor polimorfe depuse la 200°C. Parametrul de dezordine (C) indică un grad mai scăzut de ordonare a structurii materialului în raport cu filmele depuse la 200°C.

Conductivitatea la întuneric (σ_d) scade cu creșterea diluției, în timp ce fotoactivitatea este comparabilă cu cea a filmului de siliciu polimorf obținut la 200°C, încadrându-se între 10^7 - 10^8 .

Filmele pm-Si:H intrinseci depuse la 100°C sunt compatibile cu substraturi din plastic, și sunt comparabile ca proprietăți optoelectronice cu ale filmelor depuse la 200 °C. Acestea prezintă proprietăți microstructurale bune și suprafața netedă, cu proprietăți optoelectronice excelente pentru celulele solare flexibile.

Filme de siliciu protocristalin intrinsec

Filmul de siliciu protocristalin (pc-Si:H) se obține în faza de creștere a filmelor a-Si:H/ μ c-Si:H, fiind un material pe cât de dorit pentru proprietățile sale optoelectronice, pe atât de greu de obținut la grosimea ideală pentru utilizarea ca strat intrinsec în celule fotovoltaice industriale.

S-a constatat că structura filmelor este influențată de grosimea stratului de depunere: structura inițial amorfă după un timp de depunere de 30 de minute, trece în protocristalin după 45 minute și devine microcristalin la 70 de minute. Condițiile optime de obținere a filmului de siliciu protocristalin au fost $R=12$, 0,4 Torr și puterea plasmă de 20W, timp de 45 de minute. Aceste condiții conduc la grosime insuficientă pentru utilizarea în configurații de celule fotovoltaice.

Pentru obținerea condițiilor optime de depunere a filmului protocristalin la grosimea dorită s-au folosit două condiții extreme ale unor straturi: unul pentru a favoriza formarea cristalitelor și unul pentru a stopa cristalizarea excesivă (condiții de depunere pentru film de siliciu amorf), depuse succesiv până la obținerea grosimii dorite. Am demonstrat cum prin comutarea între două condiții extreme, metoda cu pași multipli este foarte eficientă în obținerea filmelor de calitate pc-Si:H compatibile cu tehnicile industriale existente.

Au fost obținute filme protocristaline de Si cu o compactitate, cu grăunți nanocristalini, nc-Si, distribuție regulată în matricea a-Si:H, la o energie mare a benzii interzise (de aprox. 1.9 eV), o conductivitate de $10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$, $E_a \sim 0.9$ eV, $\sigma_{ph}/\sigma_d \sim 10^7$, în filmele pc-Si:H multistrat, valori care arată calitatea foarte bună a materialului obținut. S-au obținut faze de incubare extinse de μ c-Si:H, care au permis depunerea pc-Si:H cu grosimi de peste 400 nm.

Filme subțiri de siliciu dopate cu fosfor

Filme de siliciu nanocristalin/ microcristalin

Filmele de siliciu hidrogenat microcristalin (μ c-Si:H) dopat cu fosfor prezintă o viteză de creștere a grosimii filmelor care variază continuu cu variația parametrilor și anume crește cu creșterea puterii plasmă și a presiunii gazului și scade cu scăderea concentrației silanului, ca urmare a diluării cu hidrogen.

S-a observat că prin dopare cu fosfor cristalinitatea unui film intrinsec scade la 100% la 43-44%, după care variază nesemnificativ cu gradul de dopare. Săderea fracției cristaline, crește conținutul de fază amorfă și crește porozitatea filmului de la 12 la 16%. În stratul majoritar, compactitatea materialului se deteriorează și crește fracția golurilor.

Filmele dopate cu fosfor prezintă un conținut ridicat de material amorf, care poate fi redus prin scăderea conținutului de silan și creșterea debitului de H_2 . Acest lucru a determinat creșterea conținutului de fază cristalină în detrimentul fazei amorphe, și îmbunătățirea conductivității electrice.

Reducerea debitului silanului a determinat creșterea fracției cristaline în stratul majoritar, proprietățile electrice ale filmului după la debitul silanului de 1.5 sccm la o diluare cu hidrogen de 97,9% prezintă valoarea cea mai scăzută a E_a și cea mai crescută a σ_d .

