

Universitatea Politehnică din Timișoara
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului

TEZĂ DE DOCTORAT

Contribuții la obținerea materialelor pentru celule
solare pe bază de CuInS_2

Conducător științific:
Prof.dr.ing. Vaszilcsin Nicolae

Doctorand:
Ing. Bănică Radu-Nicolae

– Timișoara 2009 –

Cuprins

Introducere	IV
STUDIUL BIBLIOGRAFIC	
CAPITOLUL 1 Celule solare - aspecte economice și funcționale	1
1.1 Contextul economic și ecologic	1
1.2 Radiația solară	4
1.3 Funcționarea celulelor solare și măsurarea principalilor parametrii funcționali	9
CAPITOLUL 2 Tipuri de celule solare	14
2.1 Celule solare pe bază de siliciu	14
2.2. Celulele solare pe bază de coloranți	16
2.3 Celule solare pe bază de calcopirite	21
2.3.1 Natura substratului și a electrodului metalic	22
2.3.2 Tehnici de obținere a semiconductorului CuInS_2 în film subțire și influența tratamentelor fizico-chimice ulterioare	28
2.4 Depunerea straturilor fereastră de ZnO prin metoda pirolizei prin pulverizare și prin metode derivate din aceasta	40
2.5 Alte tipuri de celule solare pe bază de calcogenuri	46
CONTRIBUȚII PROPRII	
CAPITOLUL 3 Depunerea comparativă pe cale electrochimică a straturilor subțiri de MoO_2 pe suport de platină și cupru	49
3.1 Depunerea prin metode electrochimice a filmelor oxidice dintr-o soluție diluată (0,05M) de peroxo-polimolibdat	49
3.2 Depunerea prin metode electrochimice a filmelor oxidice din soluții de molibdat de amoniu	57
Concluzii	67
CAPITOLUL 4 Sinteza compușilor calcopiritici din elemente	69
4.1. Sinteza compușilor calcopiritici în câmp de microunde	69
4.2. Studiul termogravimetric al formării fazelor ternare în sistemul Cu-In-S	81
Concluzii	88
CAPITOLUL 5 Sinteza CuInS_2 în medii lichide la presiune ambiantă	90
5.1. Sinteza CuInS_2 în mediu de dodecilamină	90
5.2. Sinteza CuInS_2 în glicerină la 230°C	95
5.3 Sinteza CuInS_2 în glicerină la 210°C	100
Concluzii	119

CAPITOLUL 6 Depunerea straturilor semiconductoare și construcția celulelor solare prin metoda pirolizei prin pulverizare (SP)	120
6.1 Depunerea straturilor dense de ZnO prin tehnica pirolizei prin pulverizare	120
6.2. Depunerea prin tehnica pirolizei prin pulverizare a straturilor de CuInS ₂ pe suport de sticlă și cupru	153
6.3 Fabricarea de celule solare solide prin metoda pirolizei prin pulverizare	164
Concluzii	179
CAPITOLUL 7 Fabricarea pe cale hidrotermală de heterojoncțiuni TiO₂/CuInS₂ (nano)	181
7.1 Influența pH-ului soluției de precursori asupra fabricării de heterojoncțiuni TiO ₂ /CuInS ₂ (nano)	181
7.2 Fabricarea de heterojoncțiuni CuInS ₂ /TiO ₂ (nano) în diverse variante ale metodei hidro-/solvotermale	192
Concluzii	216
Concluzii generale	217
Listă abrevieri	223
Bibliografie	224

INTRODUCERE

Lucrarea de față este structurată în două părți principale. Prima parte cuprinde primele două capitole, ambele având la bază studiul de literatură. Cea de a doua parte cuprinde capitolele 3-7 și reprezintă partea de contribuții proprii.

Capitolul 1 urmărește inițierea cititorului în problematica energiei solare, oferind câteva informații generale despre funcționarea, măsurarea și amplasarea celulelor solare.

Capitolul 2 oferă detalii funcționale despre cele mai importante trei tipuri de celule solare fabricate în lume în momentul actual. În acest capitol se pune puțin accentul pe celulele solare clasice pe bază de siliciu și mult mai mult pe celulele solare pe bază de coloranți și mai ales pe bază de calcopirite.

S-a ales această abordare pentru a ajuta cititorul să observe deosebirile conceptuale între diversele generații de celule solare.

În cazul celulelor solare pe bază de calcopirite s-a abordat aproape exclusiv problematica celulelor care folosesc ca absorbant compuși de tipul $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})$.

Capitolul 3 studiază electrodepunerea oxizilor de molibden pe suport de cupru și platină și comportamentul straturilor electrodepuse în cazul tratamentelor lor termice în mediu inert. Reducerea ulterioară a oxizilor de molibden la molibden metalic poate oferi substraturi mai potrivite decât cele folosite până acum pentru obținerea filmelor calcogenice pe suporturi metalice flexibile.

Studiile efectuate prezintă un înalt grad de noutate, până acum în lume nemaifiind studiat comportamentul la tratament termic al straturilor de MoO_2 electrodepuse pe cupru.

Capitolul 4 pune accentul pe fabricarea absorbantului $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ în câmp de microunde. Absorbantul obținut astfel poate fi folosit la fabricarea celulelor solare solide, prin tehnici cum ar fi cea a presării absorbantului în film subțire, a sinterizării sau a compactării lui în mase polimerice. În lume sunt foarte puține studii care abordează formarea compusului ternar CuInS_2 din elemente în câmp de microunde.

Ca elemente de noutate pentru acest capitol putem aminti folosirea presiunii ambiante în mediu inert și în sistem deschis, studiul Raman al soluțiilor solide obținute și analiza mecanismelor de reacție implicate pe baza determinărilor TG-SDTA.

Capitolul 5 prezintă o noutate la nivel mondial, prin metodele absolut noi de obținere a compusului ternar CuInS_2 în medii lichide la presiune ambiantă și prin discuțiile legate de sinteza suprastructurilor globulare obținute.

Capitolul 6 prezintă studii legate de obținerea filmelor semiconductoare de ZnO și CuInS_2 prin metoda pirolizei prin pulverizare. Metoda folosită este foarte des utilizată în literatură.

Elementele de noutate constau în acoperirea unei nișe mai puțin studiate privind efectul solventului folosit asupra calității straturilor de ZnO obținute, dar și în observarea

unei posibile suprastructurări a straturilor semiconductoare obținute prin această metodă, care poate avea influență extrem de mare asupra randamentelor celulelor obținute.

De asemenea, un caracter de noutate îl dau celulele solare obținute, nu atât prin structura acestora, cât prin grosimea straturilor semiconductoare folosite. Astfel, s-au obținut celulele solare funcționale pe bază de CuInS_2 , având probabil cea mai redusă grosime raportată în literatură a absorbantului obținut prin metoda pirolizei prin pulverizare.

Capitolul 7 are cel mai înalt grad de noutate, prin folosirea unei metode hidrotermale noi de obținere a heterojonțiunilor $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$. S-a studiat, astfel, în primul rând, efectul compoziției soluției de precursori și a pregătirii substratului asupra straturilor de CuInS_2 depuse. S-au obținut heterojonțiuni între două straturi nanoporoase, unul de TiO_2 și celălalt de CuInS_2 care vor putea fi folosite în viitor la fabricarea de celule solare complexe pe bază de coloranți și de celule solare solide.

CAPITOLUL 1

CELULE SOLARE - ASPECTE ECONOMICE ȘI FUNCȚIONALE

1.1 Contextul economic și ecologic

În ultimii ani, aspectul ecologic, precum și cel economic, a silit umanitatea la reformarea viziunii asupra producerii energiei electrice. Creșterea temperaturii globale, datorată în principal efectului de seră cu tot lanțul de efecte negative ce derivă din aceasta, dar și nevoia prevenirii tensiunilor politice având la bază resursele naturale neregenerabile, obligă Europa - și nu numai - la obținerea unei independențe energetice. Implicațiile economice și geopolitice sunt discutate pe larg în “Carta Verde” prezentată la Brussel în anul 2000 [1].

În acest context, la nivel european s-au impus obiective precise privind implementarea tehnologiilor nepoluante la scară largă pentru producerea energiei electrice. Astfel, s-au creat o serie de linii directoare ale Comunității Europene cu privire la ajutorul de stat pentru protecția mediului, prezentate la Brussel în 1994 și care au fost reînnoite în 2001 [2]. Ghidul cuprinzând aceste prime linii directoare are ca scop protecția mediului și a culminat cu negocierea Protocolului de la Kyoto [3] în 1997 între 160 de state, de pe întreg mapamondul, inclusiv România. Acordul a intrat în vigoare după ce Rusia l-a ratificat, în anul 2004. Acordul a fost ratificat și de România, care participă cu 1,2% la emisiile globale de CO₂.

Protocolul de la Kyoto prevede reducerea cu 5,2 % a emisiilor de CO₂ față de nivelul anilor 1990 pentru statele industrializate în perioada 2008-2012.

Acest acord îl succede pe cel de la Montreal din 1987, care impunea măsuri de diminuare a distrugerii stratului de ozon, și pe alte convenții și conferințe la care face referire.

Cum nevoia de energie a omenirii nu va scădea prea curând ci, singura soluție rămâne implementarea tehnologiilor nepoluante de producere a energiei.

Între tehnologiile nepoluante de producere a energiei, “energie verde”, un loc de seamă îl ocupă conversia directă a luminii solare cu ajutorul dispozitivelor fotovoltaice (PV).

În 2008 guvernul danez a semnat un pact pe perioada 2008-2011 prin care se obligă ca, la finele anului 2011, 20% din energia consumată de acest stat să provină din surse regenerabile, iar în anul 2025 acest procent să crească la 30%.

Mai mult decât atât, în Danemarca se dezvoltă proiecte în parteneriat de introducere a panourilor solare în construcția locuințelor standard, energia electrică consumată fiind astfel totalmente nepoluantă. Această țară deține pionieratul în domeniu, propunându-și să obțină o independență totală față de combustibilii fosili [4].

Tentative asemănătoare s-au discutat de curând (7 Aprilie 2009) și în Statele Unite ale Americii la San Diego, CA. [5]. În acest stat foarte însoțit consumatorul casnic plătea în jur de 36 centi / kilowatt-oră în 2008, energia fiind produsă prin tehnologii clasice.

Același preț îl avea și energia electrică solară nesubvenționată de stat. Se consideră că, într-un interval de timp cuprins între trei și șapte ani, în țări însoțite ca Italia, Spania sau Japonia, prețul energiei solare îl va egala pe cel al energiei produse prin tehnologii poluante [6].

În România, conform Hotărârii de Guvern HG 958/2005 care modifică HG 443/2003, până în anul 2010, circa 33 % din energia consumată va fi produsă prin tehnologii nepoluante. La noi energia electrică verde este produsă mai ales cu ajutorul hidrocentralelor, cea solară având o contribuție nesemnificativă.

Unul dintre factorii cei mai importanți care limitează folosirea pe scară foarte largă a panourilor fotovoltaice este raportul preț de cost/rendament al sistemului generator. Variația prețului de cost al energiei produse cu ajutorul panourilor fotovoltaice în ultimele două decenii este prezentată în figura 1.1.1 [7].

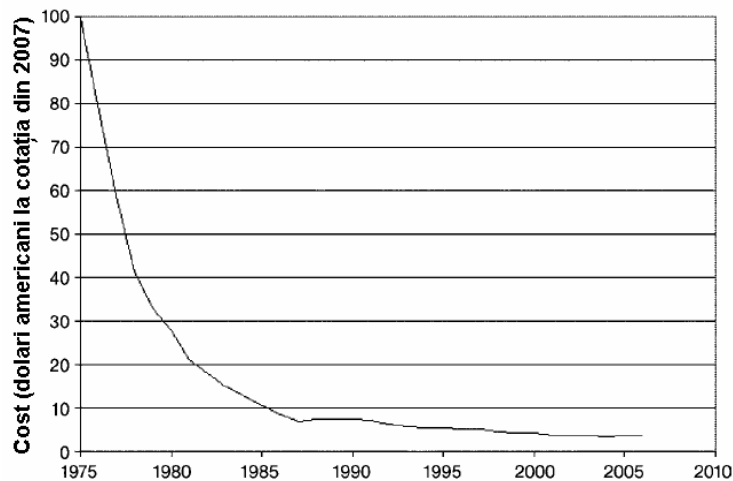


Fig.1.1.1. Prețul mediu al energiei pe watt produs cu ajutorul panourilor fotovoltaice între anii 1975-2006 [7].

Trebuie amintit faptul că prețul de cost real al energiei solare depinde de poziționarea geografică a amplasamentului de module, fiind direct legat de intensitatea radiației solare incidente. Astfel, locuitorii țărilor nordice din Europa plătesc mai mult pentru acest tip de energie. Paradoxal însă, unitățile de producție și cercetare sunt mai dezvoltate în acea zonă.

Excepție face Spania, care este cel mai însoțit stat european și al patrulea producător de echipamente de obținere a energiei cu ajutorul radiației solare [8]. Accentul aici se pune mai ales pe obținerea energiei termice din energie solară, care mai apoi poate fi convertită în energie electrică. În principiu, această metodă de conversie este restrânsă la zonele în care lumina este puternică și directă. În schimb, panourile fotovoltaice pot fi amplasate practic oriunde în lume, deoarece ele convertesc lumina în curent electric cu aproximativ aceeași eficiență.

Robustețea panourilor fotovoltaice, absența componentelor în mișcare (excepție sistemele hibride), precum și costul de întreținere deosebit de mic al colectoarelor gata instalate, înclină mai mult balanța în favoarea transformării directe a luminii în curent. La instalarea PV este bine totuși să se țină cont și de date suplimentare cum ar fi temperatura aerului, viteza vântului și direcția din care bate [9].

În cazul în care PV nu sunt conectate la rețea, costurile de întreținere cresc mult, aceasta datorându-se în principal necesității schimbării la intervale regulate de timp (circa

4 ani) a acumulatorilor electrochimice, relelor (5 ani), dispozitivelor de control al încărcării bateriilor (10 ani). Panourile colectoare au cea mai mare speranță de viață din întregul sistem, depășind 20 de ani și reprezintă jumătate din costul inițial al investiției. Impozitele și taxele, cumpărarea modulelor și acțiunea de instalare reprezintă aproximativ un sfert din acest cost [10].

Datorită caracterului modular pe care îl prezintă sistemul fotovoltaic instalat, acesta poate fi îmbunătățit continuu cu costuri reduse.

Nu trebuie pierdută din vedere mobilitatea mare ce o oferă integrarea celulelor solare în dispozitive electronice mici, dar și dimensiunea estetică ce o implică, de exemplu, folosirea celulelor solare multicolore integrate în ferestre.

Producția anuală de energie electrică din energie solară a avut o creștere exponențială în ultimii 20 de ani, creșterea cea mai semnificativă fiind după anul 2000, așa cum se observă în figura 1.1.2 [7]. În ceea ce privește perspectiva, persoane abilitate din industria de profil au estimat că la nivelul anului 2010 prețul de producție a energiei solare va fi de 1\$/W produs.

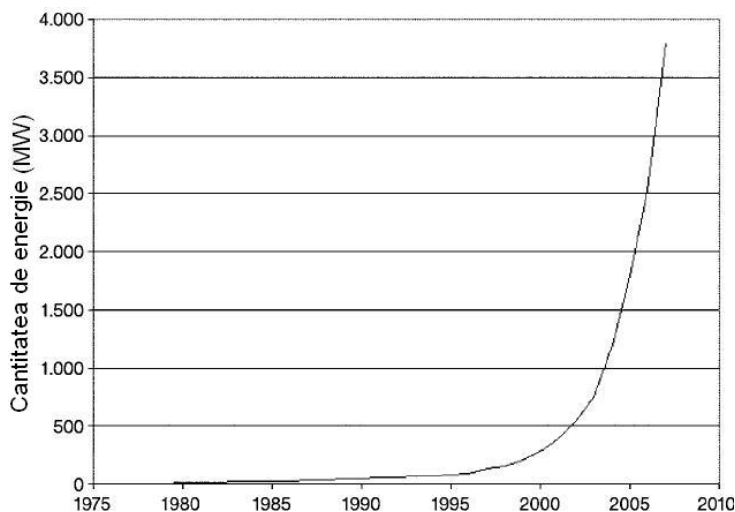


Fig.1.1.2. Producția mondială anuală de energie produsă cu ajutorul PV între anii 1975 – 2007 [7].

La finele anului 2007, producția mondială de energie electrică obținută din energie solară a depășit 3,8 GW, ea dublându-se în fiecare an. Se prevede că în anul 2040 circa 31% din energia necesară umanității va fi produsă cu ajutorul PV, însă doar după anul 2025 energia produsă cu ajutorul tehnologiei celulelor cu straturi subțiri și tehnologiilor mai noi decât aceasta va fi apropiată ca valoare de cea produsă cu ajutorul panourilor solare clasice pe bază de siliciu [7].

Conform [11], experții participanți la chestionarul intitulat “Delphi” în 2005 au conchis că folosirea nanomaterialelor în construcția celulelor solare va duce la:

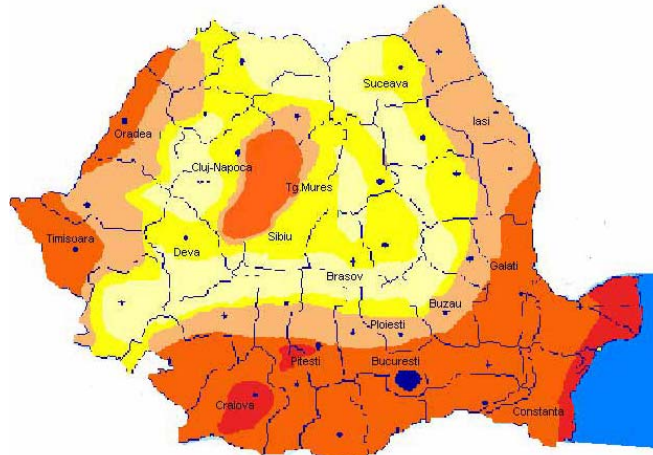
- creșterea eficienței (40% dintre cei chestionați)
- scăderea prețului de cost : 39%.

Specialiștii sunt de părere că probabilitatea ca nanotehnologia să joace un rol important în energetica solară este mică în anul 2009, însă mult mai mare în jurul anului 2014.

O puternică ascensiune în topul aplicațiilor practice se prevede pentru dispozitivele fotovoltaice cu strat subțire de absorbant între anii 2009 și 2014, cele organice și pe bază de polimeri semiconductori rămânând și în 2014 în principal la stadiul de laborator.

Chestionarul realizat este vast și interesant, distingându-se prin părerea avizată a participanților. Astfel, este de remarcat faptul că respondenții au fost experți în celule solare: cristaline (28%), amorfe și în film subțire (29%), pe baza de pigmenți (29%), alte tipuri (14%).

Harta potențialului solar în România, prezentată în figura 1.1.3, are la bază date furnizate de către ANM precum și NASA, JRC, Meteotest și a fost preluată din [12].



ZONA DE RADIATIE SOLARA	INTENSITATEA RADIATIEI SOLARE(kWh/m ² /an)
I	>1350
II	1300-1350
III	1250-1300
IV	1200-1250
V	<1200

Fig.1.1.3. Harta potențialului solar în România [12].

După cum se observă, intensitățile cele mai mari ale radiației solare sunt în Câmpia Română și în Dobrogea, iar cele mai scăzute sunt în zona montană. Conform autorilor, explicația constă în aceea că, în zonele montane, văile facilitează menținerea ceții o bună parte din zi, împiedicând astfel accesul radiației solare directe la nivelul solului.

1.2 Radiația solară

Soarele este cel mai important reactor de fuziune nucleară, fără care viața pe Terra nu ar fi posibilă. Deși temperatura în centrul acestuia este estimată la $2 \cdot 10^7$ K, temperatura la suprafață este doar de aproximativ 5800 K. Această temperatură determină spectrul radiației emise.

Distribuția spectrală a radiației emise de acest astru este dată de legea radiației a lui Planck, fiind în primă aproximație aceeași cu cea a unui corp negru încălzit la temperatura amintită. Emitanța radiantă G_λ , exprimată în $W/m^2 \mu m$, calculată conform legii lui Planck în funcție de lungimea de undă și temperatura suprafeței emise este [13]:

$$G_\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1)} \quad (\text{Ec.1.2.1})$$

unde: $C_1 = 3,7427 \times 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4\text{m}^{-2}$, $C_2 = 1,4388 \times 10^4 \mu\text{mK}$,
 λ - lungimea de undă a radiației măsurată în μm ,
 T - temperatura absolută (K).

Distribuția spectrală a luminii solare calculată și măsurată este prezentată în figura 1.2.1 [14]:

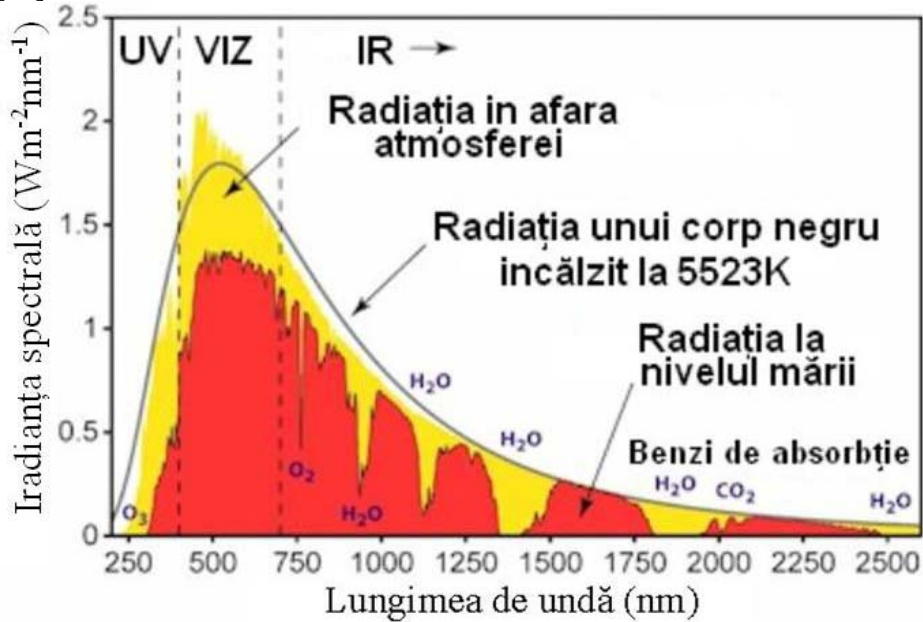


Fig. 1.2.1. Spectrul radiației solare [14].

Radiația emisă de Soare fiind izotropă, datorită distanței mari a Pământului față de Soare, se poate considera că fascicolul de radiație care pătrunde în atmosferă este paralel. Deasupra atmosferei iradianța luminii a cărei direcție este normală la un plan paralel cu solul este de 1353 W/m². Această valoare mai este numită “Constanta Solară” [10], iar condițiile care caracterizează această zonă sunt cele “Air mass = 0” (AM0).

Diferența dintre condițiile AM 0 și AM 1,5 (definite mai departe) în ceea ce privește intensitatea radiației pe suprafață este de aproape 30% în favoarea primeia. Prin termenul de intensitate a radiației (luminii) vom înțelege iradianța, care este o densitate de putere, măsurându-se în W/m², iar prin intensitate spectrală, vom înțelege iradianța spectrală.

Scăderea intensității luminii la trecerea prin atmosferă se datorează unor efecte cum sunt:

- împrăștierea radiației pe molecule de gaz ce intră în componența atmosferei și împrăștierea Rayleigh. Acest ultim tip de împrăștiere este semnificativ pentru radiația de energii mari (coeficientul de difuzie fiind invers proporțional cu lungimea de undă ridicată la puterea a 4-a) și mult mai puțin importantă pentru cea având energii mai reduse (vizibil și infraroșu apropiat),

- împrăștierea pe aerosoli descrisă de relația lui Angström [15]:

$$K_d(\lambda) = \beta_A \lambda^{-\alpha} \quad (\text{Ec.1.2.2})$$

unde: K_d – coeficientul de difuzie pe aerosoli,

β_A – coeficientul de turbiditate Angström (funcție de densitatea aerosolilor, forma și dimensiunile lor),

α – variază între 0,5 și 2,5 funcție de dimensiunea aerosolilor și lungimea de undă a radiației.

– prin mecanismul de absorbție a radiației de către constituenții gazoși ai aerului: (vapori de apă, ozon, oxigen, bioxid de carbon)

Spre deosebire de spațiul extraterestru, la nivelul solului există și un câștig de intensitate față de cea calculată teoretic ținând cont de pierderi, datorită luminii difuzate de către obiecte. Această cantitate de energie suplimentară variabilă, este în strânsă legătură cu condițiile locale din proximitatea suprafeței considerate. De asemenea, compoziția spectrală a luminii difuzate va fi diferită de cea a luminii incidente.

Parametrul cel mai important care determină intensitatea luminii incidente, considerând o zi senină, este distanța pe care o străbate lumina de la intrarea în atmosferă până la suprafața considerată. Cu cât această lungime este mai mare, cu atât intensitatea luminii pe acea suprafață va fi mai mică datorită pierderilor amintite. De asemenea, cu cât unghiul de incidență pe care îl face direcția radiației cu suprafața este mai redus, cu atât energia primită de acea suprafață are o valoare mai mică.

Un parametru care definește turbiditatea atmosferei și, implicit, intensitatea radiației incidente pe suprafața solului în cazul unui cer senin, este factorul de turbiditate Linke (T_L). Acesta se măsoară adesea pentru condițiile AM 2 și descrie, de fapt, grosimea optică a atmosferei datorată absorbției și împrăstierii radiației datorită vaporilor de apă și aerosolilor, raportată la cea a atmosferei uscate și lipsite de aerosoli. Când cerul este uscat și curat, având culoare albastru intens, T_L are valoare apropiată de 1. În Europa, în timpul verii, datorită concentrației relativ mari de vapori de apă, factorul are valoarea apropiată de 3, iar în orașele puternic poluate poate atinge chiar valori duble [16].

Practic, cu cât acest număr este mai mare, cu atât atenuarea radiației e mai importantă. Valoarea acestui parametru în Timișoara, măsurată ca medie a mai multor ani, este prezentată în figura 1.2.2. Datele sunt preluate de pe site-ul Administrației Naționale de Meteorologie [17].

După cum se observă în figura 1.2.2, opacitatea atmosferei a crescut, mai ales în lunile de vară, odată cu trecerea timpului, până la finele anilor '80. Aceasta se datorează probabil creșterii gradului de poluare produs atât de industrializare, cât și de numărul sporit de autoturisme din oraș.

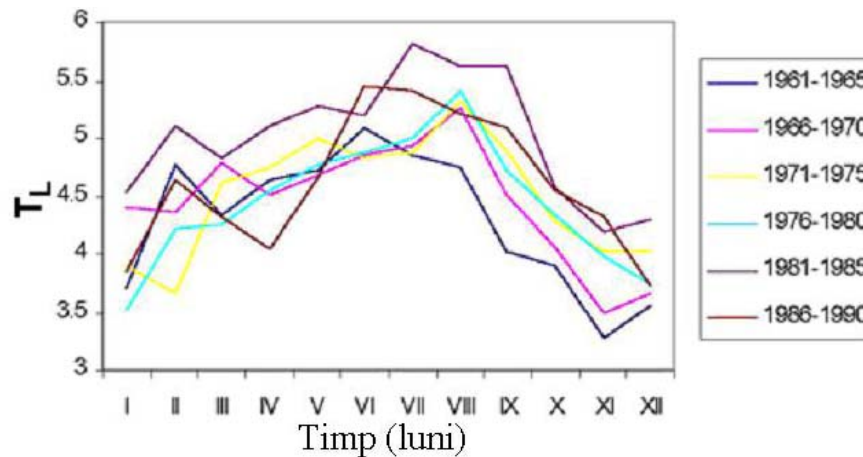


Fig. 1.2.2. Evoluția factorului T_L în Timișoara de-a lungul timpului [17].

Deoarece adesea cerul este înnorat, factorul T_L nu se poate măsura direct, dar se poate estima folosind intensitatea zilnică a radiației solare prin calculul componentei directe și difuze a acesteia cu ajutorul modelului Collares-Pereira și Rabl [18,19].

O legătură între unghiul de incidență al radiației cu suprafața și așa-numitul număr “air mass” (AM) este dată de relația:

$$\text{Air mass} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{Ec. 1.2.3})$$

unde θ este unghiul pe care îl face direcția radiației cu normala la suprafață.

Când lumina bate perpendicular pe suprafața solului, avem condițiile AM 1 și intensitatea radiației este maximă pe acea suprafață.

Valoarea numărului Air Mass poate fi ușor determinată din relația 1.2.4 :

$$A.M. = \sqrt{1 + (S/H)^2} \quad (\text{Ec.1.2.4})$$

unde: H – înălțimea unui obiect plasat vertical pe o suprafață perfect orizontală,
 S – lungimea umbrei obiectului pe această suprafață.

Intensitatea radiației solare pe o suprafață terestră reală ține, dincolo de toți ceilalți parametri amintiți, și de mișcarea de rotație a Pământului în jurul propriei axe, care determină ciclurile zi-noapte, dar și de succesiunea anotimpurilor.

Traectoria pe care se deplasează Pământul în jurul Soarelui este una eliptică, ceea ce face ca distanța între cele două corpuri să se modifice continuu în cursul anului.

Planul ecuatorial nu este cuprins în planul orbital, axa de rotație a Pământului făcând un unghi de aproximativ $23^\circ 27'$ cu perpendiculara dusă la acesta. Natura aproximativă a acestui unghi se trage dintr-o mișcare de precesie suplimentară, neglijabilă din punct de vedere practic, pe care o face axa de rotație.

Pozițiile Pământului în jurul Soarelui la solstiții și echinocții sunt prezentate în figura 1.2.3 [20].

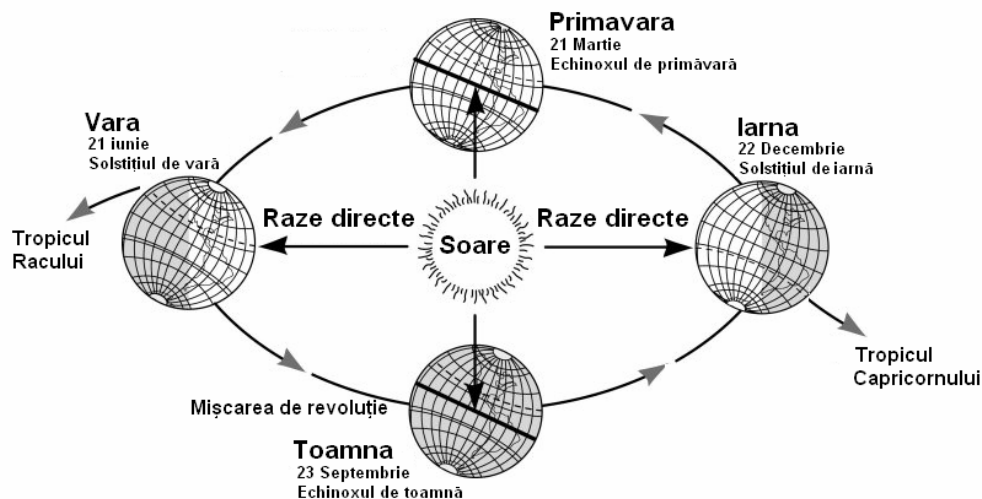


Fig. 1.2.3. Planul eliptic cu pozițiile Pământului la solstiții și echinocții [20].

După cum se observă în figura 1.2.3, în timpul iernii, datorită declinației (unghiul dintre direcția radiației și planul ecuatorial), soarele luminează mai puternic emisfera sudică, iar în timpul verii - emisfera nordică. Aceasta face ca intensitatea radiației incidente într-un anumit punct de pe glob să se modifice în funcție de anotimp.

O hartă aproximativă a distribuției intensității radiației incidente pe glob în funcție de anotimp este dată în figura 1.2.4 [21].

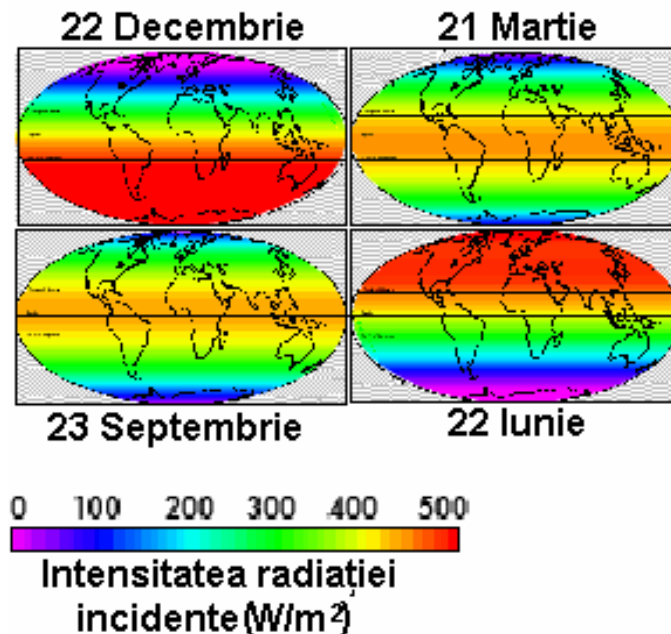


Fig. 1.2.4. Variația intensității radiației în funcție de anotimp [21].

Se observă că în zona ecuatorială există cea mai mică variație a intensității radiației de-a lungul anului, odată cu deplasarea spre latitudini mai ridicate sau coborâte variația fiind mai pregnantă.

Considerând o suprafață orizontală unitară și neglijând pierderile de radiație la trecerea prin atmosferă, fluxul de energie solară primită de aceasta este [22] :

$$\phi = \phi_0 \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)^2 \cdot \sin(h) \quad (\text{Ec.1.2.5})$$

unde: ϕ_0 – valoarea constantei solare [W/m^2],
 R_0 – distanța medie Pământ-Soare,
 R - distanța Pământ-Soare în cazul considerat,
 h - unghiul dintre direcția radiației și suprafața considerată.

Raportul R_0/R se poate calcula cu relația [22]:

$$\left(\frac{R_0}{R}\right)^2 = 1 + 0.034 \cdot \cos\left[\frac{360}{365}(z - 1)\right] \quad (\text{Ec.1.2.6})$$

unde z este ziua din an numărată începând cu 1 ianuarie.

1.3 Funcționarea celulelor solare și măsurarea principalelor parametri funcționali

Celulele solare sunt dispozitive care transformă direct energia luminoasă în curent electric.

Câmpul electric al joncțiunii apare, la punerea în contact a unui semiconductor de tip "p" cu unul de tip "n". Printr-un semiconductor de tip n vom înțelege un semiconductor a cărui purtători majoritari sunt electronii și, respectiv, printr-unul de tip p cazul în care purtătorii majoritari sunt golurile.

Materialele alese pentru construcția celulelor solare trebuie să fie adaptate caracteristicilor radiației. Îndeosebi diferența de energie între banda de conducție și banda de valență a absorbantului determină tensiunea maximă teoretică care poate fi debitată de către celulă.

Celulele folosind semiconductori absorbantți cu bandă interzisă largă vor asigura o tensiune la curent nul mai mare decât cele cu bandă interzisă îngustă. Frațiunea din lumina solară utilizată va fi, însă, în acest caz mai redusă, intensitatea curentului de scurtcircuit fiind mai mică.

Astfel, trebuie făcut un compromis între tensiunea și curentul debitat. Cele mai mari eficiențe pot fi obținute cu semiconductori având valoarea benzii interzise cuprinsă între 1,3 și 1,5 eV [23,24].

Evoluția eficienței diverselor tipuri de celule solare realizate până la nivelul anului 2009 este prezentată în figura 1.3.1 [25].

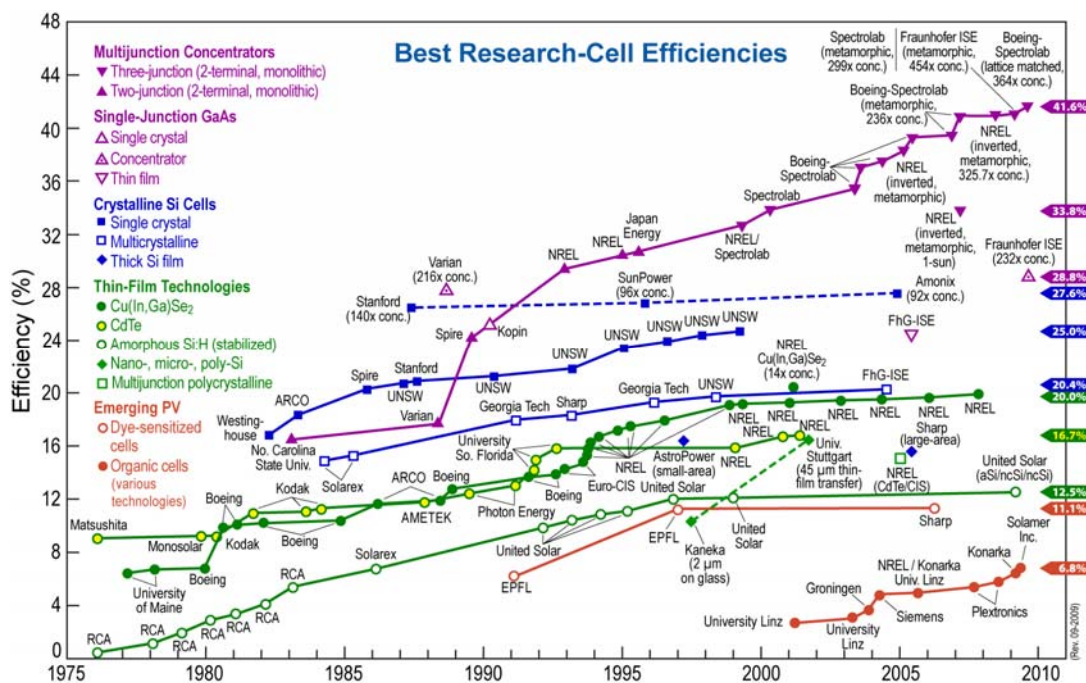


Fig. 1.3.1. Evoluția eficienței diverselor tipuri de celule solare în timp [25]. (Prezentată cu permisiunea NREL).

Funcționarea unei celule solare solide cu strat subțire de absorbant (la care se face referire cel mai adesea în lucrare) poate fi descrisă, în mare, astfel:

Lumina solară intră printr-o față a celulei, adesea numită “fereastră”, formată dintr-un strat subțire de semiconductor de bandă largă, această denumire datorându-se calității acestui strat de a fi transparent pentru componenta vizibilă a radiației solare. Prin semiconductor de “bandă largă” vom înțelege un semiconductor a cărui bandă interzisă (diferență energetică între banda de valență și cea de conducție) este suficient de mare (mai mare de 3 eV [26]) încât să nu permită absorbția radiației din vizibil cu efectuarea unei tranziții electronice între benzi.

Lumina care trece neabsorbită prin fereastră este absorbită de un alt semiconductor numit absorbant, în urma acestei absorbții generându-se o pereche electron-gol. Valoarea coeficientului de absorbție a semiconductorului este deosebit de importantă în cazul celulelor cu strat subțire de absorbant, ea fiind proporțională pentru o anumită energie a radiației cu probabilitatea tranziției de pe nivelul fundamental pe cel excitat, cu densitatea electronilor pe nivelul fundamental și cu densitatea stărilor energetice ale nivelului excitat pe care acești electroni ajung în urma absorbției cuantei de radiație [27].

Evident, energia necesară unei tranziții bandă-bandă într-un semiconductor direct (unde tranziția nu implică participarea unui fonon) trebuie să fie cel puțin egală cu diferența energetică dintre benzi pentru ca tranziția să poată avea loc. Atât energia totală, cât și momentul tuturor particulelor implicate în procesul de absorbție trebuie să se conserve.

În afară de tranziția directă, există și alte tipuri de absorbții, de obicei mai puțin importante, cum ar fi absorbția radiației de energie joasă de către un purtător liber (de exemplu un electron aflat deja în banda de conducție) cu trecerea sa pe un nivel energetic superior în interiorul aceleiași benzi sau absorbția de pe nivele de impurități aflate în interiorul benzii interzise. Coeficientul de absorbție total este, deci, o sumă a coeficienților datorată acestor tranziții particulare. Golul rămas ca urmare a tranziției electronice se va găsi în banda de valență iar electronul - în banda de conducție.

Acești purtători de sarcină se pot separa datorită unui gradient de temperatură, în urma aplicării unui câmp electric sau magnetic. Definitiv pentru celulele solare este separarea celor două sarcini datorită câmpului electric al joncțiunii, și colectarea lor la electrozi [22].

Înainte de colectarea purtătorilor, au loc procese nedorite de recombinare prin diverse mecanisme ca: SRH (Shockley-Read-Hall), recombinare radiativă bandă-bandă, recombinare Auger, recombinări de volum și suprafață etc.

În general tipul de conductivitate al unui semiconductor se poate modifica prin dopare. În cazul siliciului cristalin prin doparea cu atomi pentavalenți (de exemplu fosfor sau arsen) pentru o conducție de tip n, Dopantul substituie siliciul în rețeaua cristalină și formează 4 legături covalente cu atomii de siliciu învecinați pentru completarea octetului, ultimul electron rămânând nelegat și, deci, liber sub acțiunea unui mic aport energetic. Prin deplasarea electronului în rețea, în locul de unde a plecat rămâne o sarcină pozitivă imobilă (gol). Similar, conductivitatea de tip p se poate obține prin dopare cu atomi acceptori trivalenți cum ar fi aluminiul sau galiul.

Revenind la câmpul electric al joncțiunii, acesta apare datorită încărcării electrice cu sarcini pozitive a semiconductorului de tip n și negative a celui de tip p în urma difuziunii acestora. Această încărcare are loc doar în imediata vecinătate a joncțiunii. Câmpul electric format între cele două păaturi de sarcini împiedică trecerea purtătorilor majoritari dintr-un semiconductor în celălalt, accelerând totodată purtătorii minoritari dacă aceștia sunt în zona de influență a joncțiunii. Există un echilibru între procesul difuzional și intensitatea acestui câmp electric la joncțiune.

Creșterea densității electronice în semiconductorul de tip n generează o creștere a potențialului (așa numitul nivel cvasi-Fermi), iar creșterea numărului de goluri duce la scăderea potențialului golurilor, diferența dintre cele două potențiale dând nivelul tensiunii [13].

Explicația de mai sus se referă la celulele solare cu siliciu și cu straturi semiconductoare subțiri, existând totuși varietăți de celule cum ar fi cele pe bază de coloranți și polimeri cu particularități funcționale. La o parte din acestea se va face referire în capitolele următoare.

Dacă considerăm că celula solară este o joncțiune p-n neiluminată și la electrozi aplicăm o tensiune V_A , prin joncțiune trece curentul:

$$i_A = I_S \left(e^{\frac{eV_A}{kT}} - 1 \right) \quad (\text{Ec. 1.3.1})$$

unde: I_S – curentul de saturație datorat difuziunii purtătorilor minoritari (curent de întuneric) [A]; V_A – tensiunea aplicată [V]; e – sarcina electronului [C]; k – constanta lui Boltzmann [JK^{-1}]; T – temperatura absolută [K].

La iluminare, la relația (1.3.1) se adaugă curentul datorat iluminării I_L , astfel încât relația devine:

$$i_A = I_S \left(e^{\frac{eV_A}{kT}} - 1 \right) - I_L \quad (\text{Ec.1.3.2})$$

În absența unei căderi de tensiune la borne ($i=0$) datorată atașării la celulă a unei rezistențe exterioare (consumator), valoarea tensiunii ce va apărea la borne la iluminare va fi maximă și dată de relația:

$$V_{CD} = \frac{kT}{e} \ln \frac{I_L + I_S}{I_S} \quad (\text{Ec. 1.3.3})$$

În cazul în care celula se scurcircuitază, tensiunea de la borne va fi nulă. În relația 1.3.2, $I_{SC} = -I_L$ pentru acest caz. La reprezentarea punctului în cadranul I, $I_{SC} = I_L$.

Circuitul electric echivalent al unei celule solare reale aflată în sarcină este dat în figura 1.3.2 [15].

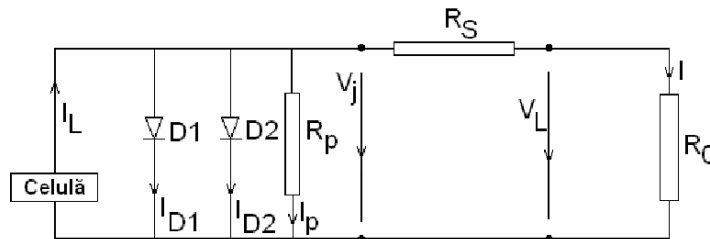


Fig. 1.3.2. Schema electrică a unei celule solare reale în sarcină [15].

Curentul care trece prin rezistența electrică R_0 în cazul unei celule solare reale, care prezintă deviații de la idealitate prin valorile neideale ale rezistențelor serie (R_s) și paralel (R_p), va fi [15]:

$$I = I_L - I_{S1} \left[e^{\alpha_1 V_j} - 1 \right] - I_{S2} \left[e^{\alpha_2 V_j} - 1 \right] - \frac{V_j}{R_p} \quad (\text{Ec.1.3.4})$$

cu:

$$I_1 = I_{S1} \left[e^{\alpha V_J} - 1 \right] \quad (\text{Ec.1.3.5})$$

$$I_2 = I_{S2} \left[e^{\alpha V_J} - 1 \right] \quad (\text{Ec.1.3.6})$$

$$V_J = V + IR_S \text{ și } \alpha = e/(mkT) \quad (\text{Ec.1.3.7})$$

unde: I_1 – curentul de difuziune în zonele neutre [A]; I_2 – curentul de generare recombinare [A]; I_S – curenți de saturație [A]; I_L – fotocurentul [A]; m – factorul de idealitate al diodei; R_S – rezistența serie a celulei [Ω]; R_P – rezistența în paralel a celulei [Ω].

Rezistența serie se datorează pierderilor rezistive în celulă, depinzând mult de materialul din care sunt constituite colectoarele de curent plasate pe cele două fețe ale celulei, distribuției lor pe suprafața acesteia, lungimii și secțiunii lor transversale, dar și temperaturii de funcționare. Pentru un randament cât mai bun, valoarea rezistenței serie trebuie să fie cât mai mică.

Rezistența în paralel se poate datora pierderilor de curent pe marginea celulei, scurtcircuitării joncțiunii prin punți datorate necompactității straturilor depuse înaintea depunerii colectoarelor.

Influența pe care o are modificarea valorilor celor două tipuri de rezistențe asupra curbei I-U este prezentată în figura 1.3.3 [27].

Puterea maximă teoretică care poate fi generată de celulă este:

$$P_{\text{max. teoretic}} = V_{CD} \cdot I_{SC} \quad (\text{Ec.1.3.8})$$

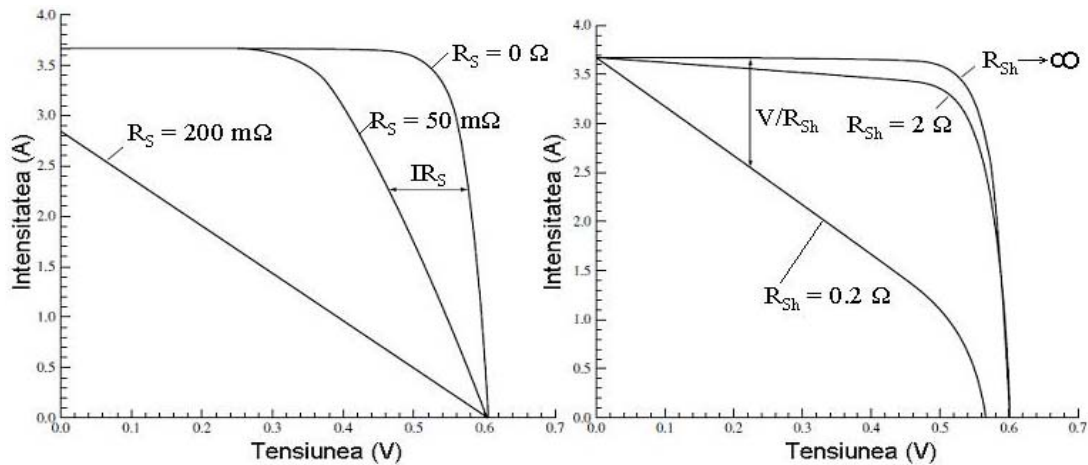


Fig. 1.3.3. Efectul creșterii rezistenței serie R_S și șunt R_{sh} asupra alurii curbei I-U [27].

Puterea practic debitată este obținută prin înmulțirea puterii maxime teoretice cu un factor de corecție, numit factor de umplere, care este întotdeauna subunitar. Acest factor se obține ridicând caracteristica U-I a celulei solare.

De obicei, pe curba U-I există un singur punct (având drept coordonate valorile U_{optim} și I_{optim} pe axele tensiunii, respectiv intensității curentului) pentru care produsul dintre tensiune și curent este maxim și egal cu puterea maximă debitată. Din punct de vedere grafic, puterii maxime debitate îi corespunde o arie care este mai redusă decât aria

corespunzătoare puterii maxime teoretice. Raportul dintre valorile celor două puteri (maxima debitată și maxima teoretică) dă valoarea acestui factor de umplere.

În acest moment se poate înțelege semnificația termenului “umplere”: cu cât aria corespunzătoare puterii maxime debitate “umple” mai bine aria corespunzătoare puterii maxime teoretice, cu atât factorul de umplere (sau de formă) va fi mai mare și, pentru aceleași valori V_{CD} și I_{SC} , randamentul celulei va fi mai bun. Valoarea factorului de umplere scade cu creșterea rezistenței serie a celulei (datorată, de exemplu, măririi suprafeței) și cu scăderea rezistenței paralel (datorată, de exemplu, scurtcircuitării joncțiunii în timpul depunerii contactelor metalice sau a unei dopări puternice a semiconductorului în proximitatea joncțiunii).

Acum putem defini randamentul celulei ca fiind raportul dintre valoarea energiei electrice maxime debitate de unitatea de suprafață a celulei în unitatea de timp și energia incidentă primită sub formă de flux luminos de aceeași suprafață conform relației:

$$\eta\% = \frac{P_{max.teoretic} \cdot FF}{\theta_L} \cdot 100 \quad (Ec.1.3.9)$$

unde: $P_{max.teoretic}$ - densitatea de putere maximă teoretică debitată de celulă (mW/cm^2),
 FF – factorul de umplere a celulei (Fill Factor),
 θ_L – intensitatea luminoasă incidentă (mW/cm^2).

Randamentul celulelor scade puternic odată cu creșterea temperaturii, aceasta datorându-se în principal scăderii tensiunii de mers în gol (V_{CD}) prin creșterea curentului de întuneric I_S în relația 1.3.3 și, în foarte mică măsură, scăderii valorii benzii interzise a semiconductorului absorbant.

Deoarece tensiunea unei celule solare este mică (cel mai adesea sub 1V), mai multe asemenea celule se leagă în serie, pentru mărirea tensiunii de la borne, și în paralel, pentru mărirea curentului debitat.

Dacă se dorește, de exemplu, conectarea în serie a două celule solare având curenți diferiți de scurtcircuit, curba I-U va pune în evidență o valoare a curentului de scurtcircuit a ansamblului rezultat care este limitată de valoarea cea mai redusă a curentului uneia dintre celule, în timp ce tensiunea ansamblului va fi suma tensiunilor de mers în gol a celor două celule. Astfel se pierde putere față de cazul folosirii separate a celor două celule. De aceea, la asamblarea în serie a celulelor solare, este de dorit ca valorile curenților de scurtcircuit a celulelor constituate la o aceeași intensitate a radiației să fie cât mai apropiate [28].

Se înțelege că, dacă una dintre celule se deteriorează în timpul funcționării prin micșorarea curentului de scurtcircuit sau creșterea rezistenței serie, aceasta va atrage după sine micșorarea randamentului lanțului de celule în care este legată.

Dispozitivele colectoare astfel formate sunt numite *panouri solare* sau *panouri fotovoltaice*. Acestea generează la borne un curent continuu, care apoi e transformat cu ajutorul unor convertoare în curent alternativ de parametri doriți sau folosit ca atare. În multe cazuri curentul continuu generat de panoul colector e înmagazinat în sisteme de acumuloare pentru folosire ulterioară.

CAPITOLUL 2

TIPURI DE CELULE SOLARE

2.1 Celule solare pe bază de siliciu

Cel mai cunoscut exemplu de celule solare solide cu strat gros de absorbant este cel al celulelor pe bază de siliciu. Această grupă se împarte în alte trei clase pe baza caracteristicilor cristaline ale siliciului folosit: celulele solare pe bază de siliciu monocristalin, policristalin și amorf. Datorită coeficientului ridicat de absorbție al siliciului amorf, celulele care utilizează acest material fac parte din categoria celulelor solare cu strat subțire de absorbant.

Funcționarea celulelor solare cu siliciu a fost descrisă de Russel Ohl după anii 1940. Datorită dezvoltării tehnologiei de fabricație a siliciului monocristalin din topitură și a tehnologiei dopării la temperatură ridicată, în anul 1954 Chapin a realizat prima celulă pe bază de siliciu monocristalin. Designul celulelor realizate a evoluat rapid la începutul anilor '60, rămânând apoi standard până la începutul anilor '70, când s-a constatat că aluminiul sinterizat pe fața posterioară a celulei îmbunătățește randamentul. Îmbunătățiri ulterioare s-au datorat folosirii fotolitografiei și a straturilor antireflex care au permis realizarea unor colectori mai subțiri și, respectiv, diminuarea pierderii de radiație prin reflexie.

În 1974 Haynos a realizat texturarea suprafeței prin spălare anizotropă cu realizarea la suprafață a unor formațiuni piramidale ce au dus la diminuarea reflexiei luminii. Eficiența celulelor pentru aplicații terestre a ajuns astfel la 17% pentru celulele produse de Rittner și Arndt în 1976.

În 1976 Fischer, Pschunder și Lindmayer au descoperit procedeul de fabricație a celulelor cu siliciu policristalin la un cost mult mai redus decât cel al celulelor monocristaline. În laborator, din anii '80 încoace, randamentul maxim al celulelor cu siliciu a crescut continuu de la 17% până în jur de 25% în prezent.

Scăderea prețului de cost al celulelor pe bază de siliciu se datorează, în primul rând, dezvoltării tehnologiei de fabricație a siliciului ultrapur folosit în microelectronică.

Cel mai important proces de fabricație a celulelor solare pe bază de siliciu este următorul [24] :

Monocristalul de siliciu produs prin cristalizare din topitură după metoda Czochralski (CZ) [22,24] e adus la diametrul dorit printr-un procedeu asemănător strunjirii, apoi este tăiat în felii subțiri cu ajutorul unor cuțite sau fire diamantate.

Îndepărtarea rugozităților datorate tăierii se face cu o soluție concentrată de NaOH (aproximativ 30%) la cald.

Texturarea suprafeței în scopul scăderii pierderii prin reflexie este un proces pretențios, necesitând controlul multiplilor parametri de proces ca: temperatura, concentrația de izopropanol, rata de evaporare, curenții convectivi etc. Ea se face cu o soluție mult mai diluată (aproximativ 20g/L) de NaOH la 90°C, obținându-se o suprafață piramidală datorită dizolvării mai lente a siliciului după planul cristalografic (111).

Datorită orientării stohastice a grăunților în feliile semiconductoare policristaline, texturarea suprafeței nu se poate face în condiții bune, însă suprafața se nivelează prin spălare cu NaOH.

După spălare cu apă distilată, prin încălzire la 850-950°C se realizează doparea pe una dintre fețe cu fosfor, prin difuzia acestuia dintr-un strat de P₂O₅ depus prin sublimarea oxidului din sursă, până când rezistența suprafeței atinge 25-50 Ω/□.

Pe fața iluminată se depune, printr-un procedeu de imprimare, o pastă pe bază de Ag, lianți organici și sticlă cu punct scăzut de topire, iar pe cea neiluminată - o pastă pe bază de aluminiu care realizează și doparea pentru conducția de tip p. Pastele sunt uscate la 350 – 400°C, apoi topite cu atenție la 700°C.

Pe celulele policristaline având suprafața netexturată se depune un strat antireflex transparent pe bază de TiO₂ printr-un procedeu de pulverizare, fără ca bornele celulei să fie afectate, pentru o bună lipire în continuare.

În cazul celulelor pe bază de siliciu policristalin, pentru obținerea unor celule cu eficiență mai mare, este necesară pasivarea cu hidrogen a defectelor de la limitele dintre grăunți. Pentru aceasta, pe fața iluminată se depune un strat de Si₃N₄ care facilitează încorporarea hidrogenului și previne desorbția lui în timpul funcționării.

Datorită întreruperii bruște a periodicității rețelei cristaline a siliciului, la suprafață există o mare concentrație de centri de recombinare Shockley-Read-Hall (SRH), ceea ce face ca viteza de recombinare superficială (SRV) să fie foarte ridicată (circa 10⁵ cm s⁻¹). Pentru micșorarea acestei viteze, pe suprafață se mai poate depune un material izolator care să implice legăturile nesatisfăcute ale siliciului și să scadă astfel densitatea nivelelor electronice din banda interzisă, care se comportă, cum s-a spus, ca centri de recombinare. Pe suprafață se poate astfel forma un strat de SiO_x prin recoacerea de scurtă durată a siliciului în atmosferă bogată în oxigen, la temperaturi în jur de 1000°C [10].

Celulele sunt apoi interconectate și încapsulate între două straturi de EVA (poli-acetat de etilen vinil), apoi între alte două de sticlă pe fața superioară și, respectiv, Tedlar pe cea neiluminată. S-a observat de către Pern și Czandema în 1992 că EVA își schimbă culoarea în timp îndelungat mai ales în cazul celulelor ce ating temperaturi mai mari, probabil datorită deteriorării absorbantilor UV adăugați în polimer în procesul de fabricație.

Atât modulele de celule policristaline, cât și cele monocristaline erau produse în jurul anilor '90 la același preț, cuprins între 3,0 și 3,5 \$ / W produs. Jumătate din acest cost se datorează procesului de tăiere în felii a monocristalului obținut prin metoda Czochralski (CZ), iar prețul acestui proces este dat în principal de prețul cuțitelor folosite [10].

În cazul celulelor monocristaline, diferența între eficiența celulelor de laborator (25%) și a celor comerciale (15%) o face, practic, tehnica de depunere a contactelor pe fața iluminată și puritatea materialelor folosite. În cazul celulelor comerciale, prin tehnica imprimării se depun colectori cu lățimea de 0,15 mm și grosimea de 10 μm, metalul acoperind 10-15% din suprafața celulei, în comparație cu celulele de laborator unde valoarea este de 3%. Lungimea de difuziune a purtătorilor este de câțiva milimetri în celulele având randament de 25%, fiind de circa 10 ori mai mare decât în celulele comerciale.

Pentru îmbunătățirea randamentului celulelor comerciale monocristaline și, mai ales, policristaline se caută în continuare tehnici de trasare mai fină a colectoarelor și de micșorare a rezistenței electrice a contactului metal-semiconductor.

Astfel, pentru mărirea randamentului s-a încercat gravarea cu laser a unor canale pe suprafața foilor semiconductoare având o adâncime de 40 μm și o lățime de circa 20 μm, proces urmat de depunerea contactelor metalice pe cale electrochimică în creștăturile astfel formate [24,29,30].

Celulele solare cu siliciu amorf fac parte din categoria celulelor solare cu strat subțire de absorbant, însă sunt amintite aici deoarece în subcapitolul 2.3 ne vom ocupa strict de celulele solare pe bază de calcopirite.

Coeficientul de absorbție al siliciului amorf dopat cu hidrogen este foarte mare comparativ cu cel al siliciului pur, fiind în jur de ordinul a 10^5 cm^{-1} . Materialul poate fi depus în strat subțire pe suporturi flexibile la temperaturi sub 300°C prin tehnici ca CVD (Chemical Vapor Deposition), GD (Glow Discharge), PECVD (Plasma-Enhanced CVD), folosind ca material de bază amestecul SiH_4 și H_2 . Primul gaz este descompus catalitic, pe un filament încălzit sau prin acțiunea plamei, în radicali care difuzează în incintă și depun material pe substratul încălzit. Gradul de încorporare a hidrogenului scade cu creșterea temperaturii de depunere, ceea ce duce la scăderea randamentului celulelor.

Tratarea teoretică a acestui tip de celule e mult mai dificilă decât în cazul celulelor cu siliciu monocristalin, datorită incertitudinii cu care se stabilește poziționarea nivelelor energetice în material, existând, de fapt, o distribuție a acestora după energie.

Expunerea prelungită la lumină duce la scăderea randamentului prin inducerea de către aceasta a unor modificări structurale metastabile prin efectul Staebler-Wronski, dar care pot fi însă eliminate prin reîncălzirea celulei la peste 100°C [24].

2.2. Celulele solare pe bază de coloranți

O clasă de celule solare foarte studiate datorită raportului bun preț de cost / putere debitată este cea a celulelor cu strat foarte subțire de absorbant, cunoscute sub numele de celule cu coloranți sau celule tip DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell). Cu toate că randamentul acestui tip de celule este, în imensa majoritate a cazurilor, sub 10%, prețul de cost redus le va impune pe piață.

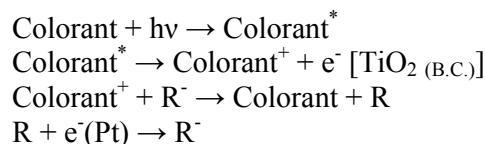
Aceste celule au fost inventate de M. Grätzel și B. O'Regan încă din anul 1991, purtând uneori numele primului.

În general, această clasă include celulele în care absorbantul este de natură organică în formă adsorbită pe suprafața unui semiconductor. Acesta, este de regulă transparent în domeniul de lungimi de undă în care absoarbe colorantul. Adesea se consideră că substanța adsorbită (pe care o vom numi colorant) se află pe suprafața semiconductorului sub forma unui strat monomolecular. Datorită acestui fapt, deși coeficientul de absorbție al colorantului este mare, fracțiunea de energie adsorbită este foarte mică în cazul adoptării unei geometrii planare a interfeței solid/lichid.

Pentru conversia unui procent cât mai însemnat din radiația solară în energie electrică este obligatorie fabricarea unui electrod având o suprafață reală foarte mare. Astfel, au fost creați electrozi 3D (dezvoltați puternic și după axa „z”), având la bază semiconductori de bandă largă [31] care permit accesul luminii din vizibil până la absorbant.

Acești electrozi semiconductori 3D sunt constituiți practic din nanoparticule semiconductoare, având diametrul mediu de ordinul zecilor de nm, care sunt sinterizate pe suprafața unui conductor electronic transparent în vizibil. De regulă, raportul suprafață / volum la nivelul acestui tip de electrod este foarte mare, pentru a permite adsorbția unei cantități cât mai mari de colorant și trecerea repetată a luminii prin interfața semiconductor – absorbant pentru o cât mai completă absorbție a ei.

Mecanismul funcționării celulelor solare pe bază de coloranți implică următoarele etape :



O schemă constructivă a acestui tip de celulă este prezentată în figura.2.2.1 [32].

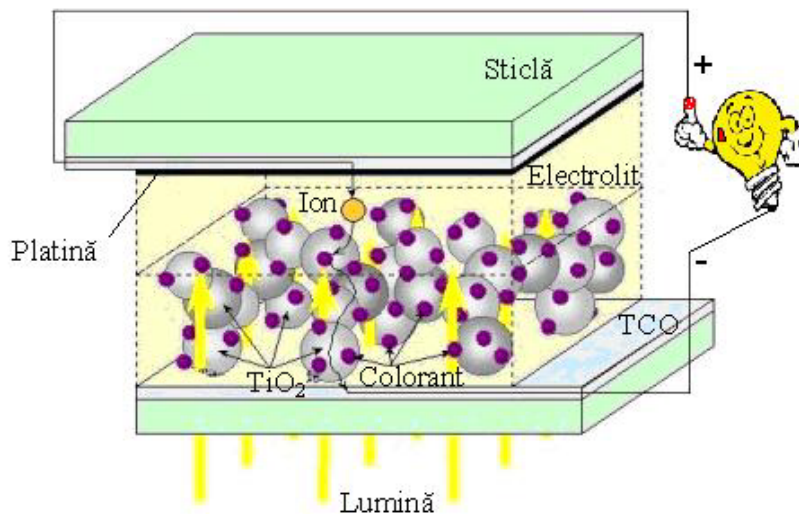


Fig. 2.2.1. Schemă principală de construcție a unei celule solare cu coloranți [32].

Într-o primă etapă, prin absorbția unei cuante de lumină, colorantul trece într-o specie în stare excitată (notată cu asterisc), instabilă, care injectează un electron în banda de conducție a semiconductorului pe care este chemosorbit. Bineînțeles, procesul invers este și el posibil, ducând la o pierdere de curent. De asemenea, este posibilă și reducerea oxidantului „R” direct pe stratul de TiO_2 cu un același efect negativ.

Calitatea de reducător a speciei R^- se referă la reacția principală de cedare a electronului către colorantul aflat în starea instabilă de după injectarea electronului. Primirea de către colorant sau oxidantul R a electronului se poate face și din stratul de TCO. Pentru micșorarea acestui efect, între stratul de TCO și semiconductorul poros se depune uneori un strat subțire de semiconductor dens care să împiedice accesul speciilor din electrolit sau a colorantului la stratul TCO.

Specia R ajunge, astfel, prin difuziune la catod unde se reduce restabilind echilibrul de sarcini în sistem. Pentru catalizarea reacției de reducere, pe suprafața catodului (format cel mai adesea din sticlă sau folie polimerică transparentă și electroconductoare) se depune grafit sau platină într-un strat suficient de subțire încât să nu producă o micșorare semnificativă a transparenței.

Transparența catodului în construcția acestui tip de celule este benevolă, însă, în cazul în care există, oferă posibilitatea utilizării în continuare a componentei luminoase transmise.

Transparența suportului, conductorului electronic și a anodului este, bineînțeles, obligatorie în cazul în care catodul e opac, de calitățile lor optice, electroconductoare și cristaline depinzând randamentul de conversie a celulei obținute. Ca suport pentru anod se folosește cel mai adesea sticla, însă sunt folosiți și polimeri transparenti în vizibil, putându-se obține electrozi flexibili.

Anozii nanoporoși se pot fabrica printr-o multitudine de tehnici dintre care amintim: serigrafie [33], rotogravură [34] pulverizare magnetronică în câmp de

radiofrecvență [35], dip coating [36], presare [37], metoda „doctor blade” [38-40], depunere electroforetică [41].

Prin tehnicile umede de depunere se pot obține ușor și pe suprafețe mari filme subțiri (1-50 μm) și poroase de semiconductori. Metodele cele mai ieftine și nepretențioase se rezumă la întinderea pe suport a unor suspensii conținând nanoparticule semiconductoare, unul sau mai mulți plastifianți și peptizanți într-un mediu de dispersie organic sau apos. Masa de solid în pastă variază, de regulă, între 5 și 30% (procente de masă). Filmul este sinterizat apoi la temperaturi cuprinse între 150 și 550°C în funcție de natura suportului și de stratul TCO folosit. În cazul ridicării filmelor pe suporturi organice ieftine (PET acoperit cu ITO), care nu rezistă tratamentelor termice la temperaturi ridicate, s-a folosit și metoda compactării prin presiune (1,5 t/cm²) [42]. Metoda obținerii filmelor subțiri prin presare a fost, însă, aplicată și în cazul folosirii sticlei ca suport, folosind o presare statică [42] sau dinamică cu ajutorul unei role [43]. În cazul presării dinamice, presiunea minimă necesară pentru obținerea unui strat de TiO₂ rezistent din punct de vedere mecanic este de 0,2-0,3 t/cm². Înainte de aplicarea presării, filmul este depus tot printr-o metodă umedă, aceasta fiind adesea procedeul intitulat „doctor blade”.

Tehnicile care folosesc vidul sunt mai costisitoare, dar permit depunerea de straturi semiconductoare foarte subțiri și având puritate ridicată.

Ca semiconductori de tip n în construcția acestui tip de celule se folosesc adesea: TiO₂ [44-46] sau nanocompozite formate din nanoparticule de TiO₂ și nanotuburi de carbon funcționalizate cu grupări carboxilice [47], ZnO [48-50], WO₃ [51], SnO₂ [52,53] etc.

S-au preparat, de asemenea, fotoanozi de ZnO prin tehnica EHD (electrohidrodinamică), cu ajutorul cărora s-au fabricat celule solare pe bază de coloranți cu o eficiență de 1,65 % în condiții AM 1,5 [54].

Pentru a crește randamentul celulelor solare tip DSSC, deși calitățile cristaline ale semiconductorului sunt importante, în ultimul deceniu s-a pus accentul pe îmbunătățirea calităților absorbantului [31].

Coloranții pe bază de complecși de polipiridil-ruteniu sunt cei mai eficienți, datorită unei puternice absorbții a luminii în vizibil și a unui foarte bun transfer de sarcină între metal și ligand [55-57], dar a fost folosită până în acest moment o gamă foarte largă de coloranți fără ion metalic în structură.

Din punct de vedere al prețului de cost și al impactului asupra mediului înconjurător, coloranții pe bază de ruteniu nu sunt, însă, potriviți, încercându-se de către unii cercetători înlocuirea lor cu coloranți naturali ieftini și ecologici, extrași din fructe și plante și care, în general, sunt pe bază de antocianine [55,58-62].

În cazul antocianinelor, grupările carbonil și hidroxil prezente în structura acestora pot forma legături chimice cu suprafața semiconductorului care permit transferul de sarcină. Din păcate, acești coloranți ecologici suferă un proces rapid de degradare fotocatalitică pe suprafața semiconductorului, care duce la micșorarea drastică a randamentului, care oricum cel mai adesea e sub 1%.

Toți absorbantii trebuie să aibă nivele energetice corespunzătoare, pentru a permite injectarea electronilor în banda de conducție a semiconductorului de tip n, și posibilitatea de a absorbi lumina într-un domeniu potrivit de lungimi de undă (unde iradianța spectrală este maximă). Absorbantul are, de asemenea, nevoie de grupări funcționale de ancorare pe semiconductor [63,64], dar și să posedo o bună stabilitate chimică în timp.

Stabilitatea unor complecși absorbanti pe bază de ruteniu, având ca ligand și ionul SCN⁻, a fost studiată în condiții diferite de temperatură, mediu gazos și umiditate prin spectroscopie UV-VIZ-NIR. Absorbantul a fost adsorbit pe TiO₂ nanoporos, observându-se degradarea în timp a ligandului SCN⁻, degradare intensificată în condiții de iluminare.

În cazul prezenței apei în sistem, ligandul SCN^- este înlocuit cu ionul OH^- , acest proces de schimb fiind de asemenea intensificat la iluminare [65].

Datorită faptului că coloranții se pot obține astfel încât să absoarbă la lungimi de undă variate (de la ultraviolet la infraroșul apropiat), lumina solară poate fi absorbită într-o mare măsură. În același timp, Grätzel [66] a urmărit autoasamblarea colorantului prin adsorbția sa pe suprafața nanocristalelor semiconductoare. Același efect al autoasamblării colorantului pe substraturi de ITO și CaF_2 a fost studiat și în [67].

Au fost atinse, astfel, randamente ale acestor celule de peste 10,6 %, în condiții AM 1,5. Ca electroliți în construcția acestor celule s-au folosit lichide ionice cu o excelentă stabilitate termică la iluminare.

În ceea ce privește mecanismul de transport al sarcinilor, Södergren a sugerat că difuziunea electronilor sub influența unui gradient de concentrație este principala modalitate de transport a sarcinilor în TiO_2 nanoporos [68]. Aceasta se datorează dimensiunii reduse a nanoparticulelor care nu dau posibilitatea existenței mai multor valori ale potențialului electric în strat. Totuși, unele cercetări par a arăta contrariul [69].

Conductivitatea electrică a stratului de TiO_2 sinterizat folosit în construcția celulelor DSSC și randamentul mai mare al celulelor la iluminare mai intensă au fost puse pe seama coeficientului de difuziune a electronilor injectați, care este dependent de intensitatea luminii incidente. De asemenea, timpul de viață al electronilor în semiconductor devine neobișnuit de mare (de ordinul secundelor) odată cu creșterea intensității luminoase. Dacă se execută un tratament chimic ulterior al straturilor sinterizate de TiO_2 într-o soluție apoasă rece de TiCl_4 , acesta va duce la depunerea unui strat foarte subțire de TiO_2 de puritate înaltă pe suprafața semiconductorului. Această funcționalizare a suprafeței duce la creșterea randamentului celulei, creștere care este atribuită îmbunătățirii difuziunii electronilor în semiconductor în regiunea de contact între nanocristalele sinterizate [70].

Datele oferite de variația fotocurentului ca funcție de timpul de iluminare [71] și de spectrele IMPS (Măsurători spectrale de fotocurent cu modularea intensității) [72,73] arată faptul că coeficientul de difuzie a electronilor în stratul sinterizat este mult mai mic (probabil datorită ecranării electronilor de către electrolit) decât în monocristalul de anatas [74], fiind apropiat de cel al ionilor în soluțiile de electrolit [75]. De asemenea, interacțiunile electron-ion din stratul nanoporos umplut cu electrolit precum și adsorbția ionilor pe suprafața semiconductorului și ordonarea acestora, cu formarea unui strat dublu-electric tip Helmholtz, influențează coeficientul de difuzie al ambelor specii.

Semiconductori ca TiO_2 sau ZnO , având lățimea benzii interzise în jur de 3,2 - 3,3 eV, absorb puternic lumina cu lungime de undă sub 380 nm, ducând la formarea perechilor gol-electron în interiorul masei nanocristaline. Este de remarcat că lățimea benzii interzise crește odată cu scăderea dimensiunii nanoparticulelor.

D.M. Eagles a observat că, în cazul folosirii luminii monocromatice cu lungimea de undă de 300 nm, adâncimea de pătrundere a acesteia în stratul sinterizat este foarte mică (câteva zeci de nanometri) comparativ cu grosimea totală a stratului sinterizat care poate ajunge la câteva zeci de micrometri [76].

În cazul în care stratul sinterizat este poziționat astfel încât lumina să nu pătrundă prin fereastra în TiO_2 , ci în sens invers, electronii formați prin adsorbția radiației ar fi nevoiți să străbată un drum lung până la interfața TiO_2/TCO printr-un semiconductor cu proprietăți slab electroconductoare. Aceasta ar duce la creșterea rezistenței serie a celulei și, deci, la micșorarea tensiunii V_{OC} de la borne. Din fericire, în construcția celulelor solare cu coloranți stratul sinterizat de TiO_2 imersat în soluția de electrolit se comportă ca un condensator cu suprafața extrem de mare comparativ cu volumul ocupat de el, prin formarea dublului strat electric. Cationii ce formează armătura pozitivă permit o încărcare

considerabilă cu sarcini negative a stratului sinterizat și, implicit, o înaltă densitate de sarcină în semiconductorul de tip n. Această densitate mare de purtători este asemănătoare cu cea produsă printr-o puternică dopare a semiconductorului cu specii donoare de electroni ducând la creșterea conductivității stratului, chiar în absența iluminării profunzimii acestuia. Practic, din acest motiv, creșterea grosimii stratului sinterizat nu duce la scăderea tensiunii de la borne, însă scăderea grosimii lui duce la scăderea fotocurentului obținut la un același potențial considerat și la o aceeași intensitate a iluminării, datorită unui număr mai redus de molecule de absorbant adsorbite și, deci, excitate în unitatea de timp.

La celulele solare pe bază de coloranți s-a observat că contactul între TCO și TiO_2 afectează tensiunea V_{OC} doar atunci când există un proces recombinativ la nivelul stratului conductor. O înălțime mică a barierei Schottky la nivelul acestei interfețe nu produce efecte importante asupra caracteristicilor curent-tensiune a celulelor DSSC, însă la creșterea înălțimii ei, efectul devine important [77].

Ca electroliți, cel mai adesea se folosesc lichide ionice dizolvate în solvenți organici, amestecuri de lichide ionice conținând mici cantități de apă pentru îmbunătățirea conductivității electrolitului și micșorarea rezistenței la transferul de sarcină [78], dar și electroliți solizi formați din materiale plastice cristaline [79,80], mase gelatinoase polimerice conținând electroliți [81-84] sau mase semiconductoare de tip p [85-87].

De exemplu, drept soluție de electrolit a fost folosit amestecul: 0,6 M iodură de 1-propil 2,3-dimetilimidazol (DMPImI), 0,1 M LiI, 0,5 M 4-*t*-butilpiridină (*t*-BuPy) și 0,05 M I_2 în metoxiacetonitril (MeAN) [88].

Folosind ca electrolit amestecul: 0,70 M iodură de 1-vinil-3-metilimidazol, 0,10 M LiI, 40 mM I_2 și 0,125 M 4-*t*-butilpiridină în 3-metoxipropionitril, au fost obținute celule cu randament de 4,2%. Ca substrat pentru electrodul nanoporos de TiO_2 (10 μm) a fost folosit oțelul inox, iar ca fereastră s-a folosit polietilensulfonă acoperită cu ITO.

Acest randament a fost obținut prin interpunerea unui strat de SiO_x la interfața ITO/oțel. Reflexia luminii de către oțel cu reabsorbția ei duce, de asemenea, la creșterea randamentului.

S-a observat în mai multe cazuri că fereastra prin care intră lumina în celulă are importanță destul de mare asupra randamentului obținut. Astfel, la iluminarea prin electrodul poros, randamentul celulelor este mai redus. Autorii apreciază că acest efect se datorează recombinării din preajma interfeței TiO_2 /TCO [89].

Într-adevăr, în cazurile în care nu este depus un strat dens semiconductor la interfață, acest mecanism de recombinare este posibil. Probabil, însă, efectul se datorează mai ales drumului mai lung pe care trebuie să-l străbată molecula de I_2 prin difuziune în stratul sinterizat. Astfel, crește probabilitatea ca, în drumul parcurs, aceasta să se adsorbă pe TiO_2 și să sufere un proces de reducere înainte de a ajunge la contraelectrod.

De asemenea, trebuie avut în vedere că în preajma conductorului transparent concentrația acestei specii este probabil mai mare decât dacă iluminarea s-ar face prin catod, pentru că nu putem admite apariția unor curenți convectivi în stratul sinterizat datorati inevitabilei diferențe de temperatură în grosimea celulei. Acești curenți pot, însă, apărea mai ușor la iluminarea prin catod.

În celulele solare pe bază de TiO_2 fără alt absorbant s-au folosit și electroliți solizi polimerici pe bază de PVC- LiClO_4 [83]. În acest caz, conform autorilor, cuplurile redox sunt: Li^+ / Li și $\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_4$. Autorii susțin reducerea ionilor de litiu la litiu metalic care ocupă poziții în rețeaua cristalină a grafitului folosit drept catod. Randamentul obținut este extrem de redus fiind în jur de 10⁻³% [82].

De asemenea a fost studiat efectul solventului organic folosit asupra cuplului redox $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ [90]. Pentru depunerea de material între nanoparticule și interfața TiO_2 /TCO în

scopul îmbunătățirii transferului de sarcină, stratul de TiO_2 sinterizat a fost tratat la 70°C timp de 20 minute într-o soluție de TiCl_4 40 mM. Ca electrolit s-a folosit amestecul : 0,6 M iodură de 2,3-dimetil-1-propilimidazol (DMPII), 0,1 M LiI , 0,05 M I_2 și 0,3 M 4-*t*-butilpiridină (TBP) în diferiți solvenți ca: acetonitril (AcN), formamidă (FA), N-metilpirolidonă (NMP), N-metilformamidă (NMF), dimetilsulfoxid (DMSO), N,N-dimetilformamidă (DMF), tetrahidrofuran (THF), dar și în amestecuri ale acestora. Drept colorant a fost utilizat complexul având denumirea comercială N719. Cele mai bune randamente folosind solvenții puri s-au obținut folosind AcN 7,5 %, apoi DMF și NMF aproximativ (5,5%). Randamentul celulelor a crescut cu circa 2% la amestecarea AcN cu THF (20%-volum) și TBP până la 0,3 M, prin creșterea Voc și FF.

Autorii au ajuns la concluzia că randamentul este în strânsă corelație cu valoarea DN (donor number) a solventului. Acest număr (DN) este valoarea entalpiei cu semn schimbat, măsurată în Kcal/mol, care este asociată formării unor aducți 1 : 1 între baza Lewis considerată și acidul Lewis standard SbCl_5 , în soluție diluată 1,2 –dicloretan.

Creșterea acestui număr duce la creșterea V_{OC} , dar la scăderea I_{SC} . Solventul se adsoarbe pe suprafața semiconductorului, modificând dispoziția benzilor energetice ale TiO_2 la interfață doar dacă polaritatea sa depășește o anumită valoare. Prin adsorbția solventului cu DN mare pe TiO_2 se împiedică accesul iodului la interfață și, implicit, procesul de reducere a acestuia. O creștere a randamentului de peste 1,7 % are loc la adăugarea de TPB în amestecul de Ac și THF.

Creșterea polarității solventului duce, totuși, la desorbția colorantului ceea ce micșorează I_{SC} . Conform autorilor, valoarea optimă a constantei dielectrice a acestuia este în jur de 30-50.

S-a observat că creșterea vâscozității de la 0,33 cP la 3,3 cP duce la scăderea curentului de scurtcircuit de la 18,34 mA/cm² la 7,68 mA/cm² prin micșorarea mobilității ionilor. Solventul cu DN mic promovează transferul electronilor înapoi de la TiO_2 la I_3^- , acesta fiind motivul pentru care AcN s-a amestecat cu NMF și DMF (cu DN mare).

În cazul folosirii soluțiilor apoase de electroliți, valoarea pH-ului soluției are importanță, speciile rezultate din hidroliza apei putând funcționaliza diferit suprafața semiconductorului și, implicit, putând facilita ori inhiba adsorbția speciilor chimice pe suprafață. Astfel, s-a observat că suprafața TiO_2 se încarcă negativ în mediu alcalin și pozitiv în mediu acid [91]. Aceasta se datorează probabil chemosorbției ionilor hidroxil în pozițiile din proximitatea ionului de titan, rămase vacante prin întreruperea periodicității rețelei cristaline cu formarea de grupări Ti-OH. Date din literatură [92,93] arată că aceste grupări se prezintă ca centri de oxidare prin afinitatea lor pentru golurile din banda de valență.

Odată cu scăderea pH-ului, prin intermediul unor legături coordinative, poate avea loc accesul unui proton la o pereche de electroni neparticipanți aparținând atomilor de oxigen implicați în legătura Ti-O-Ti sau poate avea loc chiar protonarea grupărilor Ti-OH cu formarea de grupări Ti-OH_2^+ , ce încarcă pozitiv suprafața.

Așadar, chimia suprafeței electrozilor nanoporoși semiconductori este destul de complexă, prezentând particularități pentru fiecare tip de heterostructură implicată.

2.3 Celule solare pe bază de calcopirite

În această secțiune vom discuta principalele aspecte care intervin în construcția și funcționarea celulelor solare având ca absorbant compuși de tipul $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$ (prescurtat - CIGS), punând accentul pe celulele pe bază de CuInS_2 și CuInSe_2 . Prin

termenul “calcopirită” (CH) folosit în continuare vom înțelege compuși de tip CIGS având structura cristalină analoagă cu cea a mineralului calcopirită, CuFeS_2 .

Între tehnologiile de fabricație a celulelor solare pe bază de CuInSe_2 și CuInS_2 există multe similitudini datorate, în primul rând, asemănării structurale și preparative ale celor doi compuși ternari. Cea mai importantă etapă în construcția ambelor tipuri de celule este fabricarea filmelor semiconductoare de absorbant. De puritatea și cristalinitatea acestor filme depind, în primul rând, parametrii electrici ai celulelor obținute.

CuInS_2 este un material promițător pentru construcția celulelor solare solide, datorită valorii benzii lui interzise directe în jur de 1,55 eV la temperatura camerei și coeficientului de absorbție ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) suficient de ridicat pentru construcția celulelor solare cu strat subțire de absorbant [94-96].

Pentru filmele policristaline, valoarea benzii interzise (E_g) pentru acest compus ternar este cuprinsă între 1,3 și 1,5 eV [97,98]. Folosind compusul CuInS_2 ca absorbant se pot obține teoretic celule solare având eficiențe maxime cuprinse între 27 % și 30% [99].

Semiconductorul p- CuInS_2 în strat subțire se poate depune prin tehnici variate dintre care amintim: coevaporarea elementelor [100]; pulverizare reactivă RF [101,102]; sulfurizarea aliajului Cu-In cu S_n ori H_2S [103-108]; CVD (Chemical Vapor Deposition) [109,173]; ALD (Atomic Layer Deposition) [110]; SP (Spray-Pyrolysis) [111,112]; CBD (chemical bath deposition) [113,114]; DB (Doctor Blade) [114].

Primele patru tehnici au rezultate relativ bune, însă sunt costisitoare, celulele obținute având cost de producție ridicat. Tehnica ALD este, de asemenea, greu de valorificat la nivel industrial iar rezultatele obținute cu ajutorul ei sunt mai modeste. Tehnicile de sulfurare a aliajului precum și tehnica pirolizei prin pulverizare au cele mai mari șanse de a deveni rentabile, chiar la un randament de conversie mai redus al acestui tip de celule.

2.3.1 Natura substratului și a electrodului metalic

Natura substratului și a electrodului metalic pe care are loc depunerea precursorilor are o importanță vitală asupra condițiilor de tratament termic ce va fi efectuat ulterior și a randamentului celulelor solare obținute.

Deși în construcția celulelor cu CIGS drept materiale pentru contactul posterior se pot folosi mai multe metale cum ar fi: W, Mo, Ti, Ta, Nb, Cr, Mn, V, Ni sau Au, limitări ca rezistența la temperatură în mediul de reacție, difuziune, detalii ale joncțiunii electrodului metalic cu semiconductorul calcopiritic sau prețul de cost, impun folosirea molibdenului sau a wolframului ca soluții optime. Celulele construite folosind aceste metale au, de departe, cele mai ridicate randamente [115].

S-au realizat, de asemenea, la o temperatură de circa 550°C celule pe bază de CIGS obținut prin coevaporarea elementelor, având grosimi ale absorbantului cuprinse între 0,45 și 1,85 micrometri. Grosimea stratului de absorbant a fost variată pentru observarea efectului de oglindă pe care îl are contactul posterior asupra randamentului celulelor obținute. Drept contacte metalice pe absorbant s-au folosit W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn, depuse în strat gros de 700 nm pe sticlă sodică. În cursul procesului de depunere a absorbantului, straturile de Ti și Mn au reacționat complet cu seleniul, neputându-se fabrica celule solare. Straturile de Cr, Ta, Nb, V, au reacționat parțial, iar W și Mo au fost aproape pasive [115].

Considerăm că această pasivare se datorează și absenței cantităților semnificative de oxid de pe suprafața metalelor care promovează creșterea stratului de MoSe_2 , după cum se va vedea mai departe.

Prin măsurători de reflectanță s-a încercat de asemenea determinarea măsurii în care contactul posterior reflectă lumina. Nu s-a ținut cont, însă, de difuzia metalelor în compusul ternar, care poate conduce la ușoara modificare a valorii benzii interzise a absorbantului sau de straturile de seleniuri metalice care se formează la interfața metal-semiconductor și care, absorbind lumina în vizibil, contribuie la aspectul acestor spectre.

Randamentele cele mai mari s-au obținut folosind W, Mo și Nb (circa 13-14 %) , Ta (10%), Cr și V sub 6% [115].

Fabricarea electrozilor metalici pe care se construiește mai apoi întreaga celulă este o problemă complicată dacă se dorește renunțarea la tehnologiile ce implică lucrul în vacuum și în mediu inert.

Filme de molibden metallic au fost electrodepuse în topitură de $ZnCl_2$ -NaCl-KCl (0,6 : 0,2 : 0,2 fracții molare) folosind ca precursor $MoCl_3$ la temperatura de 250°C în mediu inert. Ca substrat s-a folosit folia de nichel. Un film dens a fost obținut în regim potențiosstatic la + 0,15V vs. Zn^{2+}/Zn . Filmul de molibden a avut grosimea de 0,5 μm și nu a fost aderent. Adăosul a 4% KF în amestec a condus la mărirea curentului catodic și la formarea unui strat mai gros și mult mai aderent de molibden pe suprafața acestuia. Acest efect benefic al adăosului de fluorură se presupune că se datorează formării unor complecși ai ionului fluorură cu molibdenul. Adăosul de fluorură contribuie, de asemenea, la micșorarea numărului de fisuri în stratul electrodepus [116].

Odată cu folosirea unor amestecuri de săruri cu temperatură de topire mai ridicată, se pot obține mai ușor pe cale electrochimică straturi aderente și relativ netede de metal [117,118]. Aceste procese sunt, însă, puternic energofage și ridică probleme legate de conductivitatea electrică și de stabilitatea suportului în mediul respectiv.

Trebuie reținut faptul că, creșterea grăunților de CIGS este influențată de eventualele proprietăți distincte chimice, date de existența unor straturi oxidice pe suprafața metalului, dar și de morfologia electrodului posterior [119].

În imensa majoritate a cazurilor, straturile subțiri de molibden metallic se depun, însă, pe diverse suporturi prin tehnici ce implică folosirea vidului cum ar fi: evaporare termică [120,121], prin bombardament cu fascicol de electroni [122,123], ablație laser [123,124], ori prin pulverizare catodică [121,125]. Deși punctul de topire al acestui metal este foarte ridicat (circa 2620°C), straturile metalice foarte subțiri (zeci de nm) depuse prin evaporare termică pe suport de SiO_x/Si sau sticlă prezintă o modificare a morfologiei în urma unui tratament în vid înaintat ($< 10^{-6}$ mbar) la doar 600°C, ceea ce duce la o modificare a rezistivității stratului [122]. *În cursul tratamentului termic de recoacere a aliajului Cu-In în vapori de S sau Se la 550 °C, reacția de sulfurare (selenizare) a electrodului este cu mare probabilitate influențată și de modificarea morfologiei stratului de molibden, apărută în urma unui proces de recristalizare a acestuia.*

Determinarea precisă a dimensiunii geometrice a celulelor solare cu CIGS, dar și înserierea la scară redusă a acestora se poate face prin tehnica ablației laser selective a substratului de molibden după depunerea acestuia pe sticlă [126], urmată de depunerea contactului electric între electrodul fereastră (TCO) și electrodul posterior (Mo), proces care se repetă până la obținerea tensiunii dorite la borne.

Aderența straturilor de Mo pe sticlă este mare în cazul depunerii metalului prin pulverizare catodică la folosirea unei presiuni mai ridicate de Ar, însă conductivitatea electrică e redusă. La folosirea presiunii scăzute aderența scade, însă crește conductivitatea materialului. Straturi aderente și foarte conductoare se pot depune prin varierea presiunii argonului în timpul depunerii stratului [127].

În cazul straturilor subțiri (de ordinul zecilor de nm) de Mo depus pe suport de aluminiu (pentru îmbunătățirea conductivității și scăderea prețului de cost), tratamentul termic în vid (10^{-6} torr) la temperaturi mai mari decât 350°C duce la obținerea compușilor

intermetalici de tipul $Al_{12}Mo$ și $AlMo_3$. Măsurarea rezistivității stratului în funcție de timpul de recoacere la $450^{\circ}C$ în vid de 10^{-3} torr a condus la concluzia că rezistivitatea electrică crește liniar cu rădăcina pătrată a acestui timp, prin urmare, procesul difuzional hotărâște formarea compușilor intermetalici [128].

Difuzia molibdenului în stratul de $CuInSe_2$ este tratată destul de rar în literatură. Difuzia acestui metal în p- $CuInSe_2$ policristalin are loc atât la limita dintre grăunți, cât și în masa cristalină [129,130]. Difuziunea ducând la creșterea conductivității compusului ternar. Coeficientul de difuzie variază cu temperatura după o ecuație de tipul:

$D=1,3 \times 10^{-8} \exp(-0,53/kT)$, variind în intervalul $240^{\circ}C - 520^{\circ}C$ între $1,1 \cdot 10^{-13}$ și $5,1 \cdot 10^{-12}$ cm^2/s [130].

Pentru formarea unui strat metalic se poate apela și la reducerea chimică a unor straturi de oxizi de molibden depus pe suport prin tratament termic în atmosferă de hidrogen la circa $500^{\circ}C$. În [131] se prezintă în detaliu rezultatele unei astfel de reduceri.

În lucrarea de față s-a studiat electrodepunerea compușilor oxidici pe bază de molibden pe cupru și platină. Raționamentul care a condus la alegerea cuprului ca substrat este următorul:

Având în vedere că celulele solare pe bază de CIS având randamente moderate au fost obținute pe suport de Cu și că folosirea unui strat de molibden ca electrod în construcția celulelor solare pe bază de CIS conduce la creșterea acestui randament, există posibilitatea ca depunerea unui strat de molibden pe cupru metalic să îmbine avantajele date de folosirea unui metal cu o foarte bună conductivitate electrică și un preț scăzut de producție, care nu ar pune mari probleme în cazul difuziunii sale (care este cuprul), cu avantajele date de îmbunătățirea joncțiunii metal-semiconductor, prin folosirea molibdenului sau compușilor de molibden la interfață, după cum se va vedea mai departe.

În literatură a fost raportată obținerea de straturi subțiri de oxizi de molibden pe cale electrochimică pe folii de cupru pe care inițial s-a depus tot pe cale electrochimică un strat de nichel urmat de unul de cobalt [132]. Morfologia stratului obținut depinde puternic de morfologia stratului de cobalt inițial depus. Un strat de cobalt rugos determină obținerea unui strat poros de oxizi de molibden. Adăosul unui agent de luciu care este lauril-sulfonatul de sodiu a dus la obținerea unui strat mai neted. De asemenea, temperatura băii determină caracteristicile filmului obținut, ea trebuind să fie cuprinsă între $60^{\circ}C$ și $80^{\circ}C$. La temperaturi mai mici, viteza de reacție este deosebit de redusă iar filmul depus este neuniform.

Un tratament termic ulterior al straturilor electrodepuse în aer și vid la temperaturi de 400 și $300^{\circ}C$ duce la formarea unui strat de MoO_3 în cazul folosirii aerului și MoO_2 în cazul vidului. Toate straturile obținute, indiferent că sunt netede sau rugoase, prezintă, însă, multiple fisuri, prezente clar în analiza SEM.

Straturi de oxizi de molibden au fost depuse pe cupru acoperit cu nichel pe cale electrochimică folosind soluții apoase de electrolit pe bază de paramolibdat de amoniu $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ cu adaos de $CuSO_4$ și H_3BO_3 [133]. Straturile obținute au prezentat o rugozitate însemnată și fisuri largi în strat. Aceste fisuri se atribuie coeficienților de dilatare diferiți între substrat și stratul electrodepus, dar și eliminării apei în timpul uscării. Analizele EDX efectuate în zonele cu crăpături arată că acestea sunt adânci, atingând substratul de nichel. Analizele XRD, XPS, RBS și EDX au pus în evidență un înalt conținut de oxigen, straturile conținând binari de tipul Mo_4O_{11} , Cu_2O dar și apă.

Straturi oxidice au fost, de asemenea, depuse pe zinc metalic, folosind aceeași sare de molibden în soluție apoasă de electrolit cu adaos de $NiSO_4$. Morfologii foarte asemănătoare ale straturilor groase electrodepuse au fost obținute și în acest caz, analiza XPS punând în evidență prezența aceluiași oxizi ai metalului [134].

H.S. Potdar și colaboratorii au folosit pentru depunerea straturilor oxidice, un electrolit apos conținând $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, NiSO_4 , CuSO_4 și H_3BO_3 . Temperatura băii a fost cuprinsă între 35 și 45°C la o densitate de curent de 4 mA /cm², ca suport folosindu-se cuprul acoperit cu nichel. După tratamentul termic la 350°C, în vederea cristalizării, s-a pus în evidență prin difracție de raze X existența fazei cristaline Mo_4O_{11} . Frația volumică a cuprului metalic în strat a fost de 0,32, a nichelului de 0,01 iar a MoO_3 de 0,67, autorii ajungând la concluzia că stratul este format din particule de Cu metalic aflate într-o matrice de MoO_3 .

Straturile oxidice mai sus menționate, datorită absorbției puternice a luminii în VIZ și NIR, au, ca aplicație principală, construcția panourilor solare absorbante pentru transformarea energiei luminoase în căldură.

În lucrarea de față s-a efectuat pentru prima dată un studiu comparativ al electrodepunerii straturilor pure (fără adaosuri de Cu sau Ni) de oxizi de molibden pe suport de Cu și Pt folosind soluții apoase de concentrații diferite de molibdat de amoniu și peroxi-polimolibdat. Tehnica folosită a fost cea a depunerii prin voltametrie ciclică. S-au atins mai multe aspecte nestudiate în literatură cum ar fi: reactivitatea stratului depus cu substratul în timpul tratamentelor termice ulterioare, studiul morfologiei straturilor depuse pe suport de cupru prin tehnica AFM, dar și studiul TG-DSC al filmelor obținute. Detalii sunt date în capitolul 3.

Revenind la implicațiile contactului posterior asupra randamentului celulelor solare pe bază de CIS, s-a observat că sulfurile și seleniurile de molibden de la interfața metal/semiconductor au influență asupra alinierii benzilor de valență și, respectiv, de conducție în dispozitiv. O analiză foarte pertinentă a joncțiunii Mo/CISe, dar și a joncțiunilor CISe/CdS/ZnO este prezentă în [136]. Vom aminti rezultatele autorului doar în ceea ce privește joncțiunea Mo/CISe. Straturi de molibden depuse pe suprafața sticlei conținând sodiu, prin bombardarea cu fascicul de electroni a unei ținte de molibden, au fost folosite pentru depunerea mai departe a straturilor de CuInSe_2 . Unul dintre straturi (A) a fost ținut în atmosferă ambiantă timp de câteva zile, iar un altul identic cu primul a fost tratat termic suplimentar în aer timp de 1h la 200°C (B). Din spectrele XPS s-a observat că stratul „A” se acoperă în timp cu un strat bogat în MoO_2 , însă conținând și Mo(VI). Stratul „B” conține doar MoO_3 datorită oxidării cu oxigen atmosferic a Mo(IV) la Mo(VI). Doar în cazul straturilor tratate termic s-a observat prezența sodiului în cantități semnificative la suprafața stratului metalic. Există, deci, o directă legătură între difuziunea sodiului din substrat și starea de oxidare a molibdenului în oxid. Straturile tratate termic în vid nu au prezentat un conținut ridicat de sodiu la suprafață. Se presupune că sodiul difuzează datorită solubilității oxidului său în sistemul: $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{Na}_2\text{MoO}_4$.

Alți autori au observat că reducerea conținutului de sodiu pe care îl conține CuInGaSe_2 poate fi realizat prin încălzirea substratului de molibden la temperaturi ridicate în vacuum, pentru evaporarea oxizilor de molibden conținând sodiu [137]. Conținutul de sodiu de la suprafața filmului de molibden se datorează, așa cum se amintește și în această lucrare, difuziei acestuia din sticla conținând sodiu, difuzie care este potențată de existența oxizilor de molibden la limita dintre grăunți. La interfața sticlă (conținând Na) / Mo, datorită difuziei amintite, are loc scăderea concentrației sodiului în sticlă. Acesta fiind îndepărtat apoi împreună cu oxizii de molibden în cursul unui proces de preîncălzire a stratului metalic în vid, va scădea intensitatea procesului difuzional al metalului alcalin în absorbant după depunerea acestuia prin MBE (Molecular Beam Epitaxy), ce va atrage după sine creșterea performanțelor celulelor obținute.

S. Schuler și colaboratorii au observat că compusul ternar CuGaSe_2 crescut prin diferite tehnici este dominat de defecte având energia de activare de 150 meV [138]. Compensarea acestor defecte crește cu creșterea densității nivelelor acceptoare care nu

este, însă, influențată de prezența sodiului. Dependențele C-f (capacitate – frecvență) ca funcție de temperatură dau informații asupra distribuției de concentrație a acestor defecte în profunzimea semiconductorului, iar măsurătorile C-V (capacitate – tensiune) oferă informații asupra concentrației dopantului în semiconductori [104,139].

O bună cristalinitate a absorbantului implică o densitate volumică scăzută a defectelor și, deci, o recombinare de volum mai puțin intensă.

Celulele solare calcopiritice de bandă largă pe bază de Cu(In,Ga)Se_2 cu conținut ridicat de galiu nu au atins eficiențele așteptate și care au fost atinse de aceiași tip de celule, dar cu conținut mai redus de galiu.

În [140] se arată că tensiunea de mers în gol (V_{OC}) se menține în cazul celulelor pe bază de absorbant de bandă largă la o valoare constantă, indiferent de valoarea E_g , atâta timp cât CBO (Alinierea relativă a benzii de conducție) are valori negative. Concentrația de goluri este, de fapt, factorul de care depinde V_{OC} , iar o mărire a acestuia se poate face prin lărgirea zonei sărăcite în purtători. V_{OC} poate fi totuși crescută și prin alegerea adecvată a celor doi semiconductori. Pornind de la structura „primitivă” a celulei solare ZnO/CdS/CIGS, folosind numeroase modele s-a încercat investigarea efectului defectelor de volum și de suprafață asupra recombinării purtătorilor de sarcină. Conform modelelor folosite, chiar și o viteză redusă de recombinare la nivelul joncțiunii p-n limitează valoarea tensiunii de mers în gol (V_{OC}) a celulei atunci când valoarea CBO dintre fereastra de ZnO și stratul absorbant se apropie de zero sau este negativă. Acesta este cazul joncțiunii CdS/CIGS. Simulările arată că prezența altor faze la interfață poate micșora recombinarea la interfață, măbind astfel randamentul celulei.

Din experiența unor fabricanți de celule solare s-a constatat că tensiunea de mers în gol a celulei crește odată cu creșterea benzii interzise a absorbantului, până în jurul valorii $E_g=1,3$ eV. Pentru benzi interzise mai largi, proporționalitatea dintre tensiunea de la borne și valoarea benzii interzise încetează destul de brusc, valoarea tensiunii maxime menținându-se la aproximativ 0,8 V chiar și la creșterea puternică a valorii E_g . Conform celor mai noi modele, valoarea V_{OC} poate fi limitată de calitatea interfeței. Curenții de recombinare pot fi calculați cu modelul Shockley-Read-Hall (SRH) pentru defectele de volum și cu o variantă modificată a acestui model pentru defectele de la interfață. Modelul SRH extins tratează recombinarea la interfață a purtătorilor din ambele benzi (CB și VB). Astfel, calitatea interfeței este exprimată prin viteza de recombinare la interfață (v_{int}) ca fracțiune a vitezei de recombinare termică, ($v_{term} \approx 10^7$ cm/s) [140].

Revenind la doparea cu sodiu a absorbantului, este de remarcat faptul că în celulele solare pe bază de CuInS_2 un mic conținut de sodiu (<0,5%) conduce la creșterea randamentului celulelor, spre deosebire de cazul folosirii absorbantului CuInSe_2 .

Selenizarea timp de cinci minute a stratului de molibden la 600°C duce la apariția compușilor de tip MoSe_2 , MoO_2 și $\text{MoO}_{2-x}\text{Se}_x$. Tratatamentul în vapori de seleniu duce la reducerea Mo(VI) la Mo(IV). Neexistând dovezi că aceste straturi se găsesc în filme subțiri compacte, autorii presupun că semiconductorul ternar va intra concomitent în contact cu toate aceste faze cristaline. La interfața $\text{CuInSe}_2\text{-MoSe}_2/\text{Mo}$ apare o barieră tip Schottky având înălțimea de 0,3 eV [136].

În [127] se amintește din nou prezența stratului de MoSe_2 la depunerea prin coevaporare a unui strat de CIGSe pe molibden la 500°C. Stratul de molibden având grosimea de circa 500 nm a fost depus în două etape pe sticlă, prin pulverizare catodică la presiune ridicată a argonului (10 minute la 6 Pa) pentru mărirea aderenței, apoi la presiune scăzută (120 minute la 2,4 Pa) pentru mărirea conductivității. Distanța dintre sursa de molibden (ținta) și sticlă e determinantă în obținerea unui strat metalic cristalin, fiind în acest caz de 5 cm. La distanța de 3 cm stratul metalic obținut este aproape amorf. Dependența I-U pentru o joncțiune de tipul Au/CIGSe/Mo fiind o linie dreaptă, se poate

trage concluzia că contactul Mo/CIGSe obținut este ohmic. Rezistivitatea specifică a contactului CIGSe – Mo, definită ca produs între aria contactului și rezistența sa, a fost de $0,08 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Valoarea maximă utilizabilă în construcția de celule pe bază de CIGS este de $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [127].

T. Wada și colaboratorii dovedesc faptul că prezența sodiului care difuzează din substrat facilitează formarea unui strat de MoSe₂ la interfața CIGSe/Mo [141]. În absența stratului de MoSe₂, contactul metal-semiconductor este de tip Schottky și nu unul de tip ohmic. De asemenea, un absorbant foarte bogat în indiu facilitează obținerea unui strat mai gros de MoSe₂ la interfață decât unul bogat în cupru. Trebuie amintit, însă, că o orientare a axei cristalografice “c” în straturile de MoSe₂, paralelă cu stratul de Mo metalic, duce la obținerea unor straturi slab aderente datorită unui fenomen de clivaj al acestora. Orientarea normală la stratul metalic a acestei axe duce la obținerea straturilor aderente. Compușii bogați în cupru conduc la obținerea straturilor de MoSe₂ a căror grăunți cresc perpendicular pe stratul metalic. Același tip de creștere se observă și la selenizarea stratului de Mo. Lărgimea benzii interzise a MoSe₂ obținut astfel este apropiată de cea a CIGSe-ului, fiind de 1,41 eV.

La creșterea straturilor de CuGaSe₂ prin tehnica CVD pe molibden depus pe sticlă prin pulverizare catodică s-au observat asemănări izbitoare cu cazul prezentat anterior. Un conținut ridicat de galiu în fază gazoasă facilitează obținerea unui strat mai gros de MoSe₂ la interfața cu metalul. Mai mult, straturile de absorbant crescute pe sticlă fără sodiu sunt mult mai puțin aderente decât cele pe sticlă conținând sodiu, deoarece sodiul promovează creșterea straturilor lamelare de MoSe₂ perpendicular pe suprafața stratului metalic. Stratul de MoSe₂, având o structură lamelară asemănătoare grafitului, prezintă anizotropie în ceea ce privește conductivitatea electrică. Aceasta este cu circa două ordine de mărime mai mare în direcția acestor plane lamelare decât în direcție perpendiculară pe ele. Dacă planele de clivaj ale stratului de MoSe₂ sunt paralele cu stratul metalic, rezistența serie ar putea crește mult datorită rezistenței electrice mărite. Oricum, există tendința stratului de a-și modifica tipul creșterii, de la o perpendicularitate a planelor lamelare pe filmul metalic la o creștere paralelă cu acesta. Creșterea conținutului de sodiu din seleniură inhibă, însă, acest proces [142].

O observație foarte prețioasă a fost făcută în [141] la desprinderea straturilor de CuGaSe₂ de stratul de MoSe₂ printr-o tehnică de lipire cu adeziv a primului strat.

Contactul electric între straturi se face în poligoane de arie redusă (pe care le vom numi, fără a greși prea mult, “puncte”). Densitatea punctelor de contact electric dintre cele două straturi este mult mai redusă în cazul folosirii sticlei fără sodiu, oferind un argument foarte puternic pentru explicarea randamentelor mai scăzute ale celulelor crescute pe astfel de substraturi. Aceste puncte de contact fiind mai rare, colectarea sarcinilor se face mai greu, probabilitatea de recombinare înainte de colectare crescând. De asemenea, crește rezistența serie, atât datorită ariei de contact mai reduse, cât și datorită orientării paralele cu contactul metalic a lamelilor de seleniură.

Difuziunea sodiului prin stratul de molibden poate fi redusă drastic prin interpunerea unui strat de SiO_x sau Al₂O₃ [143] la interfața Mo/sticlă (conținând Na). Randamentul celulelor solare astfel obținute [141] (deci pe sticlă fără sodiu) este, însă, mult mai mic decât în cazul prezenței sodiului.

Prin urmare, creșterea randamentului celulelor nu se datorează, în mare măsură, dopării absorbantului cu sodiu ci formării unui contact ohmic între semiconductor și metal prin prezența MoSe₂ la interfață. Această concluzie este foarte importantă deoarece prezența unui strat subțire de Mo(S,Se)_{2-x}O_x la interfața Cu/CuInS₂, format prin sulfurarea (selenizarea) straturilor de MoO_{3-x} electrodeuse ar putea duce la creșterea randamentului celulelor solare pe bază de CuInS₂ obținute pe suport de cupru.

În [143] nu se ține cont de abordarea mai sus menționată, creșterea randamentului celulelor obținute pe sticlă conținând sodiu atribuindu-se contribuției metalului alcalin asupra absorbantului. Acesta inhibă reacțiile sulfurilor de cupru cu restul compusului ternar bogat în indiu, la temperaturi de reacție joase. Datorită creșterii coeficientului de difuzie odată cu creșterea temperaturii, această inhibare devine, la temperaturi ridicate, neesențială, randamentele celulelor realizate pe sticlă cu sodiu la temperaturi mai ridicate (peste 450°C) devenind mai mari decât cele în care se inhibă difuziunea sodiului din substrat prin interpunerea la interfața Mo/sticlă a unui strat oxidic, așa cum s-a mai spus.

