



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică

Domeniul: Fizica Stării Condensate



Rezumatul Tezei de Doctorat

**Contribuții la studiul materialelor și al celulelor fotovoltaice
pe bază de filme subțiri din compuși $A_{II}B_{VI}$ pentru aplicații
spațiale**

Fizician Dumitru MANICA

Conducător științific

Prof. Univ. Dr. Ștefan ANTOHE

București, 2023

Cuprinsul Rezumatului.

Introducere.	1
Capitolul I. Stadiul actual al cunoașterii compușilor $A_{II}B_{VI}$	3
Capitolul II. Metode de preparare a filmelor subțiri din compuși $A_{II}B_{VI}$	5
Capitolul III. Tehnici de caracterizare a filmelor subțiri și celulelor fotovoltaice.	7
Capitolul IV. Efectul fotovoltaic în structuri de generația a II-a.	9
Capitolul V. Rezultate experimentale și discuții.	11
<i>5.1 Proprietățile fizice ale straturilor subțiri de oxid de zinc dopat cu indiu depuse prin Pulverizare magnetron în regim de radio-frecvență (RF-magnetron sputtering).</i>	12
<i>5.2 Caracterizarea straturilor subțiri de ZnS și ZnSe obținute prin RF-Sputtering, utilizate pentru structurile fotovoltaice ZnS / ZnSe / CdTe cu dublă heterojoncțiune.</i>	16
<i>5.3 Efectul grosimii asupra proprietăților fizice ale filmelor subțiri ZnTe, depuse prin pulverizarea magnetron în regim de radiofrecvență (Rf-magnetron sputtering).</i>	24
<i>5.4 Proprietăți mecanice ale unor straturi subțiri de Al_2O_3 obținute prin PLD - arie largă, utilizate ca strat de oxid metalic de pasivare pentru unele structuri fotovoltaice.</i>	29
Concluzii generale.	38
Lista contribuțiilor proprii.	40

Introducere

Dezvoltarea și avansarea de diverse tehnologii a declanșat apariția necesității de îmbunătățire a calității materialelor, conducând astfel la stimularea cercetătorilor de a realiza materiale noi cu diferite proprietăți specifice, pentru numeroase aplicații. Materialele noi obținute sunt folosite pentru confecționarea unor dispozitive utilizate în: microelectronică, electronica frecvențelor înalte, optoelectronică, tehnica laserilor, automată și calculatoare, etc. La momentul actual una din problemele majore ale omenirii o constituie asigurarea necesarului de energie și scăderea concentrației de dioxid de carbon din atmosferă, determinând intensificarea cercetărilor în direcția dezvoltării de surse de energie regenerabile și netoxice. Dintre sursele bazate pe folosirea apei, vântului și luminii alternativa conversiei directe a energiei solare în energie electrică prin efect fotovoltaic reprezintă o componentă de bază. Cercetările în această direcție continuă pe toate cele 4 generații de celule solare existente până acum, vizând în permanență creșterea eficienței de conversie împreună cu scăderea costurilor pentru realizarea acestor celule. Generația a II-a de celule solare rămâne în centrul atenției, structurile pe bază de filme subțiri atingând eficiențe comparabile cu cea a structurilor din generația I (bazate dominant pe Si monocristalin) oferind în schimb avantajul unor structuri de arie mare, ușoare, cu flexibilitate la realizare pe diferite substraturi etc., prestabilite și în aplicațiile spațiale. Dintre materialele care satisfac aceste cerințe, compușii **A_{II}-B_{VI}** se bucură de un interes deosebit.

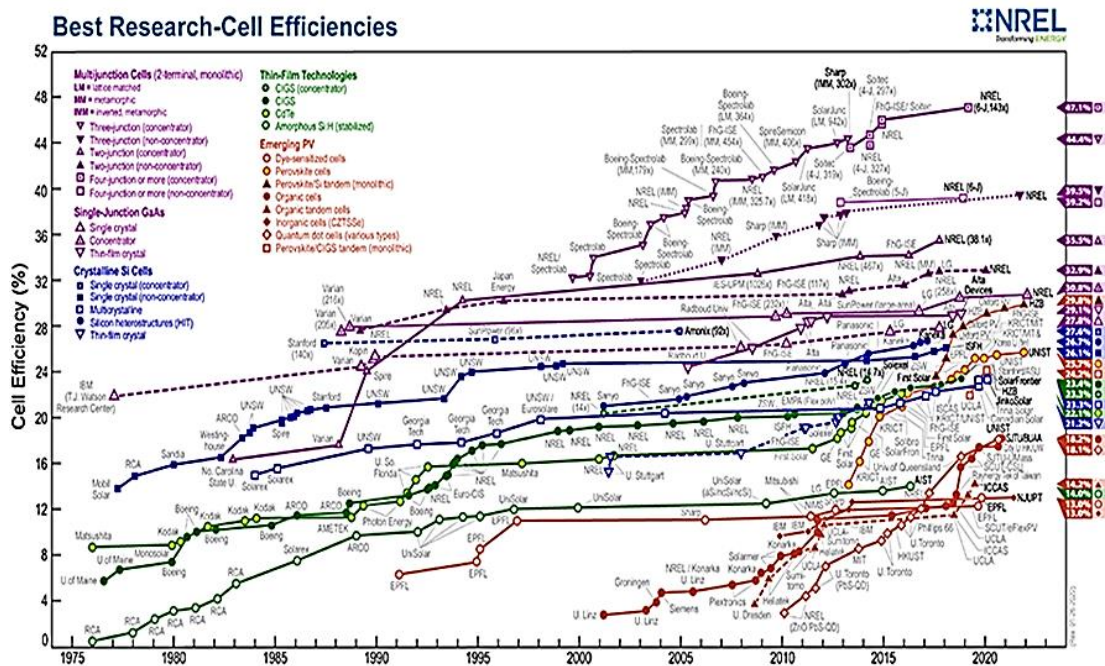
Această lucrare prezintă rezultatele obținute de doctorand împreună cu grupul de cercetare de la Centrul de Materiale și Dispozitive Electronice și Optoelectronice (MDEO) de la Facultatea de Fizică a Universității din București, în urma studiilor privind corelația condițiilor (parametrilor) de creștere cu structurarea și morfologia filmelor subțiri de IZO, AZO, ZnS, ZnSe, ZnTe preparate prin pulverizare catodică în regim de radio frecvență (RF Sputtering).

Lucrarea este structurată în 6 capitole și prezintă, într-o formă concisă și sistematizată, problematica deosebit de complexă a studiului proprietăților structurale, de suprafață, electrice și optice ale straturilor componente și ale structurilor de celulă solară de generația a II-a, subiect de interes atât în aplicațiile terestre cât și a celor spațiale. În primul capitol sunt prezentate obiectivele cercetării și dezvoltarea domeniului de cercetare în prezent. În capitolul doi sunt prezentate succint trei tehnici de depunere a straturilor subțiri. Capitolul trei este dedicat descrierii tehnicilor de caracterizare a filmelor subțiri studiate în teză, și anume: caracterizarea structurală prin difracție de raze X (XRD); caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de scanare (SEM) și microscopie de forță atomică (AFM); caracterizarea optică prin elipsometrie, spectroscopie de

absorbție UV-Vis și caracterizarea electrică. În capitolul patru este descris principiul de operare al unei celule fotovoltaice, și au fost definiți parametrii tipici (în regim de fotoelement): tensiunea la circuit deschis (U_{oc}), curentul de scurtcircuit (J_{sc}), factorul de umplere (FF), eficiența cuantică externă (EQE) și eficiența de conversie (η). Deasemenea, tot aici sunt descrise în detaliu modelele Fonash pentru inventarierea surselor răspunsului fotovoltaic și Anderson pentru stabilirea caracteristicii I-V a unei Heterojoncțiuni în cazul particular al celulelor solare de generația a IIa. Capitolul cinci prezintă rezultatele experimentale obținute și interpretarea acestora. Lucrarea se încheie cu Concluzii Generale și Lista contribuțiilor proprii.

Capitolul I. Stadiul actual al cunoașterii compușilor $A_{II}B_{VI}$.

O sursă importantă de energie regenerabilă o constituie energia solară, care poate fi transformată direct în energie electrică prin efect fotovoltaic. Clasificarea celulelor solare este realizată după natura materialului semiconductor absorbant cât și după arhitectura structurilor de celule solare folosite. Ținând cont de aceste două criterii în momentul actual se poate vorbi de patru generații de celule solare cu evoluții a eficienței de conversie și a prețului de cost, diferite de la o generație la alta.



Pulsul acestor evoluții este luat anual de National Renewable Energy Laboratory (NREL) și așa cum se vede din harta de mai sus, dacă evoluția pentru generația I și a II-a se întinde pe mai bine de jumătate de secol până la atingerea unei eficiențe de conversie de 20-27 % este spectaculos progresul înregistrat în numai 10-20 de ani în creșterea eficienței de conversie a celulelor din generația a III-a și a IV. A doua generație de celule solare o constituie celulele fotovoltaice pe bază de straturi subțiri, care pot fi realizate pe suprafețe mari cu un raport de masă extrem de scăzut, prezentând astfel avantajul unui preț de cost scăzut. Mai mult decât atât, fiind structuri ușoare realizate pe suprafețe mari și printr-o alegere judicioasă a materialelor folosite (materiale funcționale în condiții extreme), acestea pot fi folosite atât în aplicațiile terestre cât și în cele spațiale. Materialele semnificative pentru generația a doua sunt: Ga, siliciu amorf, siliciu micromorfic, Cu, In, CdTe, Se.

Un loc aparte, în cadrul acestei clase de semiconductori, îl ocupă materialele nanocristaline pe bază de compuși semiconductori $A_{II}B_{VI}$ în special CdS, CdSe, CdTe, compuși echivalenți rezultați din înlocuirea cadmiului cu Zn element, mai ieftin și mai prietenos cu mediul, precum: ZnS, ZnSe și ZnTe.

Unul din compușii de mare interes este ZnTe, un semiconductor de tip-p cu o structură de tip zinc-blendă, care face parte din grupul de materiale $A_{II}B_{VI}$. Din punct de vedere structural ZnTe are constanta de rețea $6,1037\text{\AA}$ și banda interzisă de $2,26\text{ eV}$ la temperatura camerei. Aliajele sale sunt utilizate în celule solare cu heterojonctiune, structuri tandem, care folosesc CdZnTe ca material absorbant, pentru structuri cu gropi cuantice CdZnTe/ZnTe.

Capitolul II. Metode de preparare a filmelor subțiri din compuși A_{II}-B_{VI}.

Evaporarea termică în vid.

O metodă frecvent folosită pentru prepararea straturilor subțiri este evaporarea termică în vid. Aceasta permite controlul parametrilor de depunere cum ar fi: timpul de evaporare, temperatura sursei, temperatura substratului, presiunea în incinta de depunere, grosimea filmului, parametrii care influențează direct calitatea filmelor subțiri depuse. Instalația de depunere este compusă dintr-o incintă în care are loc evaporarea, două pompe pentru vid, instrumente pentru măsurarea presiunii și temperaturii, sursa de alimentare a evaporatorului și a sistemului de încălzire a suportului așa cum se poate vedea și în figura 2.1.

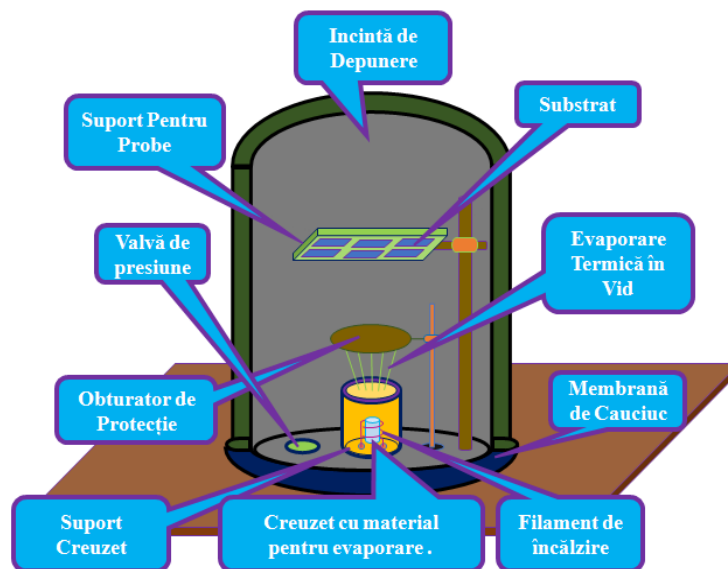


Fig.2.1 Incinta pentru depunerea straturilor subțiri prin evaporare termică în vid. Pentru depunerea în vid se folosește un evaporator, un suport și o mască așezată între sursă și substrat pentru a căpăta forma dorită. Sursa trebuie să fie încălzită uniform deoarece rata de depunere și rata de evaporare cresc odată cu temperatura.

Depunerea magnetron în regim de radiofrecvență

În figura 2.2 de mai jos este reprezentat schematic procesul de depunere prin pulverizare de tip magnetron. Plasmele de tip magnetron au o particularitate unică: electronii secundari sunt puternic concentrați într-o regiune apropiată suprafeței catodului. Astfel apare o regiune de plasmă densă în apropierea catodului în regiunea buclei de drift, ceea ce duce la o rată de pulverizare mare de pe catod. Pulverizarea se produce datorită transferului de energie și impuls atomilor de pe suprafață prin ciocniri cu ionii accelerați din gazul de lucru, astfel rupând legăturile la suprafață, formând în vecinătatea ei un flux net de atomi de pe suprafața materialului bombardat. Motivul pentru care câmpul magnetic este folosit într-un sistem de pulverizare este acela de a eficientiza folosirea electronilor, producând mai multe ionizări.

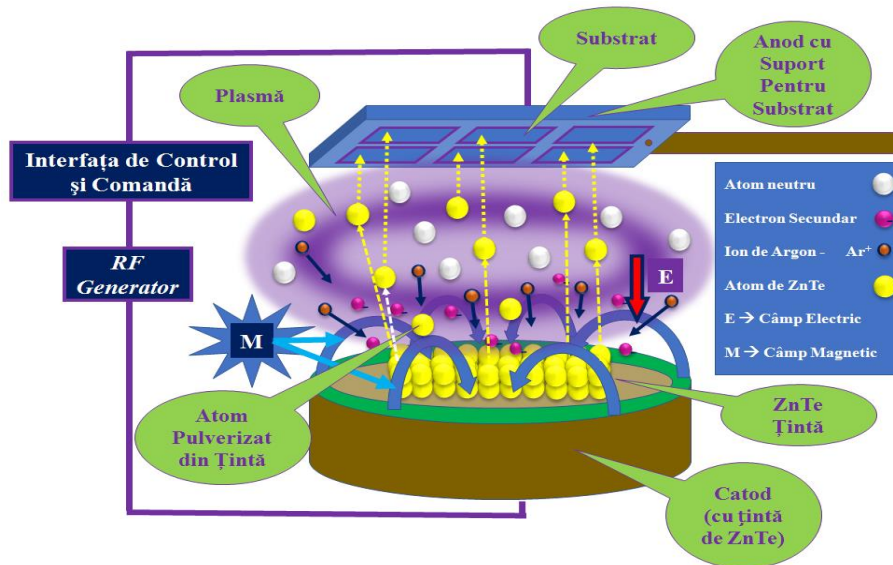


Fig.2.2 Magnetron Sputtering (ilustrarea procesului de depunere).

Unul dintre avantajele majore ale acestei metode de depunere constă în faptul că electronii contribuie la un număr semnificativ de ciocniri cu atomii gazului inert, astfel încât randamentul de ionizare este mult crescut, comparativ cu depunerea de tip magnetron în curent continuu unde electronii se pierd atunci când intră în contact cu anodul și aduc o contribuție minimă la ionizare.

Depunerea electrochimică.

O alternativă a tehnicilor clasice (epitaxia moleculară (MBE) sau depunere din fază de vapori (PVD)) de obtinere a structurilor de tip nanofire este dată de depunerea electrochimică. Tehnica dată permite folosirea materialelor nanoporoase, (șablon de alumina (Al_2O_3)) cu ajutorul cărora pot fi crescute nanofire vertical aliniată. Echipamentul folosit pentru depunerea electrochimică este reprezentat în figura 2.3 de mai jos.

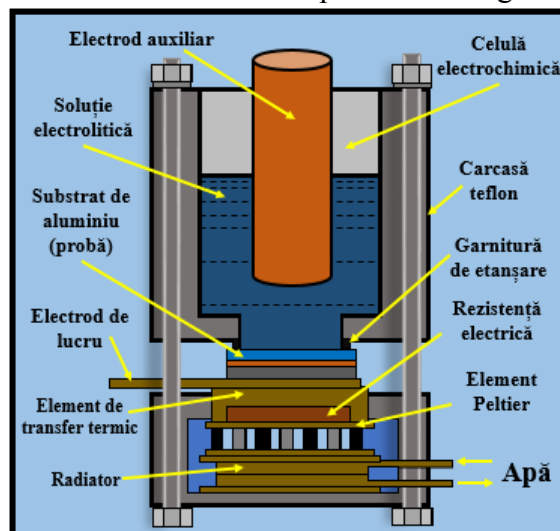


Fig.2.3. Schematizare a unei celule electrolitice și a dispozitivului de control a temperaturii.