Creșterea presiunii a determinat creșterea cristalinității din stratul de baza, de la 70 la 79% și totodată îmbunătățirea proprietăților electrice.

Condițiile de depunere demonstrează modalitatea eficientă de creștere a siliciului microcristalin dopat, fără strat de incubare, dar fracția de goluri este ridicată și trebuie optimizată. S-au obținut valori ale conductivității la întuneric optime pentru utilizarea în celule fotovoltaice pe bază de nc-Si:H de *tip-n* la un nivel de dopare scăzut ($PH_3=0.025$ sccm).

Filme de siliciu polimorf depuse la 100°C

Filmele de siliciu hidrogenat polimorf (pm-Si:H) dopate cu fosfor la 100°C au prezentat o creștere a valorilor conductivității în funcție de creșterea presiunii amestecului gazos de la 0,2 la 0,6 Torr, la o putere a plasmei de 10W. Pentru o diluție $R=4$ filmele au o valoare a conductivității cu un ordin de mărime mai ridicat în comparație cu filmele obținute la diluția $R=6$.

Creșterea conductivității se corelează cu valoarea parametrului de dezordine (C), care indică o dispunere mai ordonată a atomilor în cadrul rețelei materialului.

Creșterea puterii plasmei la 20W, a condus la valori mai ridicate ale conductivității, în funcție de creșterea raportului diluării cu hidrogen, având valoarea maximă la $R = 28$.

Diluarea cu hidrogen la presiuni și puteri scăzute a condus la condiții optime pentru producerea de filme foarte compacte. Raportul diluării optime a fost $R = 24$.

S-au obținut straturi pm-Si:H dopate de *tip-n* depuse la 100°C, compatibile cu substraturi din plastic, având proprietăți microstructurale bune, material dens și suprafața netedă, comparabile cu cea a filmelor pm-Si:H depuse la 200°C.

Filme subțiri de siliciu dopate cu bor

Filme de siliciu amorf

Filmele de siliciu amorf hidrogenat (a-Si:H) dopate cu bor prezintă o scădere accentuată a parametrului densității (A) cu creșterea presiunii gazului, indicând scăderea compactității filmului.

Viteza de depunere ale siliciului amorf hidrogenat dopat cu bor e mai mare la 50W, comparativ cu cele corespunzatoare filmelor depuse la 20 W, in cazul fiecărei presiuni de depunere.

Valorile conductivitatii la intuneric in functie de presiunile de depunere au fost aproximativ egale atat la puterea de 20W, cat si la 50W. Valorile cele mai ridicate ale conductivitatii la intuneric au fost obtinute la presiunea de 2 Torr, pentru subseria de putere de 20W. Pentru subseria de putere de 50W, valoarea cea mai ridicata a fost obtinuta la presiunea de 2.5 Torr.

Cresterea compactitatii filmelor datorita cresterii fluxului de hidrogen, a determinat o scadere a valorii energiei benzii interzise (E_g). Cresterea debitului de H_2 a determinat scaderea vitezei de formare a filmului datorita scaderii temperaturii. Viteza de depunere a fost imbunatatita prin cresterea gradului de disociere a moleculelor de silan ca urmare a cresterii puterii plasmiei.

Filme de siliciu polimorf depuse la 100°C

Filmele de siliciu hidrogenat polimorf (pm-Si:H) dopate cu bor depuse la 100°C sunt sunt polimorfe la presiunile de 2,15 si 2,3 Torr si puterea de 15W si devin microcristaline la cresterea puterii de 20W, daca debitele de gaz raman constante. Permitivitatea electrica are valoarea cea mai mica in cazul filmului depus la presiunea de 1,5Torr.

Fracția cristalina si natura fazei cristaline a filmelor variaza in functie de puterea aplicata, astfel: structura polimorfa se obtine la 15 - 20W, filmul cristalizeaza in proportie de 77% si 84% cand puterea plasmiei creste la 25W, respectiv 30W. Microstructura filmului pm-Si:C:H de tip p depus la presiunea gazului de 2.5Torr poate deveni microcristalina la o putere mai ridicata (>20W) si sa ramana polimorf la o putere mai scazuta (<20W).