2.3.2 Tehnici de obținere a semiconductorului CuInS₂ în film subțire și influența tratamentelor fizico-chimice ulterioare

CuInS₂ în film subțire (500 nm) a fost obținut și pe suport de sticlă la temperatură ambiantă, prin imersarea suportului succesiv în două soluții (CBD), prima conținând amestecul cationic (Cu²⁺ și In³⁺) sub formă complexată la pH = 5, cu ajutorul complexaților trietanolamină și hidrat de hidrazină, cea de a doua conținând o soluție de Na₂S la pH = 12. Deși concentrațiile celor doi precursori metalici au fost optimizate, alături de faza dorită (CIS) a fost decelată prin difracția de raze X și faza binară Cu₂S [113].

O altă modalitate de obținere a compusului CuInS₂ prevede precipitarea cu un exces de tiouree (3,5:1) a metalelor introduse sub formă de cloruri. Precipitarea a avut loc la diverse pH-uri realizate prin adaosul unei soluții concentrate (25%) de NH₃. Precipitatul a fost supus tratamentului termic la temperaturi diferite, dar a fost folosit și la depunerea straturilor subțiri prin metoda DB. Spectroscopia Raman a pus în evidență vibrațiile caracteristice grupării SO₄²⁻ pentru compusul ternar sintetizat la pH < 11 [114].

Caracterizarea straturilor subțiri de CuInS₂ prin spectrometrie Raman este o metodă nedistructivă de control al calității care poate fi implementată la nivel industrial. Cu ajutorul acesteia se pot deosebi cele două structuri polimorfe ale compusului CuInS₂: cea de tip Cu-Au (grupul spațial P4m2) de cea de tip CH (calcopirită) (grupul spațial I42d). Structura de tip CH este cea dorită în construcția celulelor solare. Cei 8 atomi ai celei elementare a compusului CuInS₂ permit existența a 21 de tipuri de fononi optici care sunt clasificați în mai multe moduri de vibraționale [144,145]. Modul A1 este cel mai important, fiind cel mai intens. Unul dintre primele studii din lume, prin spectrometrie Raman în situ, asupra formării ternarului CuInS₂ prin sulfurarea aliajelor de cupru cu indiu în vapori de sulf, a pus în evidență dispariția conformației Cu-Au doar la temperaturi de 550 °C [144].

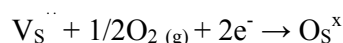
Lărgirea benzilor caracteristice unor vibrații în spectrul Raman se află în strânsă legătură cu diminuarea calităților structurale și, deci, cu instalarea unei stări de tranziție între stări cristaline ori între cristalin și amorf. Îngustarea semilățimii maximului de la 292 cm⁻¹ (grupul spațial I42d) [146] și creșterea lui în intensitate pune în evidență creșterea calității cristaline a CuInS₂. Apariția unui maxim intens la 302 cm⁻¹ emite posibilitatea existenței conformației Cu-Au (305 cm⁻¹ pentru grupul spațial P4m2), care este infirmată, însă, de absența picurilor caracteristice de la 2θ ~ 16° (planul 001) și 2θ ~ 32,3° (002) din spectrul XRD. Tratamentele termice ale compusului ternar timp de 30 minute la 300°C în O₂ și H₂, pun în evidență dispariția unui maxim caracteristic de recombinare excitonică în spectrul PL (în primul caz) și sporirea intensității lui în cel de al doilea. Tratamentul dovedește că oxigenul duce la diminuarea concentrației vacanțelor de sulf și a recombinării excitonice în aceste capcane [114].

S-a pus în evidență o strânsă legătură între semilărgimea maximelor corespunzătoare modului A_1 vibrațional al CuInS_2 (CH) și caracteristicile celulei V_{OC} și FF și în cazul unei probe preparate prin sulfurarea în regim RTP (Proces de tratament Termic Rapid) a aliajului Cu-In depus pe molibden. Există, de asemenea, o corelație și între dimensiunea cristalitelor (determinată din SEM) și valoarea acestei semilățimi. S-a observat că, cu cât această lățime este mai redusă, cu atât cristalinitatea stratului absorbant este mai bună și randamentul celulei este mai mare [114,147].

S-a observat că intensitatea maximelor de la 60 cm^{-1} și 305 cm^{-1} corespunzătoare conformației Cu-Au se diminuează în cazul creșterii filmelor de CuInS_2 prin tehnica coevaporării elementelor sub un exces de cupru [148].

M. Nanu și colaboratorii au observat din spectrul Raman pe probe preparate prin RTP (sulfurarea cu vapori de S_x și H_2S a aliajului) că sulfurarea cu H_2S duce la apariția conformației Cu-Au, care apare la concentrații mari ale vacanțelor de sulf. Prezența conformației Cu-Au a fost pusă în evidență prin apariția unor benzi atribuite recombinărilor donor-acceptor și donor-bandă de valență în spectrul PL [146]. Aceste vacanțe de sulf au putut fi, și în acest caz, pasivate, conformația Cu-Au dispărând când atmosfera sulfurantă a conținut oxigen în concentrație redusă (0,05%). Pasivarea vacanțelor de sulf cu ajutorul oxigenului gazos a mai fost observată și de alți autori [114,149].

Mecanismul pasivării vacanțelor poate fi sintetizat prin reacția [110] :



Pasivarea acestor vacanțe cu oxigen poate modifica tipul conductivității din n în p chiar la temperaturi de circa 200°C . Vacanțele de sulf se pot forma la tratarea filmului semiconductor în H_2S la 500°C pentru îmbunătățirea cristalinității și stoechiometriei [110]. Fenomenul e pus pe seama H_2S , care din punct de vedere teoretic se poate descompune ușor în elemente pe suprafața compusului ternar, generând hidrogen atomic adsorbit și vapori de sulf. Acest hidrogen extrage sulful din rețea cu formare de H_2S care părăsește sistemul, lăsând în urmă amintitele vacanțe.

Procesul tehnologic care a adus cele mai spectaculoase rezultate în cazul celulelor pe bază de CuInS_2 a fost unul secvențial. Procesul începe cu depunerea prin împrăștiere catodică din surse diferite a unui aliaj de Cu și In pe sticlă borosilică acoperită cu molibden. În cea de a doua etapă, aliajul este sulfurat prin procedeul RTP în vapori de sulf la o temperatură cuprinsă între 500 și 600°C .

S-a studiat, de asemenea, influența ratei de creștere a temperaturii asupra randamentului celulelor obținute [105]. Optimul rampei de temperatură este de aproximativ 10 K/s . Vitezele mai mari de încălzire de până la 20 K/s nu duc la o scădere importantă a randamentului, însă viteze mici de încălzire (sub 5 K/s) duc la scăderea randamentului celulelor obținute. Domeniul de temperatură în care se obțin randamente peste 10% este cuprins între 520 și 560°C . În afara acestor limite, randamentul celulelor scade puternic.

Studiile asupra timpului de sulfurare la temperatură maximă au arătat un domeniu optim cuprins între 2,5 și 3 minute. Sub 2,5 minute reacția de sulfurizare nu este completă, iar un timp de peste 3,5 minute duce la scăderea accentuată a randamentului celulei [105].

Datorită excesului de cupru față de valoarea stoechiometrică, necesar obținerii grăunților mari, pe suprafața CuInS_2 apar compușii binari de tipul Cu_{2-x}S , care se spală într-o soluție de KCN 5%, cu formarea complexului cianuric de cupru solubil [105,150].

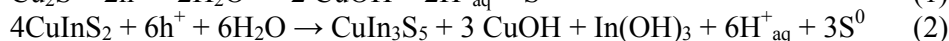
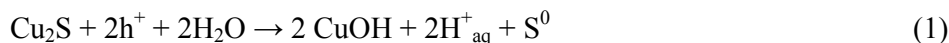
Metoda spălării cianurice înaintea depunerii stratului tampon are dezavantajul sărăcirii suprafeței în Cu cu formarea unui strat la joncțiune în care predomină compusul

binar In_2S_3 , dar și compuși ternari bogați în indiu de tipul CuIn_3S_5 [150]. Suprafața poate fi refăcută din punct de vedere stoichiometric prin bombardament ionic în atmosferă de argon, urmat de încălzirea stratului semiconductor la 390°C timp de 10 minute [150].

Lucrul cu compuși cianurici impune, de asemenea, un anumit grad de pericolozitate și de aceea se încearcă înlocuirea acestei etape cu una de spălare electrochimică a semiconductorului ternar [151]. B. Berenguer și colaboratorii au folosit pentru spălarea electrochimică o soluție acidă conținând cuplul redox $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ [151]. În domeniul de potențial 0,25-0,4 vs. ESC are loc dizolvarea prin oxidare a CuS . Deși straturile de CuInS_2 folosite în experiment au fost de o bună calitate, fiind obținute prin sulfurizarea aliajului Cu-In cu vapori de sulf, la potențiale mai pozitive decât 0,4 V vs. ESC autorii susțin că e posibilă oxidarea substratului de molibden prin mici găuri (pin-holes) în stratul semiconductor.

Deoarece prin studii XES (Spectrometrie de Emisie de raze X) s-a observat că la 0,4 V vs. ESC mai rămâne Cu_2S pe suprafață, curățarea completă s-a făcut pentru timp scurt la potențiale (0,7-0,8 V vs. ESC) la care are loc și dizolvarea compusului ternar și a molibdenului din substrat.

Cele două reacții electrochimice de oxidare sunt [151,152] :



Spălarea electrochimică repetată poate duce, conform autorilor, la o interfață de tipul $n\text{-Cu}_2\text{O} / p\text{-CuInS}_2$.

Reacții fotochimice, cu formarea sulfului adsorbit pe suprafața semiconductorului, este raportată în cazul mai multor semiconductori calcogenici aflați în soluție apoasă de electrolit săracă în ioni S^{2-} [153, 154].

Celulele solare solide pe bază de CuInS_2 obținute prin spălarea cianurică simplă au avut, totuși, până acum, randamente mai ridicate decât cele obținute prin curățarea electrochimică a suprafeței (11,4% în comparație cu 8%) [155]. Această observație se poate datora însuși stratului de In_2S_3 care se comportă ca strat tampon, alături de stratul de CdS depus special în acest scop, mai ales că limita inferioară a benzii de conducție este apropiată în cazul acestor doi compuși binari. Cei doi binari pot, de asemenea, reacționa cu formarea compușilor de tip CdIn_2S_4 la interfață.

Prin înlocuirea straturilor tampon de CdS cu straturi de $\text{Zn}(\text{O,S,OH})_x$ se așteaptă în celulele solare cu CIGS efecte ca: mărirea curentului de scurtcircuit datorită benzii interzise mai largi a compusului cu zinc și implicit absorbției mai scăzute a luminii înaintea ajungerii ei la absorbant, posibilitatea depunerii prin CBD de straturi foarte subțiri tampon (circa 30 nm) având rezistivitate mai mare de $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ cu îmbunătățirea calității joncțiunii p-n, reducerea prețului de producție și eliminarea metalelor toxice (Cd) [156].

Straturile subțiri de ZnO se formează prin descompunerea straturilor de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ depuse prin CBD la temperaturi cuprinse între 200 și 300°C . La temperaturi mai scăzute, care sunt recomandate pentru a diminua difuzia cuprului din absorbant, nu se descompune complet hidroxidul. Un conținut mai mare de 25 % (% molare) de hidroxid înrăutățește puternic calitatea joncțiunii. Prin adaosul de tiouree în baia CBD se poate micșora conținutul de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ până la circa 10-15 %. *Un lucru foarte interesant observat la aceste celule, dar care s-a observat și la celulele produse de noi, este mărirea semnificativă a randamentului celulelor dacă acestea sunt iluminate o vreme cu lumină solară. Procesul este reversibil, celulele diminuându-și randamentul la păstrare în întuneric, pentru a crește din nou la următoarea iluminare.* După preparare, în [156] se raportează obținerea

unui randament de 11% a unor astfel de module, randamentul scăzând sub această valoare după stagnare la întuneric pentru a crește din nou la 13,7% după o nouă iluminare.

Pentru înlocuirea stratului tampon de CdS, straturi de $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ au fost depuse dintr-o soluție apoasă de tioacetamidă, acid acetic și clorură de indiu la temperatura de 70°C, pe straturi de CIGS. Studii XPS au arătat că la suprafața stratului există cantități importante de oxigen și carbon datorate adsorbției apei și produșilor de descompunere a sursei de sulf. Conținutul de carbon scade odată cu pătrunderea în profunzimea stratului. Raportul atomic S-In în hidroxisulfura obținută crește cu creșterea concentrației de tioacetamidă [157].

Înainte de depunerea stratului tampon de CdS prin tehnica CBD pe straturile de CIGS (comerciale), s-a efectuat o spălare în două etape, prima cu o soluție apoasă de Br_2 iar cea de a doua cu o soluție de KCN 0,1M la 60 °C [158]. S-a observat că spălarea în două etape dă rezultate mult mai bune decât spălarea cu soluția oxidantă de Br_2 . Randamentul final al celulelor obținute nu este, însă, mai mare decât al celulelor obținute doar prin spălarea cu cianură, deci spălarea în două etape nu pare a fi mai avantajoasă din nici un punct de vedere față de spălarea într-o singură etapă cu o soluție cianurică.

În lucrarea de doctorat s-a folosit pentru îndepărtarea sulfurilor de cupru spălarea cianurică în soluție 5% KCN și 0,5% NaOH a straturilor calcopiritice obținute prin tehnica hidrotermală și SP. Ca strat tampon nu s-a folosit, însă, CdS, ci s-a încercat în unele cazuri înlocuirea sa cu compusul mai puțin toxic In_2S_3 obținut prin tehnica SP.

În ultimii ani tot mai multe module solare pe bază de CuInS_2 și ZnO obținute prin metoda RTP au depășit randamentul de 9%. Spre exemplu, în anul 2004, doar 20% din totalitatea modulelor obținute au depășit randamentul de 9% pe când în anul 2005 acest procent s-a ridicat la 85% [105]. S-au fabricat, astfel, celule pe bază de CuInS_2 ce folosesc ca strat tampon CuI cu un randament în jur de 9%, semiconductorul de tip p fiind crescut pe un substrat din cupru metalic, prin sulfurizarea unui aliaj Cu-In [104].

Celule solare pe bază de CIS folosind ca suport cuprul metalic au fost fabricate și de către IST (Frankfurt/Oder, D) prin depunerea unui strat de indiu pe cupru. A urmat procesul de sulfurizare timp de câteva secunde pentru sinteza absorbantului. Stratul tampon pe bază de CuI este depus prin pulverizare. Fereastra de ZnO este depusă prin tehnica pulverizării catodice. Cele mai bune randamente obținute folosind cuprul ca suport au fost de 9% pentru suprafețe mici (de ordinul milimetrilor pătrați) și de 6% pentru modulele cu suprafețe ceva mai mari [106,107].

O variantă modificată de fabricare a celulelor prin metoda RTP constă în depunerea metalelor pe cale electrochimică pe diverse suporturi cum ar fi: ITO [159,160], Cu [161], oțel sau cupru acoperit cu molibden [162], etapă urmată de o alta de sulfurizare sau selenizare în vederea obținerii absorbantului. Unele tehnici implică atât electrodepunerea metalului, cât și a nemetalului din soluții apoase de electrolit. În cazul electrodepunerii concomitente a metalului și nemetalului, în funcție de potențialul la care se lucrează, poate avea loc electrodepunerea compuşilor binari Cu_2Se [163,164] și In_2Se_3 [165].

Electrodepunerea se poate realiza folosind băi proprii fiecărui element, cu posibilitatea depunerii straturilor succesive, grosimea fiecărui strat electrodepus fiind controlată coulometric, sau folosind băi mixte. În acest ultim caz situația se complică foarte mult datorită potențialelor diferite de electrodepunere ale fiecărui element. Există și posibilitatea obținerii directe a compusului ternar folosind aceste băi [166,167]. Compoziția stratului electrodepus depinde în această situație, în cea mai înaltă măsură, de raportul coeficienților de difuziune a speciilor electroactive [166]. Construcția celei se face mai departe folosind metode clasice de depunere în vid a ferestrei și a conductorului electronic.

Pentru fabricarea celulelor solare cu strat subțire de absorbant se pot crea și homojoncțiuni p-n folosind unii compuși ternari din clasa I–III–VI cu structura tip calcopirită, controlându-se atent stoechiometria stratului [167,168]. Realizarea acestora este, însă, dificilă în cazul compusului CuInS_2 deoarece încă de la temperaturi scăzute (200°C) începe difuziunea ionului Cu^+ sub influența gradientului de concentrație, cu formarea de faze cristaline nedorite și apariția unor defecte în rețeaua cristalină.

Studiul influenței raportului Cu-In în precursori asupra performanțelor celulelor obținute prin procedeul sulfurizării aliajului Cu-In a arătat că, pentru raporturi atomice Cu:In cuprinse între 1 și 1,4, randamentul celulelor crește puternic, de la 2% la aproximativ 8%. La valori ale raportului de 1,6 și peste, randamentul este în jur de 9% și se menține aproape constant pe un domeniu larg de valori ale acestui raport. Prin studii spectroscopice de fotoluminescență s-a dovedit că un raport scăzut Cu : In duce la schimbarea tipului de conductivitate a CIS precum și la apariția defectelor de rețea datorate poziționării interstițiale a indului și la apariția vacanțelor de cupru. Aceste defecte sunt situate la aproximativ 100 meV deasupra benzii de valență, respectiv 70 meV sub banda de conducție. Acestui tip de defecte i se datorează recombinarea radiativă donor-acceptor având pic la 1,40 eV în spectrul PL [167].

Raporturi Cu : In prea mari nu sunt însă favorabile din punct de vedere economic, datorită consumului sporit de material și energie, atât în faza de depunere a cuprului, cât și în cea de spălare a Cu_{2-x}S de pe suprafața semiconductorului.

Compusul ternar CuInS_2 a fost obținut și prin tehnica CVD la presiune ambiantă folosind ca singur precursor $[(\text{PPh}_3)_2\text{CuIn}(\text{SEt})_4]$ în toluen. Temperatura la care a avut loc depunerea a fost de 390°C în mediu de argon, folosind ca substrat molibdenul. Straturile cu grosimi cuprinse între 0,75 și 1 μm au prezentat o orientare preponderentă a creșterii după direcția cristalografică (220) [110].

La depunerea straturilor de CuInS_2 prin tehnica CVD, uniformitatea grosimii stratului este condiționată de transferul de masă a speciilor din faza gazoasă pe substrat și de viteza de reacție a speciilor pe suprafața fierbinte. În cazul depunerilor de straturi prin tehnica CVD, neuniformitatea grosimii straturilor obținute constituie o problemă tehnică. Aceasta se datorează unor gradienti de temperatură în zona de reacție, vitezelor diferite de curgere a gazului purtător de-a lungul substratului, precum și unghiului de înclinare a acestuia.

Ca urmare a acestor fenomene, adesea se întâlnesc orientări diferite ale cristalelor de semiconductor în diferitele regiuni ale substratului. Randamentele celulelor solare pe bază de CuInS_2 crescut după planul cristalografic (112) sunt mai bune decât ale celulelor obținute pe bază de CuInS_2 având alte orientări preferențiale. Aceasta se datorează, în cea mai mare măsură, scăderii rezistenței serie a acestor celule [169].

Straturi depuse de Jerry D. și colaboratorii prin CVD au fost supuse măsurătorilor fotoelectrochimice într-un electrolit acid [109]. Menținerea straturilor un timp mai îndelungat în soluția de electrolit micșorează fotorăspunsul acestora. Straturile obținute au culori de la albastru închis la negru, în funcție de grosimea lor. În cazul straturilor de CuInS_2 depuse prin tehnica SP, în spectrul XRD, în cazul folosirii linei $K\alpha$ a Cu, apare adesea un pic la valori ale unghiului $2\theta = 26,2^\circ$. Acest pic se datorează prezenței unei alte faze cristaline alături de CuInS_2 în sistemul $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{S}_z$ și apare mai ales atunci când soluția folosită este bogată în indiu sau când temperatura de depunere este sub 320°C [173]. Dimensiunile grăunților constituenți ai filmului sunt cuprinse între 100 și 300 nm, iar studiul SEM arată o creștere columnară a acestuia.

Celulele solare pe bază de CuInS_2 obținute după spălarea semiconductorului în soluție 1,5 M KCN, urmată de depunerea prin CBD a stratului tampon de CdS și a semiconductorului de tip n - ZnO prin pulverizare catodică, au fost măsurate în condiții

AM 0. Ca și contact, pe fața iluminată s-a folosit aluminiul depus prin evaporare termică. Randamentul maxim măsurat a fost de numai 0,68% [109].

Masayuki Okuya și colaboratorii [170] au construit o linie tehnologică de fabricare a interfeței conductor electronic transparent în VIS (TCO)/TiO₂ dens/TiO₂ nanoporos prin metodele SP și doctor blade, cu ajutorul căreia s-au putut obține celule cu eficiența de peste 5,1%.

M. Krunks și colaboratorii au depus CuInS₂ prin tehnica SP pe substrat de sticlă în domeniul de temperatură 260°C - 400°C, folosind soluții apoase de CuCl₂, InCl₃ și SC(NH₂)₂ [171]. Concentrația soluției în Cu²⁺ a fost de 0,002 M. Datele de analiză chimică cantitativă efectuate prin RBS și EDS arată concentrații de carbon de 4-6% pentru straturi depuse la sub 300°C, concentrație care scade de peste 2,5 ori la creșterea temperaturii de depunere la circa 380°C. Concentrația azotului rezidual din film scade de la 0,4% în primul caz la 0,2% în cel de al doilea. S-a observat, de asemenea, că la valori scăzute (280°C) ale temperaturii substratului, mărirea raportului atomic Cu:In cu 25% în precursori duce la micșorarea concentrației carbonului în film cu aproape 40%. Prin spectroscopie FTIR s-au pus în evidență maxime corespunzătoare vibrațiilor din legătura aminică. De asemenea, există maxime specifice grupărilor sulfat și, probabil, tiocianat pentru straturile depuse la temperatura de 260°C, indiferent de raportul Cu:In în precursorii de reacție. Straturile depuse la temperatura de 380°C prezintă un spectru FTIR modificat, apărând maxime noi, neatribuite și mult mai intense la scăderea raportului Cu:In. Apare și prezența grupării carbonil, prezentă în compușii formați probabil prin oxidarea produșilor de descompunere a tioureei.

Pentru raporturi Cu:In de 1:1, filmul proaspăt depus la 320°C prezintă un maxim puternic, neidentificat în spectrul XRD la unghiuri 2 theta 26,4°, care este atribuit în literatură cazurilor în care compusul ternar se formează dintr-un amestec de precursori bogat în indiu. După tratamentul termic timp de 3 h la 450°C în atmosfera de H₂S a stratului spălat în prealabil cu soluție 10% KCN, intensitatea acestui maxim se diminuează. În cazul tratamentului în H₂, acest maxim dispare complet. De asemenea, maximum de difracție atribuit planului (220) dispare complet în urma acestui tratament, apărând, însă, altul specific planului (224). Tratamentele termice în ambele medii diminuează concentrația ionului Cl⁻, însă cel în H₂ o face mult mai puternic.

Un fapt interesant este apariția unui conținut ridicat de oxigen în primii 22 nm de la suprafață, după spălarea straturilor depuse din precursori cu concentrații egale în metale la 380°C, spălate cu KCN și tratate termic în hidrogen. Conținutul înainte de tratament în profunzimea stratului este constant și apropiat de 17%. Raportul atomic Cu:In în acest strat subțire după tratament este de doar 0,43 și de aproximativ 0,9 în adâncimea stratului. Conținutul de oxigen scade în profunzimea stratului până la aproximativ 2% la 500 nm adâncime [171].

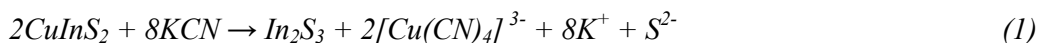
Din analiza succintă a acestei lucrări [171] se trag concluziile:

Creșterea temperaturii substratului de la 280°C la 380°C duce la scăderea conținutului de carbon, clor și azot din strat de la aproximativ 8% la 1-2%, însă și la creșterea conținutului de oxigen care este foarte mare (16,7%) în cazul depunerii la temperatura de 380°C.

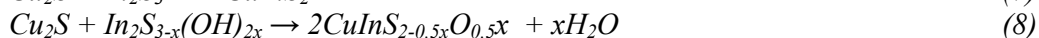
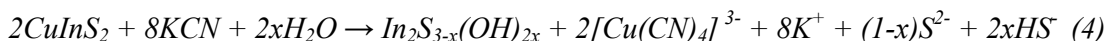
După spălarea stratului cu KCN și tratamentul termic 3h la 450°C în H₂, concentrația oxigenului în profunzimea stratului scade dramatic. Un fapt inexplicabil este păstrarea raportului atomic S/(Cu+In) apropiat de 1, deși anionul O²⁻ eliminat în cursul tratamentului termic nu-și poate găsi înlocuitor decât în ionul S²⁻ în cazul tratamentului în H₂S. O posibilitate ar fi sublimarea clorurilor metalice, cu pierderea concomitentă de O, Cl, Cu și In. Conținutul redus de clor (circa 1-2 %) în stratul inițial depus nu ar permite, însă, această abordare. O abordare mai realistă ar fi prezența în strat a unor oxizi, cel

mai probabil de cupru bivalent, care este redus prin tratamentul cu H_2 la cupru metalic cu pierderea unor cantități importante de oxigen și formare de apă. Cuprul metalic format ar reacționa apoi cu sulfura cuprică existentă teoretic de asemenea în strat, cu formare de Cu_2S .

Reacțiile care ar putea avea loc în această ipoteză sunt:



Reacția globală (1-3) este:



Din aceste motive, analiza cantitativă comparativă a ionilor O^{2-} și S^{2-} este credibilă doar dacă se acceptă o pierdere foarte importantă de cupru în cursul spălării cianurice și nu doar în stratul superficial, ci pe o adâncime de ordinul zecilor de nm.

Raportul atomic Cu:In care scade în medie cu aproximativ 10% după tratament, este atribuit, deci, pierderii de cupru prin spălarea cu soluție de KCN care sărăcește suprafața spălată în acest metal conform reacției 1.

Suprafața spălată poate suferi un proces de oxidare (chiar fotochimică) sau pe seama oxigenului dizolvat în soluția de spălare și un proces de hidroliză, conform reacției 2. Procesul oxidativ se consideră că nu este determinant în creșterea conținutului de oxigen din stratul superficial cu grosime de ordinul zecilor de nanometri. Având în vedere că stratul superficial de In_2S_3 va fi, după spălare, amorf și poros, este foarte susceptibil la hidroliză cu formarea speciilor de tipul $In_2S_{3-x}(OH)_{2x}$.

Reacția totală care poate descrie destul de bine procesul de spălare cianurică este reacția 4.

Un alt fapt interesant este concentrația mai mare a oxigenului în stratul superficial (22,6 nm adâncime) după tratamentul termic în hidrogen decât înaintea acestuia. Această anomalie este pusă de autori pe seama oxidării suprafeței după efectuarea tratamentului termic cu oxigen atmosferic.

Admițând un proces de oxidare a cuprului monovalent la cupru bivalent în cursul procesului de SP pe seama oxigenului atmosferic, se poate admite prezența oxizilor și sulfurilor cuprice sub formă de soluții solide.

Probabil cauza concentrației mari a oxigenului din stratul superficial nu se datorează procesului de oxidare a suprafeței după tratamentul în hidrogen, ci stratului sărăcit în cupru de la suprafață, care fiind bogat în hidroxosulfuri de indiu în urma procesului de spălare cianurică, în cursul tratamentului termic suferă doar un proces de deshidratare cu formarea oxisulfurilor de indiu, nu și un proces de reducere a acestora la InS, care ar putea eventual difuza în profunzimea stratului.

În profunzimea stratului însă, prezența oxizilor cuprici oferă posibilitatea reducerii acestora la oxid cupros sau chiar la cupru metalic în formă atomică ce difuzează spre suprafață, permițând atingerea în această regiune a unui raport atomic Cu-In de 0,43 (declarat de autori).

În [172] este studiată influența temperaturii substratului și a raportului atomic Cu-In în precursori asupra cristalinității și morfologiei stratului depus prin tehnica SP, folosind ca precursor o soluție apoasă de CuCl_2 , InCl_3 și Tu (exces 50% procente molare), la $\text{pH}=4$. Autorii au ajuns la concluzia că, la rapoarte atomice Cu/In de 0,66, în precursori nu se formează faza cristalină calcopiritică CuInS_2 la temperatura de 320°C , ci o fază cristalină neidentificată ce prezintă în spectrul de difracție un maxim intens la valori $2\theta = 26-28^\circ$. Pentru prezența acestui maxim ar putea fi responsabile, conform autorilor, fazele cristaline: CuIn_5S_8 , $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$, Cu_7S_4 , In_6S_7 , In_2S_3 .

Trebuie amintit că în diagrama de faze CuS-InS la temperaturi de peste 320°C în cazul amestecurilor bogate în cupru, doar fazele cristaline CuInS_2 și CuS pot coexista în stare solidă [173].

Descompunerea CuS format în condițiile de piroliză poate elibera sulf care se află în stare lichidă la temperatura de lucru, după cum se amintește și în [172].

Odată cu creșterea raportului Cu/In, prezența acestei faze cristaline secundare se diminuează, astfel încât la valori ale raportului mai mare de 1,25, ea nu mai poate fi pusă în evidență. În cazul depunerii straturilor la temperaturi de 380°C , chiar la valori ale raportului de 1, singura fază cristalină formată este CuInS_2 . Analiza SEM pune în evidență apariția unor zone aglomerate pe strat, foarte bogate în cupru, care sunt considerate insule de mărire a vitezei de creștere ce se întind în profunzimea filmului și a căror conținut în cupru scade puternic după spălarea cu o soluție KCN 10%. Numărul acestor insule crește cu creșterea conținutului de cupru. Se consideră că aceste insule se formează datorită existenței unei faze lichide care nu umectează suportul de sticlă. Analiza RHEED (Difracție de electroni rapizi) pune în evidență existența unei materii amorfe la suprafața întregului film depus, care însă lipsește la un raport Cu/In = 1 și care poate fi spălată cu soluție cianurică. Această creștere insulară nu se observă în cazul soluțiilor bogate în indiu, filmul depus fiind foarte omogen ca grosime și ca dimensiune a cristalitelor [172].

O altă lucrare care studiază influența temperaturii substratului de sticlă, a rapoartelor atomice Cu/In și S/Cu asupra cristalinității și a proprietăților optice ale straturilor depuse este prezentată în [174]. Ca soluție de precursor s-a folosit tot o soluție apoasă de CuCl_2 , InCl_3 și tiouree (Tu). Raportul molar minim Tu/Cu care este necesar pentru eliminarea precipitatelor în soluția de precursori este de 2,75.

Depunerea se realizează prin SP cu o instalație automată iar suportul este plasat pe staniu topit. În această lucrare autorii ajung la concluzia că raportul Cu/In în strat diferă mult de cel din precursori doar la temperaturi mai mari de 390°C pentru o soluție în care raportul atomic al precursorilor este 1:1:3,9 (Cu : In : Tu). S-a observat, însă, că un raport Cu/In mai mare decât 1 duce la scăderea accentuată a raportului In : Cu în strat față de cel în soluția de precursori. Faza cristalină care se formează nu depinde, practic, de nici un parametru studiat. La fel ca în cele mai multe cazuri, există o creștere preferențială după direcția (112). Absența maximului de la $2\theta = 29,3^\circ$, specific structurii calcopirite, dar și absența despicării picurilor corespunzătoare direcțiilor (200) și (004) indică faptul că structura fazei cristaline formată este sphalerite. Odată cu creșterea temperaturii se observă și creșterea dimensiunii medii a cristalitelor. Și în acest caz la rapoarte Cu/In mai mici sau egale cu 1 se observă apariția fazei In_2S_3 printr-un maxim aflat la unghiul $2\theta = 26,5^\circ$, dar și o cristalinitate mai slabă a straturilor depuse. Banda interzisă a filmelor se determină ridicând dependența $(\alpha E)^2 = f(E)$, pentru filmele astfel depuse găsindu-se valori cuprinse între 1,53 și 1,45 eV. Valoarea E_g pentru straturile depuse scade cu creșterea raportului Cu/In. Conductivitatea straturilor depuse crește cu aproximativ 6 ordine de mărime la creșterea raportului Cu/In de la 0,7 la 1,2. Se presupune că conductivitatea ridicată a straturilor se datorează binarilor de cupru de tipul Cu_{2-x}S care prezintă o foarte bună conductivitate electrică, dar această creștere se poate datora creșterii cristalinității stratului.

În cazul straturilor bogate în indiu, atomii de indiu pot ocupa vacanțele de cupru care se prezintă ca nivele acceptoare de electroni, reducând numărul acestora și oferind totodată nivele donoare în semiconductor.

CuInS₂ în film subțire a fost fabricat prin tehnica SP folosind și Cu₂SO₄ ca precursor de cupru, InCl₃ și Tu în intervalul de temperatură 375-400°C pe suport de sticlă [175]. Spectrele XRD au arătat în mod surprinzător un caracter mai amorf al straturilor depuse la temperatura de 400°C din soluția de precursori bogată în cupru (raport atomic Cu/In de 1,1) și mai cristalin pentru soluția săracă în acest metal (Cu/In = 0,9).

Spectrele de transmisie în domeniul UV-VIZ pun în evidență pentru straturile depuse la 400°C din soluții bogate în cupru prezența a două rampe de absorbție corespunzătoare unui amestec de faze cristaline, CuInS₂ și o altă fază cristalină neidentificată, dar a cărei valoare a benzii interzise este în jur de 2,16 eV.

La temperatura de 375°C straturile depuse din ambele soluții de precursori prezintă o bună cristalinitate. Autorii remarcă, la fel ca și în alte cazuri [171,172], un conținut mai bogat în cupru în stratul depus decât în soluția de precursori. Acest fenomen este cel mai adesea atribuit presiunii mari de vapori a In₂S₃ care se formează probabil înaintea formării compusului ternar [175].

Cel mai adesea straturile de CuInS₂ se depun în domeniul de temperatură 300 – 400°C. Efectul cel mai semnificativ al măririi temperaturii în acest domeniu este creșterea cristalinității stratului depus cu o orientare preferențială a creșterii după direcția cristalografică (112). Temperatura minimă de piroliză trebuie să fie, oricum, cel puțin egală cu temperatura de descompunere a complexilor care se formează în amestecul de precursori.

În [176] se studiază influența concentrației ligandului prezent în complexii metalici formați în soluția de precursori asupra cristalinității și compoziției straturilor depuse cu metoda pirolizei prin pulverizare. În acest caz, ca sursă de sulf și ligand în același timp, este folosită tot tiourea, care complexează ionii Cu²⁺ și In³⁺ în soluție. Concentrația soluției de precursori este 0,001 M în ioni Cu²⁺, raportul atomic Cu/In variind între 0,8 și 1,25. Excesul de sulf a fost modificat între 50% și 300%. Nu se observă o relație foarte clară între excesul de tiouree și raportul Cu/In în stratul obținut raportat la concentrația lor din precursori decât în cazul unui raport Cu/In în soluția de precursori de 1,25. În acest caz, creșterea excesului de tiouree la 300 % duce la creșterea raportului Cu/In în strat de la 1,25 la 1,45 la temperaturi ale substratului de 320°C, iar scăderea acestui exces la 50% menține raportul la aproximativ 1,3. În cazul depunerii la temperatura de 380°C pentru un exces de 300% tiouree, raportul Cu/In în strat rămâne aproape de cel din soluția de precursori (1,25), la scăderea acestui exces la 50% raportul scăzând la 1,20. Rezultatele obținute sunt în contradicție cu cele ale altor autori [172,177], care asociază pierderea însemnată de indiu, deci un raport Cu/In ridicat, cu creșterea temperaturii. Oricum, din datele prezentate în această lucrare se poate trage concluzia că mărirea excesului de tiouree duce la o pierdere mai importantă în indiu. Folosirea unui exces mare de tiouree în cazul straturilor depuse la 380°C, la un raport Cu/In cel mult egal cu 1, duce la apariția unui maxim în spectrul XRD situat la unghiul 2θ = 26,5°, maxim a cărui intensitate se diminuează la scăderea excesului de Tu. Acest maxim dispăre complet, indiferent de excesul de Tu folosit, când raportul Cu/In în precursori crește la 1,25. În acest caz, însă, excesul de Tu de 300% duce la o creștere importantă a cristalinității stratului depus, dar și la apariția unui alt maxim intens, atribuit tiocianatului cupros. Acest maxim situat la 2θ = 26,5° nu este pus în acest caz pe seama binarului In₂S₃, ci a unui derivat de melamină având formula (C₃H₄Cl₂N₆) ori a acidului cianuric.

Astfel, autorii ajung la concluzia importantă că producții de descompunere ai complexilor tioureei cu metalele formează împreună cu binarul Cu_{2-x}S o masă lichidă care

promovează creșterea cristalitelor de CuInS_2 . Filmele bogate în indiu oferă, în schimb, o suprafață netedă a depunerii și o compoziție constantă pe aria investigată.

Studiul Raman și XRD al straturilor de CuInS_2 depuse prin tehnica SP la temperatura de 370°C folosind tot precursorii anterior menționați și variind raportul Cu/In între 0,8 și 1,1 a fost efectuat în lucrarea [177].

În spectrul Raman al compusului ternar posedând structura calcopiritică (CH), cel mai intens maxim corespunzător modului vibrațional A_1 apare la 290 cm^{-1} . Un alt maxim, A_1^* care apare la 305 cm^{-1} aparține conformației Cu-Au , determinând și deplasarea spre frecvențe mai ridicate a maximului A_1 , dar și lărgirea acestuia.

La fel ca în cazurile amintite mai sus, în cazul unui raport Cu/In mai mic sau egal cu 1, se observă o cristalinitate redusă a stratului obținut și apariția aceluiași maxim la valoarea $2\theta = 26,5^\circ$, care apare și la depunerea de straturi subțiri prin alte tehnici cum ar fi CVD [178] sau la sulfurarea aliajelor Cu-In [179].

În spectrul Raman apar maxime corespunzătoare ambelor conformații CA și CH, maximul corespunzător primeia fiind însă mai intens. Lungimea de undă la care apar aceste maxime nu depinde, însă, de compoziția soluției de precursori.

În cazul folosirii soluțiilor de precursori bogate în indiu în spectrul Raman mai apare un maxim la 340 cm^{-1} a cărui intensitate este comparabilă cu a celor amintite, și care se formează, după cum spun autorii, prin suprapunerea a 3 posibile alte maxime aparținând altor moduri de vibrație, două dintre ele (B_2^1 și E_{LO}^1) la 321 cm^{-1} și respectiv 338 cm^{-1} aparținând CH, iar al treilea la 348 cm^{-1} aparținând fazei cristaline CuIn_5S_8 , care însă nu apare în spectrul de difracție datorită cristalinității scăzute a stratului. Între diminuarea intensității acestui maxim și diminuarea intensității maximului în spectrul XRD de la $2\theta = 26,5^\circ$ se observă o strânsă legătură [177].

Tratamentul termic al filmelor de CuInS_2 spălate în prealabil 5 minute în soluție 5% KCN, în atmosferă de hidrogen la 500°C nu îmbunătățește aproape deloc cristalinitatea stratului obținut și nici nu duce la dispariția sau diminuarea intensității maximului de la $2\theta = 26,5^\circ$, rezultat care este în dezacord cu rezultatele obținute în [171]. Tratamentul în H_2S la temperatura de 525°C timp de 2 ore duce la o diminuare foarte puternică a intensității acestui maxim și la deplasarea lui spre valoarea $2\theta = 26,9^\circ$. Autorii presupun că, în cursul tratamentului termic, faza cristalină CuIn_5S_8 se descompune cu formare de CuInS_2 și In_2S_3 care se evaporă în timpul procesului de recoacere. În cursul tratamentului termic se observă o creștere a dimensiunii medii a cristalitelor până la aproximativ 90 nm, indiferent de compoziția soluției de precursori. Cea mai puternică creștere (de aproximativ 10 ori) o prezintă cristalitele straturilor depuse din soluții bogate în indiu.

În spectrul Raman după tratamentul în H_2S se observă o dispariție a maximului corespunzător fazei CuIn_5S_8 , foarte evidentă pentru filmele bogate în indiu, o creștere a intensității maximului corespunzător conformației CH, precum și o scădere a intensității maximului corespunzător structurii tip Cu-Au .

Factorul de calitate QF al filmelor depuse, care se definește ca fiind raportul dintre intensitatea maximului din spectrul Raman corespunzător fazei CH și suma intensităților maximelor corespunzătoare ambelor faze (CH și CA), se exprimă în procente și crește puternic după tratamentul în H_2S la 525°C , scăzând însă (față de valoarea lui înainte de tratament) în cazul tratamentelor în H_2S și H_2 la 450°C [177].

$$QF = I(CH)/[I(CH)+I(CA)]$$

Cea mai importantă creștere a acestui parametru o prezintă filmele depuse din soluția de precursori având raportul $\text{Cu/In} = 1$ (de la 41% la 62%), urmate de cele depuse din soluția cu raport $\text{Cu/In} = 0,8$ (de la 42,5% la 57%). În mod surprinzător, o îmbunătățire

mică a acestui factor se observă pentru filmele depuse folosind un exces de cupru ($\text{Cu/In} = 1,1$) (de la 42% la 51%) [177]. Așadar, cristalinitatea bună dată de un raport mare Cu/In în precursori nu garantează și o structură calcopiritică a filmelor obținute. Conform spectrelor Raman, aceasta este realizată printr-un tratament termic în atmosferă de H_2S la o temperatură de peste 500°C . Randamentele declarate de acești autori pentru celulele solare obținute prin tehnica SP, fără vreun tratament termic ulterior, nu depășeau, în marea lor majoritate, 3 % în anul 2005.

Influența sodiului asupra conductivității electrice a straturilor și asupra fazelor cristaline care se formează în cazul compusului ternar obținut prin metoda SP, folosind ca precursor o soluție apoasă a clorurilor metalelor la starea superioară de oxidare și Tu ca sursă de sulf, a fost investigată de J.M. Peza-Tapia și colaboratorii în [180]. Ca sursă de sodiu s-a folosit Na_2S . Raportul precursorilor a fost cel stoechiometric, variindu-se raportul Na/Cu . Temperatura de depunere a fost de 390°C iar ca substrat s-a folosit sticla acoperită cu un strat de SiO_x (pentru prevenirea difuziunii sodiului din substrat). În toate cazurile, alături de faza cristalină a compusului ternar, spectrele XRD au pus în evidență și prezența fazelor secundare In_2S_3 la valori ale raportului atomic Na/Cu cuprinse între 0 și 0,016 și prezența suplimentară a fazelor CuIn_5S_8 și In_6S_7 .

Trebuie amintit faptul că atribuirea acestor faze cristaline se face pe seama a cel mult două maxime (pentru In_2S_3) în spectrul XRD. Toate filmele prezintă conductivitate de tip p. Autorii ajung la concluzia că conductivitatea maximă a filmului depus se obține pentru o valoare a raportului de 0,005, la concentrații mai mari sodiul aflându-se sub formă de segregatii la limita dintre grăunți. Acestea duc la scăderea de peste 100 de ori a conductivității stratului. De asemenea, creșterea conținutului de sodiu duce la creșterea benzii interzise a semiconductorului de la 1,41 la 1,45 eV. Analiza SEM pune și în acest caz în evidență apariția de “tuneluri” verticale în strat [180].

T.T. John și colaboratorii au studiat de asemenea efectul dopării intenționate cu sodiu asupra conductivității, cristalinității și a benzii interzise a semiconductorului CuInS_2 depus prin tehnica SP la temperatura de 300°C , folosind ca precursori tot o soluție apoasă de CuCl_2 , InCl_3 și Tu [181]. Ca sursă de ioni de sodiu s-a folosit Na_2S pentru a realiza o concentrație de 0,1, 0,3, 0,5, și 1% ioni de Na^+ în soluția de precursori. Raportul Cu/In în soluția de precursori s-a păstrat egal cu 1. Spectrele de difracție obținute pun în evidență o cristalinitate foarte slabă a filmului nedopat, cu o creștere preferențială după direcția cristalografică (112), dar și prezența fazelor cristaline secundare In_6S_7 și In_2S_3 . *Prezența acestor faze cristaline este totuși nesigură, spectrul XRD fiind de o calitate prea slabă pentru aceasta.* Studiul morfologiei straturilor s-a realizat prin tehnica AFM. Din aceste imagini autorii afirmă că se pot observa diversele stadii ale procesului de nucleație și că uniformitatea straturilor este mai bună la valori mici ale concentrației de sodiu. *Observând imaginile AFM nu se poate trage concluzia că se pot observa stadii ale procesului de nucleație, însă, într-adevăr distribuția dimensională a grăunților în strat pare a fi mai restrânsă în cazul folosirii unei concentrații de 0,1% sodiu în soluția de precursori.* În cazul folosirii unei soluții de 0,3% sodiu se obține o dimensiune medie maximă a acestor grăunți. Autorii reamintesc, în acest context, importanța unor cristalite de dimensiuni mai mari pentru diminuarea recombinării de suprafață.

Studiile de conductivitate arată că conductivitatea maximă se obține pentru un conținut de sodiu de 0,1%, ea crescând cu un ordin de mărime față de semiconductorul pur. La mărirea concentrației de sodiu, conductivitatea stratului scade până foarte aproape de nivelul ei în semiconductorul nedopat (pentru 1% Na în precursori).

Spectrele de absorbție în VIS-NIR demonstrează că există o creștere mai abruptă a absorbției pentru straturile conținând sodiu în această concentrație. De asemenea, valoarea benzii interzise, pentru o concentrație de doar 0,1% sodiu în strat, este egală cu

1,4 eV, mai mare cu 0,05 eV decât în cazul semiconductorului nedopat. Creșterea concentrației sodiului duce la modificări aleatoare ale benzii interzise. Studiul XPS pentru determinarea concentrației elementelor în profunzimea stratului indică oxidarea superficială a acestuia. Autorii trag concluzia că sodiul difuzează din substrat și dopeză semiconductorul.

O analiză atentă a spectrelor XPS arată posibilitatea existenței unor anomalii. Nu se explică altfel concentrația deosebit de mare în sodiu în profunzimea filmului (de aproape 10%) în cazul semiconductorului nedopat, concentrație care nu apare însă în cazul dopării intenționate din soluția cu concentrație 0,1% Na⁺. În cazul dopării, însă, conform spectrelor XPS, se pare că sodiul nu este distribuit omogen în profunzimea stratului, ci concentrații mai importante ale acestuia se află în regiunea superficială, ceea ce poate sugera ideea că există o strânsă corelație între difuzia cuprului cu formarea binarilor de tipul Cu_{2-x}S la suprafața filmului și difuzia ionilor de Na⁺.

De asemenea există posibilitatea ca grosimea stratului depus prin SP să nu fie constantă pe suprafață, astfel încât după un timp să fie preluată informație din zone cu compoziție chimică complet diferită.

Autorii fac, de asemenea, o corelație (sprijinită bibliografic) între oxidarea superficială a semiconductorului ternar și conținutul de sodiu de la suprafața acestuia. În cazul probelor puternic dopate (din soluție 1% Na⁺), în imediata vecinătate a suprafeței, spectrul XPS prezintă concentrații foarte mari de oxigen. Această corelație este plauzibilă, însă trebuie susținută suficient cu date experimentale.

În această lucrare nu se face, din păcate, nici o referire la precipitarea sulfurilor de cupru în timpul introducerii ionilor S²⁻ ca Na₂S. Folosirea tioureei (Tu) ca precursor de sulf se face tocmai pentru preîntâmpinarea inevitabilei precipitări a sulfurilor de Cu și în ce ar apărea la amestecarea soluției apoase de cationi cu ionul S²⁻.

Compusul CuInS₂ a fost obținut în film subțire, folosind ca precursor o soluție apoasă de Cu(Ac)₂, InCl₃ și Tu. Calitatea filmelor depuse depinde de raportul atomic al metalelor, dar și de concentrația sursei de sulf în soluția de precursori. Datorită pierderilor de sulf din timpul pirolizei, cantitatea de Tu trebuie să fie cel puțin dublă față de valoarea necesară din punct de vedere stoichiometric [182]. Creșterea concentrației tioureei peste această valoare nu produce vreo modificare a proprietăților electrice și optice ale filmului obținut.

Straturile conținând un exces de indiu sunt slab cristalizate, celelalte prezentând o foarte bună cristalinitate. La creșterea numărului de picături de precursor ce lovesc suprafața în unitatea de timp are loc mărirea ratei de creștere a grosimii stratului, gradual, până ce depozitul devine pulverulent, deci inutilizabil.

De asemenea, s-a observat că, la scăderea debitului de precursor pulverizat, domeniul de temperatură în care se depun straturi aderente se restrânge.

Filmele depuse cu un exces de până la 30% Cu prezintă structură tip sphalerite, însă după tratamentul termic timp de 2h la 670 K în atmosfera inertă de azot, se formează faza calcopiritică. După efectuarea tratamentului termic, crește de asemenea, fotorăspunsul stratului semiconductor. Absența fazei cristaline Cu_{2-x}S duce la o creștere a rezistenței electrice cu circa 7 ordine de mărime, iar concentrația purtătorilor de sarcină scade odată cu scăderea valorii raportului Cu:In în precursori până aproape de 10²⁴ m⁻³. Această valoare este aproape de cea raportată în literatură pentru CuInS₂ pur. Creșterea concentrației indiumului în strat duce la scăderea conductivității prin acțiunea sa donoare, care micșorează prin compensare concentrația purtătorilor majoritari.

G. Černivec și colaboratorii, folosind algoritmul Nelder-Mead de optimizare a valorilor benzii interzise în celulele pe bază de CIGS, au ajuns la concluzia că poate avea

loc o îmbunătățire a puterii debitate de celulă în cazul folosirii straturilor mai subțiri de absorbant [183].

În lucrarea de față am studiat depunerea prin tehnica SP a straturilor de CuInS_2 și ZnO , variind compoziția soluțiilor de precursori și temperatura substratului. Luând în considerare recomandarea din [183], am realizat celule solare cu strat subțire și foarte subțire de absorbant prin tehnici parțial și integral desfășurate la temperatură ambiantă. În toate cazurile, prezența cadmiului în structură a fost eliminată. Detalii sunt date în capitolul 6.

2.4 Depunerea straturilor fereastră de ZnO prin metoda pirolizei prin pulverizare și prin metode derivate din aceasta

Straturi subțiri de ZnO nedopat, având aplicații în construcția celulelor solare solide pe bază de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 având strat tampon de In_2S_3 depus prin tehnica ILGAR (Ion Layer Gas Reaction), au fost obținute în [184] folosind tehnica SP în atmosferă de azot. Ca substrat s-a folosit sticla acoperită cu Mo iar ca precursor o soluție de acetat de zinc, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, $2 \cdot 10^{-2}$ M în care etanolul 99,8% este solvent. Temperatura substratului a fost de 250°C , iar ca gaz de antrenare a fost folosit azotul. Absorbantul folosit a fost comercial iar randamentul obținut cu aceste celule a fost în jur de 15% pentru straturi de ZnO (depus prin SP) la joncțiune care nu depășesc 70 nm.

Creșterea grosimii stratului depus la 100 nm a dus la scăderea randamentului prin micșorarea factorului de umplere. Această scădere se datorează creșterii rezistenței serie a celulei datorită conductivității reduse a oxidului metalic.

Totuși, folosirea de straturi mai groase de ZnO nu aduce prejudicii joncțiunii, ceea ce confirmă faptul că la temperatura de depunere de 250°C , nu se produce o degradare semnificativă a absorbantului prin reacția sa cu stratul tampon. S-a observat că straturile oxidice depuse prin SP au o rezistivitate mai mare decât cele depuse prin pulverizare catodică.

Astfel, autorii susțin că o grosime de 100 nm a stratului depus prin tehnica SP este echivalentă cu o grosime de cinci ori mai mare a stratului depus prin metoda pulverizării catodice. Această rezistivitate mai mare a materialului se datorează cristalitelor de dimensiuni mai reduse în acest caz, dar și prezenței $\text{Zn}(\text{OH})_2$ la interfața dintre cristalite. Formarea hidroxidului se poate datora și adsorbției pe suprafață a vaporilor de apă din atmosferă.

Autorii ajung la concluzia că, pentru a atinge un randament bun în celulele pe bază de calcopirite cu fereastră de ZnO depusă prin tehnica SP, grosimea ferestrei trebuie să fie mult mai mică de 100 nm.

Straturi de ZnO au fost obținute prin aceeași tehnică folosind o soluție apoasă (0,1M) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ [185]. Ca solvent s-a folosit, de asemenea, și un amestec apă-etanol cu concentrații diferite ale acestuia din urmă și un mic adaos de acid acetic pentru prevenirea formării hidroxizilor. Ca suport a fost folosită sticla, iar temperatura substratului a fost de 450°C . Structura cristalină a semiconductorului obținut este de tip würtzită. Autorii au observat o creștere preferențială din ce în ce mai intensă după direcția (100) la creșterea conținutului de etanol de la 0 la 50% (procente de volum). Pentru a caracteriza această creștere orientată s-a calculat coeficientul textural $TC(hkl)$ după relația:

$$TC(hkl) = \left(\frac{I_{(hkl)} / I_{r(hkl)}}{[(1/n) \sum I_{(hkl)} / I_{r(hkl)}]} \right) \quad (9)$$

unde $I_{(hkl)}$ este intensitatea maximelor obținute pentru proba în cauză, $I_{r(hkl)}$ este intensitatea maximelor în spectrul de referință (JCPDS) iar “n” este numărul maximelor de difracție considerate. Valori mari ale lui TC indică, o orientare preferențială a creșterii după planul cristalografic pentru care se calculează acest parametru.

O estimare a dimensiunii cristalitelor folosind formula lui Sherrer (10) a fost de 18 nm în cazul folosirii soluțiilor apoase și de 25 nm pentru un adaos de 10% etanol.

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

unde: β este lățimea la jumătatea picului, λ este lungimea de undă a radiației X incidente, iar θ este unghiul Bragg.

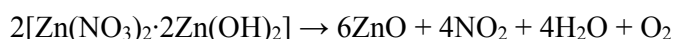
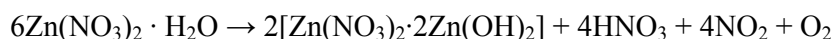
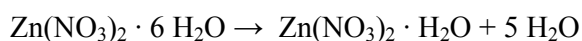
La concentrații mai mari de etanol s-a observat o scădere a dimensiunii medii a cristalitelor. *Creșterea dimensiunii cristalitelor la concentrații mici de etanol se atribuie de către autori creșterii temperaturii de fierbere a amestecului de solvenți, iar scăderea ulterioară acestora - scăderii grosimii stratului depus. Probabil adăugarea de mici cantități de etanol în soluție duce însă inițial la micșorarea puternică a tensiunii superficiale și vâscozității soluției, fără să aibă o influență majoră asupra timpului de viață a picăturii pe suprafața substratului încălzit, care, în accepțiunea autorilor, determină dimensiunea medie a cristalitelor. Într-adevăr, un timp de viață mai lung al picăturii pe substrat va duce la creșterea dimensiunii medii a cristalitelor, însă efectul nu se datorează doar formării de noi cristalite ci și creșterii celor deja depuse. Creșterea dimensiunii cristalitelor în cazul adăugării etanolului în concentrații mici se datorează, probabil, umectării rapide a unei suprafețe mai mari din substrat ceea ce implică o rată de creștere mică a cristalitelor deja existente în strat și micșorarea probabilității de a se forma noi centre de nucleație. La mărirea conținutului de etanol, probabil nu scade timpul de viață al picăturii pe suprafață, datorită căldurii specifice și căldurii latente de vaporizare mai mici, așa cum s-ar aștepta, ci picătura petrece mai mult timp în imediata vecinătate a substratului și nu în contact cu acesta, datorită eliminării unui volum important de gaze într-un timp foarte scurt. Practic, se propune o “explozie” a picăturii inițiale în picături mai mici la contactul cu suprafața fierbinte. O parte dintre acestea nu mai ating substratul și sunt antrenate de gazul purtător necontribuind la creșterea grosimii stratului. Această afirmație este susținută și de viteza de creștere a grosimii filmelor, care scade de aproape patru ori la creșterea conținutului de etanol de la 0 la 50%, scădere care nu este explicată de autori, deși este extrem de importantă.*

Rezistivitatea ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) a oxidului depus, calculată după relația (11), crește de 7 ori la creșterea conținutului de etanol de la 0 la 50%. În relația mai jos menționată R_S este rezistența filmului, măsurată în Ω/\square iar d grosimea acestuia măsurată în centimetri.

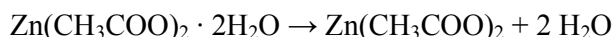
$$\rho = R_S d \quad (11)$$

Efectul este atribuit creșterii numărului de defecte structurale și, implicit, de capcane de purtători, care după captarea acestora devin încărcate electric, formând bariere de potențial ce le micșorează mobilitatea. De asemenea, oxigenul chemosorbit la limita dintre cristalite duce la scăderea conductivității stratului [185].

Conform [186], reacțiile care au loc în cursul procesului de piroliză în cazul folosirii ca precursor a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sunt:

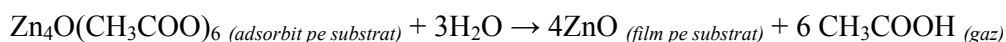
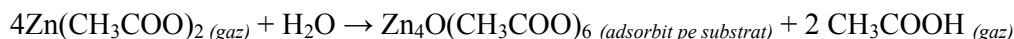
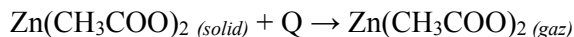


Acetatul de zinc se folosește destul de des ca precursor pentru obținerea oxidului de zinc, datorită contaminării anionice mult mai scăzute a oxidului pe care o produce și mai ales temperaturii scăzute de descompunere. Reacțiile chimice care au loc în acest caz sunt:



Prima reacție de deshidratare are loc la temperaturi scăzute cuprinse între 25 și 86°C.

Conform [187], reacțiile următoare se petrec în imediata vecinătate a suportului în jurul temperaturii de 723 K în cazul folosirii unei soluții apoase de acetat de zinc:



Trebuie specificat faptul că, în cazul depunerii straturilor subțiri prin tehnica CVD acetatul bazic de zinc, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ se adsoarbe pe substrat, el descompunându-se apoi cu formarea oxidului metalic. Acest precursor în stare gazoasă se obține prin sublimarea acetatului de zinc [188]. Vaporii de H_2O din sistem facilitează descompunerea precursorului gazos, micșorând astfel conținutul de carbon din film [189].

Straturi de ZnO nedopat depuse la 420°C din aceeași sare, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ având concentrația 0,2M, folosind însă ca solvent un amestec apă : metanol 1:3 au prezentat o structură policristalină cu structură hexagonală tip würtzit, cu o creștere preferențială după axa c, deci după planul cristalin (100), care este perpendicular pe substrat [190]. Picurile corespunzătoare planurilor (002) și, mai ales, (101) sunt, de asemenea, intense. Rezistivitatea filmelor depuse a fost cuprinsă între $1 \cdot 10^{-2}$ și $2,6 \cdot 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, aceasta scăzând la creșterea temperaturii și indicând, deci, caracterul semiconductor al filmului obținut. Valoarea lățimii benzii interzise crește ușor cu creșterea grosimii stratului depus de la 3,21 eV (100 nm) la 3,31 eV (300 nm).

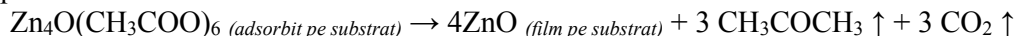
În [187] se raportează o creștere a rugozității straturilor cu creșterea timpului de pulverizare. Lățimea benzii interzise a semiconductorului crește, de asemenea, cu creșterea grosimii stratului de la 3,19 eV, pentru straturile cu o grosime de 600 nm, la 3,24 eV pentru cele cu o grosime de 2350 nm. Grosimea straturilor a fost determinată cu ajutorul unui profilometru, însă autorii nu amintesc valoarea grosimii straturilor introdusă în relația de calcul a coeficientului de absorbție a materialului, având în vedere că el este poros și nu dens. Coeficientul de absorbție (cm^{-1}) la fiecare lungime de undă se calculează cu relația:

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{t} \quad (12)$$

unde: T – Transmitanța
 t – grosimea stratului (cm)

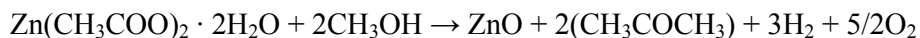
Ușoara variație a benzii interzise se poate datora și creșterii false a valorii coeficientului de absorbție, datorată împrăstierii radiației pe rugozitățile din strat, a căror dimensiuni cresc cu creșterea grosimii stratului.

Conform [191], reacția care implică formarea filmului semiconductor în intervalul de temperatură 300 – 350°C este:



Prezența acetonei și a bioxidului de carbon în sistem a fost clar pusă în evidență prin spectrometrie de masă.

În cazul straturilor depuse la temperatura de 400°C, din același precursor dizolvat în metanol, se propune următoarea reacție de piroliză care are loc pe substrat [192]:



Autorii susțin creșterea stratului în atmosferă de hidrogen în baza reacției de mai sus și pun conductivitatea de tip n a semiconductorului obținut pe încorporarea hidrogenului în structura cristalină a ZnO. Filmele depuse din soluții mai diluate de precursor (0,02M) prezintă o lățime a benzii interzise de 2,24 eV care crește la 2,28 eV, pentru mărirea concentrației soluției de precursori, la 0,1M. În același sens crește și conductivitatea electrică a straturilor.

Pentru obținerea picăturilor foarte fine de precursor, unii cercetători folosesc pulverizarea lichidului cu ajutorul ultrasunetelor. Astfel, folosind un element piezo cu frecvența de rezonanță de 1,7 MHz, o soluție de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a fost pulverizată în picături având dimensiunea medie de 2,8 microni și orientată spre substraturi încălzite la diverse temperaturi [193]. Dimensiunea picăturilor a fost calculată cu relația:

$$D_p = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (13)$$

unde: D_p – diametrul mediu al picăturilor obținute (μm) ; γ – tensiunea superficială a soluției (N/m) ; f – frecvența oscilatorului (MHz) ; ρ – densitatea lichidului (Kg/m^3)

Straturi semiconductoare au fost depuse pe sticlă la temperaturi cuprinse între 200 și 400°C, prezentând o creștere orientată după planul (002). În cazul straturilor depuse pe suport s-a observat o creștere preferențială după planul (002) până la temperaturi de depunere de 300°C, apoi o foarte puternică creștere după planul (100), dar și după planul (101), pentru temperaturi de depunere mai mari.

Pentru straturile depuse pe sticlă la temperatura de 400°C s-a determinat o dimensiune medie a cristalitelor de aproximativ 25 nm. Straturile depuse prezintă o transmitanță la 500 nm destul de scăzută, dar care crește cu creșterea temperaturii de depunere de la 35% pentru temperaturi de depunere de 200°C, la 80 % pentru temperaturi de depunere de 400°C. Valoarea benzii interzise determinate este în jur de 3,18 eV, ea crescând la aproximativ 3,24 eV pentru temperaturi de depunere de 400°C.

Pentru creșterea conductivității electrice a straturilor oxidice în scopul colectării purtătorilor, acestea trebuie dopate pentru creșterea densității de nivele energetice.

Straturi semiconductoare de ZnO dopate și nedopate cu aluminiu prezentând structura hexagonală de tip würtzit și o orientare preferențială în direcția (002) au fost depuse prin SP pe sticlă de cuarț [194].

Prin doparea cu metale trivalente de tipul Al, In, Ga se creează în semiconductor nivele donoare prin înlocuirea Zn^{2+} cu Al^{3+} sau prin ioni de aluminiu plasați interstițial în structura cristalină a semiconductorului. Același efect îl produc și vacanțele de oxigen din structura cristalină. S-a observat că, odată cu creșterea nivelului dopării, creșterea după direcția (002) este inhibată, cristalinitatea filmului scăzând puternic pentru concentrații mai mari de 2% aluminiu.

Cristalinitatea crește conform spectrelor XRD și Raman după tratamentul termic în atmosferă ambiantă la temperaturi de peste 500°C, fiind cea mai bună în cazul dopării cu 1% Al. Conductivitatea filmului scade, însă, după tratamentul termic, la temperaturi de peste 600°C, fiind cea mai scăzută, $5,44 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, după tratamentul straturilor dopate cu

1% Al la 500°C. Este, însă, de remarcat faptul că mărirea accentuată a conductivității stratului (cu peste aproape două ordine de mărime) are loc pentru straturile proaspăt depuse, dopate cu 1% Al, tratamentul termic la 500°C producând o creștere cu încă două ordine de mărime.

Datorită numărului mic de puncte experimentale, în ceea ce privește gradul dopării, este foarte probabil ca conductivitatea filmului proaspăt depus să fie maximă la grade de dopare mai reduse decât această valoare.

În [186] pentru depunerea filmelor s-a folosit procedeul LPSP (piroliză prin pulverizare la presiune redusă). Folosind acest procedeu s-au obținut straturi de ZnO dopate cu Al la temperatura de 400°C, prezentând o transmitanță de peste 97% în vizibil. Autorii conchid că această tehnică ar putea înlocui procedeul pulverizării catodice pentru depunerea straturilor de ITO pe suporturi transparente.

În [191] instalația de SP implică folosirea unui pulverizator mobil care produce o mișcare oscilatorie pentru formarea unui film cât mai omogen pe suprafața de sticlă încălzită. Temperatura de depunere a fost variată între 207 și 437°C, iar ca soluție de precursori s-au folosit soluții apoase de $Zn(Ac)_2$, având concentrații cuprinse între 0,1 și 0,4 M cu un adaos de CH_3COOH până la un pH de 4-4,5. De asemenea, pe proba de $Zn(Ac)_2$ bine uscată, pentru eliminarea apei de hidratare, s-au efectuat studii termogravimetrice (TG) în mediu oxidant (aer), iar compoziția gazelor rezultate în urma încălzirii probei a fost determinată prin tehnica spectrometriei de masă (MS).

Autorii au ajuns la concluzia că o temperatură critică care determină calitățile stratului depus este 600 K. Sub această temperatură, filmul format din cristalite aglomerate nu prezintă o creștere preferențială după o anumită direcție, structura lui fiind mai poroasă. Peste această temperatură se observă o creștere puternic orientată a cristalitelor după axa cristalografică c, acestea fiind orientate perpendicular pe substrat.

Peste temperatura de 600 K, procesul care controlează mecanismul de creștere devine transportul de masă [191]. Și în această lucrare se amintește că oxigenul chemosorbit pe suprafața cristalitelor creează bariere de potențial, împiedicând libera circulație a purtătorilor de sarcină. Efectul devine cu atât mai pregnant cu cât dimensiunile cristalitelor sunt mai reduse, datorită creșterii numărului acestor bariere.

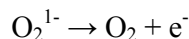
Astfel, rezistența electrică a stratului poate fi scrisă sub forma [191]:

$$R_m = R_g + R_{lg} \quad (14)$$

unde: R_m este rezistența electrică măsurată a stratului; R_g – rezistența internă a cristalitelor ; R_{lg} – rezistența indusă de limitele dintre grăunți.

La acești doi termeni ar mai trebui adăugat unul datorat porozității stratului semiconductor [191].

Unii autori [187] susțin că principala specie chemosorbită pe aceste cristalite este O_2^{1-} , care la creșterea temperaturii în vid se poate desorbi de pe suprafață, oxidându-se conform reacției :



Electronii rămași în strat duc la creșterea numărului de purtători și, implicit, la creșterea conductivității stratului. Această afirmație e susținută de măsurători de conductivitate electrică a straturilor în cursul operațiilor repetate de încălzire/răcire. Aceste operații s-au efectuat în domeniul de temperatură 20-180°C. *Autorii nu amintesc faptul că îmbunătățirea ușoară a conductivității în cursul tratamentului termic se poate datora și*

creării unor punți de material între cristalite printr-un proces de sinterizare la 450°C, cu diminuarea rezistenței electrice a stratului.

Se cunoaște că, în cazul straturilor semiconductoare poroase, adesea limitei între grăunți i se atribuie creșterea rezistenței electrice a straturilor, datorită contactului cvasi-punctiform între aceste formațiuni.

Datorită temperaturii ridicate a substratului (450°C), probabilitatea e destul de redusă ca la această temperatură să nu fi avut loc reacția mai sus menționată și ea sa aibă deci loc în cursul încălzirilor repetate ulterioare.

Pentru că reacția de adsorbție-desorbție a oxigenului pe stratul poros este una de echilibru, se poate admite că între momentul sintezei straturilor și cel al efectuării măsurătorilor de conductivitate s-a putut adsorbi oxigen pe suprafața cristalitelor, care se desoarbe în cursul ușorului tratament termic ulterior.

Raportul atomic Zn:O determinat prin EDX de 2,1 : 1 este însă mult prea mare pentru a admite, un deficit de oxigen în strat și este în dezacord cu spectrele UV-VIZ-NIR care prezintă o bună transmisie în domeniul vizibil, deci o concentrație redusă de impurități în strat.

Depunerea straturilor subțiri de ZnO dopate cu Al și cu Sn (2-4%) pe sticlă și sticlă acoperită cu ITO folosind tehnica SP ciclice a fost realizată în [195]. Pulverizarea s-a făcut în acest caz în cicluri de 15 secunde și 30 secunde pauză. Pauza este necesară pentru a preveni răcirea accentuată a substratului. Ca precursori s-au folosit soluții apoase 0,1-0,3 M de ZnCl₂, AlCl₃ și SnCl₂. În cazul folosirii acestui tip de precursori temperatura minimă necesară pirolizei complete este 250°C.

Dimensiunea cristalitelor a fost estimată folosind relația lui Scherrer. Semilățimea maximului (β) a fost însă, în acest caz, determinată din relația:

$$\beta^2 = \beta'^2 - \beta_0^2 \quad (15)$$

unde : β' – semilățimea măsurată a maximului.

β_0 – lărgirea datorată aparatului folosit.

În cazul folosirii aluminiului ca dopant, s-a observat că cristalinitatea stratului depus scade odată cu creșterea concentrației dopantului. În cazul folosirii Sn, porozitatea filmului este foarte mare, însă conductivitatea electrică a stratului este maximă. Această conductivitate electrică crește cu 2-3 ordine de mărime după efectuarea tratamentului termic 4h în vid (10^{-3} Pa) la 400°C. După efectuarea tratamentului termic nu s-a observat, însă, o modificare a structurii stratului, el rămânând orientat în direcția (002).

De asemenea, analiza cantitativă a zincului și oxigenului în strat, efectuată prin tehnica EPMA (Microanaliză electronică), nu a pus în evidență vreo modificare compozițională după tratament. În cazul folosirii sticlei acoperită cu ITO ca substrat, transparența în vizibil (600 nm) s-a dovedit a fi mult mai bună (90-95%) decât în cazul folosirii sticlei (75-90%). Acest efect se poate datora cristalinității stratului de ITO spre deosebire de sticlă care are o natură amorfă. Datorită faptului că nu s-au folosit agenți de micșorare a tensiunii superficiale, umectarea suportului a fost probabil mai bună în cazul folosirii sticlei acoperite cu ITO, ceea ce a dus la formarea cristalitelor de dimensiuni mai reduse și, astfel, la o împrăștiere mai redusă a radiației în timpul trasării spectrelor UV-VIZ-NIR.

Autorii atrag de altfel atenția asupra faptului că coeficientul de absorbție α are două componente, una datorată absorbției propriu-zise, iar cealaltă datorată împrăștierii luminii pe rugozitățile din strat. Printr-o măsurătoare de transmisie simplă nu se poate face deosebirea între cele două componente ale coeficientului. Pe seama celei de a doua

componente a coeficientului de absorbție se pune și diferența dintre valoarea benzii interzise determinate și cea găsită în literatură pentru filmele depuse prin această metodă.

Morfologia straturilor de ZnO dopate cu indiu depuse prin tehnica SP la 370°C, folosind ca precursori acetatii metalelor și un amestec apă-propanol 2:3 ca solvent, s-a dovedit a fi dependentă de natura suportului pe care are loc depunerea [196]. Astfel, depunerea acestui strat conductor pe un strat de ZnO nedopat (i-ZnO) determină o creștere columnară fără o scădere a conductivității stratului față de cazul depunerilor pe sticlă. Împrăștierea luminii în strat este, însă, mai redusă în cazul folosirii stratului de ZnO nedopat. Conductivitatea maximă a straturilor dopate s-a obținut la o dopare de 3% cu indiu, însă este totuși mult mai mică decât cea a straturilor depuse prin pulverizare catodică.

Având în vedere că deși aluminiul e mult mai ieftin decât indiul și o dopare cu aluminiu a straturilor de ZnO ar fi mai ieftină, pasivarea grăunților cu un strat de oxid de aluminiu, în cazul folosirii aerului ca gaz de antrenare, face dificil procesul în mediu ambiental [196]. Astfel, doparea cu indiu a semiconductorului ZnO rămâne o alternativă viabilă pentru producerea prin tehnica SP în atmosferă ambientă a straturilor conductoare transparente în vizibil.

A. Chakraborty și colaboratorii arată că în cazul depunerilor straturilor de ZnO:Al prin SP la 400°C, folosind acetatul de zinc ca precursor dizolvat (0,05 M) într-o soluție 1:3 apă – metanol, natura anionului dopantului este importantă [197]. Folosirea $AlCl_3 \cdot 2H_2O$ în locul $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ duce la obținerea unor grăunți cristalini mai bine definiți și o la o orientare foarte puternică a creșterii stratului oxidic după planul cristalografic (002), spre deosebire de cazul folosirii anionului NO_3^- în dopant.

Cristalinitatea mai bună se poate datora efectului mineralizator al ionului Cl^- prezent în strat în timpul pirolizei. Autorii nu amintesc în ce măsură ionul Cl^- rămâne prezent în strat după definitivarea procesului.

2.5 Alte tipuri de celule solare pe bază de calcogenuri

Având în vedere că în literatură s-a raportat și fabricarea de celule solare pe bază de $CuInSe_2$ cu straturi granulare de absorbant (MGL–monograin layer), s-a studiat și fabricarea de pulberi nano și microcristaline de absorbant având o cristalinitate deosebit de bună. Ca metode s-au folosit: sinteza hidrotermală și în câmp de microunde în atmosferă inertă. Celulele solare cu strat granular de absorbant au la bază integrarea absorbantului într-o matrice polimerică pentru compactare. Stratul de absorbant trebuie să fie de o cristalinitate excelentă datorită grosimii sale foarte mari, în unele cazuri [198] aceasta fiind de circa 50 micrometri. Considerăm că soluția folosirii unui strat atât de gros de absorbant este inefficientă din punct de vedere economic, având în vedere că mai puțin de 5% din grosimea sa este practic utilizată pentru absorbția radiației. Depunerea, însă, a unui strat mai subțire (1-3 micrometri) ar putea fi rentabilă și s-ar preta bine unei producții „pe bandă” a acestui tip de celule. În acest caz intervin oricum probleme tehnologice destul de greu de rezolvat după părerea noastră, legate de îndepărtarea completă a rășinii organice pentru constituirea joncțiunii cu păstrarea intactă a compactității și stoichiometriei stratului.

Au fost construite și celule solare hibride organice – anorganice în care contactul electric la nivelul absorbantului $CuIn(S,Se)_2$ a fost realizat cu ajutorul unui polimer electroconductor (PEDOT – poli(3,4-etilendioxitiofen)) amestecat cu (PSS - polistirensulfonat) [199]. Absorbantul a fost sintetizat prin sulfurizarea la 450°C a unui

amestec ce conținea Cu, In și Se, depuse toate pe cale electrochimică pe sticlă acoperită cu ITO. Depunerea electrochimică s-a realizat în alte studii și pe folii flexibile electroconductoare de polimeri transparenți [200]. În [199] un strat tampon de circa 50 nm de $\text{In}_2(\text{O},\text{S})_3$ s-a format prin sulfurizarea stratului de ITO. Prezența staniului în sistem nu a fost discutată. S-au obținut astfel celule cu randament de aproape 1%.

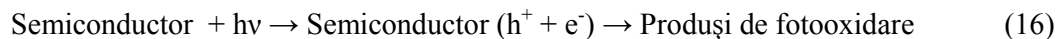
Studii în literatură [201] au demonstrat că depunerea pe cale electrochimică a polipirolului (Ppy) pe CuInS_2 a dus la formarea de celule solare având structura: ITO/CIS/Ppy/Ag, având o tensiune V_{OC} de 0,5 V și un curent I_{SC} de 6,5 mA/cm^2 .

Celule solare hibride pe bază de nanoparticule de CuInSe_2 funcționalizate cu TOPO (oxid de tri-n-octilfosfină) și amestecate cu poli-hexiltiofen (P3HT) au fost de asemenea create [201]. Drept electrozi s-au folosit ITO, respectiv aluminiul, obținându-se celule solare hibride cu randament de aproape 0,4 %. Autorii consideră că funcționalizarea suprafeței cu acest surfactant creează probleme în schimbul de sarcină electrică între nanoparticule și polimerul conductor, de aceea se caută soluții pentru obținerea de nanoparticule de CuInS_2 având suprafața specifică mare și nefuncționalizată sau funcționalizate cu compuși organici ce prezintă o adsorbție mai redusă [201]. Randamentul modest al celulei obținute se poate datora și impurităților (Cu_2Se și In_2O_3) cristaline prezente în nanopulberea sintetizată și puse în evidență în spectrul XRD.

Una dintre ideile inovatoare de realizare a celulelor solare pe bază de calcopirite constă în depunerea unui aliaj de Cu și In pe bile de sticlă cu diametrul de 0,2 mm acoperite cu molibden. Următoarea etapă constă în sulfurizarea stratului depus și spălarea bilelor în soluție de KCN 10%. După fixarea bilelor în orificiile unui metal perforat, are loc depunerea pe fața inferioară a acestuia a unui polimer izolator, iar pe fața superioară a semiconductorului de tip n (ZnO), a unui strat de TCO (Strat Conductor Transparent). După polizarea polimerului izolator până la stratul de molibden, pe fața inferioară se depune un strat de argint metalic cu scopul legării în paralel a celulelor-bilă. Simularea comportamentului unor astfel de celule arată ușoare avantaje prin creșterea randamentului de conversie datorită geometriei lor, atunci când lumina incidentă nu este perpendiculară pe suprafață [108]. De asemenea, pot apărea avantaje în etapa de depunere a molibdenului și a aliajului metalic precum și în cea a sulfurizării, datorită valorificării sporite a spațiului ocupat de substrat în incinta reactorului, mai ales că primele două etape constructive au loc în vid înaintat. Totuși, dificultatea construirii acestor celule și consumul sporit de materiale limitează aplicațiile unui astfel de design.

În literatură s-a încercat adesea sensibilizarea straturilor poroase semiconductoare cristaline cu nanoparticule semiconductoare având lățimea benzii interzise mai reduse decât a materialului electrodului poros, pentru absorbția unui spectru mai larg din radiația solară. Astfel, s-a încercat sensibilizarea cu nanoparticule de CdSe, QD (Quantum Dots) a straturilor poroase de TiO_2 [202]. Ca metodă pentru depunerea calcogenurii s-a ales CBD la temperatura ambiantă. Folosind măsurători fotoacustice s-a observat deplasarea rampei de absorbție a seleniurii spre lungimi de undă mai mici, punând în evidență efecte de confinare cuantică la nivelul nanoparticulelor QD a căror diametru determinat din măsurători XRD pe bază relației lui Scherrer a fost de circa 6 nm. Raza Bohr pentru acest compus este de 5,6 nm. Ca electrolit în acest caz pentru efectuarea acestor măsurători s-a folosit o soluție apoasă 1 M KCl și 0,1 M Na_2S . Depunerea electrochimică a CdS pe electrod de titan s-a reușit în [203]. Măsurători fotoelectrice pe acest electrod au fost efectuate folosind ca electrolit o soluție apoasă bogată în ioni S^{2-} . Ionul sulfură se comportă ca agent de sacrificiu, la iluminarea electrodului oxidându-se și prevenind astfel fotooxidarea calcogenurii.

Reacțiile ce pot avea loc în soluția de electrolit sunt [154,203]:



Reacția fotochimică (17) previne reacția nedorită (16), iar reacția chimică (18) de formare a polisulfurilor solubile previne pasivarea semiconductorului cu sulf adsorbit sub formă moleculară pe suprafață, ceea ce ar împiedeca mai departe transferul de sarcină între nanoparticulă și electrolit.

Unele cercetări au vizat obținerea de celule fotoelectrochimice folosind ca straturi semiconductoare $n\text{-CdS}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$ în soluție de electrolit $\text{Na}_2\text{S} - \text{NaOH} - \text{S}$ (0,5M) și contraelectrod de carbon. Randamentul maxim obținut a fost de circa 0,65 % [204].

Alți cercetători au reușit realizarea de heterojonțiuni prin impregnarea unui strat microcolumnar de ZnO cu Cu_{2-x}S și Cu_{2-x}Se prin tehnica CBD [205].

În lucrarea de doctorat s-a încercat, ca replică a sensibilizării cu compuși binari, și s-a reușit, după știrea noastră, pentru prima oară în lume, realizarea de heterojonțiuni 3D prin tehnica creșterii hidrotermale a compusului CuInS_2 pe un electrod nanoporos (în acest caz TiO_2). Trebuie menționat faptul că astfel de heterojonțiuni pot duce în viitor la fabricarea de celule solare hibride folosind atât coloranți organici, cât și absorbanți anorganici, în vederea creșterii randamentului lor. Celule hibride pe bază de CuInS_2 nanoporos și polimeri au fost deja realizate în lume [206].

CAPITOLUL 3

DEPUNEREA COMPARATIVĂ PE CALE ELECTROCHIMICĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE MoO_2 PE SUPORT DE PLATINĂ ȘI CUPRU

Așa cum s-a amintit în capitolul 2, crearea de straturi metalice de molibden pe suport de cupru poate duce la obținerea unui contact ohmic între absorbantul CuInS_2 și colectorul metalic.

În acest capitol s-a urmărit depunerea pe cale electrochimică de straturi de oxizi de molibden pe suport de cupru folosind soluții apoase de electrolit la temperatură ambiantă. S-a studiat influența naturii precursorilor, a potențialului de electrodepunere și a tratamentelor termice ulterioare asupra morfologiei, cristalinității și stabilității chimice a straturilor oxidice electrodepuse. În cadrul unor cercetări viitoare, se va studia reducerea acestor straturi oxidice la straturi de molibden metalic depus pe suport de cupru și construcția de celule solare folosind acest substrat.

3.1 Depunerea prin metode electrochimice a filmelor oxidice dintr-o soluție diluată (0,05M) de peroxo-polimolibdat

Celula de electroliză

Celula de electroliză a constat dintr-un pahar Berzelius cu volum de 250 cm^3 . Ca și contraelectrod s-a folosit grafitul de înaltă puritate (Müller & Rössner), cu dimensiunile ($20 \times 10 \times 80 \text{ mm}$). Electroful de lucru a fost constituit din Cu cu suprafața de 100 și 400 mm^2 respectiv Pt , cu suprafața de 35 mm^2 . Ca electrod de referință s-a folosit electroful Ag/AgCl , KCl (sat).

Suprafața electrofului a fost lustruită la luciu oglindă, prin șlefuire mecanică cu hârtie abrazivă de diferite granulații, apoi cu pastă de Al_2O_3 , 50 nm (Buehler).

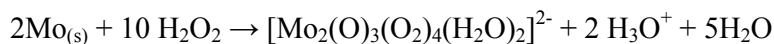
Soluția de electrolit

Soluția de electrolit a fost preparată prin dizolvarea unei mase de $1,200 \text{ g}$ Mo metalic pulbere ($>99\%$, Carlo Erba) în 10 mL H_2O_2 (Chimopar), $C = 30\%$ sub răcire cu jet de apă. Soluția clară, galbenă, astfel obținută, a fost ultrasonată timp de 15 minute folosind o baie ultrasonică apoi a fost adusă la balon cotat de 250 mL cu apă bidistilată. Concentrația finală în molibden a fost $0,05\text{M}$.

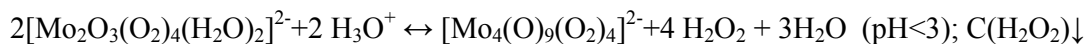
După păstrarea timp de 24 de ore la temperatura ambiantă și la întuneric, s-a determinat conținutul de apă oxigenată prin titrare cu KMnO_4 $0,1 \text{ N}$, în mediu puternic

acid. S-a adăugat apă oxigenată până la un raport molar H₂O₂:Mo de 1:1, raport optim, conform literaturii [207]. pH-ul măsurat a avut valoarea 2,3.

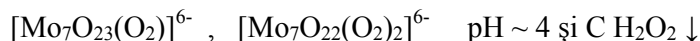
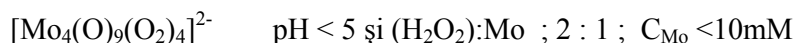
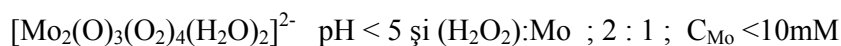
Conform [207], reacțiile care au loc în soluție apoasă diluată sunt:



Procesul de dizolvare poate fi însoțit de un proces de dimerizare, mai ales la concentrații scăzute ale apei oxigenate în sistem.



În funcție de pH-ul de lucru și concentrația H₂O₂ în baie pot coexista următoarele specii:



Depunerea straturilor de MoO_{3-x} s-a realizat pentru început prin voltametrie ciclică pe suport de platină și cupru, până la stabilirea domeniului de potențial la care are loc depunerea aderentă. Aceste curbe au fost trasate pentru a observa potențialul cel mai puțin negativ la care stratul depus devine stabil în mediul de lucru pe fiecare tip de suport.

Tratamentul termic ulterior

În vederea studierii stabilității chimice a straturilor depuse pe suport de cupru, straturi depuse la un potențial de -600 mV vs. Ag/AgCl au fost tratate termic în atmosferă inertă (Ar 5.0 Linde Gaz - România) timp de 1h la 350 și 450°C, într-un cuptor de construcție proprie. Rata de creștere a temperaturii a fost de 15°C/minut, iar răcirea a fost naturală. După răcire straturile au fost caracterizate din nou prin XRD și SEM.

Rezultate și discuții

În cazul folosirii platinei ca electrod de lucru, după cum se observă în figura 3.1.1 (A-E), în jurul valorii de +50 mV vs. Ag/AgCl începe creșterea curentului, cu formarea unui pic având maximum în jurul valorii de -80 mV. În același timp, în proximitatea electrodului soluția se colorează în albastru intens. Prezența acestui pic este atribuită reducerii Mo(VI) la Mo(V). Conform [207,208] reducerea complexilor peroxo-polimolibdenici poate avea loc prin reducerea grupării peroxi. La potențiale cuprinse între -80 mV și -150 mV are loc scăderea curentului, atribuită atingerii unui curent limită de difuziune a speciei electroactive la electrod. Speciile electroactive care se descarcă la electrozi și care facilitează creșterea grosimii filmului sunt tetraperoxodimolibdatul $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ și tetraperoxotetramolibdatul $[\text{Mo}_4(\text{O}_9)(\text{O}_2)_4]^{2-}$ [207].

La valori ale potențialului mai negative decât -300 mV are loc o puternică creștere a curentului atribuită reacției de reducere a ionilor $[H_3O]^+$, cu formarea hidrogenului gazos la catod. Această valoare a potențialului este în concordanță cu valoarea teoretică la care este așteptată descărcarea hidrogenului gazos pe Pt (circa -0,33 V vs. Ag/AgCl).

În figura 3.1.1-A se observă o scădere a curentului în jurul valorii de -600 mV vs. Ag/AgCl, care este atribuită unei schimbări a compoziției stratului prin reducerea parțială a Mo(V) la Mo(IV) cu formarea unui strat stabil de $MoO_2 \cdot xH_2O$. La ciclul 2 se observă o deplasare spre valori mai negative a potențialului la care începe degajarea hidrogenului. Aceasta se datorează apariției unui strat stabil de oxid pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mai mare decât pe platină.

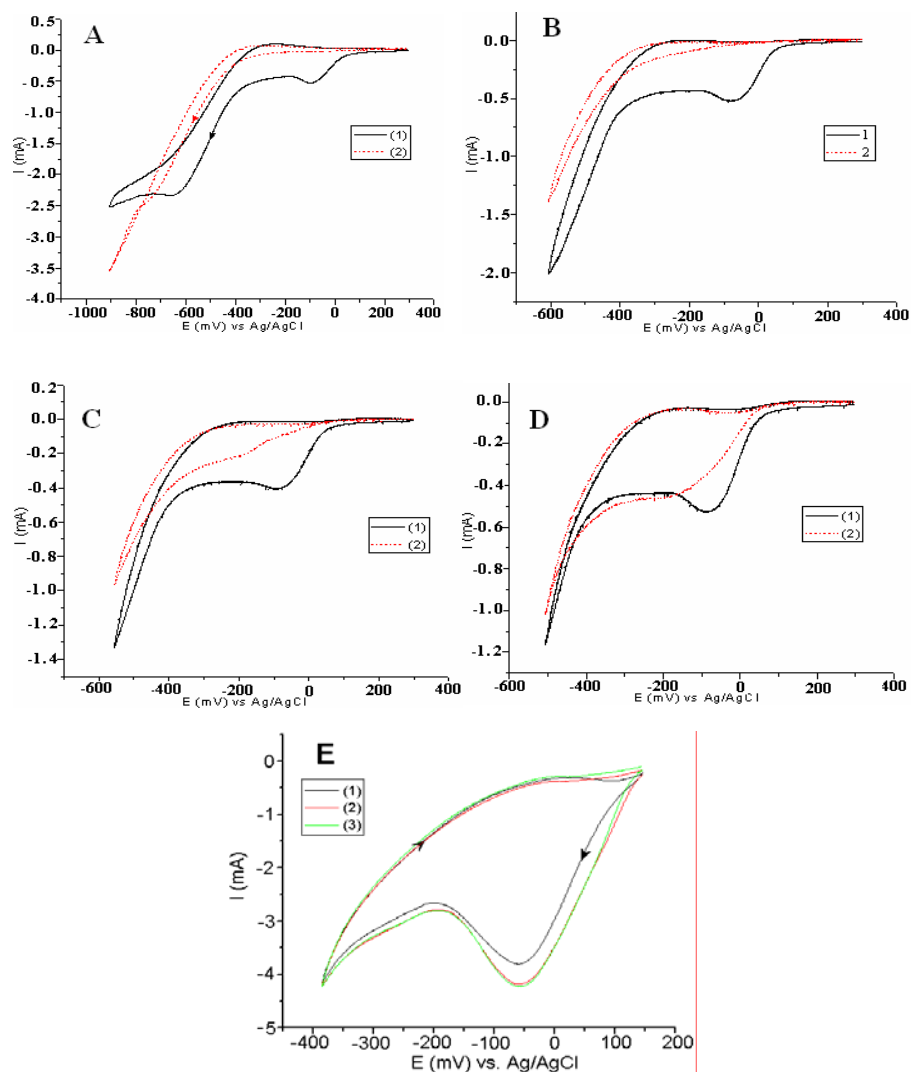


Fig. 3.1.1. (A – D) Voltamograme ciclice trasate la $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pentru electrod de platină în soluție apoasă 0,05 M peroxo-polimolibdat (pH=2,3).

Voltamogramele au fost trasate în diverse domenii de potențial după cum urmează : (A) între +0,3 și -0,9 V (Ag/AgCl); (B) între +0,3 și -0,6 V (Ag/AgCl); (C) între +0,3 și -0,55 V (Ag/AgCl); (D) între +0,3 și -0,50 V (Ag/AgCl); (E) între +0,15 și -0,38 V (Ag/AgCl) (linie continuă - ciclul nr. 1, linie punctată - ciclul nr. 2).

Odată cu deplasarea potențialului minim de baleiaj spre valori mai pozitive (figura 3.1.1, B-E), de la -600 mV spre -380 mV vs. Ag/AgCl, această deplasare a potențialului de descărcare a hidrogenului devine din ce în ce mai redusă, stratul oxidic format dizolvându-se în soluție sub acțiunea H_2O_2 ce reoxidează Mo(IV) și Mo(V) la Mo(VI).

Formarea unui strat stabil de oxid metalic este deci corelată cu dispariția oricărui curent catodic în ciclul 2, la potențiale mai pozitive decât -0,33 V vs. Ag/AgCl.

În cazul folosirii cuprului drept electrod de lucru, profilul curbelor de polarizare este asemănător cu cel obținut pe platină, după cum se observă din figura 3.1.2. La potențiale în jurul valorii de -680 mV are loc o mărire a pantei profilului de reducere ce se atribuie formării unui strat oxidic pe care suprapotențialul de descărcare a hidrogenului devine mai redus. Formarea acestui strat este influențată pozitiv, probabil, și de bazicizarea mediului în imediata vecinătate a interfeței.

Din punct de vedere macroscopic s-a observat că doar straturile depuse la potențiale mai negative decât circa -0,55 V vs. Ag/AgCl sunt stabile în soluția de lucru. Această observație este susținută și de profilul curbelor de polarizare din figura 3.1.3 (A și B), caz în care logica e similară cu cea din cazul reducerii ionilor pe platină.

Având în vedere că soluția de lucru este acidă și oxidantă în același timp, suportul se poate dizolva cu formarea ionilor Cu^{2+} . Curentul anodic apărut la potențiale mai pozitive decât +100 mV este atribuit, prin urmare, oxidării suportului de cupru. Ionii de cupru astfel formați se vor reduce din nou la cupru metalic odată cu scăderea potențialului, cuprul putând fi integrat în depozitul oxidic. De asemenea, această reacție nedorită de reducere contribuie la mărirea curentului catodic atribuit, în cazul folosirii suportului de platină, doar reducerii complexilor de Mo(VI).

După cum se poate ușor intui, încă de la primul ciclu suprafața suportului de cupru inițial lustruită se modifică ușor, această modificare depinzând mult de viteza de baleiere a potențialului. La viteze mari de baleiere, timpul de stagnare a potențialului în domeniul ce permite reacția de oxidare este redus, deci masa de cupru trecută în soluție va fi la rândul ei redusă.

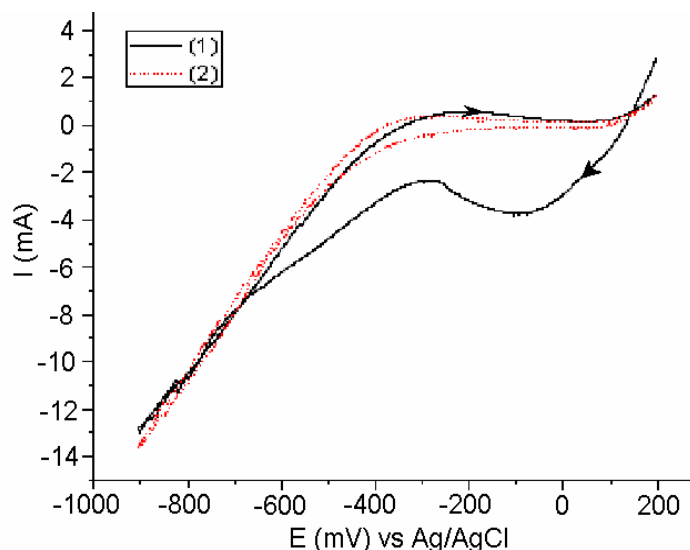


Fig. 3.1.2. Voltamograma obținută în soluție de peroxopolimolibdat pe substrat de cupru cu suprafața de 1 cm^2 . Linie continuă – ciclul nr. 1, linie întreruptă - ciclul nr. 2.

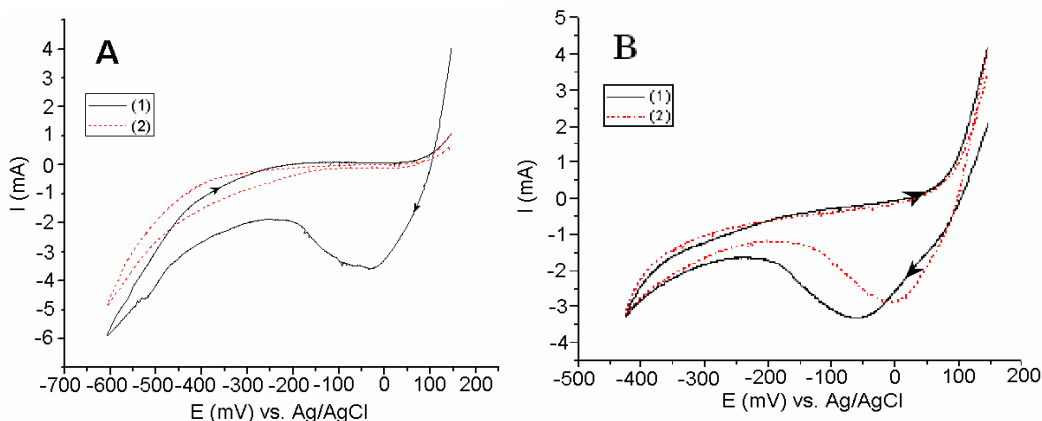


Fig. 3.1.3. Voltamograme ciclice obținute folosind ca soluție de precursor peroxopolimolibdat pe substrat de cupru. Baleierea potențialului între +0,15 și -0,60 mV vs. Ag/AgCl (A) respectiv +0,15 și -0,42 mV vs. Ag/AgCl (B).

De aceea, în toate cazurile, pentru a avea condiții cât mai reproductibile, viteza de baleiaj a potențialului a fost menținută la o valoare constantă de 10 mV/s, iar electrodul de lucru nu a fost polarizat la potențiale mai pozitive de +200 mV vs. Ag/AgCl.

Caracterizarea morfologică a filmelor a fost efectuată cu ajutorul tehnicilor AFM și SEM.

Deoarece în cadrul analizei SEM este necesară scăderea presiunii în camera probei pe timpul lucrului, filmul oxidic hidratat nu poate fi menținut în fasciculul electronic fără a se descompune prin deshidratare. Această deshidratare duce la contractia probei în timpul măsurătorii și la imposibilitatea obținerii unor imagini utile. Din acest motiv pentru caracterizarea morfologică a filmelor hidratate s-a utilizat metoda microscopiei de foță atomică (AFM).

Imagini AFM (Nanosurf easyScan2) 2D și respectiv 3D ale unui strat de oxid de molibden depus după timp de 1200 s la -600 mV vs. Ag/AgCl sunt prezentate în figura 3.1.4 (C și D). Se observă grăunți având dimensiuni variabile de la câteva zeci până la circa 100 nm. După efectuarea tratamentului termic la temperatura de 450°C, probele fiind deja deshidratate, problema descompunerii nu se mai pune și analiza SEM se poate desfășura în bune condiții.

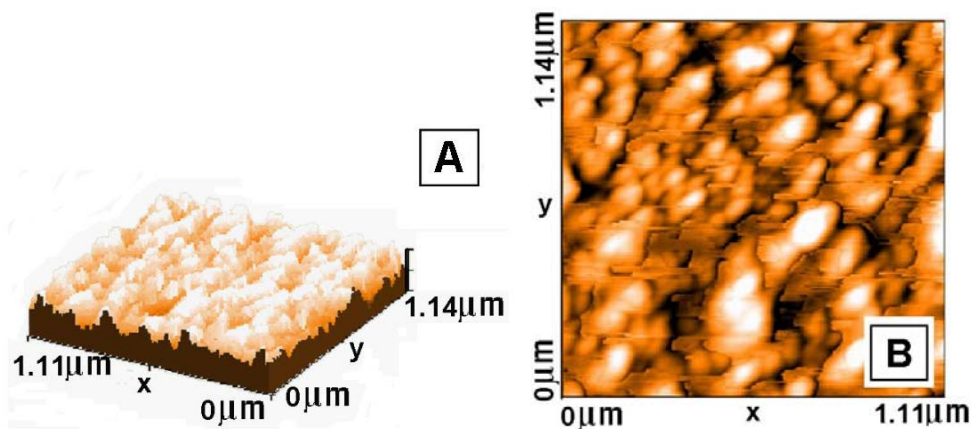


Fig. 3.1.4. Imagine AFM 3D (A) și 2D (B) a filmelor oxidice depuse pe cupru înainte de tratamentul termic.

Din imaginea SEM a aceleiași probe după efectuarea tratamentului termic (figura 3.1.5), se poate observa existența unor fisuri și o porozitate accentuată a stratului electrodepus.

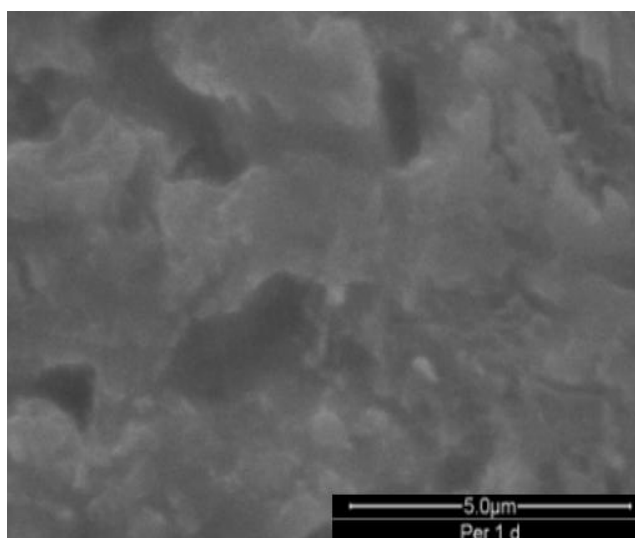


Fig. 3.1.5. Micrografie a filmului de oxid de molibden depus la -600 mV vs. Ag/AgCl în timp de 1200 s după tratament termic în atmosferă inertă la 450°C timp de 1h.

Pentru a pune în evidență natura fazelor cristaline formate, au fost înregistrate difractograme de raze X ale filmelor electrodepus pe suport de cupru înainte și după tratamentul termic. Acestea pun în evidență existența unei mase oxidice, inițial amorfă, ce cristalizează la temperaturi mai mari de 350°C , nereacționând cu substratul (figura 3.1.6).

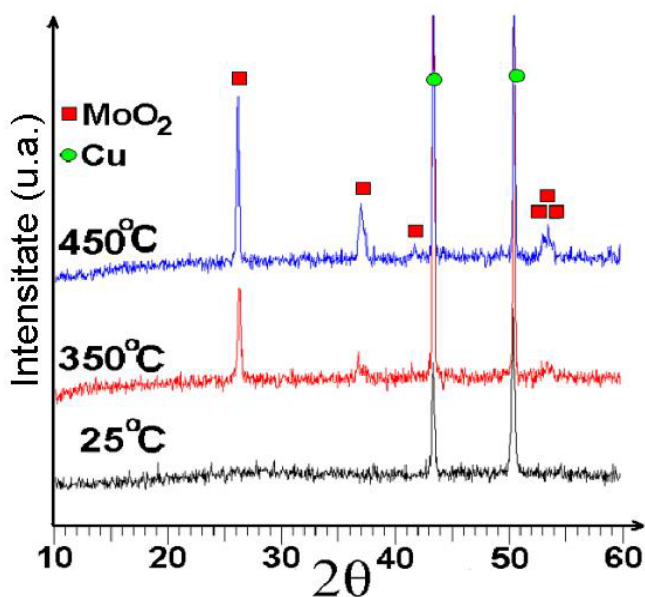
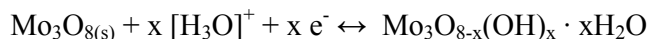
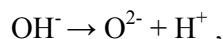


Fig. 3.1.6. Spectrele XRD obținute pe filmele oxidice depuse pe cupru din soluție de peroxi-polimolibdat înainte și după tratament termic în atmosferă inertă (Ar 5.0) la 350 și 450°C timp de 1h.

Conform datelor din literatură, pentru straturile depuse din peroxopolimolibdat, cu ajutorul măsurătorilor XPS, s-a observat că, odată cu deplasarea potențialului de electrodepunere spre valori mai negative, fracția de Mo(VI) și Mo(V) din stratul oxidic scade mai mult decât dacă precursorul folosit este molibdatul [207]. La potențiale mai negative decât $-0,4$ V vs. Ag-AgCl conform [208], are loc simultan reacția de descărcare a ionilor $[H_3O^+]$ și reducerea molibdenului conform reacției:



Conform aceluiași autori, specia Mo_3O_8 este probabil o specie polimerică hidratată de tipul $[Mo(V)O_2]^+_2[Mo(VI)O_4]^{2-}$. Odată cu degajarea hidrogenului la catod, mediul se alcalinizează și în rețeaua oxidului hidratat format pe electrod are loc reacția:



care creează punți de oxigen între ionii de molibden, compactizând stratul depus cu expulzarea parțială a apei din structură.

Straturi de oxizi de molibden au fost obținute apoi prin voltametrie ciclică pe domenii de baleiaj foarte restrânse, folosind ca precursor aceeași soluție de peroxopolimolibdat. În toate cazurile, suportul a fost constituit din cupru metalic cu suprafața lustruită oglindă. Drept electrod de referință s-a folosit electrodul ESC.

Caracterizarea morfologiei stratului a fost efectuată prin microscopie optică. În figura 3.1.7 sunt prezentate micrografiile ale straturilor depuse prin voltametrie ciclică, (3 cicluri) în domeniul de potențial: $-600 \leftrightarrow -610$ mV/ESC. Viteza de baleiaj a potențialului a fost de $50 \mu V/s$. Micrografiile au fost efectuate în toate cazurile după efectuarea tratamentului termic în atmosferă inertă la $350^\circ C$ timp de o oră.

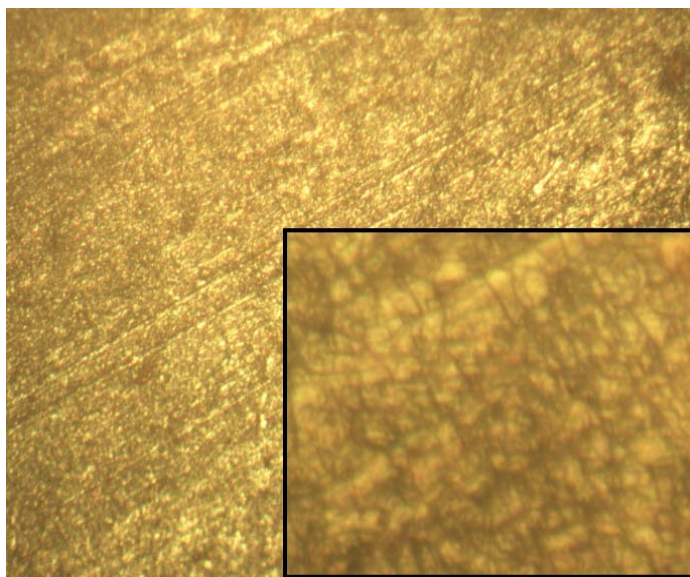


Fig. 3.1.7. Micrografii optice ale straturilor depuse, după tratament termic pe suport de cupru, în domeniul de potențial $-600 \leftrightarrow -610$ mV/ESC.

În figura 3.1.8 sunt prezentate micrografiile ale straturilor depuse la potențiale mai negative decât -700 mV vs. ESC, 3 cicluri la o viteză de baleiere a potențialului de $50 \mu V/s$.

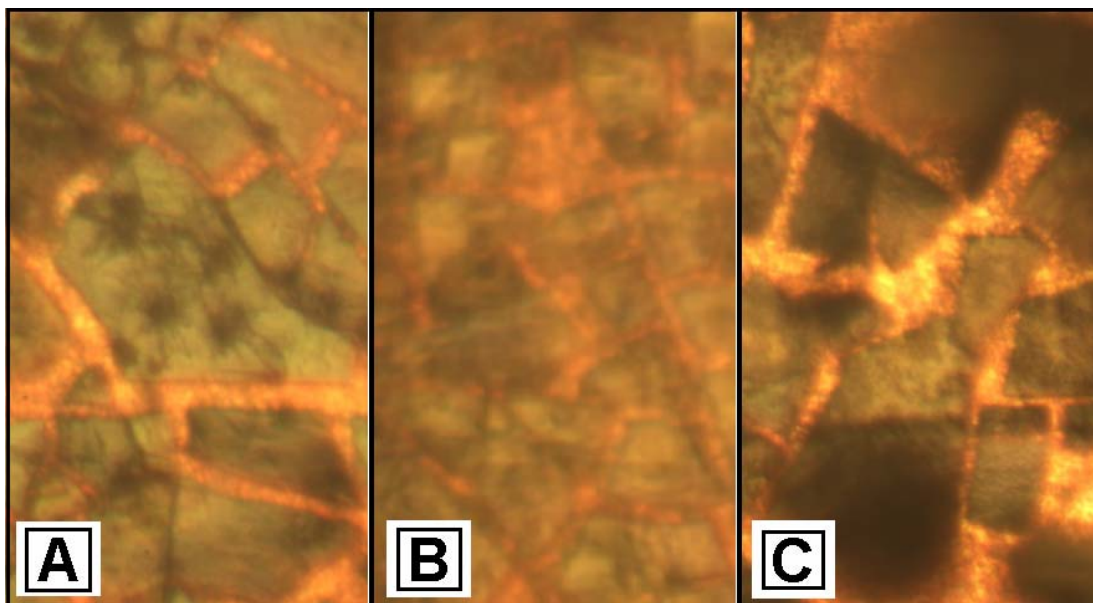


Fig. 3.1.8. Micrografiile optice ale straturilor depuse, după tratament termic pe suport de cupru șlefuit oglindă în domeniul de potențial $-700 \leftrightarrow -710$ mV (A) ; $-800 \leftrightarrow -810$ mV (B) ; $-900 \leftrightarrow -910$ mV (C) vs. ESC.