Capitolul III. Tehnici de caracterizare a filmelor subțiri și a celulelor fotovoltaice.

Tehnicile de caracterizare permit măsurarea și analiza proprietăților fizice/chimice, analiza structurală (difracție de raze X (XRD), compoziția chimică, caracterizarea elementală prin EDX și EDAX, caracterizarea morfologică (microscopie electronică de scanare (sau cu baleiaj) (SEM), și microscopia de forță atomică (AFM), caracterizarea optică (elipsometrie (spectroelipsometru-SE)), spectroscopie de absorbție UV-Vis, și caracterizarea electrică.

Caracterizarea structurală. Difracția de raze X.

Difracția de raze X (XRD) este utilizată la identificarea fazelor cristaline ale unui material și a unor caracteristici structurale ale acestora, cum ar fi dimensiunea cristalitelor, gradul de orientare, defectele structurale, microtensiuni ale celulei elementare etc. Variația dimensiunilor cristalitelor, a tensiunilor din film, precum și a grosimii induc efecte de lărgire sau îngustare ale maximelor de difracție. O utilizare primară a tehnicii este identificarea și caracterizarea compușilor.

Caracteristicile structurale ale staturilor subțiri preparate pentru această lucrare au fost investigate, folosind un difractometru Bruker D8 Discover de la Bruker (Bruker Nano GmbH Am Studio 2D, 12489 Berlin, Germania) folosind radiația $\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ în geometria Bragg – Brentano theta-theta, din dotarea centrului de cercetare MDEO de la Facultatea de Fizică a Universității din București.

Caracterizarea morfologică (SEM/AFM).

Avantajul major al microscopului cu baleiaj constă în aceea că imaginea este construită punct cu punct, pe măsură ce fasciculul electronic explorează mostra. La acest microscop se pot examina mostre cu suprafețe neregulate cum sunt de exemplu, suprafețele de ruptură. Pentru caracterizarea probelor obținute în această lucrare a fost utilizat un microscop electronic (SEM) Tescan Vega XMU-II care funcționează la 30 kV cu un detector pentru electroni secundari. Unele probe au fost scanate și în secțiune transversală pentru determinarea grosimii acestora.

Microscopia de forță atomică (Atomic Force Microscopy (AFM)) este o tehnică utilizată pentru analiza suprafețelor, în principal pentru investigarea topografiei acestora. Se cunosc trei moduri de măsură și anume : *modul contact*, *modul non-contact* și *modul intermitent*. Morfologia suprafeței a fost analizată prin măsurători de topografie utilizând un AFM XE100, de la compania Park Systems (Suwon, Republica Coreea). Parametrii caracteristici de rugozitate a suprafeței au fost estimați utilizând software-ul AFM, în timp ce parametrii specifici topologiei suprafeței și texturarea au fost evaluați utilizând software-ul SPM specializat cu acces deschis Gwyddion.

Caracterizarea optică. Spectrofotometrie UV-Vis.

Caracterizarea optică a straturilor subțiri presupune efectuarea măsurătorilor de absorbție, reflexie sau transmisie. Proprietățile optice ale filmelor subțiri depind de structura, compoziția, proprietățile fizice și chimice ale materialului. Folosind spectroscopia optică UV-vis, se pot obține informații despre structura nivelelor de energie, a benzilor și a mecanismelor de fotoconducție. Măsurătorile de transmisie și absorbție prezentate în cadrul acestei lucrări au fost efectuate în intervalul de lungimi de undă de 300–1500 nm, la temperatura camerei, utilizând spectrofotometrul Lambda 750, Perkin Elmer (Norwalk, CT, SUA), din dotarea centrului de cercetare MDEO.

Caracterizarea optică. Spectroelipsometrie - SE.

Cu ajutorul elipsometriei putem măsura schimbarea polarizării unui fascicul de lumină care poate fi reflectat sau transmis pe suprafața unei probe. Metoda are la bază măsurarea polarizabilității, valorile sunt exprimate prin indicii: psi (Ψ , raportul amplitudinilor) și delta (Δ , diferența de fază). Cu ajutorul acestei tehnici pot fi caracterizate atât filme subțiri cât și probe masive, elipsometria fiind folosită pentru a determina: constantele optice (n , k sau ϵ_1 , ϵ_2), grosimea filmului (a unui sau a mai multor straturi), rugozitatea suprafeței și a straturilor intermediare, raportul dintre constituenții unui amestec sau aliaj precum și anizotropia optică.

Deoarece din măsurătorile de elipsometrie nu rezultă direct grosimea unui strat subțire, constanta optică etc. este necesară fitarea datelor experimentale folosind un model fizic ce descrie materialul studiat și compararea celor două seturi de date, pentru a determina acești parametri. Pentru caracterizarea probelor prezentate în această teză s-a folosit un spectro-elipsometru WVASE, (Nebraska, Statele Unite), cu unghiuri de incidență variabile (60° , 65° și 70°), având o precizie ridicată cu o gamă spectrală largă 250-1700 nm. Modelele optice au fost generate de software-ul WVASE32; Parametrii n , k și rugozitatea sunt măsurăți prin ajustarea parametrilor Psi (Ψ) și delta (Δ).

Caracterizarea electrică.

Cunoscând forma analitică a caracteristicilor I-V și măsurând experimental aceste caracteristici, prin fitarea datelor experimentale cu expresiile analitice ale lor, se pot determina o serie de parametri de transport intrinseci și extrinseci ai probei folosind o *tehnică de analiză nedistructivă a defectelor* dintr-un material nou bazată pe măsurători simple de caracteristici I-V, eventual la câteva temperaturi diferite.

Capitolul IV. Efectul fotovoltaic în structuri de celule solare de generația a II-a.

În acest capitol sunt prezentați succint: *parametrii unei celule fotovoltaice de generația a-II-a* și descrierea *Modelului Anderson pentru caracteristica I-V a unei Heterojoncțiuni specifice unei structuri de generația a-II-a*.

Pentru a înțelege apariția unui răspuns fotovoltaic într-un semiconductor, se impune existența unui câmp electric intern capabil să separe cele două tipuri de purtători de neechilibru, electronii și golurile, fotogenerați în urma absorbției fotonilor. Deci acest efect poate fi observat în joncțiuni $p-n$ (homojoncțiuni sau heterojoncțiuni anizotipe sau izotipe), la contactul metal-semiconductor etc. Astfel figura 4.1 pune în evidență: (a) Joncțiunea $p-n$ iluminată; (b) Diagrama benzilor energetice pentru joncțiunea neiluminată; (c) Diagrama benzilor energetice pentru joncțiunea iluminată.

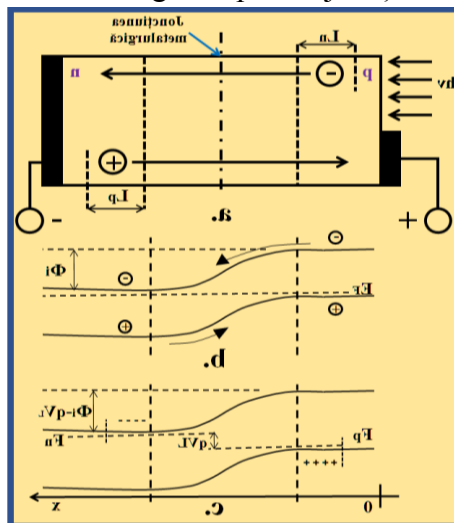


Fig.4.1. (a) Joncțiunea $p-n$ iluminată; (b) Diagrama benzilor energetice pentru joncțiunea neiluminată; (c) Diagrama benzilor energetice pentru joncțiunea iluminată.

Purtătorii minoritari din vecinătatea joncțiunii sau a heterojoncțiunii $p-n$ vor fi preluați de câmpul din regiunea de sarcină spațială a joncțiunii și transferați în regiunile în care ei sunt majoritari. Datorită purtătorilor de sarcină fotogenerați se micșorează bariera internă de potențial ceea ce permite transferul purtătorilor de sarcină minoritari în altă parte a joncțiunii, deci regiunea p se încarcă pozitiv, iar regiunea n negativ.

Starea de neechilibru durează atât timp cât joncțiunea este iluminată și este măsurabilă în funcție de situația conectării într-un circuit extern a joncțiunii $p-n$, printr-o tensiune de aceeași polaritate cu cea directă în condiții de circuit deschis sau printr-un curent de scurtcircuit. În condițiile conectării la bornele joncțiunii $p-n$ a unei rezistențe de sarcină de valoare finită, tensiunea datorată fotogenerării purtătorilor ajunge la o valoare V (figura 4.1,c), iar fotocurentul prin această rezistență de sarcină va fi mai mic decât curentul de scurtcircuit datorat curentului de injecție generat de trecerea purtătorilor de sarcină în sens invers.

Schema echivalentă

Influențele parazite care afectează funcționarea celulelor solare sunt:

- ✓ rezistența serie datorită regiunilor neutre p și n , precum și a contactelor, care duc la diferențe între tensiunea la bornele unei celule solare și tensiunea care cade pe joncțiunea $p-n$;
- ✓ rezistența șunt a joncțiunii $p-n$ care influențează curentul de scurgere (curentul de întuneric).

Schema echivalentă cel mai des folosită pentru celulele solare este prezentată în figura 4.2, unde R_s , R_{sh} și R_L sunt rezistențele serie, șunt și de sarcină, iar I_L este un generator de curent care reprezintă curentul datorat purtătorilor fotogenerați.

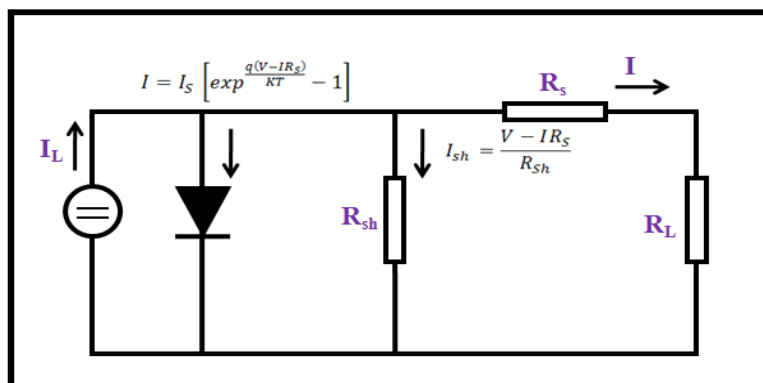


Fig.4.2. Schema echivalentă a unei celule solare.

În circuitul prezentat în fig.4.2, aplicând legea lui Kirchhoff, se obține caracteristica curent-tensiune a unei celule solare dată de relația:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{q(V-IR_s)}{\gamma kT}\right) - 1 \right] + \frac{V-IR_s}{R_{sh}} - I_L \text{ în care } \gamma \text{ este factorul de idealitate.}$$

Curentul de scurtcircuit al unei celule solare este de același ordin de mărime cu I_L dacă R_{sh} este foarte mare, situație valabilă în majoritatea cazurilor de interes practic, adică pentru $R_{sh} \rightarrow \infty$ și $V = 0$ se obține:

$$J_{SC} = \frac{I_L}{1 + \frac{R_s}{R_{sh}}} = I_L \quad (4.1.1);$$

Relația $\ln\left(\frac{I+I_L}{I_s} + 1\right) = \frac{q}{kT}(V - IR_s)$ reprezintă caracteristica $I-V$ a unei celule solare care include și rezistența serie. Observăm din această relație că pentru o celulă solară performantă este necesar ca R_s să fie cât mai mică posibil.

Eficiența de conversie a celulelor solare reprezintă partea din puterea radiantă incidentă care este transformată în energie electrică și este dată de relația:

$$\eta_e = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{FF J_{SC} V_{CD}}{P_{in}} \quad (4.1.2);$$

unde P_m este puterea maximă debitată de celula solară, iar I_m și V_m sunt valorile curentului și tensiunii corespunzătoare puterii maxime. P_{in} este puterea radiației solare incidentă pe celula solară. FF este denumit factor de umplere și ne indică cât din suprafața mărginită de caracteristica $I-V$ reprezintă aria de putere maximă (fig.4.3.) și este dat de:

$$FF = \frac{I_m V_m}{J_{SC} V_{CD}} \quad (4.1.3);$$

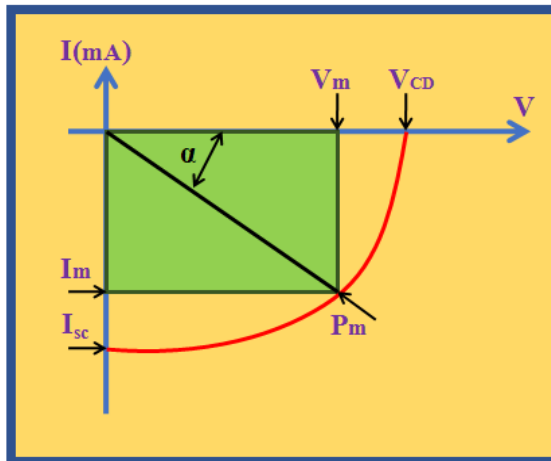


Fig.4.3. Caracteristica curent-tensiune și aria care indică puterea maximă pe care o poate furniza o celulă solară.

Calcululele de eficiență a conversiei indică valori teoretice cuprinse între 22–23%, iar practic se obține în jur de 2/3 din aceste valori datorită unor fenomene fizice concurente celor de fotogenerare care fac să se piardă o mare parte din fluxul incident de fotoni (prin reflexie) sau să se piardă o mare parte din purtătorii fotogenerați (prin recombinare etc.).

Capitolul V. Rezultate experimentale și discuții

Performanțele celulelor fotovoltaice depind de proprietățile structurale, morfologice, optice și electrice ale straturilor componente și de arhitectura structurii. Oricare ar fi configurația structurii „superstrat” sau „substrat” unul dintre electrozi trebuie să fie transparent și conductor pentru a asigura o transmisie ridicată a fotonilor incidenti către absorbantul de bază și în același timp să aibă o conductivitate cât mai ridicată pentru asigurarea unei ohmicități cât mai bune a interfeței electrod transparent/strat fereastră a structurii și implicit asigurarea unei rezistențe serie cât mai mică a structurii. Pe de altă parte, așa cum precizăm mai sus, proprietățile stratului fereastră și a absorbantului de bază trebuie să fie foarte bine cunoscute pentru a obține un răspuns fotovoltaic cât mai bun. Având în vedere aceste observații, prezentarea rezultatelor originale obținute în această teză prin contribuția directă a autorului va fi făcută în această ordine: rezultate obținute de autor din studiile dedicate preparării și caracterizării mai întâi a unor filme subțiri folosite ca conductor transparent TCO („Transparent and Conductive Oxide”); apoi a filmelor folosite ca strat fereastră și în final filmele folosite ca potențial absorbant într-o celulă fotovoltaică. Lucrarea se încheie cu prezentarea unui studiu centrat pe fabricația prin PLD a unor filme de Al_2O_3 care pot fi folosite ca strat protector al structurii și, în acest scop, proprietățile lor mecanice au fost studiate cu ajutorul nanoindentărilor. Este de menționat faptul că, având în vedere folosirea celulelor solare de generația a II-a în spațiul cosmic, s-a urmărit în mod special fabricarea de filme policristaline și amorfă. A fost dovedit faptul că structurile bazate pe materiale cristaline își pierd foarte rapid funcționalitatea când sunt expuse la radiația intensă din spațiul cosmic datorită

amorfizării. Dezvoltarea de structuri pe bază de materiale amorfe și policristaline ar rezolva această problemă. Materialele dezvoltate de-a lungul pregătirii doctorale, din care o parte sunt prezentate în această lucrare, s-au dovedit a fi promițătoare și pot fi folosite pentru fabricația, în viitorul apropiat, pentru celule solare cu aplicații spațiale. Aceste materiale, și rezultatele aferente studiului lor detaliat, s-au obținut în laboratoarele Centrului de Cercetare/Dezvoltare pentru Materiale și Dispozitive Electronice și Optoelectronice (MDEO) al Facultății de Fizică a Universității din București coordonat de Conducătorul științific al tezei mele Dl. Prof. univ. Dr. Emerit Ștefan ANTOHE. Rezultatele acestor studii au fost publicate în reviste științifice cu factor de impact ridicat la care autorul tezei a participat direct în calitate de coautor sau autor principal.