Au fost obtinute cu succes filme subtiri pm-Si:H de tip-p depuse la 100°C, cu proprietati optoelectronice excelente pentru producerea de celulele fotovoltaice. Valorile proprietatilor optoelectronice, proprietatile microstructurale bune, densitate ridicata si suprafata neteda indica faptul ca aceste materiale sunt compatibile cu substraturi din plastic pentru celule solare flexibile.

Filme oxidice transparente si conductoare

Filmele transparente/conductoare Ga:ZnO depuse prin rf magnetron sputtering

Viteza de depunere a filmelor a crescut semnificativ odata cu cresterea puterii plasmiei, in special la presiunea de $1,30 \times 10^{-4}$ mbari.

Filmele depuse cu viteza mare au prezentat valori crescute ale rezistivitatii electrice. Parametrii optimi de depunere ai filmelor au fost puterea de 400 W si presiunea de $1,30 \times 10^{-4}$ mbari, care au condus la o viteza de crestere de 2,93 A/s. Filmele pe baza de Ga:ZnO au o transmitanta optica in VIZ (83-97 %) si o rezistivitate electrica scazuta ($3,51 \times 10^{-4}$).

Proprietatile filmelor obtinute prin metoda rf magnetron sputtering recomanda utilizarea lor

ca electrozi transparentii în configurații de celule fotovoltaice de tip P-I-N. Depunerile fiind la temperatura ambianta, aceasta metoda este compatibila cu utilizarea pentru substraturi flexibile.

Filmele Al:ZnO transparente/conductoare depuse prin metoda sol-gel

Filmele obtinute sunt foarte dense si omogene, cu graunti de 20-60 nm. Aceste filme au prezentat proprietati semiconductoare de tip-*n*, conductivitatea electrica de ordinul $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$, si o transmitanta in domeniul VIZ -NIR de 80-90% .

S-au obtinut valori ale concentrației purtătorilor de sarcina de ordinul 10^{20} cm^{-3} si mobilitatea $34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ceea ce indica faptul ca atomii dopanți de aluminiu au fost incorporați substitutional in rețeaua cristalina a oxidului de zinc.

Filme de Al:ZnO nanostructurate 1D crescute din soluție

Au fost obținute straturi semiconductoare nanostructurate 1D din ZnO pe substraturi de sticla soda-lima prin metode chimice de depunere din solutii apoase, la temperatura sub 100°C .

Nanostructurile obținute sunt nanofire cu diametrul si lungimea variind intre 50-100 nm si respectiv 1-5 μm bine cristalizate cu structura hexagonala tip wurtzita. Transmitanta optica a acestor straturi de nanofire de Al:ZnO a variat intre 40 si 85 %, in functie de timpul de crestere.

Proprietatile optice si electrice au confirmat calitatea buna de semiconductor tip - *n* a acestor monocristale crescute in solutii la temperaturi scazute.

Proprietățile electrice ale filmelor semiconductoare tip *n* obtinute prin metoda sol-gel, desi sunt cu un ordin de marime mai mici decat cele ale filmelor GZO depuse prin metoda magnetron sputtering, se incadreaza in limitele corespunzatoare filmelor TCO.

Celule fotovoltaice

Celule fotovoltaice cu filme de siliciu in configuratie P-I-N

Au fost obtinute celule fotovoltaice cu valori maxime ale eficientei 4,6% pentru doua configuratii de celule solare studiate: cu strat intrinsec *amorf* si cea cu strat intrinsec *polimorf*. S-a dovedit ca se pot obtine celule cu strat intrinsec polimorf cu eficienta la fel de buna cu cele cu strat intrinsec amorf, dar cu o fiabilitate mai ridicata datorita faptului ca stratul polimorf este mult mai stabil in prezenta luminii decat stratul de siliciul amorf (aprox. 200 de ori, efect Staebler-Wronski).