După cum se poate observa, doar straturile depuse la potențiale mai pozitive prezintă o aderență bună la substratul de cupru. În cazul depunerii de straturi groase, acestea sunt aderente imediat după depunere, însă la menținere în mediul ambiant sau la uscare la temperatura de 60°C se exfoliază de pe suport. Acest comportament se poate datora atât efectului mecanic pe care îl exercită degajarea bulelor de hidrogen asupra stratului cât și bazicizării avansate din proximitatea interfeței, ceea ce determină precipitarea afânată a oxizilor de molibden pe suport.

La tratamentul termic, apa reținută în strat este eliminată, determinând o contracție a acestuia. Având în vedere și coeficienții diferiți de dilatare a stratului depus comparativ cu cel al substratului, se poate explica aderența slabă a stratului de oxizi pe suport.

Datorită distribuției neomogene a liniilor de câmp pe suprafața catodului, s-a observat depunerea stratului oxidic la început pe marginile electrodului de lucru și doar apoi în centrul lui.

În timpul uscării probei, exfolierea începe dinspre marginile electrodului și continuă spre centru. Se emite astfel ipoteza că există o strânsă legătură între grosimea stratului oxidic depus și proprietatea sa de a se exfolia în timpul uscării. Cu creșterea grosimii stratului oxidic electrodepus, scade rezistența sa la exfoliere în timpul uscării.

Pe cale experimentală s-a observat că în cazul straturilor subțiri, exfolierea este foarte pronunțată la încălzirea rapidă a filmelor proaspăt electrodepute. Dacă straturile sunt uscate la temperatura ambiantă în exicator timp de mai multe săptămâni, depunerea este foarte aderentă. S-a observat că aderența poate fi îmbunătățită dacă substratul de cupru folosit nu este sub formă de luciu oglindă, ci este activat prin imersare timp de câteva zeci de secunde într-o soluție diluată (5%) de HNO_3 , proces urmat de o spălare rapidă cu apă și etanol.

3.2 Depunerea prin metode electrochimice a filmelor oxidice din soluții de molibdat de amoniu

Celula de electroliză și electrozii de lucru

Ca electrozi de lucru s-au folosit electrozi identici și identic prelucrați cu cei folosiți în cazul electrodepunerii straturilor oxidice din soluția de peroxopolimolibdat. Celula de electroliză a fost aceeași cu cea folosită în experimentele prezentate anterior.

Prepararea soluției de electrolit

S-a preparat o soluție de electrolit 0,05 M și pH= 5,5 prin dizolvarea în apă distilată a masei necesare de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Rezultate și discuții

Voltamogramele obținute folosind electrod de platină sunt prezentate în figura 3.2.1.

În cursul primului ciclu de baleiere a potențialului, în jurul valorii de -600 mV vs. Ag/AgCl se observă formarea unui strat de oxid de molibden. Îngroșarea acestui strat se desfășoară concomitent cu degajarea din ce în ce mai intensă a hidrogenului. La pH = 5,5 reducerea ionilor H_3O^+ pe platină poate avea loc teoretic încă de la o valoare a potențialului de -0,52 V vs. Ag/AgCl, în conformitate cu relația lui Nernst.

Odată cu mărirea numărului ciclurilor de baleiere, se observă o deplasare spre valori din ce în ce mai negative a potențialului la care începe creșterea curentului. Această deplasare se atribuie îngroșării stratului de oxid pe suprafața electrodului cu apariția unei căderi de tensiune pe grosimea acestuia, care se adună la valoarea potențialului la care are loc inițial degajarea hidrogenului. De asemenea, suprapotențialul de degajare a hidrogenului pe stratul oxidic electrodepus poate fi mai mare decât pe platină.

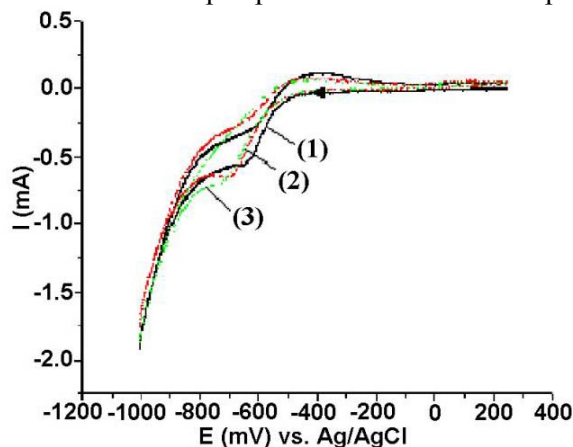


Fig. 3.2.1. Voltamograma obținută în soluție de MoO_4^{2-} 0,05 M, folosind electrod de platină la o viteză de baleiere a potențialului de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

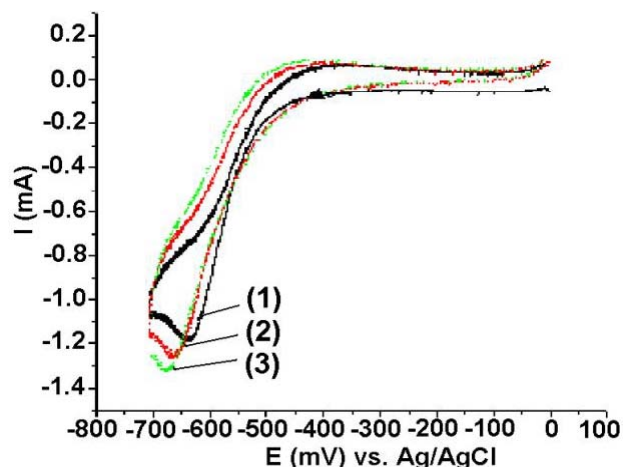
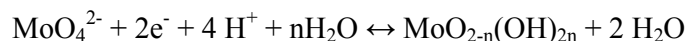


Fig. 3.2.2. Voltamograma obținută în soluție de MoO_4^{2-} 0,05 M folosind electrod de cupru, în domeniul 0,0 V– 0,70 V vs. Ag/AgCl, la o viteză de baleiere a potențialului de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

În cazul folosirii ca electrod a cuprului metallic, se observă deplasarea în același sens a potențialului, aceasta datorându-se aceluiași proces de reducere a speciei Mo(VI) la Mo(IV) cu formarea stratului oxidic de culoare brun-negru.

Domeniul în care a avut loc baleierea potențialului a fost limitat în domeniul anodic la 0,0 V vs. Ag/AgCl pentru a preveni procesul de oxidare a suportului de cupru.

La depunerea oxizilor de molibden din soluție de molibdat, conform [209], se formează un strat amorf de hidroxioxizi de molibden hidratați în cazul cărora gradul de hidroxilare și hidratare depinde de condițiile de depunere. Reacția care are loc la catod este:



În lucrarea [131], au fost depuse nanofibre de MoO_2 pe grafit, folosindu-se ca soluție de electrolit Na_2MoO_4 (10^{-4} - 10^{-2} M). Potențialul maxim la care s-a putut obține dioxidul de molibden la pH = 8,5 a fost de $-0,6$ V vs. ESC.

Diagrama Pourbaix pentru o soluție apoasă de MoO_4^{2-} , 10^{-3} M, indică faptul că la pH-ul soluției noastre de electrolit, din punct de vedere termodinamic, este stabilă faza MoO_2 la valori ale potențialului mai negative decât $-0,5$ V vs. ESC. La potențiale mai negative decât $-0,8$ V ar fi posibilă și existența molibdenului metallic, care însă reacționează foarte repede cu apa, cu formarea MoO_2 și degajare de hidrogen.

Pentru a compara morfologia straturilor obținute din soluție de peroxopolimolibdat cu cele ale straturilor depuse din soluție de molibdat, au fost depuse din ultima soluție straturi oxidice pe cupru la un potențial de -600 mV vs. Ag/AgCl, timp de 1200 s.

După scoaterea din soluția de electrolit, stratul a fost spălat cu apă distilată și a fost supus tratamentului termic la 350 și 450 °C în atmosferă inertă de Ar (99,999%). Pe alte straturi obținute în aceleași condiții s-a efectuat imagistica folosind tehnica AFM. Raționamentul alegerii acestei tehnici a fost prezentat anterior (subcapitolul 3.1, pag. 53).

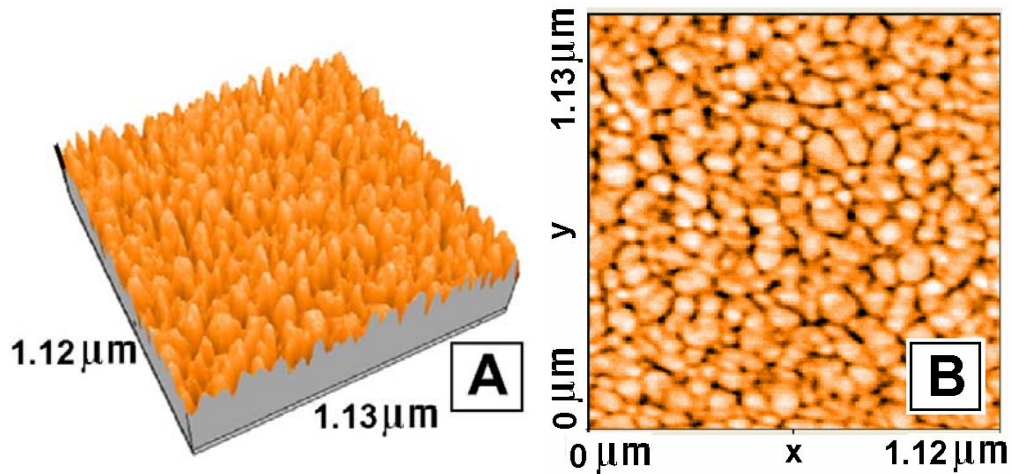


Fig. 3.2.3. Imagine AFM 3D (A) și 2D (B) a filmelor oxidice depuse pe cupru înainte de tratamentul termic.

Din imaginile AFM (figura 3.2.3, A și B) realizate la temperatură ambiantă se poate ușor observa o structură poroasă, granulară a stratului proaspăt electrodepus cu dimensiuni ale grăunților în intervalul 30-80 nm.

Din spectrele XRD (figura 3.2.4) se observă natura amorfă a starturilor inițial depuse. În cursul tratamentului termic, încă de la temperaturi în jur de 350°C, se observă o diferență în aspectul spectrului XRD cu apariția unor posibile maxime puternic afectate însă de zgomotul de fond. După tratamentul termic la 450°C se observă clar, alături de liniile suportului de cupru, maxime aparținând fazelor cristaline MoO_2 și $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$.

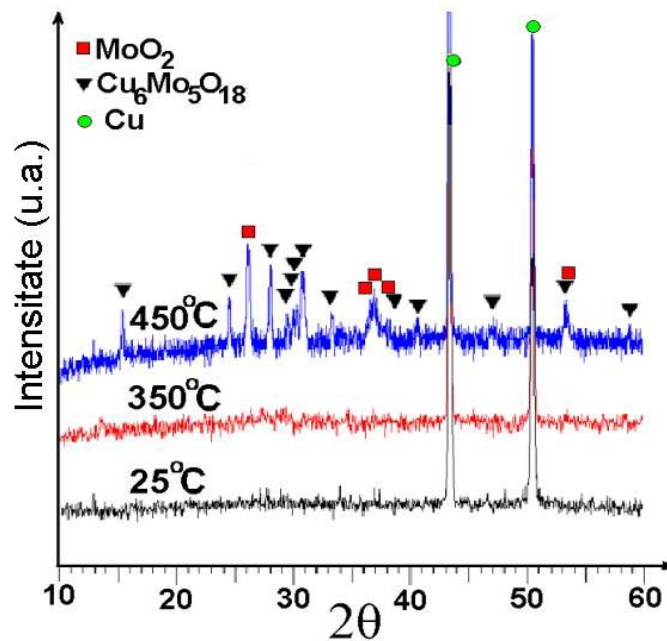


Fig. 3.2.4. Spectrele XRD obținute pe filmele oxidice depuse pe cupru înainte și după tratament termic.

Apariția cuprului în strat se poate datora reducerii ionilor de cupru la catod concomitent cu îngroșarea stratului oxidic. Acești ioni ar putea proveni din oxidarea suportului de cupru nepolarizat în soluția de molidat. Totuși această variantă de apariție a cuprului în strat este puțin probabilă, în primul rând datorită absenței vreunui pic la potențiale mai pozitive decât -600 mV vs. Ag/AgCl.

În cazul în care suportul prepolarizat s-ar dizolva sensibil în soluția de electrolit, ar trebui să se observe un curent catodic la potențiale mai pozitive decât cel de degajare a hidrogenului, datorat reducerii ionilor de cupru adsorbiți pe catod. Acest pic ar trebui să fie cu atât mai vizibil cu cât viteza de polarizare ar fi mai mare. Indiferent de viteza de polarizare, după cum se observă și în figura 3.2.2 (folosind viteza de baleiere de 10 mVs⁻¹), un asemenea pic nu apare, făcând puțin probabil un asemenea mecanism.

Altă sursă de apariție a acestor ioni în strat o poate constitui reacția chimică între suport și stratul oxidic în cursul tratamentului termic.

Pentru a determina mecanismul care duce la formarea compusului $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, de pe unele suporturi de cupru straturile oxidice au fost răzuite și au fost tratate termic individual în aceleași condiții. Se observă o ușoară modificare a aspectului spectrului XRD (figura 3.2.5) după tratamentul termic la 350 °C și apariția maximelor fazei cristaline MoO_2 la 450 °C.

În conformitate cu date din literatură [207], straturile depuse la potențiale de $-0,6$ V vs. Ag/AgCl din soluție de molidat sunt mai bogate în molibden la starea de oxidare VI decât cele depuse la aceleași potențiale din soluție de peroxopolimolidat, existând astfel posibilitatea ca tocmai acest exces de Mo(VI) să determine oxidarea substratului de cupru în cursul tratamentului termic.

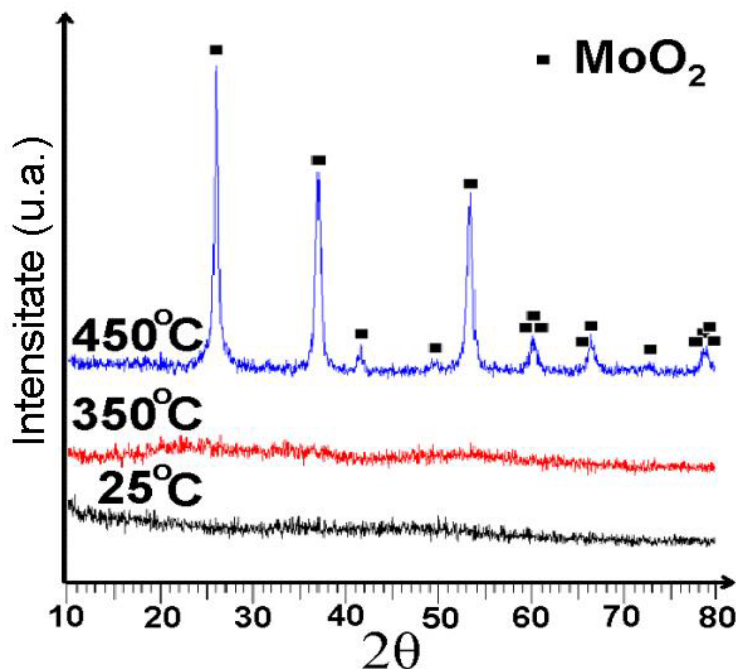


Fig. 3.2.5. Spectrele XRD obținute pe filmele oxidice răzuite de pe suport înainte și după tratament termic.

Astfel, se poate trage concluzia că formarea fazei cristaline $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ se datorează interacțiunii între stratul oxidic și suport în cursul tratamentului termic și nu intercalării cuprului în strat în cursul procesului electrochimic.

Pentru a determina conținutul de apă din stratul oxidic precum și intervalul de temperatură în care are loc această pierdere, un strat oxidic depus timp de 2800 s la -650 mV vs. Ag/AgCl a fost răzuit de pe suport și a fost supus analizei TG-DTG (figura 3.2.6) în mediu oxidant (aer), utilizând un aparat Netzsch TG 209.

În aceeași manieră, s-au caracterizat în literatură și straturi de MoO_2 depuse în regim galvanostatic dintr-o soluție bazică de molibdat pe suport de TCO (Transparent Conducting Oxide). În acest caz, s-a observat o pierdere totală de masă în intervalul $20 - 500^\circ\text{C}$ de circa 24%, în două etape, prima mai importantă, în intervalul $20-150^\circ\text{C}$, iar a doua în intervalul $150 - 350^\circ\text{C}$. Peste această temperatură, pierderea de masă a fost nesemnificativă [209].

Și în cazul amintit spectrele XRD au pus în evidență o structură amorfă a stratului proaspăt depus, dar care cristalizează prin tratament termic în mediu inert (Ar) timp de 1 h la 450°C .

Peste 50 % din pierderea totală de masă are loc la temperaturi sub 120°C . Această pierdere este atribuită unui proces de uscare a probei, apa îndepărtată fiind legată slab în strat [210]. La temperaturi de peste 150°C are loc o continuă micșorare a pantei tangentei la curba TG care se atribuie eliminării graduale a apei din strat prin transformarea hidroxioxidilor în oxizi ai metalului [211]. În jurul temperaturii de 360°C se observă, mai ales din curba DTG, o scădere bruscă, însă neglijabilă, de masă, datorată procesului exoterm de cristalizare ce conduce la o supraîncălzire temporară a probei.

În intervalul $200-450^\circ\text{C}$ are loc o pierdere totală de masă mai mică de 5%. Pierderea totală de masă a stratului oxidic răzuit de pe suport este de aproximativ 20%. Având în vedere, că la temperatura ambiantă straturile groase depuse se exfoliază și că procesul exfolierii se atribuie eliminării apei în procesul de uscare, este foarte probabil ca stratul proaspăt electrodepus să conțină mai mult de 20% apă.

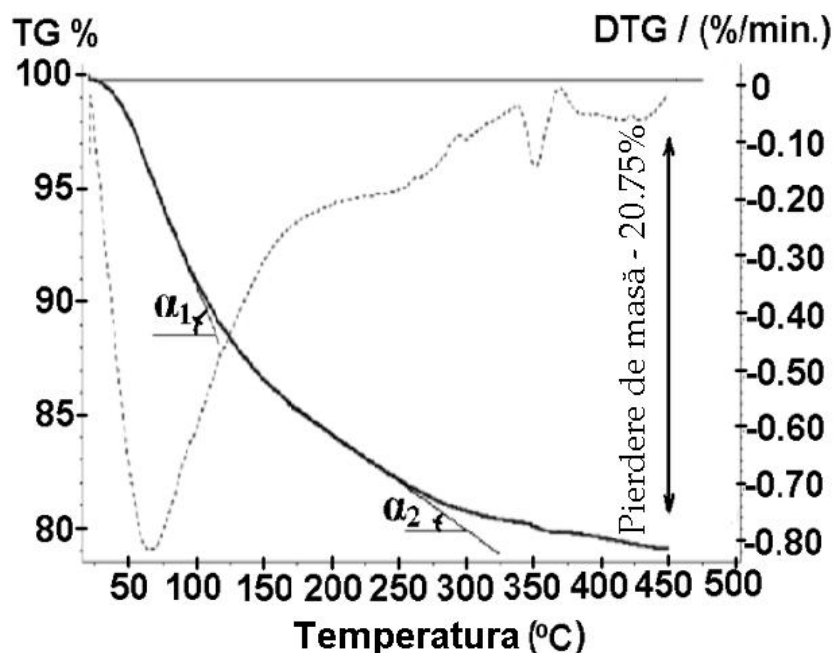


Fig. 3.2.6. Curbele TG-DTG în domeniul $25- 450^\circ\text{C}$ pentru stratul oxidic răzuit de pe suport.

Pentru completarea curbelor TG-DTG, straturile oxidice răzuite au fost supuse și analizei DSC (figura 3.2.7) în mediu de azot, folosind o viteză de încălzire de 5 K min^{-1} .

Procesul endoterm ce apare în domeniul $25\text{--}230^\circ\text{C}$ este atribuit pierderii apei din structura oxidică, după cum s-a amintit anterior. Deși din spectrul TG se observă o pierdere de masă și peste această temperatură, efectul endoterm asociat acestei pierderi se poate suprapune peste efectul exoterm datorat procesului de cristalizare a oxidului rezultând palierul orizontal din jurul valorii de 250°C .

Maximul acestui proces exoterm se găsește la aproximativ 370°C , fiind în bună concordanță cu picul apărut în analiza DTG la aproximativ 360°C . Acest pic din curba DTG se poate atribui acum procesului exoterm de formare a rețelei cristaline a MoO_2 cu mărirea ușoară a ratei de creștere a temperaturii în jurul temperaturii de 360°C și pierderea bruscă de masă.

În spectrele XRD (figura 3.2.5) s-a observat, de asemenea, un foarte ușor proces de cristalizare care are loc la tratamentul termic al straturilor la temperatura de 350°C . Voalarea spectrului XRD coincide cu temperatura la care începe desfășurarea procesului exoterm în analiza DSC. În literatură, maximul exoterm care apare la 360°C în spectrul DSC a fost, de asemenea, atribuit cristalizării MoO_2 obținut electrochimic [209].

În cazul nostru însă, cristalizarea pare a avea loc în două etape, în spectrul DSC observându-se apariția unui „umăr” la temperatura de circa 380°C . Există astfel posibilitatea existenței a doi oxizi distincți hidratați, având stabilități ușor diferite care se pot descompune la temperaturi diferite.

Din imaginile SEM pe straturile tratate termic la 450°C (figura 3.2.8) se observă existența unui strat oxidic relativ neted, însă prezentând numeroase crăpături datorate contracției stratului în cursul uscării. În literatură se amintește că straturile de oxizi de molibden având grosime mai mare de 200 nm sunt predispuse crăpării în urma procesului de uscare [209].

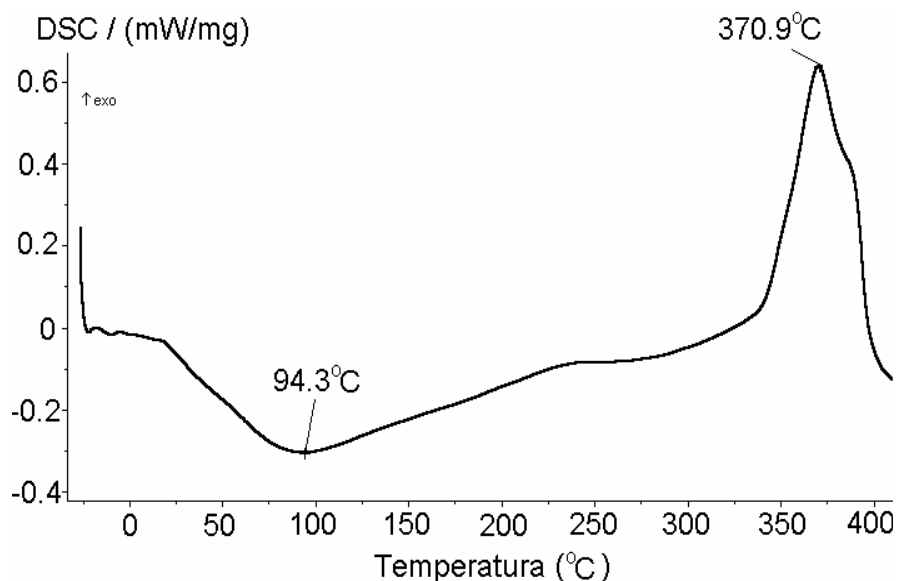


Fig. 3.2.7. Analiza DSC în domeniul de temperaturi $-25\text{--}420^\circ\text{C}$ pe pulberea răzuită de pe suprafața suportului de cupru.

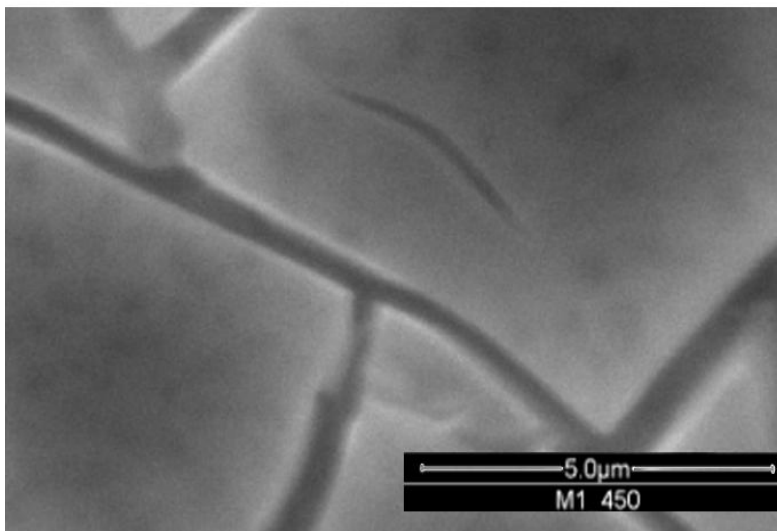


Fig. 3.2.8. Micrografie a filmului de oxid de molibden depus la -600 mV vs. Ag/AgCl în timp de 1200 s după tratament termic în atmosferă inertă la 450°C .

O altă încercare a vizat depunerea oxizilor de molibden, folosind ca precursor o soluție relativ concentrată (0,5M) de molibdat de amoniu. pH-ul acestei soluții a fost determinat înainte de depunere ca fiind egal cu 5,3. Suportul folosit a fost tot cuprul lustruit oglindă, având suprafața de 1 cm^2 . Drept contraelectrod s-a folosit grafitul de înaltă puritate.

Straturile astfel depuse, după spălare cu apă distilată, au fost tratate timp de 1 oră în argon 99,999% (Linde Gas – România) la temperatură de 350°C . După tratamentul termic, straturile electrodeposate au fost studiate prin microscopie optică.

În figura 3.2.9 este prezentată voltamograma obținută în soluția mai sus menționată, pe suport de cupru lustruit oglindă cu suprafața activă de 1 cm^2 , baleind potențialul electrodului de lucru între limitele $0\text{ mV} - (-1100\text{ mV})$ vs. ESC cu viteza de 10 mV/s .

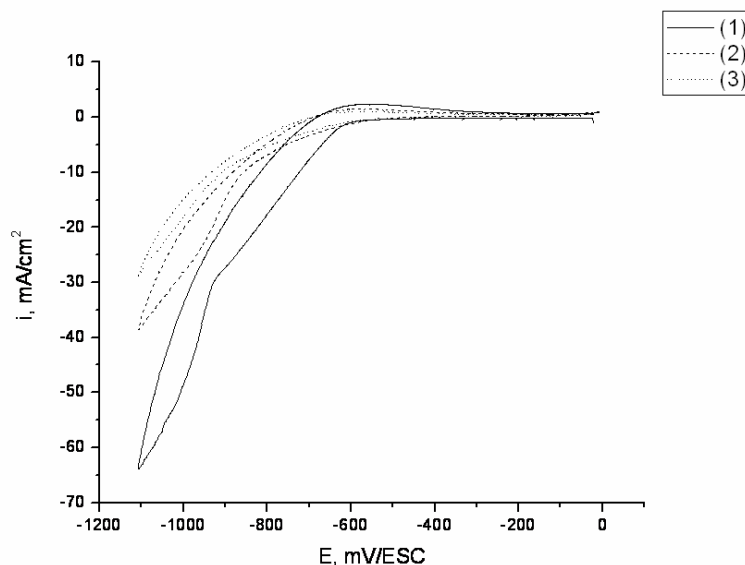


Fig. 3.2.9. Voltamograma obținută folosind ca suport cuprul oglindă și ca precursor o soluție de molibdat de amoniu 0,5 M , pH = 5,3. Viteza de baleiere: 10 mV/s , 3 cicluri.

Odată cu deplasarea potențialului dinspre valoarea 0 V vs. ESC spre valori mai negative, are loc o ușoară creștere a curentului, iar din punct de vedere macroscopic are loc formarea unui strat de oxid de culoare brun-închis pe catod. La potențiale mai negative decât -600 mV vs. ESC are loc o creștere a curentului datorată degajării hidrogenului, proces care din punct de vedere teoretic poate începe la acest pH de la -0,556 V vs. ESC în conformitate cu relația lui Nernst.

La o valoare a potențialului în jur de -0,9 V vs. ESC are loc, la fel ca în cazul precursorului peroxopolimolibdat, o creștere a pantei curentului ca funcție de potențial, atribuită unui proces de densificare a stratului depus [213, 214]. La fiecare ciclu de baleiere, la același potențial, curentul responsabil de degajarea hidrogenului scade, ceea ce se datorează creșterii grosimii stratului de oxid format la catod.

Mai departe, s-a încercat depunerea cvasipotențiostatică a oxizilor de molibden pe suport de cupru șlefuit oglindă din aceeași soluție de precursor.

În figura 3.2.10 A și B, sunt prezentate voltamogramele respectiv măsurătorile cvasi cromoamperometrice pentru un interval îngust de potențial baleiat (-606 ; -616 mV vs. ESC). Suprafața electrodului de cupru a fost de 1 cm² iar viteza de baleiaj a fost de 50 μV/s.

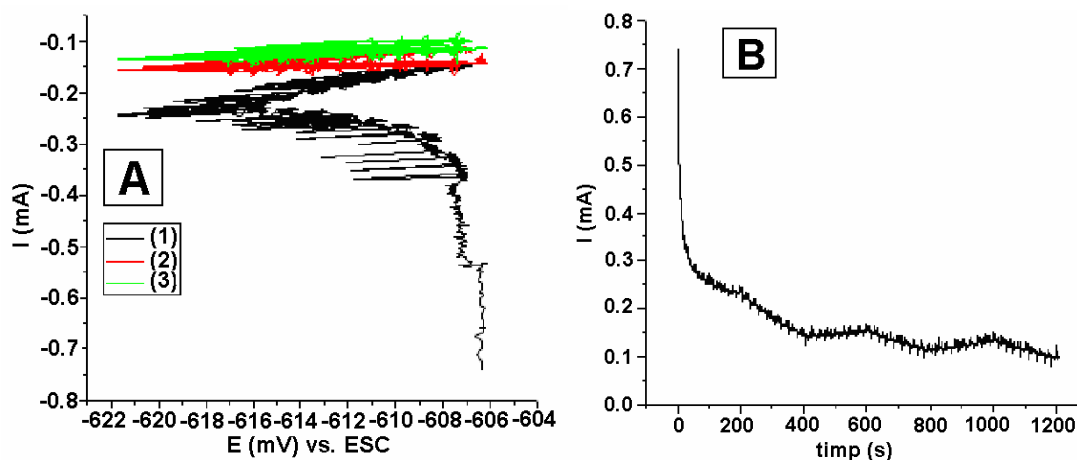


Fig. 3.2.10. Voltamograma (A), respectiv variația curentului ca funcție de timp (B).

Se observă că odată cu înaintarea în timp are loc o creștere continuă a grosimii stratului depus, dedusă din scăderea continuă a curentului de electrod la un același potențial. De asemenea, se observă că, după primul ciclu, creșterea în grosime a stratului are loc mult mai lent, suprafața electrodului fiind deja pasivată de către stratul de oxid format anterior.

Aceste straturi depuse în regim cvasipotențiostatic au fost supuse tratamentului termic în atmosferă inertă, folosind ca mediu inert argonul.

Temperatura tratamentului termic a fost de 350°C iar timpul de tratament la această temperatură a fost de 1 oră. Temperatura a crescut cu o viteză de aproximativ 15°C/min.

În figura 3.2.11 sunt prezentate micrografiile ale straturilor depuse prin voltametrie ciclică, prin baleierea consecutivă de trei ori a potențialului (3 cicluri) în domeniul: -606 ↔ -616 mV/ESC folosind ca precursor molibdatul de amoniu, soluție 0,5 M. Viteza de baleiaj a potențialului a fost de 50 μV/s.

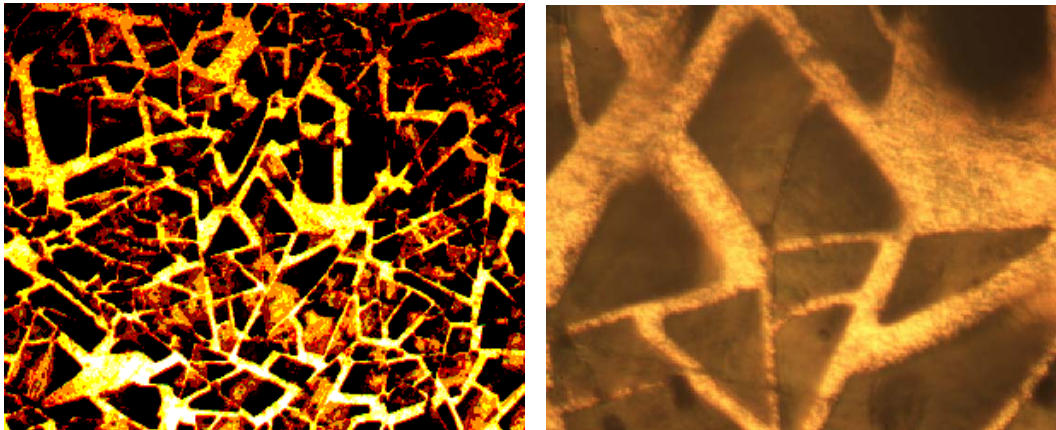


Fig. 3.2.11. Micrografiile optice ale straturilor depuse, după tratament termic pe suport de cupru lustruit oglindă în domeniul de potențial $-606 \leftrightarrow -616$ mV/ESC.

În figura 3.2.12 A și B, sunt prezentate voltamogramele respectiv dependențele curentului de electrod ca funcție de timp pentru un interval îngust de potențial baleiat (-708 ; -718 mV vs. ESC). Suprafața electrodului de cupru a fost de 1 cm^2 iar viteza de baleiaj a fost de $50 \mu\text{V/s}$.

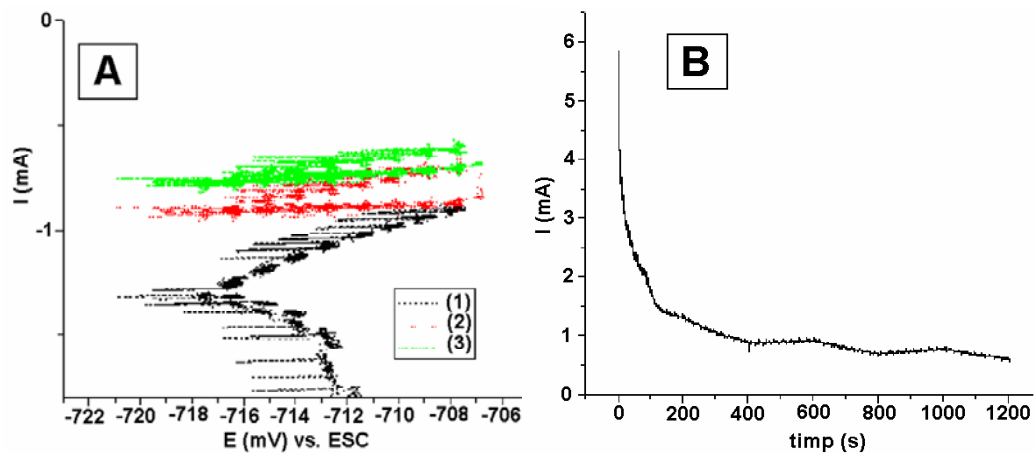


Fig. 3.2.12. Voltamograma (A), respectiv variația curentului ca funcție de timp (B).

La fel ca în cazul straturilor depuse la potențiale mai pozitive, după primul ciclu, așa cum se observă și din figura 3.2.12 (B), creșterea în grosime a stratului are loc foarte lent, suportul fiind deja pasivat de stratul inițial depus.

În acest domeniu de potențial, așa cum observăm în figura 3.2.9, are loc degajarea ușoară a hidrogenului la catod, ceea ce are drept urmare bazicizarea ușoară a soluției din proximitatea suprafeței electrodului.

În figura 3.2.13 sunt prezentate micrografiile ale straturilor depuse prin voltametrie ciclică, (3 cicluri) în domeniul de potențial: $-708 \leftrightarrow -718$ mV/ESC folosind ca precursor molibdatul de amoniu, soluție 0,5 M. Viteza de baleiaj a potențialului a fost de $50 \mu\text{V/s}$.

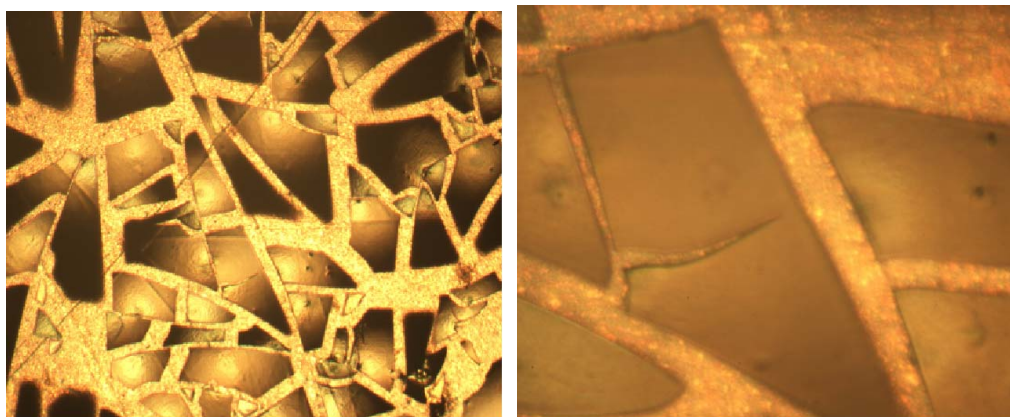


Fig. 3.2.13. Micrografiile optice ale straturilor depuse, după tratament termic, pe suport de cupru șlefuit oglindă în domeniul de potențial $-708 \leftrightarrow -718$ mV/ESC.

Spre deosebire de straturile depuse la potențiale mai pozitive, aceste straturi au după tratamentul termic o aparență mai lucioasă. De asemenea, se observă clar încovoierea pe care stratul depus o suferă în timpul tratamentului termic. Crăparea straturilor depuse la acest potențial se poate datora și grosimii prea mari a acestora. La tratamentul termic poate exista un gradient de temperatură între suprafața termoconductoare a substratului de cupru și suprafața stratului electro-depus, care datorită evaporării apei sau datorită gazului inert este ceva mai rece. Acest lucru poate determina dilatații diferite pe cele două fețe ale stratului ce pot conduce la curbarea, apoi la crăparea acestuia.

Pentru observarea morfologiei și aderenței straturilor într-un domeniu mai larg de potențial, au fost depuse filme oxidice și la potențiale mai negative decât -800 mV vs. Ag/AgCl. În figura 3.2.14 sunt prezentate voltamogramele, respectiv dependențele curentului de electrod ca funcție de timp pentru un interval îngust de potențial baleiat (-807 ; -817 mV vs. ESC). Suprafața electrodului de cupru a fost de 1 cm^2 iar viteza de baleiaj a fost de $50 \mu\text{V/s}$. La fel ca la celelalte straturi depuse, se observă scăderea accentuată a curentului în timp, scădere datorată formării unui strat pasiv de oxid pe suprafață, ce crește continuu în grosime.

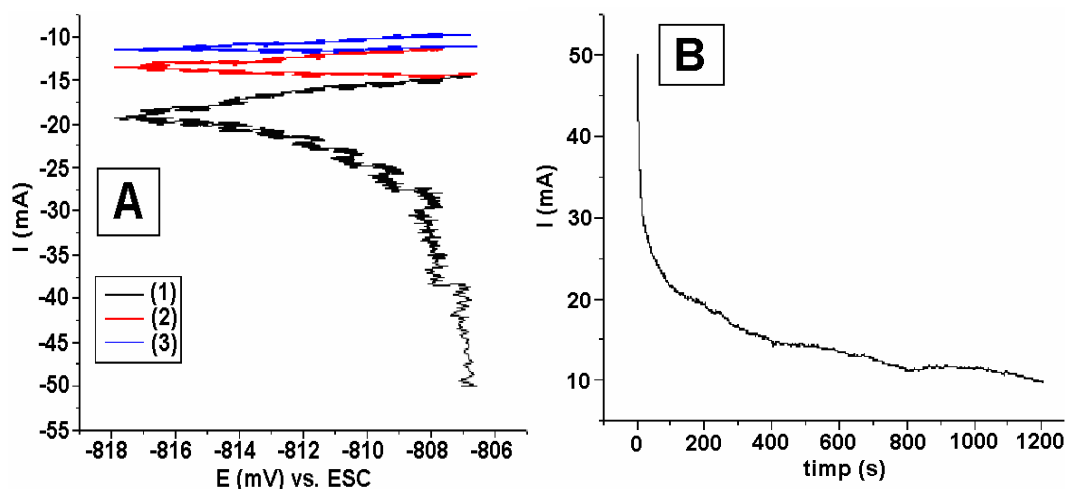


Fig. 3.2.14. Voltamograma (A), respectiv variația curentului ca funcție de timp (B).

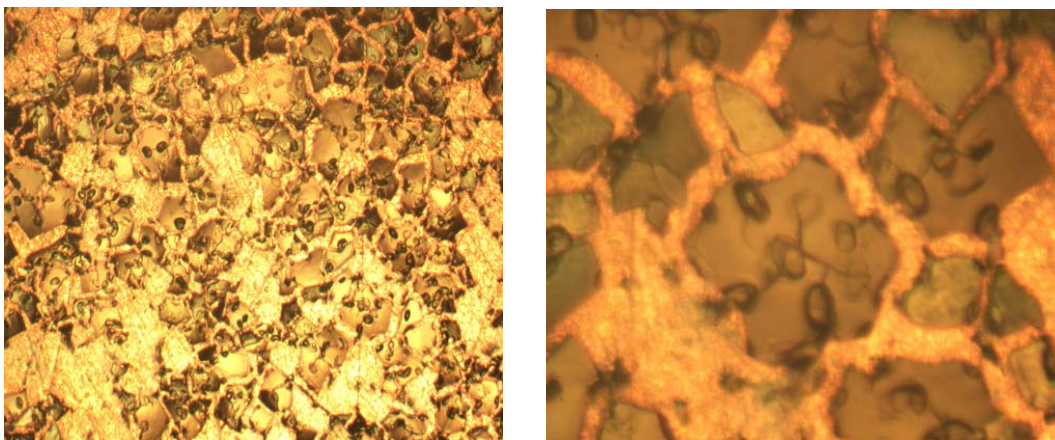


Fig. 3.2.15. Micrografii optice ale straturilor depuse, după tratament termic, pe suport de cupru șlefuit oglindă în domeniul de potențial $-807 \leftrightarrow -817$ mV/ESC.

Spre deosebire de cele două situații precedente, nu se mai observă o delimitare atât de clară a fiecărui ciclu pe curba ce reprezintă dependența curentului ca funcție de timp. Aceasta se datorează degajării continue a hidrogenului gazos, ce duce la modificarea suprafeței active a electrodului în cursul experimentului. Schimbarea aleatoare a suprafeței electrodului de lucru se traduce prin apariția unui zgomot de fond ce se suprapune peste alura normală a curbei.

În figura 3.2.15 sunt prezentate micrografiile ale straturilor depuse prin voltametrie ciclică (3 cicluri), în domeniul de potențial: $-807 \leftrightarrow -817$ mV/ESC folosind ca precursor molidatul de amoniu, soluție 0,5 M. Viteza de baleiaj a potențialului a fost de $50 \mu\text{V/s}$.

Din figura 3.2.15 se observă o altă deosebire ce apare între straturile depuse la potențiale mai pozitive și cele depuse în jurul valorii de -810 mV vs. ESC care constă în apariția unor urme de formă ovală încastrate în strat. Acestea se datorează formării pe suprafața electrodului, încă înainte ca stratul să fi crescut în grosime, a bulelor de hidrogen, care rămân lipite un timp de electrod, împiedecând formarea stratului în locul în care se găsesc așezate. Odată dezlipite, locul rămas descoperit se va acoperi cu un strat de oxid, care însă va rămâne oricum mai subțire decât cel din vecinătăți.

Aceasta este explicația alcătuirii formațiunilor ovoidale, care, la tratament termic se pot comporta ca centri de crăpare a stratului prin tensiunile mecanice apărute în ele.

În figura 3.2.15 se și observă fisuri ale stratului depus, adunate ca într-un nod într-o astfel de formațiune de formă ovală.

Concluzii

Din soluție diluată (0,05 M) de peroxopolimolidat se pot depune filme subțiri de oxizi de molibden la potențiale mai scăzute decât -550 mV vs. Ag/AgCl, folosind atât substrat de platină cât și de cupru.

Filmele obținute pe ambele tipuri de substrat sunt stabile sub formă umedă, însă se exfoliază în timpul uscării. Straturile subțiri depuse la limita pozitivă a potențialului rămân aderente și după uscare.

Creșterea grosimii straturilor depuse conduce la scăderea rezistenței lor la exfoliere în timpul procesului de uscare la temperatură ambiantă sau la 60°C .

Straturile electrodepuse la potențiale negative au culoarea brun închis spre negru, pe când cele electrodepuse la -550 mV vs. Ag/AgCl au ușoare irizații violete, ceea ce indică, conform literaturii, prezența molibdenului la mai multe stări de oxidare în strat.

Spectrele XRD pe stratul proaspăt electrodepus indică natura amorfă a acestuia. După tratamentul termic la 350°C în atmosferă inertă, devine evidentă apariția fazei cristaline a dioxidului de molibden.

Atât din soluții diluate (0,05 M) cât și din soluții mai concentrate (0,5M) de molibdat de amoniu se pot depune filme subțiri de dioxid de molibden la potențiale mai scăzute decât -600 mV vs. Ag/AgCl folosind atât substrat de platină cât și de cupru.

Stratul de oxid electrodepus este stabil în condițiile de lucru chiar și în absența polarizării electrodului. În cazul folosirii electrodului de platină ca electrod de lucru, stratul oxidic se dovedește a fi stabil chiar la potențiale mai pozitive decât + 300 mV vs. Ag/AgCl.

În cazul folosirii ca suport a cuprului, polarizarea electrodului la potențiale mai pozitive decât 0,0 V vs. Ag/AgCl duce la oxidarea electrochimică a suportului.

Ca și în cazul filmelor depuse din soluție de peroxopolimolibdat, filmele obținute pe ambele tipuri de substrat sunt stabile sub formă umedă, însă se exfoliază în timpul uscării. Creșterea grosimii straturilor depuse conduce, în acest caz, la scăderea rezistenței lor la exfoliere în timpul procesului de uscare la temperatură ambiantă sau la 60°C.

Straturile electrodepuse în regim cvasi-potențiostatic din soluții concentrate de molibdat de amoniu se dovedesc a fi netede la examinarea cu microscopul optic (mărire de până la 1000 X), atâta timp cât potențialul de electrodepunere nu este mai negativ de -700 mV vs. ESC.

Grosimea stratului electrodepus din soluții concentrate de molibdat crește puternic în primele 100 de secunde de polarizare, după această perioadă creșterea grosimii stratului devenind mult mai lentă.

Spectrele XRD pe probele pe stratul proaspăt electrodepus indică natura amorfă a acestuia. De asemenea, stratul electrodepus conține cantități importante de apă.

După tratamentul termic la 350°C în atmosferă inertă, are loc cristalizarea dioxidului de molibden. Această etapă de cristalizare este susținută și de analizele TG și DSC.

În cazul folosirii suportului de cupru, după tratamentul termic la 450°C în atmosferă inertă a stratului oxidic electrodepus din soluție diluată de molibdat, se observă din spectrul XRD apariția fazei cristaline $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ ca urmare a reacției chimice între filmul oxidic și substrat.

Spectrele XRD efectuate pe stratul oxidic răzuit de pe suport și tratat termic în aceleași condiții nu pun în evidență apariția acestei faze, confirmând concluzia mai sus menționată.

Așadar substraturile de cupru acoperite cu straturi foarte subțiri de oxizi de molibden depuse din soluție diluată de peroxopolimolibdat la potențiale în jur de -550 mV vs Ag/AgCl, fiind foarte aderente după uscare, ar putea fi utilizate după reducerea oxizilor de molibden la molibden metalic, la construcția celulelor solare pe bază de calcopirite.

CAPITOLUL 4

SINTEZA COMPUȘILOR CALCOPIRITICI DIN ELEMENTE

În acest capitol este prezentată sinteza compușilor ternari CuInS_2 , CuGaS_2 și a soluțiilor lor solide de tipul $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ în câmp de microunde folosind ca precursor amestecul elementelor. Pentru o mai bună înțelegere a mecanismului de reacție, amestecul de precursori a fost supus analizelor TGA/SDTA în atmosferă inertă.

4.1. Sinteza compușilor calcopiritici în câmp de microunde

Pregătirea precursorilor

Pulberi de Cu 99,9%, In 99% (230 mesh, Merck), galiu și sulf au fost bine omogenizate prin mojarare intensă în mojar de agat în condiții ambientale. Masele necesare din fiecare element au fost calculate pentru obținerea a circa 5 milimoli produs final (fără a lua în considerare eventualele pierderi).

Amestecul pulverulent de precursori a fost plasat pe fundul unor fiole din sticlă de cuarț cu diametrul interior de circa 12 mm și lungimea de circa 250 mm, astfel încât să nu rămână pulbere pe pereți.

Procedura de lucru

Fiolele cu precursori au fost închise cu ajutorul unui sistem de închidere cu o-ring și dop de teflon prevăzut cu furtune de evacuare, apoi au fost vidate și umplute cu argon 5.6 Linde Gaz-Romania în trei rânduri, pentru eliminarea cât mai completă a oxigenului din incintă. În final, se asigură un flux de argon de circa 100 mL/minut care spală mediul de deasupra reactanților.

Fiolele au fost plasate vertical într-un cuptor cu microunde având puterea nominală de 700 W, modificat astfel încât să permită accesul prin partea superioară a fiolelor cu reactivi și, măsurarea curentului absorbit în sarcină.

Iradieră cu microunde a fiolelor s-a efectuat la putere maximă, durata iradierii fiind cuprinsă între 15 s și 3 minute. După răcire naturală până la temperatura camerei, produsul de reacție a fost extras de pe fundul fiolei, examinat vizual, mojarat și supus analizelor fizico-chimice în continuare.

Caracterizare

Difractogramele de raze X au fost înregistrate cu ajutorul unui difractometru tip BRUKER D8 ADVANCE, folosind radiația $\text{CuK}\alpha$ cu lungimea de undă $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, monocromator de grafit, în configurație $\theta:2\theta$. Identificarea maximelor a fost efectuată cu ajutorul bazei de date PCPDFWIN a JCPDS versiunea 2.02.

Caracterizarea optică a pulberilor rezultate a fost realizată prin metoda reflexiei difuze cu ajutorul unui spectrometru UV-VIZ-NIR tip Lambda 950 (Perkin Elmer) utilizând modulul cu sferă integratoare.

Caracterizarea morfologică s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (SEM) tip FEI Inspect S și prin tehnica microscopiei de forță atomică (AFM) utilizând un aparat tip Nanosurf easyScan2”.

Analiza elementală cantitativă a fost efectuată dizolvând o parte din probă la cald în acid azotic și determinând concentrația metalelor prin Spectrometrie de Absorbție atomică (AAS) în flăcără, folosind aparatul VARIAN SpectrAA 110. Drept carburant s-a folosit amestecul aer-acetilenă.

Determinarea prezenței conformației Cu-Au alături de structura calcopiritică, dar și existența soluțiilor solide în sistemul $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$, a fost probată prin tehnica spectrometriei Raman folosind un spectrometru tip Bruker Equinox 55 cu modulul integrat FRA 106 Raman. Ca sursă de excitație s-a folosit un laser având puterea radiativă de 20 mW și lungimea de undă a radiației 1064 nm.

Rezultate și discuții

Pentru a observa influența timpului de iradiere cu microunde asupra cristalinității și compoziției produsului de reacție, precursorii au fost supuși iradierii la putere maximă, diferite intervale de timp cuprinse între 15 s și 3 minute.

Spectrele XRD pentru probele de CuInS_2 obținute sunt prezentate în figura 4.1.1. Se poate observa că nu există deosebiri importante între spectrele XRD obținute la timpi diferiți de reacție. Produsul de reacție prezintă o foarte bună cristalinitate, dimensiunea cristalitelor determinată cu ajutorul relației lui Scherrer fiind de circa 150 nm. Dimensiunea medie a cristalitelor nu depinde semnificativ de timpul de iradiere în domeniul de timp investigat. Cea mai importantă fază cristalină este CuInS_2 cu structură calcopiritică existând însă, conform spectrului XRD, și urme de aliaj Cu_2In în amestec.

S-a observat că reacția chimică are loc foarte rapid, după circa 3-4 s de la începutul iradierii, reacția propriu-zisă nedepășind 10 secunde. Monitorizând curentul absorbit, se poate observa că acesta crește puternic după câteva secunde de iradiere, odată cu începerea arderii pulberilor metalice în atmosfera de sulf. Reacția începe cu formarea unei plame instabile în timp, chiar deasupra amestecului de precursori care inițiază reacția. După culoarea flăcării reactive temperatura de reacție depășește 1000°C . După circa 7-8 s sau chiar mai puțin, odată cu definitivarea reacției și scăderea temperaturii produsului, curentul absorbit scade până la valoarea sa inițială dinainte de începutul reacției.

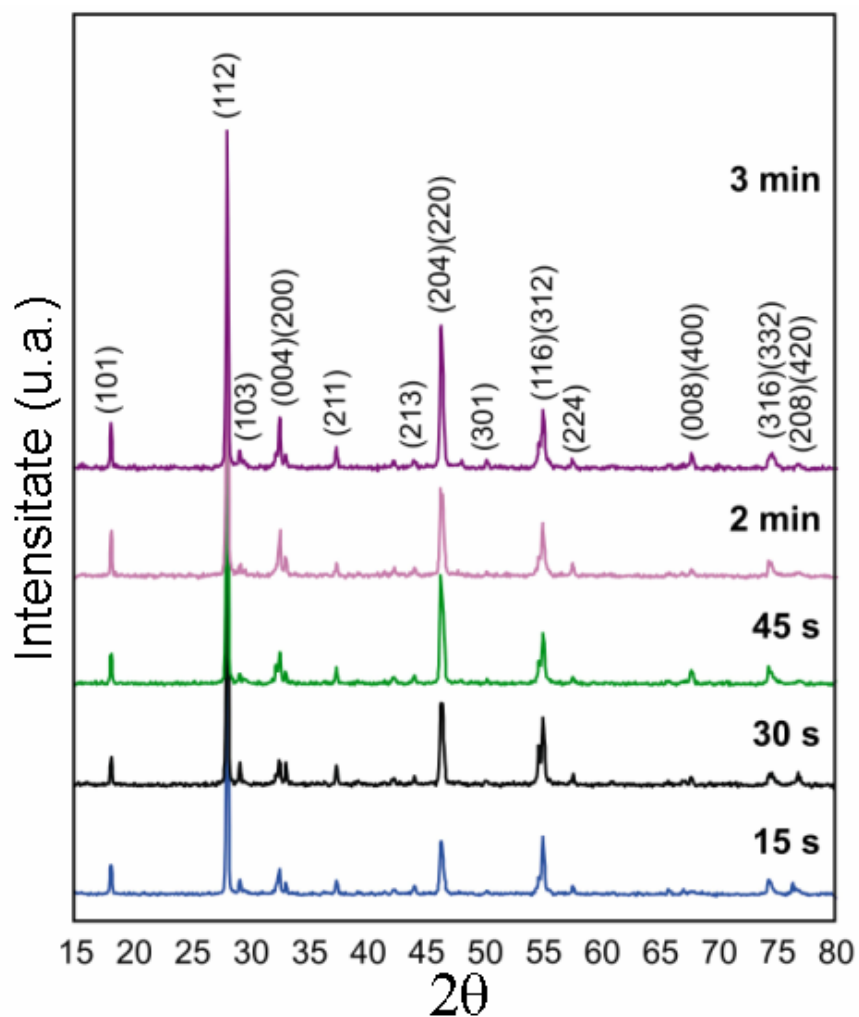


Fig. 4.1.1. Spectrele de difracție ale compusului CuInS₂ pentru diverși timpi de iradiere. În partea de sus a imaginii sunt prezentați indicii Miller pentru fiecare reflexie a celulei tetragonale calcopiritice.

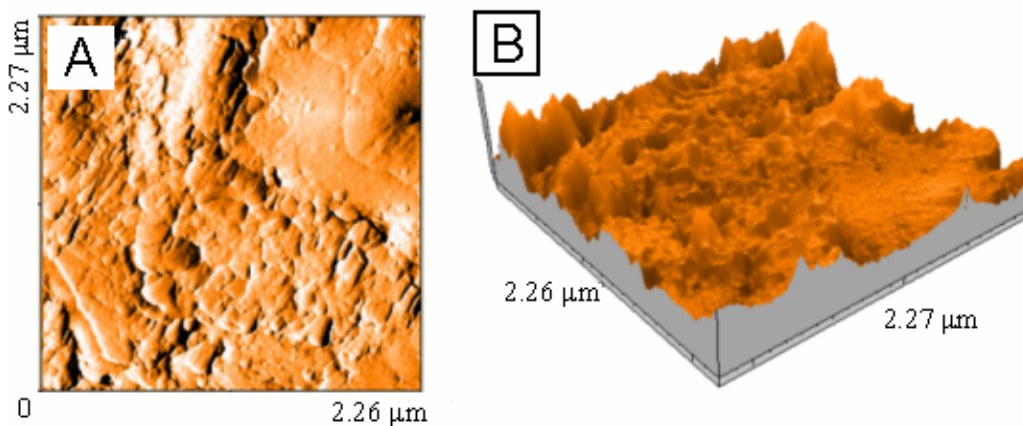


Fig. 4.1.2. Imagini AFM 2D (A) și 3D (B) pentru proba de CuInS₂ produsă prin iradierea timp de 1 minut a precursorilor.

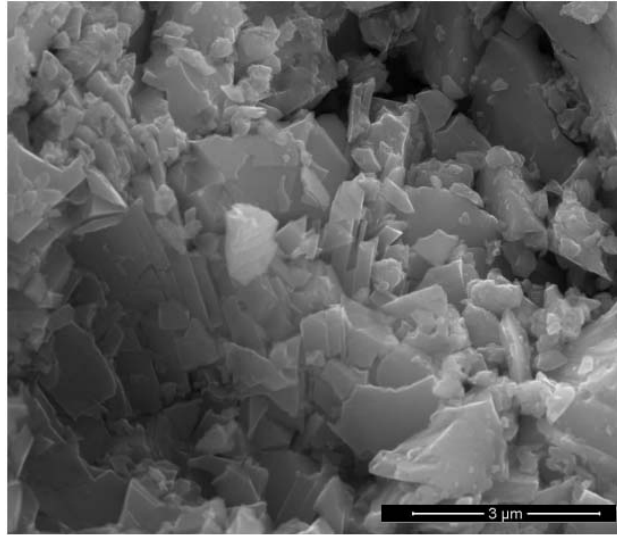


Fig. 4.1.3. Imagine SEM pentru proba de CuInS_2 produsă prin iradierea timp de 1 minut a precursorilor.

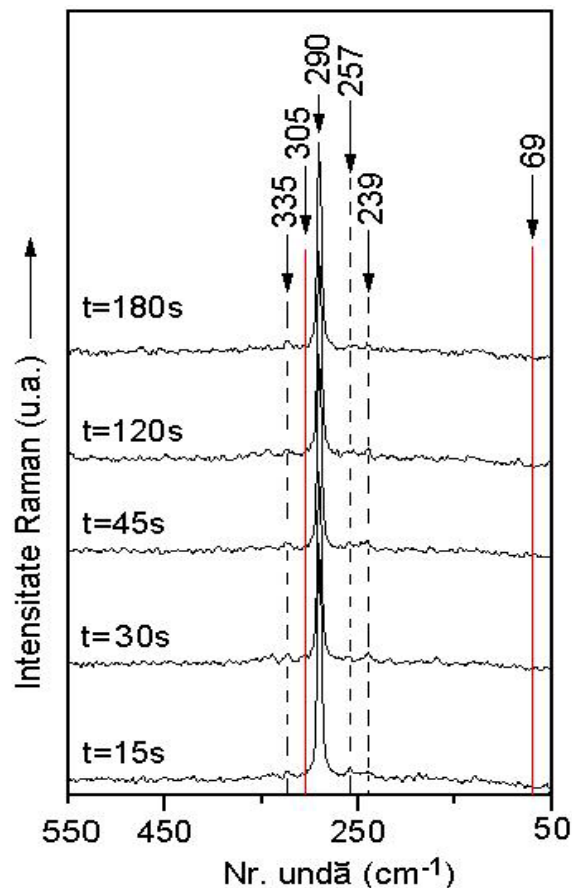


Fig. 4.1.4. Spectre Raman ale pulberilor de CuInS_2 produse la diferiți timpi de iradiere. Cu linii roșii sunt reprezentate numerele de undă (calculate) caracteristice conformației CuAu .

La examinarea vizuală a probelor s-a observat că acestea sunt poroase, diametrul porilor fiind chiar mai mare de 1 mm. După forma și dimensiunile acestora se poate spune, aproape cu certitudine, că masa de substanță s-a aflat într-un moment al reacției în stare lichidă și că în aceasta a avut loc un proces de descompunere sau de fierbere cu eliminarea unor bule de gaz care au condus la formarea acestor pori.

Imagini AFM ale suprafeței produsului de reacție înainte de mojarare sunt prezentate în figura 4.1.2. În figura 4.1.2 A se poate observa clar existența unor linii șerpuite (în stânga jos, dar mai ales în dreapta sus) pe suprafața solidului. Aceste linii nu pot apărea sub formă continuă și clar evidențiată prin procese de aglomerare sau sinterizare a nano sau microparticulelor de solid. Probabil existența acestor linii se datorează unui proces de curgere cu solidificarea ulterioară a masei lichide. Astfel, proba capătă aspectul unei magme poroase (la nivel microscopic) solidificate.

În figura 4.1.3 este prezentată o imagine SEM a aceleiași probe în spărtură. Nu se poate pune în evidență din imaginea SEM existența vreunei mase micro sau nanoporoase sinterizate. Proba prezintă în spărtură muchii ascuțite, continue și bine definite, obținute prin spargerea acestui lichid solidificat.

Existența unei mase lichide care mărește viteza de reacție prin facilitarea transferului de masă în amestecul de solide, explică puritatea fazică foarte bună a produsului de reacție obținut într-un timp extrem de scurt.

În figura 4.1.4 sunt prezentate spectrele Raman pentru produșii de reacție obținuți la diverși timpi de iradiere cu microunde a precursorilor. În spectrul Raman se observă un singur maxim intens la 290 cm^{-1} , corespunzător modului vibrațional A_1 a CuInS_2 cu structură calcopiritică care este cel mai intens [114,146,147]. Valoarea teoretică calculată în literatură, la care acesta ar trebui să apară, este 285 cm^{-1} , însă în literatură acest maxim a fost găsit în domeniul de valori $292\text{-}294\text{ cm}^{-1}$ [215, 216].

Există o directă legătură între semilățimea maximului corespunzător modului A_1 și cristalinitatea CuInS_2 [114,147, 215]. Astfel, semilățimea maximului scade cu peste 50% până la circa 5 cm^{-1} la creșterea temperaturii de sinteză a absorbantului prin RTP de la 375 la 550°C [215]. În cazul compusului ternar produs în câmp de microunde, această semilățime este mai mică de 4 cm^{-1} , dovedind încă o dată excelenta cristalinitate obținută prin această metodă. Alte maxime de mică intensitate pot exista la numărul de undă 335 cm^{-1} ce se poate atribui vibrației E_{LO}^1 ($340,339\text{ cm}^{-1}$) [215, 216] și posibil și la 257 și 239 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor E_{LO}^3 ($259,260\text{ cm}^{-1}$) [215, 216] respectiv E_{TO}^3 ($242,244$) [215, 216]. În paranteze rotunde sunt date numerele de undă la care s-au găsit aceste picuri în literatură. Ultimele două picuri nu pot fi sigur indexate datorită intensității deosebit de reduse. Toate picurile amintite sunt specifice structurii calcopiritice.

În [215] s-a observat că, creșterea temperaturii de formare a absorbantului CuInS_2 prin RTP (Rapid Thermal Processing) de la 375 la 550°C conduce la deplasarea maximului corespunzător modului vibrațional A_1 de la 296 cm^{-1} la circa 292 cm^{-1} , valoarea numărului de undă apropiindu-se deci de cea teoretic calculată (285 cm^{-1}). Temperatura foarte ridicată de sinteză în cazul nostru (peste 1000°C) face ca valoarea găsită de noi pentru acest maxim (290 cm^{-1}) să fie și mai apropiată de cea teoretică.

Din figura 4.1.4 se observă, de asemenea, că la 305 cm^{-1} și la 69 cm^{-1} nu apar maxime specifice conformației Cu-Au. Conform literaturii [144,215], această formă polimorfă nu este stabilă la creșterea filmelor de CuInS_2 prin metoda RTP la temperaturi mai ridicate de 450°C .

S-a investigat, de asemenea, influența puterii de iradiere asupra caracteristicilor cristaline ale produsului de reacție obținut. S-a observat că puterea de iradiere nu are influență asupra produsului de reacție atâta timp cât aceasta este suficient de mare pentru a iniția reacția. Puterea minimă necesară pentru aceasta este de aproximativ 70% din puterea

maximă, deci circa 500 W. Sub această valoare, reacția nu se inițiază și spectrul XRD nu pune în evidență formarea vreunei faze cristaline noi.

De asemenea, pe cale experimentală s-a observat că la compactarea precursorilor într-o pastilă prin presare mecanică reacția nu are loc, plasma inițiatore nefăcându-și apariția.

S-a studiat totodată obținerea soluțiilor solide între CuInS_2 și CuGaS_2 prin aceeași metodă. Pregătirea precursorilor a fost identică cu cazul sintezei compusului CuInS_2 . Puterea de iradiere a fost maximă iar timpul de iradiere a fost păstrat constant la 1 minut.

Spectrele XRD pe produsul de reacție în funcție de valoarea lui "x" în precursori sunt prezentate în figura 4.1.5. Din spectrele XRD și din figura 4.1.6. A și B (care prezintă variația constantelor de rețea a și c în funcție de valoarea lui "x"), se observă o variație cu "x" cvasiliniară atât a poziționării maximelor de difracție cât și a constantelor de rețea de care acestea sunt intim legate.

Din spectrul XRD (figura 4.1.5) se observă, de asemenea, că cel puțin pentru valori ale lui x în precursori cuprinse între 0,25 și 0,75 și mai ales pentru valori ale lui x în precursori de 0,5 și 0,6, există nu unul, ci cel puțin două maxime corespunzătoare unui plan cristalografic. Aceasta se traduce prin existența a cel puțin două faze cristaline aparținând aceluiași sistem de cristalizare, însă diferite din punct de vedere compozițional. Cum aceste maxime nu apar la unghiurile 2θ corespunzătoare compușilor ternari puri (CuInS_2 sau CuInGa_2), se consideră că în acest caz avem un amestec de două soluții solide având compoziții având "x" diferite.

În cazul soluțiilor solide de tipul $\text{CuInS}_{2-x}\text{Se}_x$ produse în câmp de microunde din elemente, Landry și colaboratorii [217] au observat, de asemenea, o variație cvasiliniară a constantelor de rețea cu variația lui x. În cazul soluțiilor solide $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ obținute din topitură la 1150 °C [218], atât variația constantelor a și c, cât și variația benzii interzise E_g a semiconductorului este cvasi-liniară cu "x", însă dispersia datelor experimentale este foarte largă la valori ale lui x cuprinse între 0,5 și 0,8. La valori ale lui „x” mai mari decât 0,8 s-a observat o neomogenitate a culorii probelor, în acestea apărând regiuni de culoare negru-albăstrui și respectiv portocaliu. Metoda de încălzire a fiolelor de cuarț în acest caz a fost lentă în cuptor.

Există, deci, posibilitatea ca la temperaturi sub 200°C să apară o separare a fazelor înainte de începerea reacției datorită temperaturii scăzute de topire a galiului. Aceasta ar duce la micșorarea suprafeței reactive prin creșterea dimensiunii medii a particulelor acestui reactant. În literatură s-a observat că la selenizarea aliajului Cu-In-Ga, galiul se concentrează la electrodul posterior de molibden din considerente legate de cinetica procesului de selenizare [219], absorbantul din imediata vecinătate a joncțiunii devenind astfel sărac în acest metal. Coeficientul de difuzie al galiului este minim pentru un raport atomic Cu:In de 1:1 în seleniuri, difuzia acestuia fiind facilitată de vacanțele de Cu și In din structură [220,221]. Conform [222], în sistemul Cu-In-Ga, reacția de formare a aliajelor prin reacția galiului cu cuprul este foarte lentă comparativ cu cea a indiumului.

În cazul nostru, încălzirea amestecului de reacție fiind foarte rapidă, micro-picăturile metalice cu punct de topire scăzut nu au timp să se aglomereze în picături mai mari înainte ca reacția cu nemetalul să înceapă. Prin urmare, considerăm că încălzirea foarte rapidă a precursorilor conduce la o viteză de reacție sporită, datorită în primul rând păstrării unei suprafețe reactive mari până când viteza de reacție devine sesizabilă. Așa cum s-a amintit mai devreme, există totuși și în cazul nostru, la valori ale lui „x” apropiate de 0,5 cel puțin două soluții solide compozițional diferite.

Existența acestora este susținută și de derivatele de ordinul întâi a reflectanței probelor cu lungimea de undă (figura 4.1.9), care pun în evidență, mai bine decât spectrele

de reflectanță (figura 4.1.8), mai ales în cazul probelor cu „x” apropiat de 0,5, prezența mai multor maxime corespunzătoare existenței mai multor soluții solide compozițional diferite.

Se observă, în același timp, o deplasare de la stânga la dreapta a acestui șir de maxime odată cu creșterea valorii lui „x” de la 0,4 la 0,6, ceea ce sugerează modificarea continuă a compoziției soluțiilor solide formate. Valorile lui „x” au fost preluate din raportul atomic Cu:In determinat prin AAS. Rapoartele atomice ale metalelor în produșii de reacție, determinate cu ajutorul acestei tehnici, sunt prezentate în figura 4.1.7. Din această figură se observă că rapoartele atomice determinate din AAS sunt apropiate, în cele mai multe cazuri, de cele existente în precursori, neexistând pierderi de metal care ar putea teoretic parăsi sistemul sub forma de compuși volatili. Raportul ceva mai mare galii/indiu între reactanți și produși pentru cazul lui $x=0,25$ în reactanți, se poate datora unei erori întâmplătoare. Analizele EDAX au pus în evidență un mic deficit de sulf în toate cazurile.

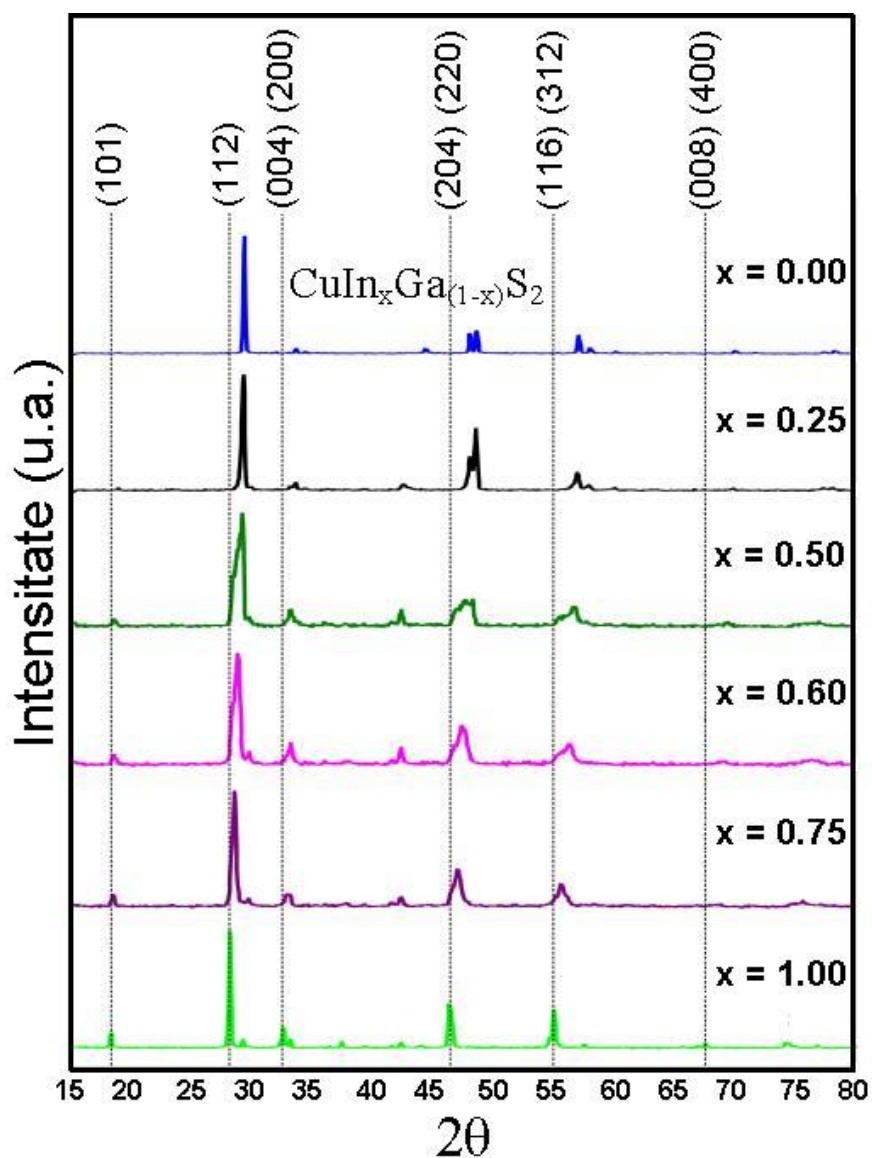


Fig. 4.1.5. Spectrele XRD ale soluțiilor solide de tip $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{S}_2$ pentru diverse valori ale lui “x” în precursorii de reacție.

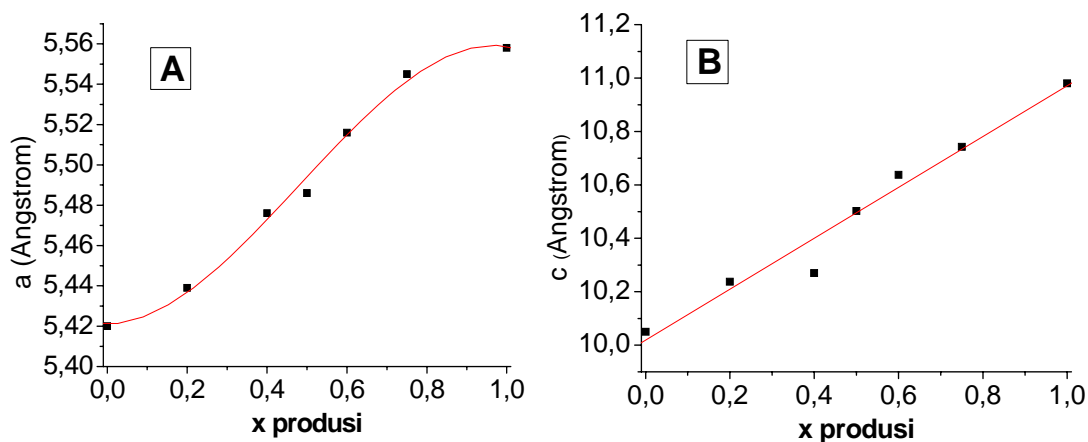


Fig. 4.1.6. Variația constantelor de rețea “a” (A) și “c” (B) în funcție de valoarea lui x în produși.

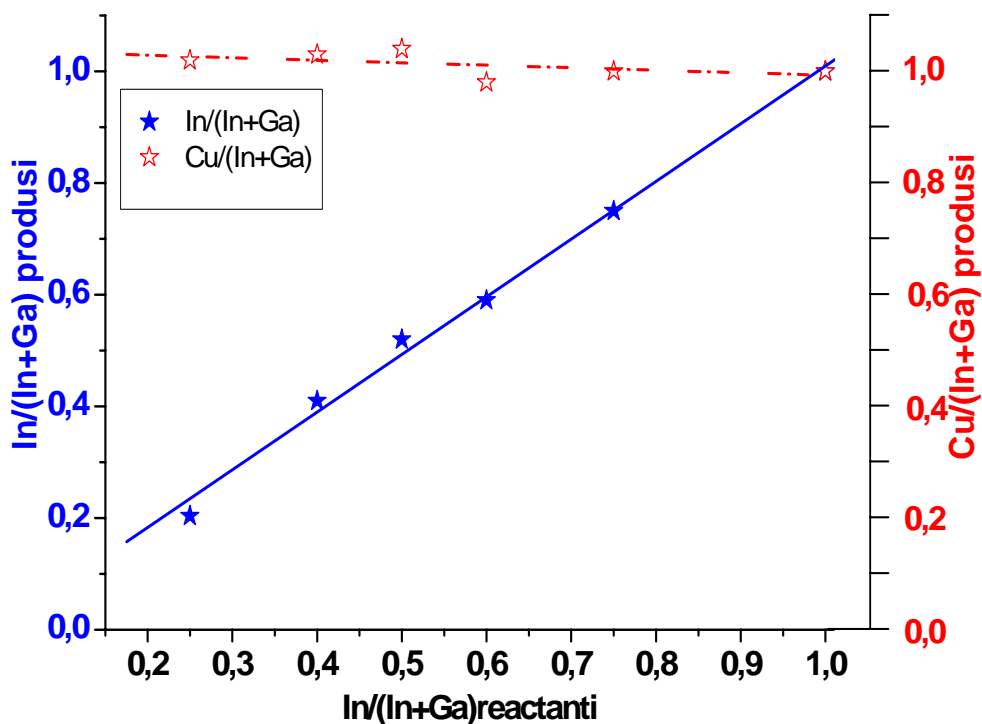


Fig. 4.1.7. Rapoartele atomice ale metalelor în reactanți și produși determinate prin tehnica AAS.

Cauza care determină formarea soluțiilor solide distincte nu este solubilitatea limitată a unuia dintre compușii ternari în celalalt (caz în care ar trebui să avem un maxim în spectrul derivatei, corespunzător soluției solide având valoarea lui „x” în imediata vecinătate a domeniului de nemiscibilitate), ci este datorată probabil procesului difuzional.

Timpu scurt (câteva secunde) pe care îl petrece masa de reacție în jurul temperaturii de 1000°C cuplat cu dimensiunea relativ mare a granulelor de galiu și indiu metalic din amestecul de reactanți nu permit atingerea unei omogenități perfecte.

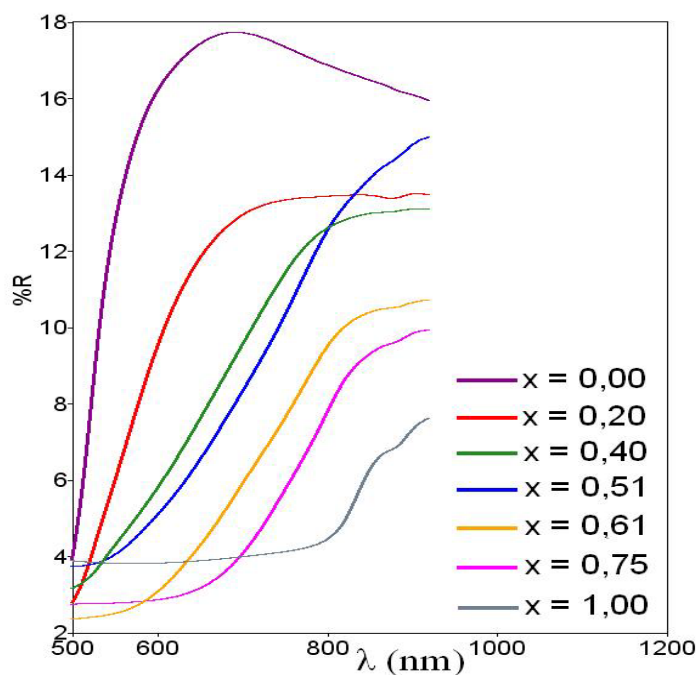


Fig. 4.1.8. Spectrele de reflexie difuză UV-VIZ-NIR pentru soluțiile solide obținute.

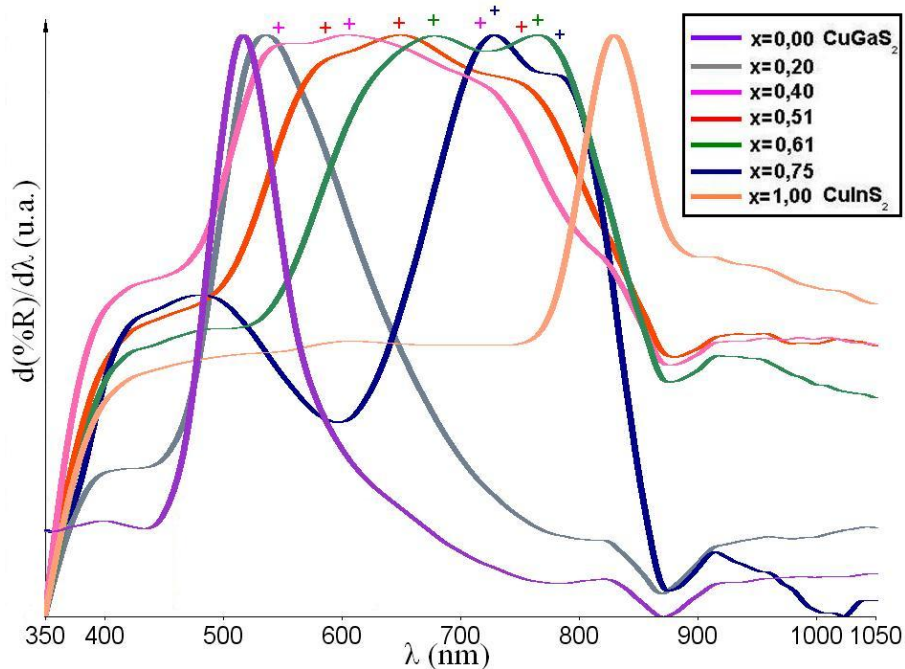


Fig. 4.1.9. Variația derivatelor de ordinul întâi ale reflectanței cu lungimea de undă.

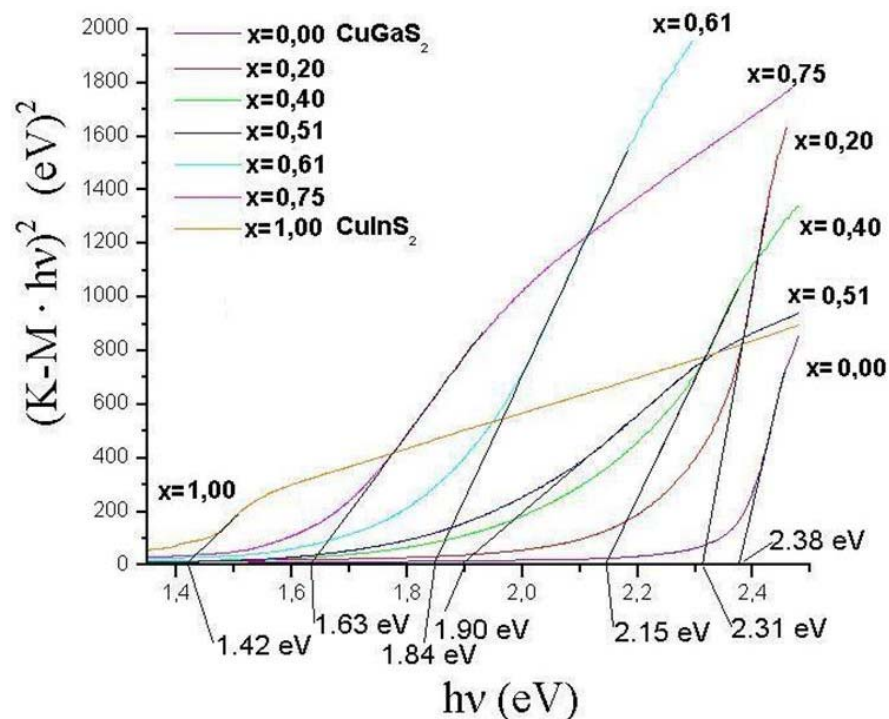


Fig. 4.1.10. Variația valorii funcției $(K-M \cdot hv)^2$ ca funcție de energie pentru diverse valori ale lui „x” în produșii de reacție.

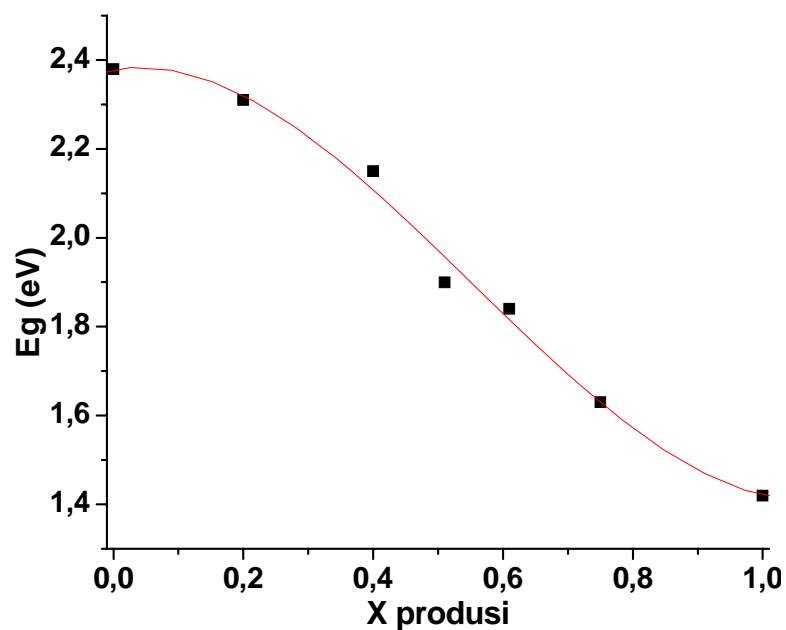
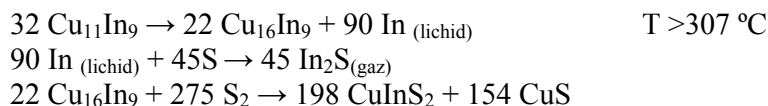


Fig. 4.1.11. Reprezentarea grafică a variației benzii interzise determinate din spectrul de reflexie difuză funcție de valoarea lui „x” determinată în produșii de reacție.

Valoarea benzii interzise pentru produsul obținut a fost determinată cu ajutorul spectrelor de reflectanță difuză [223]. O abordare mai detaliată a modalității de determinare a acesteia este prezentată în capitolul 5.

Pentru valori ale lui „x” apropiate de 0,5 se observă o creștere mai lentă a funcției K-M cu energia, datorită suprapunerii absorbțiilor soluțiilor solide individuale, dar posibil și absorbției datorate tranzițiilor electronice de pe nivelele de impurități plasate în interiorul benzii interzise, a căror densitate crește odată cu distorsionarea rețelei cristaline. Cum această distorsionare este mai probabilă la modificarea continuă a compoziției în cristalite, aceasta fiind la rândul-i dependentă de gradientele de concentrație ale speciilor, se presupune că densitatea defectelor și implicit a nivelelor de recombinare va fi mai mare în soluțiile solide cu „x” apropiat de 0,5 decât cu „x” situat la una dintre extreme. La examinarea vizuală a fiolei după reacție, pe pereții fiolei de cuarț se observă depunerea unui strat subțire galben de sulf care se evaporă în timpul reacției și condensează pe pereții reci ai fiolei. Același lucru se observă și în cazul sintezei CuInS₂. Cantitatea de sulf pierdută prin evaporare este mică, deoarece spectrele XRD pe producții de reacție nu pun în evidență decât posibile urme de metale nereacționate.

În cazul unui deficit mare de sulf se pot forma teoretic compuși volatili de tip Ga₂S și In₂S [224] ce pot reacționa în fază gazoasă la temperaturi mai mari de 800°C cu formarea unui compus instabil InGaS aflat de asemenea în fază gazoasă [225]. Compusului volatil In₂S care părăsește sistemul i se atribuie uneori deficitul de indiu în producții față de precursori. În [226] se consideră că lanțul de reacții:



este responsabil pentru o pierdere de indiu de peste 50% în cazul sulfurizării unui aliaj Cu₁₁In₉ la peste 307°C. O sulfurizare la temperatura de 300°C un timp mai îndelungat, folosind un exces mare de sulf și o viteză mică de încălzire (circa 5°C/min), duce însă la obținerea compusului CuInS₂ acoperit cu un strat de Cu_xS. Trebuie remarcat faptul că autorii au plasat aliajul depus pe sticlă cu molibden într-un vas Petri alături de pulberea de sulf. Nu este specificat dacă cei doi precursori intră sau nu în contact după topirea sulfului. Datorită presiunii reduse de vapori a sulfului la temperatura de 307°C (circa 60 mm Hg), reacția aliajului cu nemetalul nu este nici pe departe completă. Astfel, pierderea de indiu se poate atribui în principal deficitului de sulf de la suprafața aliajului peste temperatura de descompunere a acestuia cu eliberarea indiului lichid, deficit ce dă posibilitatea obținerii compusului volatil.

În determinările noastre, în marea majoritate a cazurilor, nu s-a observat o pierdere însemnată de indiu, aceasta atribuindu-se interfețelor de reacție de tip solid-lichid și lichid-lichid până la temperatura de fierbere a sulfului. Chiar și în cazul formării compusului volatil In₂S, la suprafața indiului topit, acesta ar reacționa cu excesul de sulf care acoperă din pricina densității mai reduse metalul, obținându-se compuși nevolatili mai bogăți în sulf.

Deoarece amestecul de precursori nu este păstrat timp îndelungat la temperatura ambiantă, iar viteza reacției galiului cu cuprul metalic este redusă, este puțin probabilă formarea aliajelor Cu-Ga înainte de iradiere.

Din spectrele Raman realizate pe soluțiile solide (figura 4.1.12), printr-o deconvoluție a maximelor din domeniul 310 – 290 cm⁻¹, pentru cazurile în care x în precursori ia valorile 0,4 și 0,5, se poate observa, de asemenea, că acestea sunt formate din cel puțin alte două maxime, fiecare din ele aparținând unei soluții solide și nu compușilor

ternari puri. Din literatură [227] se cunoaște că în sistemul $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ maximul în spectrul Raman corespunzător modului de vibrație A_1 variază liniar cu x de la circa 172 cm^{-1} (pentru $x = 0$) la circa 181 cm^{-1} (pentru $x = 1$).

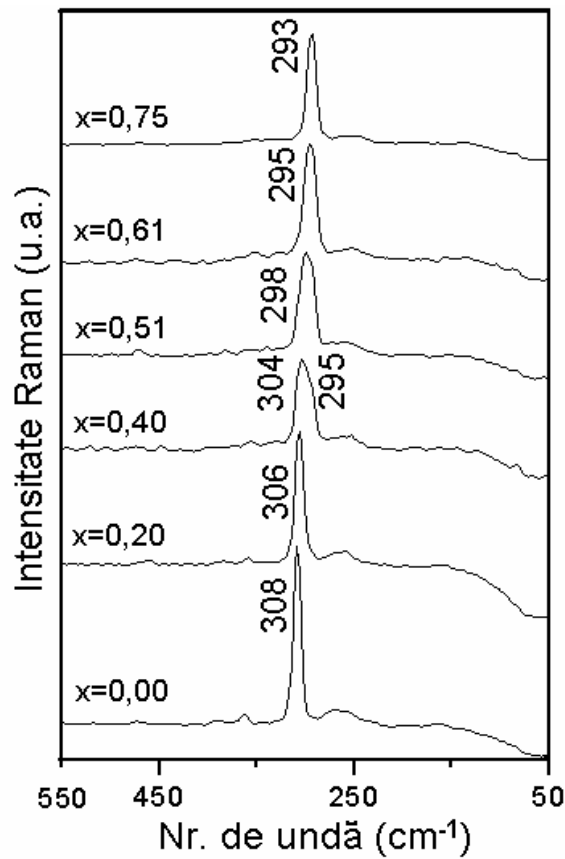


Fig. 4.1.12. Spectre Raman ale soluțiilor solide rezultate în funcție de valoarea lui x determinată în produși.

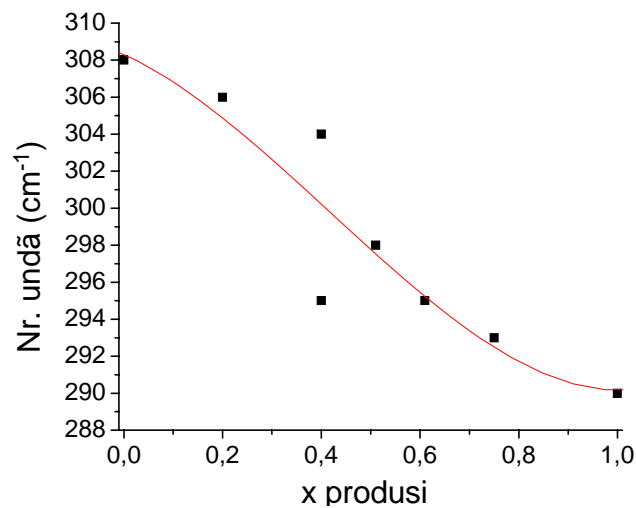


Fig. 4.1.13. Variația poziției maximelor care apar în spectrul Raman a soluțiilor solide în funcție de valoarea lui x din produșii de reacție.

Pentru energii de excitație ale laserului mai mici decât valoarea E_g a semiconductorului, intensitatea maximului modului A_1 este dominantă [228].

La înlocuirea seleniului cu sulf, acest maxim se deplasează spre energii mai mari [229], pentru CuGaS_2 monocristalin fiind de 312 cm^{-1} [228,230]. Pentru CuInS_2 policristalin crescut dintr-un mediu bogat în cupru, valoarea la care găsim acest maxim este la 308 cm^{-1} , iar pentru compusul ternar bogat în indiu la 311 cm^{-1} [231]. Așadar înlocuirea anionului conduce la o deplasare mult mai accentuată a maximului corespunzător acestei vibrații decât înlocuirea cationului.

În cazul nostru, numărul de undă la care apare acest maxim crește cvasiliniar cu scăderea lui x (figura 4.1.13), rezultat care este în concordanță cu literatura.

Pentru obținerea unei soluții solide mai apropiate de idealitate, timpul de menținere a masei de reacție la temperatură ridicată trebuie să fie mai îndelungat. Aceasta nu se poate realiza prin absorbția microundelor, însă s-ar putea parțial realiza prin diminuarea pierderii de căldură, prin încălzirea suplimentară printr-o altă metodă sau chiar prin modificarea geometriei incintei de reacție.

4.2. Studiul termogravimetric al formării fazelor ternare în sistemul Cu-In-S

Prepararea probelor și tehnica folosită

Pentru o mai bună înțelegere a unui mecanismului după care are loc formarea compusului ternar CuInS_2 din elemente în câmp de microunde, s-a studiat formarea acestuia din elemente, cu ajutorul analizelor TGA/SDTA. Deși viteza de încălzire a masei de reacție nu e la fel de mare ca și în cazul folosirii câmpului de microunde, prin aceste analize se pot trage concluzii importante asupra etapelor ce intervin în formarea compusului ternar.

Pulberile elementelor au fost cântărite, amestecate și mojarate împreună, iar după omogenizare au fost plasate în tuburi Eppendorf închise pentru a preveni oxidarea și accesul vaporilor de apă până în momentul analizei. Masele cântărite din fiecare element sunt date în Tabelul 4.2.1.

Tabelu 4.2.1

Sistemul	Raport atomic elemente	Masa S (mg)	Masa Cu (mg)	Masa In (mg)	Masa totală (mg)
Cu-S	2 : 1	160	635	-	795
In-S	2 : 3	48	-	114,8	162,8
Cu-In-S	1 : 1 : 2	32	31,8	57,4	121,2

Metoda de analiză termogravimetrică aleasă a fost în regim neizoterm. S-a lucrat pe un termogravimetru Mettler TGA/SDTA 851/LF/1100. Reacția s-a desfășurat în mediu inert, pentru a preveni intrarea oxigenului în sistem.

S-au ales creuzete de alumina de $150 \mu\text{l}$ cu capac și s-a lucrat în regim dinamic, sub flux de azot (50 mL/minut) la o viteză de încălzire de 20°C/min . Domeniul de temperatură

a fost cuprins între 25-1000°C cu și fără palier la 1000°C (pentru sistemul Cu-S). Masa de probă luată în lucru a fost de circa 40 mg.

Rezultate și discuții

Pentru sistemul Cu – S, în curba SDTA (figura 4.2.1) se observă un puternic efect exoterm începând de la temperaturi peste 100°C și având maximum în jurul temperaturii de topire a sulfului. Efectul endoterm asociat acestui proces fizic este neglijabil raportat la cel exoterm de formare a sulfurii metalice și, de aceea, este „acoperit” de ultimul în întregime.

Prin studii DTA s-a observat că reacția de formare a compusului Cu₂S din elemente în formă pulverulentă este completă la temperaturi mai mici de 450°C, ea începând odată cu procesul de topire a sulfului [232]. Viteza de reacție depinde extrem de mult de dimensiunea particulelor metalice. Simpla măcinare a metalului și nemetalului împreună într-o moară cu bile duce la obținerea de compuși de tipul Cu_{2-x}S, unde x scade de la 1 la 0 odată cu creșterea timpului de măcinare de la 1 la 120 minute. De asemenea, păstrarea amestecului de precursori în atmosferă inertă duce doar la formarea de CuS care nu trece într-un timp de câteva luni la temperatura ambiantă în compuși mai bogați în cupru.

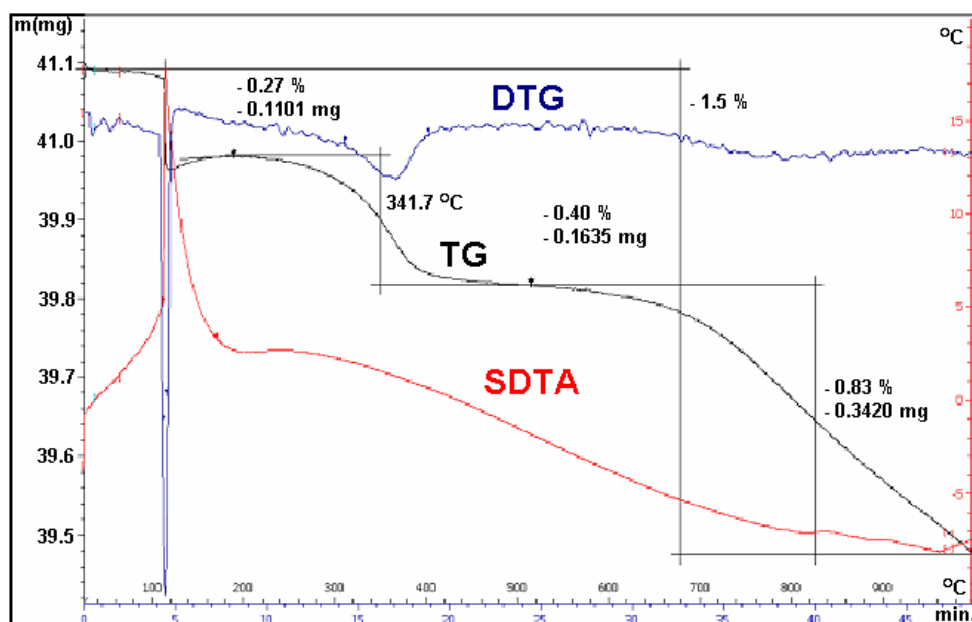


Fig. 4.2.1. Curba TG, DTG și SDTA ale amestecului de Cu și S fără stagnare la 1000°C.

În [233] se prezintă în detaliu diagrama de faze în sistemul Cu-S. Se poate astfel spune că în cazul unui amestec care conține peste 50% (% atomice) sulf, de la temperatura ambiantă și până peste 500°C, este stabilă faza cristalină CuS (covellite - Cv) care trece doar la sub 75°C într-un compus metastabil (anilite - An) având formula Cu_{1,75}S, în cazul unui amestec sărac în sulf.

La mai puțin de 33% S în amestec, la temperatură joasă (până la circa 103 °C), e stabilă faza monoclinică α-chalcocite (Ch) Cu_{2-x}S (cu x < 0,1), care trece în β-chalcocite

(hexagonal) având aproximativ aceeași stoichiometrie peste această temperatură. Această ultimă fază e stabilă până la 435°C, când trece în modificarea de temperatură înaltă, digenite (Dg), Cu_{2-x}S , care se topește la peste 1105 °C. În afară de aceste faze cristaline, mai există câteva faze metastabile, care se formează în domenii înguste de concentrații ale sulfului.

Alt studiu care abordează reacția dintre nemetal și cupru sub formă de folie [234] pune în evidență formarea unor straturi calcogenice având compoziție variabilă între CuS și Cu_2S , conținutul de cupru crescând odată cu înaintarea spre suprafața metalului.

S-a observat că întotdeauna la contactul metalului cu sulf în faza solidă sau lichidă la temperatură sub 300°C se formează compuși de tipul Cu_{2-x}S , unde „x” ia valori între 1 și 0,9. La contactul metalului cu vapori de sulf se formează, în schimb, compuși în care „x” ia valori mici apropiate de 0. Oricum, s-a ajuns la concluzia că stratul de sulfuri metalice devine afânat la contactul cu metalul și dens la suprafață, acest proces datorându-se descompunerii cu pierdere de sulf a Cu_{2-x}S la temperatură mai ridicată de 300°C, vaporii de sulf rezultați reacționând cu metalul.

În cazul nostru, pierderea totală de masă pe întreg domeniul de temperatură este sub 1,5 %, excluzând o pierdere importantă de sulf ce părăsește sistemul la descompunerea CuS format la temperatură joasă.

Atât în figura 4.2.1., cât și în figura 4.2.2, se observă un foarte ușor efect endoterm în jurul temperaturii de 820°C, care se poate atribui existenței urmelor de CuS(s) care la temperatura de 813°C trece în fază lichidă.

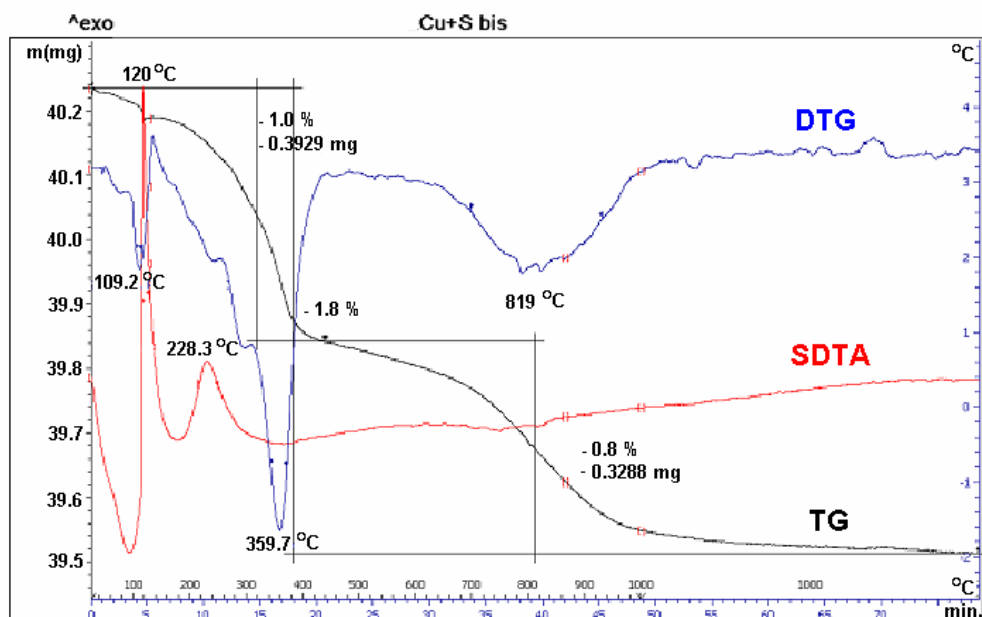


Fig. 4.2.2. Curbele TG,DTG și SDTA ale amestecului de Cu și S cu stagnare la 1000°C timp de 30 min. Analiza termică în acest caz s-a efectuat la circa 24 h după amestecarea pulberilor.

Eventuale urme conținând totuși această fază cristalină se pot descompune la temperaturi mai ridicate decât 500°C, acesta putând fi motivul pierderii de masă de doar 0,8 % în intervalul 520 – 1000°C.

Așadar, motivul cel mai probabil al pierderii de masă de la temperaturi peste care nu mai poate exista sulf în stare lichidă ar putea fi mărirea raportului atomic Cu/S la

încălzire peste 520 °C, însă doar în intervalul 1,8 – 2, știut fiind faptul că acest metal formează adesea la temperatură înaltă compuși nestoichiometrici Cu_{2-x}S (unde x ia valori între 0 și 0,2).

Conform [233], valoarea lui x în compusul Cu_{2-x}S scade ușor spre zero odată cu creșterea temperaturii de la 75°C la 1000°C, atât în cazul amestecurilor bogate în sulf (până la 37%, procente atomice), cât și în cazul amestecurilor sărace în nemetal (dar nu mai puțin de 33.33 %), explicând ușoara pierdere de masă din domeniul de temperatură 400 – 1000°C.

Prin menținerea probei la temperatura de 1000°C o jumătate de oră, din curba TG (figura 4.2.2.) nu se observă o pierdere semnificativă de masă deoarece valoarea lui x în compusul Cu_{2-x}S a ajuns deja la această temperatură la o valoare foarte apropiată de zero, așa cum o dovedește și spectrul XRD realizat după răcirea probei care pune în evidență doar prezența compusului Cu_2S .

În cazul figurii 4.2.2, analiza TGA/SDTA fiind făcută a doua zi după amestecarea pulberilor, a existat posibilitatea formării într-un interval de 24h a compusului CuS în stare amorfă datorită inevitabilei reacții între cuprul metalic și pulberea de sulf așa cum s-a amintit. De altfel, și în timpul omogenizării pulberilor se observă o închidere a nuanței precursorilor, aceasta atribuindu-se reacției de formare a fazei amintite.

În spectru SDTA, în acest caz (efectuarea analizei la 24 h după amestecarea pulberilor) apare suplimentar față de prima situație un pic exoterm având maximum la valori ale temperaturii de la 228°C, atribuit unui proces de cristalizare a CuS aflat inițial în stare amorfă.

Intensitatea mai redusă a picului exoterm existent în acest caz la temperatura de 120°C, față de cazul în care pulberile au fost proaspăt amestecate (figura 4.2.1), susține formarea acestui strat de CuS pe suprafața particulelor de Cu care împiedică difuziunea sulfului după topirea sa, dar și a cuprului din miezul metalic.

Spectrul XRD (figura 4.2.3) pe această probă pune în evidență doar prezența fazei cristaline Cu_2S după răcire, susținând teoria de mai sus.

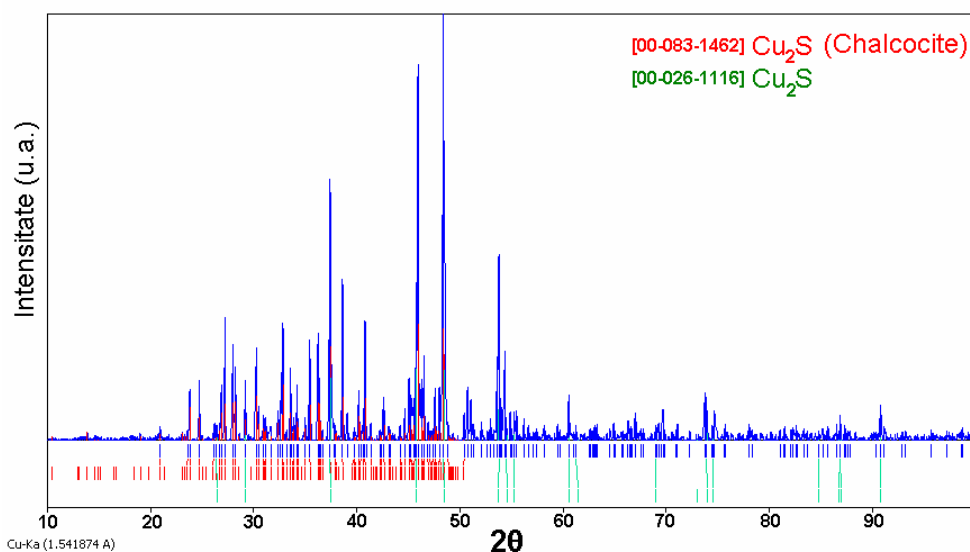


Fig. 4.2.3. Spectru XRD pentru sistemul Cu-S.

În sistemul In-S (figura 4.2.4) se observă înainte de 200°C două efecte endoterme, unul la aproximativ 128°C, datorat topirii sulfului, iar celălalt având maximul la aproximativ 169°C, datorat topirii indiului. Între aceste două picuri nu apare nici un efect exoterm care să poată fi atribuit formării sulfurii metalice.