5.1 Proprietățile fizice ale straturilor subțiri de oxid de zinc dopat cu indiu depuse prin pulverizare magnetron în regim de radio-frecvență (RF-magnetron sputtering).

Procedeeul Experimental

Filmele subțiri de oxid de zinc (ZnO) dopate cu indiu (IZO) au fost depuse pe sticlă optică, prin pulverizare catodică magnetron în regim de radio-frecvență (RF-magnetron sputtering). Toți parametrii de depunere sunt prezentați în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Parametrii de fabricație a filmelor subțiri IZO, obținute prin RF-magnetron sputtering.

Probe	Puterea de Pulverizare(W)	Presiunea de Lucru (Pa)	Timpul de Depunere (min)	Diametrul Țintei (inch)
IZO1	40	0.53	30	1
IZO2	60	0.53	30	1
IZO3	80	0.53	30	1
IZO4	100	0.53	30	1

Rezultate și discuții.

Câteva exemple de difractograme GIXRD ale filmelor subțiri IZO fabricate sunt prezentate în figura 5.1, iar profilul înregistrat al vârfului (222) obținut în geometria Bragg-Brentano theta-theta pentru probele IZO1, IZO2, IZO3 și IZO4 este vizibil în figură.

După cum se poate observa cu ușurință, filmele IZO crescute sunt aproape amorfe, în ciuda faptului că grosimea crește. Deoarece substratul nu a fost încălzit intenționat, structura cristalină a probelor este foarte slabă. Parametrii structurali ai probelor au fost calculați și sunt prezentați în tabelul 5.2, valorile obținute fiind foarte apropiate.

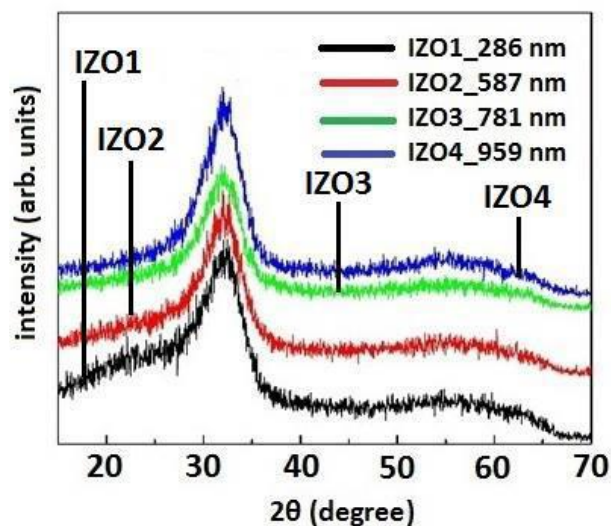


Figura 5.1. Modelele GIXRD ale filmelor IZO fabricate prin pulverizare de tip magnetron în regim de radio frecvență.

Tabelul 5.2. Parametrii structurali ai filmelor IZO preparate, evaluați din profilurile înregistrate ale picurilor (222) din geometria Theta-theta Bragg-Bretano.

Probă	$Def(222)$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$	a (Å)
IZO1	2.3	$4.36 \cdot 10^{-2}$	9.65
IZO2	2.36	$4.26 \cdot 10^{-2}$	9.70
IZO3	2.5	$4.02 \cdot 10^{-2}$	9.71
IZO4	2.25	$4.05 \cdot 10^{-2}$	9.67

Morfologia suprafeței probelor de IZO preparate și investigate cu ajutorul Microscopului de Forță Atomică (AFM) este prezentată în Figura 5.2.

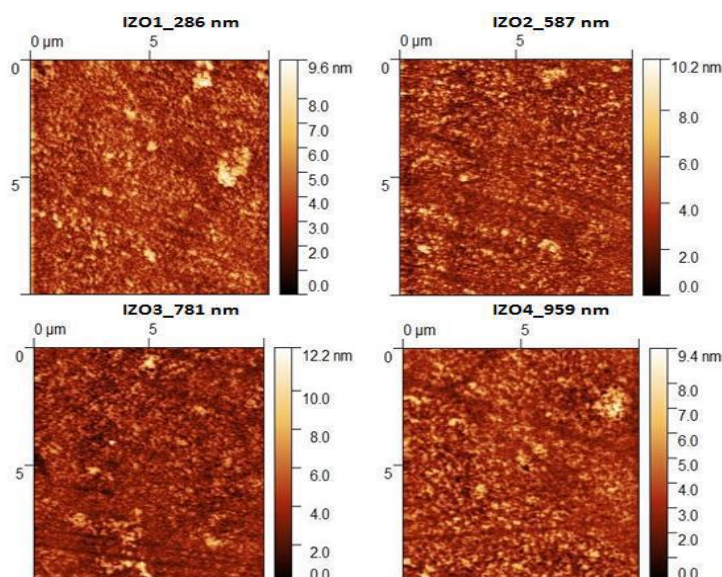


Figura 5.2. Analiza AFM a filmelor IZO, obținute în modul non contact Pentru toate probele, zona scanată a fost de $10 \times 10 \mu m$.

De asemenea, parametrii Skewness (Skew) și Kurtosis (Kurt) au fost determinați și au fost rezumați în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Calculul parametrilor specifici topografiei (rădăcină medie pătrată, asimetria și aplatizarea) pentru filmele fabricate de IZO prin RF-magnetron sputtering.

Grosimea eșantioanelor este, de asemenea, menționată.

Probă	RMS (nm)	Skewness	Kurtosis	Grosime(nm)
IZO1	1.12	0.87	1.32	286
IZO2	1.19	0.90	1.95	587
IZO3	1.08	0.89	1.62	781
IZO4	1.02	0.77	1.03	959

Pentru filmele IZO crescute, în ciuda variației puterii de lucru, nu se observă modificări semnificative ale RMS. Mai mult, deoarece valorile parametrului Skewness sunt mai mari decât 0, suprafața eșantioanelor este dominată de vârfuri, în timp ce valorile mai mici decât 3 ale parametrului Kurtosis indică faptul că nu sunt prezente vârfuri extreme sau văi. Imagini SEM în secțiune ale filmelor subțiri de IZO fabricate sunt prezentate în fig.5.3.

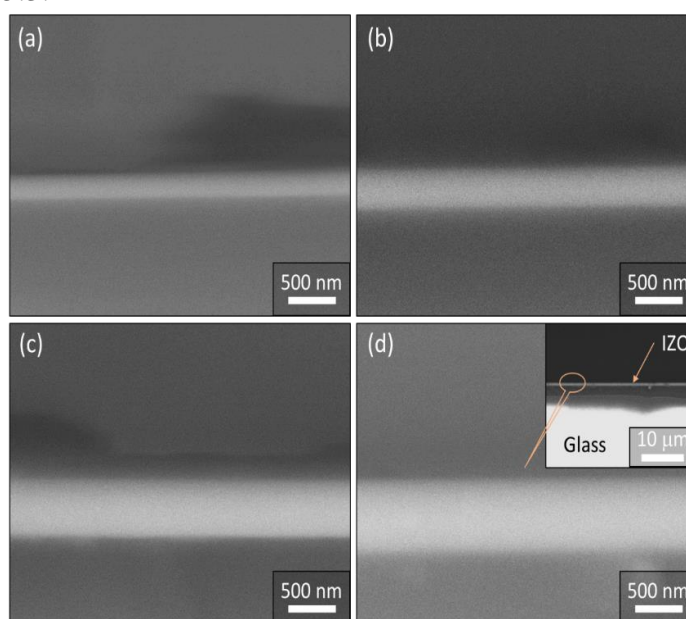


Figura 5.3. Imagini SEM în secțiune transversală a substraturilor de sticlă acoperite cu filme IZO.

Spectrele EDX indică prezența elementelor de siliciu (Si), oxigen (O), indiu (In) și zinc (Zn), cu concentrație de impurități neglijate. De remarcat, excluzând contribuția suportului de sticlă (SiO_2), tabelul de analiză elementală pune în evidență valorile calculate pentru componentele elementale, acestea sunt obținute în raporturile atomice preconizate pentru ZnO și In_2O_3 .

Spectrele de transmisie optică UV-Vis ale filmelor IZO analizate mai sus sunt prezentate în figura 5.4.

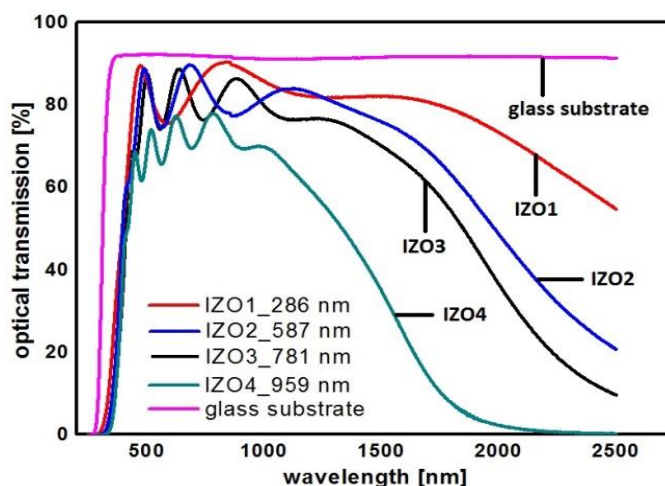


Figura 5.4. Spectre de transmisie UV-Vis ale probelor de IZO.

În funcție de grosimea lor, filmele IZO au o transmisie optică relativ ridicată, mai mare de 60% în domeniul vizibil. Valorile calculate E_g prin spectroscopie optică sunt raportate în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Valorile calculate E_g ale straturilor fabricate de IZO prin măsurători de transmisie optică.

Probă	Grosime (nm)	Banda interzisă (eV)
IZO1	286	3.48
IZO2	587	3.47
IZO3	781	3.46
IZO4	959	3.44

Valorile obținute pentru E_g sunt mai mici decât cele raportate în literatură, de ex. 3,75-3,79 eV pentru IZO, iar noi admitem că diferențele dintre eșantioanele preparate sunt doar orientative. Cu toate acestea, se poate observa o scădere a valorilor obținute pentru lărgimea benzii interzise optice odată cu creșterea grosimii. Acest comportament a fost remarcat și pentru unii compuși $A_{II}B_{VI}$ și este asociat fie cu reducerea stresului din filme, fie cu mărirea dimensiunii grăunțelor în acord cu un proces de confinare cuantică. Pentru eșantioanele noastre, corelând cu rezultatele GIXRD, am ajuns la concluzia că ambele ipoteze pot fi valide.

Concluzii parțiale pentru studiul filmelor IZO.

- Oxizii metalici pe bază de ZnO, au fost crescuți prin RF-magnetron sputtering pe substraturi optice de sticlă la diferite valori (40W, 60W, 80W și 100W) ale puterii RF aplicată, ceilalți parametri rămânând constanți. De asemenea, nu au fost efectuate tratamente termice în timpul sau după prepararea eșantioanelor. Analiza GIXRD a indicat faza amorfă pentru probele de IZO. Imaginile AFM realizate în modul contact intermitent au evidențiat o suprafață relativ netedă și uniformă pentru toate eșantioanele pregătite, cu valori medii ale rugozității de 1,10 nm pentru filmele IZO. Analiza EDX a demonstrat că atomii de indiu au fost încorporați în matricea ZnO, iar concentrația impurităților este neglijată.

Spectrele de transmisie obținute în intervalul 300 - 2500 nm au dovedit că aceste tipuri de materiale sunt potrivite pentru aplicații optoelectronice datorită transparenței ridicate a acestora în domeniile spectrale vizibile și în infraroșu apropiat, de peste 60% în cazul filmelor de IZO.

O parte din rezultatele prezentate aici au constituit subiectul lucrării : [Physical properties of indium zinc oxide and aluminium zinc oxide thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering](#) By: [Vasile Nicoleta](#); [Iftimie Sorina](#); [Acseente Tomy](#); [Locovei C](#); [Calugar AI](#); [Radu A](#); [Ion L](#); [Antohe VA](#); [Manica D](#); [Toma O](#); [Dinescu G](#); [Antohe S](#); Materials Research Express Volume: 6 Issue: 12 Article Number: 126447 DOI: 10.1088/2053-1591/ab688d Published: DEC 2019

5.2 Caracterizarea straturilor subțiri de ZnS și ZnSe obținute prin RF-Sputtering, utilizate pentru structurile fotovoltaice ZnS / ZnSe / CdTe cu dublă heterojuncțiune.

Utilizarea ZnSe ca material de înlocuire pentru straturile clasice de fereastră de tip CdS-n în prepararea celulelor solare pe baza de p-CdTe, apare frecvent în ultima decadă în efortul susținut de a diminua cantitatea de Cd folosită în prepararea acestui tip de celule, ZnSe fiind o alternativă mai puțin toxică decât CdSe sau CdS. S-au realizat deja celule fotovoltaice bazate pe heterojuncțiunea n-ZnSe/p-CdTe cu eficiențe de conversie de 11%.

ZnS de asemenea are proprietăți fotoelectrice și luminescente, potrivite utilizării ca strat de fereastră în industria de celule fotovoltaice pe bază de straturi subțiri. În studiile întreprinse de noi, ambele tipuri de straturi ZnX (X = S, Se) au fost depuse prin pulverizare catodică în regim de radio-frecvență (RF-MS) datorită controlului excelent al uniformității stratului obținut prin această metodă de depunere. În acest studiu, după prepararea și caracterizarea structurală, morfologică și optică a filmelor subțiri ZnS, ZnSe și CdTe, am încercat realizarea unei structuri de celulă solară triplu strat și dat fiind interesul de folosire a acestui tip de structuri în aplicațiile spațiale am testat influența radiațiilor ionizante asupra performanței celulelor iradiind probele realizate cu protoni de energii înalte având în vedere că protonii reprezintă peste 85% din fondul radiațiilor cosmice în care operează celulele solare în aplicațiile spațiale.

Acest studiu complex a presupus prepararea și caracterizarea filmelor subțiri policristaline de ZnX (X=S, Se) preparate prin RF- magnetron sputtering, și a celor de CdTe depuse prin evaporare termică în vid.

Prepararea filmelor subțiri de ZnS, ZnSe și CdTe și a structurilor triplu strat în configurație superstrat.

Filmele subțiri de ZnS și ZnSe au fost depuse prin pulverizare catodică RF-MS , cu frecvența generatorului RF fixată la 13,56 MHz. Camera de depunere a fost mai întâi evacuată la 10^{-3} Pa, iar în timpul depunerii s-a introdus argon în instalație realizându-se o

presiune de lucru de 0,86 Pa. Pentru caracterizările structurale, morfologice și optice, filmele ZnS și ZnSe au fost pulverizate pe substrat de sticlă optică (Corning). Distanța țintă-substrat a fost de 8 cm, puterea RF 90 W și temperatura substratului 220 ° C.

Prima etapă în producerea de heterojoncțiuni duble cu ZnS / ZnSe / CdTe în configurație superstrat a fost aceea de a depune filme ZnS (în aceleași condiții ca cele indicate mai sus) pe sticlă optică acoperită cu 30 nm ITO (oxid de indiu și staniu), cu rezistența specifică de 12 Ω/pătrat cumpărate de la Sigma-Aldrich. Peste filmul de ZnS au fost depuse straturi subțiri de ZnSe, realizând astfel un dublu strat care să fie folosit ca strat fereastră pentru celulele cu baza formată din filmul de CdTe.

Depunerea straturilor CdTe s-a realizat prin Evaporare Termică în Vid (TVE) atât pe substraturile din sticlă optică (pentru investigațiile filmelor), cât și pe structurile precedente din sticlă / ITO / ZnS / ZnSe. Straturile CdTe, cu grosimea de 2,5 μm – 6 μm, au fost depuse prin sublimarea pulberii de telurură de cadmiu (puritate 99,99% de la Aldrich) la temperatura de 750 ° C, în vid înalt 10⁻² Pa, păstrat în cameră. Substraturile s-au menținut la o temperatură constantă de 270 ° C în timpul evaporărilor. După depunerea straturilor CdTe, structurile au fost supuse unor tratamente termice "in-situ" constând în încălzirea probelor la 300 ° C timp de 10 minute. Scopul acestei proceduri post-depunere este de a îmbunătăți calitatea structurală și chimică a filmelor.

Celulele fotovoltaice au fost finalizate prin depunerea contactelor de spate (un strat de cupru de 50 nm urmat de un strat de aur de 90 nm) folosind de asemenea metoda TVE într-o instalație dedicată numai depunerii de metale. După depunerea electrozilor din spate Cu: Au, celulele obținute au fost supuse unui tratament termic în vid la 200 ° C timp de 10 min.

Rezultate și discuții

Proprietățile structurale ale filmelor subțiri ZnS, ZnSe și CdTe obținute au fost investigate prin difracția de raze X cu incidență razantă (GIXRD).

Spectrele GIXRD prezentate în Fig. 5.5 au fost înregistrate pentru filmele subțiri ZnS și ZnSe depuse pe sticlă optică. În figura 5.6 este prezentat spectrul GIXRD pentru o structură multistrat ITO / ZnS / ZnSe.