Celule fotovoltaice modificate cu nanofire de Al:ZnO

Au fost obtinute celule fotovoltaice modificate cu nanofire de ZnO, prin utilizarea filmelor de nanofire ca prim substrat pentru depunerea filmelor semiconductoare *p*, *i* si *n*, in vederea creșterii suprafeței joncțiunii si blocarii luminii. S-a obtinut o eficienta de 90% din valoarea corespunzatoare celulei solara de referință (fara nanofire). Aceasta valoare a eficientei reprezinta un

rezultat deosebit de incurajator avand in vedere faptul ca a fost obtinuta pentru o transmitanța optica a celulei modificate de doar jumătate din cea a celulei de referință.

Experimentul nostru a demonstrat ca, prin utilizarea de nanofire in celulele fotovoltaice clasice pe baza de filme de siliciu, se produce, cel mai probabil, un efect sinergic rezultat din creșterea suprafeței joncțiunii P/I/N si blocarii luminii in interiorul celulei. Aceste efecte duc la cresterea eficientei celulei.

Efetele mentionate mai sus pot fi optimizate prin controlarea morfologiei stratului de nanofire. Experimente viitoare vor fi efectuate in aceasta direcție.

Îmbunătățirea eficienței celulelor fotovoltaice prin pasivare

S-a studiat îmbunătățirea performanței celulelor prin tratamente de decontaminare in sistemele unicamerale PECVD folosite, sisteme care sunt utilizate si la scară industrială pentru producerea de panouri fotovoltaice. S-a demonstrat ca ca grosimea stratului de pasivare este un factor foarte important pentru izolarea impurităților de pe pereții lui la atacul plasmei si deci la evitarea impurificarii.

CONTRIBUȚII PERSONALE

1. Optimizarea proceselor de obținerea prin depunere chimică din fază de vapori asistată de plasmă (PE-CVD) a unor filme subțiri de siliciu hidrogenat nedopat și dopat cu fosfor sau bor, cu structură amorfă, polimorfă, protocristalină sau nanocristalină.
2. Compatibilizarea din punct de vedere optoelectronic a filmelor siliciu hidrogenat cu diferite structuri si grosimi, pentru utilizarea lor în celule fotovoltaice. S-au realizat diferite configurații de celule solare tip P-I-N.
3. Realizarea unei configurații de celule solare pe baza de filme de siliciu modificată cu strat de nanofire de Al:ZnO, în vederea creșterii eficienței. Din informațiile noastre, **configurația propusă în acest studiu se deosebește de cele din literatură** deoarece stratul de nanofire a fost depus direct pe sticlă, ca substrat pentru depunerea filmului TCO și a filmelor semiconductoare *p-i-n*, cu funcția de a realiza simultan blocarea luminii în interiorul celulei, creșterea suprafeței joncțiunii și păstrarea interfeței TCO/strat-*p* din configurația celulei de referință.
4. Studiarea îmbunătățirii performanței celulelor fotovoltaice pe bază de filme subțiri de siliciu, prin tratamente de decontaminare în sisteme unicamerale PECVD (identice cu cele folosite la scară industrială) folosite pentru fabricarea panourilor fotovoltaice. S-a pus în evidență efectul grosimii și structurii stratului de pasivare asupra creșterii eficienței celulelor solare.

LISTĂ LUCRĂRI

I. Lucrări publicate (acceptate/in press) în reviste cotate ISI și indexate BDI:

1. B. Diaconu, A. Vicente, V. Musat and R. Martins, 2011, Improvement of photovoltaic cells efficiency by reducing contamination in single chamber PECVD system by passivation with a-Si:H

and $\mu\text{-Si:H}$ thin films, *Analele Universitatii Dunarea de Jos Galati, Fascicula 9, Metalurgie si stiinta materialelor*, 2011 (in press, Nr.3/2011), Indexată **BDI**.

2. V. Musat, E. Fortunato, M. Mazilu, T. Busani, **B. Diaconu** si M. Dobre, **2010**, *Solution-based preparation of semiconductive oxide 1-D nanostructures*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials- JOAM*) 9 (2010) 1909 – 1914. **ISI, IF= 0,4**

3. V. Musat, E. Fortunato, M. Purica, M. Mazilu, A. M. Botelho, **B. Diaconu**, T. Busani, Multifunctional zinc oxide-based nanostructures: from materials to a new generation of devices, *Materials Chemistry and Physics* (acceptata Octombrie 2011- in press, DOI 10.1016/j.matchemphys.2011.11.026). **ISI, IF = 2,353**.