Se apreciază că la topirea indiului metalic se formează două faze lichide nemiscibile: una de indiu metalic topit iar cealaltă de sulf topit. Cele două elemente reacționează la interfața de separație cu formarea sulfurii de indiu în intervalul de temperatură 170 - 380°C. Suprafața de contact între reactanți fiind mică, iar lichidele fiind nemiscibile, viteza de reacție este deosebit de mică.

În acest caz, în spectrul TG se observă în intervalul de temperatură 200 – 380°C o pierdere de masă de aproximativ 19,7% ceea ce reprezintă circa 66,5% din masa de sulf introdusă. După atingerea temperaturii de 380°C, datorită pierderii de sulf, formarea fazei cristaline In_2S_3 ca fază majoritară în sistem este exclusă.

Datorită mediului puternic reducător din sistem datorat prezenței indiului metalic, In (III) din In_2S_3 posibil format până în acest punct, poate fi redus la In (II) sau chiar la In(I) conform reacțiilor:

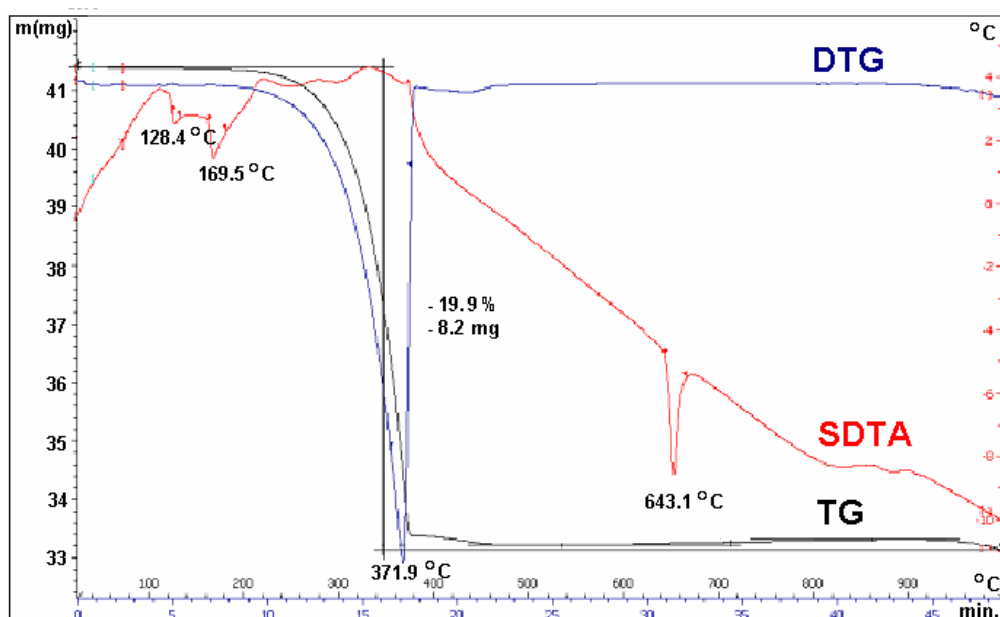
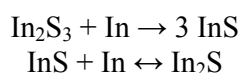


Fig. 4.2.4. Curbele TG, DTG și SDTA ale amestecului de In și S.

Un proces puternic endoterm apare la temperatura de 643°C, el putând fi atribuit topirii binarului In_2S a cărui temperatură teoretică de topire este la 655°C. Există posibilitatea ca picul endoterm să se datoreze unui eutectic între In și InS.

InS are temperatura de topire de circa 695°C. Există de asemenea posibilitatea ca acest ultim compus să fie implicat în formarea unui eutectic cu indiu lichid, având punctul de topire observat.

Având în vedere că în spectrul de difracție s-au pus în evidență fazele cristaline In, InS și posibil In_6S_7 , se consideră că faza In_2S este instabilă la temperaturi scăzute, descompunându-se în timpul răcirii probei, sau nu se formează deloc la interfața InS–Indiu

metalic. În cazul în care ar exista, datorită presiunii mari de vapori, ar trebui să genereze o pierdere importantă de masă în intervalul de temperatură 500 – 1000°C, pierdere care nu se observă. Pierderile de masă observate în literatură în cursul proceselor de sulfurizare se pot datora efectului catalitic al cuprului asupra formării acestui compus binar la suprafața aliajului în descompunere.

În spectrul XRD (figura 4.2.5) este dată ca sigură prezența fazei cristaline InS, însă este pusă în evidență și prezența indiului metalic, confirmând pe deplin cele spuse anterior.

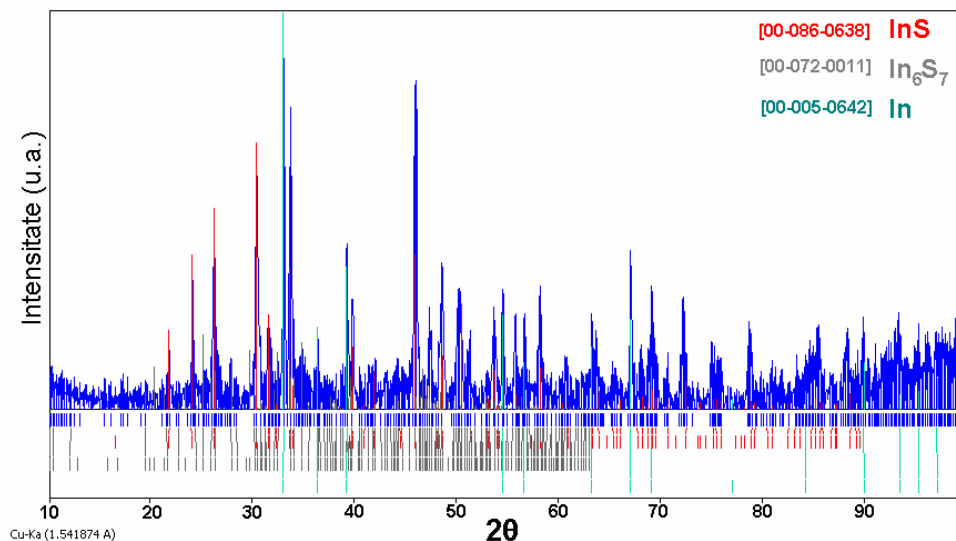


Fig. 4.2.5. Spectru XRD pentru sistemul In-S.

În cazul sistemului Cu-In-S, se observă pierderi de sulf mai reduse decât în cazul folosirii amestecurilor In-S, acestea cifrându-se la aproximativ 7,6 %. Aceste pierderi sunt totuși mult mai mari decât în cazul absenței indiului din sistem. În spectrul DTA nu se mai observă picurile datorate efectelor exoterme în proximitatea temperaturii de topire a sulfurului. Acest efect se atribuie formării de aliaje metalice între Cu și In metalic la suprafața granulelor de cupru, înainte de temperatura de topire a indiului și chiar înaintea temperaturii de topire a sulfurului.

Conform [235, 236], înainte de atingerea temperaturii de 130°C este stabil aliajul CuIn_2 . Prin consumarea unei părți din indiu cu formarea aliajelor metalice înaintea temperaturii de 170°C se explică micșorarea ariei picului endoterm în spectrul SDTA (figura 4.2.6) datorat topirii indiului față de cazul indiului pur (sistemul In-S). Acest aliaj îngreunează difuziunea cuprului spre suprafață și deci duce la diminuarea vitezei de reacție a acestuia cu nemetalul.

Având în vedere că raportul atomic al metalelor în sistem nu permite, din pricina deficitului de cupru, formarea singulară a aliajului $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, se poate spune că la temperaturi mai ridicate de 130°C și mai coborâte de 310°C prin descompunerea CuIn_2 se formează un amestec de aliaj $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ și In [237,238] metalic lichid.

Acest amestec ($\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ și $\text{In}_{(\text{lichid})}$) este stabil până la 310°C, când conform [226], prin descompunerea $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ se formează aliajul $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ sau, conform [235], Cu_7In_3 și indiu metalic.

Indiul metalic existând în acest punct prin descompunerea tuturor aliajelor, există posibilitatea formării sulfurilor de indiu la suprafața metalului. În [237], prin studiul XRD în situ, în cazul sulfurării aliajelor Cu-In cu sulf, s-a observat încă de la temperatura de

250°C prezența binarilor InS și CuS. La circa 330°C se observă apariția fazei cristaline CuIn_5S_8 . Descompunerea CuS la Cu_{2-x}S - Digenite are loc conform autorilor la circa 510°C cu formarea unei faze lichide bogate în sulf.

În cazul nostru, nu se observă în spectrul SDTA (figura 4.2.6) la această temperatură un efect termic asociat acestei descompuneri.

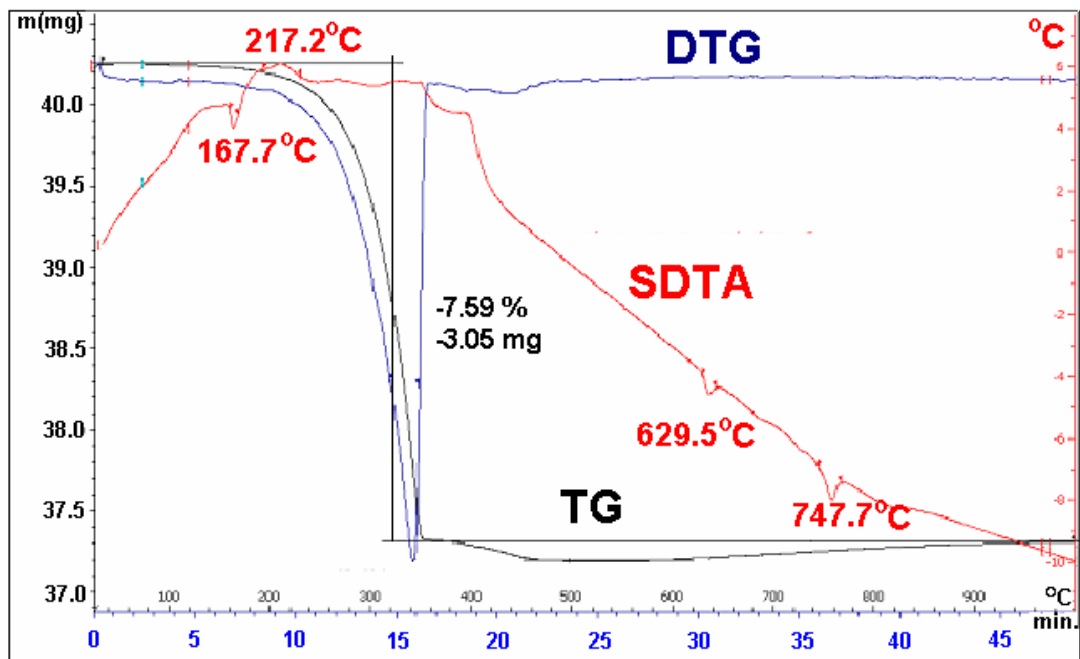


Fig. 4.2.6. Curbele TG, DTG și SDTA ale amestecului de Cu, In și S.

Prin sulfurarea aliajului $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ admitem, deci, că se formează compusul CuIn_5S_8 și binari de tipul Cu_{2-x}S care difuzează în stratul de sulfuri de indiu cu formarea compusului ternar amintit și a CuInS_2 . Nu putem admite existența în cantități mari a CuIn_5S_8 la temperaturi peste 420°C, pentru că la descompunerea ulterioară a sa în CuInS_2 , în absența sulfurii, evaporat deja la această temperatură, s-ar forma cantități mari de sulfuri de indiu și cupru săraci în sulf, care nu sunt puși în evidență în spectrul XRD (figura 4.2.7).

Picul asociat unui proces exoterm în spectrul SDTA având maximum la circa 420°C se atribuie reacției de formare a CuInS_2 din InS și CuS, reacție care, conform [237], poate avea loc sub temperatura de 510°C. Conform aceluiași autori faza InS poate exista și la peste 510°C, când reacționează cu Cu_{2-x}S cu formarea CuInS_2 .

Topirii unui eutectic conținând această fază i se atribuie în cazul nostru, în spectrul SDTA din figura 4.2.6, picul endoterm de la 748°C. Picul endoterm de la 629,5°C se poate datora și topirii aliajului Cu_2In care are punctul de topire la aproximativ 630°C [239] și care este observat în urme în spectrul XRD.

Presupunem, prin urmare, că reactivitatea aliajului $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ cu sulfurii topit este mult mai mare decât a indiului pur în stare topită, însă mai mică decât cea a cuprului în stare pură. Această presupunere e motivată prin absența unor efecte exoterme mai intense datorate sulfurării aliajului în cazul prezenței aliajelor Cu-In decât în cazul formării sulfurilor de Cu.

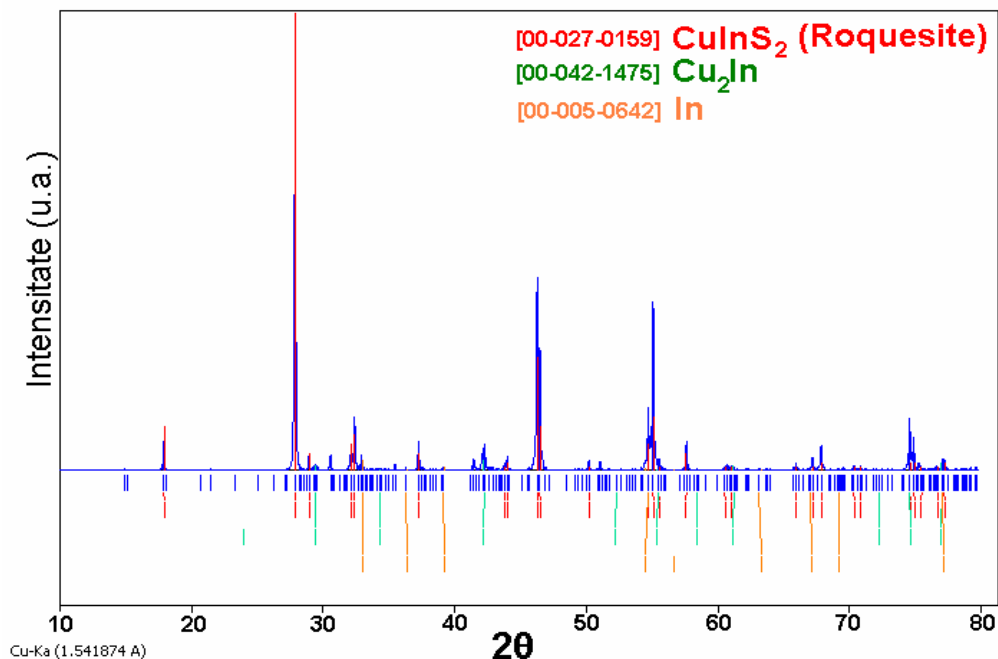


Fig. 4.2.7. Spectru XRD pentru sistemul Cu-In-S

Din spectrele XRD (figura 4.2.7) se observă formarea CuInS_2 ca fază majoritară și prezența urmelor de aliaj Cu_2In datorat probabil în principal pierderii de sulf din intervalul $150\text{-}350^\circ\text{C}$, acceptându-se ideea că ternarul poate cristaliza din masa acestui aliaj topit.

Concluzii

În sistemul Cu-In-S, la amestecarea și omogenizarea pulberilor de precursori, pe suprafața granulelor de cupru se formează aliaje Cu-In care previn formarea cantităților semnificative de binari de cupru.

Prezența cuprului în sistemul In-S crește viteza de reacție a sulfurului cu indiu iar prezența indiumului în sistemul Cu-S scade prin formarea de aliaje, reactivitatea cuprului cu sulfurul.

La iradierea cu microunde, plasma formată în interiorul fiolei amorsează la început reacția de sulfurare a aliajelor Cu-In și a cuprului metalic rămas nereacționat.

Reacția de oxidare a metalelor în atmosferă de sulf determină absorbția puternică a microundelor timp de 3-5 secunde. Această reacție puternic exotermă, precum și absorbția microundelor conduc la topirea sulfurului cu creșterea însemnată a vitezei de reacție.

Creșterea foarte rapidă a temperaturii determină pierderea prin evaporare a unei mici cantități de sulf, care nu reușește să reacționeze în timp util.

La temperaturi de peste 150°C și până la circa 380°C se formează probabil sulfuri foarte bogate în indiu. Reacția de formare a sulfurilor e facilitată de prezența cuprului în sistem.

La temperaturi peste 400°C nu mai există faze lichide în sistem, reacția solid-solid între calcogenurile de cupru și cele de indiu cu formarea CuInS_2 desfășurându-se cu viteză relativ ridicată, datorită coeficientului mare de difuziune a cuprului în sistem.

La peste 630°C, în sistem există posibilitatea apariției unei faze lichide datorită topirii aliajului Cu_2In care accelerează reacția de formare a CuInS_2 . O altă fază lichidă apare probabil la circa 750°C cu un același efect.

Temperatura masei de reacție crește până la peste 1000°C datorită, în primul rând, efectelor termice exoterme de formare a sulfurilor. În jurul temperaturii maxime există, de asemenea, un puternic proces de absorbție a microundelor. Concomitent are loc descompunerea Cu_{2-x}S la Cu_2S cu eliminare de sulf sub formă de vapori în topitură, acesta reacționând parțial cu aliajul bogat în cupru cu formarea CuInS_2 .

La solidificare, topitura de CuInS_2 are aspect poros și un conținut redus de aliaj Cu_2In nereacționat.

La adăugarea galiului în sistem, în jurul concentrațiilor echimoleculare de indiu și galiu în compușii cuaternari, apar cel puțin două soluții solide, una bogată în indiu iar cealaltă bogată în galiu.

În toate cazurile, atât spectrele XRD cât și cele Raman demonstrează cristalinitatea foarte bună a compușilor obținuți, care se datorează în principal temperaturii foarte ridicate de reacție.

CAPITOLUL 5

SINTEZA CuInS_2 ÎN MEDII LICHIDE LA PRESIUNE AMBIANTĂ

Sinteza absorbantului CuInS_2 la presiune ambiantă are o importanță foarte mare, dacă se acceptă ideea fabricării de heterojoncțiuni semiconductoare la presiune ambiantă și temperatură scăzută prin alte metode decât (SP) sau metode derivate din tehnica CVD (Chemical Vapor Deposition). Metoda ar avea avantajul obținerii celulelor solare fără apariția de discontinuități în procesul de fabricație a absorbantului. De asemenea, metoda ar permite obținerea celulelor pe suporturi de plastic ce nu rezistă la temperaturi mai ridicate de 250°C . Tehnicile CVD și SP desfășurate la presiune ambiantă necesită temperaturi mai ridicate de sinteză a compusului ternar. Până în acest moment, în lume nu există o linie tehnologică, nici măcar la scară pilot, de producere a heterojoncțiunilor semiconductoare p-n, pentru celule solare, prin metode desfășurate la presiune ambiantă în medii lichide de sinteză.

În lucrarea de față s-a pus accentul foarte mult pe metoda obținerii absorbantului și heterojoncțiunilor semiconductoare în medii lichide.

În acest capitol vom prezenta câteva metode de producere a absorbantului CuInS_2 în medii lichide organice la presiune ambiantă, pentru ca în capitolul 7 să se prezinte metode de sinteză a absorbantului și heterojoncțiunilor semiconductoare în soluții apoase de electrolit sub presiune autogenerată (hidrotermal).

5.1. Sinteza CuInS_2 în mediu de dodecilamină

Pregătirea precursorilor

O masă de 0,410 g CuCl , 1,210 g $\text{InCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ și 1,260 g tiouree (Tu) se omogenizează împreună într-un balon cu fund plat. Se adaugă 25 g dodecilamină (DDA) preîncălzită la temperatura de 70°C . Întreaga masă de reacție se omogenizează timp de o oră la temperatura de aproximativ 80°C .

Tratamentul termic

În masa de reacție se barbotează Argon 5.6 la presiune atmosferică, iar temperatura se crește cu o rată de aproximativ $5^\circ\text{C} / \text{minut}$ până la 210°C . La această temperatură proba se menține timp de 50 min.

Răcirea are loc natural până la temperatura de 190°C , după care proba se răcește rapid la temperatura camerei sub jet de apă.

Pregătirea probelor pentru caracterizare

Amestecul solid s-a dizolvat în 100 mL tricloretilenă la cald. Proba dizolvată nu poate fi separată prin filtrare pe hârtie de filtru cu dimensiunea maximă a porilor de 1 micrometru, trecând cantitativ prin aceasta. Coloidul obținut a fost împărțit în două jumătăți egale.

Proba 1 a fost obținută din prima jumătate, prin separare parțială (<5%) în cadrul unui ciclu de patru centrifugări a câte 10 minute la 10.000 rpm. Un grad de separare mai mare nu a putut fi efectuat chiar la un timp mare de centrifugare la aceeași viteză de rotație, dimensiunea nanoparticulelor fiind deosebit de redusă.

Fiecare etapă de centrifugare a fost urmată de câte o etapă de spălare a solidului cu câte 10 mL tricloretilenă.

Caracterizarea probelor

Difractogramele de raze X au fost înregistrate cu ajutorul unui difractometru tip BRUKER D8 ADVANCE, folosind radiația $\text{CuK}\alpha$ cu lungimea de undă $\theta = 1,54184 \text{ \AA}$, monocromator de grafit, în configurația $\theta:2\theta$. Identificarea maximelor a fost efectuată cu ajutorul bazei de date PCPDFWIN a JCPDS versiunea 2.02.

Caracterizarea optică a pulberilor rezultate a fost realizată prin metoda reflexiei difuze, cu ajutorul unui spectrometru UV-Vis-NIR tip Lambda 950 (Perkin Elmer) utilizând modulul cu sferă integratoare.

Caracterizarea morfologică s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (SEM) tip FEI Inspect S.

Analiza elementală cantitativă a fost efectuată dizolvând o parte din probă la cald în acid azotic și determinând concentrația metalelor prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS) în flacăra, folosind aparatul VARIAN SpectrAA 110. Drept carburant s-a folosit amestecul aer-acetilenă. Pentru determinarea cuprului a fost folosită linia acestuia de la lungimea de undă 324,8 nm, iar pentru determinarea indiului linia de la lungimea de undă 303,9 nm.

Rezultate și discuții

Imaginea SEM la mărire de 240.000X este prezentată în figura 5.1.1. Se pot observa nanoparticule sau aglomerări de nanoparticule având diametre cuprinse între 15 și 30 nm. Se presupune că dimensiunile particulelor coloidale rămase în supernatant după centrifugare au dimensiuni foarte reduse neputând fi vizualizate prin această metodă.

Cealaltă jumătate a coloidului a fost destabilizată prin adăugare de CH_3COOH glacial sub agitare la 60°C . Precipitatul obținut a fost filtrat pe hârtie de filtru și uscat în mediu ambiant. În figurile 5.1.2 și 5.1.3 sunt prezentate micrografiile pe pulberea destabilizată.

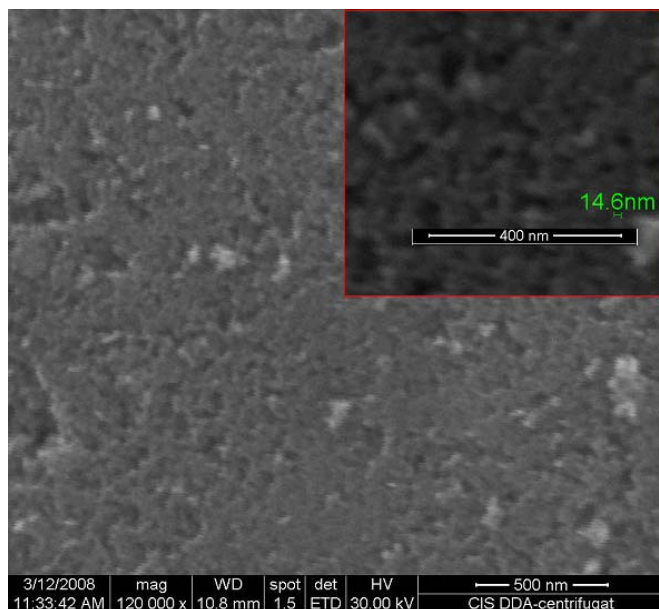


Fig. 5.1.1. Imagine SEM pe pulberea obținută după centrifugare

După un timp de 18 luni de păstrare a acestei probe într-un tub Eppendorf închis cu dop, proba a fost din nou caracterizată prin difracție de raze X. În figura 5.1.4 (A și B) sunt prezentate spectrele de difracție pentru pulberea proaspăt preparată și respectiv păstrată în condiții ambiante. După cum se observă din spectrul XRD, pulberea suferă în timp un puternic proces de degradare datorită oxigenului atmosferic și a vaporilor de apă, cu formarea ca fază cristalină principală a unui hidroxisulfat hidratat de indiu. În cazul pulberilor preparate în câmp de microunde, fenomenul oxidării în timp nu a fost observat din spectrele XRD, (neprezentate aici) pentru probe păstrate în aceleași condiții.

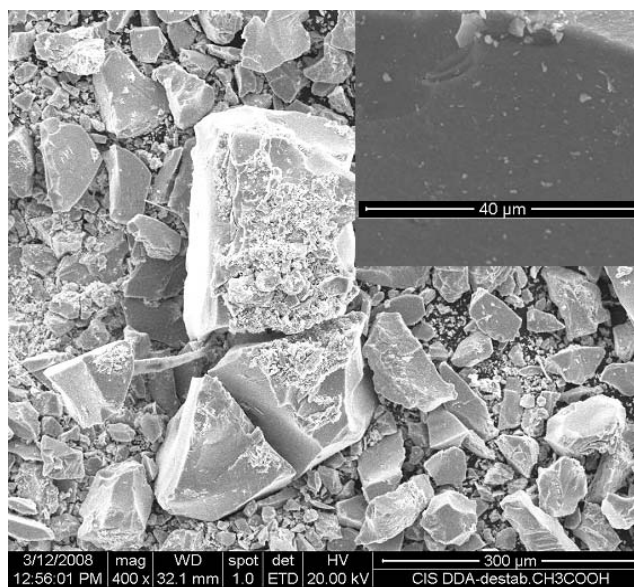


Fig. 5.1.2. Imagine SEM pe pulberea obținută după destabilizare cu acid acetic. Mărimi 400X și respectiv 3000X.

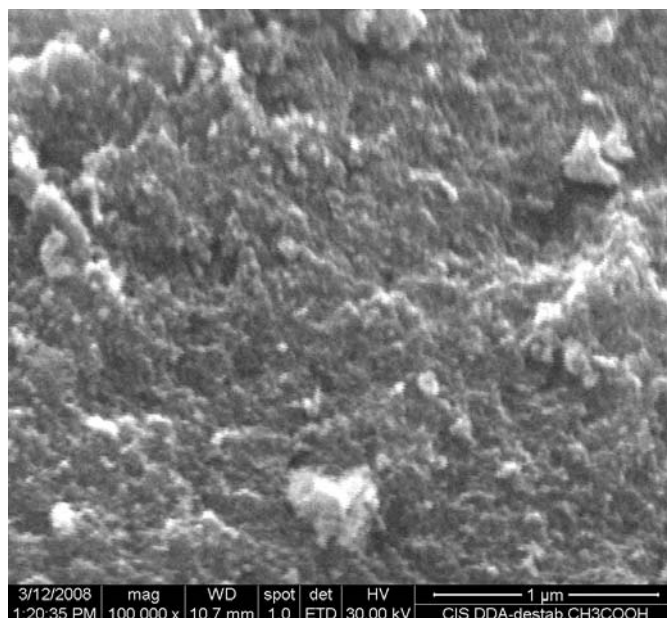


Fig. 5.1.3. Imagine SEM pe pulberea obținută după destabilizare cu acid acetic
Mărire 100.000X.

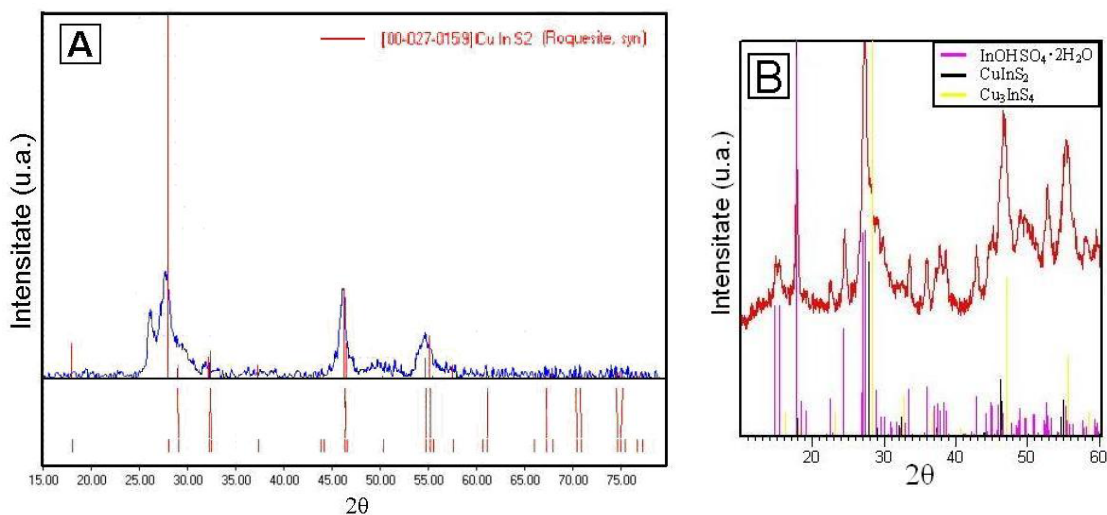


Fig. 5.1.4. Spectrul XRD pentru coloidul destabilizat cu acid acetic proaspăt
preparat (A) și după păstrare timp de 18 luni în mediu ambiant (B).

Într-o parte a coloidului filtrat, se imersează la 50°C timp de 5 minute un strat sinterizat de TiO₂ Degussa depus prin metoda "doctor blading" pe ITO. Se observă o bună absorbție a particulelor coloidale în stratul sinterizat. După absorbție, proba se spală cu etanol 96%, se usucă în aer, apoi se supune tratamentului termic în atmosferă inertă (Ar 5.6), la o presiune de 400 mm Hg timp de 1 h la 320°C. Rata de creștere a temperaturii a fost de aproximativ 5°Cmin⁻¹. Răcirea la temperatura camerei a fost naturală. Spectrul XRD pentru stratul de TiO₂ impregnat cu CIS este prezentat în figura 5.1.5. În figura 5.1.6

sunt prezentate imagini SEM și EDAX pentru stratul de TiO_2 după tratamentul termic efectuat.

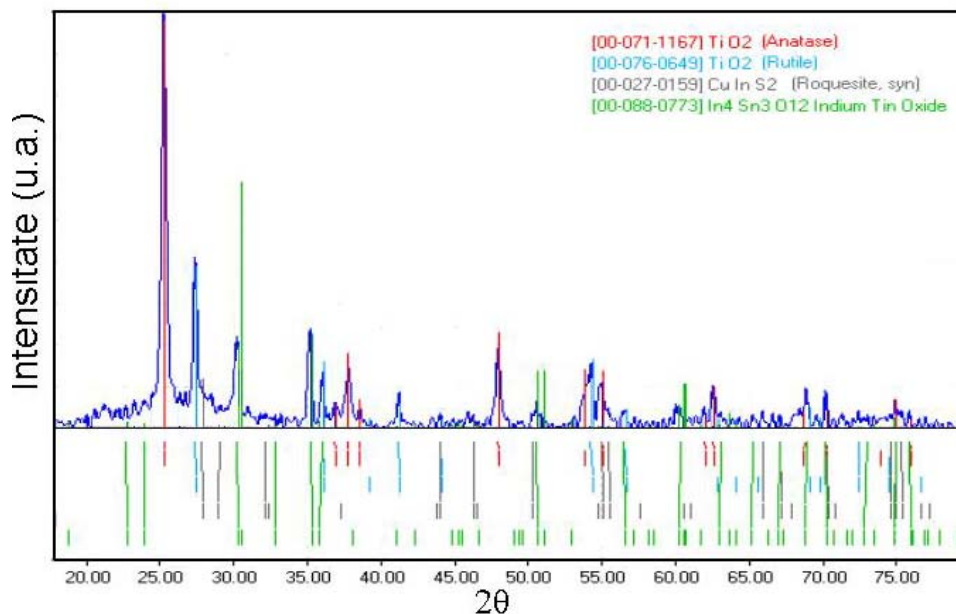


Fig. 5.1.5. Spectrul XRD pentru stratul de TiO_2 impregnat cu CIS după efectuarea tratamentului termic.

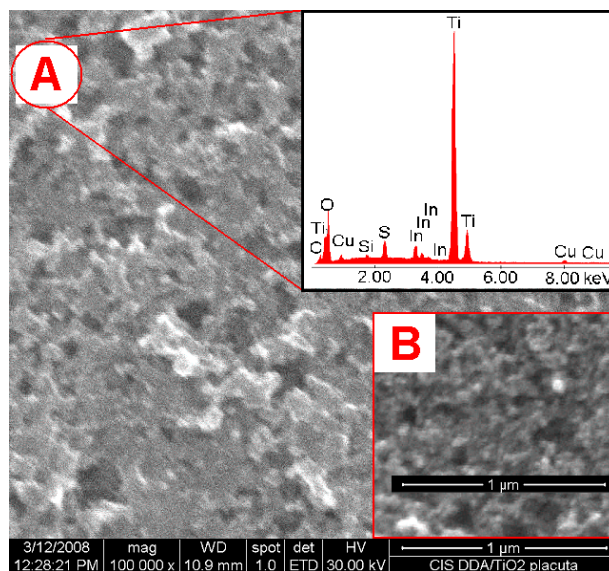


Fig. 5.1.6. Imagine SEM a stratului de TiO_2 sinterizat înainte de impregnare (B) și după impregnare (A) și tratament termic la 320°C în mediu inert. Spectrul EDAX este corespunzător zonei A.

După cum se observă în figura 5.1.5, din spectrul XRD nu se poate pune în evidență existența fazei cristaline CuInS_2 pe suprafața stratului de TiO_2 sinterizat. În urma procesului de tratament termic, dimensiunea nanoparticulelor calcopiritice și cristalinitatea acestora nu crește într-o măsură suficientă încât difracția de raze X să le pună în evidență existența.

Prezența acestora este însă bine pusă în evidență prin imagistica SEM. Se observă ușor o mare diferență între aspectul stratului sinterizat, înainte și după impregnare, porii de pe suprafața stratului nanoporos de TiO_2 fiind “umpluți” cu nanoparticule de CuInS_2 a căror dimensiune medie este mai redusă. Din spectrul EDAX (figura 5.1.6) se observă prezența cuprului și sulfului pe suprafață, întărind cele spuse mai sus.

O parte din pulberea obținută prin destabilizarea coloidului și pulberea obținută prin centrifugare a fost dizolvată în HNO_3 de înaltă puritate. După aducere la balon cotate, s-a determinat concentrația cuprului și a sulfului în amestec prin tehnica AAS.

Astfel, pentru cazul pulberii obținute prin centrifugare, s-a obținut un raport atomic Cu : In de 1:0,87, iar pentru cazul pulberii destabilizate raportul a fost de 1:0,97.

În cazul pulberii obținute prin centrifugare, complexul Cu(DDA)_x^+ poate rămâne adsorbit pe suprafața nanoparticulelor chiar după mai multe spălări. Acestei adsorbții i se atribuie raportul mai mare Cu:In găsit în pulberea centrifugată față de cea obținută prin destabilizare.

În cazul destabilizării coloidului cu acid acetic, se presupune că moleculele de DDA și complexul Cu(DDA)_x^+ adsorbit pe suprafața nanoparticulelor de CuInS_2 sunt înlocuite cu molecule de acid acetic, gruparea carboxilică având rol de ancorare.

Datorită radicalului alchil mult mai scurt în acid decât în DDA, dar și posibilității formării legăturilor de hidrogen între moleculele adsorbite pe particule diferite, are loc aglomerarea nanoparticulelor și sedimentarea lor.

5.2. Sinteza CuInS_2 în glicerină la 230°C

Sinteza compusului CuInS_2 s-a desfășurat în prima etapă după două metode la presiune ambiantă, mediu inert și temperatura de 230°C. Cele două metode sunt prezentate în continuare.

Metoda 1

Se amestecă 1,234 g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%) cu 0,408 g CuCl (99%) cu o suspensie obținută prin amestecarea a 2,286 g precursor (intitulat “P”) în 35 g glicerină anhidră. Prepararea acestui precursor este prezentată în subcapitolul 5.3.

Se agită precursorii la temperatura de 100°C timp de 0,5h pentru a se realiza complexarea metalelor și dizolvarea EDTA-ului. Soluția capătă o culoare verzuie după adăugarea precursorului de Cu, prezentând în același timp și o ușoară turbureală. Turbureala se datorează EDTA-ului nedizolvat.

Soluția se trece într-un reactor din teflon cu diametrul interior de 35mm și grosimea peretelui de 3mm, dotată în porțiunea bazală cu o teacă de cupru pentru uniformizarea temperaturii. Teaca e prevăzută cu termocuplă pentru observarea variației temperaturii.

La soluția astfel preparată, având temperatura de $60^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, se adăuga 1,2560 g tiouree (exces de 100% față de necesarul stoichiometric) sub agitare continuă cu un agitator magnetic.

Reactorul se închide cu un dop prevăzut cu orificii pentru termometru, gaz inert și pentru evacuarea gazelor reziduale.

Gazul inert (Ar 5.6 Linde Gaz) se barbotează cu un debit de aproximativ $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ printr-un tub de sticlă deschis la 1 cm de fundul reactorului.

Tratamentul termic

Reactorul se așează pe suprafața unui agitator preîncălzit la 350°C. Rata de creștere a temperaturii în lichid a fost de circa 4,7 °C/min. în intervalul 140- 230°C.

Curba de variație în timp a temperaturii în mantaua exterioară și în lichid este dată în figura 5.2.1.

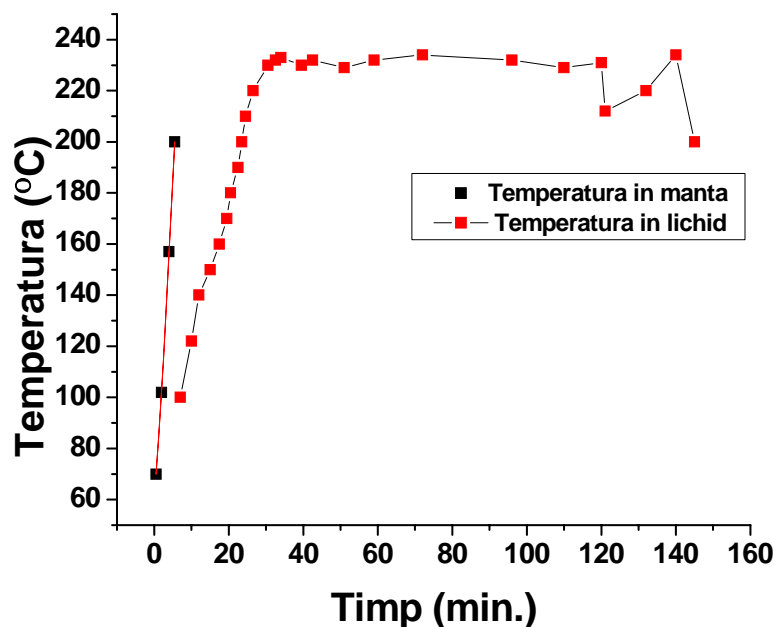


Fig. 5.2.1. Curba de variație a temperaturii în mantaua exterioară a reactorului și în lichid.

Se extrag în 2 rânduri 7-8 mL de probă și se eliberează în 25 mL etanol la temperatura camerei. Prima extragere de probă este la 30 minute de la stabilizarea temperaturii în jurul valorii de 230°C, iar cea de-a 2-a extragere este la 90 minute de la această dată și 120 minute de la începutul încălzirii.

Este de remarcă faptul că extragerea probelor în acest caz s-a efectuat prin pipetare, deci amestecul de reacție a avut contact cu oxigenul atmosferic în timpul extragerii probei (circa 20 s). Probele conțin în denumire numărul de minute măsurate de la atingerea temperaturii de reacție și până la momentul extragerii.

După scoaterea celei de a doua probe, se adăuga 0,6280 g Tu dizolvată în 15 mL glicerină într-un timp de circa 10 minute, procesul efectuându-se în trepte pentru ca temperatura masei de reacție să nu scadă sub 210 °C.

Răcirea probei rămase la 200°C are loc la 145 minute de la începutul experienței. Răcirea sub această valoare se face brusc, prin adăugarea în reactor a 40 mL etanol 96%, obținându-se proba a treia (CIS 115).

Cele trei probe se filtrează, se spală din abundență cu etanol 96% și se usucă în aer la temperatura camerei.

Metoda 2

Se prepară două soluții după cum urmează:

Prepararea soluției numărul 1

Se dizolvă 1,814 g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în 90 mL glicerină anhidră la temperatura glicerinei de 60°C. Se adăugă 0,612 g CuCl sub agitare. Se supune ultrasonării puternice până la obținerea unei suspensii foarte omogene, la aceeași temperatură. Se adăugă sub agitare 3,2 g precursor „P” (având rol complexant) la aceeași temperatură. Se observă apariția unei culori albastru deschis. Se ultrasonează încă 5 minute.

Prepararea soluției numărul 2

O masă de 1,883 g Tu (exces de 100% față de necesarul stoechiometric) se dizolvă sub agitare la cald (60°C) în 25 ml glicerină anhidră.

Amestecarea soluțiilor și tratamentul termic

Soluția 2 se amestecă cu soluția 1 sub agitare la cald. Se observă schimbarea culorii soluției în alb-opalescent. Se ultrasonează din nou 1 minut după răcirea amestecului la 40°C. Regimul de ultrasonare este: 20 s ultrasonare/ 10 s pauză – în toate cazurile.

Soluția finală, având un volum de aproximativ 125 mL, se introduce într-un reactor din teflon cu pereți subțiri, prevăzută cu barbotor de argon și agitator.

Lichidul din reactor se încălzește sub agitare, cu o rată de creștere a temperaturii de 4,4-4,7°C min^{-1} , în intervalul de temperatură de 100-230°C. După atingerea temperaturii superioare (230°C) se menține 3 minute, după care se răcește brusc sub jet de apă.

Produsul de reacție se amestecă cu 100 mL soluție 5% NaOH, se agită 5 minute, se filtrează și apoi se spală cu apă distilată din abundență și ultima oară cu etanol. Se usucă la 60°C timp de 30 minute.

Rezultate și discuții

Cele 4 probe obținute, trei dintre ele după metoda 1 și una după metoda 2, s-au caracterizat prin XRD și SEM. Spectrele de difracție de raze X pentru pulberile obținute după metoda 1 (figura 5.2.2) pun în evidență obținerea ca fază cristalină principală a compusului ternar CuInS_2 . Alături de această fază cristalină apare cel puțin o alta, prin două maxime neidentificate notate cu “x” și “y” în stânga și în dreapta liniei (112) a compusului CuInS_2 la 26,3 și respectiv 29,7°. Se observă o creștere a cristalinității produsului dorit de reacție și a acestei faze secundare odată cu creșterea timpului de reacție.

Adaosul de Tu în cursul tratamentului termic nu pare să modifice nici morfologia particulelor obținute și nici compoziția fazală.

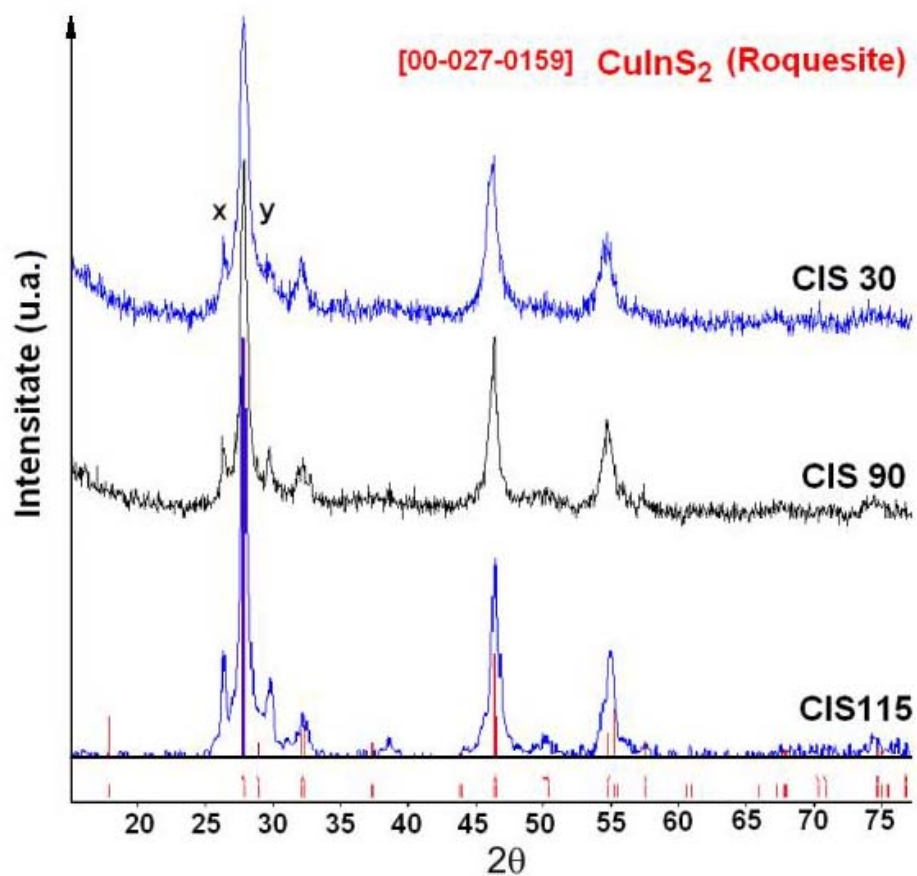


Fig. 5.2.2. Spectre XRD pentru probe extrase la 30, 90 și 115 minute de la atingerea temperaturii de regim.

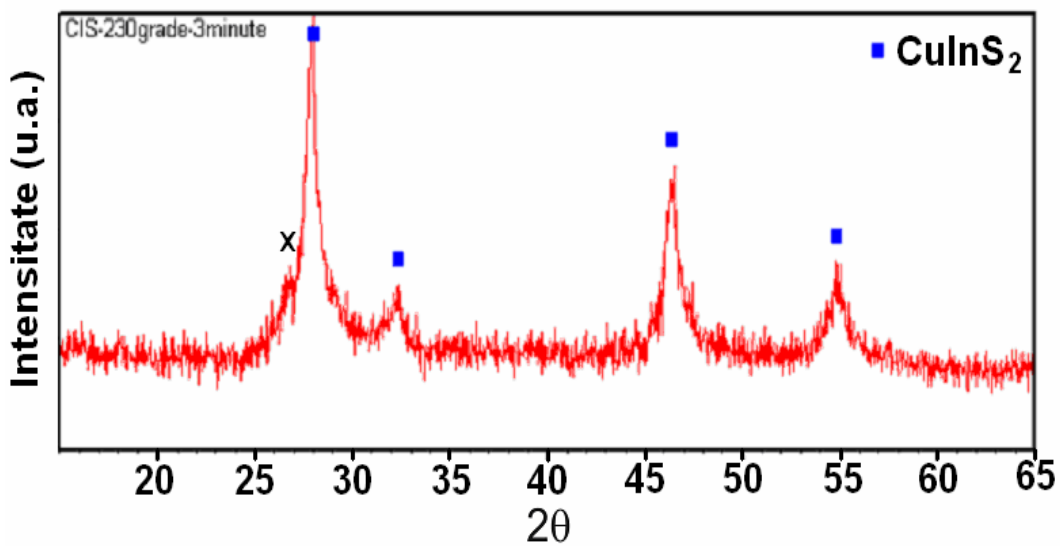


Fig. 5.2.3. Spectrul XRD pentru proba extrasă la 3 minute după atingerea temperaturii de regim.

În figura 5.2.3. este prezentat spectrul XRD al probei obținute după metoda 2. Având în vedere semilățimea maximelor în spectrul de difracție, putem spune că dimensiunea medie a nanocristalelor în acest caz este mai redusă. De asemenea, se observă apariția aceleiași faze secundare evidențiate prin maximul notat cu "x" la unghiul $2\theta = 26,7^\circ$.

Studiul SEM (figura 5.2.4) a evidențiat, în toate cele patru cazuri, obținerea de suprastructuri sferice cu dimensiuni medii cuprinse între 1 și 2 microni, formate după cum se presupune prin aglomerarea nanoparticulelor de dimensiuni foarte reduse. De asemenea, în cazul probelor obținute după metoda 1, se observă o creștere a porozității sferelor la mărirea timpului de reacție, dar și o degradare a sfericității lor probabil printr-un proces de măcinare prin ciocnire sau prin măcinare sub influența agitatorului magnetic care se rotește pe fundul reactorului. Studiul EDAX nu a pus în evidență prezența clorului în solidul obținut.

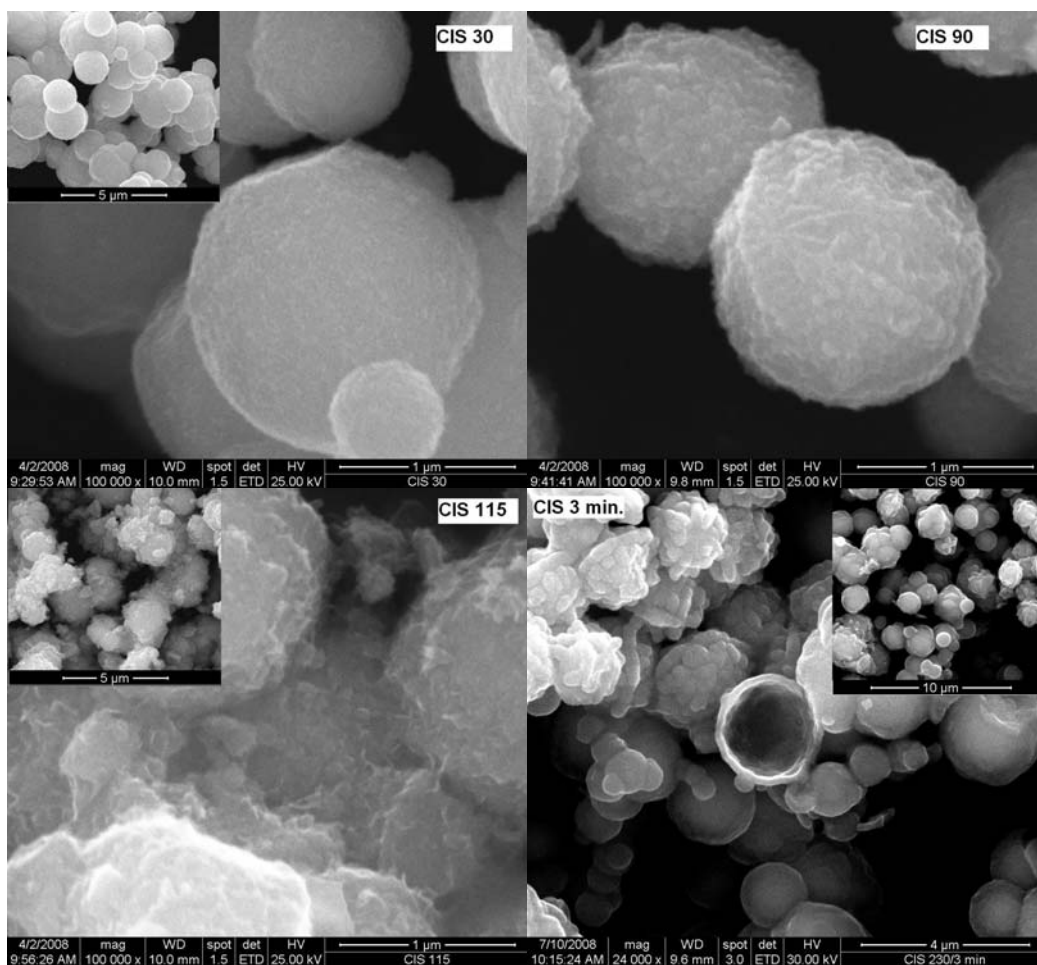


Fig. 5.2.4. Imagini SEM pentru probele extrase după 30, 90 și 115 minute din soluția 1 și pentru proba sintetizată din soluția 2.

Pentru determinarea mecanismului de formare a suprastructurilor s-a construit un reactor care să permită funcționarea, extragerea, diluarea și răcirea probelor până la temperatură ambiantă în mediu inert, după cum urmează.

5.3 Sinteza CuInS₂ în glicerină la 210°C

Soluția 1

Prepararea soluției 1 începe cu prepararea precursorului intitulat „P”, același care a fost folosit și în experimentele anterioare.

Prepararea precursorului „P”

Se prepară o soluție apoasă cu $C = 2M$ HCl și $0,2M$ C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O (Na₂EDTA). Soluția se păstrează la întuneric și temperatură ambiantă timp de 24 h după care se supune ultrasonării timp de 1 minut, când soluția devine imediat opalescentă. Se lasă din nou la întuneric timp de 48 h, după care se filtrează, iar precipitatul se spală cu puțină apă distilată și se usucă timp de 6 h la 120°C. Pulberea obținută va fi numită mai departe precursor „P”.

Spectrul XRD indică prezența în pulbere a unui amestec de faze cristaline printre care și cea a H₄EDTA. Spectrul EDAX pune în evidență prezența clorului în cantități însemnate datorită clorhidraților acidului etilendiaminotetraacetic. Conform [240,241], la pH < 2 se formează specii penta și hexaprotonate ale anionului EDTA⁴⁻ în care ionul clorură este contraion.

În vederea sintetizării compusului CuInS₂ se prepară două soluții după cum urmează:

Prepararea soluției numărul 1

Se amestecă 1,8140 g InCl₃ x 4H₂O, 0,6123g CuCl, 3,2 g precursor “P” cu 80 mL glicerină anhidră sub agitare magnetică și ultrasonare la 60°C ± 10°C până ce amestecul începe să se limpezească.

Se adaugă 1,8834 g Tu (exces 100%) și glicerină până la obținerea unei soluții cu $C \approx 0,05 M$ Cu⁺. Volumul total al soluției este de circa 120 mL iar raportul atomic Cu : In : S în soluția de precursori s-a păstrat 1 : 1 : 4.

Se agită la temperatura de 100°C timp de 0,5h pentru a se realiza complexarea metalelor și dizolvarea EDTA-ului.

Prepararea soluției numărul 2

Această soluție se prepară la fel ca și soluția 1 cu specificația că precursorul “P” se înlocuiește cu 4,9136 g C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈ · 2H₂O. Raportul molar Cu : In : S : Na₂EDTA în soluția de precursori s-a păstrat 1 : 1 : 4 : 2,2.

Tratamentul termic

Soluțiile 1 și respectiv 2 se trec pe rând într-un reactor din teflon cu diametrul interior de 50 mm și grosimea peretelui de 1 mm dotată cu înveliș subțire de aluminiu.

Reactorul se încălzește cu o rată de $4,5 \pm 0,3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ în ambele cazuri până la temperatura de 210°C . Drept gaz inert se folosește argonul (5.6 Linde Gaz), cu un debit de circa $1 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Viteza de rotație a agitatorului în timpul reacției este de 180 rotații/min.

Schema echipamentului experimental este dată în figura 5.3.1. Instalația experimentală permite agitarea amestecului de reacție fără ca corpul agitatorului să atingă pereții vasului de reacție. Structurile cristaline formate nu vor fi astfel distruse prin măcinare în timpul agitării. Reactorul lucrează sub o ușoară presiune de argon în majoritatea timpului.

Instalația permite măsurarea și controlul concomitent al temperaturii în lichid și în peretele cuptorului. Vasul de barbotare este umplut parțial cu glicerină, astfel încât se previne accesul oxigenului atmosferic la masa de reacție, putându-se determina în orice moment debitul de argon barbotat. Presiunea din incinta reactorului este monitorizată cu ajutorul unui manometru. La diverse intervale de timp se poate introduce în pâlnia separatoare etanol sau un alt lichid miscibil cu glicerina dintr-un vas presurizat prin deschiderea unei electrovalve.

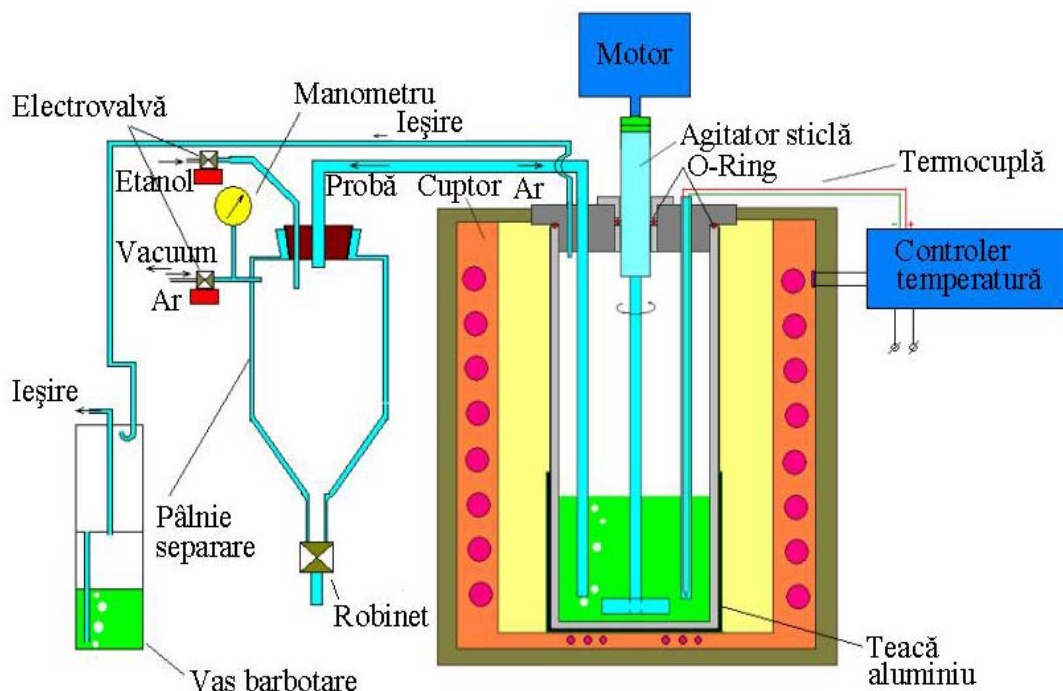


Fig. 5.3.1. Schema instalației experimentale

Extragerea probei se face după cum urmează:

În timpul scoaterii probei, în pâlnia de separare se face un ușor vacuum sub acțiunea căruia proba (circa 15-17 mL) trece prin tubul de barbotare a argonului în pâlnia de separare. Aceasta conține un volum suficient (circa 60 mL) de etanol 96%, adus la temperatura $0-5^{\circ}\text{C}$ pentru a permite răcirea rapidă a probei la o temperatură finală sub 70°C . După extragerea volumului dorit de probă are loc creșterea presiunii în pâlnia de separare și barbotarea în continuare a argonului în reactor. Concomitent are loc extragerea probei din pâlnie, spălarea acesteia și reumplerea ei cu etanol înaintea următoarei extrageri, în vederea primirii unui nou volum de probă.

Gazele de reacție se barbotează prin glicerină și se îndepărtează. Această procedură împiedică accesul aerului atmosferic în interiorul reactorului și în absența fluxului de argon.

După atingerea temperaturii de regim (210°C), la fiecare 15 minute este extras un volum de probă în pâlnia separatoare. După răcirea acesteia, solidul este separat prin filtrare, spălat cu apă și etanol și uscat în aer.

O parte din pulberile obținute după 45 minute de reacție, atât din soluția 1 de precursori, cât și din soluția 2, au fost supuse tratamentului termic în atmosferă inertă (Ar 5.6 Linde Gaz) timp de 3h la temperatura de 500°C într-un cuptor de construcție proprie.

Reprezentarea grafică a profilului de variație a temperaturii în timp este dată în figura 5.3.2.

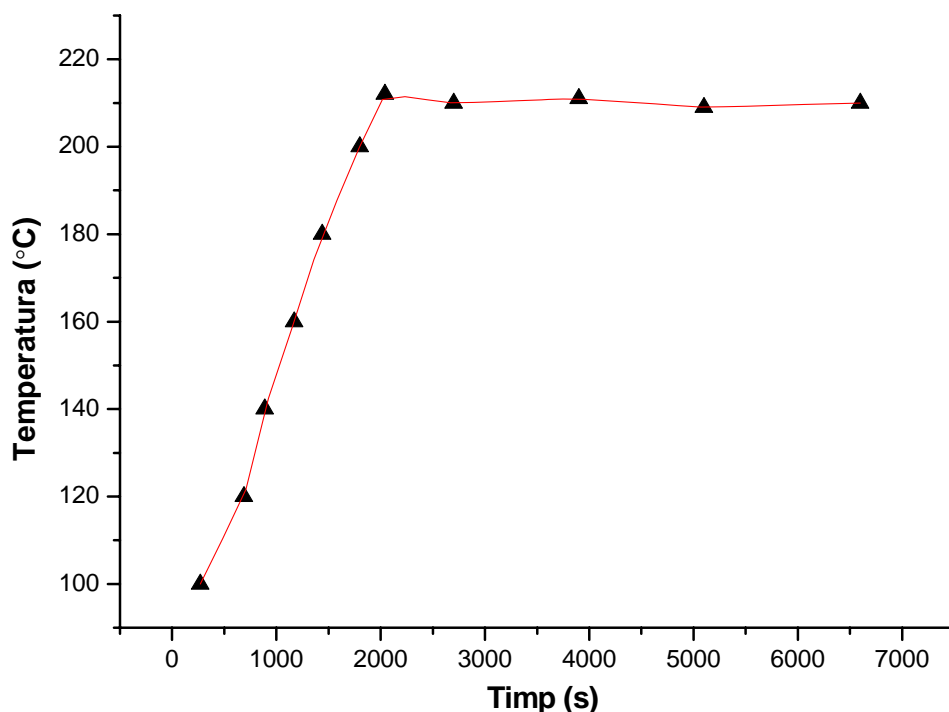


Fig. 5.3.2. Reprezentarea grafică a profilului de variație a temperaturii în timp.

Din proba "D" a fost luată o parte care s-a mojarat foarte ușor un scurt timp pentru a fragmenta o parte dintre sfere. Dacă într-adevar coaja formată la suprafața formațiunilor sferice este lipsită de pori, aceasta ar putea împiedeca difuziunea soluției cianurice spre interior și implicit dizolvarea miezului. Prin fragmentarea unor sfere în procesul de măcinare, se dă posibilitatea soluției cianurice să dizolve o parte din sâmbure și să patrundă la interfața coajă-miez care conform analizei SEM (prezentată mai departe) este un punct slab al sferei din punct de vedere mecanic.

S-a luat din proba măcinată o masă de 150 mg care s-a spălat timp de 20 minute sub ultrasonare într-o soluție 10% KCN și 1% NaOH la temperatura camerei. Pulberea obținută s-a filtrat, s-a spălat cu apă distilată din abundență și s-a uscat la 80°C pe hârtia de filtru, obținându-se proba D*. Această probă s-a supus apoi analizei SEM și XRD.

Rezultate și discuții

Studiul morfologic al produșilor de reacție s-a realizat prin tehnica SEM. În tabelul 5.3.1 este prezentată notația probelor în imaginile SEM.

Tabelul 5.3.1

Numerotarea probelor în figurile SEM	Complexant	Tratament termic ulterior	Timpul de extragere după atingerea temperaturii de regim (minute)	Spălare cu soluție KCN
A (1,2,3)	Pulbere P	-	15	-
B (1,2)	Pulbere P	-	30	-
C (1,2)	Pulbere P	-	45	-
D (1,2)	Pulbere P	-	75	-
E	Na ₂ EDTA	-	15	-
F	Na ₂ EDTA	-	30	-
G	Na ₂ EDTA	-	45	-
H	Na ₂ EDTA	-	75	-
C500 (1,2)	Pulbere P	500 ° C	45	-
G500	Na ₂ EDTA	500 ° C	45	-
D*	Pulbere P	-	75	Da

Imaginile SEM pun în evidență formarea de suprastructuri globulare cu diametre cuprinse între 1 și 3 micrometri în cazul folosirii soluției 1. Morfologia suprafeței obținută în acest caz este asemănătoare cu cea obținută în [242], dar în lucrarea amintită nu se obțin suprastructuri de formă sferică.

Dintre cele două morfologii distincte, una prezintă aspect superficial afânat, asemănător unei garoafe (figura 5.3.3 A1 și A3), iar cealaltă un aspect exterior neted (figura 5.3.3 - A2). La o mărire ridicată, această structură se prezintă a fi o aglomerare de particule de dimensiuni nanometrice, fără însă a se putea stabili, din pricina rezoluției scăzute, dimensiunea acestora. Spectrele EDAX pe cele două tipuri de formațiuni indică întotdeauna o compoziție mai bogată în indiu pe sferile tip “garoafă” decât pe cele netede.

Pentru probele extrase după 30, 45, și 75 minute, micrografiile SEM la diverse rezoluții sunt date în figurile 5.3.4 (B1 și B2), 5.3.5 (C1 și C2) și 5.3.6 (D1 și D2).

Micrografia probei tratate termic în mediu inert este prezentată în figura 5.3.7.

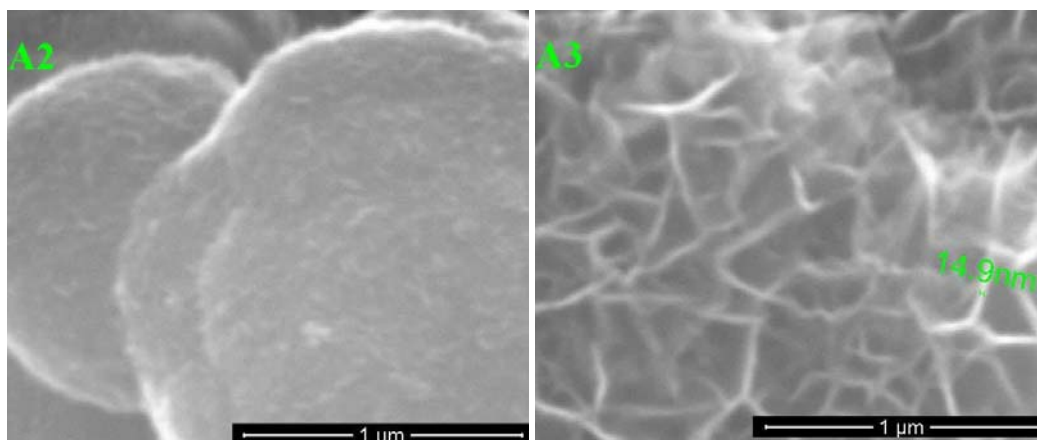
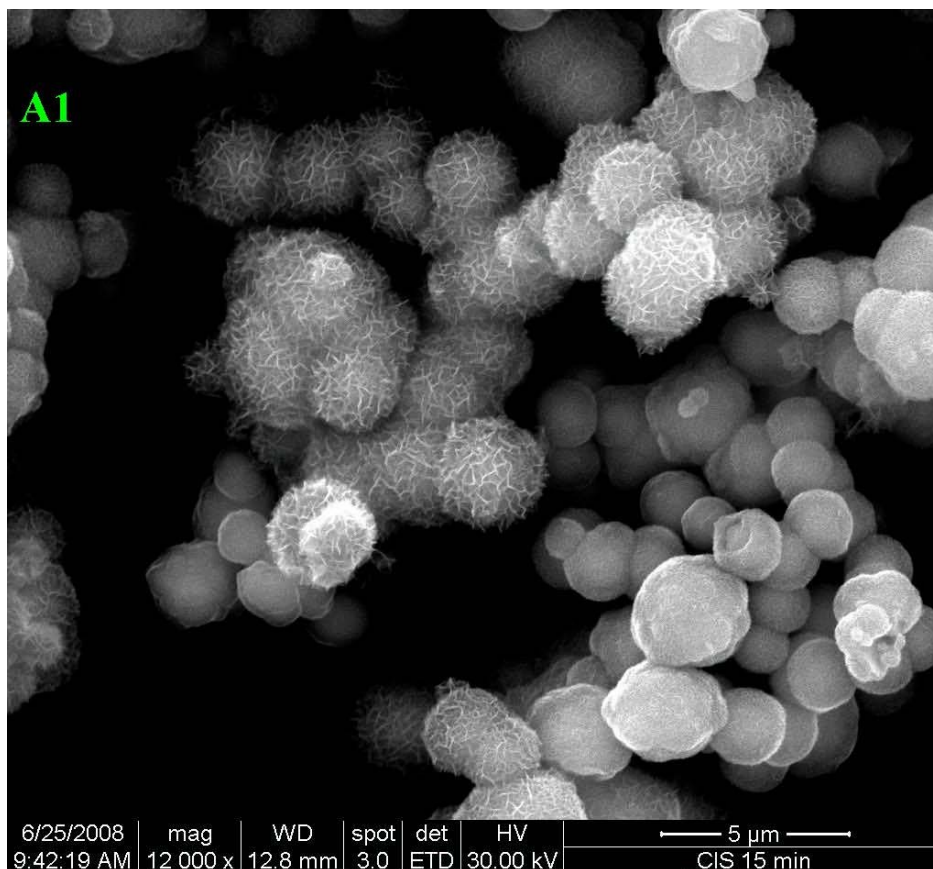


Fig. 5.3.3. (A1-A3) Micrografii reprezentând cele două tipuri de morfologii existente în proba A.

În cazul probelor supuse tratamentului termic în atmosferă inertă, se observă o aglomerare a suprastructurilor sferice fără ca morfologia suprafeței acestora să se modifice în vreun fel (figura 5.3.7).

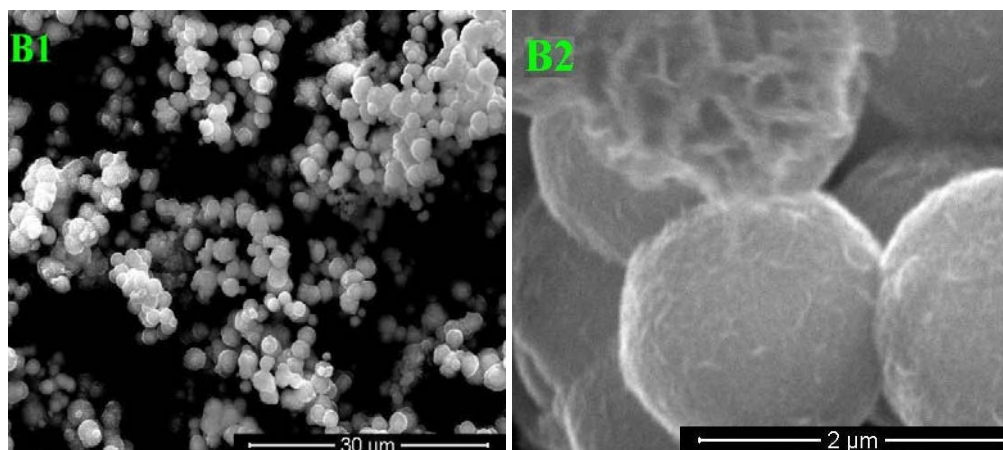


Fig. 5.3.4. Micrografii ale probei B la două mărimi.

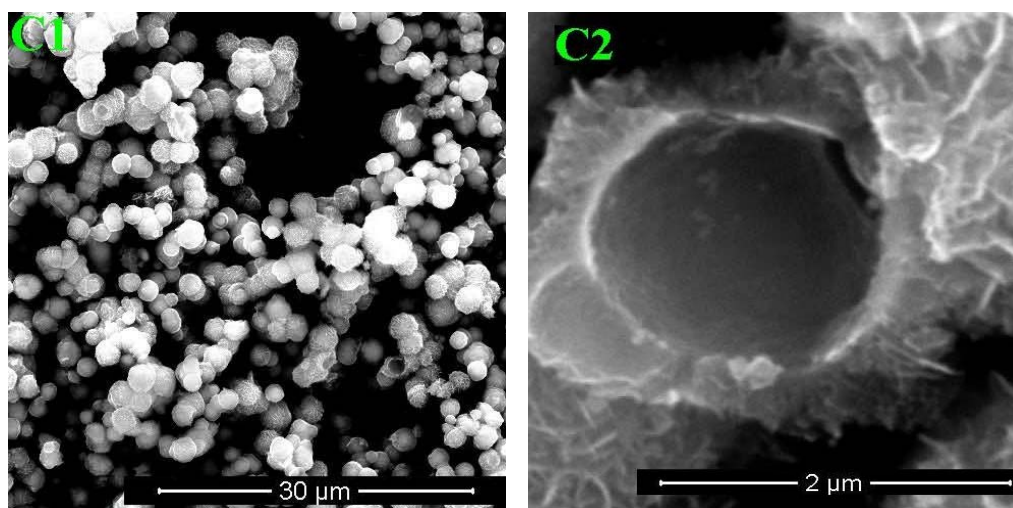


Fig. 5.3.5. Micrografii ale probei C la două mărimi.

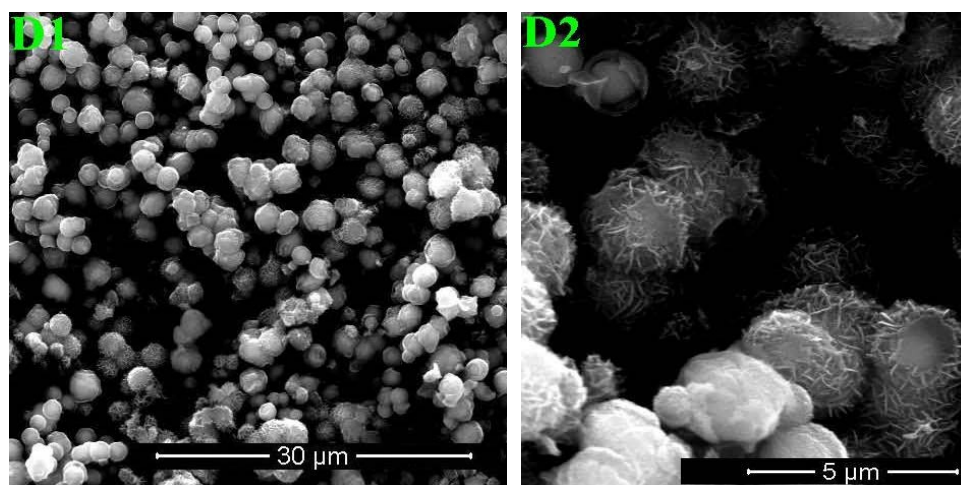


Fig. 5.3.6. Micrografii ale probei D la două mărimi.

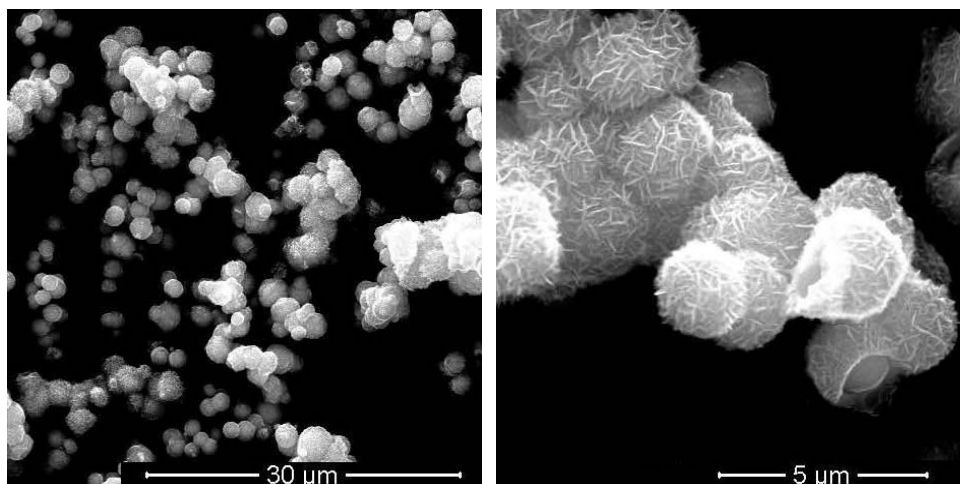


Fig. 5.3.7. Micrografii ale probei C500 la două mărituri.

Observându-se că sferile obținute prezintă o structură cu miez și înveliș (core-shell), pe câteva zone ale probei C s-au efectuat analize EDAX în secțiunea unor sfere sparte. O imagine relevantă este dată în figura 5.3.8.

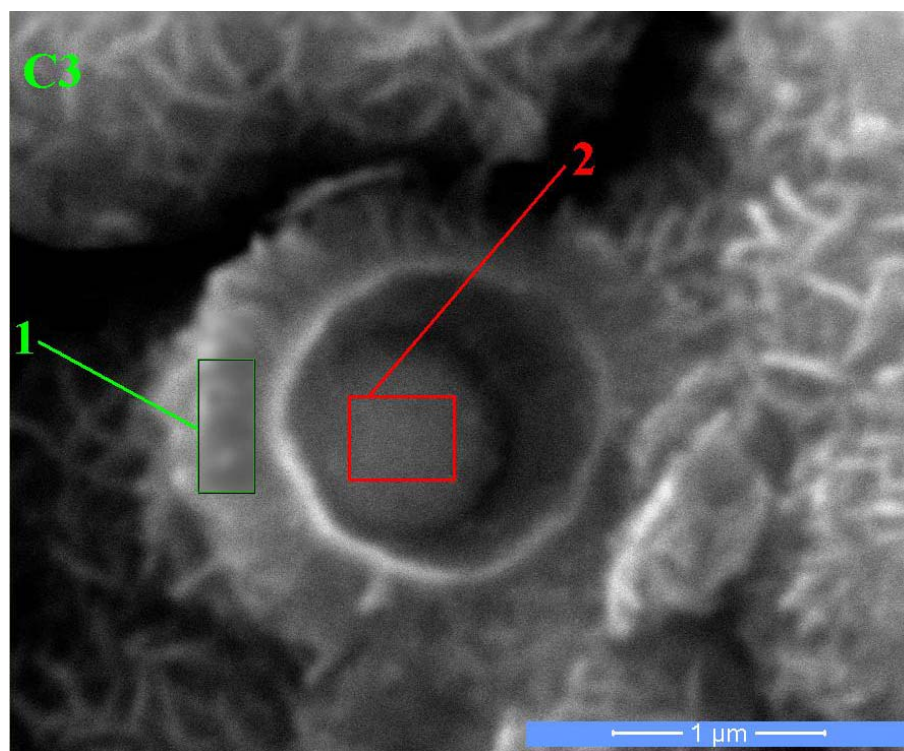


Fig. 5.3.8. Imagine SEM cu ariile de pe care s-a colectat informația în cadrul analizei EDAX.

Din analiza EDAX (figura 5.3.9) s-a observat că miezul conține întotdeauna mai mult cupru decât coaja, raportul atomic Cu:In în miez fiind cu circa 50% mai mare decât cel din coajă.

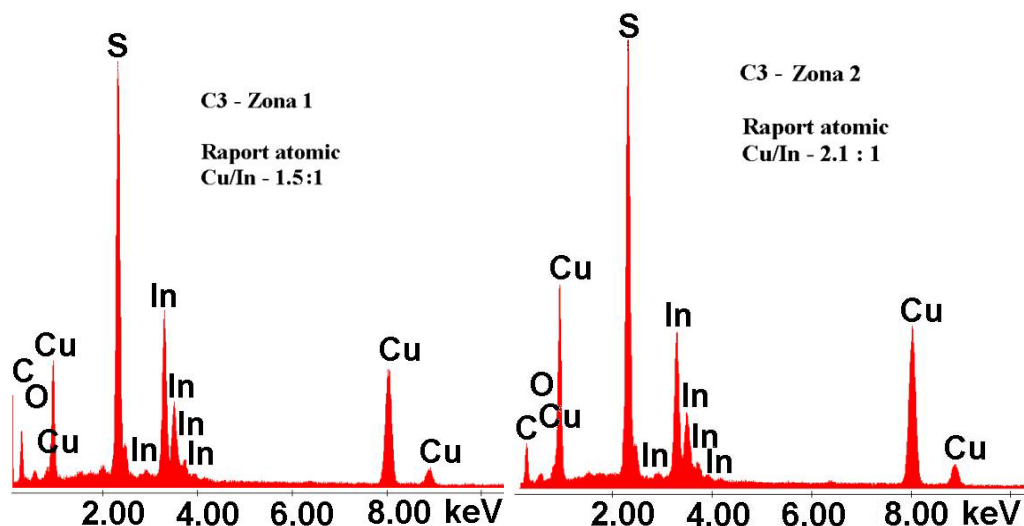


Fig. 5.3.9. Spectrele EDAX pentru cele două zone diferite ale probei C obținută după 45 minute de reacție.

În legătură cu raportul atomic al metalelor indicat în figura 5.3.9, trebuie să avem în vedere că, în cazul analizării cojii, adâncimea de pătrundere a radiației permite emisia radiației X nu doar din coajă, ci parțial și din miez, emisiile elementelor din cele două zone dând o informație cantitativă globală. Același aspect este prezent, bineînțeles, și în cazul analizării miezului.

Datorită faptului că contribuția principală la informația cantitativă primită de detector o dă primul strat de materie bombardată cu electroni, putem admite cu siguranță că miezul este mai bogat în cupru decât coaja, așa cum s-a amintit mai înainte. Raporturile atomice între cele două metale în coajă, respectiv miez, sunt date aici doar orientativ.

Așa cum s-a amintit anterior, pentru a verifica neomogenitatea compozițională a sferelor obținute, o parte din pulbere D a fost supusă spălării în soluție cianurică apoi produsul a fost supus din nou analizei SEM.

În cazul celulelor solare pe bază de CIGS se cunoaște din literatură [103,104,146, 243] că binarii de Cu pot fi îndepărtați de pe suprafața CuInS_2 printr-o dizolvare selectivă cu soluție apoasă de cianură de potasiu cu formarea complexilor $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ sau a $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$, ambii ușor solubili. Suprafața compusului ternar rămâne astfel săracă în cupru și bogată în indiu, care se găsește sub formă de hidroxizi sau hidroxisulfuri hidratate de tipul $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ [155].

După spălarea pulberii D cu soluție de KCN, filtrare și uscare, masa de pulbere obținută a fost 78 mg, ceea ce reprezintă circa 52% din masa inițială introdusă la spălare. Raportul atomic Cu:In determinat prin AAS a fost de 1:1,8 indicând o sărăcire puternică în cupru. Raportul atomic Cu:In atât de redus după spălare comparativ cu cel dinaintea spălării se poate datora suprafeței specifice foarte mari a semiconductorului ternar a cărui compoziție chimică este modificată prin spălare.

Imagini SEM înainte și după spălare sunt date comparativ în figura 5.3.10 (A și B). Pentru proba spălată (D^*) se observă, pentru formațiunile sparte, apariția unei zone goale între miez și coajă.

Apariția acestei zone se atribuie dizolvării preferențiale a miezului în detrimentul cojii. Aceasta se datorează, probabil, unui conținut mai ridicat în cupru în miez decât în coajă, sau particulelor de CuInS_2 având dimensiuni mai reduse în zona interioară a sferei decât în cea exterioară.

Analizele EDAX pe miezul și pe coaja formațiunii din figura 5.3.10 B (după spălare) au pus în evidență aproximativ același raport atomic In:Cu care se cifrează la circa 1,5, cu aproximativ 12% mai redus decât cel obținut prin tehnica AAS.

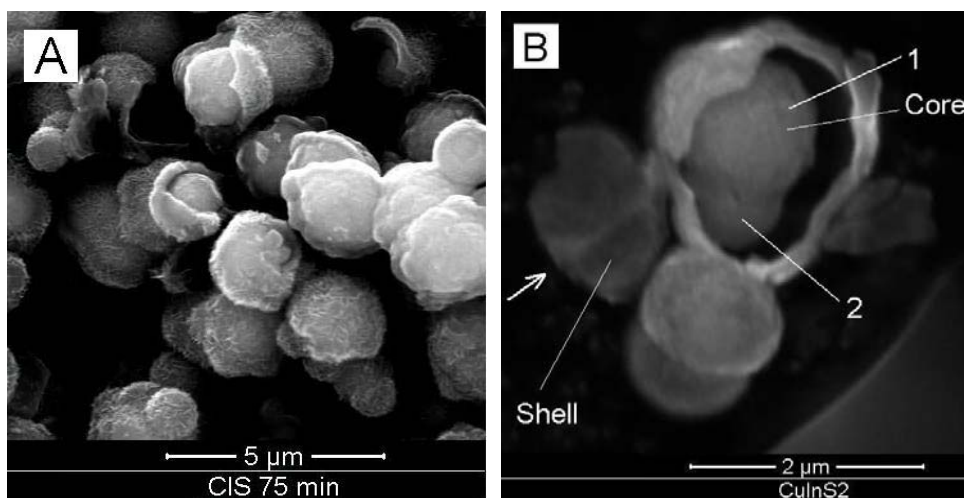
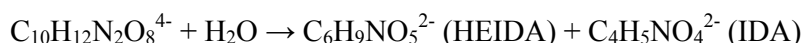


Fig. 5.3.10. Imagine SEM pentru proba D înainte (A) și după spălare (B) cu soluție KCN.

În cazul folosirii unor soluții apoase și alcaline de electrolit, încă de la temperaturi de circa 175°C ligandul EDTA se descompune cu formarea perechii relativ stabile de acid N-(2-hidroxietyl) aminodiacetic (HEIDA) și a acidului aminodiacetic (IDA) [244] conform reacției:



Timpul de înjumătățire a concentrației ligandului la temperatura amintită și la pH = 9,4 este de 4,5h [244].

A.E.Martel și colaboratorii au arătat prin studii de RMN că ligandul EDTA se descompune în soluție apoasă în primă fază la 200°C și pH=11,4 prin ruperea legăturii C-N cu producerea HEIDA și IDA. Timpul de înjumătățire a concentrației acestuia în aceste condiții este : $t_{1/2} = 0,5\text{h}$ [245]. La concentrații foarte mici (500 ppm) complexul indiului cu EDTA-ul pare a fi stabil peste 16 zile. Prin creșterea temperaturii la 240°C, are loc descompunerea rapidă a complexului, după nici două zile concentrația acestuia ajungând aproape la zero [246].

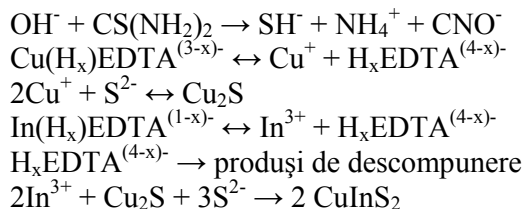
Nu s-au găsit date în literatură privind stabilitatea complexului indiului cu EDTA-ul în glicerină la temperaturi de peste 200°C.

Pe baza datelor experimentale obținute, în cazul folosirii soluției 1 se propune un mecanism de creștere după cum urmează.

La creșterea temperaturii, în primă fază are loc descompunerea termică a tioureei cu formarea de nanoparticule calcogenice foarte bogate în cupru și sărace în indiu. Acestea se aglomerează în formațiuni sferice care uneori se lipesc între ele (1 și 2 în figura 5.3.10 B), dând naștere conglomeratelor mai mari. Presupunând că descompunerea ligandului în complexul InEDTA are loc în același interval de temperatură ca în cazul folosirii soluțiilor apoase de ligand, după un timp va avea loc eliberarea ionilor In^{3+} în soluție, datorită descompunerii ligandului hexadentat, și posibila formare a binarilor In_2S_3 sau direct a CuInS_2 . Această creștere a concentrației In^{3+} liber în soluție duce la începerea

creșterii sub formă de coajă a compusului CuInS_2 pe miezul format anterior. Odată cu creșterea timpului de reacție are loc îngroșarea cojii și îngreunarea difuziunii cuprului din interior spre suprafață, cu formarea compusului ternar.

Reacțiile propuse sunt [258-260] :



În cazul folosirii soluției 1 de precursori, odată cu creșterea timpului de reacție se observă desprinderea tot mai pronunțată a cojii formate, cu dezvelirea miezului dens și evidențierea graniței foarte distincte între miez și coajă. După desprindere, miezul are aspect sferic fără rupturi sau urme de știrbire, ceea ce indică o legătură relativ puternică între nanoparticulele constituente în acesta.

Se observă în foarte multe cazuri (exemplu figura 5.3.5, C2) existența cojilor individuale în care particulele lamelare sunt cementate la bază de un strat subțire (zeci de nanometri), continuu și neporos.

În cazul folosirii soluției 2 de precursori, se observă formarea de nanocristale cu dimensiuni maxime de până la 80nm (figura 5.3.11 E) pentru timpi de reacție de 15 minute și cu dimensiuni de până la 200 nm (figura 5.3.11 H) pentru timpi de reacție de 75 minute. Spectrele EDAX, nu pun în evidență în nici unul dintre cazuri prezența ionilor Cl^- și Na^+ ca impurități în produsul obținut.

După efectuarea tratamentului termic pe proba G la 500°C în mediu inert, nu s-a observat din imaginile SEM (figura 5.3.12) un proces semnificativ de sinterizare a particulelor și nici o creștere a dimensiunii medii a acestora.

Raportul atomic Cu:In determinat pentru toate probele, atât prin tehnica AAS, cât și din EDAX sunt prezentate în tabelul 5.3.2, și pentru o parte dintre acestea este reprezentat grafic în figura 5.3.13.

În cazul folosirii soluției 1 de precursori se observă o scădere lentă a raportului atomic Cu:In în timp, iar pentru soluția 2 de precursori în primele minute are loc o scădere bruscă a acestui raport. Această diferență se poate datora vitezei diferite de descompunere a complexilor la diferite pH-uri sau procesului difuzional care poate limita, mai ales în cazul folosirii soluției 1 de precursori, formarea CuInS_2 , așa cum s-a mai spus.

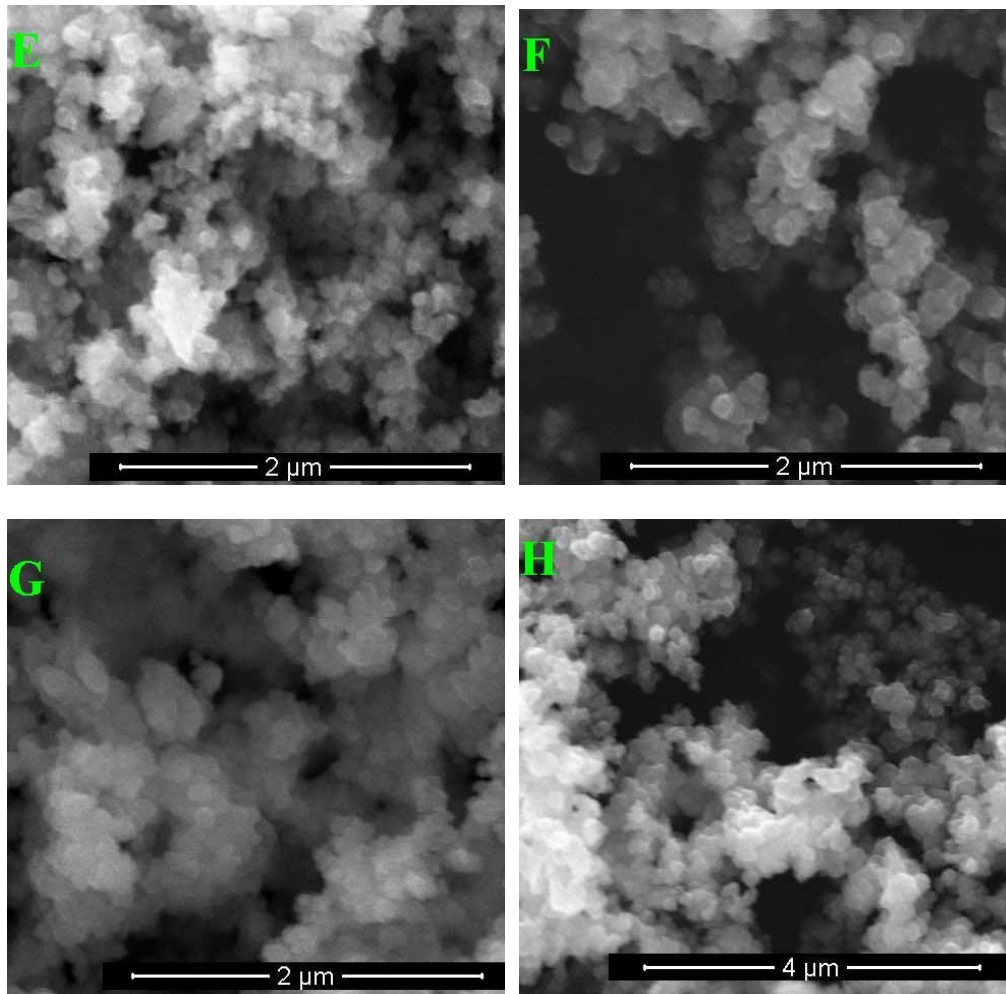


Fig. 5.3.11 (E-H) Micrografii SEM ale probelor E-H.

Tabelul 5.3.2

Nr.	Proba	Raport atomic Cu:In (EDAX)	Raport atomic Cu:In (AAS)
1	A	2,6	2,78
2	B	(3,4)	2,54
3	C	1,9	2,31
4	D	2,0	2,18
5	E	14,0	13,50
6	F	4,6	4,02
7	G	2,8	2,87
8	H	1,6	1,66
9	C500	2,4	2,16
10	G500	2,8	-
11	D*	0,43	0,53

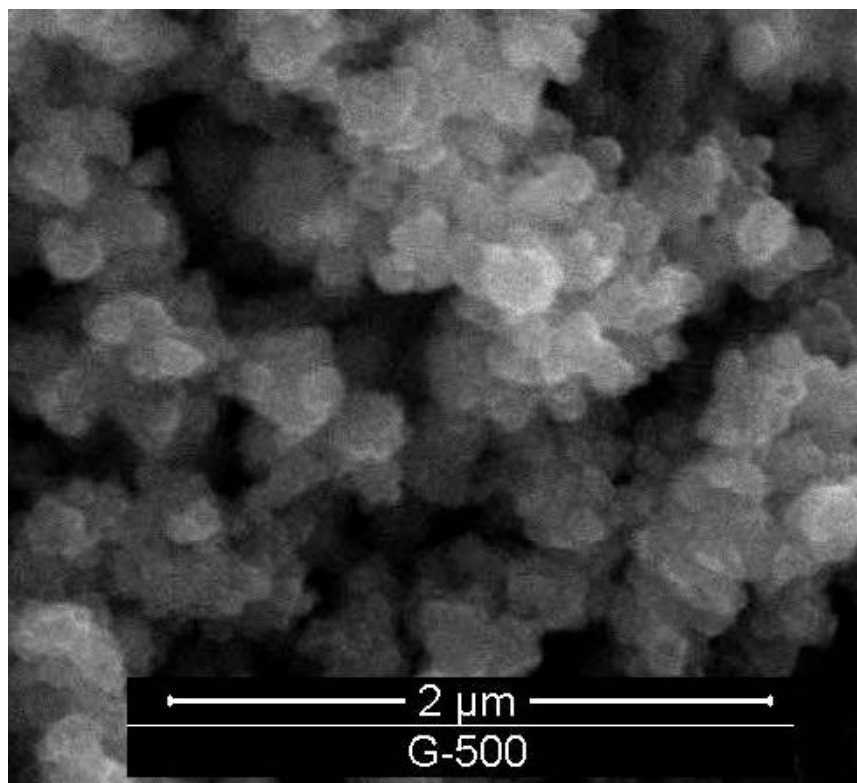


Fig. 5.3.12. Micrografie a probei G500.

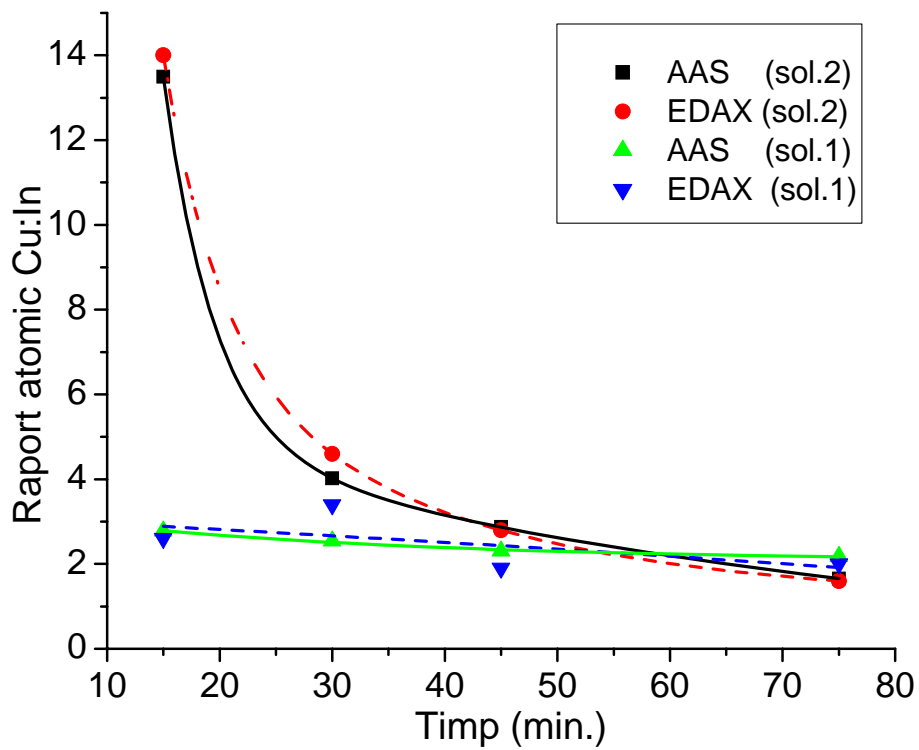


Fig. 5.3.13. Reprezentarea grafică a raportului Cu:In determinat prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS) și EDAX.

În figura 5.3.14 sunt prezentate spectrele XRD pentru pulberile obținute după diverși timpi de reacție din soluția 1 de precursori iar în figura 5.3.15 - spectrele XRD pentru pulberile obținute din soluția 2.

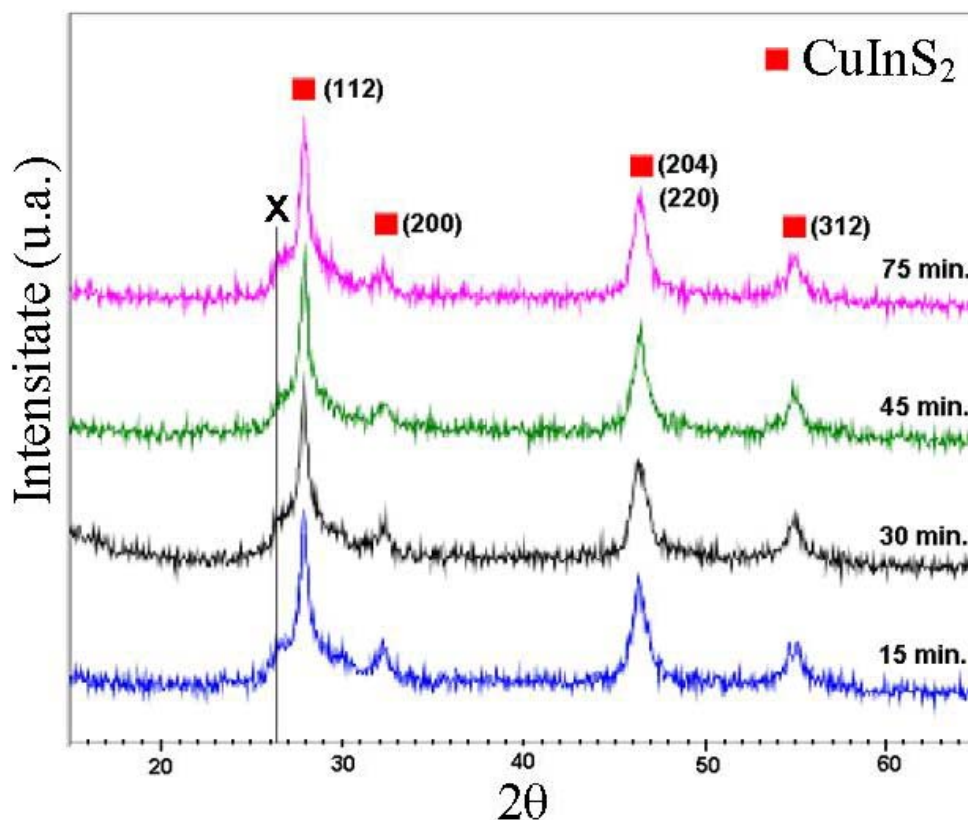


Fig. 5.3.14 Spectrele XRD ale probelor extrase după 15; 30; 45; 75 minute de la atingerea temperaturii de lucru, folosind soluția nr. 1

În cazul folosirii soluției 1, compusul CuInS₂ este prezent ca fază majoritară în pulberea obținută. În jurul valorii $2\theta = 26,3^\circ$ în difractogramă apare un maxim (notat cu “X”) neidentificat. Acest maxim este des întâlnit în literatură și este atribuit unei alte faze cristaline în sistemul Cu_xIn_yS_z. Maximul apare cu predilecție în cazul depunerii compusului CuInS₂ în filme subțiri prin tehnica SP din soluții bogate în indiu sau la temperaturi scăzute ale suportului (sub 320°C) [173,242], dar și în cazurile pulberilor obținute în etilenglicol la temperatura de 195°C [247].

În cazul folosirii soluției 1, nu se observă o modificare semnificativă a aspectului spectrelor XRD pentru pulberile obținute la diverși timpi de reacție. Acest fapt se datorează formării compusului ternar încă din primele minute după atingerea temperaturii de regim sau chiar înainte de atingerea acesteia.

Un alt considerent important pentru care nu se observă o diferență între aceste spectre este și difuzia dificilă a fazei lichide prin granulele nanoporoase având diametre de ordinul micronilor, care împiedică reacția intermediarilor puțin solubili formați în prima fază și poziționați distinct, într-un mod neomogen, din punct de vedere spațial.

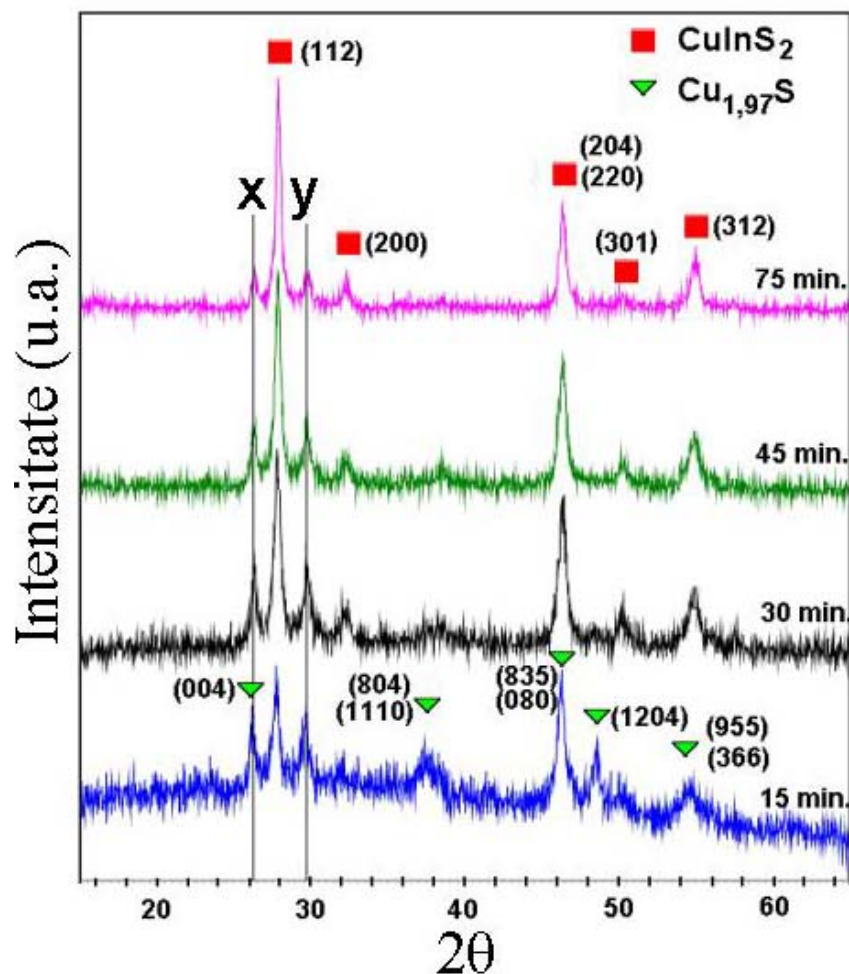


Fig. 5.3.15. Spectrele XRD ale probelor extrase după 15; 30; 45; 75 minute de la atingerea temperaturii de lucru, folosind soluția 2 de precursori.

În cazul folosirii soluției numărul 2 de precursori, spectrele XRD (figura 5.3.15) indică faptul că la timpi reduși de reacție (15 minute) are loc formarea binarului $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$, care se descompune în timp cu formarea fazei cristaline CuInS_2 . După 75 minute de reacție, prezența binarului de cupru nu mai poate fi pusă în evidență în spectrul XRD prin maximele caracteristice. Și în acest caz, alături de ternarul CuInS_2 , are loc formarea a cel puțin unei alte faze cristaline pusă în evidență prin maximele (X și Y), de la unghiurile $2\theta=26,3$ respectiv $29,8^\circ$, a căror intensitate se diminuează cu creșterea timpului de reacție.

Conform unor date din literatură, aceste două maxime se pot datora unei faze polimorfe metastabile cu cristalizare în sistemul hexagonal (tip würtzit) a compusului ternar CuInS_2 [248-250]. Foarte recent (mai 2009), Nose și colaboratorii [251] au demonstrat că tăria legăturii între ligand și metal precum și considerente sterice ale acestuia influențează tipul cristalizării CuInS_2 (würtzit sau calcopirită). Folosirea unor alchil-amine ca surfactant facilitează obținerea cristalizării compusului ternar în sistem hexagonal.

Cele mai intense două linii ale acestei faze se găsesc la unghiuri $2\theta = 29,86$ (101), $26,36$ (100). Celelalte linii ale posibilei faze hexagonale nu pot fi practic observate pentru producția noastră, multe dintre ele suprapunându-se peste cele ale calcopirităi.

Aciditatea mai scăzută în cazul folosirii soluției 2 de precursori mărește stabilitatea chimică a sulfurilor formate. Această aciditate a soluției are o influență mai mare asupra

sulfurilor de indiu decât asupra celor de cupru, datorită caracterului ionic mai pronunțat al legăturii chimice existente în primii. De asemenea, viteza de descompunere a complexonului în soluții apoase scade odată cu creșterea pH-ului. Există posibilitatea ca și în glicerină creșterea bazicității să aibă un același efect.

Odată cu mărirea timpului de reacție, are loc concomitent dizolvarea binarului de cupru și descompunerea complexului de indiu cu formarea de nanoparticule ale CuInS_2 . Producții de descompunere a ligandului EDTA, fiind la rândul-le liganzi, măresc solubilitatea sulfurilor față de cazul folosirii solventului pur, accelerând formarea compusului ternar.

După efectuarea tratamentului termic în mediu inert la 500°C , în cazul pulberii obținute din soluția 1 (C500) se observă din spectrul XRD (figura 5.3.16) o creștere semnificativă a cristalinității CuInS_2 , și o diminuare a intensității maximumului de la unghiul $2\theta = 26,5^\circ$. Pentru proba G500 nu se observă, însă, o modificare sensibilă a aspectului XRD.

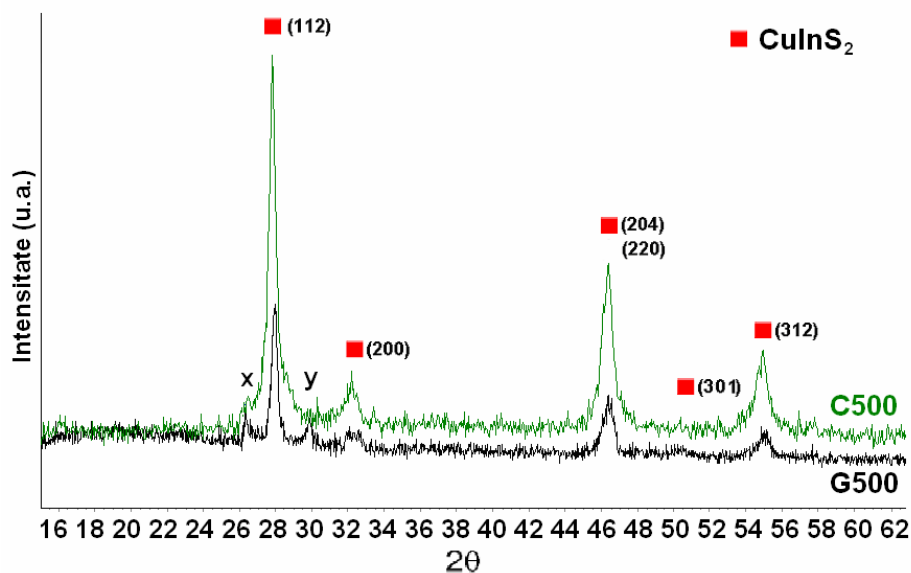


Fig. 5.3.16. Spectre XRD pentru probele C500 și G500.

Estimarea valorii benzii interzise s-a făcut cu ajutorul spectrelor de reflexie difuză. Pentru obținerea acestora s-a folosit un spectrometru UV-VIZ-NIR cu dublu fascicol și dublu monocromator tip Lambda 950, dotat cu sferă integratoare de 150 mm. Probele s-au diluat până la obținerea unei concentrații masice de 3% în KBr de înaltă puritate. În fascicolul de referință s-a folosit KBr pură.