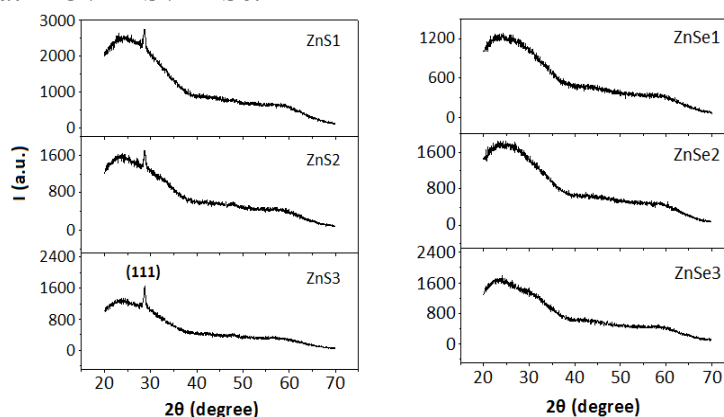


Fig.5.5. Spectrele de difracție GIXRD înregistrate pentru filmele subțiri ZnS (stânga) și ZnSe (dreapta) depuse pe sticlă optică.

Filmele subțiri ZnS depuse pe sticlă optică sunt nanostructurate, cu picuri bine definite (111). În ceea ce privește filmele subțiri ZnSe, ele nu prezintă o organizare structurală înaltă, filmele ZnSe sunt aproape amorse.

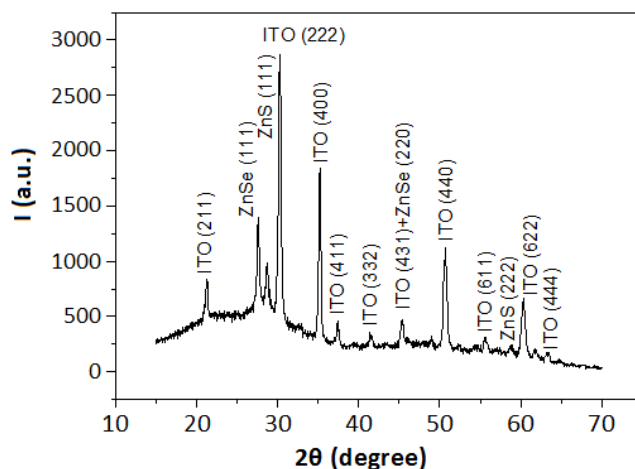


Fig.5.6. Spectrul de difracție GIXRD pentru structura multistrat ITO / ZnS / ZnSe.

În cazul fabricării structurilor multistrat (așa cum se poate vedea în fig.5.6), toate componentele prezintă o organizare structurală, ca o consecință a nucleației inițiale pe substrate, cu o structură policristalină definită. Parametrii structurii cristaline determinate experimental pentru filmele subțiri ZnS sunt colectate în tabelul 5.5. În plus față de solicitările mecanice microscopice, există tensiuni la nivel macroscopic caracterizate prin abaterea medie $\Delta a / a_0$ ($a_0 = 5,417 \text{ \AA}$ este constanta structurii ideale ZnS cubice). După cum se poate observa din tabelul 5.5, stresul mecanic (atât la nivel microscopic, cât și la nivel macroscopic) este relativ mic în toate filmele. Se observă că, după iradierea probei ZnS3 cu protoni, dimensiunea cristalitelor a scăzut, în timp ce stresul mecanic a crescut (microscopic și macroscopic). Aceste rezultate sunt consecința defectelor induse în interiorul structurii cristaline a filmelor ZnS de către protonii de energie înaltă, având ca rezultat creșterea gradului de perturbație structurală.

Tabelul 5.5. Parametrii structurali ai filmelor subțiri ZnS depuse.

Probă	$2\theta_0$ (°)	a (Å)	D_{ef} (nm)	$\langle e^2 \rangle^{1/2}$	$ \Delta a/a_0 $
ZnS1/glass	28.54	5.413	11.9	9.1×10^{-3}	7.38×10^{-4}
ZnS2/glass	28.68	5.387	17.0	6.3×10^{-3}	5.54×10^{-3}
ZnS3/glass	28.66	5.390	15.1	7.1×10^{-3}	4.98×10^{-3}
ZnS3/glass*	28.70	5.383	13.2	8.1×10^{-3}	6.28×10^{-3}

Au fost investigate și proprietățile structurale ale filmelor subțiri CdTe depuse pe substraturi din sticlă optică utilizând evaporarea termică în vid. Spectrul XRD pentru filmele subțiri CdTe este prezentat în Fig. 5.8a (spectrul a fost obținut în geometria Bragg-Brentano theta-theta).

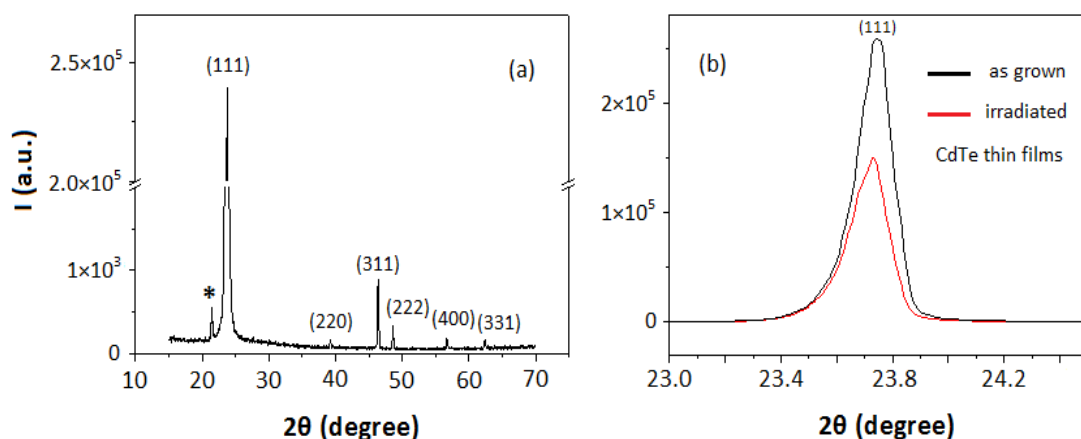


Fig.5.7. (a) spectrul XRD înregistrat în geometria Bragg-Brentano theta-theta pentru un strat de CdTe depus pe sticlă optică (filmul CdTe are o grosime de 6,4 μm); (b) structura picului de difracție (111) corespunzător filmului CdTe (6,4 μm) depus pe sticlă optică.

Picurile de difracție marcate cu * din Fig. 5.7a sunt duplicate ale vârfurilor de difracție vecine intense care sunt asociate cu radiația reziduală Cu $K\beta$. Filmele CdTe sunt policristaline și prezintă o textură pronunțată pe direcția (111). Structura detaliată corespunzătoare picului de difracție (111) pentru filmul CdTe depus pe sticlă, înregistrată înainte și după iradierea cu protoni de energie de 3 MeV și la o fluență de 10^{13} cm^{-2} , este prezentată în Fig.5.7b. Ca și în cazul filmelor ZnS, iradierea cu protoni duce la creșterea perturbării structurii rețelei cristaline, reflectată în reducerea semnificativă a înălțimii vârfurilor și creșterea lățimii sale integrale. Rezultatele cantitative obținute prin fitare analitică utilizând profilele Voigt (prezentate în Fig.5.8) sunt colectate în Tabelul 5.6.

Tabelul 5.6. Parametri structurali ai filmelor CdTe.

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

Cea mai bună potrivire a fost obținută prin deconvoluție cu două profile Voigt, sugerând o distribuție bi-modală a dimensiunilor granulelor cristaline.

Grosimile filmelor ZnS și ZnSe și informațiile despre rugozitatea suprafeței au fost obținute prin XRR, în timp ce datele experimentale au fost interpretate folosind un formalism de tip Parratt. Mărimea grosimii straturilor subțiri ZnS și ZnSe este indicată în Tabelul 5.7.

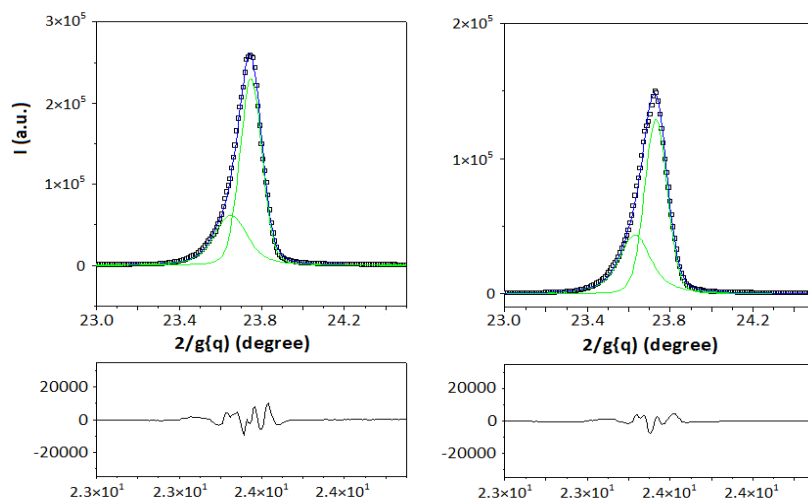


Fig.5.8. Deconvoluția vârfului de difracție (111) corespunzător filmului CdTe (grosime 6,4 μm) depus pe sticlă optică.

Tabelul 5.7. Parametrii morfologici (grosimea și rugozitatea suprafeței) obținute din XRR, pentru filmele subțiri ZnS și ZnSe.

Probă	Grosime (nm)	Rugozitatea suprafeței (nm)
ZnS1/ sticlă optică	58	2.2
ZnS2/ sticlă optică	76	2.4
ZnS3/ sticlă optică	92	2.4
ZnSe1/ sticlă optică	46	1.8
ZnSe2/ sticlă optică	71	1.7
ZnSe3/ sticlă optică	163	2.1

Investigațiile morfologice ale suprafețelor filmelor subțiri pentru ZnS, ZnSe și CdTe au fost realizate prin microscopie electronică de scanare (SEM). Fig.5.9 prezintă imagini SEM pentru unele suprafețe de film selectate ZnS, ZnSe și CdTe la diferite mărimi.

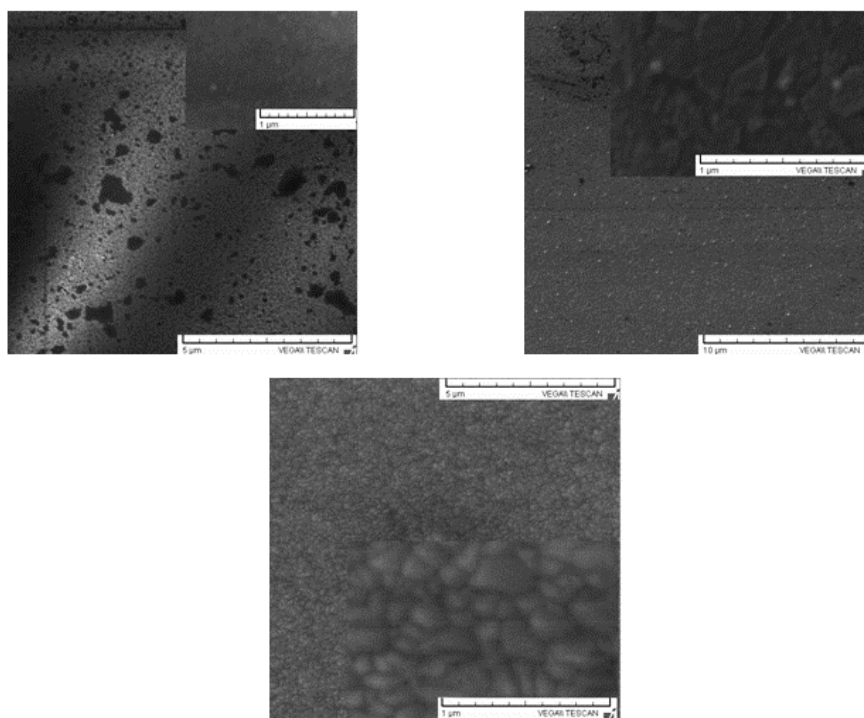


Fig.5.9. Imaginile SEM ale suprafețelor corespunzătoare eșantioanelor ZnS1 / sticlă (stânga), ZnSe3 / sticlă (dreapta), respectiv CdTe / sticlă (6,4 μm) (centru)
 Proprietățile optice ale filmelor subțiri ZnX (X = S, Se) depuse pe substraturi din sticlă optică au fost investigate prin spectroscopie de transmisie optică și absorbție. Fig.5.10 prezintă spectrele de absorbție înregistrate pentru filmele ZnSe, ZnS și CdTe.

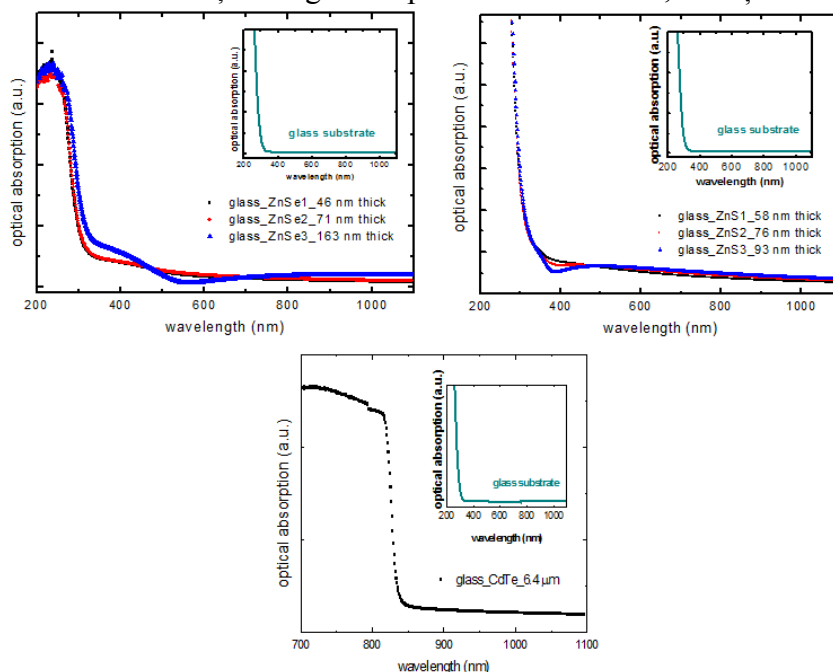


Fig.5.10. Spectrele optice de absorbție ale filmului subțire ZnSe (stânga), filmului subțire ZnS (dreapta), respectiv filmelor CdTe (centru) depuse pe sticlă.

Valorile E_g prin fitarea datelor experimentale sunt colectate în Tabelul 5.8. Pentru simpla comparație cu faza cristalină valorile gapului optic pentru cristal sunt: 2,76 eV pentru ZnSe, 3,66 eV pentru ZnS și , 1,44 eV pentru CdTe.

Tabelul 5.8. Largimea benzii interzise optice pentru filmele subțiri ZnX / sticlă (X = S, Se) și pentru filmul CdTe / sticlă.

Structură	E_g (eV)
ZnSe1/sticlă optică	2.31
ZnSe2/sticlă optică	2.33
ZnSe3/sticlă optică	2.38
ZnS1/ sticlă optică	3.10
ZnS2/sticlă optică	3.36
ZnS3/sticlă optică	3.55
CdTe/sticlă optică	1.49

Pentru a înțelege efectele iradierii cu protoni asupra răspunsului fotovoltaic al structurilor multistrat pregătite, a fost efectuat un studiu optic. Rezultatele obținute pentru modificarea benzii interzise optice indusă de iradierea cu protoni este arătată în Fig. 5.11.