4. V. Mușat, M. Mazilu, **B. Diaconu** si Ș. Balta, *Sol-gel preparation of semiconductive oxides 1-D nanostructures on glass substrate*, *Ovidius University Annals of Chemistry* 20 (1) (2009) 119-121. Indexată **BDI**.

II. Lucrari prezentate la Conferinte Internationale

1. Viorica Musat, **Bogdan Diaconu***, Sanjay K. Ram, Gonçalo Gonçalves , A. Vicente, E. Fortunato, R. Martins, *Solution preparation of transparent and conductive Al:ZnO 1D nanostructured films for solar cells - *prezentare orală B. Diaconu*.

E-MRS Fall Meeting 2011, Varsovia 19-23 sept 2011, *Symposium K*: Solution-derived electronic-oxide films, nanostructures and patterning, from materials to devices (Abstract ID:2CFUU).

2. A. Vicente, Sanjay K. Ram, **B. Diaconu**, D. Gaspar, S.A. Filonovich, H. Águas, I. Ferreira, E. Fortunato, R. Martins, *A study of various deposition parameters for achieving a better control over fabrication of single and multilayer protocrystalline Si absorber film-* prezentare orală.

E-MRS Fall Meeting 2011, Varsovia 19-23 sept 2011, *Symposium B*: Amorphous Nanostructure Materials (Abstract ID: 1C8WI).

3. Sanjay K. Ram, A. Vicente, D. Gaspar, **B. Diaconu**, A. Nogueira, J. Pereira, S.A. Filonovich, H. Águas, I. Ferreira, E. Fortunato, R. Martins, *Microstructural and optoelectronic properties of low temperature deposited intrinsic and doped pm-Si:H thin films for possible fabrication of solar cell on plastic substrate*, E-MRS Fall Meeting, Varsovia 19-23.09.2011, *Sym. B*: (Abs ID: ZEKL1).

4. Sanjay K. Ram, A. Vicente, I. Bernacka-Wojcik, T. Busani, **B. Diaconu**, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *Fabrication of doped and undoped Silicon Nanowires on Transparent Conducting Oxide Coated Substrates for Photovoltaic Applications*, E-MRS Fall Meeting, Varsovia 19-23.09.2011, *Symposium H*: (Abstract ID : HH0UH).

5. Sanjay K. Ram, I. Bernacka-Wojcik, A. Vicente, P. Wojcik, T. Busani, D. Barata, **B. Diaconu**, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *Non-lithographic approach to create periodic nanowrinkled microchannels for ultrasensitive sensors detection*

E-MRS Fall Meeting, Varsovia 19-23.09. 2011, *Symposium F* (Abstract ID : 0C2BG).

6. Sanjay K. Ram, I. Bernacka-Wojcik, A. Vicente, D. Barata, P. Wojcik, T. Busani, **B. Diaconu**, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *Single step preparation technique of multidimensional microfluidic system*, E-MRS Fall Meeting 2011, Varsovia 19-23 sept 2011, *Symposium F*: Biological Sensors (Abstract ID : 1DF14).

7. A. Vicente, S. K. Ram, **I. B. Diaconu**, D. Gaspar, S. Filonovich, A. Araújo, I. Ferreira, E. Fortunato, H. Águas, R. Martins, *Layers and Interface Optimization for Improvement in Performance of Polymorphous and Nanocrystalline Based P-I-N Solar Cells*, I3N - III Annual Meeting 2011, February 11-12, 2011, Fátima – Portugal

8. V. Musat, E. Fortunato, M. Mazilu, T. Busani, **B. Diaconu** and M. Dobre, Titlu: “Solution-based preparation of semiconductive oxide 1-D nanostructures”, Conferinta: 11th INTERNATIONAL BALKAN WORKSHOP on APPLIED PHYSICS, Constanta, 7-9 iulie 2010.

9. Diana Gaspar, Andrea Cardoso, Antonio Vicente, Iwona Bernacka-Wojcik, **Ioan-Bogdan Diaconu**, Sanjay Ram, Sergej Filonovich, Hugo Aguas, Isabel Ferreira, Rodrigo Martins,

Amorphous and nanocrystalline silicon and its application in solar cells, Conferinta "Encontro com a Ciencia e Tecnologia em Portugal" 4-7 July 2010, Lisabona, Portugalia.