Datorită coeficientului de absorbție în vizibil foarte mare a semiconductorilor investigați (circa 10^5 cm^{-1}), în cazul folosirii pulberilor, o concentrație masică de 1% a absorbantului în mediul puternic dispersiv și neabsorbant în domeniul investigat (KBr) asigură pe deplin condiția ca valoarea transmisiei difuze prin pastilă să fie neglijabilă [252] la o grosime a acesteia de circa 2 mm. Prin diluarea probei în KBr, se diminuează unele distorsiuni ale spectrului care provin din reflexii pe suprafața tip “oglină” ale probei [253,254]. Acest tip de reflexie crește în intensitate cu creșterea presiunii de pastilare. Pentru diminuarea ei cu formarea unei suprafețe texturate în timpul presării, între cilindrul de presare și pulbere se poate interpune o folie de hârtie abrazivă [254].

Considerând că la grosimea de 2 mm proba are caracteristicile optice necesare pentru a fi considerată infinit de grosă, natura suportului probei și grosimea (suplimentară) acesteia nu mai au practic importanță, neinfluențând valoarea reflectanței R . În acest caz, ecuația Kubelka-Munk (K-M) este [223] :

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

unde: $F(R_{\infty})$ este funcția Kubelka-Munk,
 $R_{\infty} = R_{\text{probă}}/R_{\text{referință}}$,
 K - coeficientul absorbție (cm^{-1}),
 S - coeficientul de împrăștiere a radiației (cm^{-1}).

La o lungime de undă dată a radiației, coeficientul total de absorbție K este:

$$K = k + k_{(i)}$$

unde : k – coeficientul de absorbție al mediului de diluție (cm^{-1})
 k_i – coeficientul de absorbție al absorbantului (cm^{-1})

Coeficientul k este nesemnificativ, iar k_i este proporțional cu coeficientul molar de absorbție al absorbantului $\varepsilon_i(\lambda)$ ($\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) și cu concentrația molară a acestuia C_i (mol cm^{-3}) [255]:

$$k_i = 2 \ln(10) \varepsilon_i(\lambda) C_i$$

Pentru trasarea spectrelor de reflectanță s-a încercat menținerea cât mai constantă a unor parametri ca: timpul de omogenizare prin măcinare, presiunea de pastilare, dimensiunile pastilei și umiditatea KBr pentru păstrarea cât mai constantă a coeficientului de împrăștiere “S” a radiației [256]. Este știut faptul că valoarea benzii interzise determinate prin această metodă poate varia puțin și în funcție de gradul de măcinare al absorbantului [257].

Deoarece toți absorbânții investigați în această lucrare sunt semiconductori cu bandă interzisă directă, valoarea benzii interzise a fost calculată în cazul pulberilor folosind relația [223]:

$$\alpha h \nu = C_1 (h \nu - E_g)^{1/2}$$

unde: C_1 – constantă de proporționalitate,
 α – coeficientul de absorbție al materialului absorbant (cm^{-1}),
 $h\nu$ – energia radiației incidente (eV),
 E_g – lățimea benzii interzise exprimată (eV).

În cazul în care materialul reflectă lumina perfect difuziv, coeficientul K devine egal cu 2α [223]. În acest caz, considerând coeficientul de împrăștiere S constant pe tot intervalul de lungimi de undă abordate, se obține relația:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2 (h\nu - E_g)$$

Reprezentând $[F(R_{\infty})hv]^2$ ca funcție de hv , mărimea benzii interzise E_g se poate afla prin anularea termenului din stânga.

Din punct de vedere grafic, valoarea E_g , exprimată în eV, o reprezintă intersecția extrapolării porțiunii drepte a dependenței mai sus menționate cu abscisa [223].

Comparativ, pulbera de CuInS_2 (1%) în KBr s-a presat timp de circa 10 minute la o presiune de $7-8 \text{ t/cm}^2$ sub vacuum, într-o matriță de construcție proprie, pentru obținerea unor ferestre semitransparente în vizibil. Cu ajutorul acestora s-au realizat spectre în transmisie pe pulberile A-D. În fascicolul de referință s-a plasat o fereastră goală de KBr de o aceeași grosime. Spectrele de transmisie pe probele A-D sunt date în figura 5.3.17.

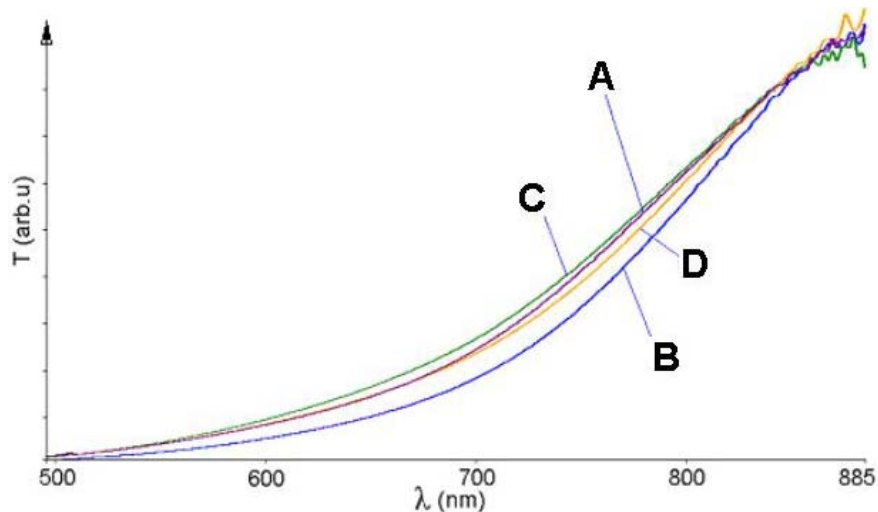


Fig. 5.3.17. Spectrele UV-VIZ în transmisie pe probele A-D.

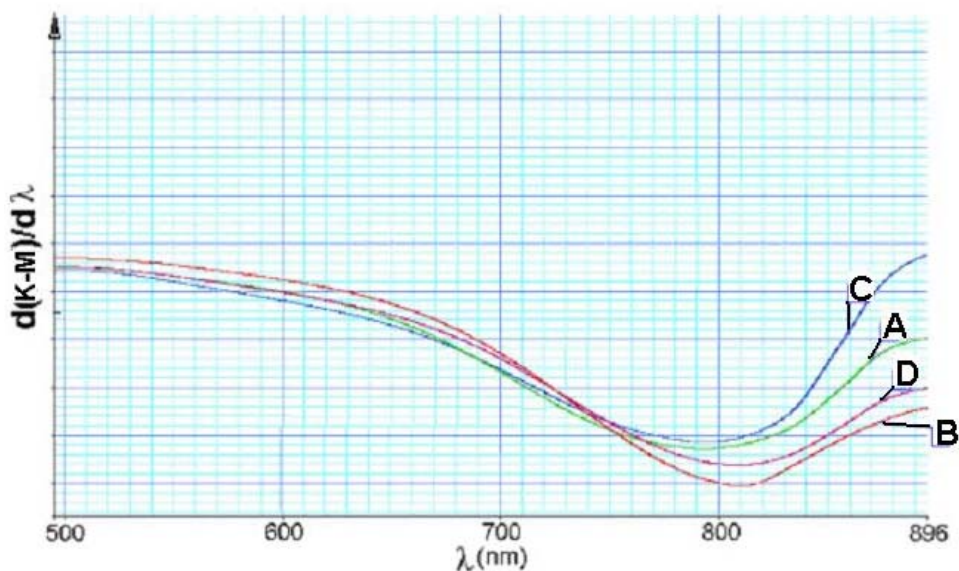


Fig. 5.3.18. Reprezentarea derivatei de ordinul întâi a funcției K-M cu lungimea de undă pentru probele A-D.

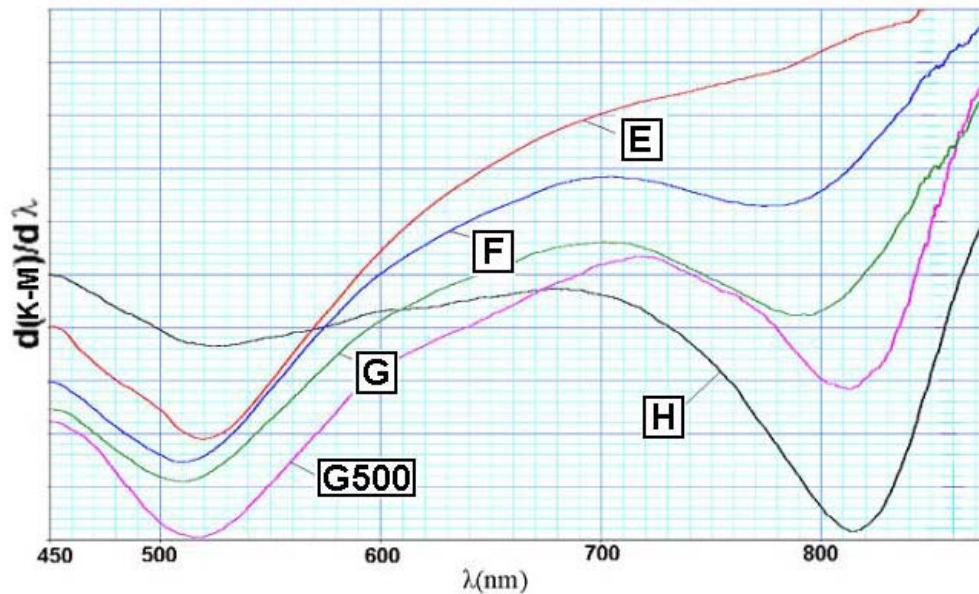


Fig. 5.3.19. Reprezentarea variației derivatei de ordinul întâi a funcției K-M cu lungimea de undă pentru probele E-H și G500.

În figurile 5.3.18 și 5.3.19 sunt prezentate variațiile derivatelor de ordinul întâi ale valorii funcției K-M cu lungimea de undă. Acestea pot fi uneori folosite pentru estimarea valorii E_g a semiconductorului. În toate cazurile valoarea E_g se află undeva la dreapta minimelor din curbele derivatelor [223].

Din derivata funcției K-M în raport cu lungimea de undă se poate ușor observa că, pentru cazul folosirii soluției 1 de precursori (figura 5.3.18), compoziția semiconductorului nu se modifică prea mult în timp, în spectrele derivatei neexistând decât un minim la lungimea de undă de circa 810 nm (1,53 eV). La aceeași concluzie s-a ajuns și în urma analizei elementare.

În cazul folosirii soluției 2 de precursori în figura 5.3.19 se observă alături de minimele din domeniul 750 – 820 nm, și minime în domeniul 500-530 nm care se datorează unei alte faze cristaline care apare alături de faza calcopiritică.

Concentrația acesteia se micșorează în timp crescând în același timp concentrația CuInS_2 , fapt susținut și de spectrele XRD dar și de analiza chimică cantitativă prezentată anterior.

După tratamentul termic în atmosferă inertă a probei G, se poate observa apariția mai proeminentă a minimului corespunzător CuInS_2 și o deplasare a minimului cu circa 30 nm spre dreapta pe axa lungimilor de undă, datorită procesului de recrystalizare, cu diminuarea numărului de defecte în rețea și îmbunătățirea stoechiometriei.

Folosind acest spectru se poate trage deci concluzia că această fază cristalină nu este una organică sau aparținând vreunui complex al metalelor cu un ligand organic. La temperatura de tratament, acest complex s-ar descompune, maximele corespunzătoare în spectrele XRD dispărând.

Determinarea valorii benzii interzise pentru proba D^* , este prezentată în figura 5.3.20. Determinarea benzii interzise pentru pulberile obținute din soluția 2 sunt prezentate în figura 5.3.21.

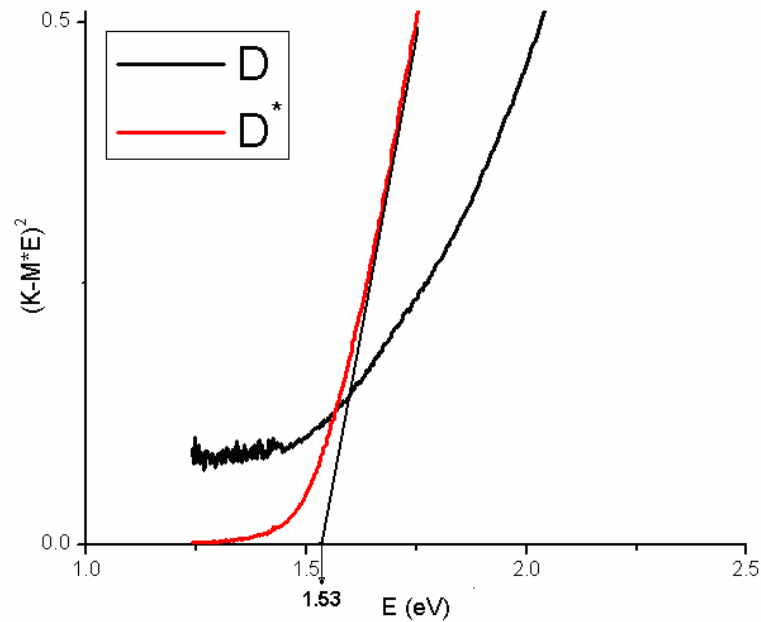


Fig. 5.3.20. Reprezentarea dependenței $[(K-M) \cdot E]^2 = f(E)$ pentru probele D și D*.

Datorită absorbției celorlalte specii cristaline existente în sistem în proximitatea lungimii de undă la care începe să absoarbă și compusul CuInS_2 , nu se poate determina cu exactitate valoarea benzii interzise pentru probele A-D. După spălarea cu soluție cianurică a compușilor bogați în cupru, regiunea liniară a dependenței mai sus amintite este mai evidentă, iar valoarea benzii interzise a semiconductorului obținut se găsește a fi aproximativ 1,53 eV [258].

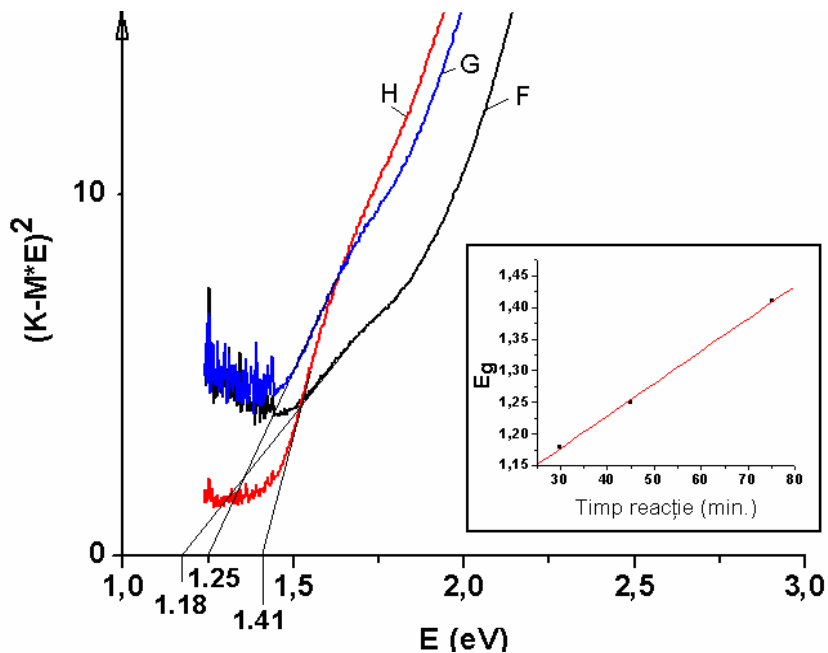


Fig. 5.3.21. Reprezentarea dependenței $[(K-M) \cdot E]^2 = f(E)$ pentru probele G, F și H.

După cum se observă în figura 5.3.21, lărgimea benzii interzise a semiconductorului obținut la diverși timpi de reacție se modifică. Acest efect nu se poate datora creșterii dimensiunii medii a particulelor în timp, deoarece efectul deplasării E_g ar trebui să fie invers. Deplasarea valorii E_g se poate însă datora fazei cristaline secundare (posibil CIS-würtzit) pusă în evidență în spectrele XRD.

Concluzii

Compusul CuInS_2 poate fi obținut la presiune ambiantă folosind ca mediu de reacție și ca surfactant deopotrivă n-dodecilamina.

Dimensiunea particulelor coloidale astfel obținute este mai redusă de 20 nm.

Particulele coloidale proaspăt preparate se absorb ușor într-un strat de TiO_2 , Degussa P25, sinterizat.

Prin destabilizarea cu CH_3COOH a coloidului se pot separa nanoparticulele fără dizolvarea acestora.

Atât particulele funcționalizate cu dodecilamină, cât și cele destabilizate, datorită suprafeței specifice foarte mari, sunt sensibile la oxidare în mediu ambiant. Din acest motiv, la manipularea coloidului obținut se impune folosirea mediului inert.

Semiconductorul CuInS_2 se poate obține la presiune ambiantă folosind ca solvent glicerina anhidră și drept complexant - derivați ai anionului etilendiaminotetraacetat.

Morfologia și compoziția particulelor de CuInS_2 obținute depinde de complexantul folosit.

În mediu acid cu conținut de ioni clorură în concentrație mare și în absența ionilor de sodiu se obțin suprastructuri sferice de tip cu miez și înveliș (core-shell).

S-a dovedit că aceste suprastructuri sunt eterogene din punct de vedere compozițional, miezul fiind mai bogat în cupru decât coaja.

Tratamentul termic la 500°C în atmosferă inertă nu modifică morfologia acestor suprastructuri, însă duce la dispariția aproape completă a unei faze cristaline neidentificate care apare alături de cea a CuInS_2 tip calcopirită.

În mediu mai bazic, la concentrație redusă de ioni clorură și în prezența ionilor de sodiu, se obțin nanoparticule având dimensiuni cuprinse între circa 40 și 200 nm.

Alături de faza cristalină a CuInS_2 , la timpi de reacție mici coexistă binari de cupru de tip Cu_{2-x}S . La timpi mai mari de reacție această fază cristalină dispăre, rămânând totuși o altă fază cristalină care poate fi o formă polimorfă metastabilă, cristalizată în sistem hexagonal (rețea tip würtzit), a CuInS_2 .

Această fază secundară nu dispăre în urma tratamentului termic a pulberii în mediu inert la 500°C .

Prezența celor două faze cristaline a fost pusă în evidență și din derivatele spectrelor de reflexie difuză UV-VIZ ale produșilor de reacție.

Valoarea benzii interzise pentru semiconductorul obținut în mediu mai bazic crește cu creșterea timpului de reacție de la circa 1,18 la 1,41 eV, datorită creșterii purității compusului ternar.

Valoarea benzii interzise pentru suprastructurile sferice obținute în soluția acidă nu poate fi clar determinată înainte de spălare cu soluție apoasă de KCN. După spălare, valoarea benzii interzise a semiconductorului astfel obținut este de circa 1,53 eV.

CAPITOLUL 6

DEPUNEREA STRATURILOR SEMICONDUCTOARE ȘI CONSTRUCȚIA CELULELOR SOLARE PRIN METODA PIROLIZEI PRIN PULVERIZARE (SP)

După cum s-a amintit în capitolul 2, metoda pirolizei prin pulverizare (SP) este des utilizată pentru depunerea filmelor subțiri semiconductoare și pentru construcția celulelor solare cu randament mediu. Stratul oxidic se poate depune ușor prin această metodă puțin costisitoare, însă, la depunerea straturilor semiconductoare calcogenice în mediu ambiant, un impediment major îl reprezintă inerentele procese oxidative care conduc la impurificarea cu oxigen a filmelor. De aceea, în acest caz, temperatura substratului este relativ redusă, aceasta determinând o calitate mai slabă a absorbantului calcogenic depus și, prin urmare, randamente mai scăzute ale celulelor solare obținute.

6.1 Depunerea straturilor dense de ZnO prin tehnica pirolizei prin pulverizare

Pentru depunerea de straturi subțiri semiconductoare de ZnO transparente în vizibil s-a ales metoda SP. La realizarea celulelor solare prin SP, straturile-fereastră de ZnO trebuie depuse pe suporturi transparente (de obicei sticlă) acoperite cu un strat oxidic conductor transparent (TCO) care reprezintă unul dintre contactele electrice ale dispozitivului fotovoltaic. Deoarece suporturile de sticlă acoperite cu TCO sunt destul de scumpe, în studiul nostru preliminar de depunere a ZnO prin SP pentru evaluarea caracteristicilor fizice ale straturilor semiconductoare obținute în diverse regimuri de depunere s-au folosit drept substrat lamele de sticlă pentru microscop cu grosimea de 1 mm. După determinarea condițiilor optime de depunere, s-a realizat și depunerea pe sticlă acoperită cu TCO. Teoria reacțiilor și proceselor ce intervin în timpul pirolizei este prezentată în capitolul 2.

Pregătirea suporturilor

Suporturile de sticlă tăiate la dimensiuni de 2,5 X 2 cm, s-au spălat prin ultrasonare în etanol 96%, circa 30 minute, apoi s-au uscat în aer la temperatură ambiantă.

După uscare, se plasează pe suportul încălzitor care se aduce lent la temperatura de lucru. S-au așteptat aproximativ 30 de minute pentru stabilizarea regimului termic.

Pregătirea soluțiilor de precursori

Pentru depunerea straturilor oxidice s-au ales ca precursori ai metalului $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ și $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$.

S-au preparat soluții de precursori pentru piroliză având concentrația metalului de aproximativ 0,1 M, după cum urmează:

Soluția 1

1,487g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, se dizolvă în apă bidistilată și se aduce la balon cotate de 50 mL.

Soluția 2

1,487g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, se dizolvă în 25 mL apă bidistilată și restul etanol până la un volum total de 50 mL.

Soluția 3

1,100 g $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, se dizolvă în apă bidistilată și se aduce la balon cotate de 50 mL.

Soluția 4

1,100 g $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, se dizolvă în 25 mL H_2O . Se mai prepară o soluție formată din 10 mL apă bidistilată și 10 mL etanol absolut. Cele două soluții se amestecă și se aduc cantitativ la balon cotate de 50 mL cu apă bidistilată.

Soluția finală obținută este foarte ușor opalescentă. După păstrare 24 ore la temperatura camerei, în soluție apar flocoane afânate, soluția devenind mai opacă. Pentru pulverizare se folosește soluția proaspăt preparată.

Soluția 5

1,100 g $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, se dizolvă în apă bidistilată și se aduce la balon cotate de 50 mL. Soluția 5 este identică cu soluția 3 însă este pulverizată în alt interval de temperatură.

Soluția 6

1,100 g $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, se dizolvă în 25 mL H_2O . Se face un amestec de 10 mL apă bidistilată și 5 mL etanol absolut. Cele două soluții se amestecă într-un balon cotate de 50 mL care se aduce la semn cu apă bidistilată. Soluția finală 6 este transparentă și limpede.

Funcționarea instalației de SP și tehnica de lucru

Instalația de SP constă dintr-un pulverizator de sticlă având un rezervor cu capacitatea de 25 mL. Piroliza precursorilor se face pe suprafața fierbinte a suportului de sticlă. Acesta este plasat pe o placă de aluminiu cu grosimea de 3 mm, care la rândul său este așezat pe un reșou electric a cărui temperatură poate fi controlată din alimentare, cu ajutorul unui autotransformator. Placa de aluminiu are rolul uniformizării temperaturii și creării unui transfer termic foarte bun între suport și rezistențele încălzitoare.

Placa de aluminiu este prevăzută în secțiune cu un orificiu cu diametrul de 2 mm și cu o lungime de circa 40 mm, în interiorul căruia este dispusă o termocuplă izolată cu fibră de sticlă. Temperatura este măsurată tot timpul procesului. Tot ansamblul încălzitor, inclusiv planul suporturilor, face un unghi de aproximativ 60 grade cu planul orizontal.

Ansamblul este amplasat într-o nișă care se pornește la începerea pulverizării.

Drept gaz purtător pentru pulverizarea lichidului se folosește azotul (4.6 Linde Gaz România), având presiunea de 1 bar.

Depunerea de straturi oxidice pe suporturi de sticlă folosind soluțiile 1 și 2 se realizează în intervalul de temperatură 350–400°C, după cum este descris în continuare.

La temperatura de 405°C se începe pulverizarea, care are loc continuu până când temperatura suportului de aluminiu scade la minim 350°C. În tot acest timp pulverizatorul se ține la distanța de 35-40 cm de suport, astfel încât jetul de picături să cadă aproximativ perpendicular pe suprafața suportului de sticlă.

S-a observat că după aproximativ 14 secunde de pulverizare continuă, în condițiile de lucru, temperatura suportului scade până în apropiere de 350°C. După 14 secunde pulverizarea se oprește și se așteaptă până când temperatura depășește cu maxim 5°C temperatura superioară de 400°C, moment în care se pornește din nou pulverizarea pentru încă aproximativ 14 secunde. Scăderea temperaturii se datorează destul de mult și aerului antrenat de funcționarea nișei.

După fiecare 28 secunde de pulverizare (în două cicluri continue a câte 14 secunde) se extrage de pe suportul încălzitor câte o probă care se pune pe un strat de vată minerală până la răcirea la temperatura camerei. Se procedează în mod identic și în cazul soluțiilor 5 și 6. Soluțiile 3 și 4 se pulverizează în exact același mod ca cel descris anterior, dar în intervalul de temperatură 300 – 250°C. Și în acest caz, la fel ca și în toate celelalte, s-au folosit cicluri de pulverizare de aproximativ 14 secunde, pentru aprecierea mai ușoară la final a diferențelor între aspectele straturilor depuse. Practic, s-a observat că, în acest caz, în timpul unui ciclu de pulverizare temperatura nu a scăzut niciodată sub 260°C. Probele obținute sunt numerotate conform tabelului 6.1.1.

După caracterizarea probelor prin SEM, EDAX, XRD și spectrometrie UV-VIZ, (folosindu-se tehnicile amintite în capitolul anterior, cu excepția difracției de raze X care a fost realizată cu ajutorul unui difractometru tip X'Pert Pro MPD, în configurația $\theta:\theta$, folosind linia $K\alpha$ a cuprului cu lungimea de undă, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), probele au fost supuse tratamentului termic în mediu oxidant (aer) timp de 6 ore la temperatura de 450°C. Rata de creșterea a temperaturii a fost de 8°C/min. După efectuarea tratamentului termic probele au fost supuse aceluiași analize.

Rezultate și discuții

Pentru determinarea caracteristicilor optice ale straturilor obținute, au fost efectuate măsurători spectrofotometrice în transmisie în domeniul de lungimi de undă 800 nm – 320 nm. În figura 6.1.1 sunt prezentate măsurătorile de transmisie pentru probele obținute din soluția 1 de precursori. În fascicolul de referință a fost plasată, în toate cazurile, o lamelă de sticlă identică ca grosime și compoziție, cu substraturile filmelor depuse.

Spectrele UV-VIZ pentru probele obținute folosind soluția 1 de precursori și dependența $A_{350,1nm} = f(t)$, sunt prezentate în figura 6.1.1.

Tabelul 6.1.1.

Nr. probei	Soluția folosită	Timp de pulverizare (s)	Temperatura suportului (°C)	Sare de zinc folosită	Solvent (% volum)
1	2	28	350-400	Zn(NO ₃) ₂	50% H ₂ O , 50% Etanol
2	2	56	350-400	Zn(NO ₃) ₂	50% H ₂ O , 50% Etanol
3	2	84	350-400	Zn(NO ₃) ₂	50% H ₂ O , 50% Etanol
4	2	112	350-400	Zn(NO ₃) ₂	50% H ₂ O , 50% Etanol
5	1	28	350-400	Zn(NO ₃) ₂	100% H ₂ O
6	1	56	350-400	Zn(NO ₃) ₂	100% H ₂ O
7	1	84	350-400	Zn(NO ₃) ₂	100% H ₂ O
8	1	112	350-400	Zn(NO ₃) ₂	100% H ₂ O
9	3	28	250-300	Zn(Ac) ₂	100% H ₂ O
10	3	56	250-300	Zn(Ac) ₂	100% H ₂ O
11	3	84	250-300	Zn(Ac) ₂	100% H ₂ O
12	3	112	250-300	Zn(Ac) ₂	100% H ₂ O
13	4	28	250-300	Zn(Ac) ₂	80% H ₂ O , 20% Etanol
14	4	56	250-300	Zn(Ac) ₂	80% H ₂ O , 20% Etanol
15	4	84	250-300	Zn(Ac) ₂	80% H ₂ O , 20% Etanol
16	4	112	250-300	Zn(Ac) ₂	80% H ₂ O , 20% Etanol
17	5	28	350-400	Zn(Ac) ₂	100% H ₂ O
18	5	56	350-400	Zn(Ac) ₂	100% H ₂ O
19	5	84	350-400	Zn(Ac) ₂	100% H ₂ O
20	5	112	350-400	Zn(Ac) ₂	100% H ₂ O
21	6	28	350-400	Zn(Ac) ₂	90% H ₂ O , 10% Etanol
22	6	56	350-400	Zn(Ac) ₂	90% H ₂ O , 10% Etanol
23	6	84	350-400	Zn(Ac) ₂	90% H ₂ O , 10% Etanol
24	6	112	350-400	Zn(Ac) ₂	90% H ₂ O , 10% Etanol

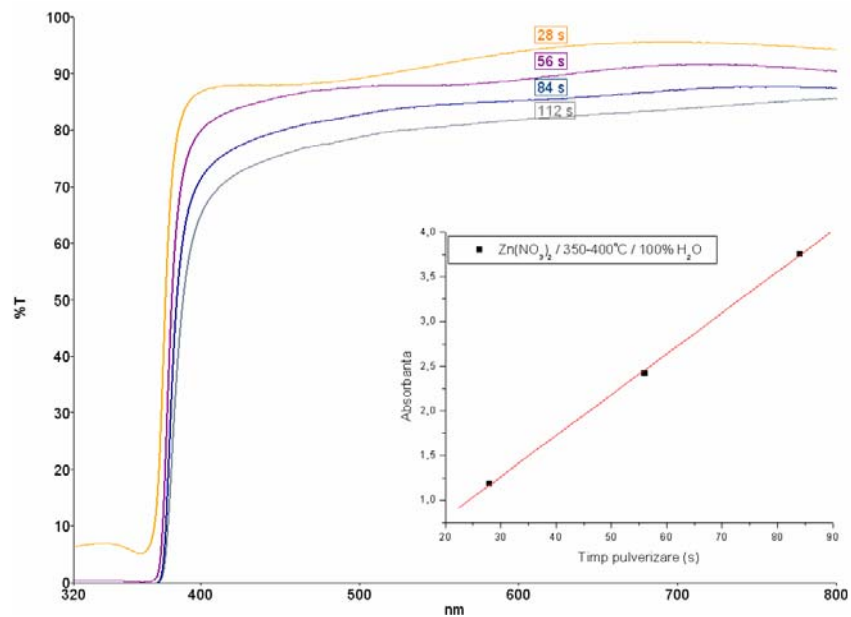


Fig. 6.1.1. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 1. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

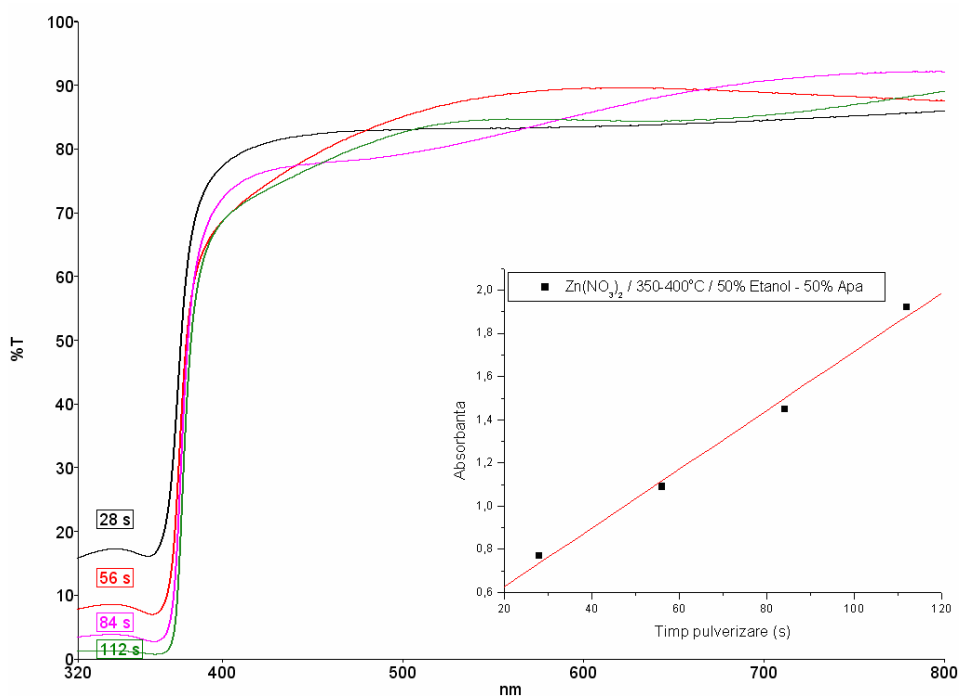


Fig. 6.1.2. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 2. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

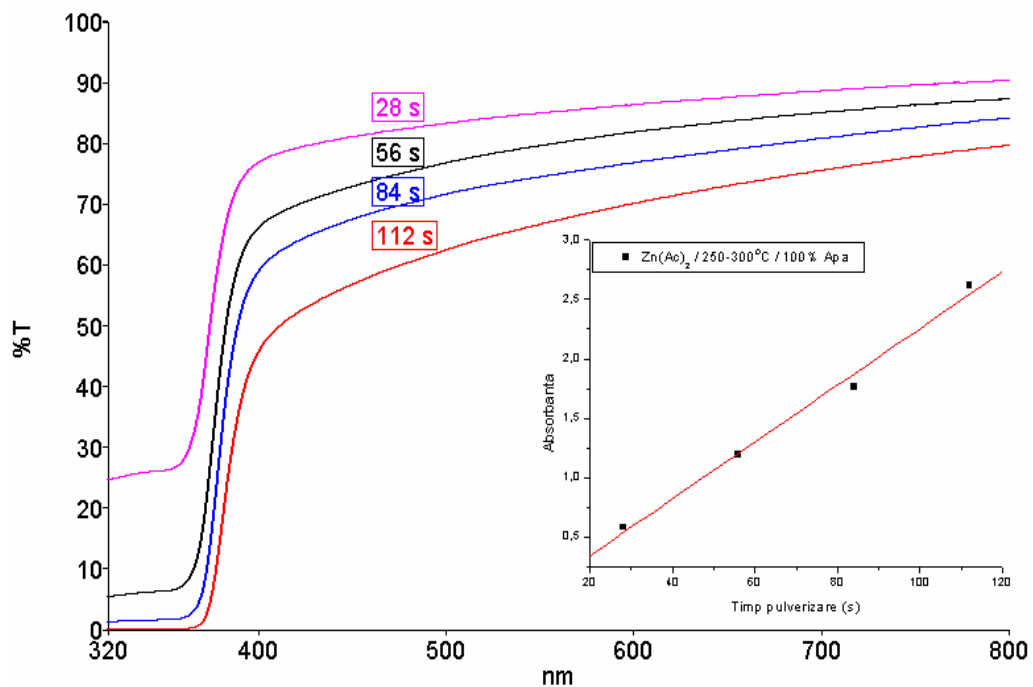


Fig. 6.1.3. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 3. În figura inserată este reprezentată dependența absorbției la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

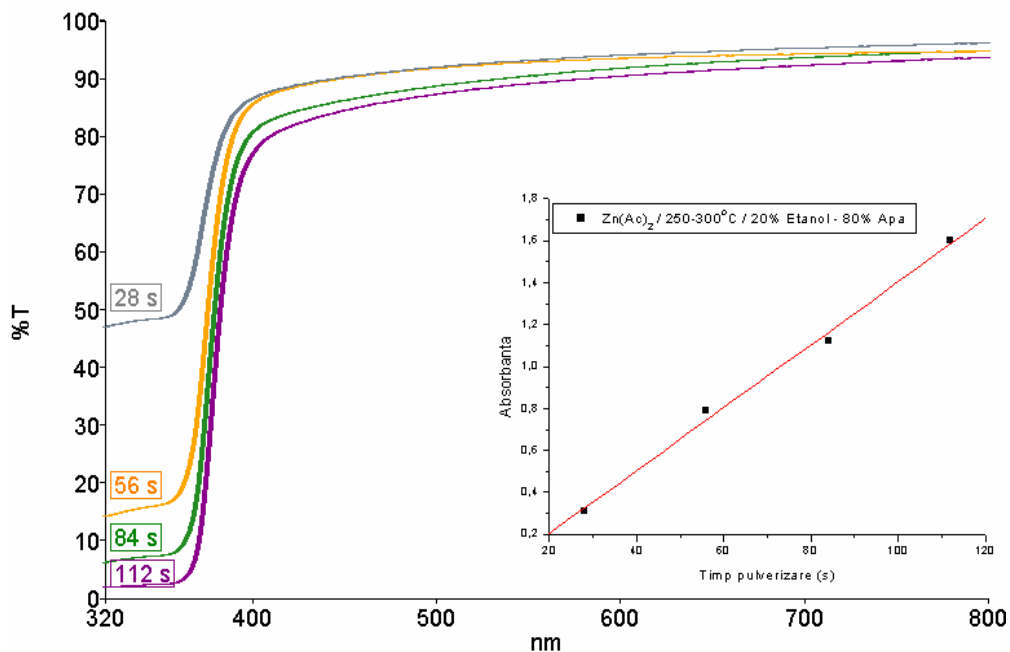


Fig. 6.1.4. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 4. În figura inserată este reprezentată dependența absorbției la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

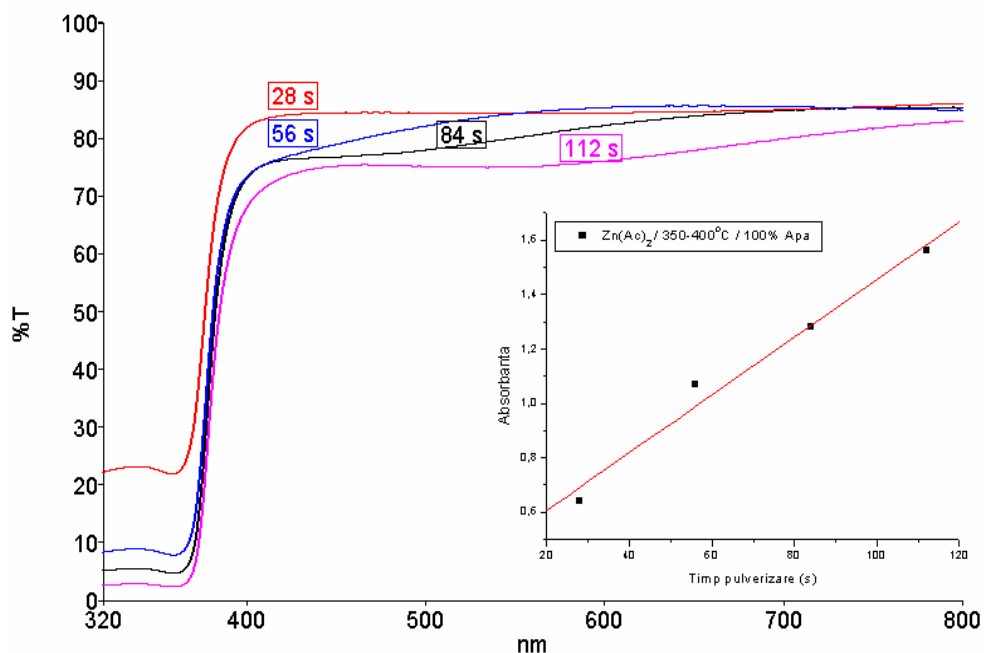


Fig. 6.1.5. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 5. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

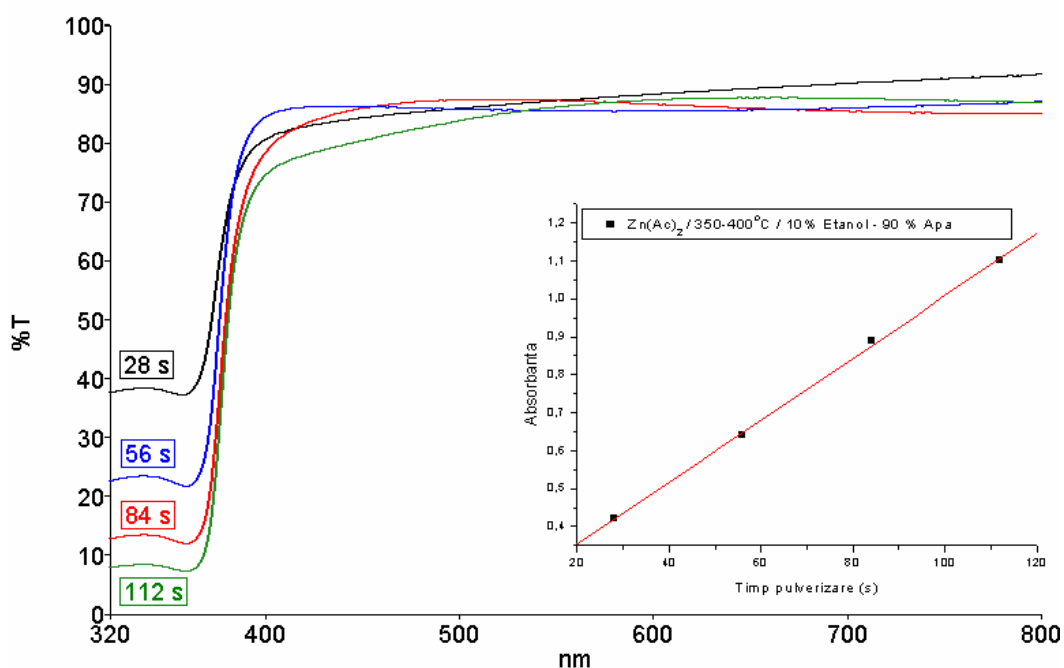


Fig. 6.1.6. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 6. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

Ca regulă generală, se poate observa din figurile 6.1.1 – 6.1.6 că, atât în cazul folosirii $Zn(NO_3)_2$, cât și în cazul folosirii $Zn(Ac)_2$, adaosul de etanol duce la o grupare mai pronunțată a valorilor transmitanței în domeniul de lungimi de undă 500 nm – 800 nm. De asemenea, valoarea medie a transmitanței în acest domeniu este în toate cazurile mai mare în cazul adaosului de etanol, considerând un același număr de secunde de pulverizare, decât în cazul folosirii unui solvent apos pur.

Acest comportament se atribuie modificării (micșorării) tensiunii superficiale a lichidului pulverizat, ceea ce duce la o micșorare a dimensiunii medii a picăturilor ce ating suprafața.

După cum se va vedea din studiile de microscopie electronică de baleiaj, scăderea transmitanței în domeniul amintit de lungimi de undă se poate atribui, în mare măsură, apariției unor neomogenități circulare de dimensiuni micrometrice ce conduc la împrăștierea prin difuzie a luminii.

Aceste neomogenități se datorează existenței unor picături de dimensiuni mari în lichidul pulverizat. Scăzând tensiunea superficială, valoarea medie a dimensiunii acestor picături va scădea, ceea ce va atrage după sine creșterea transparenței stratului la lungimi de undă de peste 500 nm. Pentru o micșorare sensibilă a dimensiunii medii a picăturilor, folosind același pulverizator, debitul de gaz purtător trebuie crescut.

Această creștere a debitului conduce la o răcire suplimentară a suportului încălzitor în timpul pulverizării, necesitând modificarea timpilor de pulverizare continuă pentru menținerea domeniului de temperatură stabilit. Practic, cea mai mare parte din căldura radiată de suport se pierde datorită încălzirii fluxului de gaz purtător și a aerului rece antrenat de acesta. Doar o mică parte se pierde datorită evaporării picăturilor de lichid pe suprafața fierbinte. Acesta este principalul neajuns al pulverizatoarelor cu gaz. Pulverizatoarele ultrasonice, deși mult mai scumpe, îmbină avantajele obținerii unor picături de dimensiuni foarte mici (dimensiuni care depind și în acest caz, așa cum s-a amintit în capitolul 2, de tensiunea superficială a lichidului și de densitatea lui, dar mai ales de frecvența de rezonanță a transductorului), cu avantajele date de folosirea unui debit foarte redus de gaz purtător, care nu va raci astfel într-o măsură semnificativă suprafața.

De asemenea, în cazul folosirii pulverizatoarelor cu gaz, datorită modificării înălțimii lichidului în rezervorul pulverizatorului, are loc și o ușoară modificare a debitului de lichid în timpul unui ciclu de pulverizare.

Aprecierea grosimii stratului depus se poate face în primă aproximație pe baza legii Lambert–Beer, corelând valoarea absorbției la energii ale radiației mai mari decât lărgimea benzii interzise a semiconductorului cu grosimea acestuia. În acest domeniu al energiilor, fracțiunea majoritară a radiației este absorbită în strat, restul fiind difuzată de neomogenitățile existente în acesta sau reflectată pe suprafață.

De asemenea, se poate de asemenea trasa o curbă de etalonare, putându-se aprecia în primă aproximație grosimea stratului depus din valoarea absorbției la energii mai mari decât banda interzisă a semiconductorului. Pentru aceasta este însă nevoie de cunoașterea coeficientului de absorbție al materialului la lungimea de undă la care se construiește curba de etalonare.

Pentru reprezentarea absorbției ca funcție de numărul de secunde de pulverizare s-a ales lungimea de undă de aproximativ 350 nm.

În cele mai multe cazuri se observă o variație liniară a absorbției ca funcție de timp, ceea ce se traduce printr-o creștere constantă în timp a grosimii stratului.

Abaterile de la liniaritate, prezente cel mai pregnant în cazul folosirii soluției de precursori numărul 5, pot fi puse pe seama erorilor experimentale, cum ar fi o ușoară modificare a distanței dintre pulverizator și substrat, a timpului sau unghiului sub care cade fascicolul de picături pe suport.

După cum se observă din spectrele de transmisie, în cazul folosirii acetatului ca precursor, odată cu mărirea temperaturii are loc o creștere a transparenței stratului în vizibil. Aceasta se atribuie micșorării timpului de viață a fazei lichide pe suport și diminuării dimensiunii cristalitelor, ceea ce duce la o împrăștiere mai puțin pronunțată a radiației.

Un alt fapt foarte evident este micșorarea puternică a vitezei de creștere a grosimii stratului la adaosul de volume relativ mici de etanol, indiferent de tipul de precursor folosit.

Dacă adaosul de etanol conduce, pe de-o parte, la scăderea tensiunii superficiale și la micșorarea dimensiunii medii a particulelor, pe de altă parte, o fracțiune mai mare dintre acestea vor fi antrenate de curenții de aer din nișă înainte să atingă suportul. Adaosul de 10% etanol în apă conduce la o scădere cu peste 30% a tensiunii superficiale a amestecului la 25°C, un adaos de 50% etanol având ca efect scăderea cu peste 60% a acesteia [261].

Fascicolul de picături are o geometrie conică cu baza în planul suportului și vârful în capilara pulverizatorului. Aria bazei acestui con de pulverizare poate, de asemenea, crește la scăderea tensiunii superficiale a lichidului, măbind pur și simplu volumul acestui con de pulverizare. Această mărire ar duce la scăderea concentrației de picături pe suprafața suportului în unitatea de timp și, deci, la micșorarea vitezei de creștere a grosimii stratului.

Alte cauze ale scăderii vitezei de creștere a grosimii stratului în timp ar putea fi umectarea diferită a suportului la schimbarea solventului, creșterea ratei de evaporare a solventului înainte ca picătura să atingă suprafața fierbinte, modificarea căldurii latente specifice de vaporizare a solventului etc.

În figurile 6.1.7-6.1.11 sunt prezentate imagini SEM de ansamblu pentru probele depuse folosind cele două tipuri de precursori.

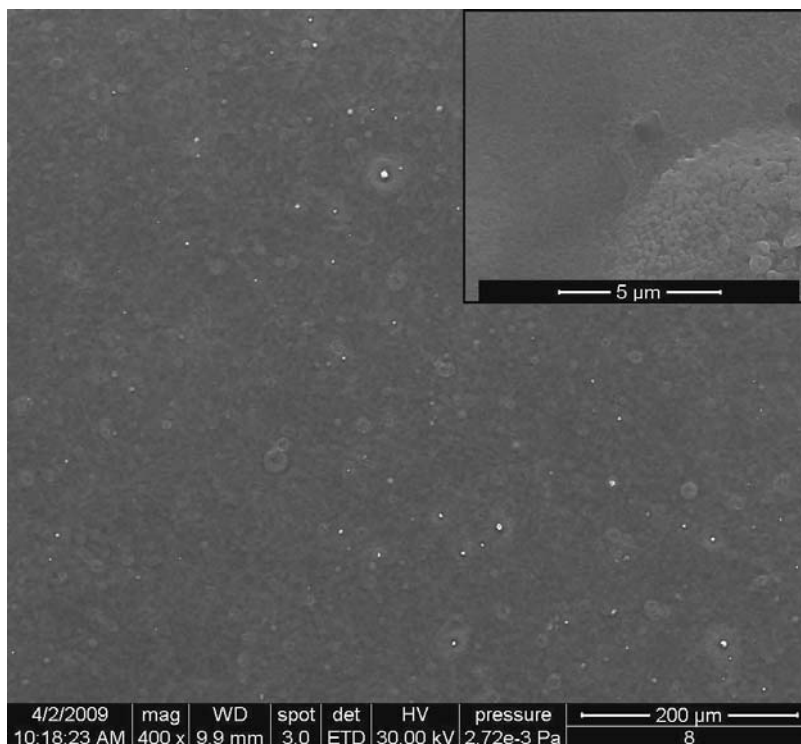


Fig. 6.1.7. Imagine SEM a probei numărul 8 la două mărimi.

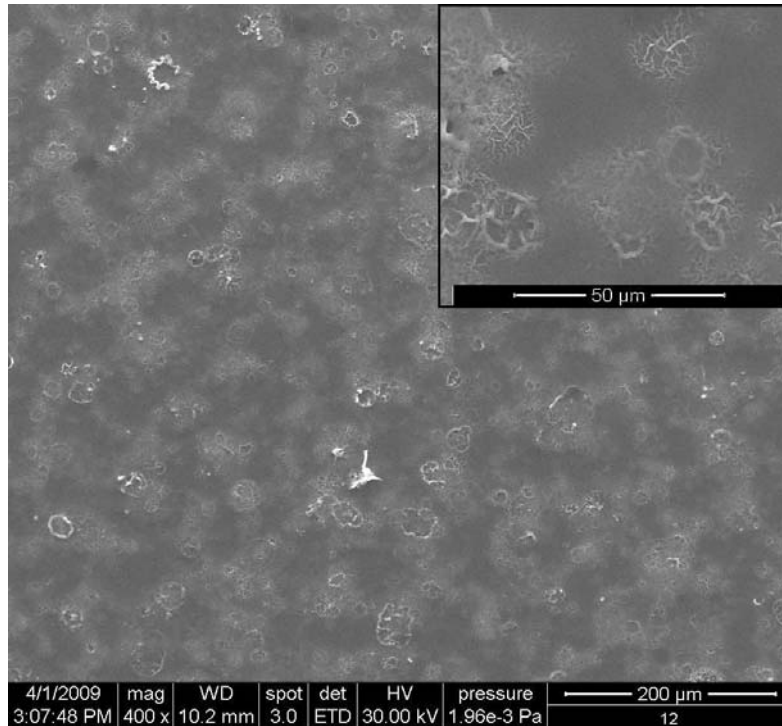


Fig. 6.1.8. Imagine SEM a probei numărul 12 la două măriti.

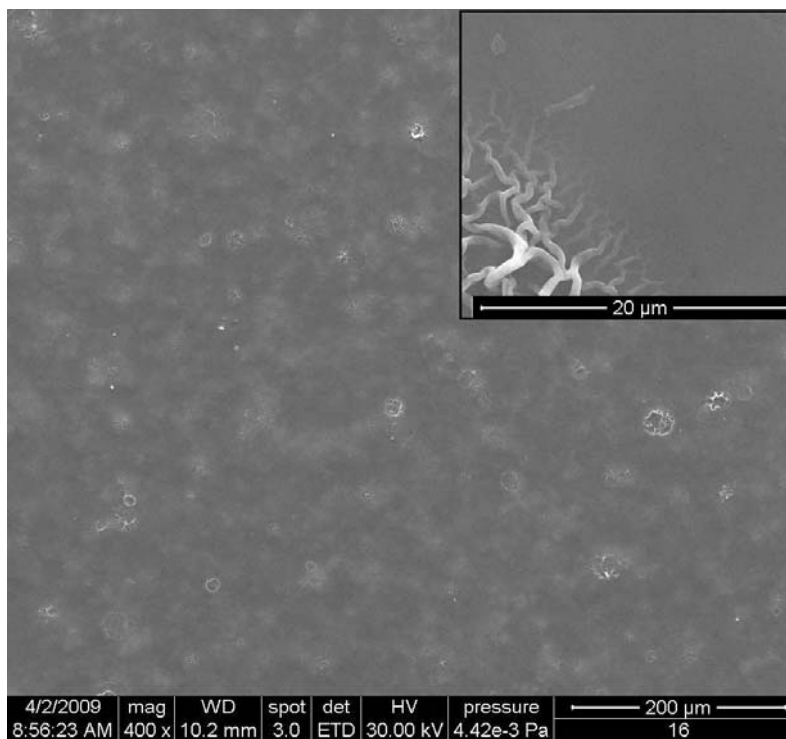


Fig. 6.1.9. Imagine SEM a probei numărul 16 la două măriti.

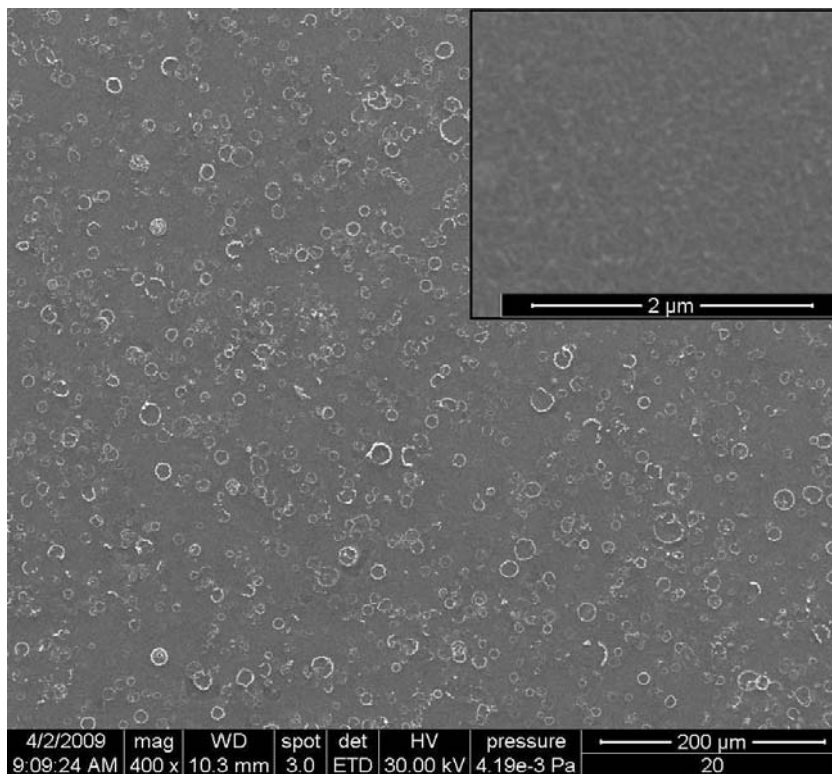


Fig. 6.1.10. Imagine SEM a probei numărul 20 la două măriti.

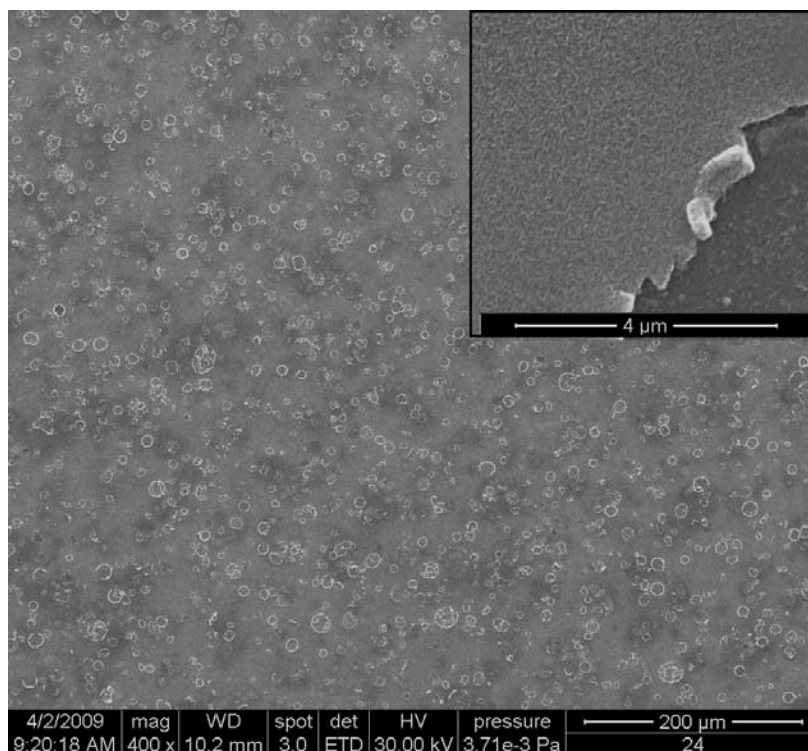


Fig. 6.1.11. Imagine SEM a probei numărul 24 la două măriti.

Imaginile SEM, după tratamentul termic la 450°C timp de 6 h nu pun în evidență deosebiri majore în cazul straturilor depuse la temperaturi de peste 350°C din ambele soluții de precursori.

În cazul straturilor depuse din $Zn(Ac)_2$, pentru proba 12 (figura 6.1.12) se observă o ușoară creștere a fracției de zone deschise la culoare care se asociază cu o dezvoltare pe verticală, deci cu o abatere mai pronunțată de la planeitate. Aceste pete sunt, ca mărime, de ordinul micronilor sau zecilor de microni și se consideră că lor li se datorează opacizarea stratului observată și în spectrul UV-VIZ.

De asemenea, în cazul probei 16 (figura 6.1.13), după efectuarea tratamentului termic se observă grăunți distincți având dimensiunea medie 30-40 nm care nu au putut fi puși în evidență în cazul peliculelor proaspăt depuse folosind aceeași putere de mărire a microscopului.

Astfel, se consideră că în cazul straturilor depuse la temperaturi joase, în timpul tratamentului termic are loc o recristalizare a stratului, spre deosebire de cazul straturilor depuse la temperaturi mai înalte. În acest caz, cristalizarea are loc într-o foarte bună măsură încă din timpul pulverizării, după cum o arată și spectrele XRD, tratamentul termic nemodificând semnificativ morfologia filmului semiconductor.

În cazul straturilor depuse la peste 350°C folosind ca precursor acetatul de zinc, cu și fără adaos de etanol, nu se observă după tratamentul termic deosebiri majore în ceea ce privește aspectul stratului.

La mărire de 60.000X, nu se mai pun în evidență grăunții observați la mărimi egale sau mai mici ca și în cazul straturilor proaspăt depuse (figura 6.1.14).

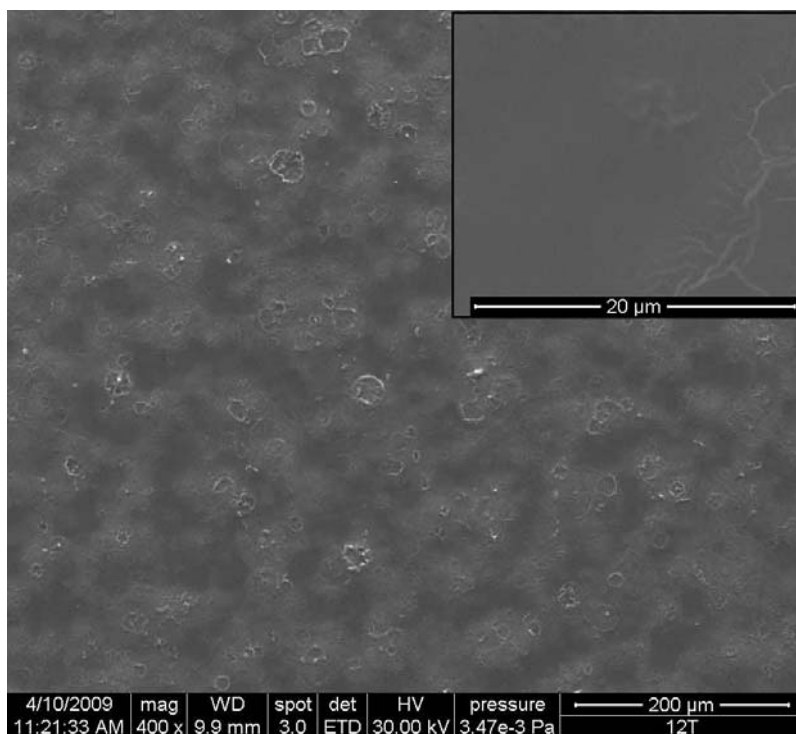


Fig. 6.1.12. Imagine SEM a probei numărul 12T (după efectuarea tratamentului termic) la două mărimi.

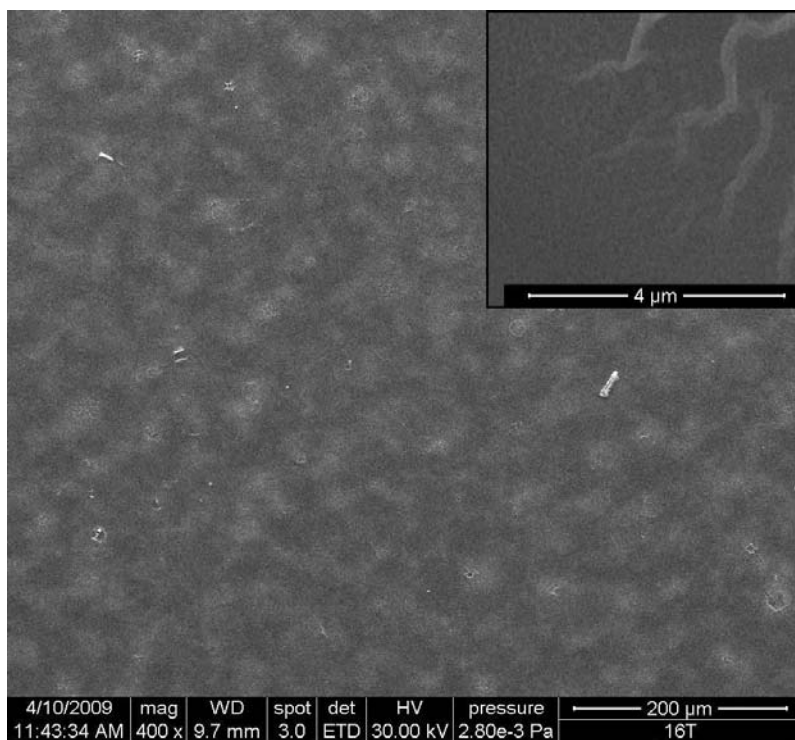


Fig. 6.1.13. Imagine SEM a probei numărul 16 T (după efectuarea tratamentului termic) la două mărimi.

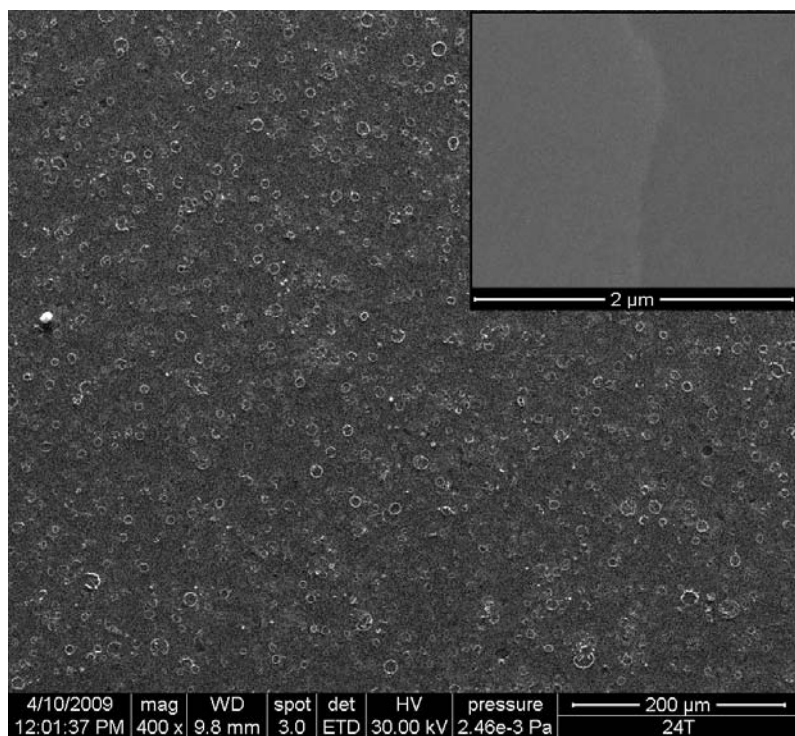


Fig. 6.1.14. Imagine SEM a probei numărul 24T (după efectuarea tratamentului termic) la două mărimi.

Trebuie amintit însă că rezoluția obținută în cazul acestei probe este ceva mai slabă decât în cazul filmului netratat termic, neputându-se determina cu certitudine dacă acești grăunți sunt cu totul absenți sau nu. Dacă totuși există, dimensiunea maximă a acestor grăunți este cu siguranță mai mică de 50 de nm.

Datele EDAX nu au pus în evidență prezența azotului ca element prezent în stratul semiconductor în cazul folosirii ca precursor a $Zn(NO_3)_2$, indiferent de compoziția solventului folosit, chiar și pentru straturile proaspăt depuse.

În varianta folosirii $Zn(Ac)_2$, nu s-a pus în evidență prezența carbonului nici în cazul depunerilor la temperaturi cuprinse între 250 și 300°C, ceea ce înseamnă că la temperaturi mai mari decât 250°C, acetatul de zinc se descompune complet cu formarea oxidului metalic.

Intensitatea relativă a maximelor corespunzătoare zincului în spectrul EDAX crește, cum este și firesc, odată cu creșterea timpului de pulverizare. Un exemplu semnificativ este dat în figura 6.1.15 pentru probele 9 și respectiv 12.

Studii EDAX s-au efectuat, de asemenea, pe zone restrânse din filmul oxidic obținut, pentru evidențierea eventualelor pori în stratul semiconductor. În cazul depunerii semiconductorului prin tehnica SP pe semiconductorul de tip p, acești pori pot permite scurtcircuitarea locală a joncțiunii prin pătrunderea materialului din care este constituit electrodul TCO până la joncțiune. Bineînțeles, aceasta ar avea ca efect scăderea dramatică a randamentului celulei solare datorită prin scăderii curentului de scurt-circuit.

În cazul depunerii stratului oxidic folosind ca precursor azotatul de zinc, pentru timpi de pulverizare scăzuți, se observă într-adevăr apariția de discontinuități în strat, indiferent de tipul de solvent folosit.

Astfel, pentru timpi de pulverizare de doar 28 s se observă formarea de grăunți distincți de formă sferică și cu diametrul de circa 250 nm. Acești grăunți pot fi ușor îndepărtați prin acțiuni mecanice asupra stratului. Între acești grăunți există spații în care prezența zincului nu a fost pusă în evidență (figura 6.1.16). La creșterea timpului de pulverizare, prin unirea acestor grăunți se formează un strat de semiconductor compact și mult mai rezistent.

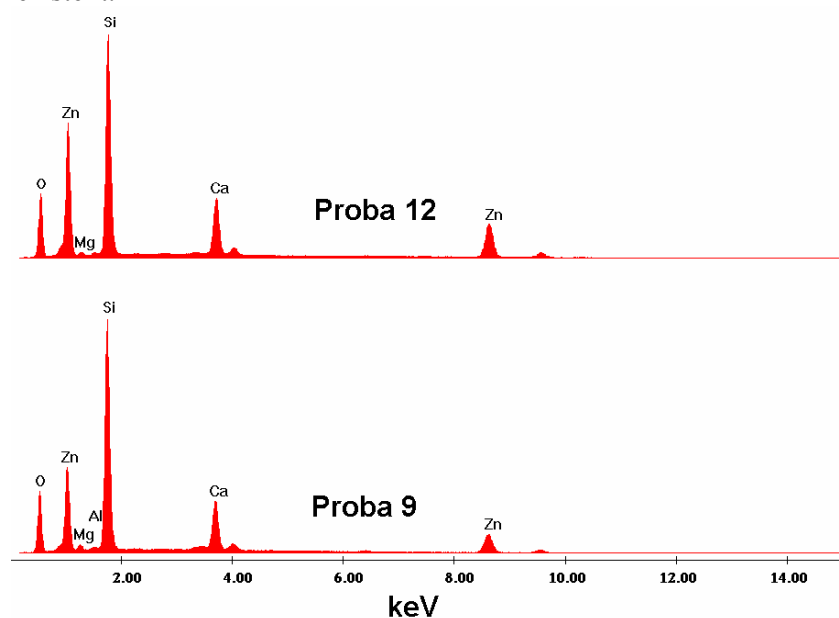


Fig. 6.1.15. Spectru EDAX pe probele 9 și respectiv 12.

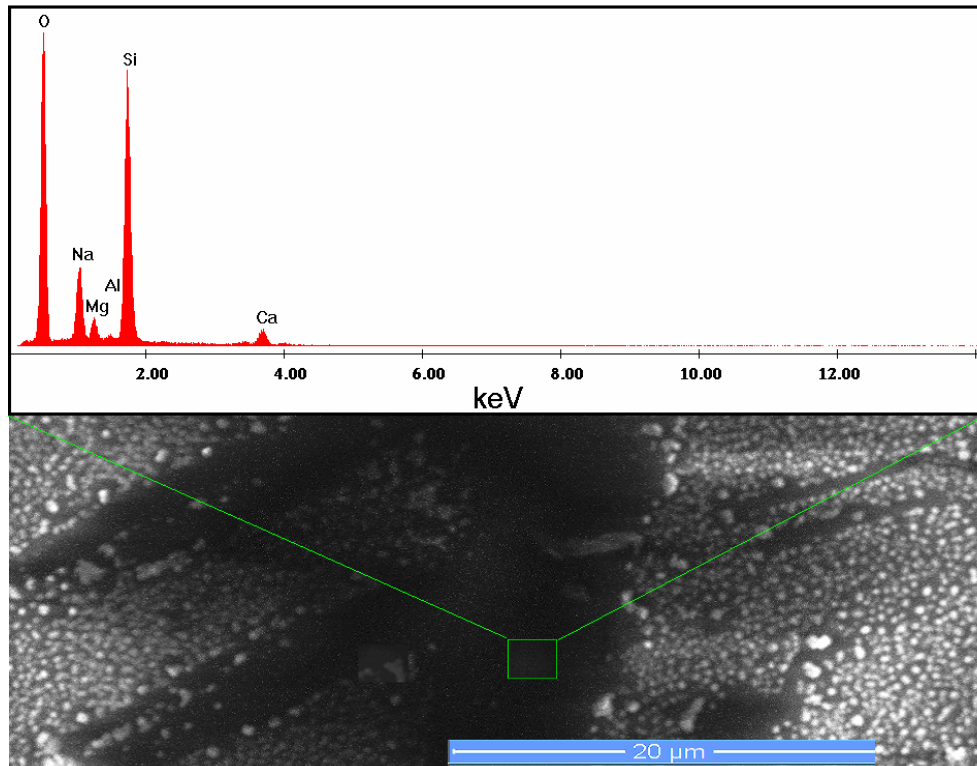


Fig. 6.1.16. Spectru EDAX pe proba 1.

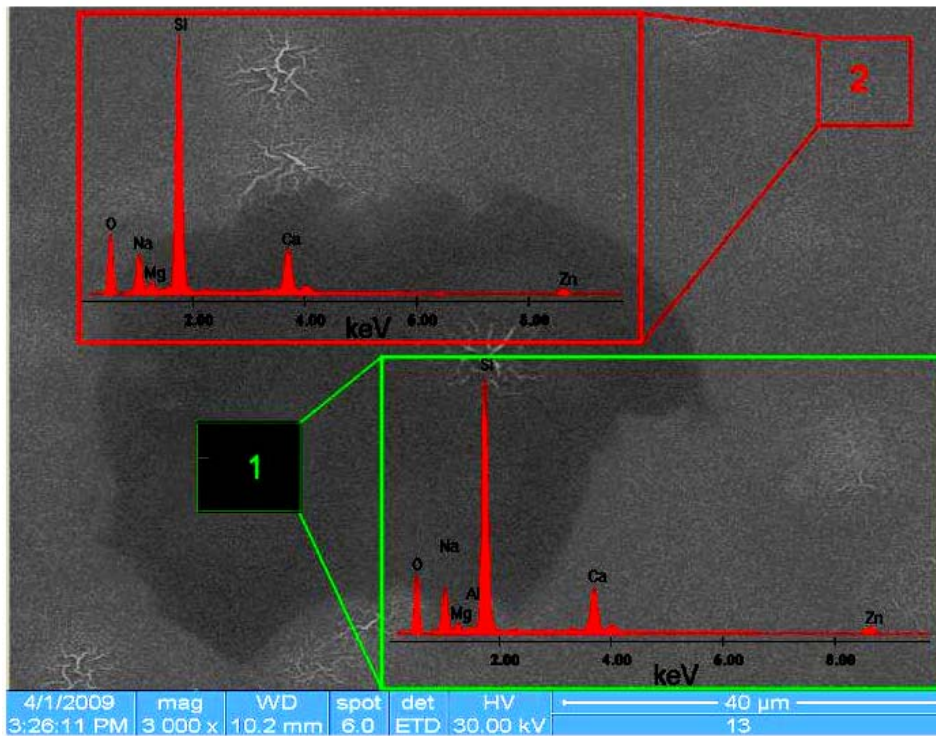


Fig. 6.1.17. Spectru EDAX pe două zone diferite ale probei 13.

Spre deosebire de straturile depuse din $Zn(NO_3)_2$, straturile depuse folosind ca precursor soluție de $Zn(Ac)_2$, se formează ca un film continuu în care nu se observă discontinuități chiar și la timpuri de pulverizare reduși.

În figura 6.1.17 este prezentată o imagine SEM pe două zone distincte aparținând probei numărul 13. Zona se poate datora desprinderii unui strat oxidic de pe suportul de sticlă după primul ciclu de 14 secunde de pulverizare din totalul celor 28. Conturul acestei pete întunecate, prezentând unghiuri ascuțite și obtuze, se datorează probabil desprinderii unei foi subțiri și casante de semiconductor oxidic.

Peste suprafața astfel descoperită, în cursul celui de al doilea ciclu de pulverizare se depune un alt strat subțire și aderent de semiconductor. Faptul că în ambele zone există un strat oxidic este dovedit de spectrele EDAX corespunzătoare celor două zone distincte care pun în evidență în ambele cazuri prezența zincului.

După efectuarea tratamentului termic, straturile au fost din nou caracterizate prin spectroscopie UV-VIZ. După cum se poate observa din figurile 6.1.18 – 6.1.23, în domeniul de lungimi de undă 500 – 800 nm, tratamentul termic nu duce la îmbunătățirea transparenței stratului semiconductor în cazul depunerii straturilor din soluție de acetat de zinc la temperaturi mai ridicate decât $350^\circ C$, dar nici nu produce o micșorare a acesteia. Pentru depunerea la temperaturi mai scăzute de $300^\circ C$ ale suportului, are loc o micșorare destul de puternică a transparenței straturilor depuse, după tratamentul termic, această înrăutățire fiind mai vizibilă atunci când solventul folosit este apa. Considerăm că această scădere a transparenței se datorează și unor mici cantități de precursor inițial nedescompus, care la descompunere expandează stratul. Opacizarea stratului se accentuează cu creșterea grosimii acestuia, fenomenul datorându-se împrăstierii radiației pe neomogenități. Adăosul de etanol conduce la îmbunătățirea sensibilă a transparenței straturilor, atât înainte cât și după tratamentul termic.

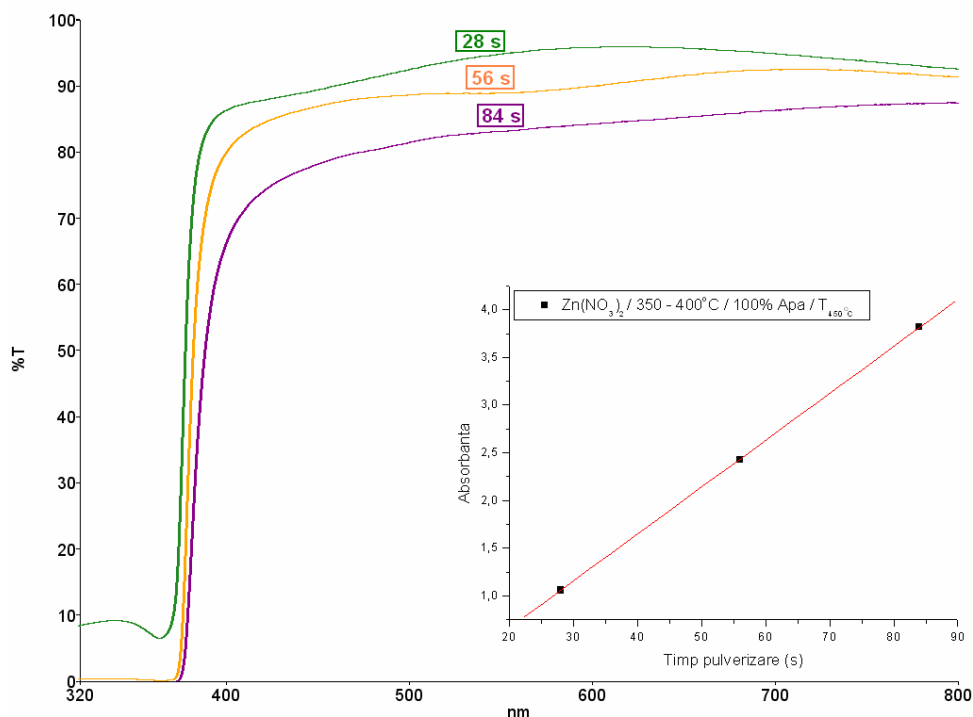


Fig. 6.1.18 Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 1 după tratamentul termic. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

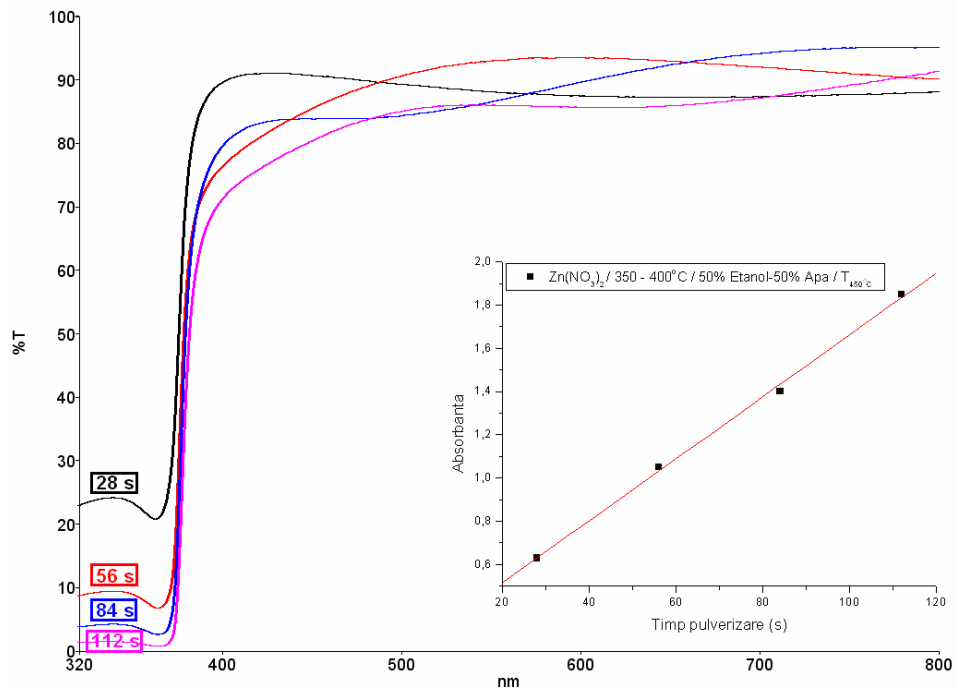


Fig. 6.1.19. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 2 după tratamentul termic. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

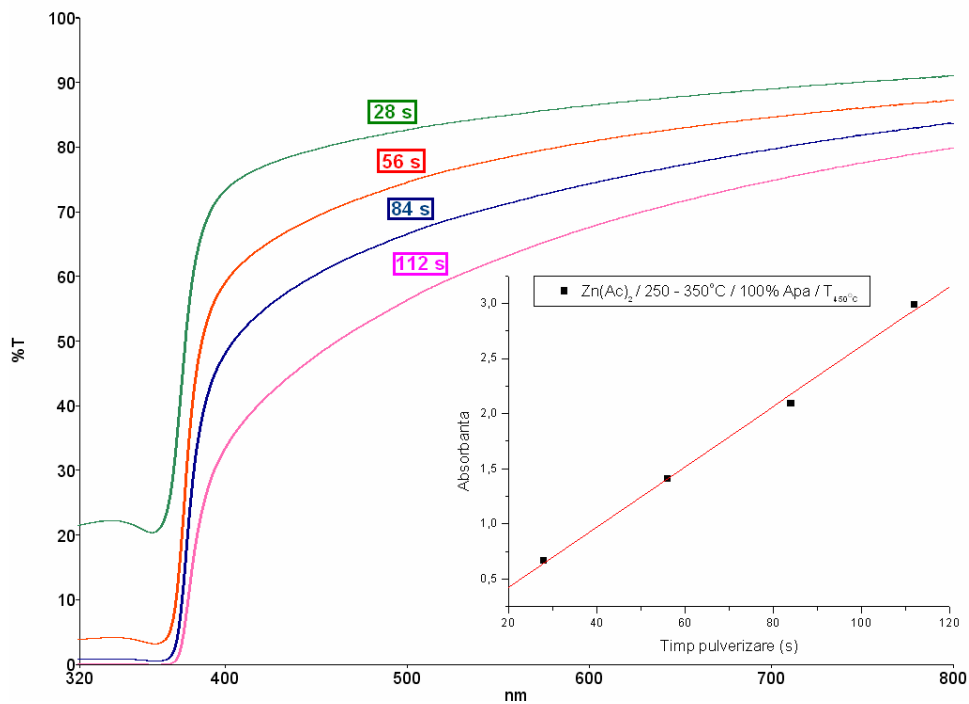


Fig. 6.1.20. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 3 după tratamentul termic. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

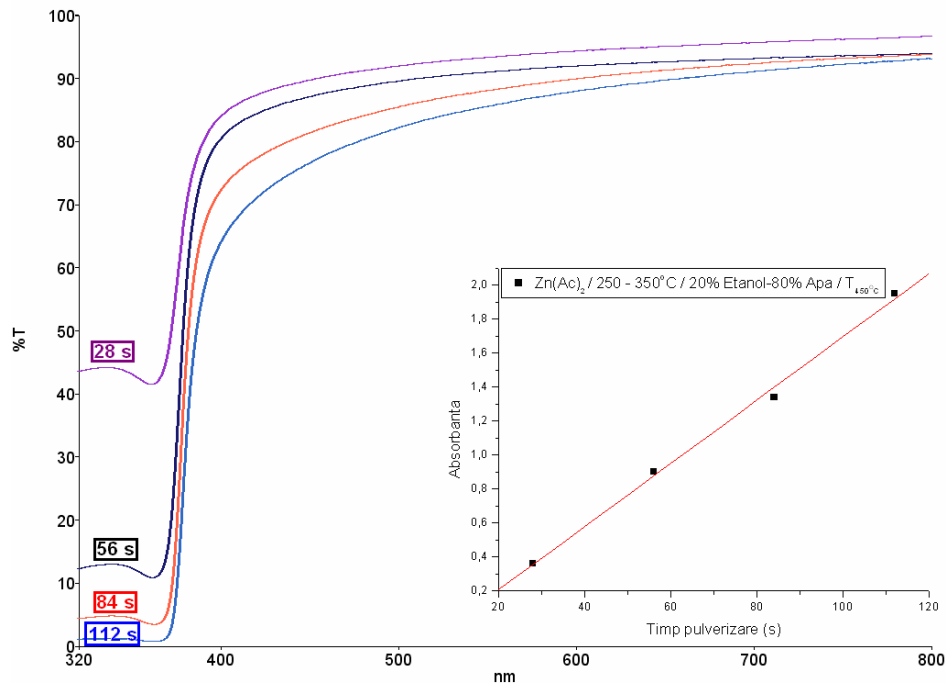


Fig. 6.1.21. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 4 după tratamentul termic. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

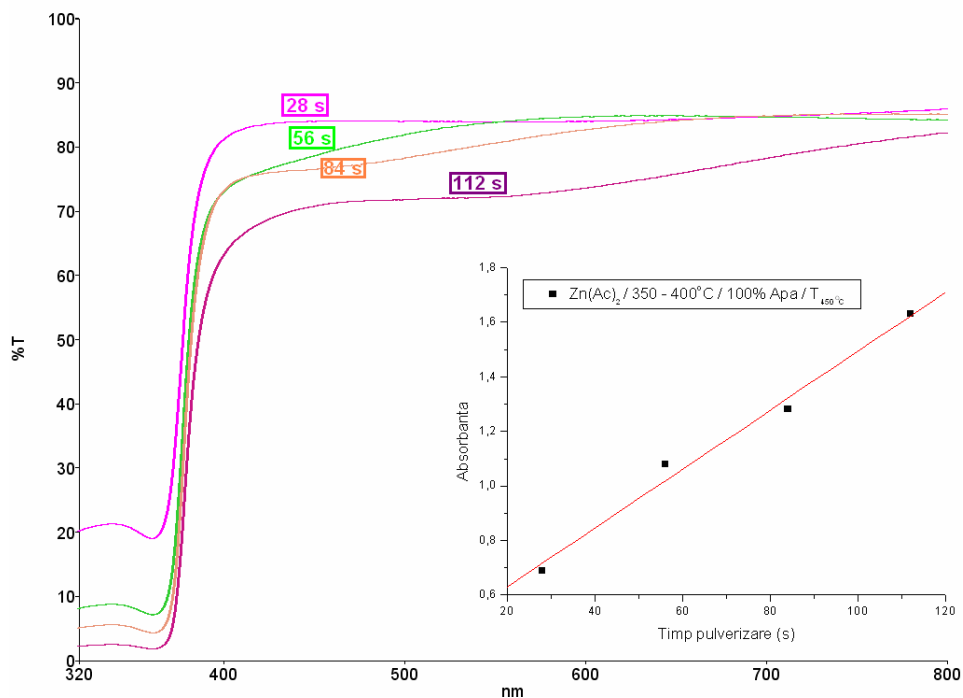


Fig. 6.1.22. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 5 după tratamentul termic. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

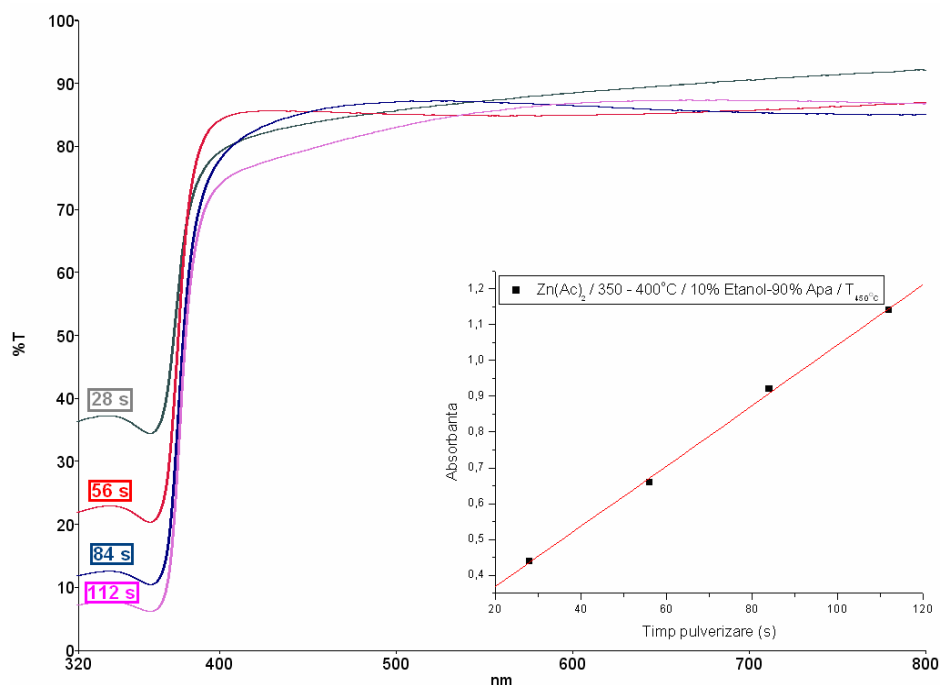


Fig. 6.1.23. Spectre de transmisie pentru probele obținute folosind soluția 6 după tratamentul termic. În figura inserată este reprezentată dependența absorbantei la lungimea de undă 350,1 nm funcție de timpul de pulverizare.

Coefficientul de absorbție al semiconductorului a fost determinat folosind relația [187]:

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{g}$$

unde: α – coeficientul de absorbție al stratului (cm^{-1}),
 g - grosimea filmului oxidic (cm).

Determinarea lărgimii benzii interzise (E_g) pentru cazul unei tranziții electronice directe se poate face cu relația [223]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

unde: $h\nu$ – energia fotonului (eV),
 α – coeficientul de absorbție al materialului (cm^{-1}),
 A – constantă,
 E_g – lărgimea benzii interzise (eV).

Reprezentând $(\alpha h\nu)^2$ ca funcție de $h\nu$ se poate determina valoarea E_g pentru $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Grosimea straturilor a fost aproximată prin măsurare din analiza SEM.

În figura 6.1.24 se observă secțiuni ale straturilor depuse după diverși timpi de pulverizare din soluția 1, iar în figurile 6.1.25 și 6.1.26 valorile E_g determinate înainte și după tratamentul termic efectuat.

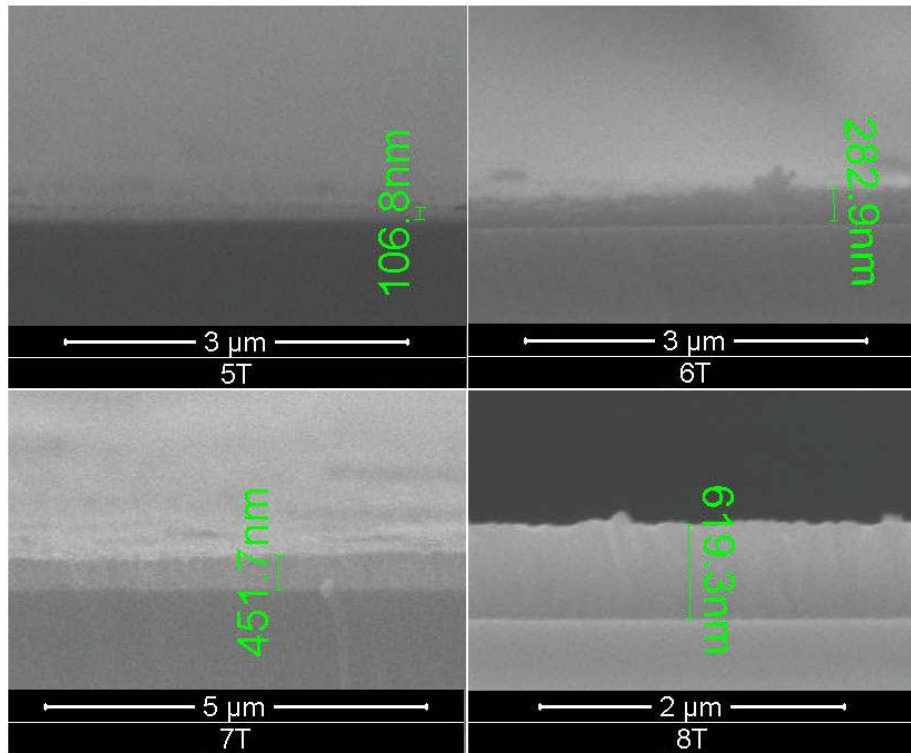


Fig. 6.1.24. Imagini SEM pentru probele 5T-8T tratate termic (secțiune).

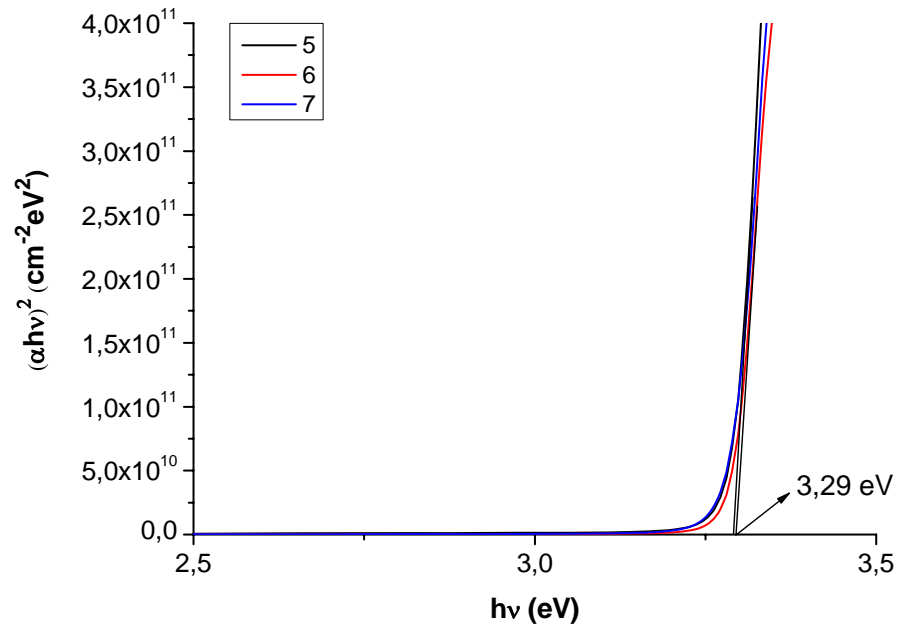


Fig. 6.1.25. Reprezentarea funcției $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ pentru probele 5-8.

Coeficientul de absorbție al straturilor proaspăt depuse, determinat la lungimea de undă 350nm înainte de efectuarea tratamentului termic, a fost : $\alpha_{350} = 2,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pentru probele 5-8.

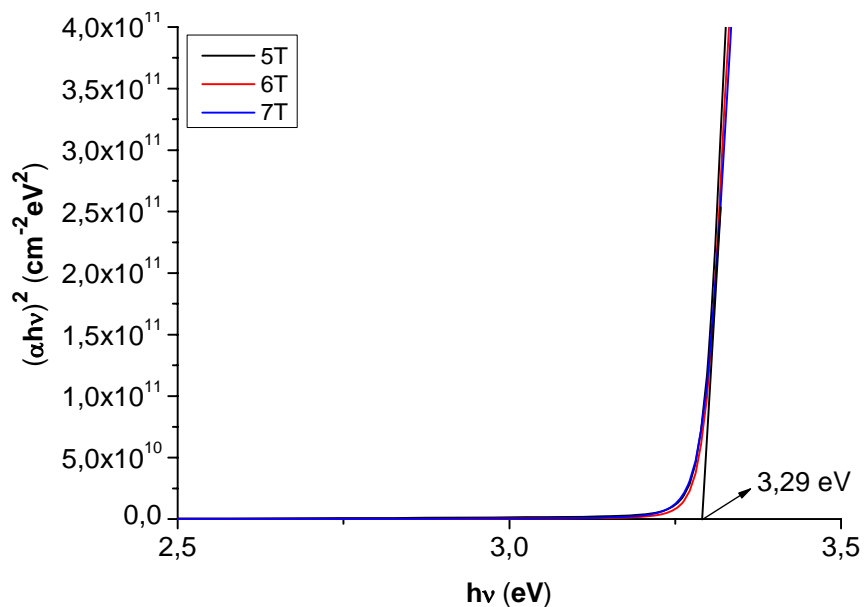


Fig. 6.1.26. Reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele 5T-8T.

După tratamentul termic, valoarea coeficientului de absorbție pentru probele 5T-8T a fost $\alpha_{350} = 2,06 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Considerând acest coeficient de absorbție valabil și în cazul probelor 1T-4T, s-a calculat grosimea teoretică a acestora. Pentru proba 3T s-a verificat prin imagistică SEM grosimea stratului, pentru a vedea dacă aceasta corespunde grosimii calculate.

Reprezentarea grafică a variației grosimii straturilor depuse din soluție de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, funcție de timpul de pulverizare pentru probele 1T-8T, este prezentată în figura 6.1.28.

După cum se observă în figura 6.1.27, grosimea straturilor este cuprinsă între 140 și 200 nm, incluzând valoarea medie de 165 nm calculată din spectrul de transmisie.

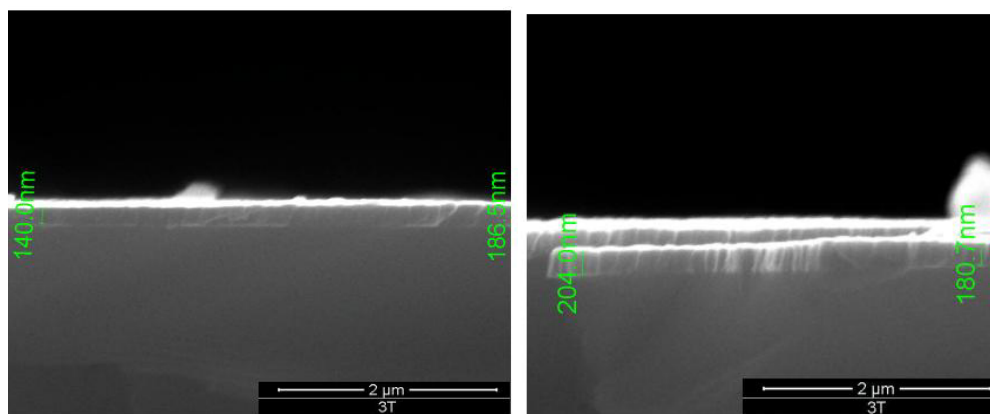


Fig. 6.1.27. Imagini SEM ale probei 3T realizate în două zone diferite (secțiune).

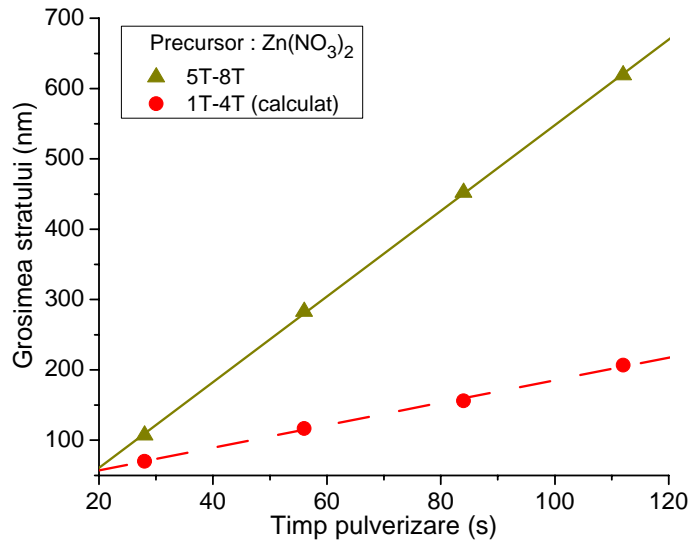


Fig. 6.1.28. Variația grosimii straturilor depuse, determinată din imagini SEM și prin calcul, cu timpul de pulverizare pentru probe depuse din soluție de $Zn(NO_3)_2$.

În cazul straturilor depuse din soluție de $Zn(OOCCH_3)_2$ în domeniul de temperatură 250–300°C, cu și fără adaos de etanol, imaginile SEM în secțiune pe probele tratate termic și reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, atât pentru straturile tratate termic, cât și pentru cele netratate, sunt prezentate în figurile 6.1.29, 6.1.30 și respectiv 6.1.31.

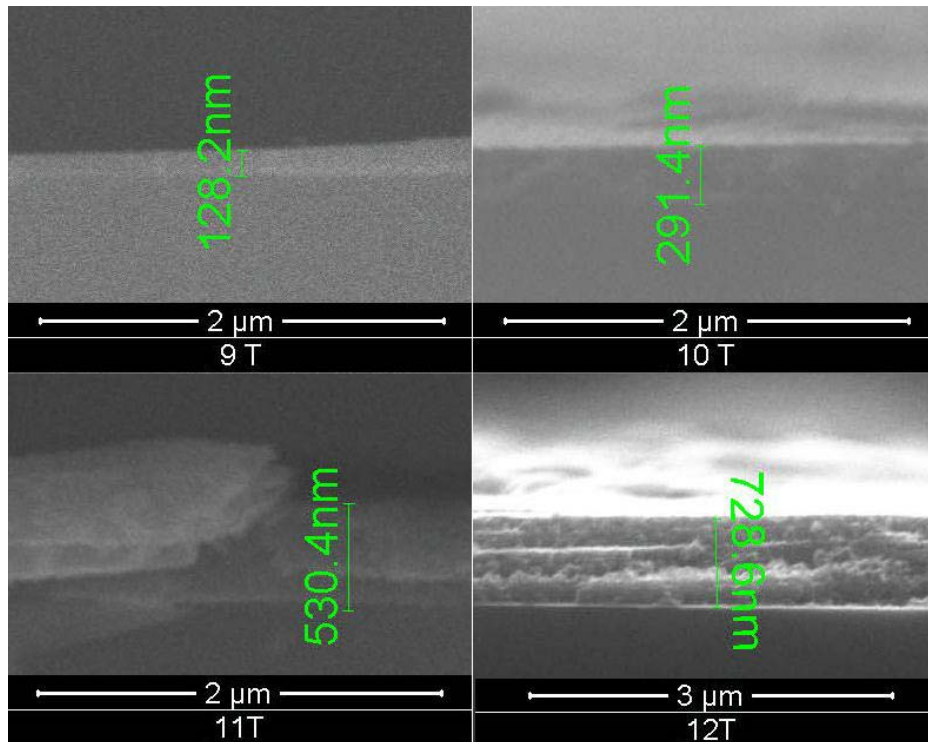


Fig. 6.1.29. Imagini SEM pentru probele 9T-12T tratate termic (secțiune).

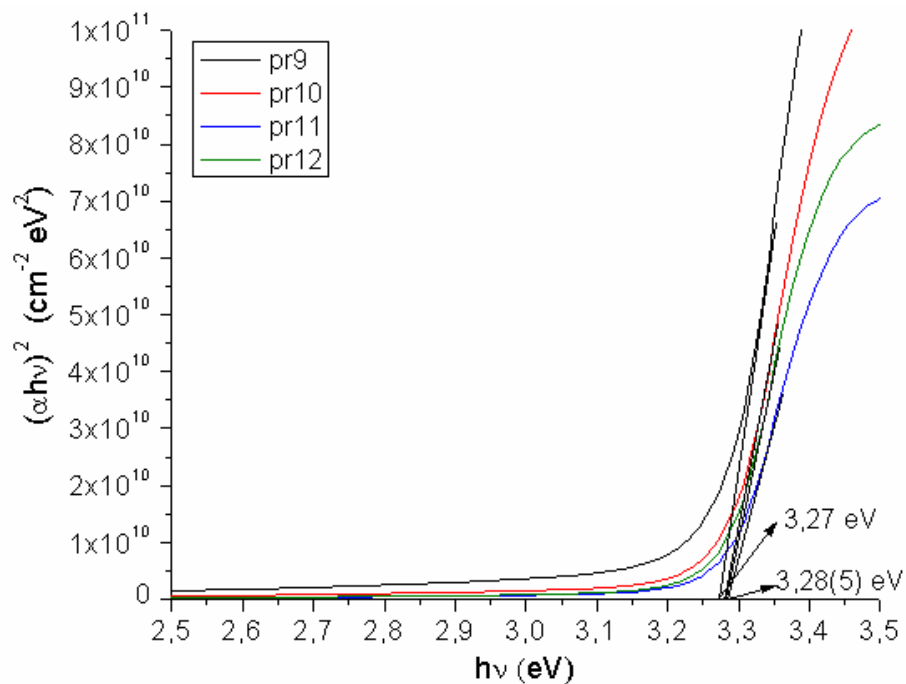


Fig. 6.1.30. Reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele 9-12.

Coeficientul de absorbție mediu pentru probele 9-12 la lungimea de undă 350 nm este $\alpha_{350} = 9,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

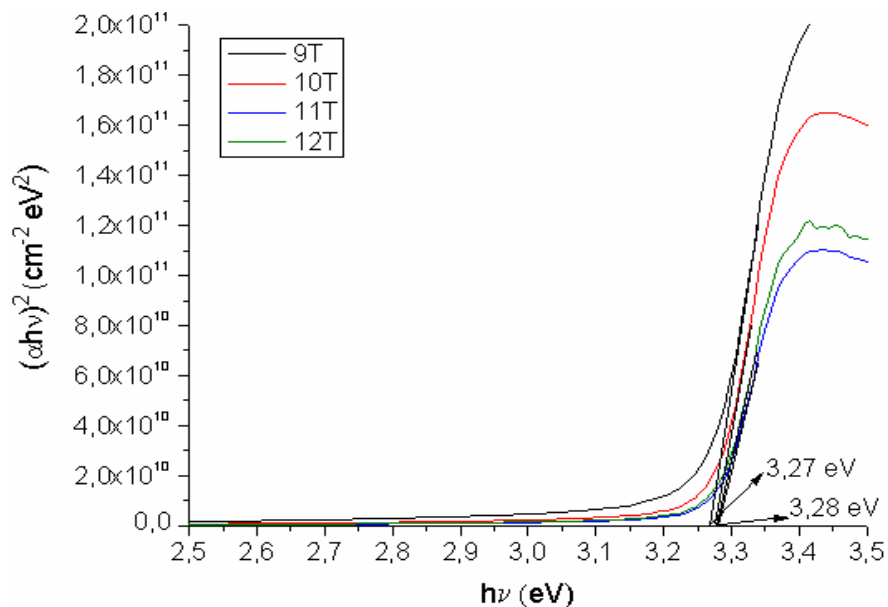


Fig. 6.1.31. Reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele 9T-12T.

Imagini SEM în secțiune pentru probele depuse la temperaturi mai mici de 300°C din soluție de acetat conținând și etanol sunt prezentate în figura 6.1.32. Imaginile

corespund straturilor tratate termic. În figurile 6.1.33 și 6.1.34 sunt date dependențele $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru aceste probe, înainte și după tratament.

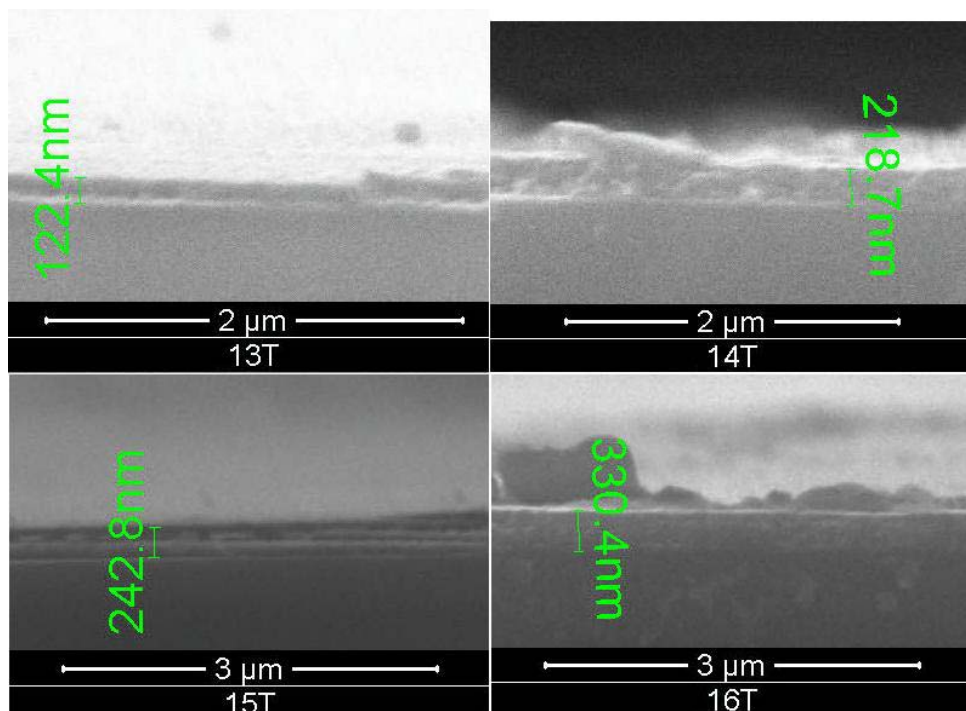


Fig. 6.1.32. Imagini SEM pentru probele 13T-16T tratate termic (secțiune).