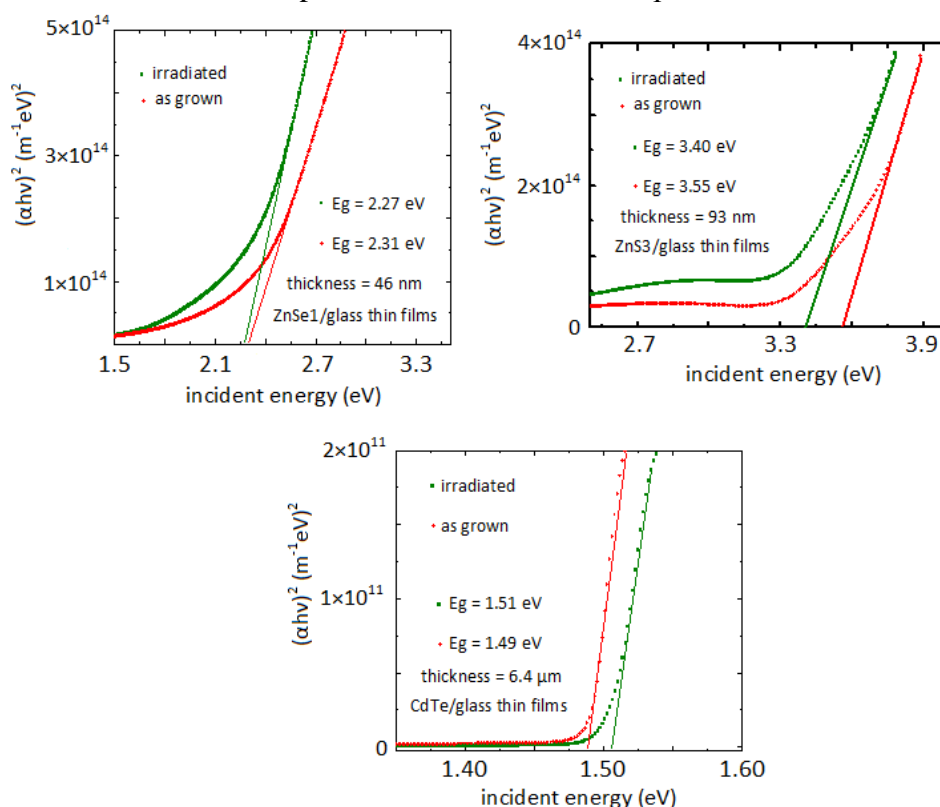


Fig.5.11. Variația lărgimii benzii interzise optice pentru filmele subțiri: ZnSe1 / sticlă (stânga), filme subțiri ZnS3 / sticlă (dreapta) și CdTe / sticlă ($6,4 \mu\text{m}$) (centru) induse prin iradiere cu protoni (Energie 3 MeV și fluența de 10^{13}cm^{-2}).

Se remarcă rezistența filmului de CdTe la iradiere cu protoni, variația benzii interzise optice fiind cea mai mică în comparație cu valorile obținute pentru filmele de ZnS și ZnSe.

În fig.5.12 sunt prezentate caracteristicile spectrale ale structurii triplu strat ITO/ZnS/ZnSe/ CdTe/Cu: Au cu dublă heterojuncție, înainte și după iradierea cu protoni.

Deoarece concentrația centrelor de recombinare este direct legată de timpul de viață a purtătorilor de sarcină fotogenerați, este limpede că EQE va fi puternic influențată de iradierea cu protoni accelerați care induc creșterea numărului de defecte și implicit creșterea proceselor de recombinare în regiunile neutre dar mai ales la interfețele prezente în structura unde numărul de defecte este și mai mare datorită defectelor induse de nepotrivirile de rețea (lattice miss-match). În plus, trebuie reținut că în cazul structurilor neiradiate EQE atinge valoarea maximă de 35% la 440 nm în timp ce după iradierea aceasta se reduce la 30%.

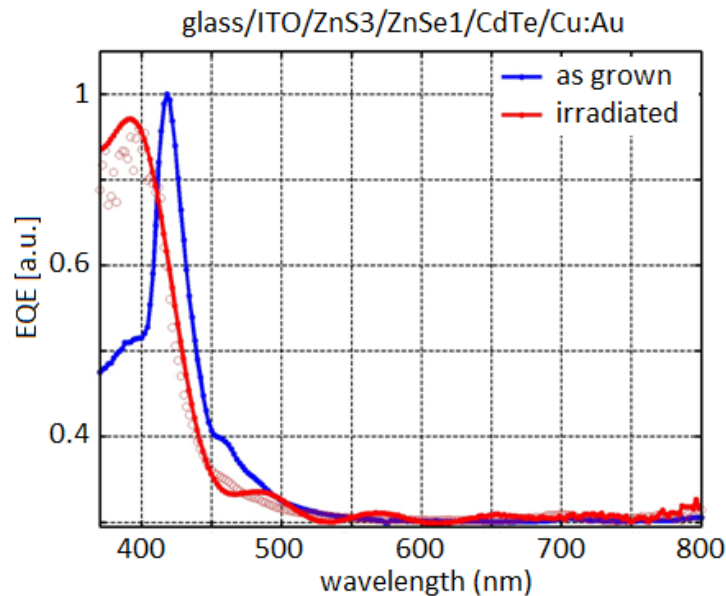


Fig.5.12. Spectrul de acțiune EQE pentru Structura sticlă / ITO / ZnS / ZnSe / CdTe / Cu: Au, înainte și după iradierea cu protoni (energie de 3 MeV, fluență de 10^{13} cm^{-2}).

Concluzii parțiale pentru studiul filmelor ZnS, ZnSe, CdTe.

-Caracterizările XRD au demonstrat că filmele subțiri ZnX (X = S, Se) sunt policristaline cu structura de blendă de zinc, filmele fiind foarte texturate. A fost observată o tendință ușoară de creștere a dimensiunilor cristalitelor cu creșterea grosimii filmului.

-Iradiera cu protoni produce la alterarea structurii policristaline inducând o creștere a stresului mecanic în structură și o scădere a lărgimii zonelor de coerență.

-Studiile morfologice au arătat că filmele investigate prezintă suprafețe netede și uniforme.

-Valorile mediei lărgimii benzii interzise optice cresc odată cu creșterea grosimii filmelor și au o ușoară scădere după iradiere.

-Spectrele de acțiune au fost deplasate spre lungimi de undă mici (Vis și UV) și sunt puternic afectate de iradierea cu protoni datorită inducerii de defecte microscopice de tip Schottky și Frankel. Rezultatele obținute în acest studiu au fost prezentate la diferite manifestări științifice în domeniu și o parte au fost publicate în lucrarea: *Physical properties of rf-sputtered ZnS and ZnSe thin films used for double-heterojunction ZnS/ZnSe/CdTe photovoltaic structures*, Toma O; Ion L; Iftimie S; Antohe VA; Radu A; Raduță AM; Manica D; Antohe S, *APPLIED SURFACE SCIENCE*478, Page 831-839, DOI10.1016/j.apsusc.2019.02.032.

5.3 Efectul grosimii asupra proprietăților fizice ale filmelor subțiri ZnTe, depuse prin pulverizarea magnetron în regim de radiofrecvență (Rf-magnetron sputtering).

În studiile prezentate anterior ne-am ocupat de prepararea și caracterizarea unor filme subțiri din compușii A_{II}-B_{VI} care să nu conțină Cd. În continuare, ne-am propus să testăm proprietățile filmelor subțiri de ZnTe, pentru a vedea dacă ele (având conducție de tip *p*), ar putea fi folosite ca absorbant într-o structură de celulă fotovoltaică complet lipsită de Cd. S-au preparat filme subțiri de ZnTe prin aceeași tehnică de pulverizare RF-MS, variind timpul de depunere în scopul modificării controlate a ratei de depunere și implicit a grosimii filmului. Studiile întreprinse aici s-au axat pe evoluția structurii și morfologiei suprafeței și pe corelația parametrilor caracteristici de suprafață cu proprietățile optice ale materialului și modul în care acestea se schimbă în funcție de parametrii de depunere.

Procedeu experimental.

Filmele subțiri ZnTe au fost depuse pe substraturi de sticlă optică BK7. Pentru toate probele fabricate, timpul de depunere a fost variat: 5, 10, 15 și 20 min, parametrii de depunere utilizați sunt rezumați în tabelul 5.9.

Tabelul 5.9. Parametrii de depunere

Probă nr.	Putere (W)	Temperatura substratului Ts (°C)	Presiunea de depunere P (mbar)	Distanța țintă-substrat d _{s-t} (cm)	Timpul de depunere T (min)
ZnTe1	100	250	8,6*10 ⁻³	10	5
ZnTe2	100	250	8,6*10 ⁻³	10	10
ZnTe3	100	250	8,6*10 ⁻³	10	15
ZnTe4	100	250	8,6*10 ⁻³	10	20

Rezultate și discuții.

Analiza SEM - evaluarea grosimii filmelor obținute.

Folosind opțiunile de analiză SEM, se estimează grosimea locală a straturilor ZnTe preparate prin pulverizarea de tip magnetron în regim de radio-frecvență. Pentru a evalua grosimile filmelor, a fost calculată o valoare medie, utilizând valorile locale măsurate așa

cum se arată în figura 5.13 , în diferite zone de-a lungul substratului. Valorile medii pentru grosime au variat în intervalul 75 nm – 461 nm.

Se poate observa că rata de depunere crește ușor, pentru proba de 5 min rata este de (15 nm/minut); pentru proba de 10 minute rata este (15,4nm/min); pentru proba de 15 minute rata este (16,3nm / min) și devine (23nm/min) pentru cel mai gros film.

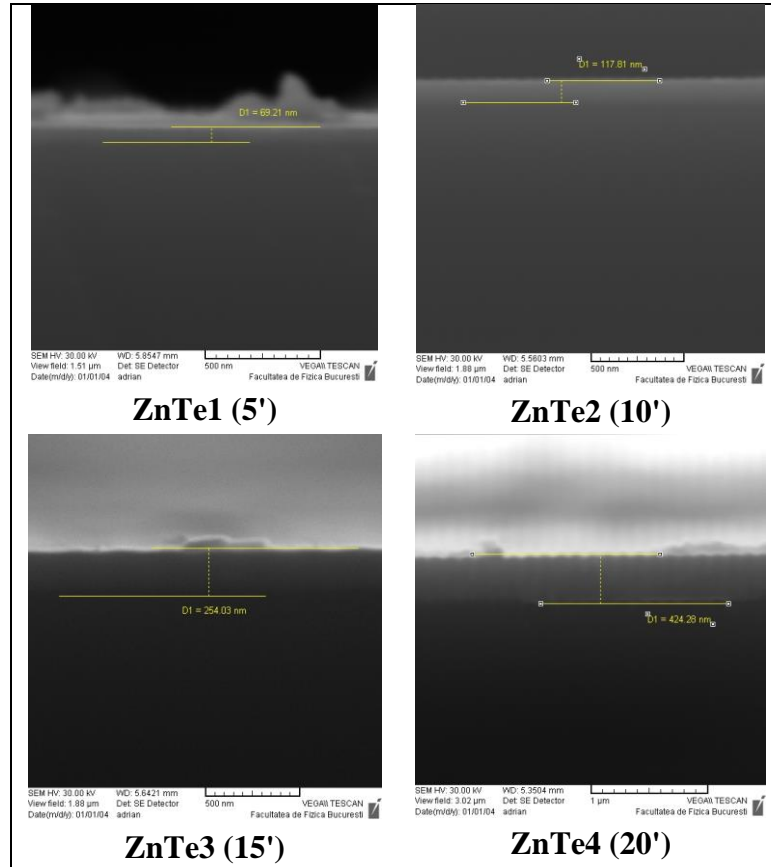


Figura 5.13. Imagini SEM ale secțiunilor transversale ale filmelor subțiri de ZnTe și exemple de estimare locală a grosimii.

Caracterizare structurală, difracție de raze X.

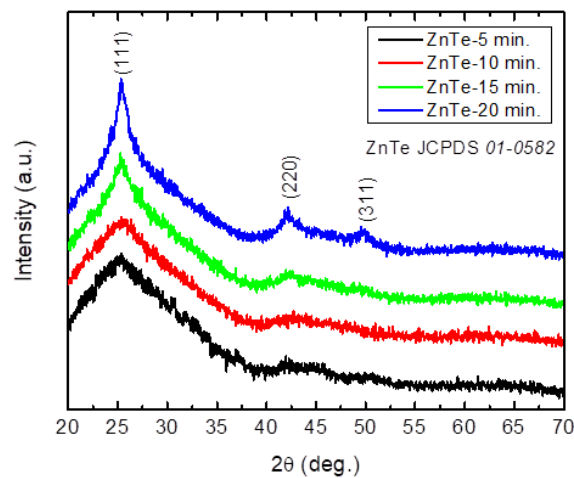


Figura 5.14. Difracția de raze-X ale filmelor ZnTe cu grosime diferită.

În figura 5.14 sunt prezentate spectrele de difracție a razelor-X pentru probele de ZnTe. Picurile de difracție situate la 25.24°, 42.34° și 49.59° pot fi atribuite reflexiilor pe planele cristaline(111), (220) și (311) ale fazei cubice ZnTe conform bazei de date JCPDS cu cardul nr. 01-0582. Se observă că straturile subțiri sunt amorfe și texturarea apare abia la timpi de depunere mai lungi adică la grosimi mai mari ale filmelor subțiri (15 min și 20 min).

Caracterizarea morfologică, AFM.

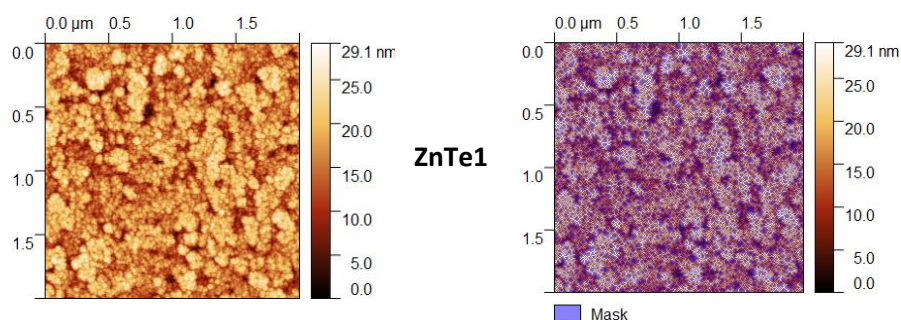


Figura 5.15. Caracterizarea AFM a filmului subțire ZnTe1.

Caracterizarea AFM a filmelor subțiri ZnTe de diferite grosimi arată că toate filmele au o structură granulară care evoluează pe măsură ce grosimea crește. După cum se poate observa din imaginea bidimensională (2D) 2x2μm prezentate în figura 5.15. Folosind software-ul Gwyddion, s-a efectuat segmentarea manuală a suprafeței pentru a evalua dimensiunile parametrilor de grăunț mediu. În figură, regiunile violete reprezintă mascarea umbrelor ale regiunilor de film mai adânci în care segmentarea granulelor nu a putut fi realizată în mod clar. Marginile granulelor atribuite prin segmentare sunt afișate în culoare roșie. Segmentarea a fost efectuată pentru a identifica cel mai mare număr de grăunțe de dimensiuni similare prezente pe imaginea de scanare a suprafeței de 2x2 μm. Dimensiunea parametrilor specifici granulelor majoritare calculate este prezentată în tabelul 5.10.

Tabelul 5.10. Dimensiunea și parametrii specifici pentru grăunțe.

Proba	aria suprafeței m ²	număr de grăunțe	volum m ³	număr de grăunțe	lungimea granițelor grăunței nm	număr de grăunțe	raza medie a grăunței nm	număr de grăunțe	aria suprafeței/volum m ⁻¹
ZnTe1	4.87E-16	6979	3.61E-26	7163	29.37	4851	9.46	5772	1.35E+10
ZnTe2	4.42E-16	7270	2.26E-24	5773	31.36	5208	9.39	5884	1.95E+08
ZnTe3	5.76E-16	7272	2.16E-25	7442	33.97	5283	9.95	6033	2.67E+09
ZnTe4	4.52E-16	7337	2.39E-24	5432	31.59	5357	9.68	6210	1.89E+08

Deși suprafața devine mai plată atunci când filmul se îngroașă, se poate observa că grăunțele majoritare de pe suprafețe rămân cu aceeași dimensiune a razei de ~ 9-10 nm pentru toate filmele.

Pentru a vizualiza mai bine evoluția rugozității suprafeței, mai jos este prezentat imaginea tridimensională (3D) AFM a filmului ZnTe4 obținut din scanare (5x5μm) Fig.5.16.

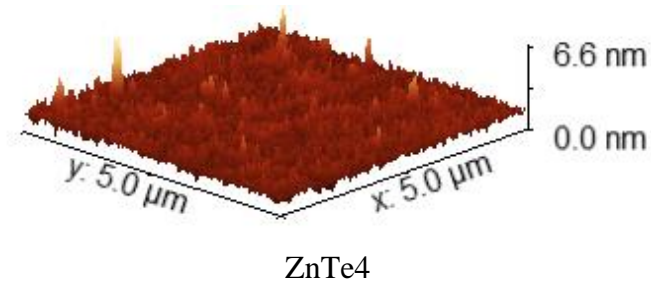


Figura 5.16. Exemplu de imagine AFM tridimensională (3D) a filmului ZnTe4.

Parametrii de rugozitate au fost estimați prin analiza imaginilor topografice de 5x5μm ale suprafeței eșantionului (Fig. 5.16) și respectiv pentru celelalte probe. Aceasta este rugozitate medie, Ra, rădăcina pătratică medie (RMS) a rugozității Rq, skewness Rsk, excess Kurtosis Rku.

Tabelul 5.11. Parametrii de rugozitate calculați din analiza morfologiei suprafeței.