10. Viorica Musat, Monica Mazilu, **Bogdan Diaconu**, Stefan Balta; (2009); Sol-Gel preparation of semiconductive oxides nanostructures on glass substrates, *Analele Universitatii "Ovidius" seria Chimie*, Volume 20, Number 1, pp. 119-121, 2009

11. Viorica Musat, Barbara Monteiro, Elvira Fortunato, Violeta Nechita and Bogdan **Ioan Diaconu**, Comparative study of all-doped and in-doped ZnO transparent conductive thin films, Romanian Conference on advanced materials: Rocam 2009 Brasov, august 25-28th.

III. Lucrari prezentate la Conferinte nationale

1. B. Diaconu, R. Martins , V. Musat, Materiale nanostructurate pentru noile generatii de celule solare, Simpozionul „Impactul Nanotehnologiilor si Nanomaterialelor asupra dezvoltarii industriale si calitatii vietii”, Galati, 9 iunie 2010

2. Viorica MUSAT, Violeta NECHITA, Tiberiu POTECASU, Monica MAZILU, Anca DANCIU si **Bogdan Diaconu**, Materiale oxidice nanostructurate pentru senzori de gaze, Conferinta Internationala Transfrontaliera pentru Mediu, Cahul, 19 Noiembrie 2009.

3. Bogdan Diaconu, R. Martins, *Si Thin Films with Applications in Photovoltaic Devices*, UGALMAT 2011.

Bibliografie selectiva

[1] Frank Kreith and D. Yogi Goswami, *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy*, CRC press 2007.

[3] Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley (2006)

[14] *J. Deubener et al., J. of European Ceramic Soc. 29 (2009) 1203–1210*

[15] *M.A. Green et al. Progress in Photovoltaics, 16 (2008), pp.61-67*

[16] J. Yang et al. *Appl. Fiz. Lett.*, 70. (1997), p. 2975

[17] *B.E. McCandless et al. Handbook of Photovoltaic Sc. and Eng., ed. By A.Luque, (2003), p. 617*

[18] *X. Wu et al., DOE Solar Energy Tech. prog., 2005*

[19] *MA, Contreras et al. Progress in Photovoltaics, 2005; V.13, 209–216*

[20] *C.-S Jiang et al. Appl. Phys. Lett., Vol. 85(2006), No. 13, p2625*

[21] *R. R. King, et al. Appl. Phys. Lett. 90, (2007) 183516.*

[22] *L. Tsakalagos , Materials Sc. & Eng. R 62 (2008) 175–189*

[23] R.W. Collins, A.S. Ferlauto, G.M. Ferreira, Chi Chen, J. Koh, R.J. Koval, Y. Lee, J.M. Pearce, C.R. Wronski, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 78 (2003)

[24] Arnulf Jäger-Waldau, PV Status Report 2008, European Comission (2008)

[25] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling, *The Preparation and Properties of Amorphous Silicon*, *J. Electrochem. Soc.* 116, 77 (1969)

[44] R.W. Collins, et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 78 (2003) 143–180

[45] C.R. Wronski, B. Von Roedern, A. Kołodziej, *Thin-film Si:H-based solar cells*, *Vacuum*, Volume 82, Issue 10, 3 June 2008, p. 1145-1150, ISSN 0042-207X, 10.1016/j.vacuum.2008.01.043.

[53] Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano and Rosaria Ciriminna, *Flexible Solar Cells*, Malestrom (2008)

[54] Antonio Luque and Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley (2003)