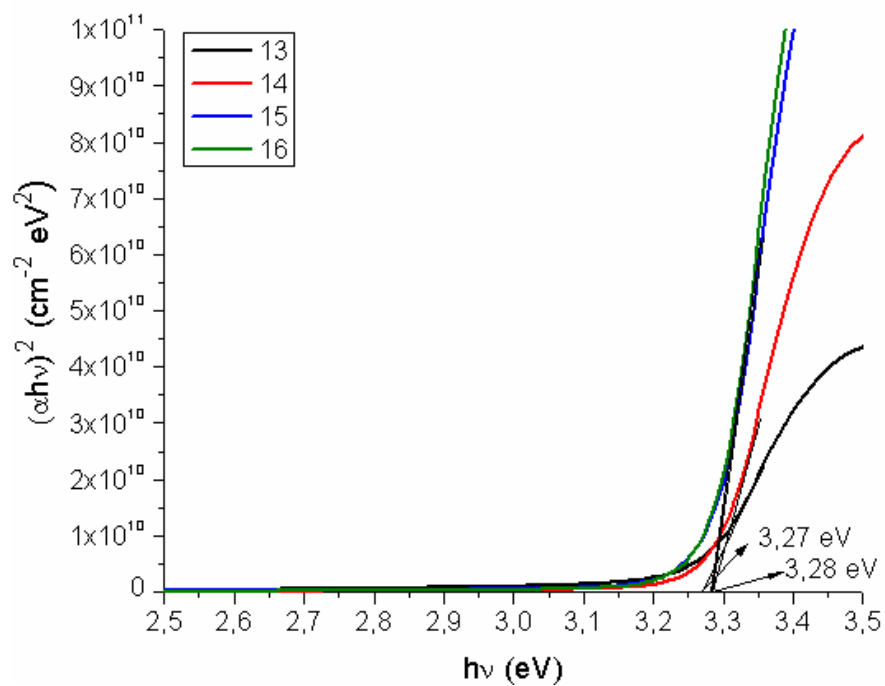


Fig. 6.1.33. Reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele 13-16.

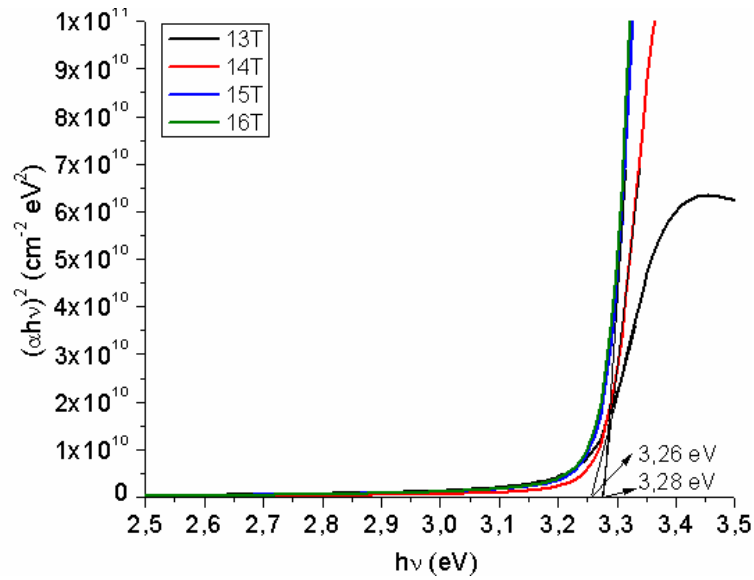


Fig. 6.1.34. Reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele 13T-16T.

Valoarea coeficientului de absorbție mediu pentru probele 13-16 la lungimea de undă 350 nm este : $\alpha_{350} = 9,0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. După tratamentul termic, $\alpha_{350T} = 1,07 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Pentru straturile depuse folosind soluția 5 de precursori, probele s-au tăiat după tratamentul termic iar grosimea filmului a fost măsurată din imaginile SEM. Grosimea straturilor astfel determinată funcție de timpul de pulverizare pentru probele 17-20 este prezentată în figura 6.1.35.

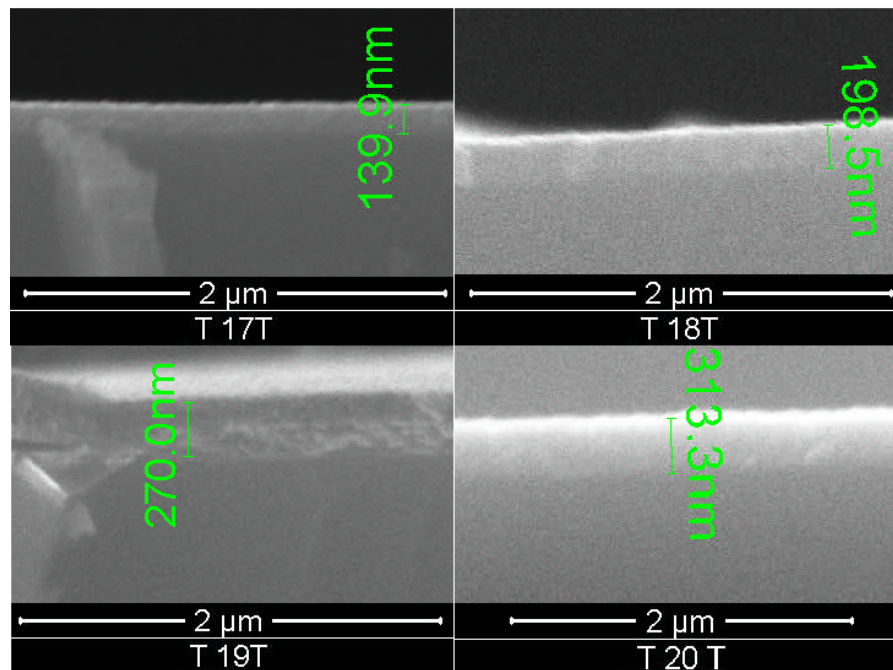


Fig. 6.1.35. Imagini SEM pentru probele 17-20 tratate termic (secțiune).

Reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru straturile depuse din soluția 5 netratate termic este prezentată în figura 6.1.36 iar pentru straturile tratate termic este prezentată în figura 6.1.37.

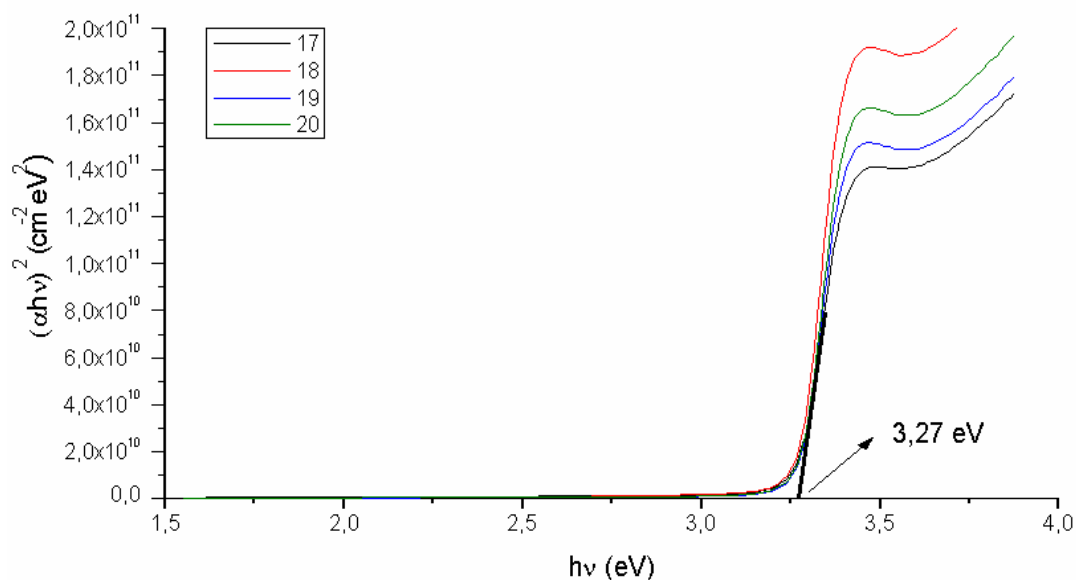


Fig. 6.1.36. Reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele 17-20.

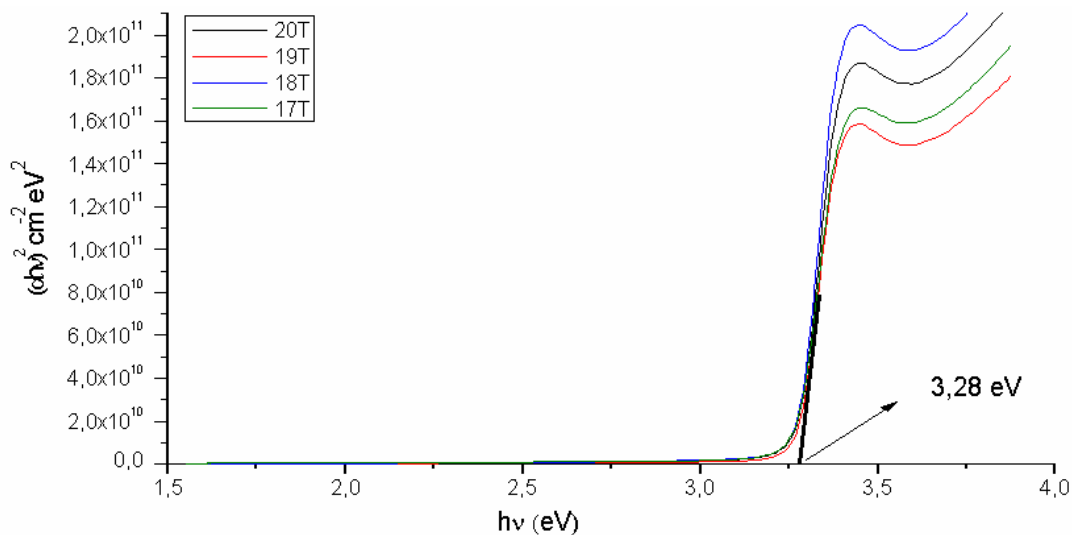


Fig. 6.1.37. Reprezentarea funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele 17T-20T.

Valoarea coeficientul de absorbție mediu pentru probele 17-20 la lungimea de undă 350 nm este $\alpha_{350} = 1,14 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Reprezentarea grafică a variației grosimii straturilor depuse din soluție de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ cu timpul de pulverizare, pentru toate probele, este prezentată în figura 6.1.38.

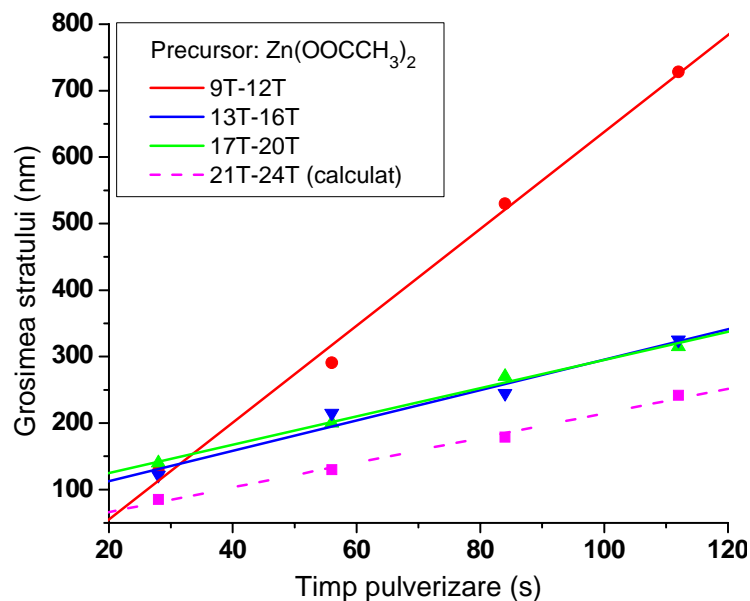


Fig. 6.1.38. Variația grosimii straturilor depuse, determinată din imagini SEM și prin calcul, cu timpul de pulverizare pentru probele depuse din soluție de acetat de zinc.

Observându-se faptul că valoarea coeficientului de absorbție la valori ale energiei mai mari decât lărgimea benzii interzise nu se modifică semnificativ în urma tratamentului termic, atâta timp cât se păstrează constantă temperatura de depunere și concentrația precursorilor, considerând coeficientul de absorbție mediu al probelor 17-20, $\alpha_{350} = 1,14 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, s-a calculat grosimea teoretică a straturilor pentru probele 21 T – 24 T, după cum se observă și în figura 6.1.38 de mai sus.

Pentru proba 24T s-a verificat grosimea stratului din micrografii, la fel ca în cazul probei 3T. Valoarea teoretică medie a grosimii pe care ar trebui să o aibă acest strat conform spectrului de transmisie este de aproximativ 248 nm. Grosimea determinată din imaginea SEM este cuprinsă între 240 și 300 nm.

Se observă, de asemenea, că valoarea E_g a semiconductorului scade ușor cu creșterea numărului de straturi depuse. Acest comportament este mai evident în cazul straturilor depuse la temperatură mai joasă.

O posibilă explicație a acestui fenomen ar fi că, odată cu creșterea numărului de pulverizări, se mărește și timpul de menținere a straturilor anterior depuse la temperatura suportului, ceea ce facilitează creșterea cristalitelor deja formate și, prin aceasta, deplasarea ușoară spre roșu a valorii benzii interzise.

Pentru observarea caracteristicilor cristaline ale semiconductorului, straturile depuse în toate cazurile timp de 112 secunde de pulverizare (fiind, deci, cele mai groase) au fost caracterizate prin difracție de raze X, înainte și după tratamentul termic.

Spectrele XRD pentru probele 4 și 8, înainte de tratamentul termic, sunt prezentate în figura 6.1.39. După efectuarea tratamentului termic, spectrele XRD nu pun în evidență apariția de maxime noi sau procese de recristalizare care ar putea conduce la modificarea intensității relative a diverselor maxime.

În figurile 6.1.40 și 6.1.41 sunt prezentate spectrele XRD pentru straturile depuse la temperaturi joase din soluții de acetat de zinc, înainte și după tratamentul termic.

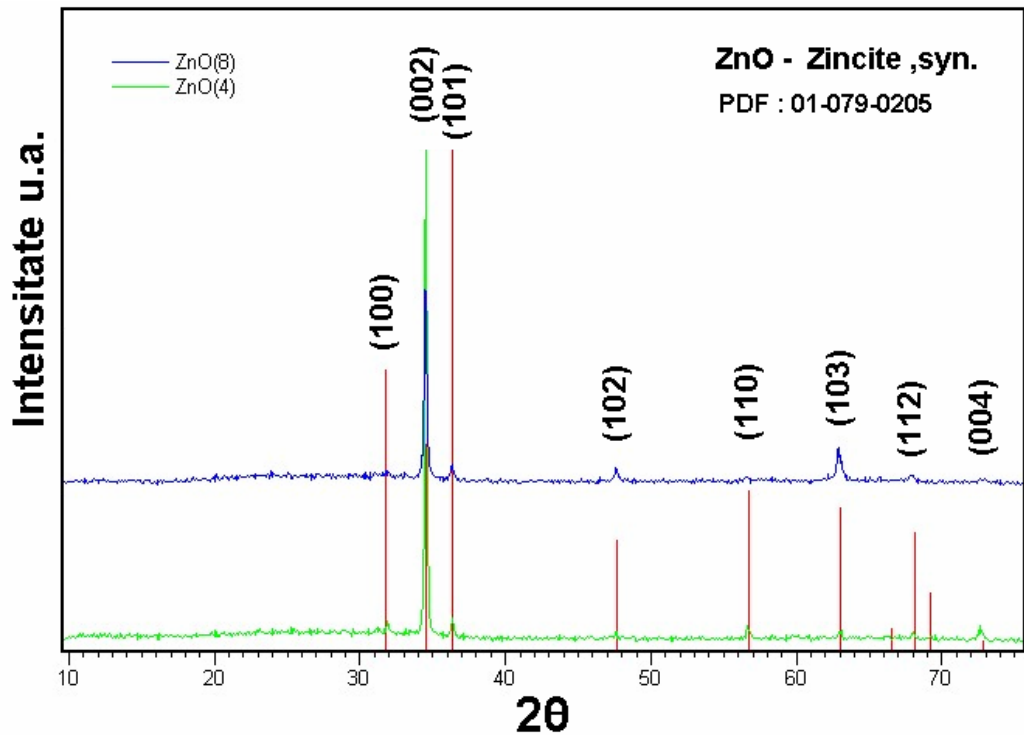


Fig. 6.1.39. Spectrul XRD pentru probele 4 și respectiv 8, înainte de tratamentul termic.

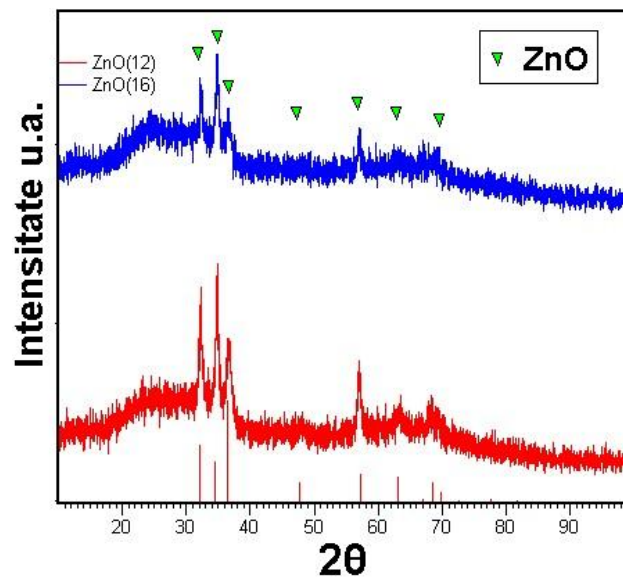


Fig. 6.1.40. Spectrele XRD pentru probele 12 și respectiv 16 înainte de tratamentul termic.

Spectrele de XRD pun în evidență o dependență a direcțiilor preferențiale de creștere a cristalitelor de temperatura substratului. De asemenea, cristalinitatea stratului depinde puternic atât de tipul de precursor folosit, cât și de temperatura de depunere.

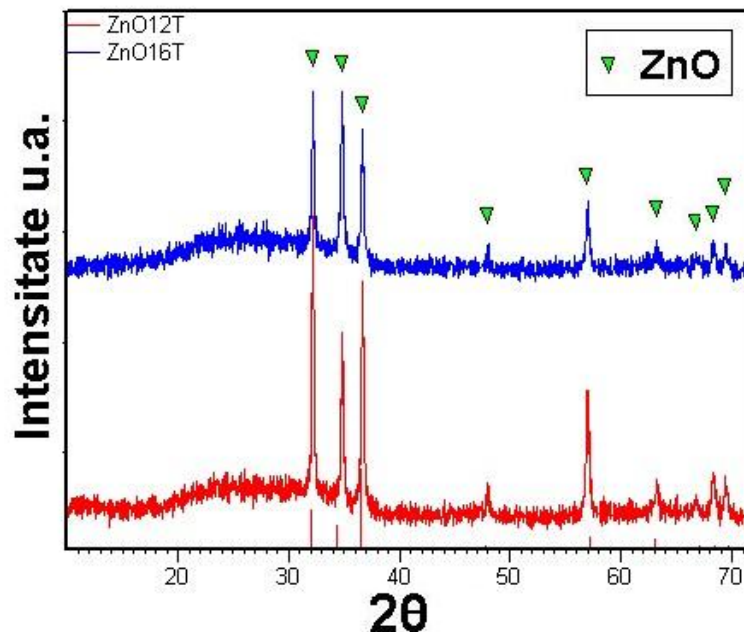


Fig. 6.1.41. Spectrele XRD pentru probele 12 și respectiv 16 după tratamentul termic.

După cum se observă în figura 6.1.40, atât în cazul soluțiilor de precursori care conțin etanol cât și în cazul celor care nu conțin, apare o creșterea preferențială după planul cristalografic (002) pentru temperaturi scăzute de depunere. Liniile corespunzătoare planelor cristalografice (100), (101) și (110) sunt, de asemenea, bine evidențiate. Intensitatea mai redusă a maximelor în cazul probelor care conțin etanol se datorează grosimii mai mici a stratului oxidic.

După efectuarea tratamentului termic în atmosferă oxidantă se observă un proces de recrystalizare cu o creștere preferențială după planul (100), însă și intensitatea liniei corespunzătoare planului (101) crește foarte puternic. De asemenea, se observă că acest proces de recrystalizare este mult mai intens în cazul probei care nu conține etanol.

Observația că adăugarea etanolului în solvent conduce la micșorarea tendinței de recrystalizare a stratului oxidic este susținută și de spectrele de transmisie UV-VIZ, care pun în evidență o mult mai puternică scădere a transmitanței în domeniul de energii mai mici decât cea corespunzătoare benzii interzise, unde absorbția este neglijabilă și împrăștierea pe neomogenitățile din strat - determinantă în aspectul spectrelor.

În cazul straturilor depuse folosind aceeași sare a metalului, la creșterea temperaturii suportului, se observă o puternică creștere preferențială după planul (002) pentru ambele soluții de precursori. După efectuarea tratamentului termic se observă un foarte ușor proces de recrystalizare mai ales prin creșterea ușoară a intensității relative a maximului de la unghiul $2\theta = 36,53^\circ$, creștere care din nou este mai intensă în cazul soluției de precursori care nu conține etanol.

În acest caz, procesul mai puțin evident de recrystalizare este perfect explicabil, el realizându-se în cea mai mare măsură în timpul pirolizei, datorită temperaturii ridicate a substratului. În figurile 6.1.42 și 6.1.43 sunt prezentate spectrele XRD pentru straturile depuse din soluție de acetat la temperatură ridicată, înainte și, respectiv, după tratamentul termic.

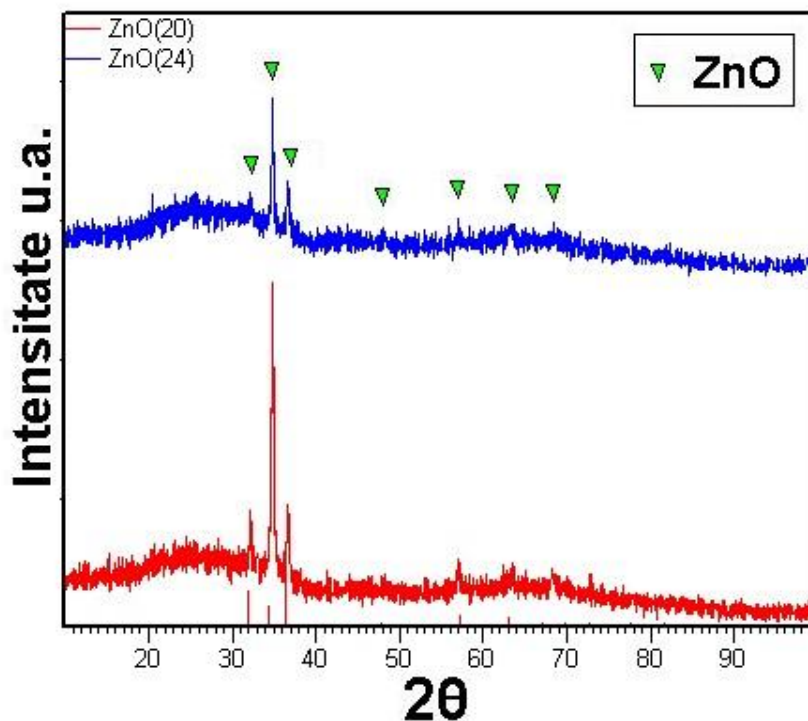


Fig. 6.1.42. Spectrele XRD pentru probele 20 și respectiv 24 înainte de tratamentul termic.

Dimensiunea medie a cristalitelor în straturile proaspat depuse, determinată cu relația lui Scherrer, considerând coeficientul β egal cu 0,9 a fost de 130 nm (proba 4), 88 nm (proba 8), 27 nm (proba 12), 25 nm (proba 16), 46 nm (proba 20) și 59 nm (proba 24).

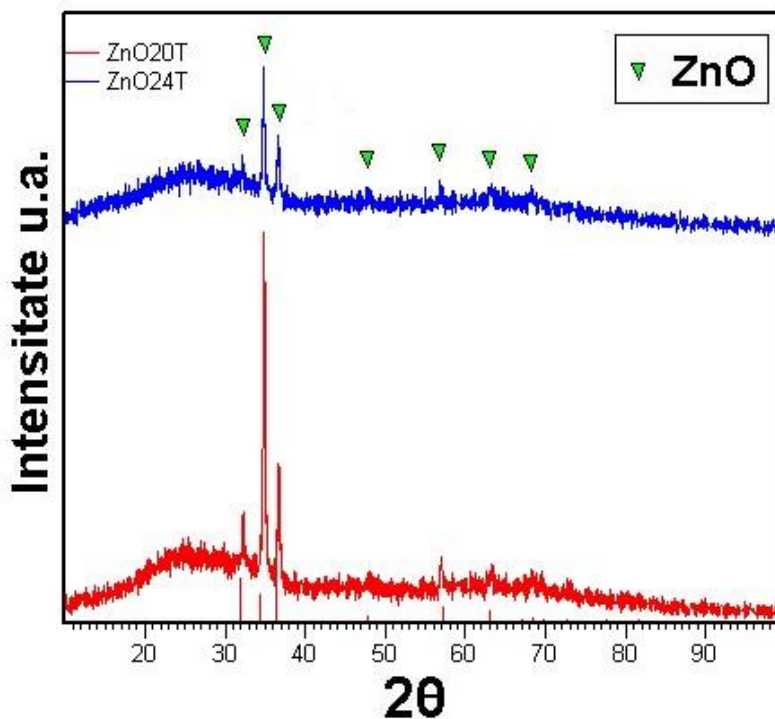


Fig. 6.1.43. Spectrele XRD pentru probele 20 și respectiv 24 după efectuarea tratamentul termic.

În cazul depunerii straturilor în domeniul de temperatură de 250°-300°C, reacția de piroliză nu este completă, ea definitivându-se ulterior, în cursul tratamentului termic. Pe baza imaginilor SEM, unde se observă o creștere a numărului neomogenităților de ordin micrometric după tratamentul termic, dar și datorită scăderii transmitanței straturilor după acest proces, admitem că în timpul tratamentului termic se degajă bule de gaz care rămân în strat și nu pot fi eliminate cu ușurință. Acest gaz sub presiune duce la expandarea stratului în cursul tratamentului termic, așa cum s-a mai amintit. O imagine schematică a acestui fenomen este prezentată în figura 6.1.44.

Astfel se explică și coeficientul de absorbție ceva mai redus în cazul straturilor depuse la temperatură mai joasă. Expandarea stratului și porozitatea sa introduc o eroare de măsurare a grosimii medii din SEM. Cum doar oxidul de zinc nu și gazul din pori absoarbe radiația, expandarea are ca efect calcularea unei valori ceva mai mici a coeficientului de absorbție la 350 nm.

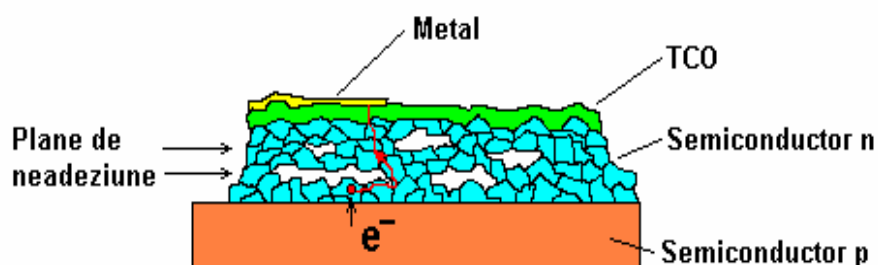


Fig. 6.1.44. Imagine schematică a aspectului straturilor în secțiune, pentru o temperatură scăzută a suportului.

Doar în cazul straturilor oxidice depuse la temperatură joasă se observă din imaginile SEM în secțiune o substratificare a fiecărui strat, mai ales în cazul straturilor groase depuse. Această substratificare este o dovadă a existenței unor planuri de necoeziune între straturile oxidice succesiv depuse, plane care sunt paralele cu suportul (figura 6.1.44).

S-a observat că numărul acestor plane este mai mic decât numărul ciclurilor de pulverizare de câte 14 s. Mai mult, în câteva cazuri s-a observat că distanța dintre ele este aproximativ egală, iar când nu este egală, valoarea ei este apropiată de un multiplu întreg al celui mai subțire strat observat în cazul respectiv. Ar fi și foarte dificil de observat toate aceste plane în cazul în care ele se formează întotdeauna între două cicluri succesive de pulverizare, deoarece probabilitatea ca într-o imagine SEM să fie cuprinsă o zonă în care aderența substraturilor succesiv depuse să fie minimă este mică. Probabil, domeniile de aderență minimă între straturi sunt decalate pe axa Ox, (considerând această axă paralelă cu suportul), astfel încât, la spargerea stratului după un plan transversal, într-o imagine SEM nu sunt cuprinse decât câteva dintre acestea.

Oricum, prezența acestor domenii de neadeziune este un efect nedorit în construcția celulelor solare solide deoarece conduc la mărirea rezistivității electrice a materialului în direcție transversală față de direcția longitudinală. Colectarea electronilor din semiconductorul de tip n se face astfel mai greu, aceștia fiind obligați să “ocolească” domeniile de neadeziune până la găsirea unor punți care să permită trecerea între două planuri succesiv depuse. De asemenea, aceste porozități din strat duc la micșorarea transparenței straturilor și, implicit, la micșorarea curentului de scurt-circuit al celulelor astfel fabricate.

Pentru măsurarea rezistenței electrice a straturilor tratate termic, plăcile de sticlă având straturile oxidice cele mai groase și depuse folosind fiecare din cele 6 soluții de precursori, au fost tăiate cu un cuțit diamantat la o formă finală aproximativ pătrată, având latura de cel puțin 2 cm.

După taiere, plăcile au fost spălate cu etanol și uscate în mediu ambiant, apoi au fost fixate pe un suport având executate perforații care să cuprindă o mică porțiune din colțul fiecărei plăcuțe. Prin evaporare termică în vid înaintat s-a depus un strat aderent și subțire de Ag metalic în colțurile fiecărei plăcuțe, realizând astfel un contact ohmic în aceste porțiuni între metal și semiconductor. Pe spoturile de Ag astfel realizate s-a depus prin pensulare o pastă electroconductoare pe bază de Ag. Aria spoturilor metalice nu a depășit 3 mm^2 în cazul niciuneia dintre probe. Probele au fost ținute până la măsurarea caracteristicilor electrice într-un exicator în atmosferă uscată de aer.

Lamele din tablă elastică de tombac au fost ambutisate pentru crearea unor zone punctiforme de contact electric, decapate într-o soluție diluată de HNO_3 , apoi spălate cu apă și etanol. Pe suprafața de contact a acestor lamele cu proba s-a depus un strat subțire de aur prin evaporare termică. S-au executat lipituri cositorite între fire de cupru și capetele posterioare ale acestor lamele, având grijă ca materialele de contact până la bornele aparatelor de măsură să fie identice pentru a preveni tensiuni termoelectrice parazitare.

Rezistivitatea straturilor a fost măsurată prin tehnica "Van der Pauw". Metoda permite determinarea rezistenței filmelor subțiri electroconductoare.

Procedura constă pentru început în plasarea de contacte ohmice într-una dintre primele două variante reprezentate în figura 6.1.45 [262]. În cazul nostru, pentru amplasarea contactelor s-a ales varianta "b" din figura 6.1.45.

În continuare, se aplică curentul continuu I_{12} și apoi I_{23} între colțurile plăcuțelor și se citesc tensiunile V_{43} și V_{14} , după cum se observă în figura 6.1.46 [262] :

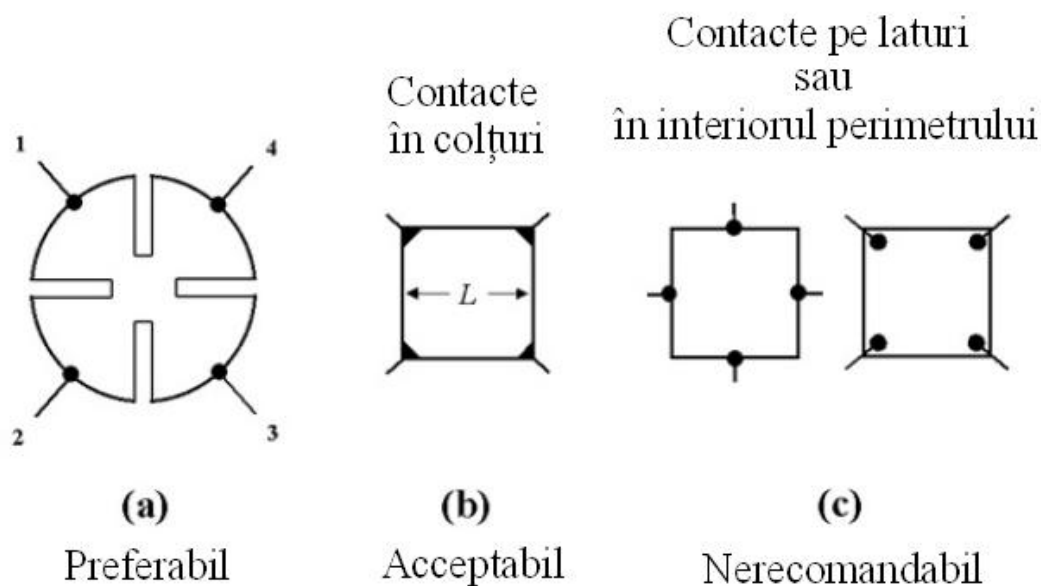


Fig. 6.1.45. Variante posibile de plasare ale contactelor electrice pentru măsurarea rezistenței filmelor subțiri.

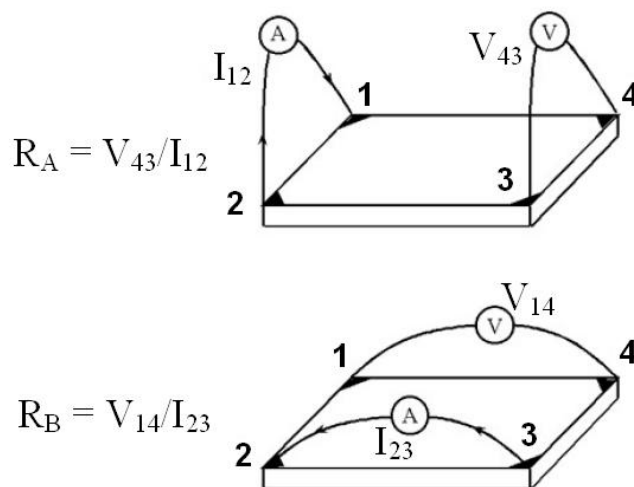


Fig. 6.1.46. Aplicarea curenților și citirea tensiunilor pentru determinarea rezistențelor R_A și R_B .

Rezistența electrică a stratului se calculează din ecuația [263]:

$$R_s = f \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right)$$

unde: R_A și R_B sunt rezistențele electrice calculate anterior, [Ω],
 f – factor de corecție ce ține seama de forma probei.

Factorul de corecție “ f ” se calculează conform relației [263]:

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^2$$

În cazul nostru, probele au fost aproape pătrate și valoarea rezistenței R_A a fost apropiată de R_B , astfel încât factorul “ f ” a fost cuprins între 0,97 și 1,00.

Atunci când se cunoaște grosimea filmului, rezistivitatea materialului se poate calcula cu relația:

$$\rho = R_s \cdot d$$

unde: ρ – rezistivitatea materialului ($\Omega \cdot \text{cm}$),
 R_s – rezistența electrică a stratului (Ω / \square),
 d – grosimea filmului (cm).

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 6.1.2.

Tabelul 6.1.2.

Nr.	Denumire probă	Rezistivitatea ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Rezistența stratului ($M\Omega/\square$)	Dimensiunea medie a cristalitelor determinată din relația lui Scherrer ($\beta=0,9$)
1	4T	46	2,2	135
2	8T	131	2,1	100
3	12T	493	6,8	66
4	16T	249	7,5	54
5	20T	199	6,3	57
6	24T	146	5,8	67

Se observă, în toate cazurile, că straturile depuse folosind etanol în amestecul de solvenți au rezistivitate mai redusă decât straturile depuse din soluție fără alcool.

De asemenea, s-a observat scăderea rezistenței straturilor la creșterea temperaturii probelor, ceea ce dovedește caracterul semiconductor al filmului oxidic depus.

Straturile depuse din $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ sunt mai conductoare decât cele depuse din acetați, iar creșterea temperaturii substratului în timpul depunerii duce la creșterea conductivității straturilor după tratamentul termic în atmosferă oxidantă la 450°C .

Se observă că în cazul straturilor în care apar plane de neadeziune, rezistivitatea materialului este mai mare decât în cazul în care aceste plane lipsesc. Se poate spune că conductivitatea straturilor crește odată cu creșterea cristalitelor după direcția (002) în timpul procesului de piroliză, creșterea după direcția (100) ducând la o puternică scădere a acesteia (probele 12T și 16T). În toate cazurile, straturile depuse prezintă o rezistență electrică mare, datorată procesului de adsorbție a oxigenului la limita dintre grăunți [187,191] în timpul procesului de tratament termic.

Conform literaturii [195], tratamentul termic ulterior în vid sau în atmosferă reducătoare duce la creșterea cu câteva ordine de mărime a conductivității straturilor depuse, datorită desorbției, însoțite sau nu de reacție chimică, a oxigenului de la interfața dintre cristalite.

6.2. Depunerea prin tehnica pirolizei prin pulverizare a straturilor de CuInS_2 pe suport de sticlă și cupru

Pregătirea substraturilor de sticlă

Lamele de sticlă de microscop tăiate la dimensiuni aproximative de 20 x 30 mm se spală sub ultrasonare pe rând în acetonă și etanol, apoi se usucă la temperatura camerei.

Pregătirea substraturilor de cupru

Plăcuțe de cupru groase de circa 1 mm, având dimensiunile de aproximativ 30 x 30 mm, se decapează la temperatura camerei într-o soluție 1:3 HNO_3 65% : H_2O , timp de circa 5 minute. După scoatere, plăcuțele se spală cu apă de robinet din abundență, apoi cu

apă distilată și în final cu etanol. Se usucă la temperatura camerei. Suprafața cuprului este astfel mată, roșcată, fără urme de oxidare.

Prepararea soluției de electrolit

Se dizolvă 2,932 g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în 20 mL H_2O . Sub ultrasonare se amestecă suspensia formată din 0,990 g CuCl și 20 mL apă cu 3,800 g tiouree dizolvată în 50 mL apă distilată. Sub agitare, sarea de cupru se dizolvă cu formarea complexului solubil $[\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]\text{Cl}$ [264,265]. Soluția devine în scurt timp doar foarte ușor opalescentă.

Soluția formată se amestecă apoi sub agitare cu soluția de InCl_3 , timp în care soluția rezultată nu își modifică aspectul.

Se aduce la balon cotelat de 100 mL cu apă distilată.

Soluția se împarte în două jumătăți egale. Cu o parte din cei 50 mL se efectuează pulverizarea în domeniul de temperatură 300-250°C, astfel încât în timpul pulverizării temperatura suportului de aluminiu să nu scadă sub 260°C.

Ceilalți 50 mL de soluție se amestecă cu 10 mL etanol și se pulverizează în domeniul de temperatură 350-300 °C.

Cu o parte din soluția rămasă se face pulverizarea în domeniul de temperatură 450 – 400°C timp de 30 s în două etape a câte 15 s.

Parametrii de pulverizare

Instalația de SP este aceeași cu cea descrisă în subcapitolul 6.1.

Temperatura plăcii de aluminiu este controlată furnizând elementului încălzitor tensiunea și curentul necesar cu ajutorul unui autotransformator.

După menținerea plăcilor de sticlă pe suportul încălzit circa 20 minute pentru stabilizarea temperaturii, se începe procesul de pulverizare. Drept gaz de antrenare, se folosește azotul 4.6 Linde Gaz – România.

Unghiul pe care îl face axa de simetrie a conului de pulverizare cu suportul de probă este de aproximativ 90°.

Deoarece suprafața cuprului se oxidează lent în timp dacă metalul este încălzit la peste 250°C, plăcile de cupru se poziționează pe suportul de aluminiu preîncălzit la temperatura de lucru doar cu 1 minut înainte de începerea pulverizării. Datorită conductivității termice foarte bune atât a cuprului metalic cât și a aluminiului, se consideră că 1 minut este un timp suficient pentru ca plăcile de cupru să ajungă la temperatura suportului de aluminiu, prevenindu-se astfel și oxidarea puternică a suportului înainte de începerea pulverizării.

La diferiți timpi de pulverizare se scot probe de pe suportul încălzitor. Probele se răcesc repede la temperatura camerei pe vată minerală. Notația fiecărei probe împreună cu principalii parametri de lucru sunt date în Tabelul 6.2.1.

Tabelul 6.2.1

Nr.	Solvent (% volum)	Temperatură suport (°C)	Distanța pulverizator – suport (cm)	Timp pulverizare (s)/nr. etape	Tip suport	Presiune azot (at)
1	Apă 100%	250-300	35 – 40	28 (2 x 14)	Sticlă microscop	1
2	Apă 100%	250-300	35 – 40	56 (4 x 14)	Sticlă microscop	1
3	Apă 100%	250-300	35 – 40	84 (6 x 14)	Sticlă microscop	1
4	Apă 100%	250-300	35 – 40	112 (8 x 14)	Sticlă microscop	1
5	17% Etanol, 83% Apă	300-350	35 - 40	28 (2 x 14)	Sticlă microscop	1
6	17% Etanol, 83% Apă	300-350	35 - 40	56 (4 x 14)	Sticlă microscop	1
7	17% Etanol, 83% Apă	300-350	35 - 40	84 (6 x 14)	Sticlă microscop	1
8	17% Etanol, 83% Apă	300-350	35 – 40	112 (8 x 14)	Sticlă microscop	1
9	Apă 100%	250-300	35 - 40	112 (8 x 14)	Cupru metalic	1
10	17% Etanol, 83% Apă	300-350	35 – 40	112 (8 x 14)	Cupru metalic	1
11	17% Etanol, 83% Apă	400-450	20-25	30 (2x15)	Sticlă microscop	1,5

Rezultate și discuții

La o primă inspecție vizuală a probelor s-a observat că straturile depuse sub temperatura de 350°C pe suport de sticlă nu sunt foarte omogene, apărând zone transparente punctiforme (macroscopic) unde compusul ternar nu s-a depus. De asemenea, după pulverizare, se observă că o parte din grăunții depuși pe sticlă se pot șterge ușor prin acțiune mecanică. Alții rămân fixați pe sticlă. Nu se observă o foarte mare diferență între plăcile scoase după diverși timpi de pulverizare.

Deși omogenitatea straturilor depuse este ceva mai bună în cazul adaugării de etanol și stratul este foarte aderent, nu apare o îmbunătățire suficient de pregnantă a compactității filmului depus, atâta timp cât temperatura suportului de aluminiu este mai mică de 350°C.

Pe placa de sticlă încălzită la temperatura de 450°C se observă depunerea unui strat foarte aderent și compact. De asemenea, pe plăcile pe care s-a depus CuInS_2 în intervalul de temperatură 450–400°C pentru un timp mai lung de 30 s de pulverizare, se observă o foarte bună aderență și o densificare a stratului, punctele de transparență datorate zonelor unde nu s-a depus compusul ternar micșorându-se ca număr.

Depunerea pe plăci de cupru are ca rezultat, în toate cazurile, obținerea straturilor compacte chiar la temperaturi joase. Straturile pot fi parțial îndepărtate de pe suport prin lipirea unei benzi adezive pe strat și dezlipirea ei ulterioară. Un procedeu asemănător a fost

aplicat și în literatură [141] pentru dezlipirea straturilor de CGS de pe suprafața straturilor de Mo metalic.

Pentru a obține informații asupra gradului de cristalinitate a filmelor depuse, s-au trasat spectre XRD pentru straturile cele mai groase de semiconductor. În figura 6.2.1 sunt prezentate spectrele XRD pentru probele 4, 8 și 12.

Se observă o micșorare a semilățimii maximelor în spectrul XRD ceea ce indică o îmbunătățire a cristalinității stratului depus odată cu creșterea temperaturii suportului.

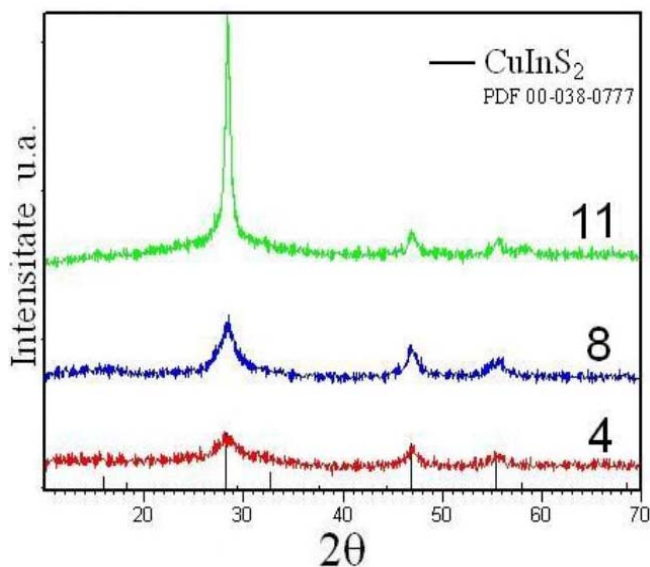


Fig. 6.2.1. Spectrele XRD pentru probele 4, 8 și 11.

În figura 6.2.2 sunt prezentate spectrele XRD pentru cazurile în care s-a folosit drept suport cuprul metalic. La temperaturi scăzute de depunere, se observă apariția, alături de faza CuInS_2 (CH) și a unei alte faze cristaline neidentificate, având maxime la unghiurile $2\theta = 26,9$ și respectiv $30,4^\circ$. La creșterea temperaturii suportului până la 350°C , această fază cristalină dispare aproape complet. În spectrul XRD nu se observă apariția oxizilor de cupru ca fază cristalină secundară.

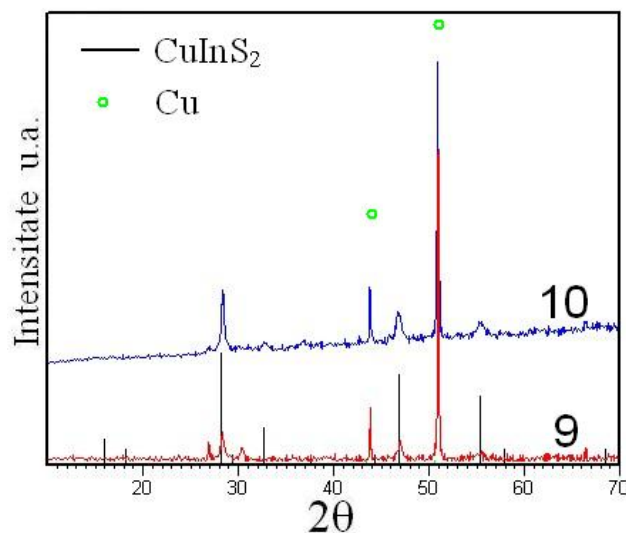


Fig. 6.2.2. Spectrele XRD pentru probele 9 și 10 (substrat – cupru)

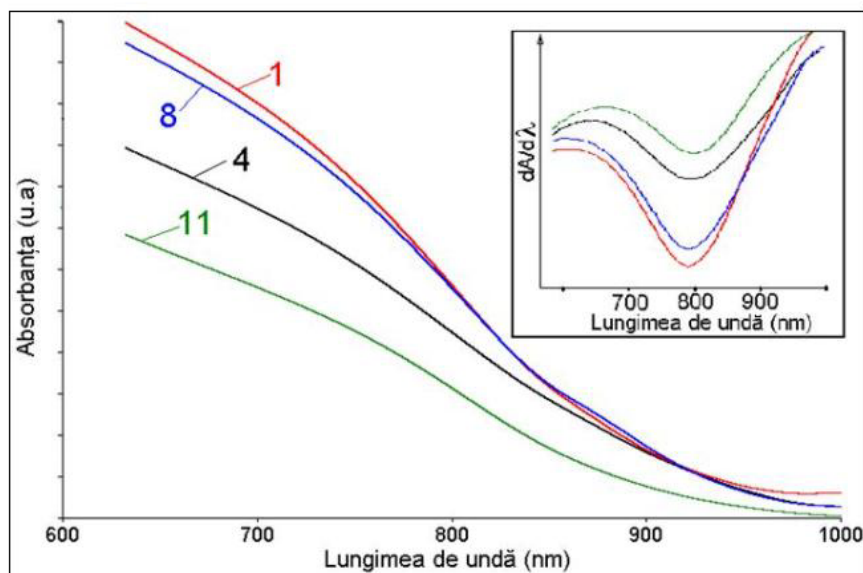


Fig. 6.2.3. Spectrele de absorbție pentru straturile depuse pe sticlă. În cadranul din dreapta-sus este prezentată prima derivată a absorbției cu lungimea de undă.

Aceasta se datorează probabil creării unui strat pasiv de CuInS_2 la suprafața metalului, care îngreunează accesul oxigenului atmosferic la electrodul metalic. Cristalinitatea stratului depus la temperaturi de peste 300°C pe cupru este mult mai bună decât în cazul folosirii sticlei ca substrat.

Probele depuse pe suport de sticlă au fost caracterizate prin spectroscopie UV-VIZ-NIR. Atât din spectrul de absorbție, cât și din variația derivatei de ordinul întâi a absorbției cu lungimea de undă (figura 6.2.3), se observă o creștere a absorbției în intervalul de lungimi de undă 750–850 nm, dar și deplasarea ușoară a maximumului derivatei absorbției spre lungimi de undă mai mari odată cu creșterea temperaturii substratului.

Se știe, că odată cu creșterea temperaturii, procesul înlocuirii sulfurii din rețeaua cristalină a CuInS_2 este mai pregnant. Aceasta poate fi una dintre cauzele care duc la creșterea valorii benzii interzise în cazul pirolizei la temperaturi mari ale suportului.

O influență mai mare asupra E_g o are, însă, creșterea purității stratului odată cu creșterea temperaturii substratului. De exemplu, conținutul mediu de clor (determinat prin analiza EDAX) din strat scade de la aproximativ 4,5 % pentru probele depuse în intervalul $250\text{--}300^\circ\text{C}$ (în zonele cele mai sărace în clor) la sub 2,7 % în cazul straturilor depuse în intervalul $400\text{--}450^\circ\text{C}$.

Atât în cazul straturilor depuse la temperatură scăzută cât și în cazul celor depuse la temperatură mai ridicată, se poate observa o corelație directă între zonele cu porozități de pe suprafața stratului și conținutul de clor al acestuia. Subiectul va fi discutat mai departe.

Pentru determinarea benzii interzise a semiconductorilor depuși pe suport de sticlă s-a trasat dependența $(A_{hv})^2 = f(h\nu)$, prezentată în figura 6.2.4.

Trebuie amintit faptul că, în cazul probelor depuse la temperatură mai mare, panta porțiunii liniare din dependența $(A_{hv})^2 = f(h\nu)$ crește odată cu creșterea temperaturii. Concomitent cu aceasta, crește și precizia de determinare a valorii benzii interzise, porțiunea liniară a dependenței amintite devenind mai clar delimitată.

În estimarea benzii interzise nu s-a putut folosi coeficientul de absorbție al semiconductorului, în primul rând pentru că stratul depus nu este compact neputându-se

face o estimare a grosimii sale. De asemenea, datorită neomogenității stratului, lumina este puternic împrăștiată. Având în vedere că variația coeficientului de absorbție funcție de lungimea de undă este principalul parametru care duce la creșterea valorii absorbanței, aceasta poate fi folosită cu succes pentru estimarea valorii E_g după cum se amintește și în referința [266]. Valoarea benzii interzise determinată prin această metodă se află în deplină concordanță cu valorile găsite în literatură pentru semiconductorul ternar depus prin tehnica SP [267,268].

În domeniu de temperatură 250-450°C, se observă o dependență liniară a valorii benzii interzise a semiconductorului depus pe sticlă, de temperatura suportului (figura 6.2.4.). La mărirea timpului de pulverizare cu păstrarea constantă a temperaturii suportului, nu se observă o variație a valorii benzii interzise a semiconductorului (exemplu probele 1 și 4).

Straturile depuse pe suport de cupru au fost studiate prin tehnica reflexiei difuze. Nu s-a putut însă determina din aceste măsurători valoarea benzii interzise a semiconductorului depus pe cupru.

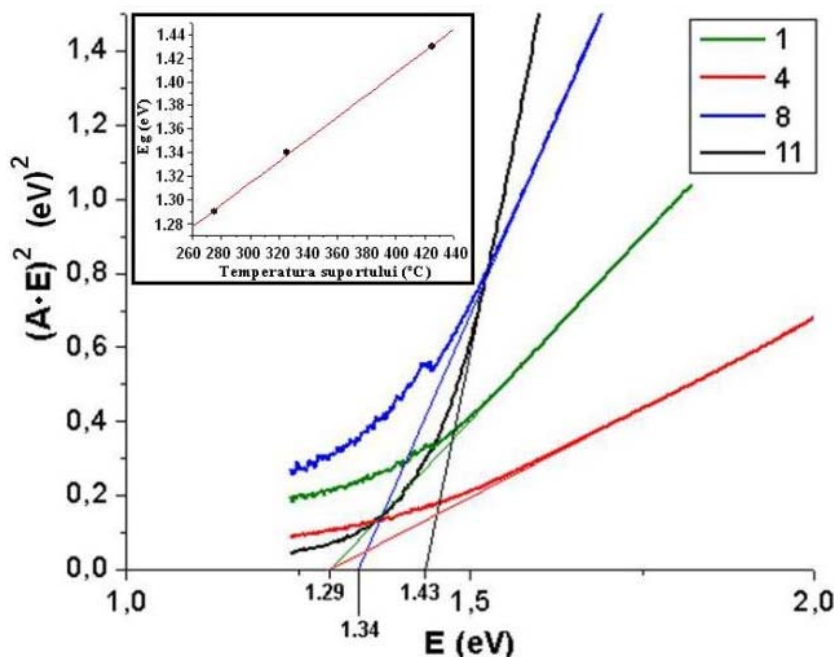


Fig. 6.2.4. Reprezentarea dependenței $(A \cdot E)^2 = f(E)$ pentru straturile depuse pe sticlă. În cadranul din stânga sus este dată variația E_g în funcție de temperatura medie a suportului.

Toate probele au fost studiate prin microscopie SEM pentru observarea caracteristicilor morfologice ale straturilor. Imagini SEM ale suprafeței probelor 1, 3 și 4 sunt prezentate în figura 6.2.5.

Din analiza SEM se observă existența a numeroase fisuri și zone exfoliate în strat, acestea fiind inutilizabile pentru construcția de celule solare.

Analiza EDAX (neprezentată aici) pe suprafețe restrânse exfoliate, în general nu a pus în evidență pentru proba 1 existența elementelor constitutive ale $CuInS_2$, ceea ce se traduce prin faptul că nu există un strat de $CuInS_2$ aderent la sticlă în aceste zone. În cazul probei 4, prezența elementelor compusului ternar este pusă în evidență, însă nu există dovezi că primul strat aflat în contact cu sticla este unul compact. În figura 6.2.11 se

prezintă un alt caz în care prezența unui strat de CuInS_2 compact la suprafața sticlei rămâne sub semnul întrebării. În figura 6.2.6 este prezentată o imagine SEM a suprafeței probei numărul 11 la două mărimi. Suprafața acestei depuneri este mult mai netedă decât a celorlalte probe, neexistând pori vizibili din punct de vedere macroscopic și nici zone exfoliate la un studiu microscopic al suprafeței.

Din aceste experiențe, cât și din experiențe ulterioare, o parte prezentate în subcapitolul 6.3, s-a observat că temperatura suportului are un rol determinant în obținerea filmelor compacte și aderente în cazul folosirii mai multor tipuri de precursori și solvenți.

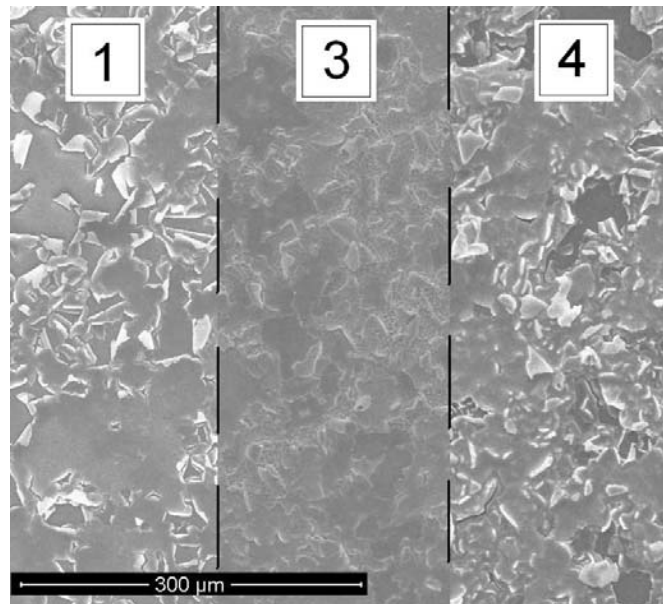


Fig. 6.2.5. Imagini SEM ale suprafeței pentru probele 1, 3 și 4.

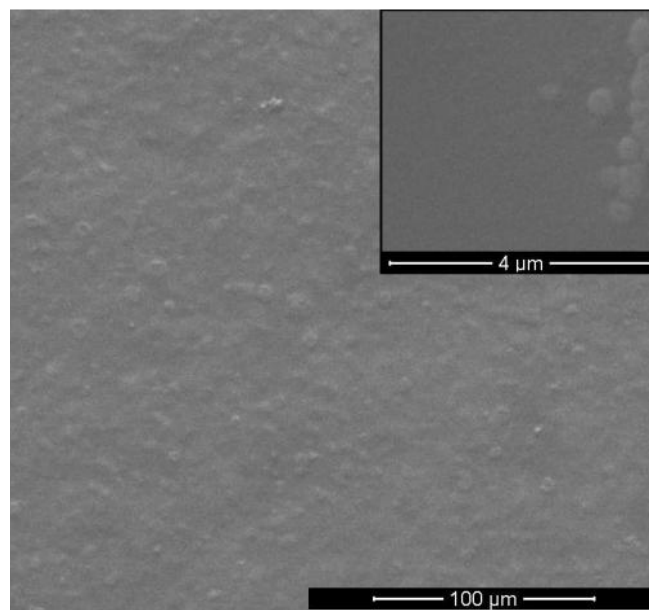


Fig. 6.2.6. Imagine SEM pe proba 11 la două mărimi.

În figura 6.2.7 este prezentată o imagine SEM a suprafeței plăcii de cupru înainte de depunerea stratului de CuInS_2 prin SP, iar în figurile 6.2.8 și 6.2.9 sunt prezentate imaginile SEM la două mărimi ale stratului de CuInS_2 depus pe cupru metalic în intervalul de temperatură 250-300°C (proba 9) și respectiv în intervalul de temperatură 300-350 °C (proba 10). Se observă o modificare a tipului de porozitate a stratului odată cu creșterea temperaturii. Astfel, în cazul straturilor depuse la temperaturi sub 300°C, se observă existența unor “însule” uniform distribuite pe suprafață, în interiorul cărora se pot observa grăunți având diametre medii cuprinse între circa 500 nm și 1 μm .

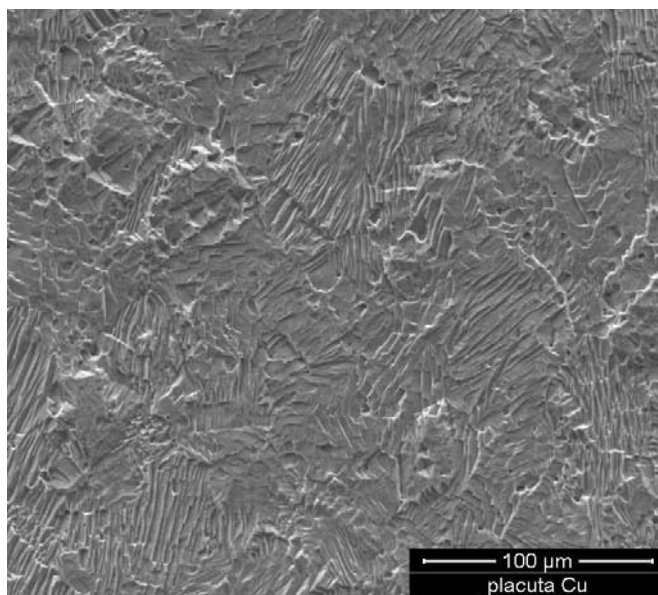


Fig. 6.2.7. Imagine SEM a suportului de cupru înainte de efectuarea pirolizei.

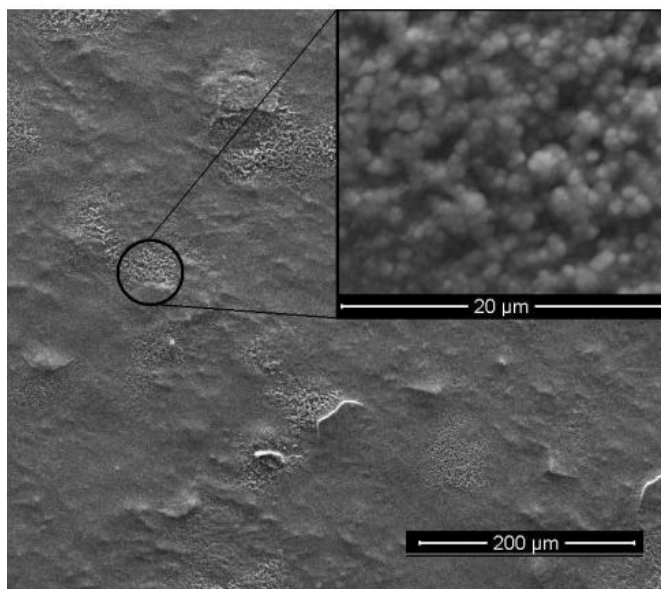


Fig. 6.2.8. Imagine SEM a suprafeței probei 9, la două mărimi.

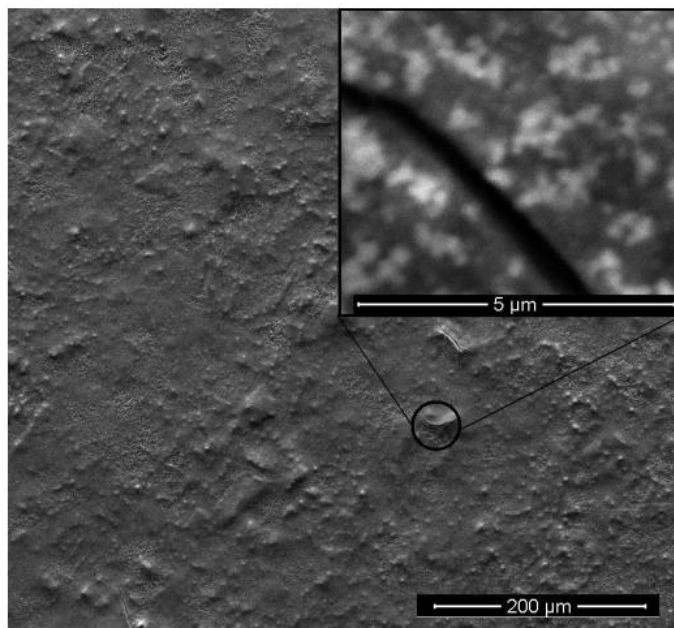


Fig. 6.2.9. Imagine SEM a suprafeței probei 10, la două mărimi.

Se consideră că aceste insule se formează în urma procesului de cristalizare a compusului ternar dintr-o masă topită de substanță ce se formează după evaporarea solventului [172,176].

În toate straturile depuse pe substrat de cupru metalic, s-a observat prin analiză semicantitativă EDAX un conținut mai redus de clor decât în cazul folosirii sticlei ca substrat.

Acest efect poate avea două cauze:

- difuzia cuprului din substrat care conduce la creșterea raportului atomic Cu : In, ceea ce îmbunătățește cristalinitatea compusului ternar micșorând conținutul de impurități [171],
- conductivitatea termică crescută a cuprului spre deosebire de cea a sticlei, care face ca temperatura substratului să fie mai mare în timpul pirolizei precursorilor.

Probabil, ambele cauze își manifestă influența. În cazul straturilor de CuInS_2 depuse pe cupru la temperaturi cuprinse între 300 și 350°C se observă în unele zone pe suprafața stratului o colorație negru-albăstrui care se datorează prezenței sulfurilor de cupru. Această colorație nu se observă în nici unul din cazuri când substratul folosit este sticla, sprijinind astfel ideea difuziunii cuprului din substrat.

Pentru a studia distribuția raportului elementelor în strat, s-au făcut analize semicantitative EDAX în diverse puncte de pe aceasta. Analizele s-au făcut doar în cazul folosirii sticlei ca substrat, deoarece în cazul folosirii cuprului influența acestuia este semnificativă și nu poate fi eliminată.

Se poate observa, din figura 6.2.10, o strânsă legătura între morfologia stratului și compoziția chimică. În toate cazurile, în regiunile prezentând porozități, concentrația clorului în film este mai mare. Trebuie remarcat faptul că volumul de material din care se primește informație în scopul efectuării analizei este suficient de redus pentru a privi cu rezervă valorile determinate.

Având în vedere că volumul analizat nu este omogen din punct de vedere chimic, putem spune cu certitudine doar că în zonele poroase există mai mult clor (foarte probabil aflat sub formă de ion clorură) decât în zonele netede. Porozitățile se observă și la interfața dintre straturile de CuInS_2 depuse succesiv. Acest detaliu se poate observa bine în figura 6.2.11 în zonele curbate ale stratului din imediata vecinătate a porilor.

În cazul straturilor depuse la temperatură mai înaltă a substratului, nu se observă acest fenomen de exfoliere și nici nu se observă prezența grăunților bogăți în clor pe suprafață. Conținutul de clor este de aproape două ori mai redus în aceste straturi, așa cum s-a amintit. Și în [171] s-a observat o puternică scădere a conținutului de impurități în film odată cu creșterea temperaturii substratului de la 300 la 380°C. Conform autorilor, clorul provine și din descompunerea complexului $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Raportul atomic Cu:In s-a determinat doar pentru straturile cele mai groase (proba 4), deoarece în celelalte cazuri raportul atomic Cu:In este influențat de liniile K ale calciului (de la 3,691 și 3,990 keV), prezent în substratul de sticlă care se suprapun peste liniile L ale indiumului de la 3,690 și 3,910 keV.

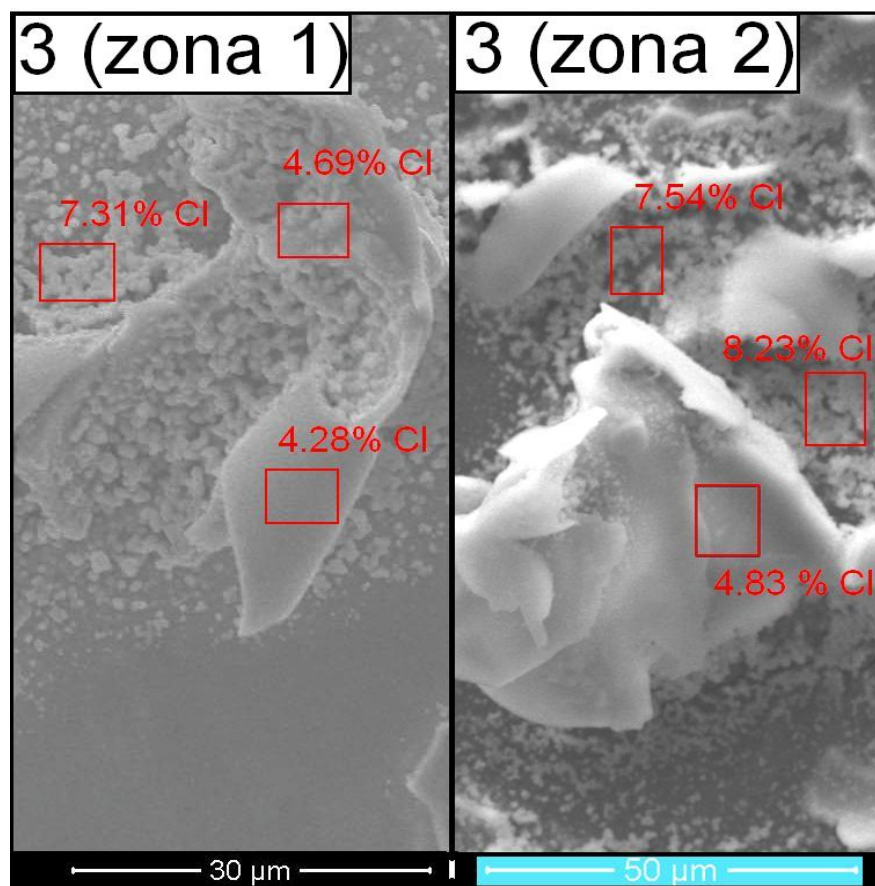


Fig. 6.2.10. Imagini SEM ale suprafeței pentru proba 3, reprezentând concentrațiile masice ale clorului în film determinate prin analiza EDAX, pentru 6 zone distincte de pe suprafață.

Eliminarea acestei influențe este greu de făcut printr-o metodă de deconvoluție a maximelor, pentru că influența liniei calciului din substrat asupra spectrului EDAX depinde de grosimea stratului de CuInS_2 care punctual nu se cunoaște.

Influența prezenței calciului asupra spectrului se traduce printr-un raport Cu:In mai redus decât cel real. Maximele corespunzătoare calciului apar alături de cel aparținând liniei K a siliciului (1,739 keV), prezent de asemenea în sticlă. Astfel, în cazurile în care prezența siliciului nu este pusă în evidență în spectrul EDAX, se consideră că nici calciul nu are o influență asupra raportului atomic Cu : In determinat prin această analiză.

Din păcate, deoarece grosimea stratului este redusă, nu există aici astfel de cazuri. Pentru proba 4, unde prezența siliciului este relativ puțin pusă în evidență, s-a determinat un raport atomic Cu:In de circa 0,92. Cu siguranță raportul atomic real este mai apropiat de 1, fără a se putea spune însă în ce măsură.

O imagine comparativă a spectrelor EDAX pentru proba 8 în două zone distincte este dată în figura 6.2.11.

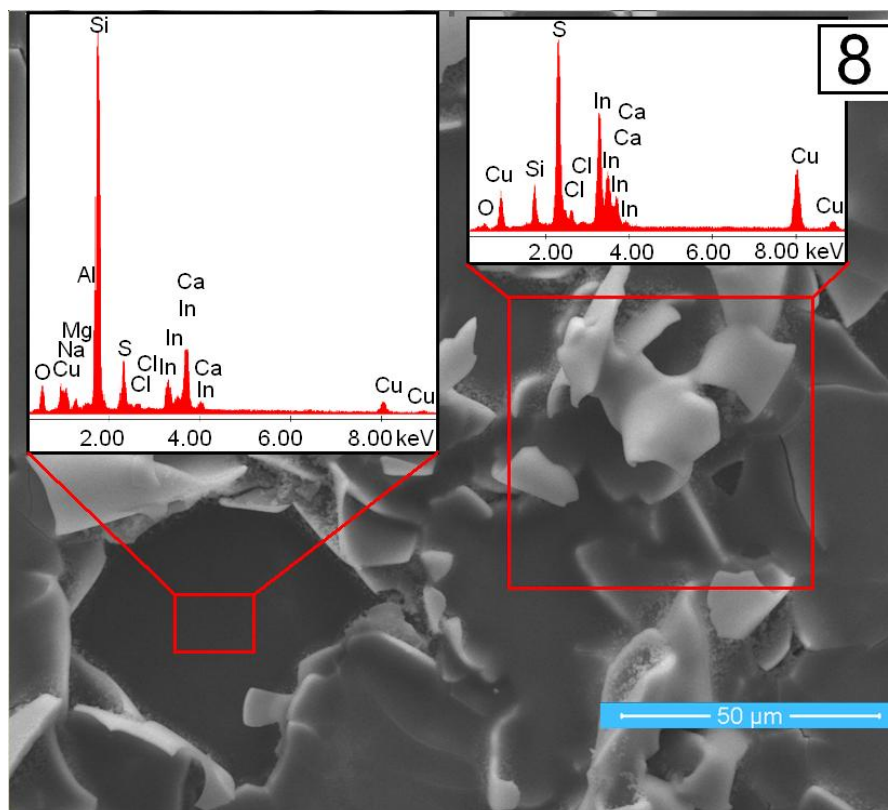


Fig. 6.2.11. Imagine SEM și analiză EDAX pe două zone diferite ale probei 8.

Deoarece oxigenul prezent în sticlă influențează determinarea acestui element în film, conținutul de oxigen s-a determinat doar pentru straturile depuse pe cupru.

Toate aceste straturi au prezentat un conținut masic de oxigen cuprins între 2 și 2,5%, ceea ce se traduce printr-un grad de înlocuire a sulfului cu oxigen într-o măsură de 16-19 %. Conținutul de oxigen crește, de asemenea, ușor, cu creșterea temperaturii medii a substratului de la 275 la 325°C în timpul pirolizei, datorită proceselor oxidative mai intense. Există, totuși, posibilitatea ca cea mai mare parte din oxigenul prezent să se datoreze impurităților din film și oxidării superficiale, și nu substituirii sulfului în rețeaua cristalină a compusului ternar.

6.3 Fabricarea de celule solare solide prin metoda pirolizei prin pulverizare

Folosind tehnica SP, am fabricat o serie de celule solare cu strat subțire și strat gros de absorbant. Prin strat “gros” de absorbant înțelegem grosimea cel mai des folosită în construcția celulelor solare pe bază de CIGS și implementată la nivel industrial, care este de circa 2 μm .

Prin strat subțire de absorbant vom înțelege o grosime a absorbantului de până la 10 ori mai mică decât aceasta. Până acum, în literatură nu s-a raportat fabricarea de celule solare pe bază de CIS produse prin tehnica SP care să folosească straturi atât de subțiri de absorbant. Calculele teoretice [183, 269] prevăd, însă, că grosimea absorbantului folosită astăzi în construcția celulelor pe bază de CIGS este departe de a fi optimă, ea trebuind a fi scăzută de circa 3-4 ori.

În această ordine de idei, s-au realizat o serie de celule solare care sunt prezentate în cele ce urmează.

Celula solară tip 1

Pregătirea substratului

Substratul folosit pentru construcția acestei celule a fost sticla silico-calco-sodică (SCS) acoperită cu TCO ($\text{TCO 22-15, SnO}_2\text{:F}$) având rezistența de $15 \Omega/\square$ de la Solaronix.

Plăcuțele de sticlă cu TCO, tăiate la dimensiuni aproximative de 30 x 25 mm, au fost curățate prin spălare sub ultrasunare de câteva ori pe rând în acetonă și etanol.

Prepararea stratului de ZnO

Pentru fabricarea de celule solare prin metoda SP inițial se depun straturi de ZnO dintr-o soluție 0,1 M $\text{Zn(NO}_3)_2$, solvent 50% - etanol/50% apă, identică cu soluția numărul 2 din subcapitolul 6.1.

Primul strat se depune între 410 și 390°C, păstrând distanța dintre pulverizator și proba mai mare de 50 cm. Se măsoară absorbanta acestuia, care, la 350 nm este de 0,16, deci stratul este foarte subțire, probabil 15-20 nm (având în vedere coeficientul de absorbție calculat). Se depune peste acest strat un altul din soluție 0,1 M $\text{Zn(NO}_3)_2$ în intervalul de temperatură 370-350°C, micșorând distanța dintre pulverizator și substrat la 30 cm. Stratul crește mult mai puternic în grosime.

Caracterizarea stratului de ZnO

Grosimea straturilor de ZnO depuse a fost determinată din imaginea SEM în secțiune (figura 6.3.1) și s-a găsit ca fiind cuprinsă între circa 170 și 210 nm. În secțiunea straturilor depuse nu s-au evidențiat existența planelor de neadeziune și nici zone exfoliate sau prezentând fisuri. Imagini pe suprafață (figura 6.3.2) au evidențiat o aceeași morfologie a suprafeței ca și în cazul în care ca suport s-a folosit sticla silico-calco-sodică.

Prin spectroscopie UV-VIZ (figura 6.3.3) s-a observat că, în domeniul de lungimi de undă 450 – 800 nm, straturile prezintă o transmitanță de circa 90%, mai bună decât în

cazul folosirii sticlei ca suport. Valoarea benzii interzise a semiconductorului a fost, ca și în cazul folosirii sticlei ca substrat, de circa 3,28 eV (figura 6.3.4).

Spectrele XRD (figura 6.3.5) au pus în evidență existența filmelor cristaline de SnO₂ (din substrat) și a stratului de ZnO depus. Acesta din urma prezintă o creștere preferențială după direcția (002).

Spre deosebire de cazul folosirii sticlei ca suport, în acest caz sunt bine evidențiate și maximele corespunzătoare planurilor cristalografice (100) și (101), substratul cristalin de SnO₂:F, facilitând deci creșterea multidirecțională a cristalitelor.

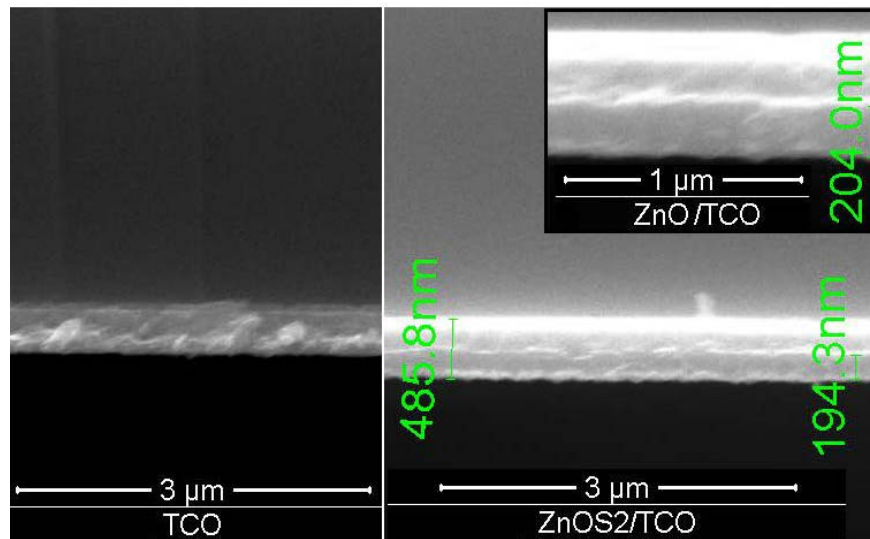


Fig. 6.3.1. Imagini SEM în secțiune ale stratului de TCO (stânga) și al stratului de ZnO depus prin SP (dreapta) peste sticla cu TCO. În fereastra din stânga sus este prezentată o imagine SEM a joncțiunii TCO/ZnO la magnitudine mai mare.

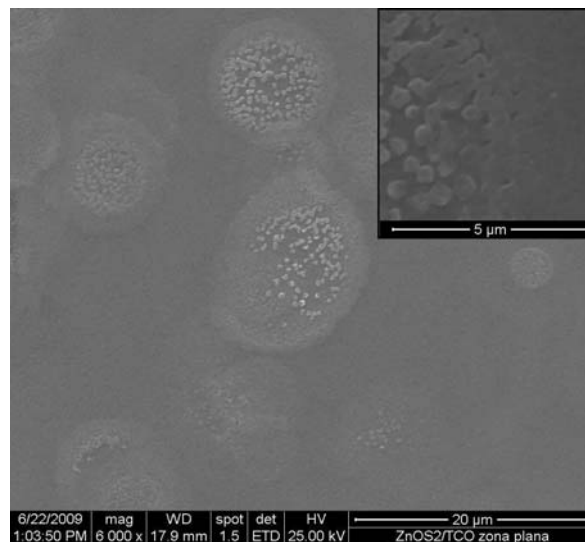


Fig. 6.3.2. Imagine SEM pe o zonă plană din strat.

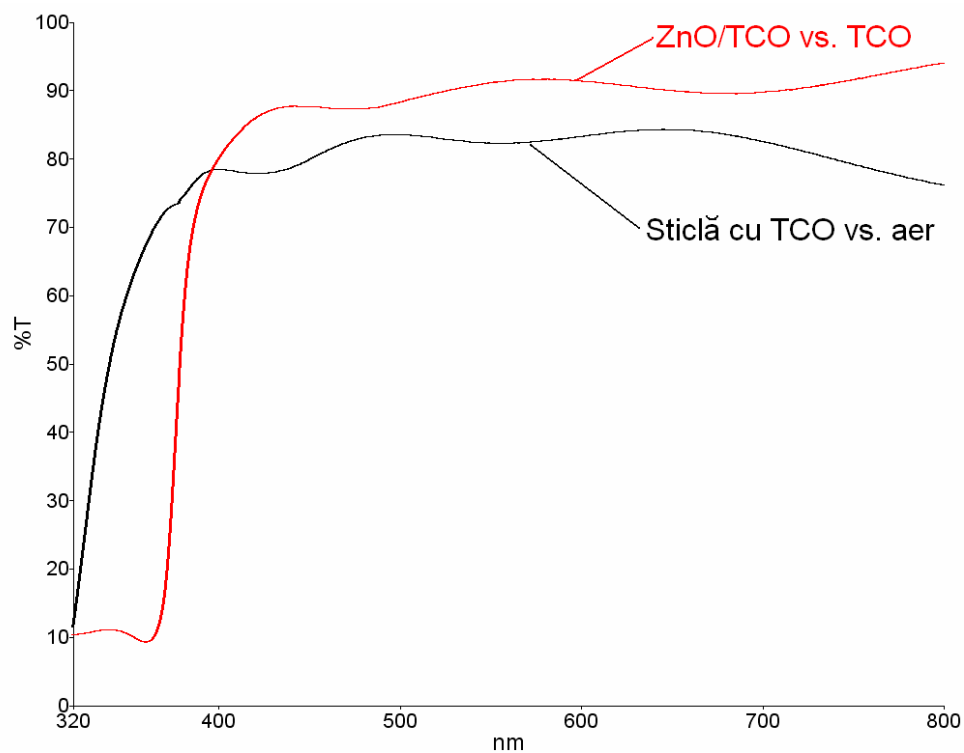


Fig. 6.3.3. Spectrul UV-VIZ pe stratul de ZnO depus prin SP comparativ cu cel al TCO.

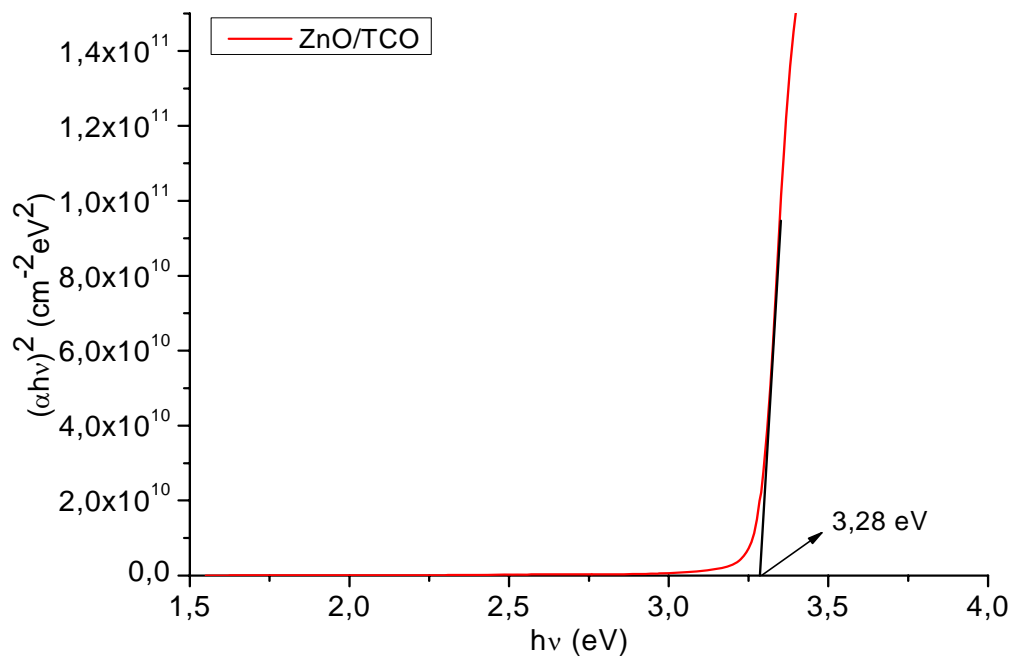


Fig. 6.3.4. Determinarea benzii interzise pentru stratul de ZnO depus pe TCO.

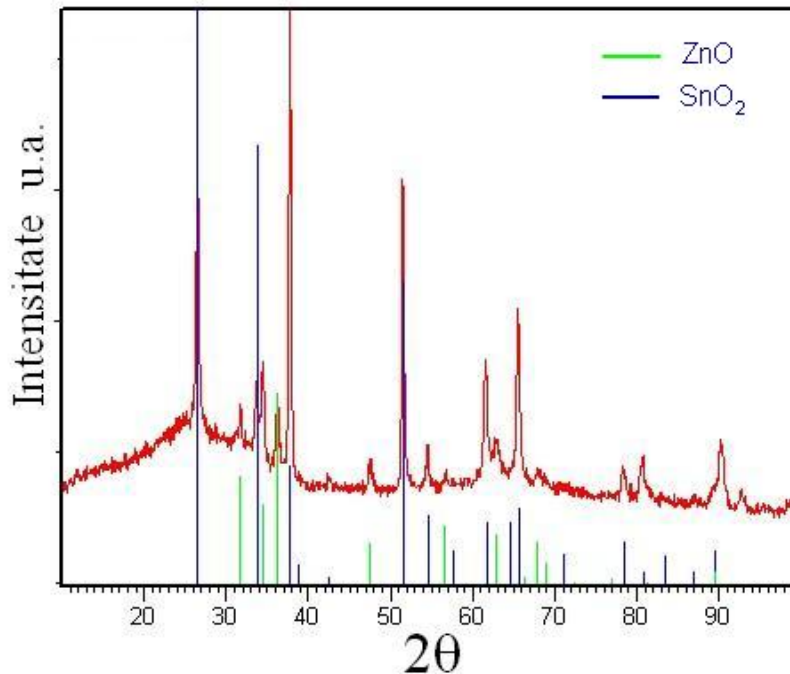


Fig. 6.3.5. Spectrul XRD pentru straturile de ZnO depuse pe SnO₂:F.

Pentru depunerea în continuare a celorlalte straturi s-au preparat următoarele soluții :

Soluția 1 (pentru depunerea stratului tampon de In₂S₃) se prepară prin:

- dizolvarea în apă distilată a 0,378g InCl₃·4H₂O,
- dizolvarea în apă distilată a 0,571 g tiouree (Tu),
- amestecarea celor două soluții sub agitare și aducerea amestecului la balon cotelat de 200 mL pentru a se obține o soluție finală în care raportul molar In:S este de 1:6.

50 mL din această soluție se depun prin pulverizare pe substraturile încălzite la 350°C. Depunerea are loc în intervalul de temperatură 350 – 330°C, substratul răcindu-se în timpul pulverizării. Distanța dintre pulverizator și suport a fost de circa 50 cm.

Soluția 2 (pentru depunerea unui strat subțire de CuInS₂, bogat în indiu) se prepară prin:

- dizolvarea a 0,344 g CuCl₂ · 2H₂O și 0,756 g InCl₃ · 4H₂O în apă distilată.
- prepararea unei alte soluții prin dizolvarea a 0,914 g Tu în apă.
- amestecarea celor două soluții sub agitare și aducerea la balon cotelat de 100 mL, cu obținerea unei soluții având concentrațiile de aproximativ: 0,020M Cu²⁺, 0,025 M In³⁺ și 0,120M Tu.

Cei 100 mL de soluție se pulverizează pe substratul încălzit în domeniul de temperatură 380-360°C.

Soluția 3 (pentru depunerea unui strat gros de CuInS₂ bogat în cupru) se prepară prin:

- dizolvarea a 0,895g CuCl₂ · 2H₂O și a 1,466 g InCl₃ · 4H₂O în apă distilată.
- dizolvarea a 2,284g Tu în apă distilată.

Primele două soluții se amestecă sub agitare și se aduc la balon cotoat de 200 mL, pentru obținerea unei soluții finale având concentrațiile: 0,0260 M Cu^{2+} , 0,0242 M In^{3+} , 0,150 M Tu.

Această soluție se pulverizează pe suport în domeniul de temperatură 390-370°C.

Soluțiile 2 și 3 sunt instabile în timp, devenind ușor opalescente după circa 1h de stagnare la temperatura camerei.

După terminarea pulverizării, probele se răcesc în aproximativ 3 minute până la 340°C unde se țin încă 20 minute, răcindu-se apoi lent (circa 15 minute) până la temperatura de 120°C, când se ridică de pe suportul fierbinte, răcindu-se repede la temperatura camerei.

Este de remarcat faptul că stratul devine poros dacă picăturile sunt de dimensiuni mari, probabil datorită răcirii locale accentuate a substratului. Stratul redevine neted și lucios dacă straturile ulterioare se depun din picături mai mici.

Pulverizarea se face în toate cazurile de la distanța de aproximativ 45-50 cm de suport folosind drept gaz purtător azotul având presiunea de 1,5-1,7 bar.

Pentru identificarea mai sigură a fazelor cristaline care se formează în fiecare etapă de pulverizare, s-au depus în condiții identice straturi și pe plăcuțe de sticlă SCS, acestea fiind apoi caracterizate prin XRD.

Spectrul XRD pentru straturile depuse din soluția 1 de precursori pe sticlă este prezentat în figura 6.3.6. Stratul de In_2S_3 depus este foarte subțire (< 80nm), după cum s-a observat și din imagistica SEM. Probabil, din pricina grosimii sale foarte reduse, stratul poate suferi și un ușor proces de oxidare ce duce la înlocuirea unor ioni S^{2-} cu O^{2-} . Această înlocuire duce la creșterea valorii E_g a semiconductorului. Deoarece în spectrul XRD (figura 6.3.6) nu se pune în evidență o deplasare a maximelor de la valorile 2θ la care ar trebui să apară, se consideră că procesul oxidativ este nesemnificativ.

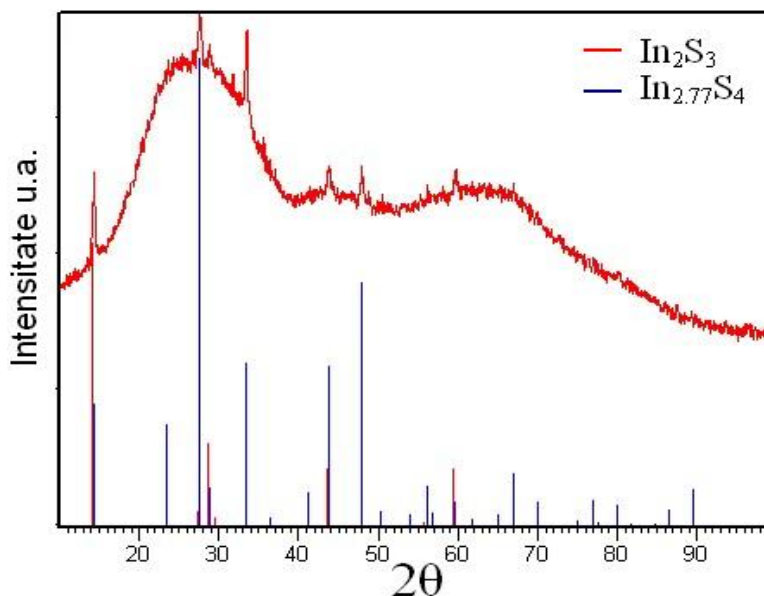


Fig. 6.3.6. Spectrul XRD al straturilor depuse pe suport de sticlă din soluția 1 de precursori.

Pentru straturile de CuInS_2 depuse pe sticlă din soluțiile 2 și respectiv 3, spectrele XRD (figurile 6.3.7 și 6.3.8) indică o puternică îmbunătățire a cristalinității filmului odată cu creșterea raportului atomic Cu:In. Dimensiunea medie a cristalitelor crește cu creșterea

acestui raport, binarii de tip Cu_{2-x}S promovând, așa cum se știe, creșterea acestora. De asemenea, conform [172], sulfurul sub formă lichidă poate apărea în condițiile de piroliză prin descompunerea CuS .

Cu ajutorul relației lui Scherrer s-a determinat pentru filmul sărac în cupru o dimensiune medie a cristalitelor de 14 nm iar pentru straturile bogate în acest metal de 22 nm.

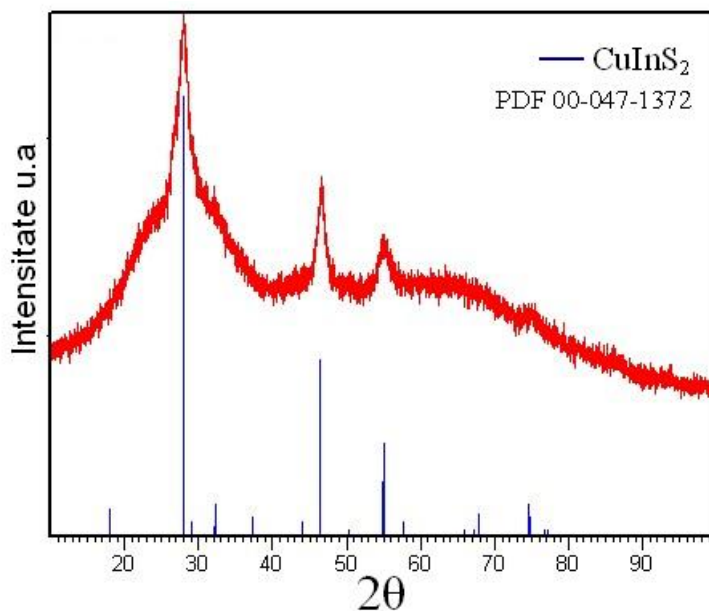


Fig. 6.3.7. Spectrul XRD al straturilor depuse pe suport de sticlă din soluția 2 de precursori.

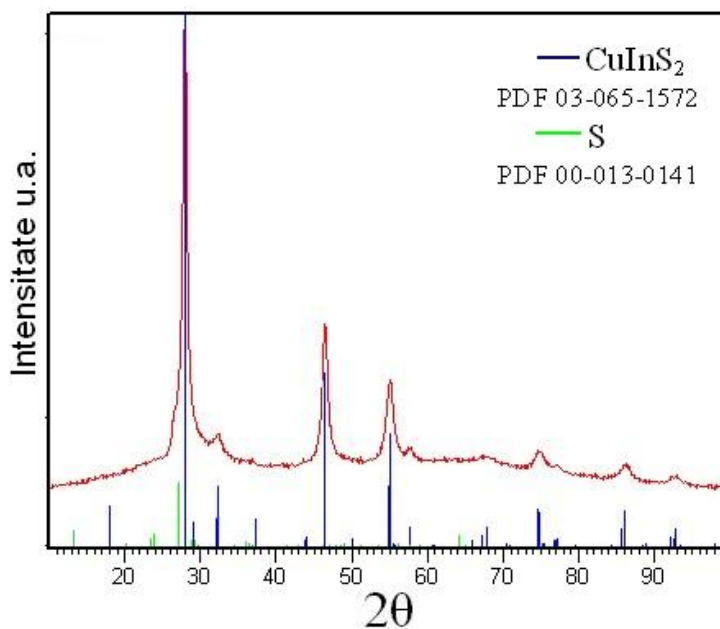


Fig. 6.3.8. Spectrul XRD al straturilor depuse pe suport de sticlă din soluția 3 de precursori.

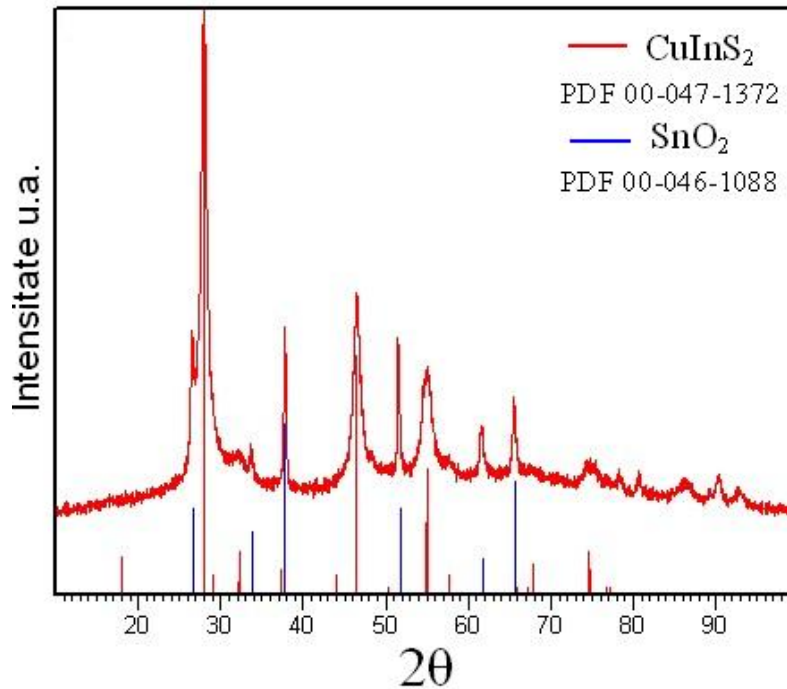


Fig. 6.3.9. Spectrul XRD al straturilor depuse pe sticlă cu TCO / In_2S_3 / $\text{Cu}_{1-x}\text{InS}_{2-y}$ din soluția 3 de precursori (celula solară “1”).

Pentru o celulă solară având configurația: Sticlă/TCO/ In_2S_3 /(sol.2) CuInS_2 /(sol.3) CuInS_2 , spectrul XRD este prezentat în figura 6.3.9. Cum era de așteptat, datorită grosimii reduse și coeficientului mare de difuzie a cuprului, maximele corespunzătoare stratului de In_2S_3 nu apar, acesta reacționând probabil integral cu excesul de sulfură de cupru din stratul gros de p- CuInS_2 cu formarea de CuInS_2 .

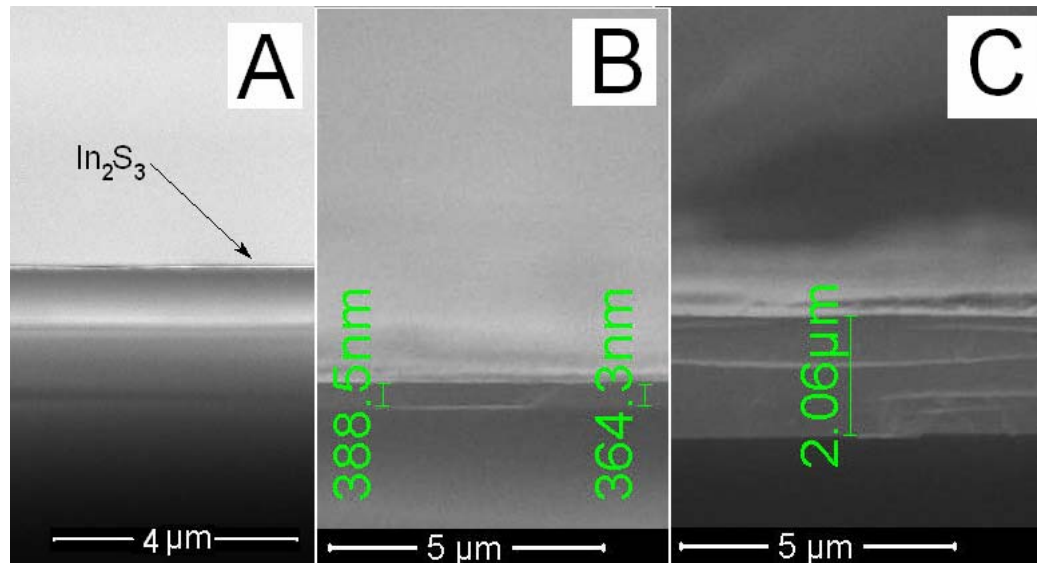


Fig. 6.3.10. Imagine SEM în secțiune a celor trei straturi depuse. (A- In_2S_3 , B- CuInS_2 (Cu:In – 0,8), C- CuInS_2 (1,08)).

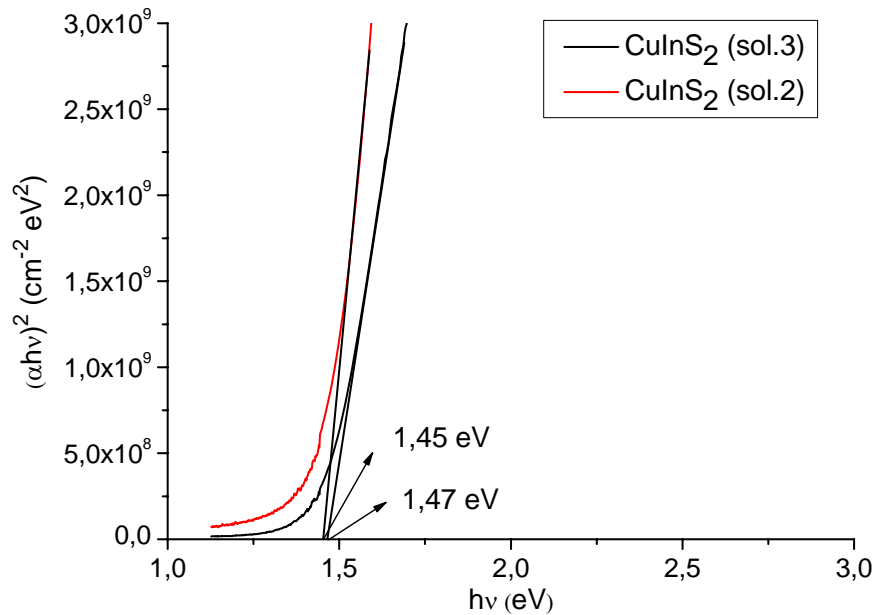


Fig. 6.3.11. Determinarea valorii benzii interzise pentru straturile semiconductoare ternare depuse pe sticlă (lamellele microscop).

Pentru a evalua grosimea straturilor semiconductoare, straturile depuse pe sticlă s-au secționat și s-a realizat în secțiune un studiu SEM (figura 6.3.10). Grosimea stratului de In_2S_3 nu a putut fi determinată cu precizie din SEM, însă, după cum se observă în figura 6.3.10 (A), ea este sub 80 nm. Din pricina grosimii reduse, pentru acest strat nu s-a putut determina cu precizie valoarea benzii interzise. Pentru straturile de CuInS_2 s-a observat o ușoară creștere a valorii E_g cu creșterea raportului $\text{Cu}:\text{In}$ (figura 6.3.11).

O parte dintre celule au fost spălate timp de 5 minute într-o soluție 5% KCN și 0,5% NaOH, apoi au fost spălate cu apă și etanol și uscate în mediu ambiant. Pe suprafața celulelor s-a depus prin evaporare termică un strat subțire de aur în spoturi cu diametrul de 5 mm.

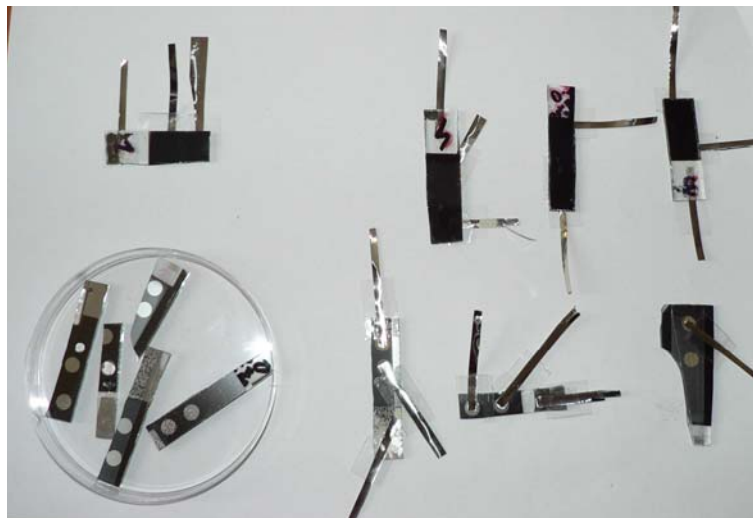


Fig. 6.3.12. Fotografie cu celulele solare realizate.

Contactele electrice au fost realizate cu pastă electroconductoare pe bază de Ag (Bison), peste care s-au aplicat benzi subțiri din folie de nichel. În figura 6.3.12 este prezentată o fotografie cu celule solare realizate.

Tensiunea de mers în gol V_{OC} și curentul de scurtcircuit I_{SC} au fost determinate pentru câteva configurații de celule realizate, prezentate în Tabelul 6.3.1. Iluminarea s-a făcut cu ajutorul unei lămpi cu bec de wolfram, iradianța fiind măsurată cu ajutorul unui pyranometru Kipp. După cum se va discuta mai departe, această sursă de iluminare este departe de a fi cea mai potrivită.

Tabelul 6.3.1

Nr.	Structura	Spălare KCN	V_{OC} (mV)	I_{SC} (μA)	V_{OC} (Ilum. Solară) (mV)
1	TCO/ZnO/In ₂ S ₃ /CIS(sol.2)/CIS(sol.3)/Au	Da	93,5	219	> 270 mV
2	TCO/In ₂ S ₃ /CIS(sol.2)/CIS(sol.3)/Au	Da	55,8	180	
3	TCO/ZnO/In ₂ S ₃ /CIS(sol.2)/CIS(sol.3)/Au	Nu	51,2	10	
4	TCO/In ₂ S ₃ /CIS(sol.2)/CIS(sol.3)/Au	Nu	4,1	21	
5	TCO/ZnO/In ₂ S ₃ /CIS(MW)/CIS(sol.3)/Au	Da	0,0	-	
6	TCO/ZnO/In ₂ S ₃ /CIS(sol.3)/Au	Da	0,0	-	
7	TCO/ZnO/CIS(sol.3)/Au	Da	0,0	-	
8	TCO/ZnO(20nm)/In ₂ S ₃ /CIS(sol.3)/Au	Da	0,0	-	

Cea mai importantă observație care s-a făcut este că prezența stratului de CuInS₂ sărac în cupru este decisivă în obținerea unor celule funcționale. Toate celulele care nu au avut acest strat s-au aflat practic în scurt-circuit, datorită sulfurilor de cupru care se formează la interfața dintre cristalite în cazul depunerii dintr-un precursor bogat în cupru. Stratul de CuInS₂ sărac în cupru se comportă ca un strat de sacrificiu, preluând excesul de cupru și împiedicând astfel scurtcircuitarea joncțiunii.

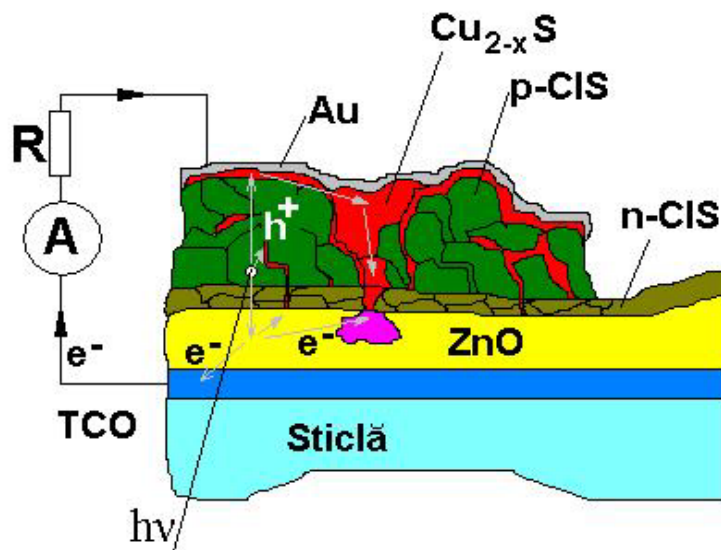


Fig. 6.3.13. Modalități de recombinare a purtătorilor înainte de spălarea cianurică a filmului de CuInS₂.

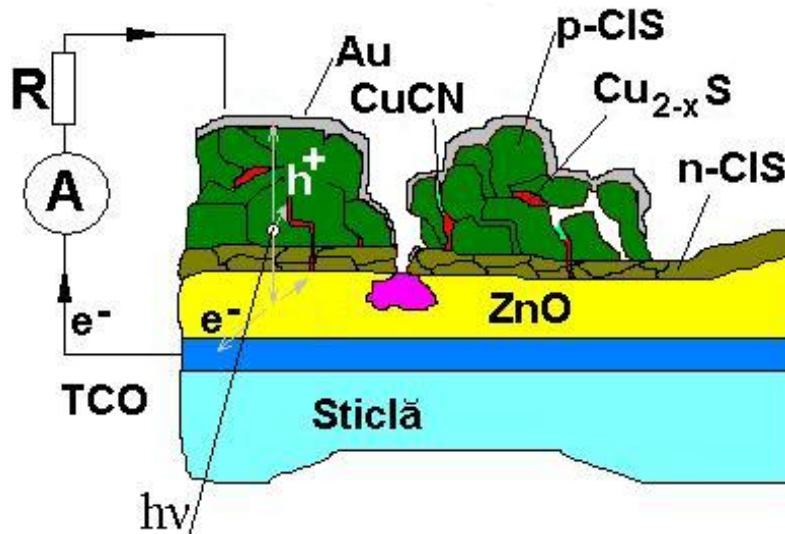


Fig. 6.3.14. Modalități de recombinare a purtătorilor după spălarea cianurică a filmului de CuInS_2 .