	1 (nm)	2 (nm)	3 (nm)	4 (nm)
Rq	4.08	3.45	3.29	3.09
Grain-wise Rpv	39.54	24.07	60.49	37.95
Ra	3.30	2.77	2.46	2.32
Rsk	0.18	0.04	-1.33	-0.92
Rz	36.32	23.52	54.33	36.03
Rku	2.87	2.79	14.55	6.13

Se poate observa că Ra scade pe măsură ce grosimea filmelor crește. Rădăcina Pătratică Medie a Rugozității (RMS) sau Rq este un parametru mai sensibil decât rugozitatea medie Ra pentru abateri mari de la planul mediu și este parametrul cel mai frecvent utilizat pentru măsurarea rugozității suprafeței. Creșterea grosimii filmelor subțiri ZnTe duce la o scădere a Rq cu ~ 25%. După cum se poate observa, Rq și Ra scad sever cu creșterea grosimii filmelor, așa cum se poate observa în Tabelul 5.11.

Caracterizare optică, spectrofotometrie UV-Vis.

Spectre de absorbție ale celor 4 eșantioane investigate sunt prezentate în Figura 5.17, iar în insetul acesteia este prezentată modalitatea de fit folosită pentru calculul lui Eg în cazul filmului de ZnTe depus timp de 10 minute.

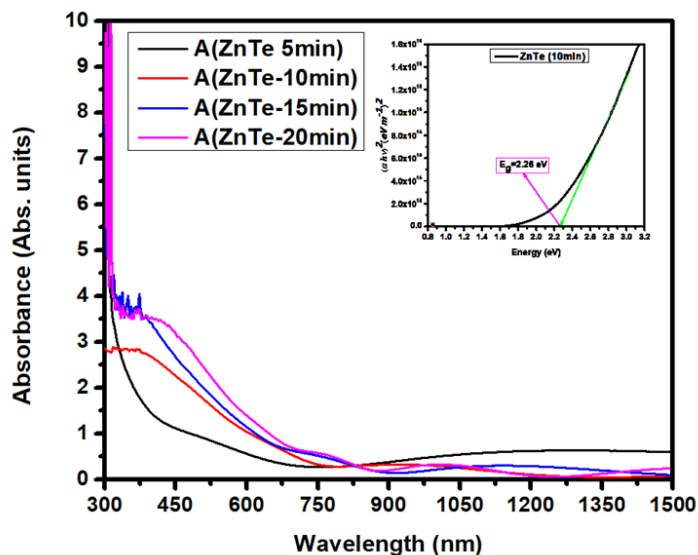


Fig 5.17. Exemple de spectre de absorbție UV-Vis, înserat este modelul Tauc aplicat pentru determinarea benzii optice a filmului.

Procedând la fel pentru cele patru probe s-a determinat lărgimea benzii interzise pentru fiecare film, valorile obținute fiind cuprinse între 2.72 și 2.19.

În ceea ce privește transmisia optică prin aceste filme, așa cum era de așteptat, odată cu creșterea grosimii lor se observă o scădere a transmitanței optice, în regiunea pragului de absorbție, figura 5.18.

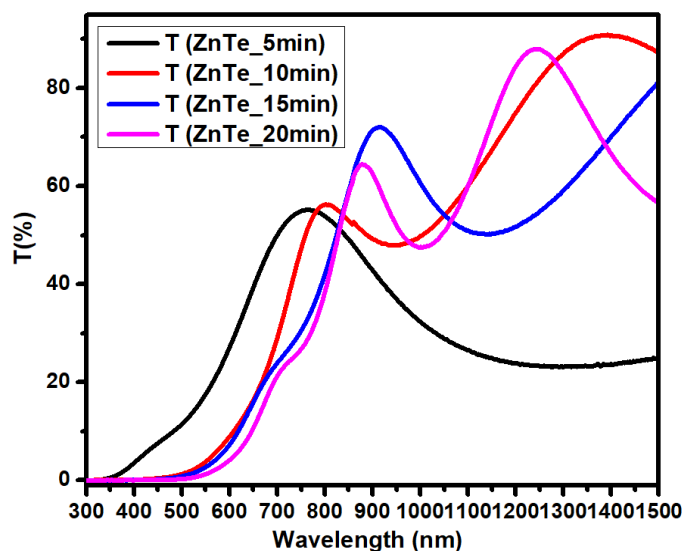


Figura 5.18. Spectre de transmisie UV-Vis ale probelor de ZnTe cu diferite grosimi .

Concluzii parțiale pentru studiul filmelor ZnTe.

S-au depus filme subțiri de ZnTe cu grosimi diferite (în domeniul 75 și 461nm) pe substraturi de sticlă BK7, prin pulverizare catodică în regim RF, prin modificarea timpului de depunere și păstrând toți ceilalți parametri de depunere constanți.

Caracterizarea morfologică a filmelor preparate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) a permis estimarea grosimii medii a filmelor din imaginile de secțiune transversală obținute pentru fiecare probă, constatând că odată cu creșterea timpului de depunere există o ușoară creștere a ratei de depunere.

Caracterizarea structurală prin difracție de raze-X(XRD), a arătat că filmele subțiri sunt amorfe, texturarea începând să apară la un timp de depunere mai mare de 10 minute și că, în continuare, faza policristalină cu cristalite de tip blendă de zinc se texturează cât mai bine, picurile de difracție situate la $25,24^\circ$, $42,34^\circ$ și $49,59^\circ$ care apar pentru timpii de depunere de 10, 15, și 20 de minute corespunzând fără echivoc reflecțiilor (111), (220) și (311) fazei cubice de ZnTe conform bazei de date JCPDS cu nr. 01-0582.

Pentru aceste filme, dimensiunile medii ale cristalitelor sunt de ~ 5 și ~ 9 nm, mai mici decât dimensiunea picurilor de suprafață estimate din analiza AFM de ~ 18 nm.

Valorile energetice ale benzii interzise optice scad ușor pe măsură ce grosimea crește, în timp ce raza medie a granulelor, așa cum arătam mai sus, crește ușor de la ~ 5 nm la ~ 9 nm, fiind o consecință a confinării cuantice.

Din câte știm, acest studiu este prima încercare care consideră corelația grosimii filmului cu structura filmelor de ZnTe și parametrii caracteristici morfologici ai suprafeței într-un mod atât de detaliat.

Rezultatele obținute din acest studiu arată că filmele subțiri de ZnTe preparate prin RF-MS au proprietăți structurale, optice și electrice bune, sunt rezistente mecanic și chimic și pot fi folosite în realizarea unor dispozitive electronice și optoelectronice performante.

Rezultatele obținute în acest studiu au fost prezentate la diferite manifestări științifice în domeniu și o parte au fost publicate în lucrarea: [Thickness Effect on Some Physical Properties of RF Sputtered ZnTe Thin Films for Potential Photovoltaic Applications](#) By: Manica D; Antohe VA; Moldovan A; Pascu R; Iftimie S; Ion L; Suchea MP; Antohe S; [NANOMATERIALS](#) 11(9) Article Number 2286 DOI 10.3390/nano11092286 Published SEP 2021

5.4 Proprietăți mecanice ale unor straturi subțiri de Al_2O_3 obținute prin PLD -arie largă, utilizate ca strat de oxid metalic de pasivare pentru unele structuri fotovoltaice.

Al_2O_3 este un material cu proprietăți deosebite care îl fac potrivit și pentru utilizarea în celule fotovoltaice ca strat de pasivare. Pasivarea reprezintă procesul de tratare a unei suprafețe cu un material pentru a reduce sau elimina activitatea acelei suprafețe și a o face mai stabilă și mai rezistentă în timp. Pasivarea are deasemenea scopul de a reduce pierderile de energie și de a crește eficiența de conversie. Din aceste motive în această teza voi prezenta rezultatele obținute de noi din studiul filmelor subțiri de Al_2O_3 depuse prin ablație laser pe plachete de siliciu monocristalin de suprafață mare (diametru de 8 inch). Caracteristicile de rugozitate scăzută ale suprafeței filmului au fost obținute ținând cont de cea mai mare problemă a tehnicii PLD și anume formarea picăturilor și caracteristicilor topologice brute. Pentru a obține astfel de filme, au fost utilizate diferite condiții experimentale. S-a demonstrat că procesul PLD poate fi utilizat pentru obținerea

de acoperiri de protecție din alumina cu uniformitate bună a grosimii pe suprafețe mari, având proprietăți funcționale potrivite pentru diferite aplicații, inclusiv la prepararea celulelor și panourilor solare.

Prepararea și caracterizarea filmelor

O diagramă a principiului PLD de suprafață mare în acest sistem este prezentată în Fig. 5.19.

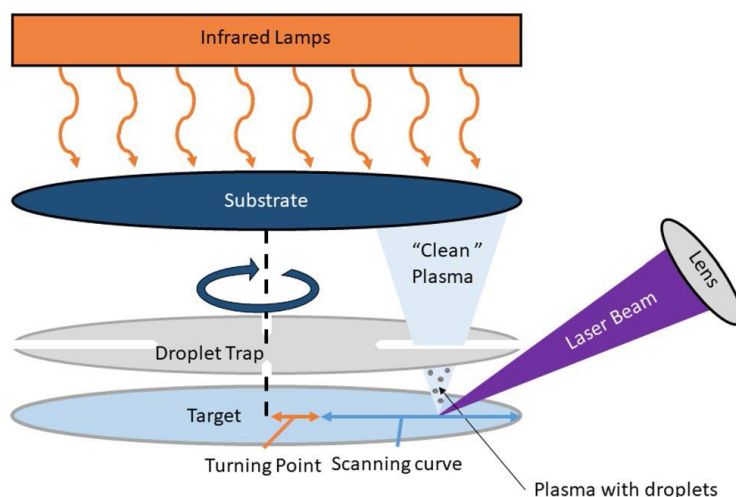


Fig. 5.19. Diagrama PLD folosind SMP800

Așa cum se poate observa în această diagramă, fasciculul laser baleiază întreaga suprafață a țintei asigurând în același timp uniformitatea filmului subțire pe substraturi mari de 200 mm. Pentru depunerea în suprafață mare a stratului de Al_2O_3 , s-a folosit un laser excimer cu o lungime de undă de 248 nm, zona spotului a fost stabilită la $7,7 \text{ mm}^2$, cu o fluență de 2 și $2,8 \text{ J/cm}^2$ și o viteză de depunere de 1 nm/min. Ținta Al_2O_3 a fost o una comercială ceramică cu un diametru de 248 mm și grosimea de 6,35 mm, iar substratul folosit a fost o plachete de Si de 100 mm diametru și una de 200 mm în diametru ambele cu aceeași rezistivitate și grosime. În timpul procesului de depunere, substratul a fost menținut la o temperatură de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ și a fost rotit la o viteză de 23,1 rpm. Ablatia cu Al_2O_3 s-a făcut într-o atmosferă reactivă de oxigen. Debitul de oxigen a fost setat la 20 sccm și presiunea gazului a ajuns la 1×10^{-1} mbar înainte de a începe procesul PLD. În scopuri de comparație, filmele subțiri de Al_2O_3 au fost obținute folosind un sistem PLD „clasic”, cu capacități limitate la substraturi de $20 \times 20 \text{ mm}$. Stratul subțire de alumina a fost depus folosind un laser cu excimer care emite la o lungime de undă de 193 nm. A fost utilizată o țintă ceramică comercială Al_2O_3 având 1 inch în diametru, 6,35 mm grosime și substraturi de Si $20 \times 20 \text{ mm}$. Fluența laserului a fost stabilită la 3 J/cm^2 . Temperatura de depunere a substratului a fost setată la $750 \text{ }^\circ\text{C}$ la o presiune parțială a oxigenului de 1×10^{-1} mbar în interiorul reactorului. Pentru toate probele, numărul de impulsuri laser a fost de 108.000. Pentru a înțelege proprietățile funcționale ale filmelor de Al_2O_3 cu suprafață mare, investigația sa concentrat pe evoluția proprietăților mecanice și a morfologiei suprafeței, precum și asupra corelării parametrilor caracteristici de

suprafață cu proprietățile optice ale materialului. S-a făcut o comparație între proprietățile optice și mecanice pentru probele obținute de ambele sisteme PLD.

Rezultate și discuții

Caracterizarea morfologică

Microscopia electronică cu scanare și microscopia de forță atomică au fost folosite mai întâi pentru a analiza morfologia și rugozitatea suprafețelor de acoperire depuse pentru creșterea probelor cu ambele tipuri de sisteme PLD. S-a observat că eșantionul, așa cum se arată în Fig. 5.20, obținut prin PLD convențional a prezentat o suprafață relativ netedă, cu câteva picături pe suprafață. Picăturile au o lungime de aproximativ o sută de nanometri cu înălțimi de 80-100 nm. În cazul sistemului PLD de suprafață mare, acele picături dispar, iar suprafața peliculelor subțiri devine curată fără niciun defect. Absența picăturilor de Al_2O_3 este cauzată de un sistem sincronizat capcană pentru picături în timpul procesului de ablație. Pentru o mai bună vizualizare a topografiei suprafeței și înțelegerea creșterii materialului pe suprafețe, au fost efectuate măsurători AFM.

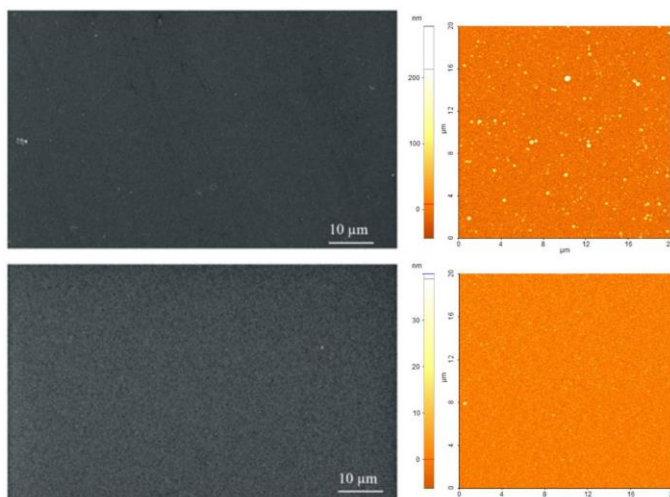


Fig. 5.20. Imagini SEM (la tensiune de accelerație de 5 kV) asociate cu imaginea AFM pentru creșterea probelor cu diferite sisteme PLD: PLD ul-clasic; sistem PLD cu suprafață mare în partea de jos (probă de 8 inch).

În acest fel, prezența picăturilor pe suprafața filmele subțiri Al_2O_3 depuse prin PLD convențional cu înălțimi de peste 80 nm, a fost confirmată în contrast cu probele PLD cu suprafață mare, unde suprafața este curată, fără picături. Cu toate acestea, imaginea AFM în modul fără contact a arătat structuri netede ale suprafeței, niveluri de rugozitate sub 10 nm au fost observate pentru toate probele, inclusiv proba PLD convențională, dar măsurată, totuși, în zonă fără picături. Analiza cantitativă EDS a straturilor de Al_2O_3 obținute prin PLD de suprafață mare a fost utilizată pentru a evalua procentele atomice ale elementelor chimice Al (29,85 at.%), O (45,24 at.%), o cantitate neglijabilă de C (< 1 at.%) fiind de asemenea detectate. Vârful corespunzător Si din spectrul EDS este caracteristic substratului utilizat pentru depunere, iar cele de Al și O sunt caracteristice

stratului depus de PLD. Datele au fost obținute din trei locații diferite de pe suprafață și au arătat că stratul de acoperire este uniform pe substrat.

Caracterizare optică

Spectrele măsurate pentru ψ și Δ au fost ajustate folosind un model optic compus dintr-un pachet de 4 straturi: substrat Si, oxidul de SiO₂ nativ, stratul de Al₂O₃ depus și stratul aspru superior compus dintr-un amestec de Al₂O₃ și goluri. Deoarece banda interzisă pentru Al₂O₃ este $E_g \approx 5,1-8,8$ eV, în funcție de predominanța polimorfului stabil (α) și metastabil (γ , δ), filmele subțiri depuse sunt transparente optic în domeniul măsurat de energie ($k = 0$). Procedura de ajustare urmează regula MSE: cele mai mici valori MSE obținute înseamnă cea mai bună potrivire. Dispersiile indicelui de refracție pentru toate probele analizate sunt prezentate în Fig. 5.21. Pentru stratul de Al₂O₃ obținut prin tehnica PLD convențională, am obținut o valoare de $n = 1,61$ la $\lambda = 630$ nm, valoare care este mai mică decât valoarea așteptată pentru stratul de Al₂O₃ cristalin. Grosimea stratului subțire a fost de aproximativ 235,1 nm, cu o rugozitate de 39 nm. Pentru a minimiza eroarea pătratică medie în procesul de montare, stratul rugos superior a fost setat să fie compus dintr-un amestec de Al₂O₃ și goluri cu o valoare mare a golurilor (96%). Pentru filmele subțiri PLD Al₂O₃ cu suprafață mare, am analizat 2 mostre de filme subțiri Al₂O₃: depuse pe o plachetă de 4" Si la fluență laser de 2 J/cm² și pe plachetă de 8" obținut la o fluență mai mare (2,8 J/cm²). Pentru filmul subțire de Al₂O₃ depus pe placă de Si 4", s-a obținut cea mai mare valoare a indicelui de refracție cu $n = 1,77$ la $\lambda = 630$ nm.