- [56] H. Águas, R. Martins, E. Fortunato, Influence of the plasma regime on the structural, optical and transport properties of a-Si : H thin films, *ADVANCED MATERIALS, KEY ENGINEERING MATERIALS* Volume: 230-2 Pages: 583-586, (2002)
- [72] E. Fortunato *et al*, *Advanced Materials* 17 (2005) 590
- [73] E. Fortunato *et al*, *Thin Solid Films*, 487 (2005) 205.
- [76] L. Raniero, *Produção e caracterização de células fotovoltaicas de silício nano-estruturado produzido por plasma de 27,12 MHz*, Pages 92-94 PhD thesis, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa (2006).
- [81] L. Pereira, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, Nanostructure characterization of high k materials by spectroscopic ellipsometry, *APPLIED SURFACE SCIENCE*, ISSN 0169-4332, 2006, Volume 253, Issue 1, pp. 339 – 343
- [83] H. Águas, P.R.I. Cabarrocas, S. Lebib, V. Silva, E. Fortunato, R. Martins, Role of ion bombardment on the properties of a-Si : H films, *VACUUM*, ISSN 0042-207X, 01/2001, Volume 60, Issue 1-2, pp. 247 - 254
- [100] H. Águas, L. Raniero, L. Pereira, A.S. Viana, E. Fortunato, R. Martins, Role of the rf frequency on the structure and composition of polymorphous silicon films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volumes 338-340, 15 June 2004, Pages 183-187, ISSN 0022-3093, 10.1016/j.jnoncrysol.2004.02.049.
- [101] R. Martins, H. Águas, I. Ferreira, E. Fortunato, S. Lebib, P.R.I. Cabarrocas, L. Guimaraes, Polymorphous silicon films deposited at 27.12 MHz. *Chemical vapor deposition*, 9(6), (2003) 333-337. doi:10.1002/cvdc.200306261
- [102] . H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, Polymorphous silicon deposited in large area reactor at 13 and 27 MHz, *THIN SOLID FILMS*, ISSN 0040-6090, 03/2003, Vol. 427, Issue 1-2, pp. 6 – 10
- [105] E. Fortunato, L. Raniero, L. Silva, A. Gonçalves, A. Pimentel, P. Barquinha, H. Águas, L. Pereira, G. Gonçalves, I. Ferreira, E. Elangovan, R. Martins, Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 92, Issue 12, December 2008, Pages 1605-1610, ISSN 0927-0248, 10.1016/j.solmat.2008.07.009.
- [106]. V. Musat, E. Fortunato, M. Mazilu, T. Busani, **B. Diaconu** si M. Dobre, **2010**, *Solution-based preparation of semiconductive oxide 1-D nanostructures*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials- JOAM*), 9 (2010) 1909 – 1914.
- [107] V. Musat, E. Fortunato, M. Purica, M. Mazilu, A. M. Botelho, **B. Diaconu**, T. Busani, Multifunctional zinc oxide-based nanostructures: from materials to a new generation of devices, *Materials Chemistry and Physics* (acceptata Octombrie 2011- in curs de publicare).
- [108] V. Muşat, M. Mazilu, **B. Diaconu** si Ş. Balta, *Sol-gel preparation of semiconductive oxides 1-D nanostructures on glass substrate*, *Ovidius University Annals of Chemistry* 20(1)(2009) 119-121.
- [109] S. Zhang, X. Liao, L. Raniero, E. Fortunato, Y. Xu, G. Kong, H. Águas, I. Ferreira, R. Martins, Silicon thin films prepared in the transition region and their use in solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 90, Issues 18-19, 23 November 2006, Pages 3001-3008, ISSN 0927-0248, 10.1016/j.solmat.2006.06.006.
- [110] R. Martins, I. Ferreira, H. Águas, V. Silva, E. Fortunato, L. Guimarães, Engineering of a-Si:H device stability by suitable design of interfaces, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 73, Issue 1, May 2002, Pages 39-49, ISSN 0927-0248, 10.1016/S0927-0248(01)00109-X.
- [114] L. Raniero, S. Zhang, H. Águas, I. Ferreira, R. Igreja, E. Fortunato, R. Martins, *Role of buffer layer on the performances of amorphous silicon solar cells with incorporated nanoparticles produced by plasma enhanced chemical vapor deposition at 27.12 MHz*, *Thin Solid Films*, Volume 487, Issues 1-2, 1 September 2005, Pages 170-173, ISSN 0040-6090, 10.1016/j.tsf.2005.01.059.
- [117] **B. Diaconu**, A. Vicente, V. Musat and R. Martins, 2011, Improvement of photovoltaic cells efficiency by reducing contamination in single chamber PECVD system by passivation with a-Si:H and µc-Si:H thin films.