În figurile 6.3.13 și 6.3.14 sunt reprezentate câteva posibilități de recombinare a purtătorilor înainte și după spălarea cianurică, în cazul în care sarcinile sunt separate de câmpul electric al joncțiunii. O bună parte din perechile gol-electron se și recombină, înainte ca sarcinile să fie separate, pe centrii de recombinare aflați în volum sau pe suprafața cristalitelor.

Datorită inevitabilului gradient de concentrație a ionilor CN^- în canalele de ordin nanometric ale absorbantului, complexul solubil de cupru nu se poate forma în toate cazurile, formându-se însă cu cea mai mare probabilitate “dopuri” puțin solubile de CuCN , care nu prezintă conductivitate electronică semnificativă și care izolează electric aurul depus pe suprafața de restul de sulfură rămasă nedizolvată.

Celule solare tip 2

S-a urmărit obținerea de celule solare cu strat foarte subțire de absorbant și reflector posterior din nichel. Conform literaturii, folosirea unor straturi mai subțiri de absorbant poate duce la creșterea randamentului celulelor pe bază de CIGS [183].

Pregătirea suporturilor este identică cu cea prezentată mai sus.

Depunerea straturilor de In_2S_3

Pentru depunerea stratului de In_2S_3 se pulverizează 100 mL soluție InCl_3 0,00625 M și 0,0375 M Tu pe sticlă cu TCO la temperatura de 350°C folosind drept inert azotul 4.6 la presiunea de 1 bar. Distanța dintre pulverizator și suport s-a micșorat în acest caz la circa 40 cm.

Depunerea straturilor de p-CIS

Imediat după depunerea straturilor de In_2S_3 , temperatura plăcii de aluminiu s-a crescut la 460°C și s-au pulverizat pe suprafață 50 mL soluție având concentrațiile: 0,1 M Cu^{2+} și In^{3+} și 0,6 M Tu în intervalul de temperatură $460\text{-}440^\circ\text{C}$.

În afară de plăcile cu TCO, folosind cele două soluții s-au depus, straturi și pe sticle de microscop având grosimea de 1 mm.

După răcire, una dintre depuneri a fost spălată timp de 3 minute în soluție 5% KCN și 0,5% NaOH, apoi a fost spălată din abundență cu apă distilată și etanol.

După uscare la temperatura camerei, s-au depus contacte ohmice prin tehnica evaporării termice folosind ca material aur 99,9% (Sigma Aldrich) în spoturi cu aria de circa 19,6 mm².

Contactele la borne s-au realizat cu pastă conductoare pe bază de argint (Bison) între aurul depus și folii de nichel (luciu oglindă).

De asemenea, s-au depus contacte pe compusul CuInS₂ direct din pasta conductoare peste care s-a aplicat folia de nichel luciu oglindă.

Un alt set de contacte identice s-au depus pe compusul CuInS₂ fără ca acesta să fie în prealabil spălat în soluție de KCN.

Rezultate și discuții

Imagini SEM ale straturilor de In₂S₃ și CIS pe sticlă sunt prezentate în figura 6.3.15.

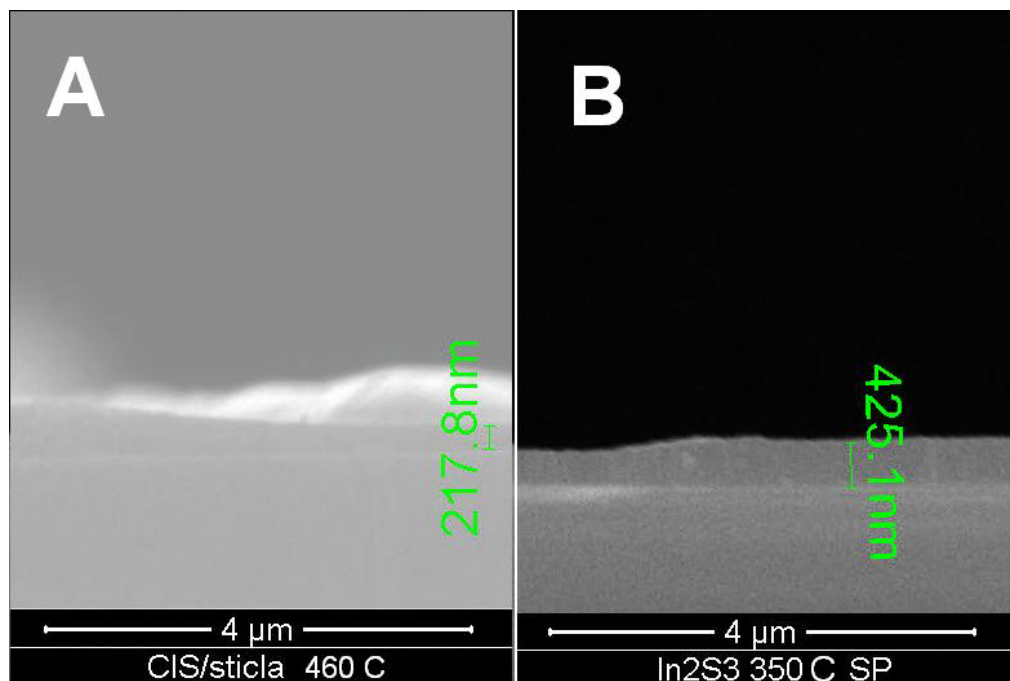


Fig. 6.3.15. Imagini reprezentative SEM în secțiune pentru straturile de CuInS₂ depus pe sticlă la temperatura de 460 °C (A) și In₂S₃ depus pe sticlă la 350 °C (B).

Spectrele de transmisie a straturilor depuse pe sticlă, dar și a celulei solare finale realizate și derivatele de ordinul întâi ale acestora în raport cu lungimea de undă a radiației sunt prezentate în figura 6.3.16. Datorită proceselor difuzionale, în spectrul derivatei pentru celula solară completă se observă, o deplasare a maximumului corespunzător absorbției

compusului ternar de la circa 816 nm la circa 840 nm, precum și o deplasare a maximului corespunzător binarului de la circa 473 la 521 nm. În [270] difuziunea cuprului pe celule cu structura asemănătoare realizate prin SP a fost pusă în evidență prin studii XPS în profunzime.

Din spectrele de transmisie s-a determinat, după aceeași metodologie folosită în subcapitolul 6.1, valoarea benzii interzise pentru straturile semiconductoare depuse pe sticlă. Valorile E_g determinate sunt prezentate în figura 6.3.17.

Imagistica SEM pe suprafața straturilor depuse pe sticlă (neprezentată aici) a pus în evidență creșterea straturilor mai netede în cazul folosirii ca suport a sticlei decât în cazul folosirii straturilor cu TCO. De asemenea, grosimea stratului (determinată din imaginile SEM în secțiune) este ceva mai redusă în cazul straturilor de In_2S_3 crescute pe TCO decât în cazul celor crescute pe sticlă.

În figura 6.3.18 sunt prezentate imagini SEM reprezentative pe suprafață, la diverse mărimi și în secțiune pentru celulele solare obținute.

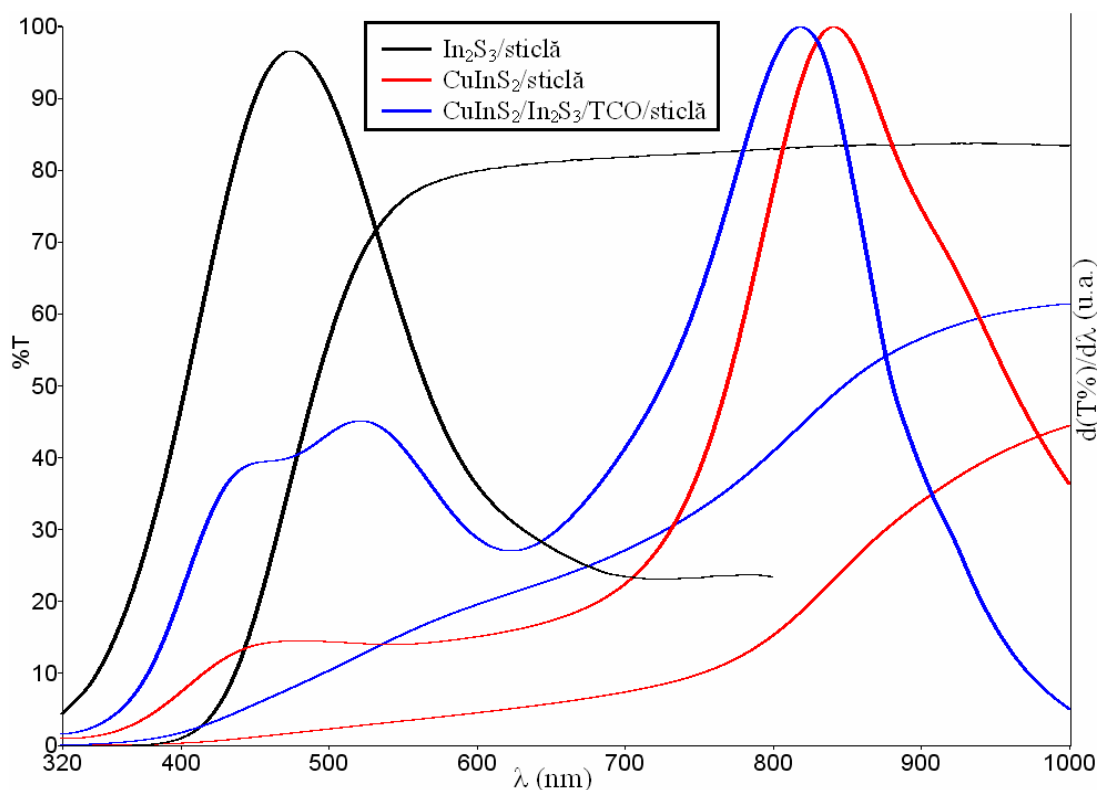


Fig. 6.3.16. Spectrele de transmisie și derivatele acestora în raport cu lungimea de undă pentru straturile depuse prin SP și pentru celula solară.

Grosimea straturilor de In_2S_3 variază destul de puțin de-a lungul secțiunii, menținându-se la o grosime de circa 150-200 nm. Grosimea stratului de CuInS_2 variază însă într-un domeniu mai larg, cuprins între aproximativ 120 și 450 nm, după cum se observă și în dreapta figurii 6.3.18, A.

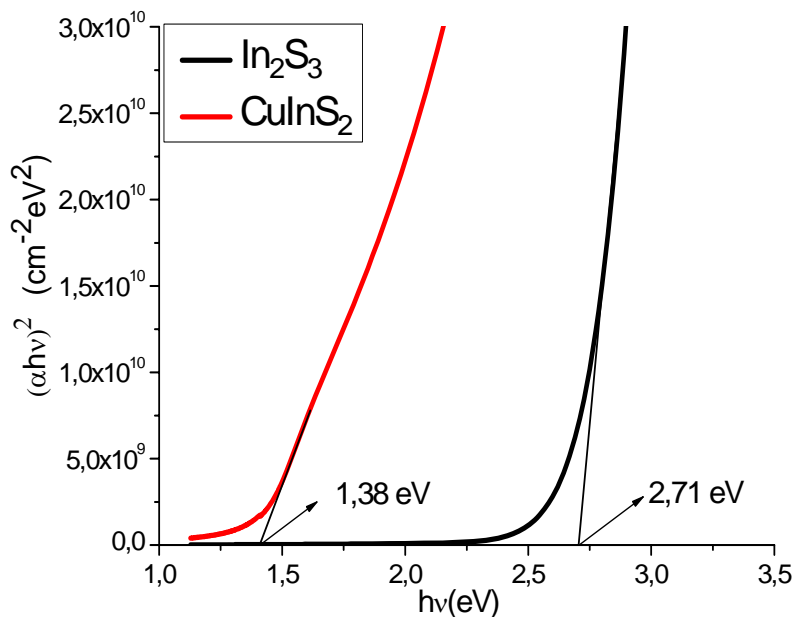


Fig. 6.3.17. Determinarea valorii benzii interzise pentru straturile de CuInS_2 și In_2S_3 depuse pe sticlă.

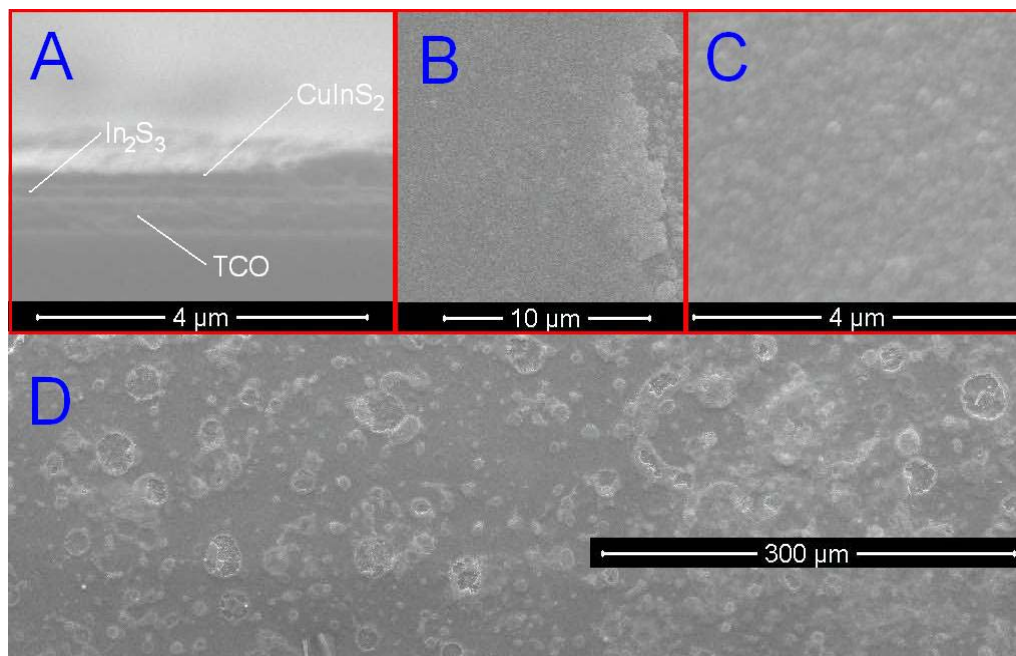


Fig. 6.3.18. Imagine SEM în secțiune (A) și pe suprafață (B-D) la diferite mărituri pentru celula solară obținută înainte de spălarea cianurică.

În imaginile SEM la magnitudine redusă (figura 6.3.18, D), suprafața prezintă destul de multe neomogenități atribuite, în primul rând, dimensiunilor mari a picăturilor pulverizate pe suprafață. La mărituri mai mari, se observă o ușoară rugozitate a stratului, cu grăunți având diametre cuprinse între câteva zeci până la circa 200 nm (figura 6.3.18, B,C).

În zonele prezentând neomogenități datorate exfolierii ultimului strat depus, s-au efectuat analize EDAX pentru a observa dacă aceste străpungeri în strat ajung până la nivelul stratului de In_2S_3 sau mai jos, până la nivelul stratului de TCO.

Imaginile SEM în secțiune nu au relevat prezența unor zone de străpungere până la nivelul acestui ultim strat.

În figura 6.3.19 este prezentă o astfel de zonă exfoliată a stratului superficial și spectrul EDAX corespunzător ei, comparativ cu o altă zonă neafectată din apropiere.

După cum se observă, analiza EDAX susține micrografiile realizate în secțiune. Mai mult decât atât, se observă prezența cuprului în ambele zone, ceea ce înseamnă că zonele de străpungere nu ajung nici măcar până la nivelul stratului de In_2S_3 , și cu atât mai puțin până la nivelul stratului de TCO. Totuși, această determinare s-a făcut doar pe câteva zone afectate de exfoliere, neputându-se trage concluzia că aceste puncte de penetrație nu există deloc.

Atât pe straturile semiconductoare depuse pe sticla, cât și pe celula solară completă, au fost realizate spectre XRD, prezentate în figura 6.3.20. Pentru straturile depuse pe sticlă nu se observă apariția în film de faze cristaline nedorite. Chiar după pulverizarea compusului ternar la temperatura medie a suportului de 450°C , datorită nemenținerii stratului de CuInS_2 un timp îndelungat la această temperatură, difuziunea ionilor de cupru nu este atât de importantă încât să ducă la formarea de faze cristaline noi bogate în indiu, în stratul de In_2S_3 (figura 6.3.20).

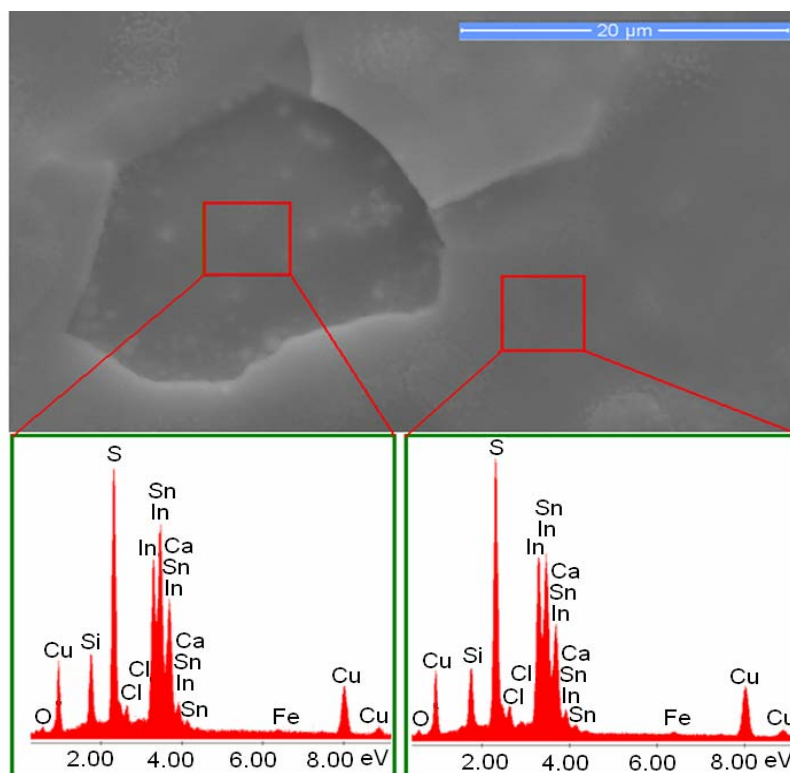


Fig. 6.3.19. Imagine SEM în două zone distincte de pe suprafață și spectrele EDAX corespunzătoare.

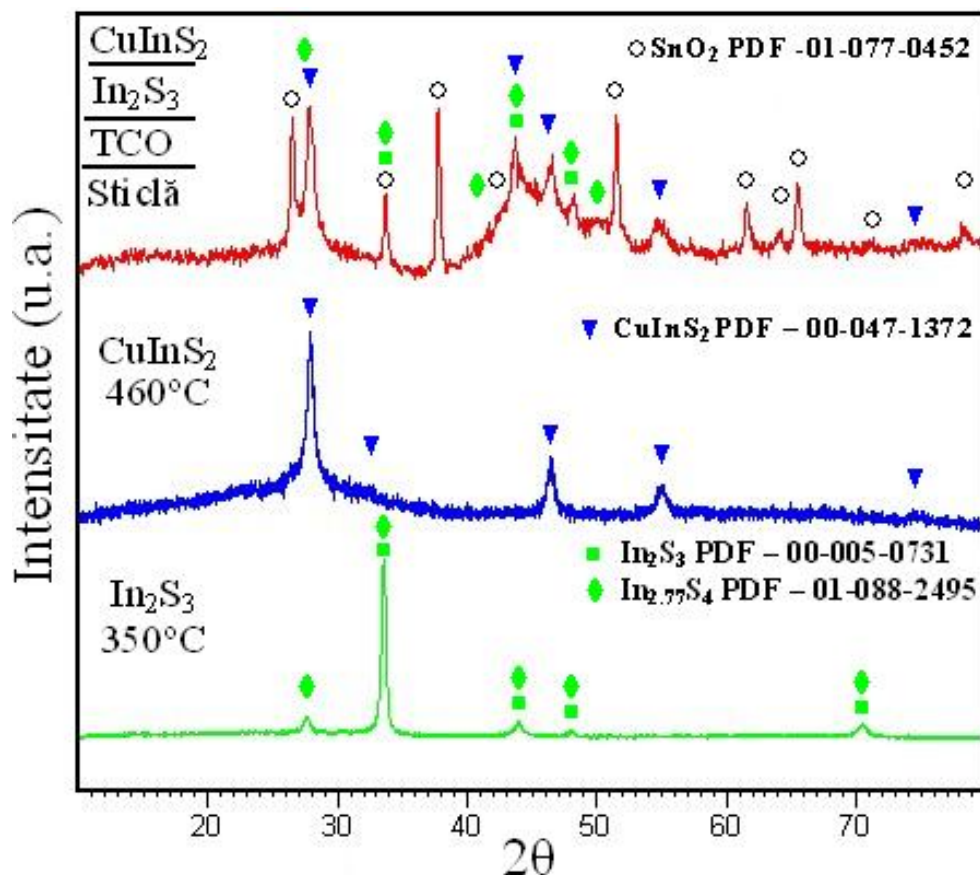


Fig. 6.3.20. Spectrele XRD realizate pe straturile depuse pe sticlă și pe celula solară completă realizată prin tehnica SP.

Pentru aceste celule având configurația Sticlă/TCO/ In_2S_3 /p-CuInS₂/Au, s-a obținut o tensiune V_{OC} de peste 400 mV, la câteva ore după fabricație, la iluminare cu lumină solară. Această tensiune crește puternic de la circa 250 mV la peste 400 mV în decurs de doar o oră de iluminare cu lumină solară. Păstrată la întuneric 24 ore, tensiunea scade din nou la o valoare apropiată de cea inițială, pentru a crește din nou dacă este iluminată un timp oarecare. Acest fenomen s-a observat și în literatură la celule solare pe bază de CIGS cu strat tampon pe bază de hidroxisulfură de zinc [156].

La o emitanță radiantă de 1000 W/m² realizată cu ajutorul unui bec cu filament de wolfram s-a obținut o tensiune $V_{OC} = 80$ mV și $I_{SC} = 0,125$ mA. Folosirea acestei surse de lumină este însă, așa cum s-a mai spus, nepotrivită pentru caracterizarea celulelor solare cu bandă interzisă largă, datorită spectrului sursei care este foarte diferit de cel al radiației solare naturale, însă poate fi folosită totuși pentru o primă evaluare comparativă a performanțelor celulelor.

Spectrul sursei are cu siguranță o influență și mai mare asupra curentului debitat de celulă, știut fiind faptul că radianța spectrală a becului cu filament de wolfram este redusă la lungimi de undă mai mici de 600 nm unde semiconductorul CuInS₂ absoarbe foarte puternic.

Concluzii

Concluzii cu privire la depunerea prin SP a straturilor de ZnO

La temperaturi de peste 350°C se pot depune, prin tehnica SP, folosind ca precursori acetatul și azotatul de zinc, straturi semiconductoare de ZnO, pe sticlă silico-calco-sodică sau pe straturi de SnO₂:F. Straturile au o bună transparență în vizibil. Transparența acestora este îmbunătățită la folosirea unui amestec apă – etanol ca solvent.

Depunerea oxidului în straturi cristaline și transparente la temperaturi ale suportului mai mici de 300°C se poate face doar cu adaos de etanol la solvent.

Folosind acetatul ca precursor, se pot depune filme foarte subțiri și continue de semiconductor, spre deosebire de filmele foarte subțiri depuse din azotat, care prezintă o structură granulară, puțin compactă.

Depunerea straturilor din acetat, la temperaturi mai reduse de 300°C, prezintă o structură lamelară, cu plane de neadeziune paralele cu substratul.

Tratamentul termic ulterior timp de 6h la 450°C în atmosferă oxidantă nu îmbunătățește sensibil transparența straturilor depuse la temperaturi mai ridicate de 350°C, dar o înrăutățește pe cea a straturilor depuse la temperaturi mai mici de 300°C. Această înrăutățire se atribuie unui proces de recristalizare care este foarte evident în spectrele XRD.

Straturile depuse din azotat prezintă o puternică orientare în direcția (002), pe când cele depuse din acetat prezintă o creștere multidirecțională.

După efectuarea tratamentului termic, cea mai bună conductivitate electrică o prezintă materialul depus la temperaturi de peste 350°C din soluție de azotat și cea mai redusă, cele depuse din soluție apoasă de acetat la temperaturi ale substratului mai mici de 300°C. În toate cazurile, adaosul de etanol la solvent duce la îmbunătățirea conductivității electrice a stratului obținut.

Concluzii cu privire la depunerea prin SP a straturilor de

CuInS₂

La depunerea compusului ternar CuInS₂ prin tehnica SP pe substraturi de sticlă, depunerea straturilor compacte este condiționată de menținerea unei temperaturi a suportului cuprinsă între 400 și 450°C.

La înlocuirea substratului de sticlă cu cuprul metalic, se pot depune straturi aderente și la temperaturi mai mici de 300°C, însă semiconductorul are puritate redusă.

Depunerea la temperaturi de peste 300°C permite obținerea CuInS₂ având o bună cristalinitate. Suportul de cupru asigură o cristalinitate mai bună a stratului depus decât cel de sticlă, considerând o aceeași temperatură a acestuia.

Conținutul de clor din strat scade puternic cu creșterea temperaturii suportului.

În cazul folosirii substratului de cupru, conținutul de clor este mai redus decât în cazul folosirii sticlei. Se consideră că efectul se datorează difuziunii cuprului din substrat.

Creșterea temperaturii substratului de sticlă duce la creșterea valorii benzii interzise a stratului semiconductor obținut.

Pe suprafața straturilor de ternar depuse pe sticlă la temperaturi mai mici de 350°C, prin studiu SEM cuplat cu analiza EDAX s-au observat formațiuni distincte răspunzătoare de conținutul mare de clor al substratului. Se consideră că aceste formațiuni facilitează desprinderea straturilor de CuInS_2 depuse succesiv.

Conținutul de oxigen în filmele depuse pe suport de cupru crește ușor cu creșterea temperaturii maxime a substratului, datorită inerentelor procese oxidative. Spectrul XRD nu pune însă în evidență existența oxizilor de cupru nici la temperaturi de peste 300°C a suportului.

Concluzii cu privire la fabricarea prin tehnica SP a celulelor solare pe bază CuInS_2

Au fost fabricate celule solare folosind integral și aproape integral metode de depunere a straturilor care se desfășoară la presiune ambiantă.

În cazul folosirii straturilor cu sau fără fereastră de ZnO , folosirea unui amestec de precursori bogat în cupru nu duce la obținerea de celule solare funcționale. Aceasta se datorează cantităților mari de sulfuri de cupru ce se formează alături de compusul ternar. Acestea prezintă proprietăți electroconductoare, ducând la scurtcircuitarea celulei.

Interpunerea unui strat de CuInS_2 bogat în indiu între stratul tampon de In_2S_3 și cel de compus ternar bogat în cupru duce la obținerea de celule solare funcționale, acesta comportându-se ca strat de sacrificiu, prin preluarea unei părți din excesul de cupru.

Dimensiunea medie a cristalitelor în straturile de compus ternar depus prin tehnica SP pe suport de sticlă crește cu creșterea conținutului de cupru în soluția de precursori.

Spălarea selectivă a sulfurilor de cupru de pe suprafața compusului ternar duce la îmbunătățirea tensiunii de mers în gol și a curentului de scurt-circuit a celulelor obținute, probabil prin diminuarea numărului de punți de scurgere a curentului între electrozi, dar posibil și prin diminuarea centrilor de recombinare de suprafață.

Au fost, de asemenea, create celule solare cu strat foarte subțire de absorbant folosind In_2S_3 ca semiconductor de tip n, și compusul ternar CuInS_2 bogat în cupru drept semiconductor de tip p.

Celulele au fost realizate prin depunerea CuInS_2 pe In_2S_3 la temperaturi ale suportului de peste 400°C.

Valorile benzilor interzise pentru cei doi semiconductori, determinate din spectrele de transmisie pe filme, au fost de circa 2,71 eV (In_2S_3) și respectiv 1,38 eV (CuInS_2).

Spectrele de transmisie pe celula finală obținută, la fel ca și spectrele XRD, au pus în evidență prezența ambilor semiconductori. Lungimile de undă la care apar rampele de absorbție a celor doi semiconductori sunt influențate de procesele de difuziune.

La iluminare cu lumină solară, tensiunea celulelor astfel obținute a fost de peste 400 mV. S-a observat că această tensiune crește timp de mai multe ore la iluminarea cu lumină solară a celulelor astfel obținute. Menținerea la întuneric a celulelor obținute duce la scăderea acestei tensiuni pentru ca aceasta să crească din nou în cursul ciclurilor următoare de iluminare cu lumină solară.

CAPITOLUL 7

FABRICAREA PE CALE HIDROTERMALĂ DE HETEROJONCTIUNI $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ (nano)

În această parte a lucrării sunt prezentate modalități de fabricare a heterojoncțiunii $\text{TiO}_2(\text{nano})/\text{CuInS}_2(\text{nano})$ prin creștere hidro-/solvo-termală a compusului ternar pe substrat de TiO_2 nanoporos depus pe sticlă acoperită cu un strat electroconductor de TCO ($\text{SnO}_2:\text{F}$).

În subcapitolul 7.1 este prezentată influența pe care o are pH-ul asupra fabricării heterojoncțiunilor $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ și compusului CuInS_2 ca atare, utilizând o soluție a metalelor aflate în stare complexată.

În subcapitolul 7.2 sunt prezentate diverse metode de depunere pe cale hidrotermală a heterojoncțiunilor $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$, cu varierea diversilor parametri ce privesc compoziția soluției de electrolit, regimul termic aplicat și substratul folosit.

7.1 Influența pH-ului soluției de precursori asupra fabricării de heterojoncțiuni $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2(\text{nano})$

Materiale și proceduri de preparare

Obținerea heterojoncțiunilor de $\text{TiO}_2(\text{nano})/\text{CuInS}_2(\text{nano})$ presupune următoarele etape:

- pregătire suport de sticlă acoperită cu TCO;
- preparare pastă de TiO_2 ;
- depunere strat subțire de TiO_2 pe suport de sticlă/TCO;
- tratament termic de sinterizare;
- preparare precursori CuInS_2 pentru sinteza hidrotermală;
- pregătirea probelor pentru caracterizare.

Preparare pastă de TiO_2

S-a preparat o suspensie din TiO_2 nanocristalin (Degussa P25, 25 nm, 70% anatas, 30% rutil) prin adăugare de apă distilată, acid acetic 96%, alcool etilic, etilenglicol, cu amestecare în mojar de agat și ultrasonare de putere, până la obținerea unei suspensii omogene.

Pregătire suport

Plăcuțe de sticlă acoperite cu TCO ($\text{SnO}_2:\text{F}$, rezistență $15 \Omega/\square$, Solaronix) cu dimensiunea de 20x20 mm au fost curățate în prealabil prin ultrasonare 30 minute în alcool etilic 98%, urmată de uscare în aer. Două margini paralele ale plăcuței au fost acoperite, la 2 mm de margine, cu bandă adezivă tip scotch subțire.

Depunere strat subțire de TiO₂ pe suport de sticlă/TCO

Depunerea stratului subțire din pastă pe bază de TiO₂ s-a realizat prin metoda „doctor blading”. Metoda implică întinderea suspensiei pe suport prin alunecarea unei baghete de sticlă peste două benzi adezive, paralele între ele, care se lipesc pe suport. Între aceste benzi se picură un mic volum de suspensie. Grosimea depunerii depinde în primul rând de grosimea benzilor adezive și de fracția de solid din suspensie.

Tratamentul termic de sinterizare

Pentru obținerea unui strat aderent și uniform de TiO₂, plăcuțele au fost supuse unui tratament termic de sinterizare în aer, într-un cuptor de calcinare programabil. Temperatura de sinterizare a fost de 500°C, iar timpul tratamentului termic de 6 ore. Rata de creștere temperaturii a fost de 10°C/minut, iar răcirea s-a efectuat lent, până la temperatura camerei.

Prepararea soluției de precursori

Datorită faptului că, în timpul autoclavării, în interiorul autoclavei mediul de reacție nu este omogenizat prin nici un mijloc din exterior, singura modalitate de agitare rămâne convecția datorată gradientilor de temperatură. Aceștia există în timpul procesului de încălzire a autoclavei până la temperatura de regim, fiind suficient de importanți pentru a se observa în unele cazuri influența lor.

Având în vedere că în această sinteză se urmărește ca soluția de precursori prin descompunerea ei să ducă la formarea compusului ternar cristalizat pe substratul oxidic, un deziderat esențial a fost considerat caracterul omogen al soluției de precursori.

În cazul în care ar fi prezent un precipitat în soluția de precursori, acesta ar putea adera parțial la substratul sinterizat, restul putând sedimenta pe fundul autoclavei în cursul procesului de încălzire. Această sedimentare ar crea diferențe importante de concentrație a speciilor chimice pe înălțime, conducând la formarea diverselor faze cristaline sau cel puțin la morfologii diferite de creștere a cristalelor.

Pentru a diminua pe cât posibil acest efect, s-au folosit în cele mai multe cazuri soluții limpezi de precursori la diverse pH-uri. Compoziția soluțiilor de electrolit, valorile pH-urilor inițiale (pH_i) și finale (pH_f) în electrolit și denumirea probelor sunt prezentate în Tabelul 7.1.1.

Tabelul 7.1.1

Notăție strat	Raport molar Cu:In:Tu:Na ₂ EDTA	Concentrația metalelor (molL ⁻¹)	pH _i /pH _f	Aspect Strat și Pulbere
A1	1:1:2.2:2.2	0,05	5,4/6,9	Depunere foarte omogenă. Pulbere neagră
A2	1:1:2.2:2.2	0,05	7,0/7,9	Depunere aproape inexistentă. Pulbere neagră.
A3	1:1:2.2:2.2	0,05	9,0/8,9	Depunere relativ omogenă, mai puternică pe laterale. Pulberea neagră/foarte ușor gri.
A4	1:1:2.2:2.2	0,05	10,0/9,8	Depunere neomogenă, mai puternică pe laterale. Pulbere gri.

Modul de preparare a soluției de electrolit

Se prepară soluții apoase concentrate de InCl_3 , CuCl_2 , Na_2EDTA și tiouree (Tu) la temperatura camerei.

Jumătate din soluția de EDTA se aduce la un pH cuprins între 7,5 și 8 cu soluție concentrată (circa 10%) de NH_3 .

Sub agitare la rece (temperatura camerei) și măsurarea continuă a pH-ului se adaugă soluția de InCl_3 în soluția de EDTA în porțiuni mici. Când pH-ul scade sub valoarea 3,5-4, se adaugă NH_3 pentru a aduce din nou pH-ul la cel puțin 7. Se adaugă din nou din soluția de InCl_3 , în porțiuni mici, astfel încât pH-ul final să fie cuprins între 3 și 4.

La concentrații mari ale soluțiilor, atât formarea complexului InEDTA , (foarte stabil într-un interval larg de pH) ce conduce la eliberarea de NaCl și HCl , cât și hidroliza acidă a sării, produc o scădere suficientă a pH-ului astfel încât, din punct de vedere teoretic, să se producă precipitarea H_4EDTA insolubil. Această problemă poate fi evitată dacă în timpul amestecării precursorilor se menține un pH peste 3 și se adaugă InCl_3 în EDTA și nu invers.

În cazul cuprului această problemă nu se mai pune, deoarece hidroliza CuCl_2 este mult mai puțin acidă. Așadar, soluția de EDTA și cea de CuCl_2 se amestecă la pH-ul lor inițial, cu formarea complexului metalului, de culoare albastru-intens.

Soluțiile rezultate se amestecă între ele sub agitare, culoarea finală fiind albastru intens. Se rectifică cu NH_3 la pH minim 4 (sub care complexarea cuprului cu formarea speciei Cu(II)EDTA nu este cantitativă [271]).

Se adaugă soluția de Tu în porțiuni mici. În locul de adăugare (la concentrație mare de Tu) soluția devine verde, datorită formării complexului cuprului cu Tu. Sub agitare, soluția redevine albastră, datorită faptului că complexul cuprului cu EDTA-ul este mai stabil.

Culoarea finală este albastră și soluția limpede, foarte puțin diferită de cea inițială.

Soluția obținută se împarte în volume egale, se aduce la pH-ul dorit în fiecare caz cu NH_3 până aproape de volumul dorit, apoi la balon cotat cu apă bidistilată, pentru a obține concentrațiile finale date în tabelul 7.1.1.

Se transvazează soluțiile în autoclave și se imersează suporturile în soluție, fiind agățate de dop cu cleme de teflon cu șurub. Gradul de umplere al autoclavelor este de circa 80%.

Tratamentul termic și pregătirea probelor pentru caracterizare

Autoclavele se introduc în etuva preîncălzită și se mențin timp de 15 ore la 200 °C, apoi se răcesc sub jet de apă. După scoatere, suportii se spală cu apă distilată din abundență, apoi cu etanol 96% și se usucă la temperatura ambiantă.

Din punct de vedere macroscopic, s-a observat că nici un suport nu este exfoliat, stratul oxidic rezistând bine în mediul de reacție. Pulberile de pe fundul autoclavelor se filtrează, se spală cu apă din abundență și se usucă la 60 °C în aer.

Caracterizare

Peliculele subțiri rezultate și pulberile precipitate pe fundul autoclavei au fost investigate prin difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de fluorescență de raze X (EDAX). Difractogramele au fost înregistrate utilizând radiația Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, filtru de Ni), în configurația $\theta:\theta$, cu un difractometru X'Pert PRO MPD.

Maximele din difractogramele de raze X au fost identificate cu ajutorul bazei de date PDF 2 (2003) iar analiza de faze s-a realizat utilizând aplicația software X'Pert HighScore Plus. Spectrele de reflexie difuză UV-VIZ-NIR au fost obținute cu ajutorul spectrometrului Lambda 950 prevăzut cu sferă integratoare.

Rezultate și discuții

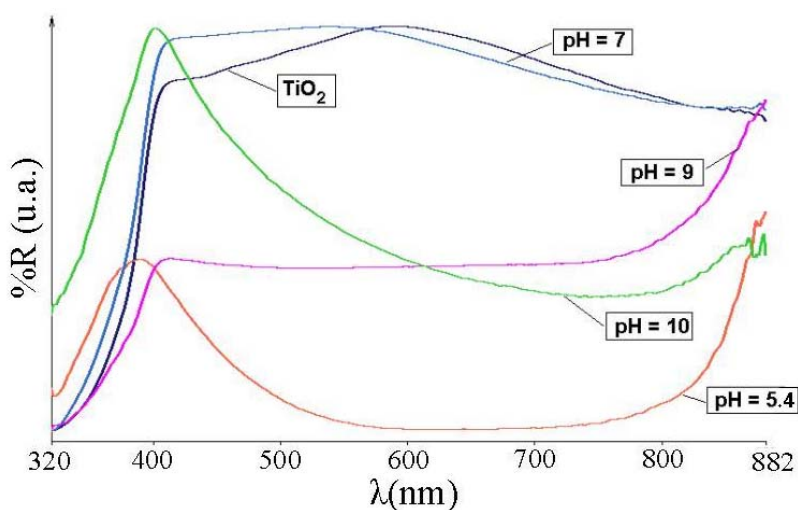


Fig.7.1.1. Spectrele UV-VIZ-NIR de reflexie difuză pentru plăcuțele obținute din precursori având pH-urile inițiale specificate, comparativ cu spectrul unui strat sinterizat de TiO₂.

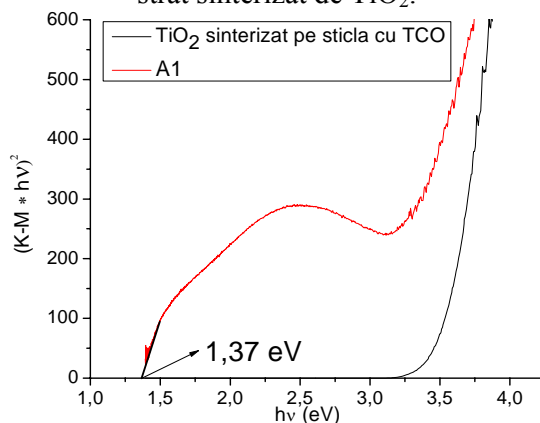


Fig. 7.1.2. Reprezentarea funcției $(K-M \cdot E)^2 = f(E)$ pentru stratul de TiO₂ sinterizat și, respectiv, pentru stratul de CuInS₂ depus pe TiO₂ la pH = 5,4 (A1).

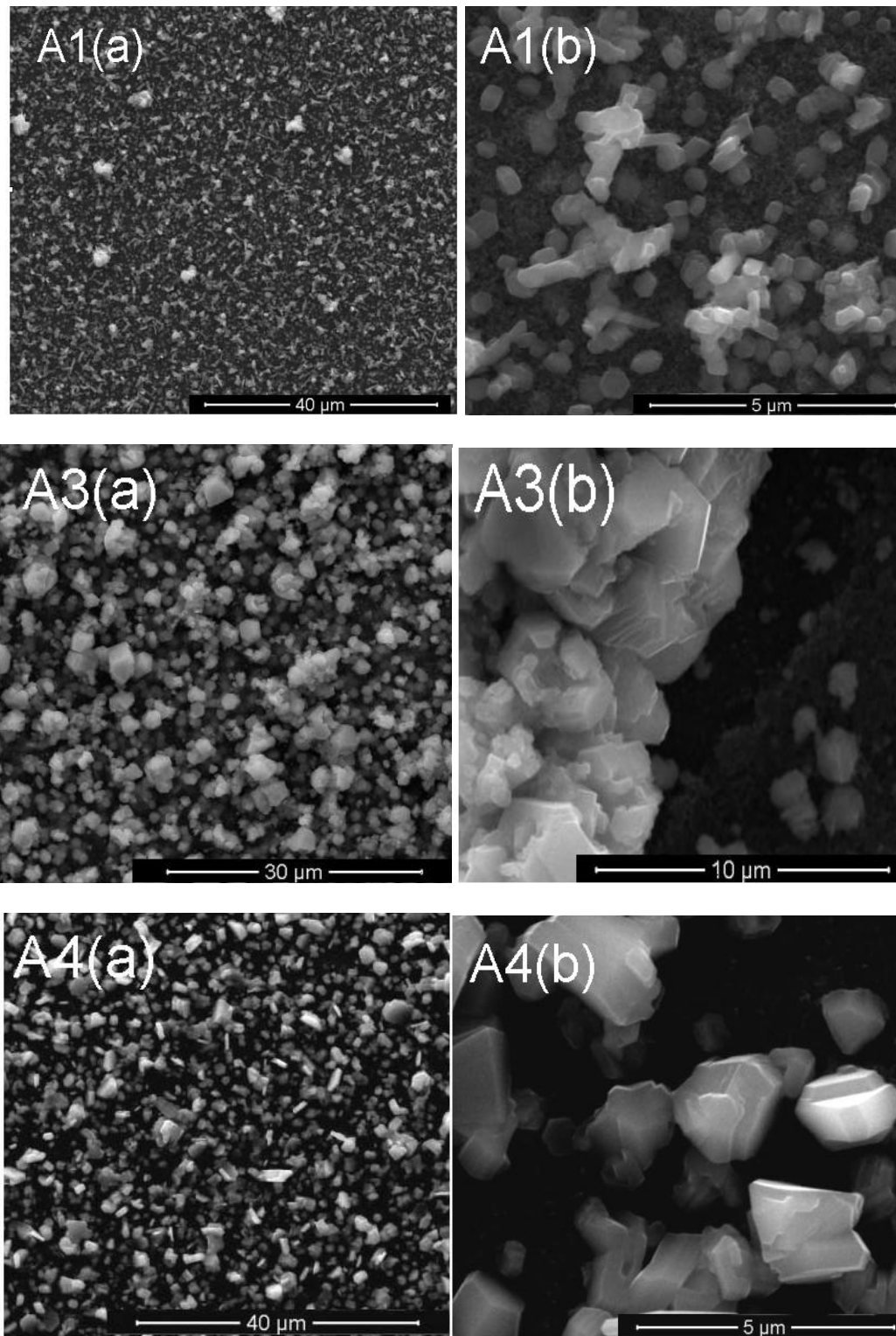
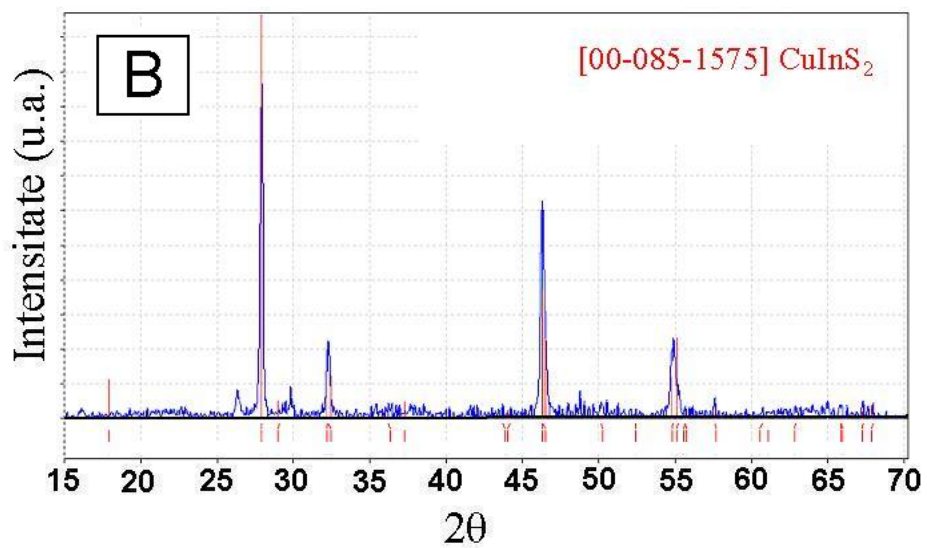
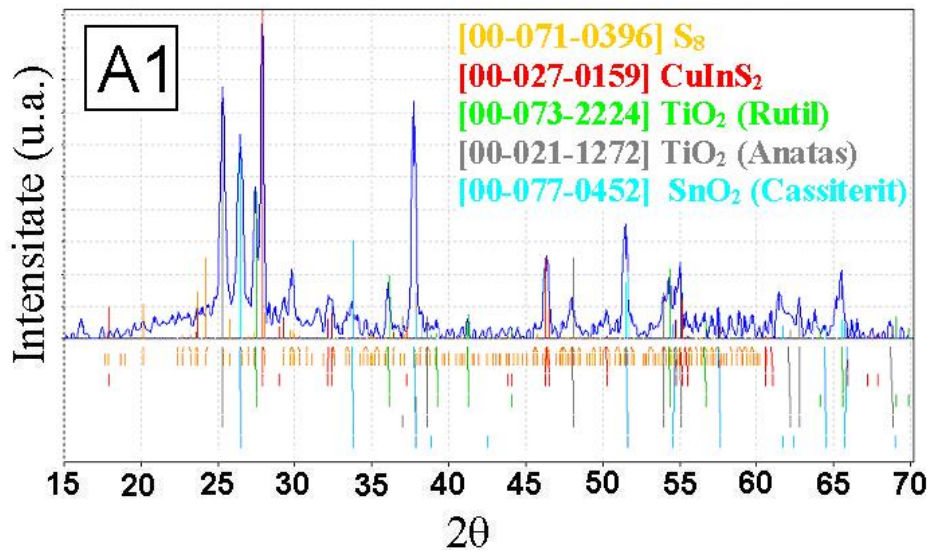
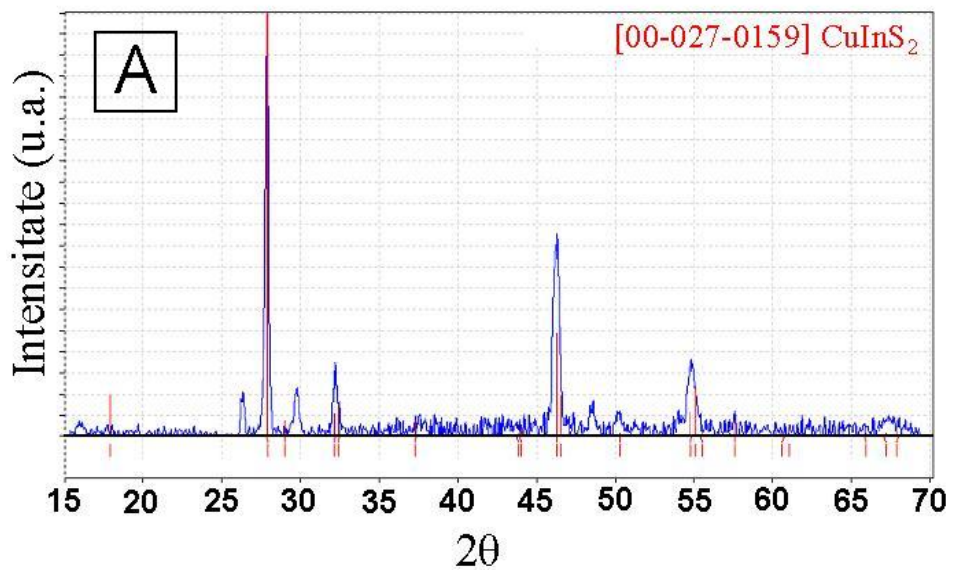
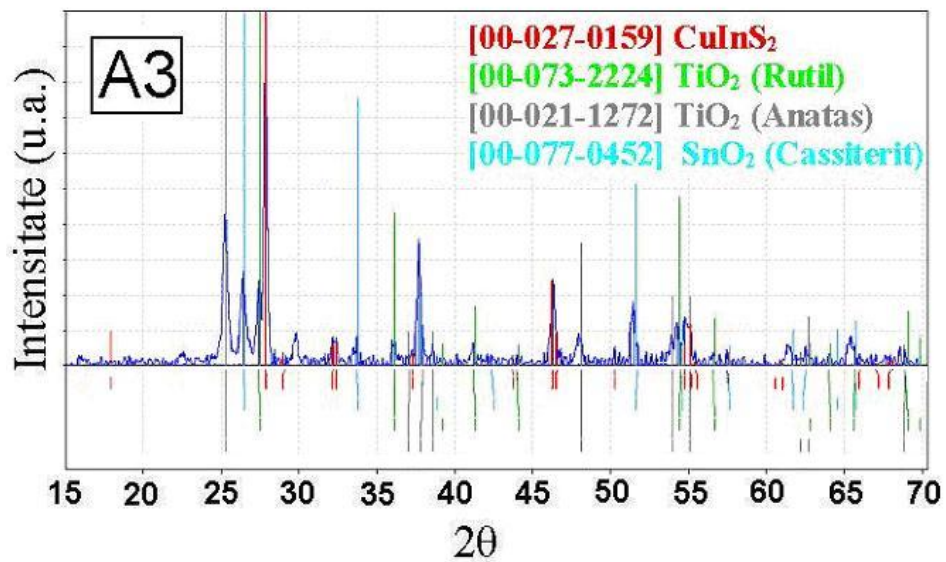
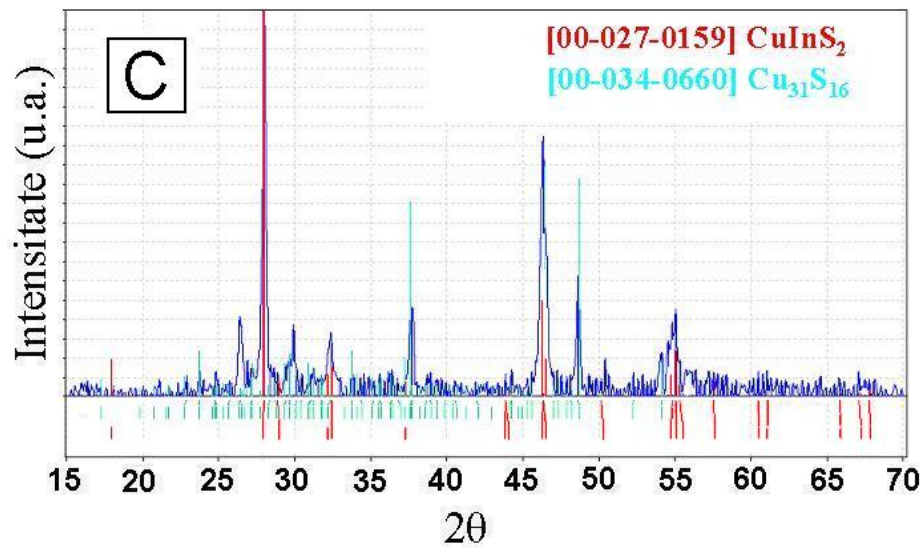
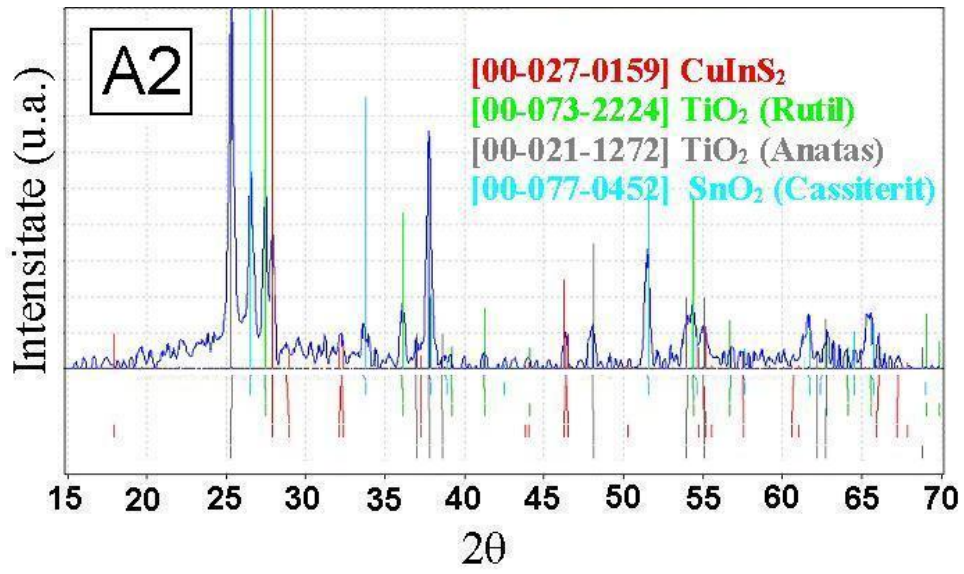


Fig. 7.1.3. Imagini SEM la câte două mărimi pentru straturile sinterizate imersate în soluțiile de precursori având pH-ul inițial: 5,4 (A1, a și b), 9 (A3, a și b), 10 (A4 a și b).





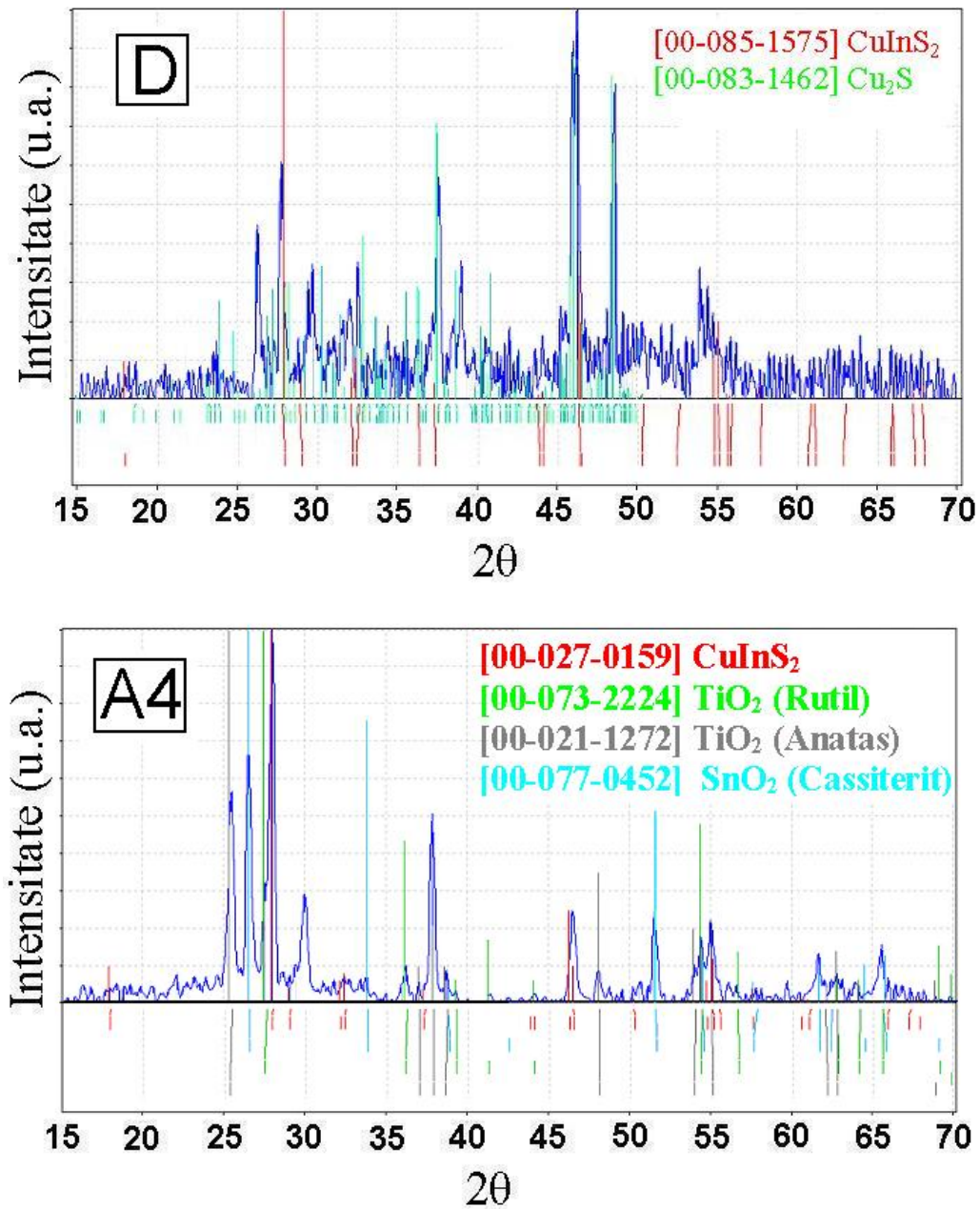


Fig.7.1.4. Spectrele XRD pe pulberile recoltate din autoclavă și, respectiv, pe straturile imersate în lichid.

Pulberi (pHi : 5.4 (A), 7.0 (B), 9.0 (C), 10.0(D)).

Straturi imersate (pHi : 5.4 (A1), 7.0 (A2), 9.0 (A3), 10.0 (A4)).

În figura 7.1.1 sunt prezentate spectrele de reflexie difuză UV-VIZ-NIR pentru plăcuțele scoase din autoclave. În cazul plăcuței imersate în soluția de precursori având pH-ul inițial $\text{pH}_i = 7$ (A2), nu se observă o scădere semnificativă a valorii luminii reflectate în intervalul de lungimi de undă 800-900 nm. Aceasta dovedește că în acest caz ternarul nu a cristalizat aproape deloc pe suprafața oxidului. În toate celelalte cazuri, se observă scăderi ale fracțiunii reflectate, ceea ce se traduce printr-o absorbție a compusului ternar în acest interval.

Din figura 7.1.2, se observă că valoarea benzii interzise (E_g) pentru compusul ternar depus în film pe stratul oxidic (determinată la fel ca în capitolul 4,) este în jur de 1,37 eV. Lungimea de undă la care începe absorbția oxidului sinterizat nu se modifică în cursul autoclavării, după cum se observă din aceeași figură. Așadar, oxidul de titan nu reacționează în mediul de reacție în nici una dintre condițiile date, cu formarea de faze cristaline noi. Și spectrele XRD pe straturile imersate indică același lucru.

În figura 7.1.3 (A1-A4) sunt prezentate imagini SEM, la câte două mărimi, pentru cazurile în care ternarul a cristalizat pe suprafață. Cel puțin în cazul plăcuței imersate în lichidul având $pH_i = 5,4$, se observă că nanoparticulele de $CuInS_2$ de pe suprafață sunt crescute printr-o nucleație desfășurată în interiorul stratului sinterizat de TiO_2 . Deoarece nu există o motivație suficient de solidă care să explice de ce există zone pe suprafața stratului sinterizat unde ternarul a cristalizat și zone unde nu s-a întâmplat acest lucru, se consideră că procesul de cristalizare a compusului ternar implică formarea unui intermediar în formă coloidală în mediul de reacție, care se adsorbe pe suprafața TiO_2 , descompunerea sa ulterioară ducând la apariția unor centri de nucleație pe suprafața oxidului.

Se consideră, de asemenea, că valoarea pH-ului are o mare influență asupra acestei adsorbției. După cum s-a amintit în subcapitolul 2.1, suprafața TiO_2 se încarcă pozitiv în mediu acid și negativ în mediu bazic, datorită chemosorbției ionilor hidroniu și respectiv hidroxil. D. Jiang a observat că, în cazul straturilor poroase de TiO_2 fabricate prin metoda doctor blading, la modificarea pH-ului, prin procesul de hidroliză are loc schimbarea grupărilor funcționale de la suprafață [272].

Încărcarea electrică oferă posibilitatea apariției unui câmp electric între stratul de TiO_2 și presupusa masă coloidală, în cazul în care și aceasta se încarcă electric cu o sarcină de semn contrar, dar și apariția de punți chimice între oxid și calcogenură.

J. K. Yang și colaboratorii amintesc că pe suprafața TiO_2 , în soluție apoasă se adsorb speciile Cu^{2+} , EDTA și $Cu(II)EDTA$. Un raport molar EDTA:Cu >1 duce la substituția mai slabă a ionilor metalici de pe suprafața oxidului decât atunci când acest raport este 1, datorită adsorbției mai puternice a complexului $Cu(II)EDTA$ decât a ligandului liber. Gradul de substituție, indiferent de valoarea raportului, crește cu scăderea pH-ului soluției [273].

Același autor atrage atenția în altă lucrare că, în cazul existenței în soluția de electrolit a ionilor SO_3^{2-} sau PO_4^{3-} , aceștia tind să înlocuiască complexul $Cu(II)EDTA$ de pe suprafața oxidului, în timp ce ioni ca NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- nu prezintă această tendință [274]. În [275], pe baza măsurătorilor potențiometrice, se trage concluzia că adsorbția complexului amintit pe suprafața TiO_2 , se face pe seama ligandului care formează un strat monomolecular adsorbit, creând un strat izolator între specia electroactivă (Cu^{2+}) și suprafața electrodului.

În cazul nostru sistemul este mult mai complex încă de la început, datorită prezenței amoniacului, complecșilor de indiu și a tioureei în sistem.

În figura 7.1.4 sunt prezentate comparativ spectrele XRD obținute pe pulberile colectate de pe fundul autoclavelor la diverse pH-uri și cele pe plăcuțele imersate. După cum se observă, la pH-acid și neutru, deci în mediul cu conținut redus de amoniac, ternarul $CuInS_2$ apare ca fază principală.

Odată cu creșterea pH-ului la valoarea 9, alături de ternar apar și binari de tipul $Cu_{2-x}S$, iar la pH=10 în soluția de precursori are loc o puternică impurificare a compusului ternar obținut cu binari de cupru de tipul celor mai sus amintiți. Deși la un pH considerat, prezența amoniacului duce la creșterea concentrației cuprului în faza lichidă prin complexii pe care îi formează cu acesta, facilitând teoretic formarea compusului ternar, în cazul nostru se consideră că creșterea concentrației acestuia duce, prin creșterea pH-ului sau prin alt mecanism, la micșorarea ratei de descompunere a complexului $InEDTA$.

În literatură, prin măsurători EXAFS, s-a arătat că până la temperatura de 250°C în soluție apoasă, în absența altor liganzi, ionul In^{3+} este coordinat de șase molecule de apă într-un aranjament octaedral. În soluție apoasă există specii complexe mono și polinucleare între cation și ionul OH^- . Un lucru cert este că acvacionul In^{3+} , în forma sa nehidrolizată, poate exista la diluție infinită, la 25°C și $\text{pH} < 4,5$. La 300°C, valoarea pH-ului la care există aceasta specie este mai mică decât 1. Și speciile puțin solubile de tipul $\text{In}(\text{OH})_3$ se formează la 200°C la un pH mai redus decât la 25°C, însă domeniul de pH în care acestea sunt stabile se îngustează. În absența EDTA-ului, cea mai puternică complexare a indiului o realizează ionii OH^- și SH^- prin formarea de complecși stabili de tipul $\text{In}(\text{OH})_2^+$, $\text{In}(\text{HS})_2^+$ la $\text{pH} < 5$ la 200°C și $\text{In}(\text{OH})_4^-$ și chiar InS_2^- la pH peste această valoare. Complecșii indiului cu ionul clorură, se pare, nu sunt esențiali în transferul de masă a metalului [276].

După cum s-a amintit în capitolul 4, din literatură se cunoaște că stabilitatea complexonului EDTA crește odată cu creșterea pH-ului în soluții apoase de electrolit la temperaturi de 200°C. De asemenea, alți cercetători au observat că stabilitatea complexonului EDTA implicat în formarea complexului este mai mare decât în cazul în care complexul nu este format din pricina absenței unor cationi metalici. Stabilitatea complexantului depinde și de natura metalului complexat.

La 25°C în soluție apoasă, la o tărie ionică 0,1 M, logaritmul constantei de stabilitate a complexului $\text{Cu}(\text{II})\text{EDTA}$ este 18,7 și a complexului $\text{In}(\text{III})\text{EDTA}$, de 24,9 [246]. În cazul complexului 1:1 cu cuprul, ligandul nu își folosește întreaga capacitate donoare, lăsând o grupare carboxilică necoordinată. Mai mult decât atât, în complexul $\text{Cu}(\text{II})\text{EDTA}$, odată cu creșterea temperaturii, cationul oxidează ionul etilendiaminotetraacetat la etilendiaminotriacetat și glioxilati, cu formarea cuprului metallic. Fenomenul oxidativ nu are loc în cazul complexului InEDTA .

Dacă diferențele între valorile constantelor de stabilitate la temperatură ambiantă ale celor doi complecși metalici cu EDTA-ul, CuEDTA și InEDTA , se păstrează într-o bună măsură și la temperaturi mai ridicate, se poate admite că la hidroliza ligandului primul metal eliberat în soluție și care va precipita va fi ionul Cu^{2+} .

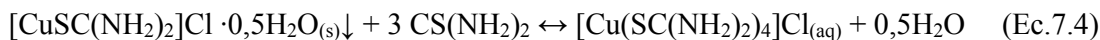
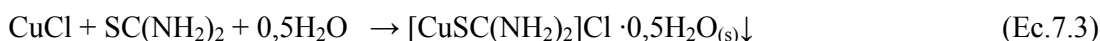
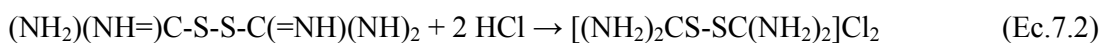
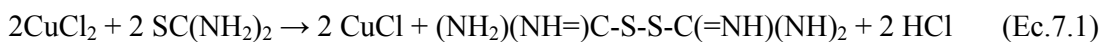
De asemenea, concentrația ionilor S^{2-} crește odată cu creșterea pH-ului, facilitând precipitarea metalelor sub formă de sulfuri. Din punct de vedere teoretic, datorită descompunerii lente a complexului și, prin urmare, a eliberării lente a metalului în soluție, va exista o suprasaturare redusă a soluției în ioni de cupru, iar cristalele de sulfură metalică vor avea dimensiuni relativ mari. Practic, în literatură s-a observat că, chiar la concentrații de ordinul 10^{-3} M și la $\text{pH}=8,1$, ligandul EDTA se adsoarbe extrem de puternic pe suprafața binarului CuS , creând o densitate de circa 1 molecula/0,8 nm^2 , încetinind foarte mult procesul de precipitare cu ioni S^{2-} a metalului [277]. Acest fenomen se întâmplă chiar și la concentrații ale metalului de circa 10^9 ori mai mare decât cea de saturație. Frațiunea de metal precipitată scade cu creșterea raportului molar EDTA:Cu [278].

Compusul binar In_2S_3 și, implicit, ternarul nu s-ar putea practic forma decât atunci când concentrația complexonului scade cu mai mult de 50% față de valoarea inițială, nemaifiind suficientă pentru complexarea cantitativă a cationului In^{3+} .

Compusul ternar s-ar forma cu relativă greutate și datorită vitezei reduse de dizolvare a sulfurilor de cupru (deja cristalizate la acest moment), viteză care este direct proporțională cu suprafața lor specifică.

Din păcate, situația se complică și mai mult din pricina formării complecșilor tioureei cu cuprul monovalent.

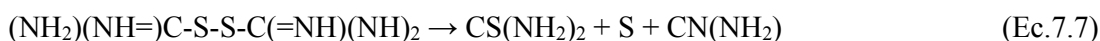
La adăugarea sării de cupru bivalent la soluția de tiouree, are loc reducerea $\text{Cu}(\text{II})$ la $\text{Cu}(\text{I})$ și formarea complexului acestuia din urmă cu excesul de tiouree conform lanțului de reacții [279]:



În cazul complexării Cu(II) cu EDTA la pH>4, nu se observă apariția vreunui precipitat. Dacă pH-ul scade însă sub această valoare, apare un precipitat alb floconos care se dizolvă apoi, dacă se adaugă un exces de tiouree conform ecuației 7.4.

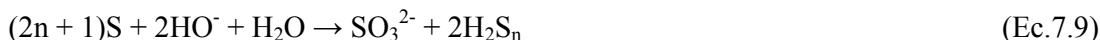
Precipitatul care se formează conform Ec.7.3 a fost obținut și în cazul nostru în cadrul unor experiențe preliminare, la pH = 2,0, 2,8 și 4,0, în soluții tampon pe bază de citrat-acid clorhidric, din soluții apoase în care raportul atomic Cu:In a fost 1. În cazul nostru, ca precursor de cupru s-a folosit CuCl. Spectrul XRD, imagistica SEM și analizele EDAX au pus în evidență obținerea la toate pH-urile a unui compus identic cu cel obținut în [279]. Așadar, precipitatul nu conține indiu, acesta rămânând integral în soluție.

Excesul de tiouree poate participa, la temperatură ambiantă, la următorul lanț de reacții [280]:



Reacțiile 7.5 și 7.6 sunt reversibile, fiind facilitate de prezența unor specii oxidante în sistem cum ar fi: O₂ (dizolvat), Fe³⁺ sau Cu²⁺. Viteza reacției de oxidare crește repede la creșterea pH-ului soluției peste valoarea 3,5-4,0 [280]. Reacția 7.7 fiind ireversibilă, duce la formarea în soluție de sulf coloidal.

La creșterea temperaturii are loc reacția de hidroliză cu precipitarea sulfurilor metalice (Ec.7.8)[281]. Sulfurul sub formă coloidală disproporționează redox în mediu bazic chiar și la temperaturi de doar 90°C conform reacțiilor (Ec.7.9 și 7.10) [285]:



În figura 7.1.4.(A-A4) sunt prezentate spectrele XRD obținute pe suporturile imersate în soluția de precursori la diverse valori de pH, comparativ cu spectrele XRD ale pulberilor colectate de pe fundul autoclavelor. În cazul folosirii soluțiilor acide și neutre de precursori, se poate observa formarea compusului ternar ca fază principală atât în pulberea colectată, cât și pe suportul de TiO₂ sinterizat. Odată cu creșterea pH-ului, alături de faza cristalină a compusului ternar se observă o puternică impurificare cu binari de tipul Cu_{2-x}S.

Datorită suprapunerii liniilor diverselor faze cristaline prezente în substrat, este dificil de determinat în ce măsură faza cristalină a compusului ternar este impurificată prin prezența fazelor nedorite.

Rezultatele obținute arată că folosind soluții complexe de electrolit având valoarea pH-ului inițial în jur de 5, se pot obține joncțiuni $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2(\text{nano})$, mai bine decât în cazul folosirii mediilor apoase neutre sau bazice.

7.2 Fabricarea de heterojoncțiuni $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2(\text{nano})$ în diverse variante ale metodei hidro-/solvotermale

În această secțiune a lucrării este prezentată obținerea heterojoncțiunilor $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2(\text{nano})$, folosind diverse soluții de precursori și tehnici noi, derivate din metoda hidrotermală [282-284]. Straturile nanoporoase de TiO_2 s-au depus folosind două paste, ambele pe bază de TiO_2 – (Degussa P25). Depunerea filmelor nanoporoase de TiO_2 și condițiile de sinterizare ale straturilor sunt aceleași cu cele prezentate anterior.

Materiale și proceduri de preparare

Pasta numărul 1 este identică cu cea preparată în subcapitolul 7.1

Prepararea pastei numărul 2 de TiO_2

Se prepară o pastă de TiO_2 prin adăugarea de 2 mL HCl 1 M, 8 mL etanol, la 2,4 g pulbere Degussa P25 și 7 mL H_2O , sub agitare cu agitator magnetic, apoi prin agitare ultrasonică timp de mai multe ore.

În alt pahar se dizolvă 0,4g polietilenglicol (PEG) 20.000 și 0,4 g PEG 100.000 în 7 mL apă distilată la cald.

Se amestecă cele două soluții sub agitare magnetică (10 minute), apoi amestecul se supune ultrasonării timp de 30 min.

Pregătirea substratului

În cazul preparării specimenului intitulat “**ED**”, ca substrat s-a folosit sticlă acoperită cu un strat TCO ($\text{ITO} - 90\% \text{In}_2\text{O}_3, 10\% \text{SnO}_2$) având rezistența de $8 \Omega/\square$.

La prepararea tuturor celorlalte specimene s-a folosit sticlă acoperită cu TCO (SnO_2 : F) având rezistența de $15 \Omega/\square$.

Substraturile de sticlă s-au curățat, în toate cazurile, prin ultrasonare în etanol 98% la temperatura camerei timp de 30 minute. Pentru depunerea stratului sinterizat s-a folosit pasta numărul 1 pentru probele **ED** și **B1-B3** și pasta numărul 2 pentru celelalte. Procedura de depunere a filmelor nanoporoase este identică cu cea prezentată în subcapitolul 7.1.

Două dintre plăcuțe (**C2** și **C3**), conform tabelului 7.2, se iversează un timp scurt în soluție 1% HF, iar o alta (**C1**) se folosește ca atare. Toate plăcuțele se spală cu apă distilată și se prind în suportul de teflon.

Pe alte două plăcuțe cu strat sinterizat de TiO_2 se depun, la temperaturi de circa 300°C (**E2**) și 400°C (**E3**), straturi foarte subțiri de In_2S_3 și respectiv CuInS_2 .

Prepararea soluțiilor de electrolit

Proba **ED** a fost preparată prin imersarea substratului de TiO_2 în suspensia obținută prin adăugarea sub agitare magnetică a soluției de Tu în etilendiamină la amestecul de săruri metalice, dizolvate de asemenea în ED, la temperatura camerei.

Proba **B1** a fost preparată prin imersarea suportului în suspensia obținută prin amestecarea sub agitare a soluțiilor apoase a complecșilor formați prin amestecarea separată a soluției de Tu cu soluțiile apoase ale ionilor metalici. Ca solvent s-a folosit apa.

Proba **B2** a fost preparată prin imersarea suportului în soluția obținută prin amestecarea sub agitare a soluției apoase de Tu cu amestecul ionilor metalici complexați cu $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (Na_2EDTA) la $pH_i = 7,5$ (realizat prin adaos de NH_3). În intervalul de pH 3,5-10 și la concentrațiile date, atât complexul de indiu ($InEDTA$), cât și cel de cupru ($CuEDTA$) sunt suficient de stabili pentru a nu permite precipitarea sub formă de hidroxizi a metalelor.

Proba **B3** a fost preparată prin suspendarea suportului în poziție orizontală deasupra unei soluții apoase 0,2 M Tu în 0,5 M HCl. Volumul soluției a fost 30 mL. Suportul a fost inițial pregătit prin adăugarea pe suprafața TiO_2 a unei picături a amestecului ionilor metalici complexați, exact ca în cazul probei **B2**, și uscarea acesteia în aer la 115 °C.

Electrolitul pentru probele **C1-C3** se prepară prin dizolvarea sărurilor metalice și prin adăugarea H_4EDTA în 40 mL apă distilată. Se formează astfel o suspensie în care se adaugă sub agitare o soluție apoasă de Tu. Se observă apariția imediată a unui precipitat floconos, care se agită încă 30 minute. Datorită hidrolizei acidului și sării de indiu, pH-ul soluției este sub 1 în acest punct. Raportul molar Cu:In:Tu:EDTA este de 1:1:2,2:2,1. La acest pH nu are loc dizolvarea H_4EDTA și nici complexarea metalelor.

Se adaugă picătură cu picătură sub agitare o soluție de NaOH până ce pH-ul inițial al precursorilor atinge valoarea 2,1. Se agită timp de 30 minute. În timpul creșterii pH-ului, culoarea se modifică foarte puțin spre bej, precipitatul rămânând. La stagnare timp de 10 minute, acesta nu are tendința puternică de a sedimenta.

Se aduce la 100 mL, cu apă distilată, și se adaugă cantitativ într-o autoclavă prevăzută cu sistem de prindere a plăcuțelor, astfel încât concentrația metalelor în soluție va fi de 0,05M.

Înainte de imersarea în lichid, două plăcuțe cu TiO_2 (**C2** și **C3**), se imersează timp de 2 și, respectiv, 10 minute în soluție HF 1%, apoi se spală cu apă distilată.

Proba **D** a fost preparată prin suspendarea suportului într-un electrolit care se prepară prin dizolvarea sărurilor metalice și a Na_2EDTA în apă distilată cu obținerea unei soluții albastre limpezi. Se adaugă soluția apoasă de Tu, când soluția albastră devine verde intens, apoi începe să precipite complexul de cupru.

Se aduce la balon cotat de 100 mL, apoi se transvazează în autoclavă. Valoarea pH-ului în soluția de precursori este de 1,4.

Probele **E1 – E3** se prepară prin suspendarea suportului într-un electrolit care se prepară prin dizolvarea sărurilor metalice și a Na_2EDTA în apă distilată cu obținerea unei soluții albastre limpezi. La soluția aceasta se adaugă o soluție apoasă NH_3 10% cu picătura, astfel încât valoarea pH-ului să fie peste 4,0, apoi se adaugă puțin câte puțin în soluția de Tu. Când pH-ul este prea scăzut (sub 4), se adaugă amoniac până acesta trece peste această valoare. Se aduce la balon cotat de 100 mL. Valoarea pH-ului final al soluției este circa 5. Soluția are culoare albastră, foarte ușor opalescentă.

În acest caz, pe două dintre plăcuțele care se imersează în electrolit se depun straturi foarte subțiri (circa 5 secunde de pulverizare) de In_2S_3 și $CuInS_2$ prin tehnica SP la temperaturi ale suportului de 300 și, respectiv, 400°C. Aspectul plăcuțelor după pulverizare diferă foarte puțin de a celor ce nu au fost supuse acestui tratament.

Câteva detalii privind compoziția soluției de electrolit, tratamentul termic și aspectul plăcuțelor după tratamentul termic sunt date în tabelul 7.2.1.

Tabelul 7.2.1

Notăție strat	Raport molar Cu:In:Tu:Na ₂ EDTA* (H ₄ EDTA)	Concentrația metalelor (molL ⁻¹)	Solvent	pH _i /pH _f	Temperatură (°C)/Timp (h)	Agitarea lichidului	Tratament suplimentar strat TiO ₂	Aspect strat și pulbere
ED	1 : 1 : 2 : 0	0,125	Etilendiamină	-	200 / 20	Nu	Nu	Depunerea relativ slabă
B1	1 : 1 : 4 : 0	0,10	Apă	-	200 / 15	Nu	Nu	Depunerea relativ slabă
B2	1 : 1 : 3 : 2,2	0,10	Apă	7,5/-	200 / 15	Nu	Nu	Depunere relativ slabă
B3	1 : 1 : 3 : 2,2	0,10	Apă (vapori)	-	200 / 15	Nu	Nu	Depunere neagră continua, aderentă
C1	1 : 1 : 2,2 : 2,1*	0,05	Apă	2,1 / 6,1	200 / 15	Da	Nu	Depunere ne semnificativă
C2	1 : 1 : 2,2 : 2,1*	0,05	Apă	2,1 / 6,1	200 / 15	Da	HF 1% 2min.	Depunere ne semnificativă
C3	1 : 1 : 2,2 : 2,1*	0,05	Apă	2,1 / 6,1	200 / 15	Da	HF 1% 10min.	Depunere ne semnificativă
D	1 : 1 : 2,2 : 2,1	0,05	Apă	1,4 / 5,5	200 / 20	Nu	Nu	Depunere ne semnificativă, strat TCO atacat
E1	1 : 1 : 2,2 : 2,1	0,05	Apă	5,0 / 8,1	200 / 20	Nu	Nu	Depunere neagră puternică, însă neaderentă
E2	1 : 1 : 2,2 : 2,1	0,05	Apă	5,0 / 8,1	200 / 20	Nu	In ₂ S ₃ (SP)	Depunere neagră, continua, aderentă.
E3	1 : 1 : 2,2 : 2,1	0,05	Apă	5,0 / 8,1	200 / 20	Nu	CuInS ₂ (SP)	Depunere neagră, continua, aderentă.

Tratamentul termic

În cazul probelor **C1-C3**, **D** și **E1-E3**, s-au folosit autoclave special proiectate și construite pentru a permite încălzirea cu elemente încălzitoare electrice cu inerție termică mică. De asemenea, autoclavele permit măsurarea temperaturii atât în lichid, cât și pe mantaua exterioară a acestora.

Autoclavele permit și agitarea mediului de reacție, cu ajutorul unor agitatoare magnetice, și creșterea temperaturii cu viteza dorită. Amplasarea a două controlere în cascadă permite simultan atât reglarea temperaturii în interiorul mediului de reacție, cât și controlul temperaturii maxime pe mantaua exterioară.

În figura 7.2.1 este prezentată autoclava pe componente, iar în figura 7.2.2 se prezintă instalația experimentală în funcționare.



Fig. 7.2.1. Imagini cu autoclava folosită pentru experimentul hidrotermal, în formă demontată.

În cazul probelor **C1-C3**, se pornește încălzirea cu o viteză de $3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, la puterea rezistențelor încălzitoare de 400 W. Se pornește concomitent și agitarea la 400 rot/min.

După circa 70 minute, se scade puterea la 200 W și se menține 14 h și 45 minute în jurul temperaturii de $200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, după care se oprește încălzirea și agitarea.

Curba de variație a temperaturii în cursul procesului de încălzire cu agitare este prezentă în figura 7.2.3.

După răcirea naturală la temperatură ambiantă, plăcuțele se scot și se spală cu apă distilată din abundență, apoi cu etanol și se usucă în condiții ambiante, apoi se verifică conductivitatea stratului de TCO.

Pentru toate celelalte probe, încălzirea lichidului s-a efectuat fără agitare, prin plasarea autoclavelor în etuva preîncălzită la 200°C.

Pentru probele **D** și **E1-E3**, folosindu-se autoclave care permit măsurarea temperaturii în interior, se cunoaște cu o precizie destul de bună variația acestui parametru. Deoarece soluția de electrolit este diluată, se poate considera că nu are loc o creștere semnificativă a vâscozității față de cazul folosirii în autoclavă a apei pure. De asemenea, efectele termice asociate reacțiilor sunt neglijabile la concentrațiile utilizate.



Fig. 7.2.2. Instalația folosită pentru experimentele hidrotermale.

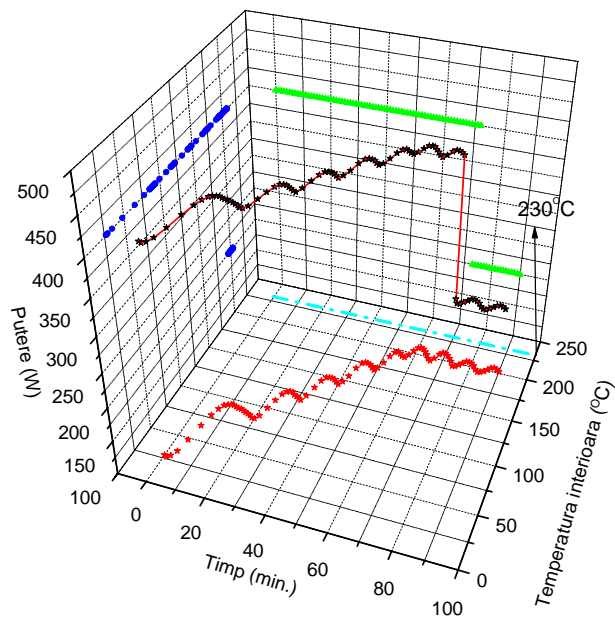


Fig. 7.2.3. Profilul de creștere a temperaturii în interiorul autoclavei (cu linie cian întreruptă este reprezentată limita de temperatură pe mantaua de încălzire).

Curba de variație a temperaturii în lichid, în cazul încălzirii autoclavei în etuva preîncălzită la 200°C, este prezentată în figura 7.2.4. În acest caz, autoclava a fost umplută la 80% din volum cu apă distilată.

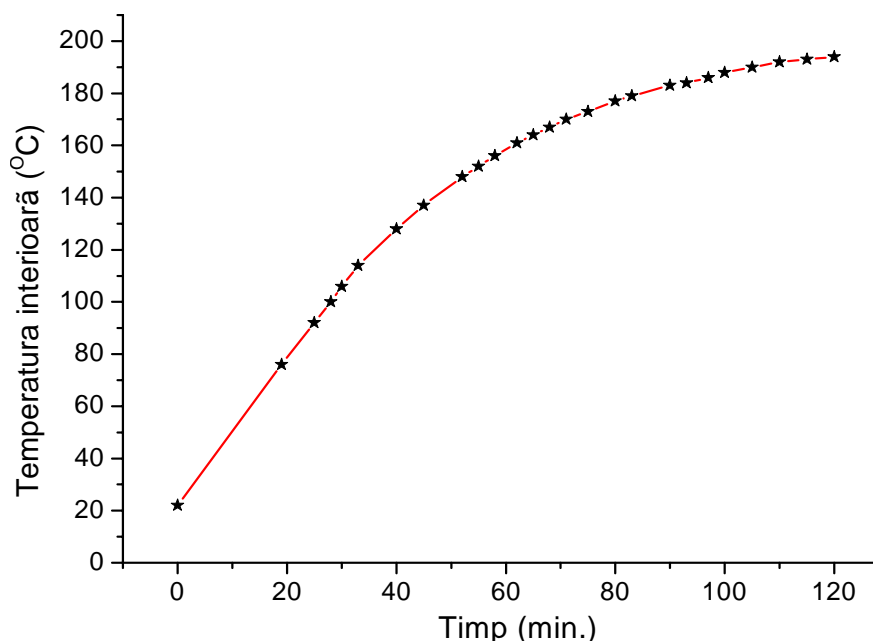


Fig. 7.2.4. Variația temperaturii în autoclavă la introducerea în etuva preîncălzită în absența agitării din exterior.

Pentru celelalte autoclave folosite nu se cunoaște variația în timp a temperaturii lichidului în interior, presupunându-se că încălzirea este ceva mai lentă decât cea prezentată în figura 7.2.4 datorită peretelui mai gros (cu circa 1,5 mm) al cămășii interioare de teflon.

Rezultate și discuții

Proba ED

În figura 7.2.5 este prezentat spectrul XRD al specimenului **ED**, iar în figura 7.2.6 (a – d) - imagini SEM la diferite mărimi ale suprafeței acestuia.

Faza cristalină CuInS_2 aderă în diverse puncte pe suprafața stratului de TiO_2 . Depunerea nu este însă compactă, între aglomerările de CuInS_2 găsiindu-se spații largi pe suprafața TiO_2 unde, conform analizei EDAX, nu există urme de cupru. Fiecare aglomerare de CuInS_2 este alcătuită din cristale având dimensiuni de până la circa 400 nm (figura 7.2.6.-d). Micșorarea timpului de reacție la sub 15 h duce la obținerea de alte faze cristaline nedorite.

După cum se observă în imaginile SEM la magnitudine redusă (figura 7.2.6, a și b), există o aliniere a acestor aglomerări pe suprafața oxidului. În cazul specimenului ED, placa cu oxid a fost plasată, cu ajutorul unui inel de teflon, de-a lungul generatoarei peretelui cilindric al autoclavei, fiind într-unul din planele care cuprind axa longitudinală a autoclavei. Astfel, se presupune că această aliniere a particulelor se datorează existenței

unei faze solide înainte de atingerea temperaturii de regim, care datorită curenților de convecție posedă o traiectorie aproximativ eliptică, urcând spre suprafața lichidului în regiunea din apropierea pereților și coborând în regiunea axei centrale a autoclavei.

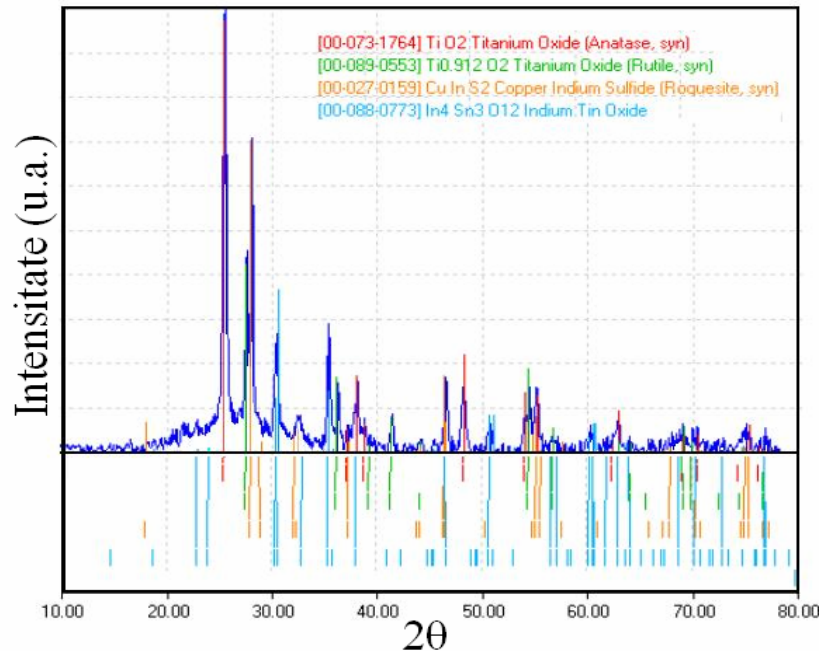


Fig. 7.2.5. Spectrul XRD pe specimenul ED.

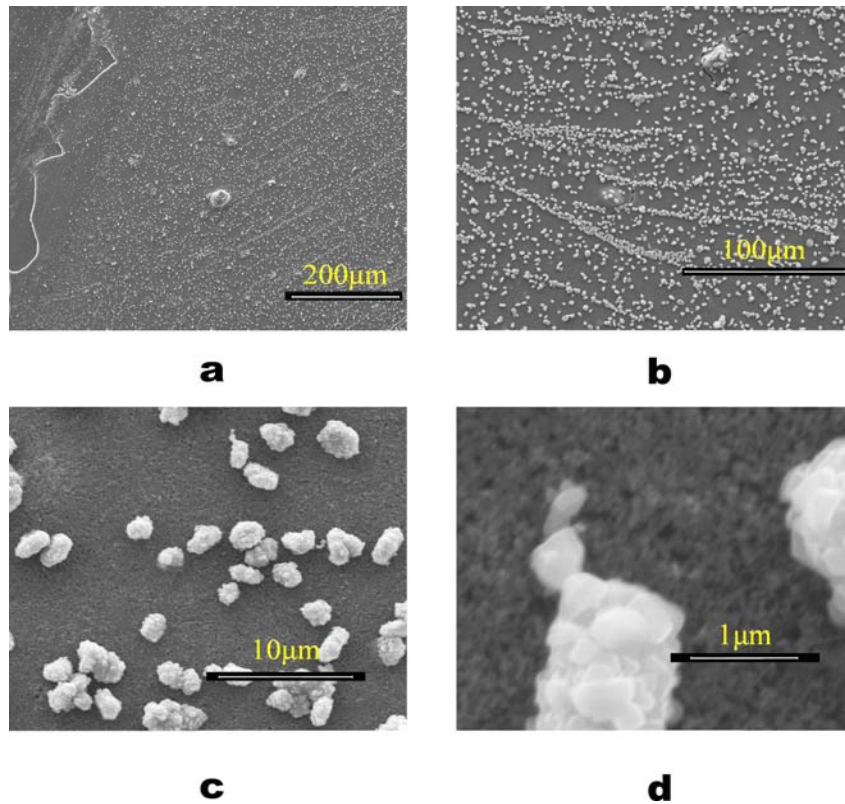


Fig. 7.2.6. (a-d) Imagini SEM ale probei ED la diferite mărituri.

În urcarea lor, particulele acestei faze aderă mecanic la stratul de TiO_2 și se comportă ca centri de nucleație pentru creșterea compusului ternar.

Atât din măsurătorile de conductivitate a stratului de ITO cât și din spectrul XRD, s-a observat că tratamentul hidrotermal nu a dus la dizolvarea acestuia sau la modificarea transparenței lui. Datorită necompactității, straturile depuse nu se pot folosi la fabricarea de celule solare solide.

Probele B1-B3

În cazul sintezei compusului ternar în soluție apoasă fără EDTA (proba **B1**), spectrele XRD (figura 7.2.7) pun în evidență apariția compusului binar In_2S_3 alături de faza cristalină a CuInS_2 , atât în pulberea colectată de pe fundul autoclavei, cât și în faza cristalină crescută pe suport.

Din punct de vedere morfologic, analiza SEM (figura 7.2.8) evidențiază un cu totul alt tip de creștere a cristalelor decât în cazul precedent. Se observă, de asemenea, o neomogenitate a densității distribuirii aglomerărilor crescute pe suprafața suportului și o aderență slabă a acestora.

Analiza cantitativă EDAX pe formațiunile crescute pe suport indică un raport atomic Cu:In în formațiunile crescute de circa 1:4,2, ceea ce implică un produs bogat în binarul In_2S_3 . În stratul sinterizat, analiza EDAX nu pune în evidență prezența cuprului, ceea ce dovedește faptul că ternarul nu crește în pori. Prezența ionilor Cl⁻ nu este pusă în evidență în faza solidă formată.

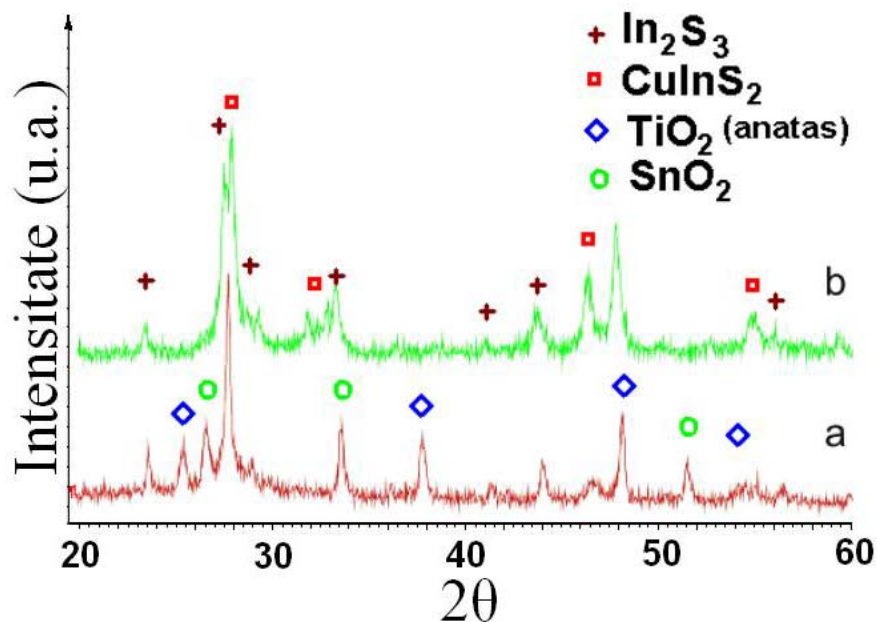


Fig. 7.2.7. Spectrele XRD pentru ternarul crescut pe substratul de TiO_2 (a) și pentru pulberea recoltată (b) din soluția fără EDTA – probă tip **B1**.

În pulberea recoltată de pe fundul autoclavei, analiza SEM (figura 7.2.9, a și b) indică două morfologii principale de creștere: una de particule aglomerate în suprastructuri sferice „netede” (figura 7.2.9, b) și una în suprastructuri sferice „rugoase” – figura 7.2.9, a)

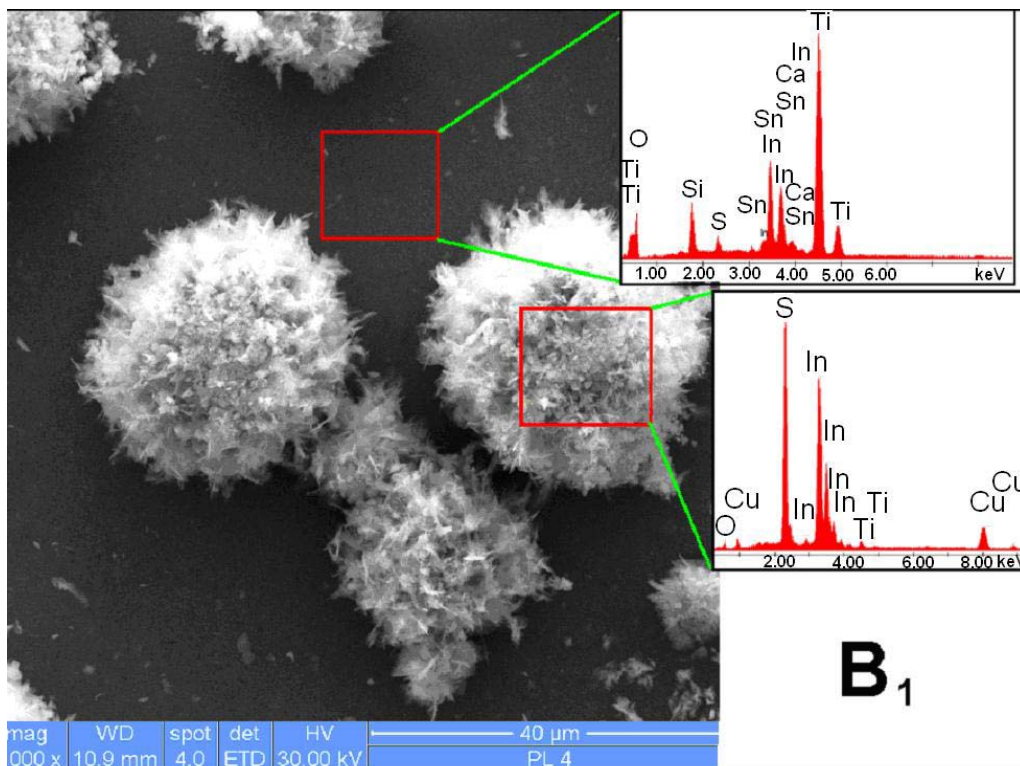


Fig. 7.2.8. Micrografie a unei probe tip **B1** și spectrele EDAX aferente diverselor zone.

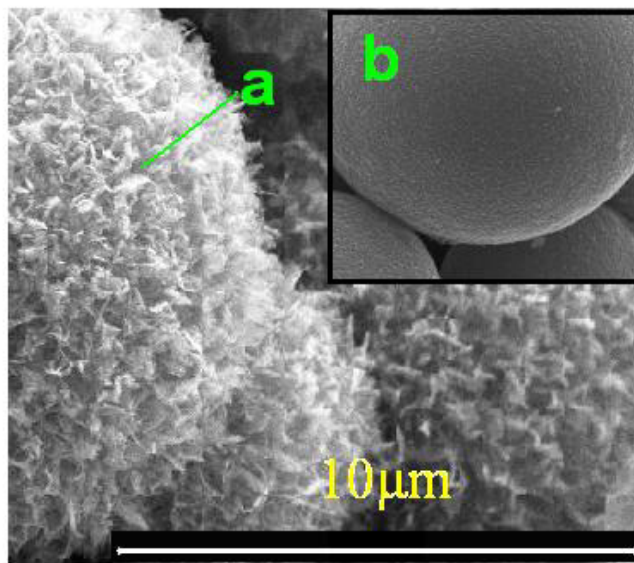


Fig. 7.2.9. Suprastructuri sferice rugoase (a) și netede (b) – probă tip **B1**.

În cazul straturilor depuse prin imersarea suportului în soluția ionilor metalici complexați (**B2**), s-a observat, atât din analiza SEM cât și din cea XRD, o cristalizare mult mai bună pe suport a CuInS_2 decât în cazul când metalele sunt complexate doar de către tiouree (**B1**) - figura 7.2.8.

Spectrele EDAX realizate pe zone diferite nu pun în evidență existența ionilor Cl^- și Na^+ , nici în stratul sinterizat și nici în nanocristalele crescute în urma procesului hidrotermal.

După cum rezultă din analiza EDAX (figura 7.2.10), cuprul este mult mai abundent în cristalele crescute (colțul dreapta jos al figurii 7.2.10) decât în stratul sinterizat de TiO_2 (colțul dreapta sus al figurii 7.2.10). Acest fapt, cât și morfologia celor două zone, sugerează că cristalele compusului ternar cresc pe suprafața stratului sinterizat, nu și în profunzimea acestuia.

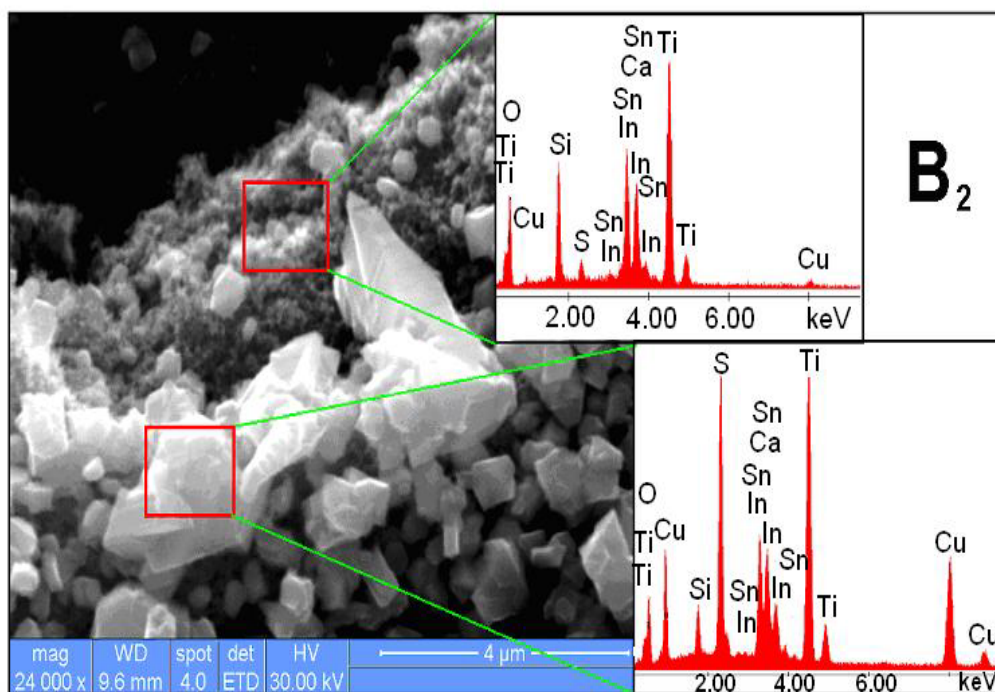


Fig. 7.2.10. Imagini SEM și EDAX pentru heterojoncțiunea $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ (nanoporos); proba **B2**.

În figura 7.2.11 sunt prezentate comparativ spectrele XRD pentru compusul ternar crescut pe substratul de TiO_2 și pentru pulberea recoltată de pe fundul autoclavei, în cazul probelor tip B2. Atât din spectrul XRD cât și din măsurători de conductivitate s-a constatat că stratul de TCO este stabil în condițiile de lucru, nereacționând și nedizolvându-se.

Absența fazelor cristaline nedorite în spectrul XRD al pulberii dovedește că stratul sinterizat de TiO_2 este stabil din punct de vedere chimic, nereacționând în cursul tratamentului hidrotermal. Spectrul EDAX pe pulbere indică, totuși, existența urmelor de titan (figura 7.2.12), dar aceasta se poate datora desprinderii accidentale de nanoparticule din stratul sinterizat de TiO_2 în operațiunile de introducere și scoatere a suportului din autoclavă. De asemenea, spectrele EDAX pe pulbere nu pun în evidență existența în pulberea colectată a ionilor Cl^- și Na^+ , ambii fiind prezenți în amestecul de precursori.

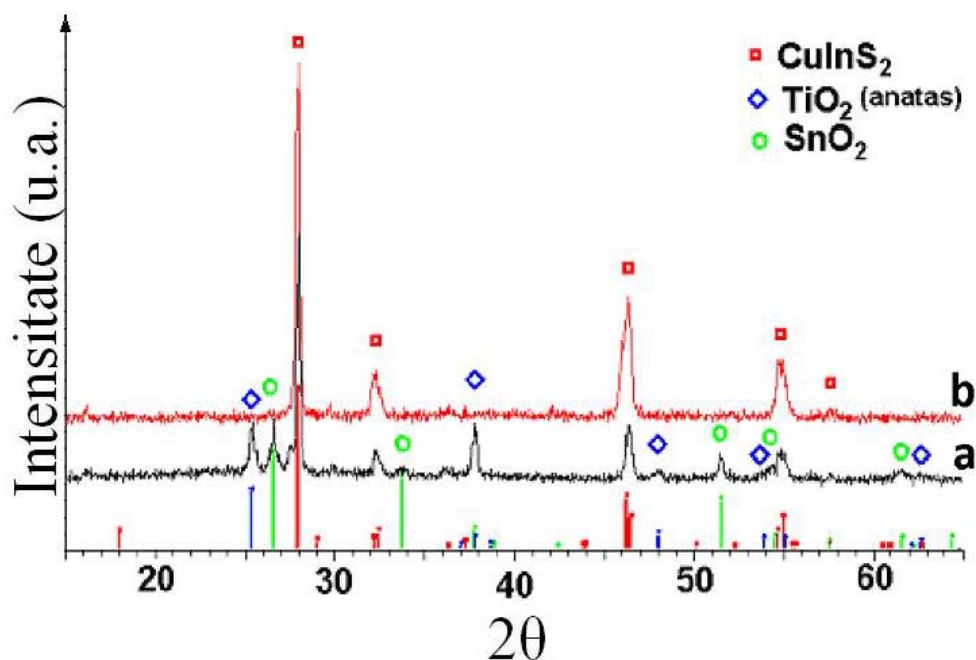


Fig. 7.2.11. Spectrele XRD pentru ternarul crescut pe substratul de TiO₂ (a) și pentru pulberea recoltată (b) – probă tip B2.

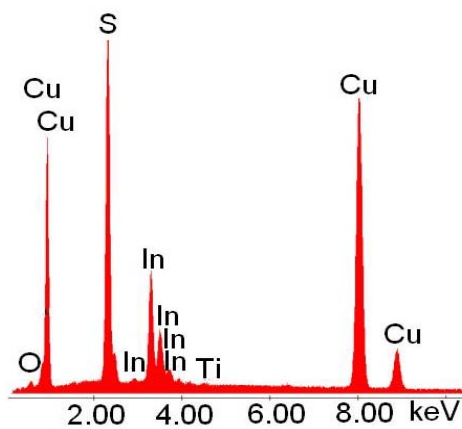
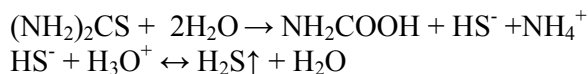


Fig. 7.2.12. Spectrul EDAX pe pulberea recoltată din autoclavă – probă tip B2.

În cazul probei B3 suspendate în vapori deasupra soluției acide de Tu, s-a vizat descompunerea complexonului în vapori de H₂O și H₂S, cu formarea fazei cristaline a compusului ternar prin reacția dintre precursorii metalelor aflați în soluție concentrată (datorită higroscopicității clorurilor și mediului saturat în vapori de apă) și sursa de sulf, aflată în mediul gazos.

Reacțiile care pot avea loc în soluția acidă de tiouree la încălzire sunt:



În cazul probei **B3** expusă la temperatura de reacție a vaporilor de H_2S , din spectrul XRD (figura 7.2.13) se constată formarea ca fază majoritară a compusului ternar $CuInS_2$, la fel ca și în cazul probelor B2. Maximele din spectrul XRD de la unghiuri 2θ mai mici decât 25° și maximul de la $42,75^\circ$ pot aparține unei faze cristaline a sulfurului (PDF 01-089-2600), iar maximul intens (nemarkat) de la unghiul $2\theta = 32,9^\circ$ - unei faze neidentificate, posibil Sn_3O_4 (PDF 00-020-1293) sau S_{18} [PDF 00-052-1035]. Datorită rapoartelor atomice S:Cu și S:In (obținute din analiza elementală EDAX) mai mari decât 8 (figura 7.2.14), se consideră că pe suprafață este prezent sulfurul sub formă elementară.