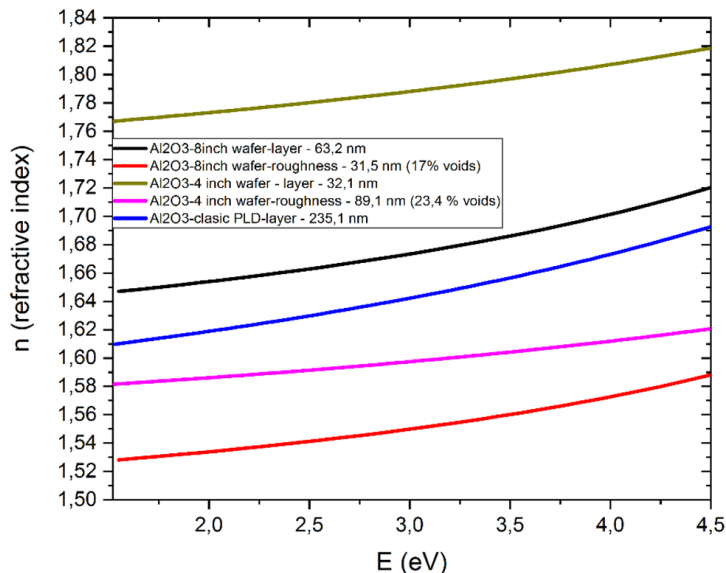


Fig. 5.21. Indicele de refracție pentru straturile de Al₂O₃ și straturile rugoase superioare, în centrul probelor.

Aceasta este o valoare tipică pentru fazele cristaline ale Al₂O₃, dar din analiza XRD (nu este prezentată aici), toate probele s-au dovedit a fi amorfe. Valoarea „n” a stratului rugos superior este $n = 1,58$, rezultată din prezența a 23% de goluri în acest strat. Grosimile ambelor straturi au fost de 32 nm pentru stratul de Al₂O₃ și 89 nm pentru stratul cu goluri. Valoarea mai mare a lui „n” în prima zonă (aproape de substrat) indică o

densitate mai mare a filmului. Această densitate poate fi explicată prin formarea de nanocristalite foarte mici de Al_2O_3 care nu pot fi evidențiate prin XRD. Când grosimea crește, densitatea devine mai mică (n mai mic). Pentru filmul subțire de Al_2O_3 crescut pe placă de Si de 8", a fost obținută o valoare a indicelui de refracție de $n \sim 1,65$ la $E = 1,96$ eV (sau 630 nm). Valorile obținute ale indicelui de refracție, similare cu placheta Si de 4", sunt mai mici decât indicele de refracție atribuit fazei α cristaline a Al_2O_3 ($n = 1,76$ la 632 nm pentru faza alfa a Al_2O_3). Cea mai mică valoare a „ n ” pentru stratul rugos superior este rezultatul prezenței golurilor în acest strat (17,8% gol). S-a constatat că grosimea stratului este de 63,2 nm, cu stratul rugos superior de 31,5 nm cu goluri de 17%. Grosimea mai mare a stratului de Al_2O_3 și cele mai mici goluri din stratul superior indică o probă mai omogenă. Utilizarea unei valori mai mari a fluenței laser pe experimentele cu pelicule subțiri de 8" Al_2O_3 are ca rezultat o probă mai omogenă cu valori ale indicelui de refracție similare cu cele așteptate pentru faza amorfă de Al_2O_3 . Diferența dintre valorile grosimii pentru filmele PLD convenționale și cu suprafață mare, chiar dacă a fost utilizat același număr de impulsuri laser, se explică prin diferența dintre lungimile de undă laser (193 vs. 248 nm). Energia fotonului pentru 193 nm, exprimată în eV, este de 6,42 eV și pentru 248 nm este de 5 eV, iar ținând cont de banda interzisă a Al_2O_3 ($E_g \sim 7$ eV), un laser care emite pe 193 nm va permite o rată de ablație mai mare. Informații suplimentare despre grosimea de 8" $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ și rugozitatea suprafeței au fost obținute prin măsurarea cartografierii grosimii. Grila de puncte utilizată pentru acest experiment a fost o grilă elicoidală (76 de puncte măsurate) începând de la centrul plachetei până la margine. Marginea plachetei măsurate a fost stabilită la 3 mm. Potrivirea datelor experimentale a fost realizată folosind primul model optic compus din patru straturi. Variabilele utilizate în timpul procedurii de montare au fost: grosimea stratului de Al_2O_3 , grosimea stratului rugos superior și procentul de goluri și parametrii oscilatorilor Lorentz. Maparea grosimii ambelor straturi este prezentată în Fig. 5.22. În centrul plachetei, a existat o valoare de $\sim 630 \text{ \AA}$ a Al_2O_3 și 315 \AA a stratului rugos superior (cu 17% gol). Variația grosimilor calculate de-a lungul plachetei a fost redusă, începând de la 630 \AA în centru și terminând cu o valoare de $\sim 600 \text{ \AA}$ pe marginea plachetei pentru grosimea stratului de Al_2O_3 și de la 315 \AA în centrul plachetei până la 230 \AA pe marginea plachetei pentru rugozitate. Uniformitatea calculată în 1σ (1 sigma) pe placa de 8" depusă cu stratul de Al_2O_3 este de 3,0% pe aproximativ 90% din suprafața probei, grosimea medie estimată este de 100 nm.

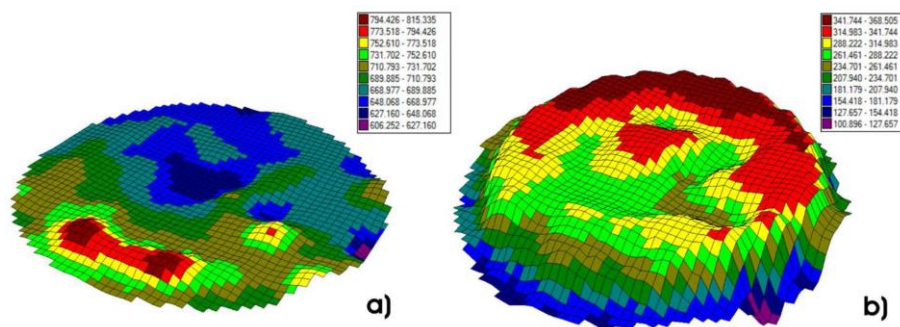


Fig. 5.22. Cartografierea grosimilor (Å) pentru Al_2O_3 depus pe placheta de Si de 8 in.:
a) grosimea filmului și b) grosimea stratului rugos superior.

Nanoindentarea

Efectuarea măsurătorii de nanoindentare presupune mai multe etape, pornind de la focalizarea părții optice pe suprafața probei până la selectarea zonei în care se va efectua măsurarea (zonă definită prin patru puncte selectiv pe suprafața probei, având o dimensiune preferențială). Factorii implicați în testarea mecanică sunt sarcina, deplasarea, suprafața și timpul. Caracterizarea mecanică a probelor de PLD cu suprafață mare a fost efectuată de la centru spre marginea probei. Fiecare zonă a fost caracterizată în același mod, având o suprafață de $20 \times 20 \mu\text{m}$ și 25 de puncte (nanoindentări), forța utilizată este în intervalul $50\text{--}2000 \mu\text{N}$ cu un pas de $81,25 \mu\text{N}$. Mai jos sunt prezentate în Tabelul 5.12 valorile maxime obținute pentru modulul de elasticitate și duritate, pentru fiecare zonă scanată.

Tabelul 5.12. Parametrii obținuți pentru proba de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (8" Si) prin măsurători de tip Array.

Nr. zonă	Probă	Modulul (GPa)	Duritatea (GPa)	Adâncimea contactului (nm)
Zona 1	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	147.95	10,97	38,18
Zona 2	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	150.43	10,84	41,04
Zona 3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	151.64	9,90	39,38
Zona 4	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	136.02	9,86	38,93
Zona 5	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	105,30	9,53	41,62

Graficele de nanoindentare pentru probele de 4" și 8" $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ au fost obținute prin metoda Array, implicând o serie de indentări cu diferite forțe realizate cu funcția de încărcare Basic QS Trapezoid. Graficele reprezentate în Fig. 5.23 și 5.24 ilustrează punctele obținute după ajustarea curbelor de nanoindentare, acestea fiind prezente ca forță aplicată în funcție de adâncimea de penetrare a vârfului în materialul caracterizat. Respectiv, după potrivirea curbelor, obținem graficul cu punctele maxime ale curbelor de nanoindentare, urmat de medierea acestor puncte și extragerea parametrilor principali, modulul de elasticitate și duritate care sunt prezentate în Tabelele 5.12 și 5.13.

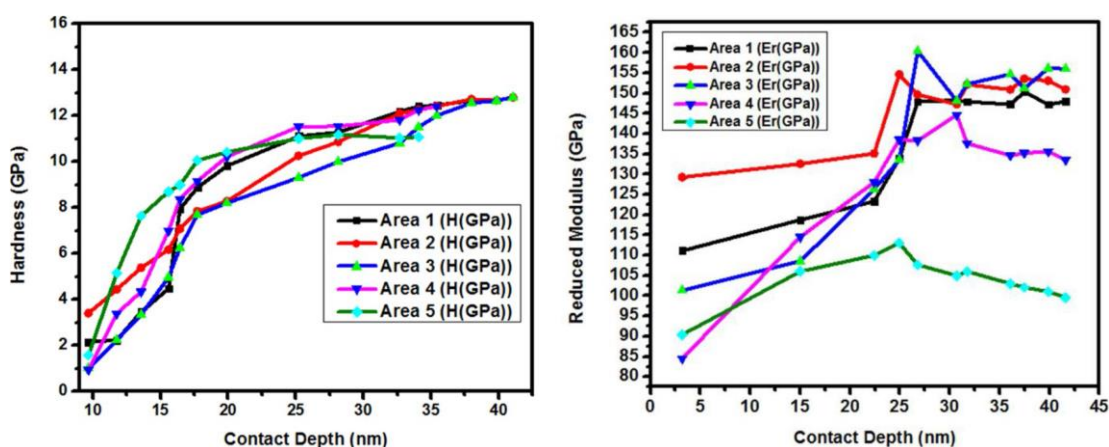


Fig. 5.23. Reprezentarea grafică a durității și modulului de elasticitate pentru Al_2O_3 de pe 8-in. plachetă de Si, realizat cu ajutorul măsurătorilor de tip array, folosind funcția de încărcare Basic QS trapezoid.

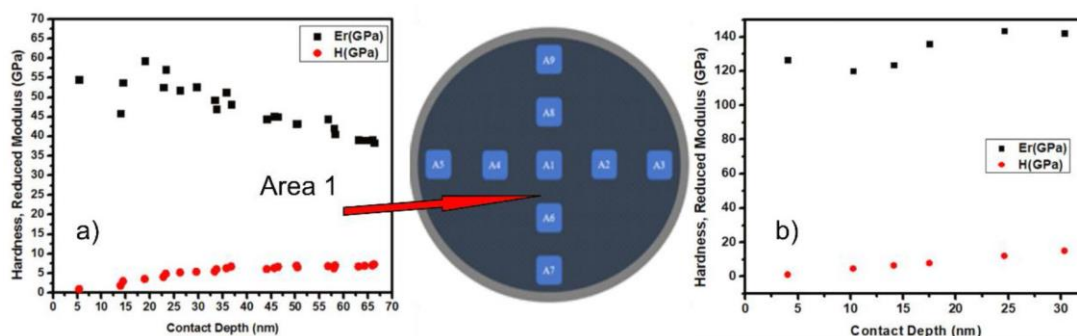


Fig. 5.24. Reprezentarea grafică a durității și modulului de elasticitate: **a)** pentru Al_2O_3 depus pe 4-in. plachetă de Si, în centrul plăcii și, harta zonelor măsurate cu nanoindentare; **b)** pentru stratul subțire de Al_2O_3 depus prin PLD clasic.

Pentru proba de 8" $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, modulul de elasticitate și duritatea pentru cele 5 zone sunt variabile pe întreaga suprafață a probei, așa cum se arată în Tabelul 5.13, duritatea scade de la zona centrală până la marginea plachetei, dar scăderea este foarte lentă și variația modulului de elasticitate este ușor diferită de duritate, deoarece tinde să crească începând de la zona 1 (zona centrală) către zona 3 și apoi scade ușor când mergem la periferie, în zona 5. Cu toate acestea, nu există o dependență liniară între valorile durității și modulului și adâncimea de penetrare.

Tabelul 5.13. Parametrii obținuți pentru proba de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (4" Si) prin măsurători tip Array.

Nr. suprafață	Probă	Modul (GPa)	Duritate (GPa)	Adâncime de contact
Zona 1	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	46,31	6,11	66,27
Zona 2	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	55,86	6,15	63,30
Zona 3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	60,58	8,19	53,30
Zona 4	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	34,19	5,10	75,50
Zona 5	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	17,41	4,41	98,51
Zona 6	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	81,51	7,54	56,69
Zona 7	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	22,58	5,41	80,61
Zona 8	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	34,83	5,59	53,40
Zona 9	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$	34,72	6,72	64,05

Acest comportament este comun pentru toată suprafața măsurată. Luând în considerare rezultatele optice, cele mai scăzute valori ale H și Er sunt obținute pentru partea de sus și acest comportament poate fi explicat prin prezența stratului rugos superior de densitate scăzută care conține o cantitate mare de goluri. Această variație mare a durității și elasticității de la o zonă la alta, indică prezența dislocării sau a altor tipuri de defecte în pelicula subțire. După cum a fost calculat mai sus, grosimea stratului rugos superior este destul de mare decât grosimea filmelor de Al_2O_3 fără goluri/defecte. Stratul cu goluri este mai puțin dens și acest lucru poate explica valorile mai scăzute ale durității. Caracterizarea probei de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ obținută prin PLD clasic sa făcut în mijlocul probelor. Duritatea și modulul de elasticitate sunt prezentate în Fig. 5.24b. Valoarea maximă a

durității s-a dovedit a fi $H = 15,58$ GPa, mai mare decât cazul Al_2O_3 obținut cu sistemul PLD cu suprafață mare, dar mai mică decât valoarea normală pentru alfa alumină cristalină $h \sim 26-30$ GPa. Cu toate acestea, modulul de elasticitate este similar cu Al_2O_3 depus pe placă de Si 8", cu o valoare măsurată de aproximativ $E_r = 140$ GPa. O fluență laser mai mare utilizată în timpul depunerii PLD oferă rezultate similare pentru ambele tehnici, dar avantajele majore ale sistemului de depunere cu suprafețe mari sunt valoarea mică a uniformității grosimii pe plachetă de 8-in. (mai puțin de 3% în 1σ) și lipsa picăturilor de pe suprafața filmului.

Concluzii parțiale

În acest capitol, se utilizează două tipuri de sisteme PLD, unul așa-numit convențional cu posibilitatea de a găzdui un substrat de până la 20×20 mm și unul cu suprafață mare, cu capacități de depunere a peliculelor subțiri pe plachete cu diametrul de până la 8", filme subțiri depuse Al_2O_3 , urmărindu-se obținerea de straturi protectoare de Al_2O_3 cu duritate și un modul de elasticitate cât mai mare posibil în legătură cu caracteristici morfologice ridicate și uniformitate a grosimii. Caracterizarea acoperirii de Al_2O_3 pe suprafață mare a arătat o peliculă subțire netedă, fără niciun defect, în contrast cu filmul clasic depus cu PLD unde s-a observat prezența picăturilor cu dimensiuni de sute de nanometri și o înălțime de aproximativ 80–100 nm. Constantele optice pentru Al_2O_3 depus pe plachetă de Si de 8" sunt similare cu valorile raportate în literatură pentru stratul subțire de Al_2O_3 . Mai mult, uniformitatea calculată în 1σ (1 sigma) de-a lungul plachetei acoperite cu un strat de Al_2O_3 este de 3,0% pe aproximativ 90% din suprafața probei cu o grosime medie estimată de 100 nm. Pentru proba de 4" Al_2O_3/Si , valorile calculate ale indicelui de refracție sunt mai mici decât pentru proba de 8" Al_2O_3/Si . Măsurătorile de nanoindentare au dovedit că sistemul PLD pe suprafață mare permite obținerea unei pelicule subțiri de 8" Al_2O_3 care prezintă o valoare tipică a durității și modulului de elasticitate în comparație cu valorile raportate pentru filmele de alumină. În acest caz, valorile H (~ 10 GPa) și E (~ 150 GPa) pentru 8" Al_2O_3/Si sunt comparative cu cele pentru o peliculă subțire amorfă. Pentru proprietățile mecanice funcționale raportate, se recomandă utilizarea unei fluente laser mai mari în PLD de suprafață mare pentru a obține o peliculă subțire omogenă cu duritate puțin mai mare decât pentru starea amorfă a Al_2O_3 ($H = 7-9$ GPa). Acoperirile obținute prin PLD clasic au prezentat proprietăți mecanice similare cu cele ale probelor cu suprafață mare, dar cu dezavantajele provenind din prezența picăturilor la suprafață și uniformitatea slabă a grosimii. Acest studiu a arătat că tehnica PLD cu suprafață mare poate fi utilizată pentru a obține acoperiri de Al_2O_3 care prezintă proprietăți mecanice similare cu alte tehnici de depunere și că oxidul de aluminiu astfel obținut poate fi un material util și pentru pasivarea celulelor fotovoltaice și îmbunătățirea performanței acestora.

Aceste rezultate au constituit subiectul articolului: *Mechanical properties characterization for thin layers oxide (Al_2O_3), deposited by PLD-large area*, Manica D. (Manica Dumitru) [2]; Ion V. (Ion Valentin) [1]; Sopronyi M. (Sopronyi Mihai) [1]; Andrei F. (Andrei Florin) [1]; Bonciu A. (Bonciu Anca) [1], [2]; Scarisoreanu N. (Scarisoreanu Nicu) [1]

Concluzii Generale

Performanța celulelor fotovoltaice multistrat depinde foarte mult de proprietățile structurale, optice, morfologice și electrice ale straturilor componente și de arhitectura dispozitivului. În această lucrare au fost utilizate trei metode de depunere pentru creșterea filmelor subțiri folosite la realizarea unor dispozitive optoelectronice, și anume: pulverizarea catodică în regim de radiofrecvență, evaporarea termică în vid, ablația laser.

- Pentru realizarea unui studiu complet și optimizarea parametrilor de depunere s-au realizat câteva serii de probe și anume: ***Filme subțiri pe bază de oxid de zinc dopat cu In (IZO)***, au fost depuse prin RF-magnetron sputtering pe substraturi de sticlă optică la valori diferite ale puterii RF aplicate (40W, 60W, 80W și 100W), ceilalți parametri rămânând constanți.

- Prin analiza GIXRD s-a observat că probele de IZO prezintă fază amorfă,

- Din punct de vedere morfologic straturile subțiri obținute au o suprafață netedă cu valori medii ale rugozității de 1,10 nm pentru IZO.

- Analiza EDX pune în evidență încorporarea a indului în matricea semiconductoare de ZnO, iar concentrația de impurități este neglijabilă.

- Spectrele de transmisie arată o valoare medie de ex. ~ 60% pentru IZO, deci dau dovada unei transparențe ridicate rezultând că aceste tipuri de materiale sunt potrivite pentru aplicații optoelectronice.

- ***Studiul filmelor subțiri de ZnS, ZnSe, CdTe.***

- Caracterizarea structurală a dovedit că straturile subțiri de ZnX (X = S, Se) sunt policristaline și au o structură de zinc blendă, se observă o tendință de creștere a dimensiunii cristalitelor odată cu creșterea grosimii stratului depus.

- Pentru verificarea compatibilității cu condițiile de exploatare spațială filmele subțiri au fost supuse unor teste de iradiere cu protoni, care au demonstrat că în urma iradierii se produce o alterare a structurii policristaline, iradierea inducând o creștere a stresului mecanic și o scădere a lărgimii zonelor de coerență.

- Studiile morfologice au arătat că filmele investigate prezintă suprafețe netede și uniforme.

- Măsurătorile de absorbție optică au arătat că banda interzisă crește odată cu creșterea grosimii filmelor și au o ușoară scădere după iradiere.

- Spectrele de acțiune au fost lărgite și deplasate spre lungimi de undă mici (Vis și UV) și sunt puternic afectate de iradierea cu protoni datorită inducerii de defecte microscopice de tip Schottky și Frankel.

- ***Studiul filmelor subțiri de ZnTe.***

- Din caracterizarea structurală se observă că filmele subțiri depuse la 5 respectiv 10min sunt amorse.

- Texturarea materialului începe la un timp de depunere mai mare de 10 min, filmele devin policristaline cu o structură de tip blendă de zinc. Picurile de difracție situate la 25,24°, 42,34° și 49,59° care apar pentru timpii de depunere de 10, 15, și 20 de minute corespund reflecțiilor (111), (220) și (311) ale fazei cubice de ZnTe, conform bazei de date JCPDS cu nr. 01-0582.

➤ Parametrii caracteristici suprafeței au fost estimați cu ajutorul analizei AFM. Filmele obținute sunt netede fără defecte macroscopice cu nanocristalite de formă sferică de raze variind în intervalul 5-10 nm. Măsurătorile optice au permis determinarea benzii interzise observându-se o ușoară scădere a acesteia odată cu creșterea razei nanocristalitelor în domeniul \sim (5- 9 nm) comportare explicabilă prin procesul de confinare cuantică prezent la această scală de dimensiuni ale cristalitelor.

➤ Din câte știm, acest studiu este o primă încercare care vizează o analiză de detaliu a corelației grosimii filmelor policristaline de ZnTe cu structura lor cristalină și cu parametrii caracteristici morfologiei suprafeței.

- ***Studiul filmelor de Al_2O_3 de suprafață mare depuse prin PLD.***

- Au fost folosite două tipuri de sisteme PLD, pentru obținerea de filme subțiri de Al_2O_3 , care pot fi folosite și în industria de celule și panouri solare.

- Caracterizarea suprafeței filmelor Al_2O_3 , de arie foarte mare, a arătat o peliculă subțire netedă, fără nici un defect, în contrast cu filmul clasic depus cu PLD unde s-a observat prezența picăturilor cu dimensiuni de sute de nanometri și o înălțime de aproximativ 80–100 nm.

- Constantele optice pentru Al_2O_3 depus pe plachetă de Si de 8" au fost evaluate și s-au obținut valori similare cu valorile raportate în literatură pentru stratul subțire de Al_2O_3 .

- Măsurătorile de nanoindentare au dovedit că sistemul PLD pe suprafață mare permite obținerea unei pelicule subțiri de 8" Al_2O_3 care prezintă o valoare tipică a durtății și modulului de elasticitate în comparație cu valorile raportate pentru filmele de alumina.

- Acest studiu a arătat că tehnica PLD cu suprafață mare poate fi utilizată pentru a obține acoperiri de Al_2O_3 care prezintă proprietăți mecanice similare cu alte tehnici de depunere și că oxidul de aluminiu astfel obținut poate fi un material util pentru pasivarea celulelor fotovoltaice și îmbunătățirea performanței acestora.

Lista contribuțiilor proprii.

1) Lucrări publicate în reviste cotate **ISI** în perioada **2017-2023**.

a) *Lucrări pe tematica tezei:*

<i>Lucrări pe tematica tezei</i>	IF	AIS
Dumitru Manica , Valentin Ion, Mihai Sopronyi, Florin Andrei, Anca Bonciu, Nicu Scarisoreanu, (2022), <i>Mechanical properties characterization for thin layers oxide (Al₂O₃), deposited by PLD-large area</i> , Applied Physics A , Volumul 128, Nr. 11, P. 1-9. Doi.org/10.1007/s00339-022-06098-4. https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-022-06098-4	2.983	0.328
Dumitru Manica ^{1,2} , Vlad-Andrei Antohe ^{1,3} , Antoniu Moldovan ² , Rovena Pascu ² , Sorina Iftimie ¹ , Lucian Ion ¹ , Mirela Petruta Sucheana ^{4,5} și Ștefan Antohe ^{1,6} , (2021), <i>Thickness Effect on Some Physical Properties of RF Sputtered ZnTe Thin Films for Potential Photovoltaic Applications</i> . Nanomaterials 2021, 11(9), 2286, DOI 10.3390/nano11092286. https://www.mdpi.com/2079-4991/11/9/2286	5.719	0.737
Nicoleta Vasile ^{1,2} , Sorina Iftimie ^{6,1} , Tomy Acsente ² , Claudiu Locovei ^{1,3} , Alina Irina Călugăr ^{1,2} , Adrian Radu ¹ , Lucian Ion ¹ , Vlad-Andrei Antohe ^{6,1,4} , Dumitru Manica ¹ , Ovidiu Toma ¹ , Gheorghe Dinescu ² și Ștefan Antohe ^{1,5} , (2019), <i>Physical properties of indium zinc oxide and aluminium zinc oxide thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering</i> , Materials Research Express , Volumul 6, No. 12, 2020, DOI 10.1088/2053-1591/ab688d. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab688d/meta	1.929	0.228
O.Toma ^a , L.Ion ^{a, *} , S.Iftimie ^a , V.A.Antohe ^a , A.Radu ^a , A.M.Raduta ^a , D. Manica ^a și S.Antohe ^{a, b, *} , (2019), <i>Physical properties of rf-sputtered ZnS and ZnSe thin films used for double-heterojunction ZnS/ZnSe/CdTe photovoltaic structures</i> , Applied Surface Science Vol. 478, P. 831-839. DOI 10.1016/j.apsusc.2019.02.032. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219303654	6.182	0.772
SUMA	16.813	2.065

b) Alte Articole:

<i>Alte Articole</i>	IF	 AIS
Rovena Veronica Pascu, George Epurescu, Iulian Boerasu, Ana-Maria Banici Niculescu, Dumitru Manica , Alexandra Maria Isabel Trefilov, Bogdan Alexandru Sava, (2022), <i>Samarium doped cerium oxide thin films deposited by pulsed laser deposition</i> , Applied Surface Science , 606 , 154994 . Doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154994 https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433222025223	7.392	0.848
SUMA	7.392	0.848

SUMA TOTALĂ IF=24.211 ; SUMA TOTALĂ AIS=2.913

2) Lucrări prezentate pe tematica tezei.

a) Prezentări orale:

Ana-Maria RADUTA¹, Sorina IFTIMIE¹, Veta GHENESCU², M. GHENESCU², V.A. ANTOHE¹, A. RADU¹, Corina RADU¹, [D. MANICA](#)¹, Diana COMAN¹, Luminita Dan¹, Lucian ION¹, Stefan ANTOHE^{1,3}, (2019), "*Study of rf-sputtered ZnS and ZnSe thin films for photovoltaic application*", **Annual Scientific Conference, UNIVERSITI OF BUCHAREST, Faculty of Physics, June 21-22.**

b) Postere: Online orale presentation, www.icpam.ro

[D. Manica](#)^{*1}, V.A. Antohe^{1,2}, A. Moldovan³, R. Pascu³, S. Iftimie¹, L. Ion¹, S. Antohe^{1,4}, (2022), "*Radio frequency magnetron sputtering deposited ZnTe thin films physical properties study*", **ICPAM-14 & PAMS-5, Dubrovnik, Croatia, September 8–15.**

3) Lucrări prezentate pe diferite tematici.

a) Prezentări orale:

F. Andrei, N.D. Scarisoreanu, N. Enea, V. Ion, A. Moldovan, I. Boerasu, R. Birjgea, [D. Manica](#), M. Dinescu, (2019), "*Production of solar hydrogen from water via photoelectrochemical route using heterostructures of bismuth and lanthanum ferrites*", **European Materials Research Society FALL Meeting, September 16-19, symposium N.**

b) Postere:

Rovena PASCU¹, Bogdan Alexandru SAVA¹, Iulian BOIERASU¹, Ana Maria NICULESCU¹, Antoniu MOLDOVAN¹, AnaVioleta FILIP¹, [Dumitru MANICA¹](#), (2022) "*Surface Plasmon Ultrathin Layers of Ag on Si (001) by RF Magnetron Sputtering*", **ICLPR-ST, Bucharest, Romania, June 7-10, P4.31.**

[Dumitru MANICA^{1,2}](#), Mihai SOPRONI², Valentin ION², Florin ANDREI², Andreea ANDREI², Simona BRAJNICOV², Anca BONCIU^{1,2}, Nicu SCARISOREANU², (2022), "*Mechanical Testing for Al₂O₃ Layers Prepared by PLD and Large Area PLD*" **ICLPR-ST, Bucharest, Romania, June 7-10, P6.03.**

F. Andrei, N.D.Scarisoreanu, N. Enea, V. Ion, A. Moldovan, I. Boerasu, R. Birjgea, [D. Manica](#), M. Dinescu, (2019), "*Bismuth ferrite thin films as photocatalyst for solar water splitting*", **European Materials Research Society FALL Meeting, September 16-19. Symposium N.**

A. Calugar¹, A. Andrei¹, V. Ion¹, N. Enea¹, [D. Manica¹](#), F. Andrei¹, A. Moldovan¹, M. Dinescu¹, M. Filipescu¹, V. Teodorescu², N.D. Scarisoreanu¹, (2019), "*Optical properties of WO_x thin films fabricated with Pulsed Laser Deposition*", **EMRS Fall, September 16-19, H.P.3.**

N. Enea, N.D. Scarisoreanu, V. Ion, F. Andrei, [D. Manica](#), M. Dinescu, A. Moldovan and I. Boerasu, (2019), "*PVDF - BCZT thin films obtained by laser deposition techniques for flexible electronic devices*", **EMRS Fall, September 16-19, D.P1.24.**

N. Enea¹, N.D. Scarisoreanu¹, V. Ion¹, V. Dinca¹, A. Palla-Papavlu¹, F. Andrei¹, [D. Manica^{1,2}](#), M.Dinescu¹ and F. Craciun, (2019), "*Properties of PVDF – BCTZ films obtained by MAPLE and PLD deposition techniques*", **COLA, 212, Romania, September 8-13.**

N. ENEA¹, N.D. SCARISOREANU¹, V. ION¹, V. DINCA¹, F. ANDREI¹, [D. MANICA²](#), M. DINESCU¹ and F. CRACIUN³, (2019), "*Piezoelectric properties of PVDF – BCTZ thin films obtained by laser deposition techniques*", **EMRS Spring, May 27-31, V P10.40.**

Mulțumiri

Activitatea științifică realizată și prezentată în această lucrare nu ar fi fost posibilă fără sprijinul membrilor familiei mele și cel al unor oameni deosebiți, cărora doresc să le mulțumesc pe această cale.

În primul rând, mulțumiri dragei mele soții Marina MANICA, pentru susținerea și îngăduința pe care mi-a oferit-o pe toată perioada studiilor de doctorat, și pentru că mi-a oferit dragostea ei materializată în scumpa noastră fetiță Dumitrița MANICA, care prin întreaga ei făptură îmi e mereu inspirația și îmi dă impulsul de a merge înainte, de a evolua și a mă dezvolta atât intelectual cât și spiritual.

Îi mulțumesc coordonatorului meu științific, domnul *Prof. univ. Dr. Ștefan ANTOHE*, pentru că a acceptat să-mi fie îndrumător și mentor, pentru calitățile umane deosebite și pentru îndrumarea științifică pe care mi-a oferit-o în elaborarea acestei teze de doctorat.

Adresez mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare: *Prof.univ.dr. Lucian ION, CS I dr. Gabriel SOCOL, Conf.univ. dr. Adrian RADU*, pentru indicațiile valoroase asupra modului de prezentare a rezultatelor obținute în cadrul tezei.

Le mulțumesc membrilor comisiei de doctorat, pentru timpul și pentru interesul acordat în evaluarea tezei și pentru participarea la susținerea ei publică.

Le mulțumesc deasemenea colegilor din *centrul C&D MDEO al Facultății de Fizică a UB*, *Prof. Univ. Dr. Ștefan ANTOHE, Prof. Univ. Dr. Lucian ION, Conf. Univ. Dr. Ing. Vlad-Andrei ANTOHE, Conf. Univ. Dr. Sorina IFTIMIE, Conf. Univ. Dr. Adrian RADU*, pentru discuțiile care au contribuit la formarea mea pe plan profesional, pentru bunăvoință și pentru crearea unui mediu de lucru plăcut și motivant.

Adresez mulțumiri doamnei *Visiting Assoc. Prof. Dr. Mirela Petruța Șucnea* la Hellenic Mediterranean University, Greece și CS I la INCD IMT București, România, pentru susținere și sfaturi folositoare.

Nu în ultimul rând, aș dori să le mulțumesc părinților mei pentru îngăduința și sprijinul necondiționat pe care mi l-au acordat pe parcursul tuturor anilor de studii. Îi mulțumesc fratelui meu pentru ajutorul pe care mi l-a oferit întotdeauna din toate punctele de vedere. Vă mulțumesc tuturor! Ajutorul vostru este de neprețuit!