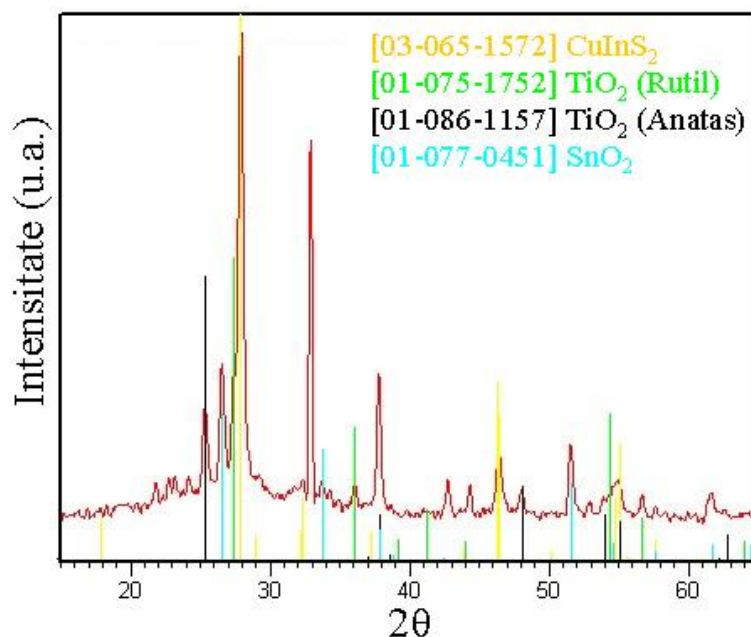


Fig. 7.2.13. Spectrul XRD al unei probe tip **B3**.

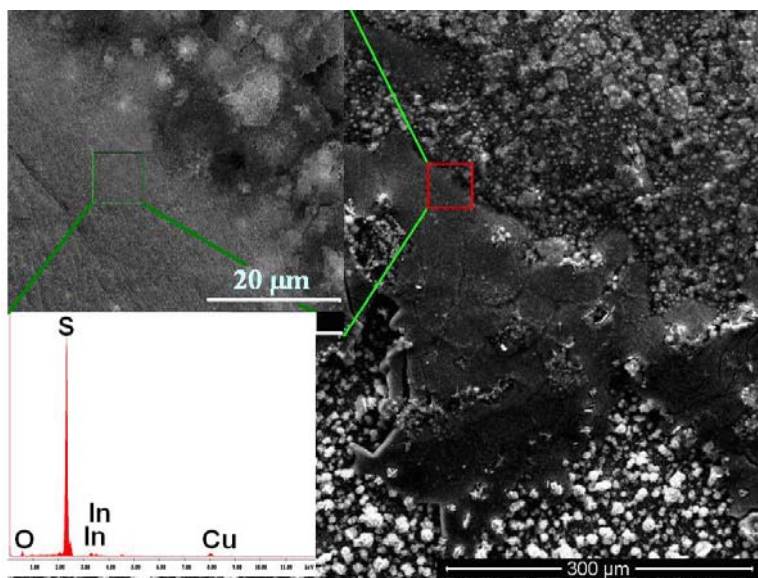


Fig. 7.2.14. Micrografie și analiză EDAX (în pătratul verde) pentru proba **B3**.

S-a constatat că stratul depus prin cristalizarea compusului ternar în vapori de H_2S prezintă cea mai bună densitate de acoperire a stratului sinterizat de TiO_2 (probe tip B3).

Aceasta se poate datora, în primul rând, concentrației foarte ridicate de precursori în mediul de creștere. Acest mediu rezultă prin absorbția vaporilor de apă din atmosfera de lucru datorită caracterului higroscopic al complecșilor formați. Substratul sinterizat a prezentat, totuși, pe alocuri, urme de exfoliere.

Analiza calitativă EDAX confirmă prezența elementelor Cu, In, S și Ti pe stratul de TiO_2 și absența acestora în zona unde stratul sinterizat s-a exfoliat în cursul procesului hidrotermal. Acest lucru dovedește faptul că ternarul nu cristalizează pe suprafața stratului conductor.

Prezența staniului pe suprafață (alături de elementele obișnuite din compoziția sticlei), precum și măsurătorile de rezistivitate și analiza XRD pun în evidență prezența stratului de TCO, care este stabil chimic și mecanic în mediul de lucru, la autoclavare.

Din spectrul EDAX nu se observă reținerea clorului (indiferent de starea sa de oxidare) niciunde pe suprafața probei. Omogenitate relativ bună de acoperire a stratului de TiO_2 există și în cazul depunerii compusului ternar din soluția de complecși (probe tip B2).

Proble C1-C3

În cazul probelor C1-C3, se constată că stratul de TCO se păstrează conductor, însă aderența stratului de TiO_2 scade în urma procesului termic, putând fi șters ușor de pe suprafață. Staturile ținute în soluție de HF se șterg mai ușor decât cele neexpuse acțiunii acestui acid.

Depunerea $CuInS_2$ pe suprafața stratului de TiO_2 este slabă pe toate cele trei suporturi, cea mai bună fiind pe plăcuța C1. Se observă depunerea $CuInS_2$ și pe stratul de TCO, care însă se poate îndepărta ușor prin ștergere.

Pulberea neagră colectată de pe fundul autoclavei se filtrează, apoi se spală cu apă distilată în mai multe rânduri și se usucă în exicator 24 h.

Spectrele UV-VIZ-NIR de reflexie difuză, pentru plăcuțele de TiO_2 netratate și, respectiv, tratate cu HF 1% timp de 10 min. după scoaterea din autoclavă, comparativ cu spectrul stratului de TiO_2 sinterizat pe sticla cu TCO, sunt prezentate în figura 7.2.15.

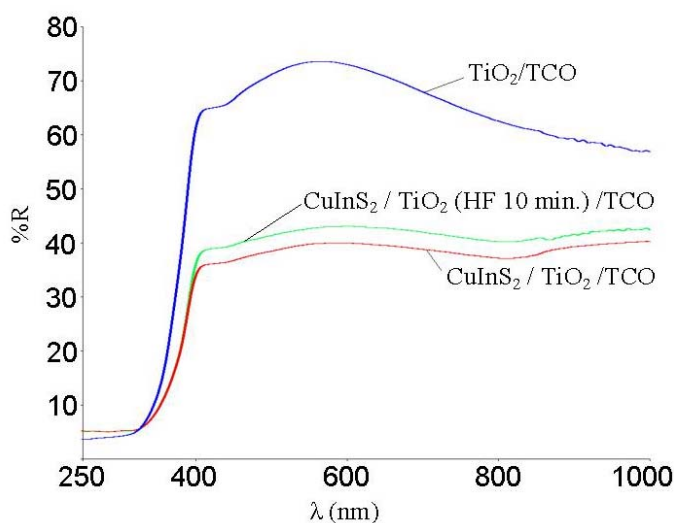


Fig. 7.2.15. Spectrele UV-VIZ-NIR pe stratul de TiO_2 sinterizat și probele C1 și C3.

Din valoarea mare a reflectanței în domeniul vizibil, se observă ușor că gradul de acoperire a TiO_2 cu CuInS_2 este foarte redus pentru toate cele 3 probe. În acest caz, în fascicolul de referință s-a folosit Spectralonul.

Spectrul XRD pentru proba **C1** este prezentat în figura 7.2.16. Se observă existența, alături de maximele corespunzătoare stratului de TCO și TiO_2 , și maxime ale CuInS_2 bine cristalizat pe suprafață.

Imaginea SEM pe plăcuța nefuncționalizată scoasă din autoclavă este prezentată în figura 7.2.17. Se observă ușor, pe toată suprafața, apariția unor șanțuri și crăpături în stratul sinterizat, datorită distrugerii în cursul procesului hidrotermal a coeziunii dintre nanoparticulele oxidului.

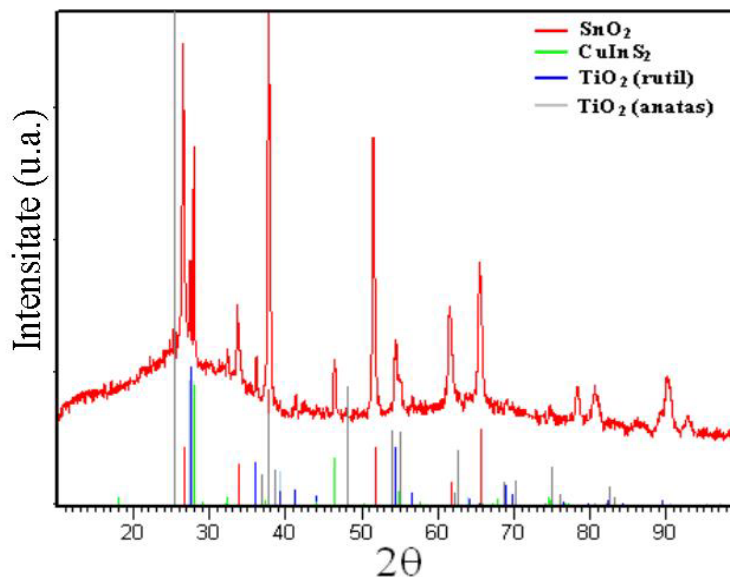


Fig. 7.2.16. Spectrul XRD pe proba **C1**.

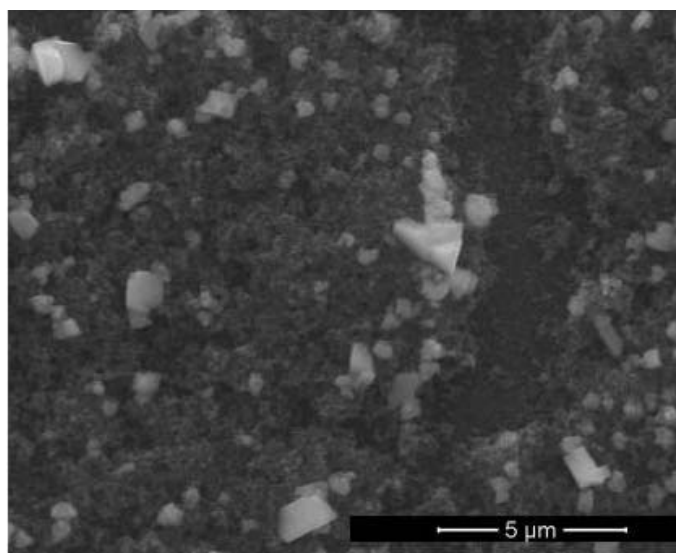


Fig. 7.2.17. Imagine SEM pe plăcuța scoasă din autoclavă.

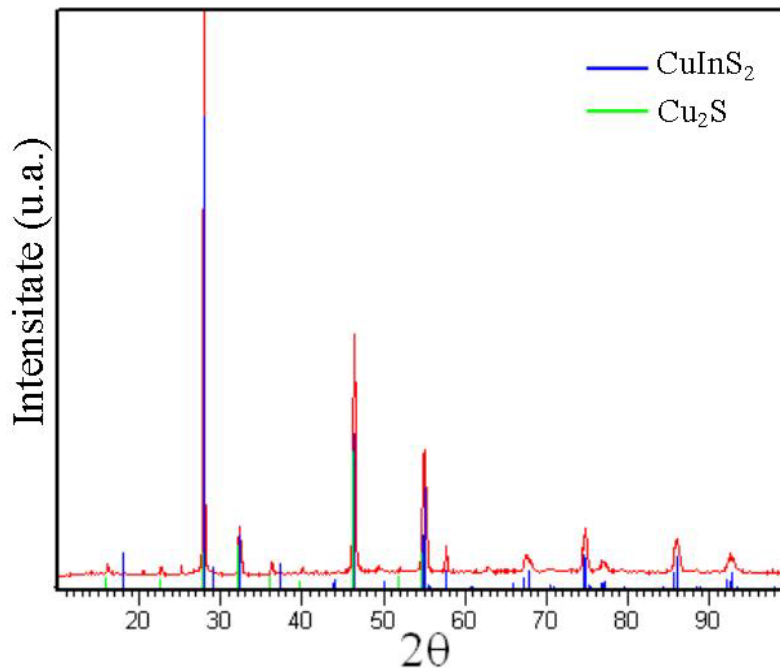


Fig. 7.2.18. Spectrul XRD pe pulberea scoasă din autoclavă.

Spectrul XRD pe pulberea scoasă din autoclavă este prezentat în figura 7.2.18. Spectrele XRD (figura 7.2.18) și analiza EDAX pe pulberea colectată de pe fundul autoclavei demonstrează că sinteza compusului ternar în aceste condiții duce la obținerea unei pulberi de înaltă cristalinitate. Și în acest caz spectrul EDAX (neprezentat) nu pune în evidență prezența ionilor Cl^- și Na^+ în pulbere.

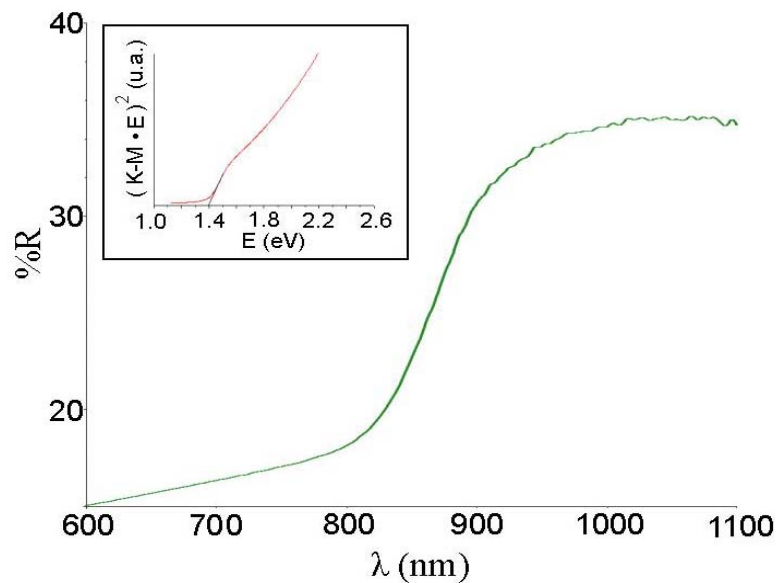


Fig. 7.2.19. Spectru de reflectanță difuză și variația funcției $(K-M \cdot E)^2$ în funcție de energie (inserat).

Pentru pulberea obținută, s-a determinat valoarea benzii interzise a semiconductorului ca fiind circa 1,4 eV (figura 7.2.19).

Datorită necompactității stratului de compus ternar, niciuna dintre cele trei plăci nu poate fi folosită pentru fabricarea de celule solare solide. La fel ca și în cazurile deja menționate, depunerea prin evaporare termică a contactelor metalice la electrozi ar duce, cu siguranță, la scurtcircuitarea joncțiunii.

Proba D

În cazul probei **D**, pulberea aderă foarte slab la substratul de TiO_2 . La acest pH inițial al precursorilor, este atacat și substratul de TCO, care devine opac la marginile plăcuței. Analiza EDAX în pulberea colectată de pe fundul autoclavei a pus în evidență un raport Cu:In de 1,8 :1. Spectrul XRD pe aceeași pulbere indică formarea compusului ternar având o puritate foarte bună, după cum se observă în figura 7.2.20.

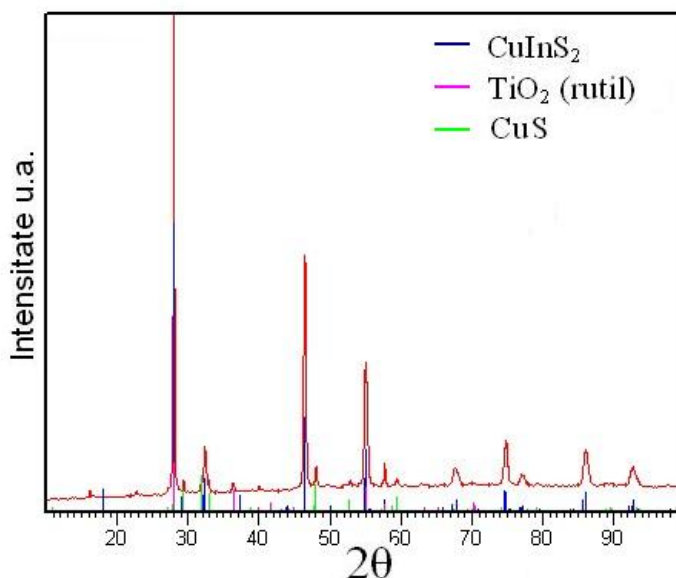


Fig. 7.2.20. Spectrul XRD pentru pulberea colectată de pe fundul autoclavei din suspensia având pH-inițial 1,4.

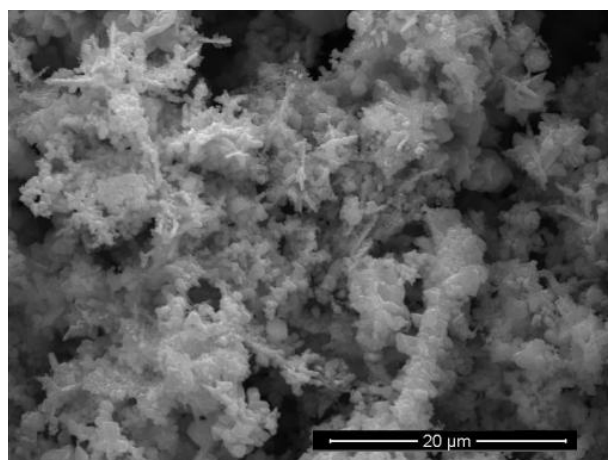


Fig. 7.2.21. Imagine SEM pe pulberea colectată de pe fundul autoclavei probei **D**.

Spectrul de reflectanță pe pulberea obținută și evoluția funcției K-M cu energia este prezentată în figura 7.2.22. Valoarea benzii interzise a semiconductorului este în jur de 1,36 eV.

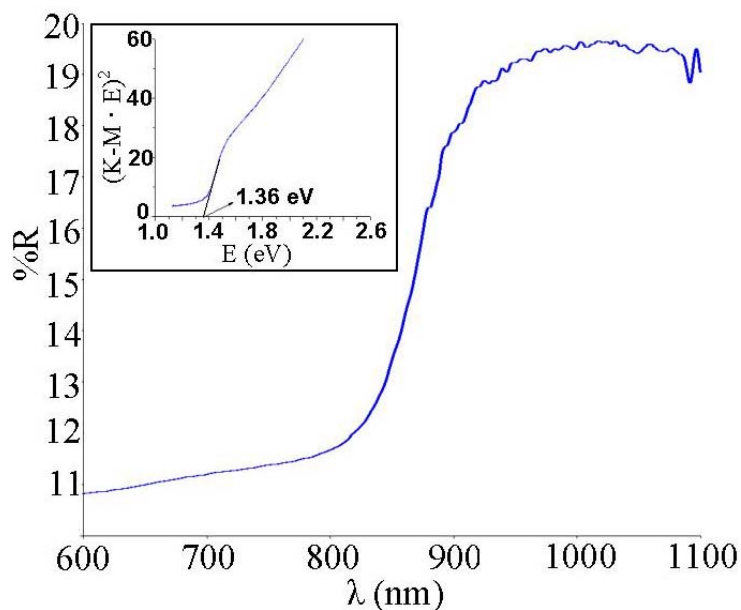


Fig. 7.2.22. Spectru de reflectanță și variația funcției $(K-M \cdot E)^2$ în funcție de energie (inset).

Probele E1 – E3

În cazul probelor E1-E3, spectrele XRD pe plăcile funcționalizate cu In_2S_3 (E2) și, respectiv, CuInS_2 (E3) sunt prezentate în figurile 7.2.23, respectiv 7.2.24.

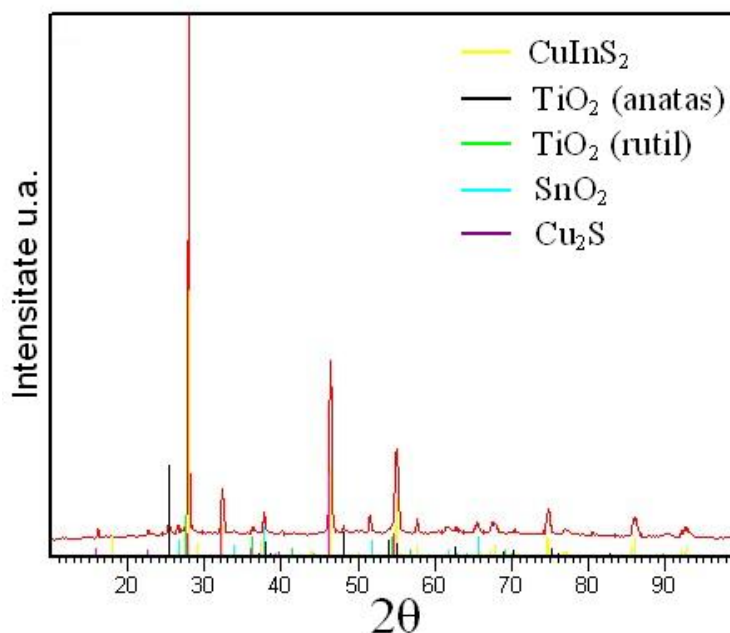


Fig. 7.2.23. Spectrul XRD pe plăcuța funcționalizată cu In_2S_3 (E2).

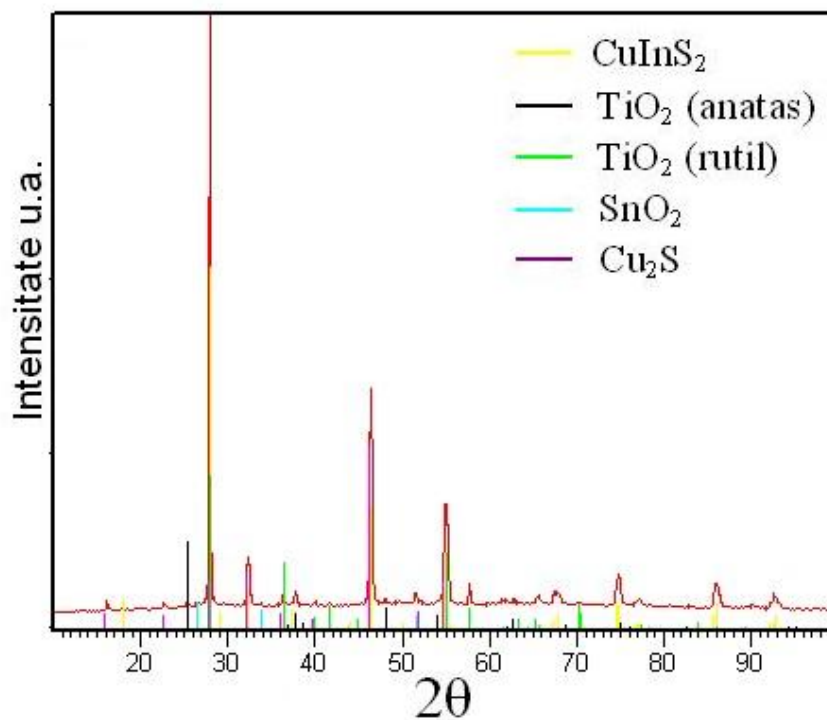


Fig. 7.2.24. Spectrul XRD pe plăcuța funcționalizată cu CuInS_2 (E3).

Spectrul XRD pe pulbera colectată de pe fundul autoclavei este prezentat în figura 7.2.25.

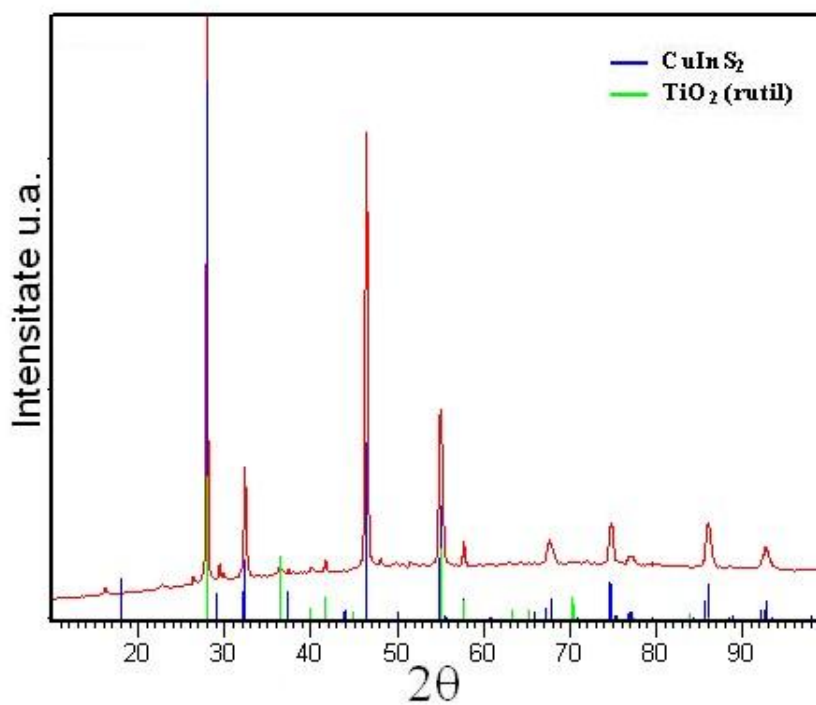


Fig. 7.2.25. Spectrul XRD al pulberii colectate de pe fundul autoclavei.

Analiza EDAX a pus în evidență un raport mare Cu:In, care este în jur de 8:1.

Analiza SEM pune în evidență particule având dimensiunea de ordinul zecilor, dar și sutelor de nm, o bună parte fiind aglomerate în formațiuni mai mari, după cum se observă în figura 7.2.26.

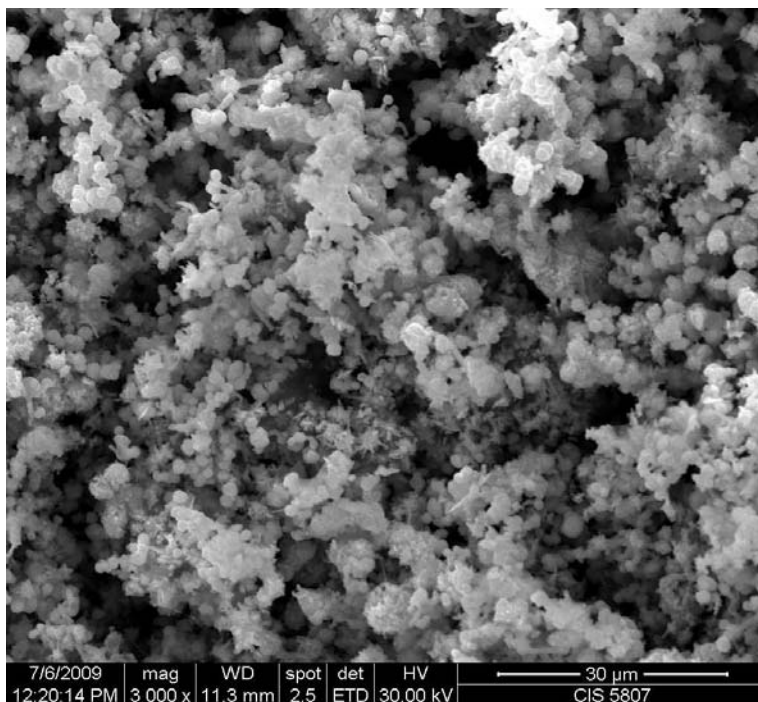


Fig. 7.2.26. Imagine SEM pe pulberea colectată de pe fundul autoclavei.

S-a observat că sulfura de cupru nu apare în spectrul XRD prin linii distincte, decât în cazul în care autoclava se răcește lent la temperatura camerei și se păstrează înainte de deschidere un timp mai îndelungat. Astfel, se presupune că sulfurile de cupru se găsesc preponderent sub formă amorfă alături de compusul cristalin CuInS_2 .

Din difractogramele de raze X realizate pe pulberea colectată de pe fundul autoclavei (figura 7.2.25), se poate observa că compusul CuInS_2 se găsește ca fază majoritară. Urmele de TiO_2 (rutil) se datorează desprinderii unei mici porțiuni din stratul sinterizat și căderii acestuia în autoclavă.

Această desprindere are loc, cel mai probabil, în timpul fixării plăcilor cu clemele de teflon când, deși se spală plăcile înainte de introducere în autoclavă, în interiorul clemei de teflon pot rămâne particule de TiO_2 care, în urma procesului hidrotermal, ajung în autoclavă. Nu este exclusă, totuși, nici desprinderea unei porțiuni din strat în însuși procesul hidrotermal, deși la o analiză vizuală ulterioară nu se observă acest lucru.

Pentru creșterea coeziunii între nanoparticulele de CuInS_2 depuse pe stratul sinterizat și pentru desorbția unor produși de reacție de pe suprafață, probele **E2** și **E3** au fost supuse tratamentului termic în atmosferă ambiantă timp de 30 minute la temperatura de 350°C .

Spectrele de reflectanță difuză s-au trasat pe câteva probe înainte și după tratamentul termic. Spectrele de reflectanță pentru plăcuțele funcționalizate, nefuncționalizate și tratate termic sunt prezentate în figura 7.2.27.

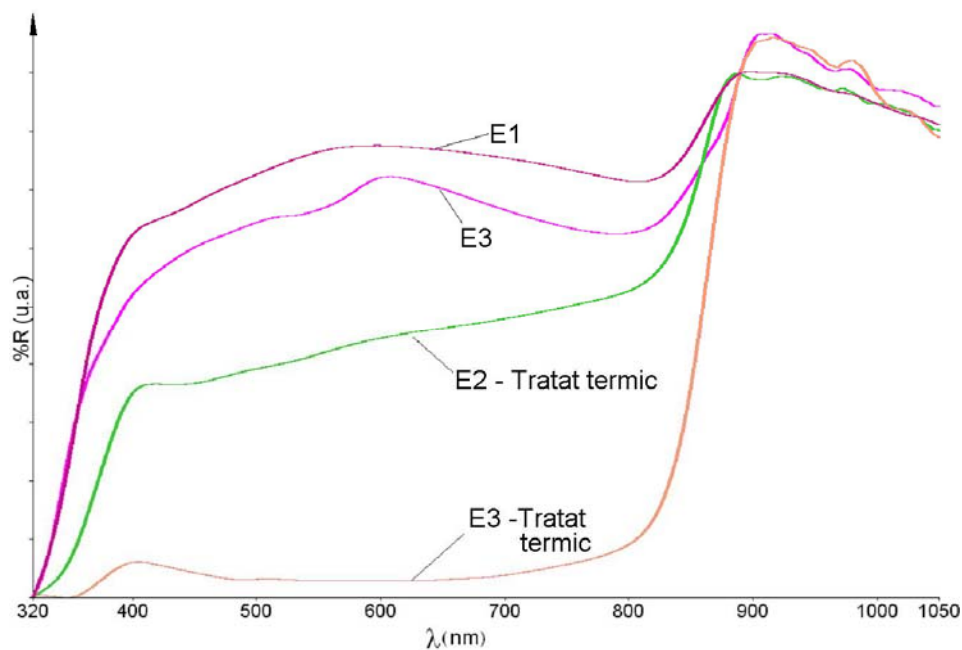


Fig. 7.2.27. Spectrele de reflectanță pentru plăcuțele tratate termic și funcționalizate cu: In_2S_3 (**E2T**), CuInS_2 (**E3T**), netratate termic și funcționalizate cu CuInS_2 (**E3**), respectiv nefuncționalizată și netratată termic(**E1**).

Determinarea valorilor benzii interzise pentru compusul ternar depus pe TiO_2 înaintea efectuării tratamentului termic pentru plăcile funcționalizată cu CuInS_2 (**E3**) și pentru placa cu TiO_2 nefuncționalizată și netratată termic (**E1**), este prezentată în figura 7.2.28.

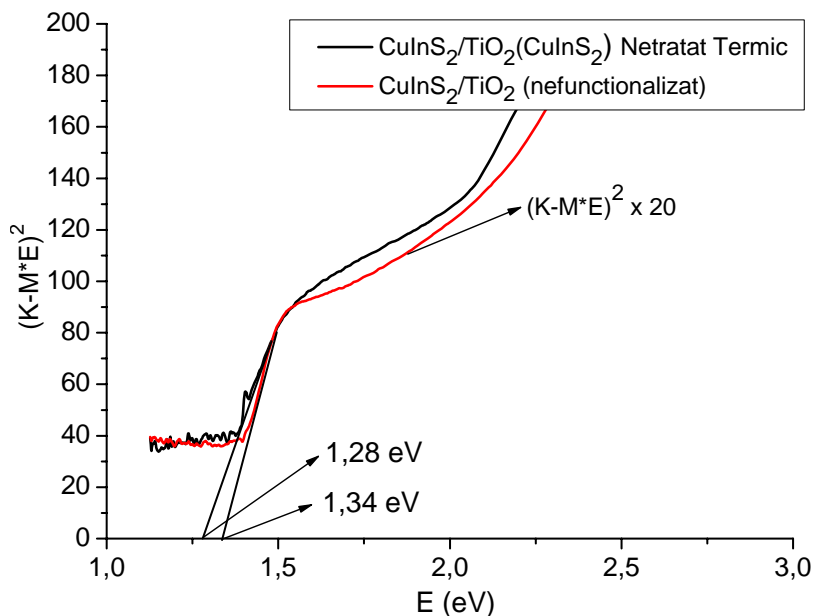


Fig. 7.2.28. Determinarea valorilor benzii interzise pentru CuInS_2 depus pe TiO_2 funcționalizată cu CuInS_2 înaintea efectuării tratamentului termic (**E3**-negru) și pentru placa nefuncționalizată (**E1**-roșu).

Determinarea valorilor benzii interzise pentru compusul ternar depus pe TiO_2 funcționalizat cu In_2S_3 (**E2T**) și CuInS_2 (**E3T**), după tratamentul termic, și pentru placa cu TiO_2 funcționalizată cu In_2S_3 înainte de introducerea în autoclavă, este prezentată în figura 7.2.29.

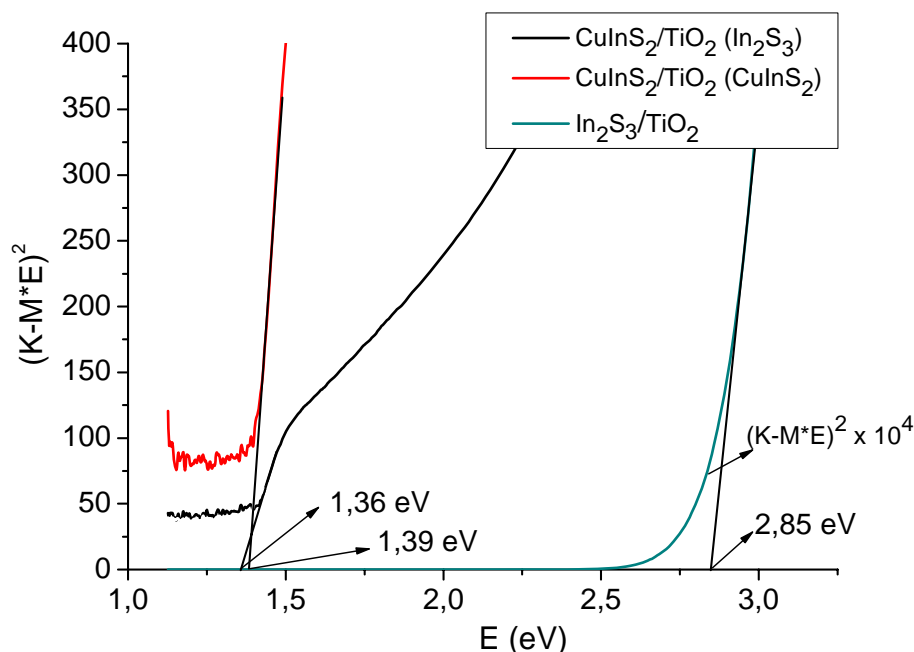


Fig.7.2.29. Determinarea valorilor benzii interzise pentru straturile depuse pe plăcile funcționalizate cu In_2S_3 (**E2T**-negru) și CuInS_2 (**E3T**-roșu) după efectuarea tratamentului termic la $350^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ și pentru placa funcționalizată cu In_2S_3 înainte de introducerea în autoclavă (cian).

După cum se observă în figurile 7.2.28 și 7.2.29, în cursul tratamentului termic are loc o ușoară creștere a valorii benzii interzise pentru proba **E3**. Valoarea E_g pentru semiconductorul In_2S_3 obținut pe TiO_2 prin metoda SP este apropiată de cea obținută pe suport de sticlă.

În ambele cazuri, din punct de vedere macroscopic, se observă o foarte bună putere de acoperire a substratului de TiO_2 în cursul procesului hidrotermal. Fotografii semnificative ale acestor probe sunt date în figura 7.2.30. În cazul funcționalizării stratului sinterizat cu In_2S_3 , puterea de acoperire este mai bună decât în cazul folosirii CuInS_2 în acest scop. Deși puterea de acoperire este mare, stratul depus este fragil la atingere și prezintă o porozitate avansată. Grosimea sa este, însă, incomparabil mai mare decât în cazul tuturor celorlalte straturi depuse, fiind, de regulă, mai mare de $10\ \mu\text{m}$.

Plăcuțe identice cu **E2** și **E3**, au fost spălate timp de 5 minute cu soluție 5% KCN și 0,5% NaOH, apoi spălate cu apă distilată și etanol. Nu s-a observat deloc desprinderea (exfolierea) stratului de CuInS_2 depus în timpul spălării cianurice. Plăcuțele spălate au fost supuse imagisticii SEM. Nu s-au observat modificări ale morfologiei stratului pentru plăcuțele spălate față de cele nespălate. S-a observat doar că în cursul procesului de tratament termic al straturilor nesupuse spălării cianurice apar unele crăpături în pătura semiconductoră depusă (după cum se observă în figurile 7.2.32 și 7.2.33), probabil datorită dilatării și contracției straturilor în cursul încălzirii, respectiv răcirii.

Imagini SEM pentru probele **E2** și **E3** după tratamentul termic, la mărimi reduse, sunt prezentate în figura 7.8.31, și la mărimi mai mari, în figurile 7.8.32 și 7.8.33.

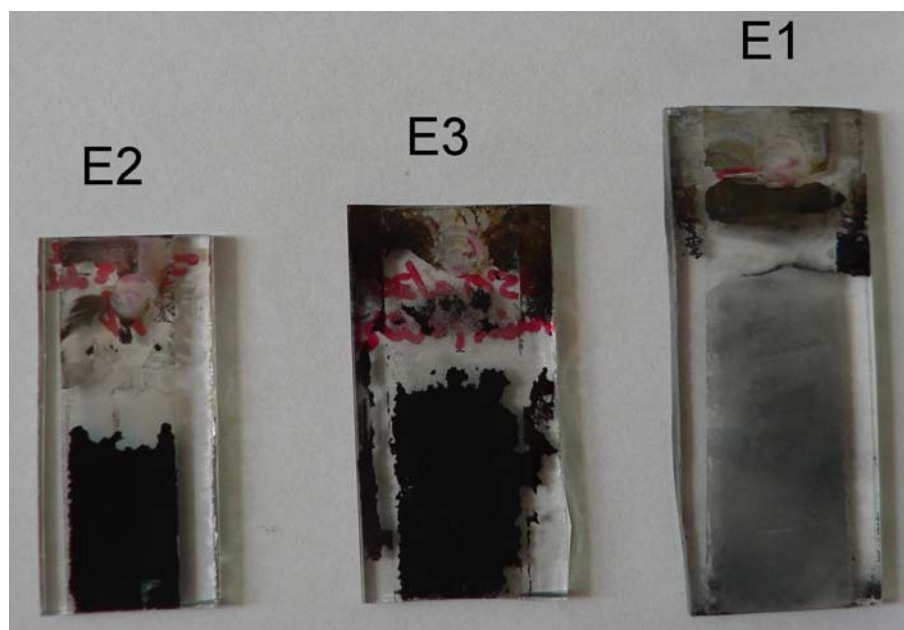


Fig. 7.2.30. Fotografii ale probelor **E1 – E3** imediat după scoaterea din autoclavă.

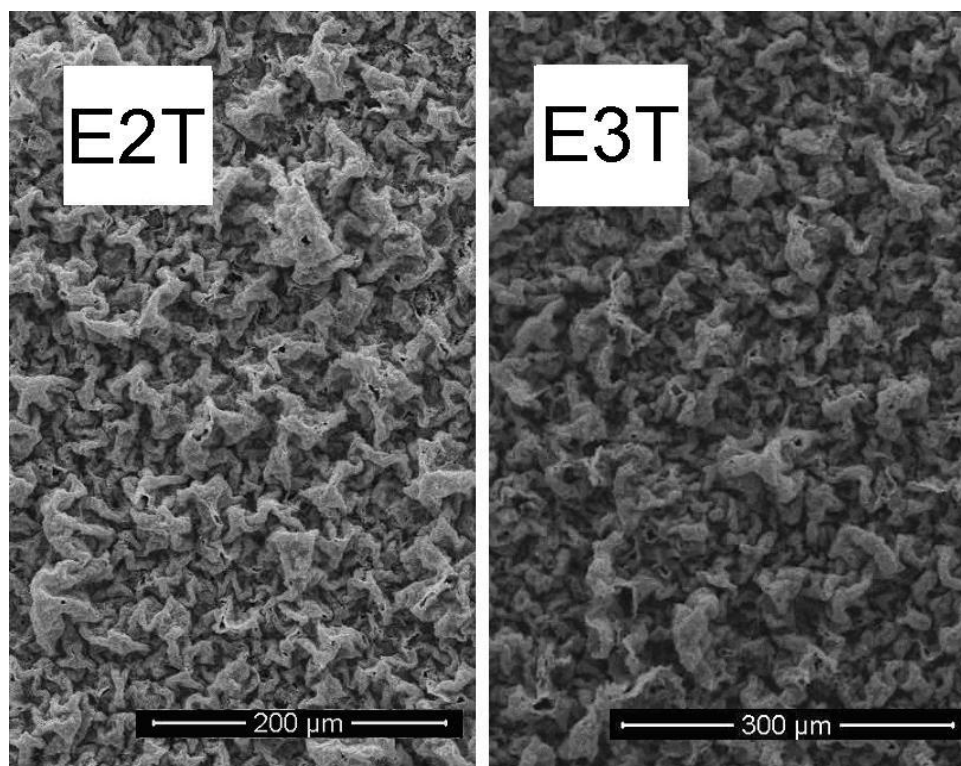


Fig. 7.2.31. Imagini SEM pe suprafață pentru probele **E2** și **E3** după efectuarea tratamentului termic.

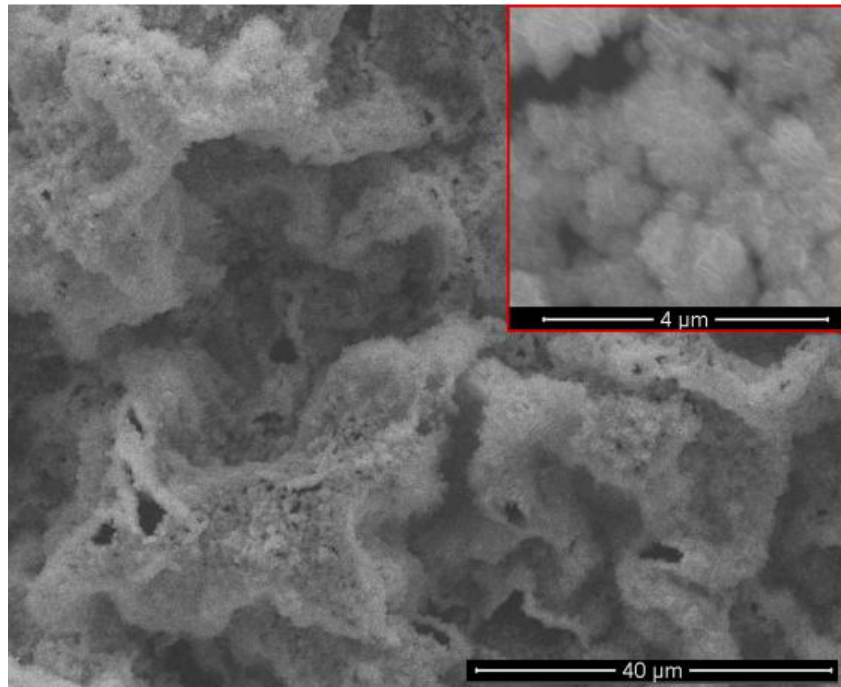


Fig. 7.2.32. Imagine SEM pe placa de TiO₂ funcționată cu In₂S₃ (E2) după efectuarea tratamentului termic (detaliu).

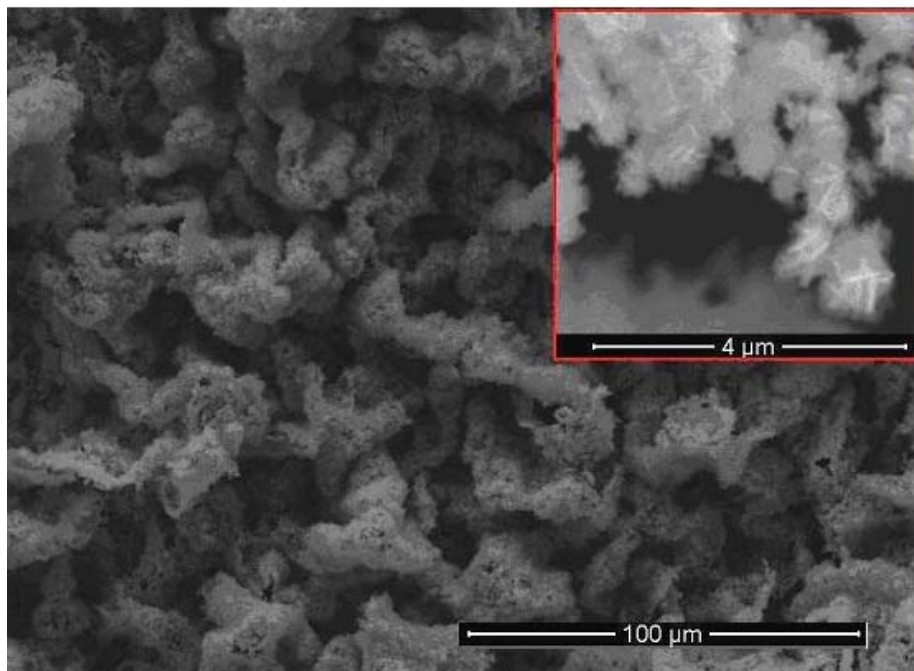


Fig. 7.2.33. Imagine SEM pe placa de TiO₂ funcționată cu CuInS₂ (E3) după efectuarea tratamentului termic (detaliu).

După efectuarea tratamentului termic, probele **E2T** și **E3T** au fost tăiate cu un cuțit diamantat și au fost făcute micrografii în secțiune. O imagine reprezentativă este arătată în figura 7.2.34.

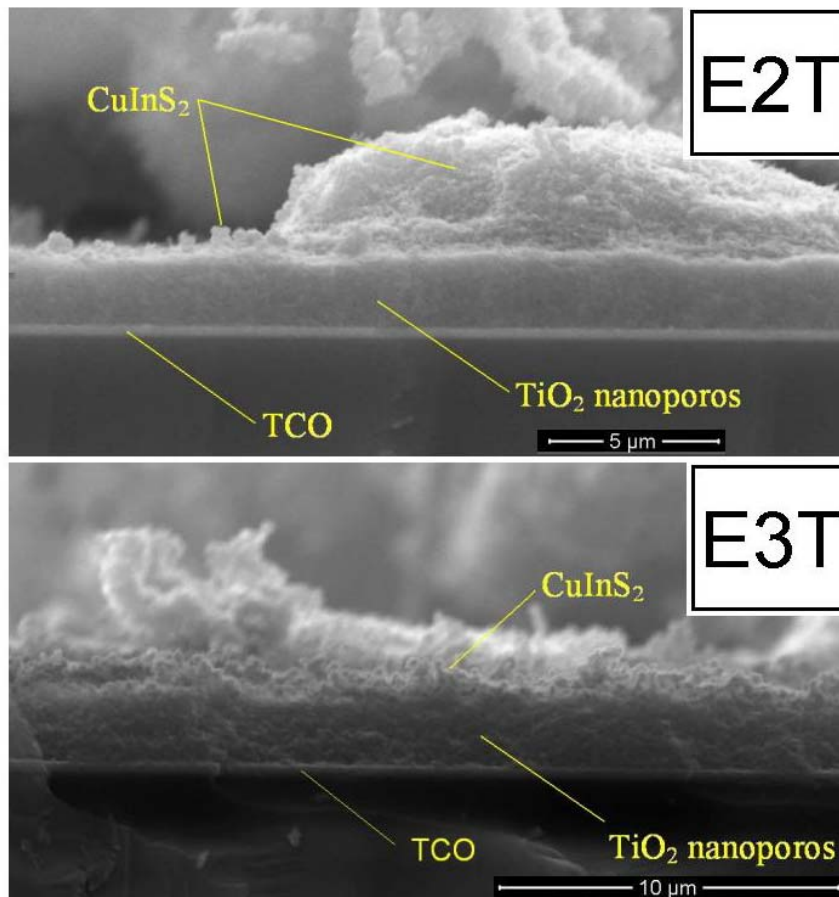


Fig. 7.2.34. Imagine SEM pentru probele E2T și E3T(secțiune).

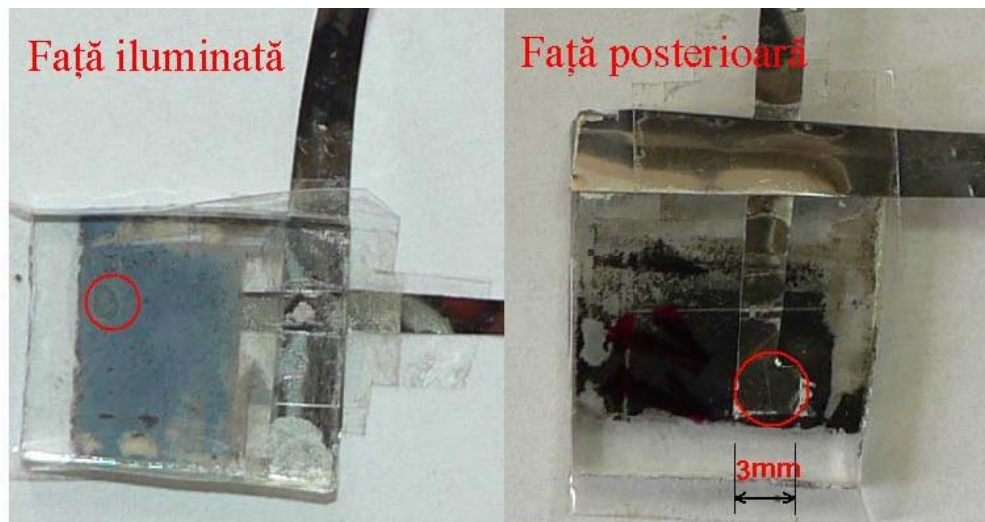


Fig. 7.2.35. Fotografii ale celulei solare obținute din proba E2.

Deoarece stratul depus pe placa funcționalizată cu In_2S_3 (E2) este din punct de vedere macroscopic perfect opac, s-a încercat depunerea unui contact electric din pastă conductoare pe bază de Ag (Bison) în contact cu o folie de nichel.

Înainte de depunerea contactului metalic, placa s-a spălat în soluție de KCN 5% timp de 5 minute pentru îndepărtarea sulfurilor de cupru de la suprafața particulelor, care ar scurtcircuita joncțiunea dintre nanoparticulele oxidice și cele de CuInS_2 .

După îndepărtarea sulfurilor de cupru, plăcuța a fost spălată în repetate rânduri cu apă distilată, etanol, apoi a fost uscată la temperatura ambiantă.

După depunerea contactului metalic, celula solară astfel formată este foarte sensibilă la strângere, cele două straturi poroase întrepătrunzându-se la aplicarea unei forțe exterioare. Din acest motiv, un bun contact electric între colectorul metalic și semiconductorul ternar nu a putut fi făcut.

Fotografiile ale celulei solare obținute după asamblare sunt date în figura 7.2.35 (A și B). Celula solară obținută a prezentat o tensiune la 4 h după asamblare de doar 4,6 mV la iluminare cu lumină solară naturală, tensiune care a scăzut la doar 1,8 mV după 72 ore de stagnare în mediu ambiant.

Vom continua cercetările pentru îmbunătățirea heterojoncțiunilor $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ obținute prin metode hidrotermale și ale celulelor solare realizate pe baza acestora.

Concluzii

Au fost realizate heterojoncțiuni între un strat sinterizat de TiO_2 depus pe TCO și CuInS_2 folosind metoda hidrotermală – după cunoștințele noastre, pentru întâia oară.

Depunerea straturilor s-a efectuat folosind drept precursori complecșii metalelor cu EDTA-ul, și ca sursă de sulf - tiourea. Complexarea metalelor cu EDTA permite diminuarea excesului de tiouree în baia de reacție, fără apariția vreunui precipitat. Absența ligandului EDTA, cumulată cu un exces de tiouree, necesar complexării cuprului pentru obținerea unui complex solubil, determină obținerea compusului ternar pe stratul de TiO_2 , impurificat cu binari de indiu.

Pentru valori ale pH-ului în soluția de precursori cuprinse între 1,4 și 5,0, conform spectrelor XRD, compusul CuInS_2 se formează ca fază cristalină principală. Datorită raportului atomic Cu:In mare în pulberile recoltate de pe fundul autoclavelor, se presupune că, alături de faza CuInS_2 , există și binari de tipul Cu_{2-x}S care rămân în stare amorfă din pricina ligandului EDTA, care împiedică cristalizarea sulfurilor. Raportul atomic Cu:In scade spre valoarea 1 odată cu scăderea pH-ului în soluția de precursori.

În cazul depunerii straturilor de CuInS_2 pe TiO_2 din soluții apoase de complecși ai metalelor cu EDTA-ul, se observă că valoarea pH-ului inițial al precursorilor determină puterea de acoperire cu compus ternar a suprafeței stratului sinterizat. La un pH al precursorilor în jur de 7, nu are practic loc cristalizarea CuInS_2 pe suprafața stratului de TiO_2 , iar în mediu bazic depunerea este slabă. Depunerea compusului ternar din soluții de complecși având pH-ul inițial în jur de 5 duce la obținerea unor depuneri aderente.

Depunerea straturilor groase și foarte poroase de CuInS_2 pe TiO_2 se poate face prin depunerea pe stratul sinterizat de TiO_2 , înainte de introducerea în autoclavă, a unor straturi subțiri de In_2S_3 sau CuInS_2 prin tehnica SP. Această depunere, creând un strat subțire de calcogenură pe suprafața oxidului, oferă, în cursul tratamentului hidrotermal, centrii de nucleație necesari creșterii unui film gros și continuu de CuInS_2 .

Unul dintre filmele de CuInS_2 depuse prin metode hidrotermale pe TiO_2 nanoporos a fost folosit pentru fabricarea unei celule solare solide având structura:

Sticlă/TCO/ $\text{TiO}_2(\text{nano})/\text{CuInS}_2(\text{nano})/\text{Ag}$, care la iluminare cu lumină solară a generat o mică tensiune electrică.

CONCLUZII GENERALE

Concluzii cu privire la depunerea straturilor de oxizi de molibden

Din soluție diluată (0,05 M) de peroxopolimolibdat se pot depune filme subțiri de dioxid de molibden la potențiale mai scăzute decât -550 mV vs. Ag/AgCl, folosind atât substrat de platină cât și de cupru.

Filmele obținute pe ambele tipuri de substrat sunt stabile sub formă umedă, însă se exfoliază în timpul uscării. Excepție fac straturile subțiri depuse la limita pozitivă a potențialului.

Creșterea grosimii straturilor depuse conduce la scăderea rezistenței lor la exfoliere în timpul procesului de uscare la temperatură ambiantă sau la 60°C.

Straturile electrodepuse la potențiale negative au culoarea brun închis spre negru, pe când cele electrodepuse la -550 mV vs. Ag/AgCl au ușoare irizații violete, ceea ce indică, conform literaturii, prezența molibdenului la mai multe stări de oxidare în strat.

Spectrele XRD pe stratul proaspăt electrodepus indică natura amorfă a acestuia. După tratamentul termic la 350°C în atmosferă inertă, devine evidentă apariția fazei cristaline a dioxidului de molibden.

Atât din soluții diluate (0,05 M) cât și din soluții mai concentrate (0,5M) de molibdat de amoniu se pot depune filme subțiri de dioxid de molibden la potențiale mai scăzute decât -600 mV vs. Ag/AgCl folosind atât substrat de platină cât și de cupru.

În cazul folosirii ca suport a cuprului, polarizarea electrodului la potențiale mai pozitive decât 0,0 V vs. Ag/AgCl duce la oxidarea electrochimică a suportului.

Ca și în cazul filmelor depuse din soluție de peroxopolimolibdat, filmele obținute pe ambele tipuri de substrat sunt stabile sub formă umedă, însă se exfoliază în timpul uscării. Creșterea grosimii straturilor depuse conduce, în acest caz, la scăderea rezistenței lor la exfoliere în timpul procesului de uscare la temperatură ambiantă sau la 60°C.

Straturile electrodepuse în regim cvasi-potențiostatic din soluții concentrate de molibdat de amoniu se dovedesc a fi netede la examinarea cu microscopul optic, mărire de până la 1000X), atâta timp cât potențialul de electrodepunere nu este mai negativ de -700 mV vs. ESC.

Grosimea stratului electrodepus din soluții concentrate de molibdat crește puternic în primele 100 de secunde de polarizare, după această perioadă creșterea grosimii stratului devenind mult mai lentă.

Spectrele XRD obținute pe stratul proaspăt electrodepus indică natura amorfă a acestuia. De asemenea, stratul electrodepus conține cantități importante de apă.

După tratamentul termic la 350°C în atmosferă inertă, are loc cristalizarea dioxidului de molibden. Această etapă de cristalizare este susținută și de analizele TG și DSC.

În cazul folosirii suportului de cupru, după tratamentul termic la 450°C în atmosferă inertă a stratului oxidic electrodepus din soluție diluată de molibdat, se observă din spectrul XRD apariția fazei cristaline $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ ca urmare a reacției chimice între filmul oxidic și substrat.

Spectrele XRD efectuate pe stratul oxidic răzuit de pe suport și tratat termic în aceleași condiții nu pun în evidență apariția acestei faze, confirmând concluzia mai sus menționată.

Straturile aderente de oxizi de molibden depuse pe cupru prin metode electrochimice pot fi reduse la straturi de molibden metalic, substraturile obținute putând fi folosite la fabricarea de celule solare pe bază de CIGS.

Concluzii cu privire la sinteza compusului CuInS_2 din elemente

În sistemul Cu-In-S, la amestecarea și omogenizarea pulberilor de precursori, pe suprafața granulelor de cupru se formează aliaje Cu-In care previn formarea cantităților semnificative de sulfuri de cupru.

La iradierea cu microunde, plasma formată în interiorul fiolei amorsează la început reacția de sulfurare a aliajelor Cu-In și a cuprului metalic rămas nereacționat.

Reacția de oxidare a metalelor în atmosfera de sulf determină absorbția puternică a microundelor timp de 3-5 secunde. Această reacție puternic exotermă, precum și absorbția microundelor conduc la topirea sulfului cu creșterea însemnată a vitezei de reacție.

Creșterea foarte rapidă a temperaturii determină pierderea prin evaporare a unei mici cantități de sulf, care nu apucă să reacționeze.

La temperaturi de peste 150°C și până la circa 380°C se formează probabil sulfuri foarte bogate în indiu. Reacția de formare a sulfurilor e facilitată de prezența cuprului în sistem.

La temperaturi peste 400°C nu mai există faze lichide în sistem, reacția solid-solid între calcogenurile de cupru și cele de indiu cu formarea CuInS_2 desfășurându-se cu viteză relativ ridicată, datorită coeficientului mare de difuziune a cuprului în sistem.

La peste 630°C , în sistem există posibilitatea apariției unei faze lichide datorită topirii aliajului Cu_2In care accelerează reacția de formare a compusului ternar. O altă fază lichidă apare probabil la circa 750°C cu un același efect.

Temperatura masei de reacție crește până la peste 1000°C datorită, în primul rând, efectelor termice exoterme de formare a sulfurilor. În jurul temperaturii maxime există, de asemenea, un puternic proces de absorbție a microundelor [286]. Concomitent are loc descompunerea Cu_{2-x}S la Cu_2S cu eliminare de sulf sub formă de vapori în topitură, acesta reacționând parțial cu aliajul bogat în cupru cu formarea CuInS_2 .

La solidificare, topitura de CuInS_2 are aspect poros și un conținut redus de aliaj Cu_2In nereacționat.

La adăugarea galiului în sistem, în jurul concentrațiilor echimoleculare de indiu și galiu în cuaternari, apar cel puțin două soluții solide, una bogată în indiu iar cealaltă bogată în galiu.

În toate cazurile, atât spectrele XRD cât și cele Raman demonstrează cristalinitatea foarte bună a compușilor obținuți, care se datorează în principal temperaturii foarte ridicate de reacție.

Pulberile de CuInS_2 obținute în câmp de microunde au o foarte bună cristalinitate și pot fi utilizate la fabricarea celulelor solare solide prin înglobarea semiconductorului în mase polimerice după metode descrise de E. Mellikov și colaboratorii [198, 287].

Concluzii cu privire la obținerea compusului CuInS₂ în soluții lichide la presiune ambiantă

Compusul CuInS₂ poate fi obținut la presiune ambiantă folosind ca mediu de reacție și ca surfactant deopotrivă n-dodecilamina.

Dimensiunea particulelor coloidale astfel obținute este mai redusă de 20 nm.

Particulele coloidale proaspăt preparate se absorb ușor într-un strat de TiO₂, Degussa P25, sinterizat.

Prin destabilizarea cu CH₃COOH a coloidului se pot separa nanoparticulele fără dizolvarea acestora.

Atât particulele funcționalizate cu dodecilamină, cât și cele destabilizate, datorită suprafeței specifice foarte mari, sunt sensibile la oxidare în mediu ambiant. Din acest motiv, la manipularea coloidului obținut se impune folosirea mediului inert.

Semiconductorul CuInS₂ se poate obține la presiune ambiantă folosind ca solvent glicerina anhidră și drept complexant - derivați ai anionului etilendiaminotetraacetat.

Morfologia și compoziția particulelor de CuInS₂ obținute depinde de complexantul folosit.

În mediu acid cu conținut de ioni clorură în concentrație mare și în absența ionilor de sodiu se obțin suprastructuri sferice având miez și înveliș (core-shell).

S-a dovedit că aceste suprastructuri sunt eterogene din punct de vedere compozițional, miezul fiind mai bogat în cupru decât coaja.

Tratamentul termic la 500°C în atmosferă inertă nu modifică morfologia acestor suprastructuri, însă duce la dispariția aproape completă a unei faze cristaline neidentificate care apare alături de cea a CuInS₂ tip calcopirită.

În mediu mai bazic, la concentrație redusă de ioni clorură și în prezența ionilor de sodiu, se obțin nanoparticule având dimensiuni cuprinse între circa 40 și 200 nm.

Alături de faza cristalină a CuInS₂, la timpi de reacție mici coexistă binari de cupru de tip Cu_{2-x}S. La timpi mai mari de reacție această fază cristalină dispăre, rămânând totuși o altă fază cristalină care poate fi o modificare polimorfă metastabilă, cristalizată în sistem hexagonal (rețea tip würtzit), a CuInS₂.

Prezența celor două faze cristaline a fost pusă în evidență și din derivatele spectrelor de reflexie difuză UV-VIZ ale produșilor de reacție.

Valoarea benzii interzise pentru semiconductorul obținut în mediu mai bazic crește cu creșterea timpului de reacție de la circa 1,18 la 1,41 eV, datorită creșterii purității compusului ternar.

Valoarea benzii interzise pentru suprastructurile sferice obținute în soluția acidă nu poate fi clar determinată înainte de spălare cu soluție apoasă de KCN. După spălare, valoarea benzii interzise a semiconductorului astfel obținut este de circa 1,53 eV.

Pulberile sintetizate prin metode desfășurate la presiune ambiantă pot fi utilizate la fabricarea de straturi compozite organice-anorganice, utilizate în construcția celulelor solare. Metoda însăși de sinteză a semiconductorului CuInS₂ la presiune ambiantă poate ușor duce la fabricarea de joncțiuni p/n în medii lichide neapoase.

Concluzii cu privire la depunerea prin tehnica pirolizei prin pulverizare a straturilor de ZnO

La temperaturi de peste 350°C, se pot depune prin tehnica SP, folosind ca precursori acetatul și azotatul de zinc, straturi semiconductoare de ZnO, pe sticlă sodică

sau pe straturi de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Straturile au o bună transparență în vizibil. Transparența acestora este îmbunătățită la folosirea unui amestec apă – etanol ca solvent.

Depunerea oxidului în straturi cristaline și transparente la temperaturi ale suportului mai mici de 300°C se poate face doar cu adaos de etanol la solvent.

Folosind acetatul ca precursor, se pot depune filme foarte subțiri și continue de semiconductor, spre deosebire de filmele foarte subțiri depuse din azotat, care prezintă o structură granulară, puțin compactă.

Depunerea straturilor din acetat, la temperaturi mai reduse de 300°C , prezintă o structură lamelară, cu plane de neadeziune paralele cu substratul.

Tratamentul termic ulterior timp de 6h la 450°C în atmosferă oxidantă nu îmbunătățește sensibil transparența straturilor depuse la temperaturi mai ridicate de 350°C , dar o înrăutățește pe cea a straturilor depuse la temperaturi mai mici de 300°C . Această înrăutățire se atribuie unui proces de recristalizare care este foarte evident în spectrele XRD.

Straturile depuse din soluție de azotat prezintă o puternică orientare în direcția (002), pe când cele depuse din acetat prezintă o creștere multidirecțională.

După efectuarea tratamentului termic, cea mai bună conductivitate electrică o prezintă materialul depus la temperaturi de peste 350°C din soluție de azotat și cea mai redusă, cele depuse din soluție apoasă de acetat la temperaturi ale substratului mai mici de 300°C . În toate cazurile, adaosul de etanol la solvent duce la îmbunătățirea conductivității electrice a stratului obținut.

Concluzii cu privire la depunerea prin tehnica pirolizei prin pulverizare a straturilor de CuInS_2

La depunerea compusului ternar CuInS_2 prin tehnica SP pe substraturi de sticlă, depunerea straturilor compacte este condiționată de menținerea unei temperaturi a suportului cuprinsă între 400 și 450°C .

La înlocuirea substratului de sticlă cu cuprul metallic, se pot depune straturi aderente și la temperaturi mai mici de 300°C , însă faza cristalină a compusului ternar nu este pură.

Depunerea la temperaturi de peste 300°C permite obținerea CuInS_2 având o bună cristalinitate. Suportul de cupru asigură o cristalinitate mai bună a stratului depus decât cel de sticlă, considerând o aceeași temperatură a acestuia.

Conținutul de clor din strat scade puternic cu creșterea temperaturii suportului.

În cazul folosirii substratului de cupru, conținutul de clor este mai redus decât în cazul folosirii sticlei. Se consideră că efectul se datorează difuziunii cuprului din substrat.

Creșterea temperaturii substratului de sticlă duce la creșterea valorii benzii interzise a stratului semiconductor obținut.

Pe suprafața straturilor de CuInS_2 depuse pe sticlă la temperaturi mai mici de 350°C , prin studiu SEM cuplat cu analiză EDAX, s-au observat formațiuni distincte răspunzătoare de conținutul mare de clor al substratului. Se consideră că aceste formațiuni facilitează desprinderea straturilor de CuInS_2 depuse succesiv.

Conținutul de oxigen în filmele depuse pe suport de cupru crește ușor cu creșterea temperaturii maxime a substratului, datorită inerentelor procese oxidative. Spectrul XRD nu pune însă în evidență existența oxidizilor de cupru nici la temperaturi de peste 300°C ale suportului.

Concluzii cu privire la fabricarea prin tehnica pirolizei prin pulverizare a celulelor solare pe bază CuInS₂

Au fost fabricate celule solare folosind integral și aproape integral metode de depunere a straturilor care se desfășoară la presiune ambiantă.

În cazul folosirii straturilor cu sau fără fereastră de ZnO, folosirea unui amestec de precursori bogat în cupru nu duce la obținerea de celule solare funcționale. Aceasta se datorează cantităților mari de sulfuri de cupru ce se formează alături de compusul ternar. Acestea prezintă proprietăți electroconductoare, ducând la scurtcircuitarea celulei.

Interpunerea unui strat de CuInS₂ obținut dintr-o soluție de precursori bogată în indiu, între stratul tampon de In₂S₃ și cel de CuInS₂ bogat în cupru, duce la obținerea de celule solare funcționale, acesta comportându-se ca strat de sacrificiu, prin preluarea unei părți din excesul de cupru.

Dimensiunea medie a cristalitelor în straturile de CuInS₂ depus prin tehnica SP pe suport de sticlă crește cu creșterea conținutului de cupru în soluția de precursori.

Spălarea selectivă a sulfurilor de cupru de pe suprafața compusului ternar duce la îmbunătățirea tensiunii de mers în gol și a curentului de scurt-circuit a celulelor obținute, probabil prin diminuarea numărului de punți de scurgere a curentului între electrozi, dar posibil și prin diminuarea centrilor de recombinare de suprafață.

Au fost, de asemenea, create celule solare cu strat foarte subțire de absorbant folosind In₂S₃ ca semiconductor de tip n și compusul CuInS₂ bogat în cupru drept semiconductor de tip p.

Celulele au fost realizate prin depunerea CuInS₂ pe In₂S₃ la temperaturi ale suportului de peste 400°C.

Valorile benzilor interzise pentru cei doi semiconductori, determinate din spectrele de transmisie pe filme, au fost de circa 2,71 eV (In₂S₃) și respectiv 1,38 eV (CuInS₂).

Spectrele de transmisie pe celula finală obținută, la fel ca și spectrele XRD, au pus în evidență prezența ambilor semiconductori. Lungimile de undă la care apar rampele de absorbție a celor doi semiconductori sunt influențate de procesele de difuziune.

La iluminare cu lumină solară, tensiunea celulelor astfel obținute a fost de peste 400 mV. S-a observat că această tensiune crește timp de mai multe ore la iluminarea cu lumină solară a celulelor astfel obținute. Menținerea la întuneric a celulelor obținute duce la scăderea acestei tensiuni pentru ca aceasta să crească din nou în cursul ciclurilor următoare de iluminare cu lumină solară.

S-au obținut astfel celule solare funcționale având la bază unele dintre cele mai subțiri straturi de CuInS₂ obținute prin metoda pirolizei prin pulverizare raportate în literatură.

Concluzii cu privire la fabricarea prin metode hidrotermale a joncțiunilor CuInS₂/TiO₂(nanoporos)

Au fost realizate heterojoncțiuni între un strat sinterizat de TiO₂ depus pe TCO și CuInS₂ folosind metoda hidrotermală – după cunoștințele noastre, pentru întâia oară.

Depunerea straturilor s-a efectuat folosind drept precursori complecșii metalelor cu EDTA-ul, și ca sursă de sulf - tiourea. Complexarea metalelor cu EDTA permite diminuarea excesului de tiouree în baia de reacție, fără apariția vreunui precipitat. Absența

ligandului EDTA, cumulată cu un exces de tiouree, necesar complexării cuprului pentru obținerea unui complex solubil, determină obținerea compusului ternar pe stratul de TiO_2 , impurificat cu binari de indiu.

Pentru valori ale pH-ului în soluția de precursori cuprinse între 1,4 și 5,0, conform spectrelor XRD, compusul CuInS_2 se formează ca fază cristalină majoritară. Datorită raportului atomic Cu:In mare în pulberile recoltate de pe fundul autoclavelor, se presupune că, alături de faza CuInS_2 , există și binari de tipul Cu_{2-x}S care rămân în stare amorfă din pricina ligandului EDTA, care împiedică cristalizarea sulfurilor. Raportul atomic Cu:In scade spre valoarea 1 odată cu scăderea pH-ului în soluția de precursori.

În cazul depunerii straturilor de CuInS_2 pe TiO_2 din soluții apoase de complecși ai metalelor cu EDTA-ul, se observă că valoarea pH-ului inițial al precursorilor determină puterea de acoperire cu compus ternar a suprafeței stratului sinterizat. La un pH al precursorilor în jur de 7, nu are practic loc cristalizarea CuInS_2 pe suprafața stratului de TiO_2 , iar în mediu bazic depunerea este slabă. Depunerea compusului ternar din soluții de complecși având pH-ul inițial în jur de 5 duce la obținerea unor depuneri aderente.

Depunerea straturilor groase și foarte poroase de CuInS_2 pe TiO_2 se poate face prin depunerea pe stratul sinterizat de TiO_2 , înainte de introducerea în autoclavă, a unor straturi subțiri de In_2S_3 sau CuInS_2 prin tehnica SP. Această depunere, creând un strat subțire de calcogenură pe suprafața oxidului, oferă, în cursul tratamentului hidrotermal, centrii de nucleație necesari creșterii unui film gros și continuu de CuInS_2 .

Un film poros de CuInS_2 depus printr-o metodă hidrotermală pe TiO_2 nanoporos a fost folosit pentru fabricarea unei celule solare solide având structura:

Sticlă/TCO/ $\text{TiO}_2(\text{nano})/\text{CuInS}_2(\text{nano})/\text{Ag}$, care la iluminare cu lumină solară a generat o mică tensiune electrică. Tehnica solvotermală de producere a joncțiunilor semiconductoare va sta, după parerea noastră, la baza construcției de celule solare competitive.

Listă abrevieri

AFM - Microscopie de forță atomică.
AM -Numărul "Air Mass".
CBD-Depunere chimică din soluție.
CBO - Curbarea benzii de conducție.
CH - Structură calcopiritică.
CIS – CuInS₂.
Cu-Au - Conformație cupru-aur.
CVD – Depunere chimică din stare de vapori.
DB - Metoda "Doctor Blade".
DSSC – celule solare pe baza de coloranți.
DTG – Analiză termogravimetrică diferențială.
EDAX (EDX) - Spectroscopie de raze X dispersivă în energie.
Eg – Valoarea benzii interzise.
EHD -Metoda electro-hidrodinamică.
EVA -Poli-acetat de etilen vinil.
FF - Factor de umplere.
I_{sc} - Curent de scurtcircuit.
ITO – Strat transparent electroconductor pe bază de oxizi de indiu și staniu.
LPSP –Piroliză prin pulverizare la presiune redusă.
PECVD -Depunere chimică din stare de vapori asistată de plasmă.
PV – Panou fotovoltaic.
RHEED -Difracție de electroni rapizi.
RTP - Procesare prin creșterea rapidă a temperaturii.
SCS – Sticlă silico-calco-sodică.
SEM – Microscopie electronică de baleiaj.
SDTA – Analiză termică simultană diferențială.
SP – Piroliză prin pulverizare.
SRV – Viteză de recombinare superficială.
TCO -Strat electroconductor transparent.
TGA – Analiză termogravimetrică.
UV-VIZ-NIR – Radiație ultravioletă, vizibilă și din infraroșul apropiat.
V_{oc} – Tensiune în circuit deschis.
XES – Spectroscopie de emisie de raze X.
XPS –Spectroscopie de fotoelectronică de raze X.
XRD - Difracție de raze X.

BIBLIOGRAFIE

- [1] European Commission (2000b): Green Paper Towards a European strategy for the security of energy supply, COM(2000)769, 29 November 2000.
- [2] European Commission (2001a): Community guidelines on State aid for environmental protection. Document 301Y0203(02) , Official Journal C 037, 03/02/2001, 3.
- [3] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>.
- [4] Building Integrated Photo Voltaic – solar power panels în standard house manufacturing, http://www.industrinetvaerk.dk/_root/media/33374_Standard%20House%20Manufacturing%20BIPV_Web.pdf.
- [5] BIPV Summit, <http://www.pmaconference.com/4.6a.09ic.pdf>.
- [6] P. Lorenz, D. Pinner, T. Seitz, “The economics of solar power”, The McKinsey Quarterly, (2008), http://www.mckinsey.com/client-service/ccsi/pdf/economics_of_solar.pdf.
- [7] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, “Flexible Solar Cells”, John Wiley & Sons (2008) ISBN: 978-3527623792.
- [8] <http://www.ens-newswire.com/ens/jun2006/2006-06-30-02.asp>.
- [9] M. A. Green, „Solar cells, Operating Principles, Technology and System Application”, Prentice Hall Inc. (1982) ISBN 0-13-82270.
- [10] A. Luque, S. Hegedus, „Handbook of Photovoltaic Science and Engineerin”, John Wiley & Sons (2003) ISBN: 0-471-49196-9.
- [11] Draft RoadMap on Solar Cells, (2005). http://www.6rp.cz/dokums_novinka/Roadmap_ENERGY_1683.pdf.
- [12] http://www.minind.ro/domenii_sectoare/energie/studii/potential_energetic.pdf.
- [13] U. Eicker, “Solar Technologies for Buildings”, John Wiley & Sons (2003) ISBN 978-0-471-48637-4.
- [14] <http://images.google.ro/imgres?imgurl=http://www.eyesolarlux.com>
- [15] M. Paulescu, Z. Schlett, “Aspecte practice în conversia fotovoltaică a energiei solare”, Miron (2002) ISBN 973-585-677-8.
- [16] F. Kasten, Solar Energy 56 (1996) 239.
- [17] <http://www.meteoromania.ro/index.php?id=220>.
- [18] L. Diabaté, J. Remund, L. Wald, Solar Energy 75 (2003) 111.
- [19] P. Ineichen, Solar Energy 82 (2008) 1095.
- [20] <http://www.georgefcram.com/education/gr12.jpg>.
- [21] <http://home.iprimus.com.au/nielsens/Images/insolation.gif>.
- [22] M. Paulescu, Z. Schlett, “Conversia fotovoltaica a energiei solare”, Mirton (2001) ISBN 973-585-336-1.
- [23] C.A. Kamler, R.J. Soukup, N.J. Ianno, J.L. Huguenin-Love, J. Olejníček, S.A. Darveau, C.L. Exstrom, Sol. Energ. Mater. & Sol. Cell. 93 (2009) 45.
- [24] L. D. Partain, „Solar Cells and Their Application” Wiley Interscience (1995) ISBN 0-471-57420-1.
- [25] <http://www.nrel.gov/>.
- [26] G. Santana, A. Morales-Acevedo, O. Vigila, L. Vaillant, F. Cruz, G. Contreras-Puente, Thin Solid Films 373 (2000) 235.
- [27] A. Luque, S. Hegedus, „Handbook of Photovoltaic Science and Engineering”, John Wiley & Sons Ltd (2003) ISBN 0-471-49196-9.

- [28] M. Negreanu, G. Băluță, „De la efectul fotovoltaic la celula solară”, Albatros (1981).
- [29] N.B.Mason, T.M. Bruton, M.A. Balbuena, Preprint of Plenary Paper PD1.1 to be presented at PV in Europe, (2002).
- [30] M.A. Green, R.S. Wenham, Australian patent 570309 (1984).
- [31] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* 4 (2003) 145.
- [32] <http://amplifiedgreen.files.wordpress.com/2008/03/electrolyte1.jpg>.
- [33] M. Burgelman, „Thin film solar cells by screen printing technology”, Proceedings of the Workshop Microtechnology and Thermal Problems in Electronics, Technical University of Lodz (1998) 129.
- [34] H. Santa-Nokki, J. Kallioinen, T. Kololuoma, V. Tuboltsev, J. Korppi-Tommola, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 182 (2006) 187.
- [35] Y.M. Sung, H.J. Kim, *Thin Solid Film* 515 (2007) 4996.
- [36] N. Negishi, K. Takeuchi T. Ibusuki, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998) 691.
- [37] K.G.U. Wijayantha, L. M. Peter, L.C. Otley, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 83 (2004) 363.
- [38] W. Chen, X. Sun, Q. Cai, D. Weng, H. Li, *Electrochem Comm.* 9 (2007) 382.
- [39] T. M. Paronyan, A.M. Kechiantz, M.C. Lin, *Armenian Journal of Physics*, 1 (2008) 151.
- [40] G. K. R. Senadeera, S. Kobayashi, T. Kitamura, Y. Wada S. Yanagida, *Bull. Mat. Sci.* 28 (2005) 635.
- [41] W. Jarernboon, S. Pimanpang, S. Maensiri, E. Swatsitang, V. Amornkitbamrung, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4663.
- [42] G. Boschloo, H. Lindström, E. Magnusson, A. Holmberg, A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 148 (2002) 11.
- [43] Henrik Lindström, Eva Magnusson, Anna Holmberg, Sven S.odergren, Sten-Eric Lindquist, Anders Hagfeldt, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 73 (2002) 91–101
- [44] E. Yamazaki, M. Murayama, N. Nishikawa, N. Hashimoto, M. Shoyama, O. Kurita, *Sol. Energy* 80, (2006) 512.
- [45] C. Y. Huang, Y. C. Hsu, J. G. Chen, V. Suryanarayanan, K. M. Lee, K. C. Ho, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 90 (2006) 2391.
- [46] Y. Tachibana, H. Y. Akiyama, S. Kuwabata, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 91 (2007) 201.
- [47] T. Y. Lee, P.S. Alegaonkar, J.B. Yoo, *Thin Solid Films* 515 (2006) 5131.
- [48] P. Raksa, S. Nilphai, A. Gardchareon, S. Choopun, 517 (2009) 4741.
- [49] T. Dentani, K. Funabiki, J. Y. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, M. Matsui, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 303.
- [50] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 73 (2002) 51.
- [51] C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 91 (2007) 1529.
- [52] Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 1439.
- [53] K. M. P. Bandaranayake, M. K. I. Senevirathna, P. M. G. M. P. Weligamuwa, K. Tennakone, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1277.
- [54] X. Sheng, Y. Zhao, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, *Chem. Eng. Comm.* 195 (2008) 375.
- [55] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, *Sol. Energy* 80 (2006) 209.
- [56] G. Franco, J. Gehring, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 692.
- [57] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Gratzel, J.Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9342.
- [58] Y. Amao, T. Komori, *Biosensors Bioelectron.* 19 (2004) 843.

- [59] A. S. Polo, N.Y. Iha, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 90 (2006) 1936.
- [60] C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Iha, *J. Photochem. Photobiol. A* 160 (2003) 87.
- [61] G. R. A. Kumara, S. Kanebo, M. Okuya, B. Onwona-Agyeman, A. Konno, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 1220.
- [62] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zang, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9342.
- [63] K. Tennakone, G.R.R.R.A. Kumara, A.R. Kumarasinghe, P.M. Sirimanne, K.G.U. Wijayantha, *J. Photochem. Photobiol. A* 94 (1996) 217.
- [64] T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 152 (2002) 207.
- [65] H. G. Agrell, J. Lindgren, A. Hagfeldt, *Sol. Energy* 75 (2003) 169.
- [66] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 168 (2004) 235.
- [67] Y. Guijun, D. Yuping, C. Tingbing, Y. Shuming, L. J. W. Yip, T. Benzong, *J. Colloid Interface Sci.* 257 (2003) 263.
- [68] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5552.
- [69] F. Cao, G. Oskam, P. C. Meyer, P. C. Searson, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17021.
- [70] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* (2005) 4351 DOI: 10.1039/b505718c.
- [71] A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2514.
- [72] L. Dloczik, O. Iluperama, I. Lauerma, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10281.
- [73] A.C. Fisher, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, A.B. Walker, K.G.U. Wijayantha, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 949.
- [74] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 633.
- [75] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269.
- [76] D.M. Eagles Jr., *Phys. Chem. Solids* 25 (1964) 1243.
- [77] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2000.
- [78] S. Mikoshiba, S. Murai, H. Sumino, T. Kado, D. Kosugi, S. Hayase, *Curr. Appl. Phys.*, 5, (2005) 152.
- [79] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, S. Yanagida, *Chem. Lett.* 12 (1998) 1241.
- [80] Q. Dai, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Solid State Ionics* 177 (2006) 395.
- [81] A.F. Nogueira, M.A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 135.
- [82] M.Y.A. Rahman, M.M. Salleh, I.A. Talib, M. Yahaya, A. Ahmad, *Curr. Appl. Phys.* 7 (2007) 446.
- [83] M.Y.A. Rahman, M.M. Salleh, I.A. Talib, M. Yahaya, *J. Power Sourc.* 133 (2004) 293.
- [84] M.A.K.L. Dissanayake, L.R.A.K. Bandara, R.S.P. Bokalawala, P.A.R.D. Jaiathilaka, O.A. Ileperuma, S. Somasundaram, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 867.
- [85] B. O'Regan, D.T. Schwartz, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4749.
- [86] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *Chem. Mater.* 14 (2002) 5023.
- [87] C. A. N. Fernando, W. T. C. Priyankara, I. M. Dharmadasa, *Renew. Energ.* 25 (2002) 69.
- [88] T. Hoshikawa, T. Ikebe, M. Yamada, R. Kikuchi, K. Eguchi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 184 (2006) 78.

- [89] Man Gu Kang, Nam-Gyu Park, Kwang Sun Ryu, Soon Ho Chang, Kang-Jin Kim, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 90 (2006) 574.
- [90] A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam, L. Han, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 90 (2006) 649.
- [91] E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.), *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers (1991) 251.
- [92] D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2363.
- [93] P.M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, *Thin Solid Films* 358 (2000) 122.
- [94] K. Emst, A. Belaidi, R. Konenkamp, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 475.
- [95] I. Konovalov, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 413.
- [96] T. Nyari, P. Barvinschi, R. Băies, P. Vlăzan, F. Barvinschi, I. Dékány, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) e2383.
- [97] P. Rajaram, R. Thangaraj, A. K. Sharma, A. Raza, O. P. Agnihotri, *Thin Solid Films* 100 (1983) 111.
- [98] A. Amara, W. Rezaiki, A. Ferdi, A. Hendaoui, A. Drici, M. Guerioune, J. C. Bernède, M. Morsli, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 91 (2007) 1916.
- [99] J. M. Meese, J. C. Manthuruthil, D. R. Locker, *Bull. Am. Phys. Soc.* 20 (1975) 696.
- [100] A. Dhingra, A. Rothwarf, *IEEE Trans. Electron Dev.* 43 (1996) 613.
- [101] Y. B. He, T. Krämer, A. Polity, M. Hardt, B. K. Meyer, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 126.
- [102] Y. B. He, T. Krämer, A. Polity, R. Gregor, W. Kriegseis, I. Öttereicher, D. Hasselkamp, B.K.Meyer, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 231.
- [103] A. Antony, A. S. Asha, Y. Rahana, R. Manoj, M. K.. Jayaraj, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 81 (2004) 407.
- [104] J. Verschraegen, M. Burgelman, J. Penndorf, *Thin Solid Films* 451 (2004) 179.
- [105] J. Klaer, R. Klenk, H. W. Schock, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5929.
- [106] O. Tober, J. Wienke, M. Winkler, J. Penndorf, J. Griesche, „Current status of CISCuT based solar cells and modules”, presented at the MRS Spring Conference, Symposium B, San Francisco CA, April 2003.
- [107] I. Konovalov, J. Penndorf, O. Tober, M. Winkler, Improvement of the efficiency of Cu-In-S solar cells on copper tape substrate, *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, München (D)* (2001) 1111.
- [108] V. Geyer, F. Schuurmans, H. Linden, C. Bürger, M. Beinlich, R. van Dam, P. van den Heuvel, J. van der Linden, R. Timmers, *Thin Solid Films* 516 (2007) 4651.
- [109] J. D. Harris, K. K Banger, D. A. Scheiman, M. A. Smith, M. H-C. Jin, A. F. Hepp, *Mater. Sci. Eng. B98* (2003) 150.
- [110] M. Nanu, L. Reijnen, B. Meester, A. Goossens, J. Schoonman, *Thin Solid Films* 431 – 432 (2003) 492.
- [111] M.C. Zouaghi, T. B. Nasrallah, S. Marsillac, J.C. Bernede, S. Belgacem, *Thin Solid Films*, 382 (2001) 39.
- [112] M. Sahal, B. Mari, M. Mollar, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2202.
- [113] H. M. Pathan, C. D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2004) 11.
- [117] P. Guha, D. Das, A. B. Maity, D. Ganguli, S. Chaudhuri, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 80 (2003) 115-130.
- [115] K. Orgassa, H. W. Schock, J. H. Werner, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 387.
- [116] H. Nakajima, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3776.
- [117] A. Katagiri, M. Suzuki, Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 767.
- [118] A. Girginov, T.Z. Tzvetkoff, M. Bojinov, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 993.
- [119] M. Bodegard, K. Granath, L. Stolt, A. Rockett, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 58 (1999) 199.

- [120] http://www.lesker.com/newweb/menu_depositionmaterials.cfm.
- [121] M. A. Martínez, C. Guillén, *J Mater Process. Tech.* 143–144 (2003) 326.
- [122] U. Schmid, H. Seidel, *Thin Solid Films* 489 (2005) 310.
- [123] I.V. Malikov, G.M. Mikhailov, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 5555.
- [124] I.V. Malikov, G.M. Mikhailov, *Thin Solid Films* 360 (2000) 278.
- [125] F. Martin, P. Muralt, A.M. Dubois, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24 (2006) 946.
- [126] S. Zoppel, H. Huber, G. A. Reider, *Appl. Phys. A* 89 (2007) 161.
- [127] L. Assmann, J. C. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, M. Morsli, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 159.
- [128] M. Kitada, N. Shimizu, *Journal of Materials Science*, 19 (1984) 1339.
- [129] T.D.Dzhafarov, M.S. Sadigov, E. Cingi, E. Bacaksiz, M. Caliskan, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 1521.
- [130] T. D. Dzhafarov, M. S. Sadigov, E. Cingi, E. Bacaksiz, M. Caliskan, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 Suppl. 39-1 (2000) 194.
- [131] M. P. Zach, K. Inazu, K. H. Ng, J. C. Hemminger, R. M. Penner, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3206.
- [132] F. Jahan, B. E. Smith, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 625.
- [133] M. K. Yousif, B. E. Smith, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 185.
- [134] F. Jahan, B. E. Smith, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3869.
- [135] H. S. Potdar, A. B. Mandale, S. D. Sathaye, A. P. B. Sinha, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2023.
- [136] D. Schmid, M. Ruckh, H. W. Schock, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 41-42 (1996) 281.
- [137] K. Sakurai, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, T. Kojima, S. Niki, T. Baba, N. Tsuchimochi, Y. Kimura, H. Nakanishi, *J. Phys. Chem. Sol.* 64 (2003) 1877.
- [138] S. Schuler, S. Siebentritt, S. Nishiwaki, N. Rega, J. Beckmann, S. Brehme, M.C. Lux-Steiner, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 045210.
- [139] A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, M. Krunks, *J. Phys. Chem. Sol.* 64 (2003) 2052.
- [140] M. Glockler, J. R Sites, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 241.
- [141] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, *Thin Solid Films* 387 (2001) 118.
- [142] R. Würz, D. F. Marrón, A. Meeder, A. Rumberg, S. M. Babu, Th. Schedel-Niedrig, U. Bloeck, P. Schubert-Bischoff, M.Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 398.
- [143] D. Rudmann, D. Brémaud, A. F. da Cunh, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogg, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 55.
- [144] J. A. García, E. Rudigier, N. Rega, B. Barcones, R. Scheer, A. P. Rodríguez, A. R. Rodríguez, J.R. Morante, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 122.
- [145] Jacobo Alvarez Garcia, „Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy”, Doctoral Thesis, Barcelona, 2002.
- [146] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Thin Solid Films* 451- 452 (2004) 193.
- [147] E. Rudigier, J. A. Garcia, I. Luck, J. Klaer, R. Scheer, *J. Phys. Chem. Sol.* 64 (2003) 1977.
- [148] J. A. Garcia, A. P. Rodriguez, B. Barcones, A. R. Rodriguez, J. R. Morante, A. Janotti, S. H. Wei, R. Scheer, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 562.
- [149] K. Topper, J. Bruns, R. Sheer, M. Weber, A. Weidinger, D. Brauning, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 482.
- [150] K. Müller, R. Scheer, Y. Burkov, D. Schmeifler, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 120.
- [151] B. Berenguier, H. J. Lewerenz, *Electrochem. Comm.* 8 (2006) 165.

- [152] T. Wilhelm, B. Berenguier, M. Aggour, K. Skorupska, M. Kanis, M. Winkelkemper, J. Klaer, C. Kelch, H.J. Lewerenz, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 24.
- [153] M. Y. El Zayat, A. O. Saed, M. S. El-Dessouki, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 71 (2002) 27.
- [154] S. A. Naman, N. H. Al-Mishhdani, L. M. Al-Shamma, *Int J. Hydrogen Energy*, 20 (1995) 303.
- [155] H. J. Lewerenz, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 83 (2004) 395.
- [156] K. Kushiya, *Sol. Energy* 77 (2004) 717.
- [157] R. Bayón, C. Maffiotte, J. Herrero, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 339.
- [158] A. Darga, D. Mencaraglia, Z. Djebbour, A. Migan Dubois, J. F. Guillemoles, J. P. Connolly, O. Roussel, D. Lincot, B. Canava, A. Etcheberry, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2550.
- [159] A. Abken, F. Heinemeyer, A. Kampmann, G. Leimkühler, J. Rechid, V. Sittinger, T. Wietler, R. Reineke-Koch, *Proceedings of the Second World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (1998) 1133.
- [160] A. Kampmann, P. Cowache, D. Lincot, J. Vedel, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 150.
- [161] J. Pendorf, M. Winkler, O. Tober, D. Reser, K. Jacobs, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.*, 53 (1998) 285.
- [162] J. Rechid, R. Thyen, A. Raitzig, S. Wulff, M. Mihhailova, M. Kalberlah, A. Kampmann, „9% efficiency: CIGS on Cu substrate”, *Proceedings of the Third World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (2003) 559.
- [163] L. Thouin, S. Rouquette-Sanchez, J. Vedel, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2387.
- [164] S. Massaccesi, S. Sanchez, J. Vedel, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2540.
- [165] S. Massaccesi, S. Sanchez, J. Vedel, *J. Electroanal. Chem.* 412 (1996) 95.
- [166] L. Thouin, J. Vedel, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2996.
- [167] R. Garuthara, R. Wijesundara, W. Siripala, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 79 (2003) 331.
- [168] J. L. Shay, J. H. Wernick, „Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications”, Pergamon Press, New York, 1975.
- [169] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, D. Bräunig, *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anchorage, AK, 17-22 September (2000) 630.
- [170] M. Okuya, K. Nakade, D. Osa, T. Nakano, G. R. Asoka Kumara S. Kaneko, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 164 (2004) 167.
- [171] M. Krunks, O. Kijatkina, H. Rebane, I. Oja, V. Mikli, A. Mere, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 71.
- [172] M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, E. Mellikov, *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 356.
- [173] J.D. Harris, K.K. Banger, D.A. Scheiman, M.A. Smith, M.H.-C. Jin, A.F. Hepp, *Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* B98 (2003) 150.
- [174] M. O. López, A. M. Acevedo, *Thin Solid Films* 330 (1998) 96.
- [175] M. Sahal, B. Marí, M. Mollar, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2202.
- [176] M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, H. Rebane, A. Mere, T. Varema, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 61.
- [177] I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunks, A. Mere, J. Raudoja, A. Goossens, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 82.
- [178] S. Fichter, K. Diesner, Y. Tamm, *Inst. Phys. Conf. Ser., Proceedings of the 11th ICTMC-11*, Salford, 152 (1998) 27.
- [179] I. Forbes, K. T. R. Reddy, D. Johnston, R. W. Miles, D. W. Lane, K. D. Rogers, A. Chapman, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 14 (2003) 567.

- [180] J. M. Peza-Tapia, V. M. Sánchez-Reséndiz, M. L. Albor-Aguilera, J. J. Cayente-Romero, L. R. De León-Gutiérrez, M. Ortega-López, *Thin Solid Films* 490 (2005) 142.
- [181] T. T. John, T. Sebastian, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Physica B : Condensed Mater.* 388 (2007) 1.
- [182] A. N. Tiwari, D. K. Pandya, K. L. Chopra, *Thin Solid Films* 130 (1985) 217.
- [183] G. Černivec, J. Krč, F. Smole, M. Topič, *Thin Solid Films* 511 – 512 (2006) 60.
- [184] S. Gledhill, A. Grimm, N. Allsop, T. Koehler, C. Camus, M. Lux-Steiner, C. H. Fischer, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2309.
- [185] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7212.
- [186] D. Hidayat, T. Ogi, F. Iskandar, K. Okuyama, *Mater. Sci. Eng. B* 151 (2008) 231.
- [187] T. P. Rao, M. C. Santhoshkumar, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4579.
- [188] O. F. Z. Khan, P. O'Brien, *Thin Solid Films* 173 (1989) 95.
- [189] H. Mondragón, A. Maldonado, M. L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, R. Asomoza, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 52.
- [190] A. Ashour, M. A. Kaid, N. Z. El-Sayed, A. A. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7844.
- [191] F. D. Paraguay, W. L. Estrada, D. R. Acosta, E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* 350 (1999) 192.
- [192] N. Kavasoglu, A. S. Kavasoglu, *Physica B : Condensed Mater.* 403 (2008) 2807.
- [193] P. Singh, A. Kumar, A. Deepak, Davinder Kaur, *J. Crys. Grow.* 306 (2007) 303.
- [194] A. El Manounia, F. J. Manjón, M. Perales, M. Mollar, B. Marí, M. C. Lopez, J. R. Ramos Barrado, *Superlatt. and Microst.* 42 (2007) 134.
- [195] F. K. Allah, S. Y. Abé, C. M. Núñez, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J. C. Bernéde, A. Bougrine, M.A. del Valle, F.R. Díaz, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9241.
- [196] J. Wienke, A. S. Booiij, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4508.
- [197] A. Chakraborty, T. Mondal, S. K. Bera, S. K. Sen, R. Ghosh, G. K. Paul, *Mat. Chem. Phys.* 112 (2008) 162.
- [198] M. Altosaar, M. Danilson, M. Kauk, J. Krustok, E. Mellikov, J. Raudoja, K. Timmo, T. Varema, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 87 (2005) 25.
- [199] J. Kois, S. Bereznev, J. Raudoja, E. Mellikov, A. Öpik, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 87 (2005) 657.
- [200] C. J. Huang, T. H. Meen, M. Y. Lai, W. R. Chen, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 82 (2004) 553.
- [201] S. Bereznev, J. Kois, E. Mellikov, A. Öpik, D. Meissner, „CuInSe₂/Polypyrrole photovoltaic structure prepared by electro-deposition presented at 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference”, Munich, Germany, October 22–26, 1 (2001) 160.
- [202] Q. Shen, D. Arae, T. Toyoda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 164 (2004) 75–80.
- [203] G. Milczarek, A. Kasuya, S. Mamykin, T. Arai, K. Shinoda, K. Tohji, *Int. J. Hyd. Energy* 28 (2003) 919.
- [204] V. B. Patil, G. S. Shahane, L. P. Deshmukh, *Mat. Chem. Phys.* 80 (2003) 625.
- [205] D. S. Boyle, K. Govender, P. O'Brien, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 483.
- [206] E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 165.
- [207] T. M. McEvoy, „Electrochemical Synthesis and Nanoscale Characterization of Polymorphous Molybdenum Oxide”, Dissertation, University of Texas at Austin (2003) 16-18.
- [208] T. M. McEvoy, K. J. Stevenson, *Anal. Chim. Acta* 496 (2003) 39.
- [209] R. S. Patil, M. D. Uplane, P. S. Patil, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8050.
- [210] **R. Bănică**, N. Vaszilcsin, T. Nyari, G. Bandur, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, 2 (2009) 87.
- [211] **R. Bănică**, P. Barvinschi, N. Vaszilcsin, T. Nyari, *J Alloys Comp.*, 483 (2009) 402.

- [212] **R. Bănică**, P. Barvinschi, N. Vaszilcsin, T. Nyari, *Studies on the Electrochemical Deposition of MoO_{3-x} Thin Films on Copper*, International Symposium on Metastable and Nano Materials ISMANAM 2007, 26-30 August 2007, Corfu, Greece.
- [213] **R. Bănică**, N. Vaszilcsin, T. Nyari, P. Barvinschi, R. Lazău, *Study on the Electrochemical Deposition of Molybdenum Oxide Thin Films*, Young People and Multidisciplinary Research, 15-16 November 2007, Timișoara, România.
- [214] **R. Bănică**, N. Vaszilcsin, T. Nyari, P. Barvinschi, R. Lazău, *Ann. West. Univ. Timișoara, Ser. Chem.* 16 (2007) 17.
- [215] T. Riedle, “Raman Spectroscopy for the Analysis of Thin CuInS_2 Films”, Doctoral Thesis, Berlin 2002.
- [216] W. H. Koschel, M. Bettini, Zone-Centered Phonons in $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{S}_2$ Chalcopyrites., *Phys. Stat. Sol. (B)*, 72 (1975) 729.
- [217] C. C. Landry, J. Lockwood, A. R. Barron, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 699.
- [218] K. Oishi, K. Yoneda, O. Yoshida, M. Yamazaki, K. Jimbo, H. Katagiri, H. Araki, S. Kobayashi, N. Tsuboi, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6265.
- [219] V. K. Kapur, A. Bansal, O. I. Asenio, M. K. Shigeoka, P. Le, B. Gergen, M. Rasmussen, R. Zuniga, „Lab to Large Scale Transition for Non-Vacuum Thin Film CIGS Solar Cells”, NREL/SR-520-37284, 2005.
- [220] D. J. Schroeder, G. D. Berry, A. A. Rockett, *Appl. Phys. Lett.* 69, (1996) 4068.
- [221] O. Lundberg, J. Lu, A. Rockett, M. Edoff, L. Stolt, *J. Phys. Chem. Sol.*, 64 (2003) 1499.
- [222] P. Berwian, A. Weimar, G. Müller, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 41.
- [223] A. E. Morales, E. S. Mora, U. Pal, *Rev. Mexicana Fís. S* 53 (2007), 18.
- [224] V. M. Airaksinen, T. S. Cheng, C. R. Stanley, *J. Cryst. Growth* 81 (1987) 332.
- [225] P. Mukdeeprom J. G. Edwards, *Thermochim. Acta* 112 (1987) 141.
- [226] A. Joswig, M. Gossila, H. Metzner, U. Reislöhner, Th. Hahn, W. Witthuhn, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5921.
- [227] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, N. Rega, S. Siebentritt, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* 511 – 512 (2006) 690.
- [228] J. P. van der Ziel, A. E. Meixner, H. M. Kasper, J. A. Ditzenberger, *Phys. Rev. B* 9, (1974) 4286.
- [229] N. N. Syrbu, L. L. Nemerenco, A. V. Dorogan, V. E. Tezlevan, E. Arama, *Opt. Mater.* 31 (2009) 970.
- [230] N. N. Syrbu, L. L. Nemerenco, V. N. Bejan, V. E. Tezlevan, *Opt. Comm.* 280 (2007) 387.
- [231] M. S. Branch, P. R. Berndt, J. R. Botha, A. W. R. Leitch, J. Weber, *Thin Solid Films*, 431 – 432 (2003) 94.
- [232] R. Blachnik, A. Müller, *Thermochim. Acta*, 361 (2000) 31.
- [233] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 4 (1983) 254.
- [234] R. Blachnik, A. Müller, *Thermochim. Acta*, 366 (2001) 47.
- [235] K. A. Lindahl, J. J. Moore, D. L. Olson, R. Noufi, B. Lanning, *Thin Solid Films*, 290-291 (1996) 518.
- [236] Ch.von Klopmann, J. Djordjevic, R. Scheer, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 113.
- [237] S. Jost, R. Schurr, A. Hölzing, F. Hergert, R. Hock, M. Purwins, J. Palm, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2136.
- [238] A. Parretta, A. Rubino, *Solid State Commun.* 96 (1995) 767.
- [239] S. Sommadossi, L. Litynska, P. Zieba, W. Gust, E. J. Mittemeijer, *Mat. Chem, Phys.* 81 (2003) 566.
- [240] G. N. Kaluderović, S. Gómez-Ruiz, H. Schmidt, D. Steinborn, *Acta Cryst.* E63 (2007) o3491.

- [241] Z. Szakács, S. Béni, B. Noszál, *Talanta*, 74 (2008) 666.
- [242] O. Kijatkina, M. Krunks, A. Mere, B. Mahrov, L. Dloczik, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 105.
- [243] R. P. Wijesundera, W. Siripala, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 81 (2004) 147.
- [244] R. J. Motekaitis, X. B. Cox, P. Taylor, A. E. Martell, B. Miles, T. J. Tvedt, Jr., *Can. J. Chem.* 60 (1982) 1207.
- [245] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, A. R. Fried, J. S. Wilson, D. T. MacMillan, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 3471.
- [246] C. V. Chrysikopoulos, P. Kruger, „Chelated Indium Activable Tracers for Geothermal Reservoirs”, Stanford Geothermal Program Interdisciplinary Research in Engineering and Earth Sciences, Stanford, California, June 1986.
- [247] G. Shen, D. Chen, K. Tang, Z. Fang, J. Sheng, Y. Qian, *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 75.
- [248] Y. Qi, Q. Liu, K. Tang, Z. Liang, Z. Ren, X. Liu, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3939.
- [249] B. Koo, R. N. Patel, B. A. Korgel, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1962.
- [250] S. T. Connor, C-M. Hsu, B. D. Weil, S. Aloni, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4962.
- [251] K. Nose, Y. Soma, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2607.
- [252] F. Boroumand, H. van den Bergh, *Anal. Chem.* 66 (1994) 2260.
- [253] J. H. Foil, Master's thesis, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, March 1999.
- [254] A. Ryer, “Light Measurement Handbook”, 1998.
<http://www.intl-light.com/handbook/>
- [255] A. Ciani, K. U. Goss, R. P. Schwarzenbach, *Chemosphere*, 61 (2005) 1418.
- [256] R. N. Clark, „Spectroscopy of Rocks and Minerals and Principles of Spectroscopy”, (A.N. Rencz, ed.) John Wiley and Sons, New York, 1999.
- [257] M. M. Mikhailov, A. C. Verevkin, *Russ. Phys. J.* 47 (2004) 600.
- [258] **R. Bănică**, T. Nyari, P. Barvinschi, P. Negrea, N. Vaszilcsin, *J Opto. Adv. Mater.* 11 (2009) 950.
- [259] T. Nyari, **R. Bănică**, P. Vlăzan, P. Sfirloagă, *Nanocrystalline I-III-VI₂ type chalcopyritic semiconductor powders for solar cell applications*, Nanotech Northern Europe Conference, 23-25 September 2008, Copenhagen, Denmark.
- [260] **R. Bănică**, T. Nyari, P. Barvinschi, *Ambient pressure solvothermal synthesis of CuInS₂ nanocrystalline microspheres*, The 5 th Conference on Condensed Matter Physics, 16-18 July 2008, Timișoara, România.
- [261] N. A. Lange, “Lange’s Handbook of Chemistry”, 10th ed., New York: McGraw Hill Publishers (1985) 1661.
- [262] M. P. Gutiérrez, H. Li, J. Patton, Thin Film Surface Resistivity, Fall 2002, <http://www.sjsu.edu/faculty/selvaduray/page/papers/mate210/thinfilm.pdf>.
- [263] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *J. Opto. Adv. Mater.* 5 (2003) 45.
- [264] M. Dhandapani, M. A. Kandhaswamy, V. Srinivasan, *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 805.
- [265] G. Bhagavannarayana, S.K. Kushwaha, S. Parthiban, G. Ajitha, S. Meenakshisundaram, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 2575.
- [266] P. Guha, S. Gorai, D. Ganguli, S. Chaudhuri, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1786.
- [267] J. A. Hollingsworth, K. K. Banger, M. H. C. Jin, J. D. Harris, J. E. Cowen, E. W. Bohannon, J. A. Switzer, W. E. Buhro, A. F. Hepp, *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 63.
- [268] J. G. Hernández, P. M. Gorley, P. P. Horley, O. M. Vartsabyuk, Yu. V. Vorobiev, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 471.

- [269] J. Poortmans, V. Arkhipov (eds.), *Thin Film Solar Cells Fabrication: Characterization and Applications*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006. ISBN: 9780470091265.
- [270] T. T. John, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Appl. Phys. A* 82 (2006) 703.
- [271] D. L. Venezky. Proc. 32nd International Water Conference, Engineers Society of Western Pennsylvania, Pittsburgh, November, 1971.
- [272] D. Jiang , „Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes by Photoelectrochemical Techniques and Development of a Novel Methodology for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand”, Doctoral Thesis, Griffith University, June 2004.
- [273] J. K. Yang, S. M. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.* 282 (2005) 5.
- [274] J. K. Yang, S. M. Lee, A. P. Davis, *J. Colloid Interf. Sci.* 295 (2006) 14.
- [275] C. W. Schlöpfer, N. N. Vlasova, S. K. Poznyak, A. I. Kokorin, *J. Colloid Interface Sci.* 239 (2001) 200.
- [276] S. A. Wood, I. M Samson, *Ore Geol. Rev.* 2 (2006) 57.
- [277] D. Shea, G. R. Helz, *J. Colloid Interf. Sci.* 116 (1987) 373.
- [278] G. R. Helz, L. M. Horzempa, *Water Res.* 17 (1983) 167.
- [279] D. Han, Y. Zhang, Y. Shen, Z. Wang, L. Niu, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 3632.
- [280] J. Marsden, I House, “The Chemistry of Gold Extraction”, Society for Mining Metallurgy & Exploration; 2 edition (March 2006), ISBN – 10: 0873352408.
- [281] F. I. Ezema, M. N. Nnabuchi, R. U. Osuji, *Trends in Appl. Sci. Res* 1 (2006) 467.
- [282] **R. Bănică**, T. Nyari, P. Sfirloagă, P. Barvinschi, *A solvothermal route to nanocrystalline TiO₂/CuInS₂ heterojunction for solar cells*, Nanotech Northern Europe Conference, 23-25 September 2008, Copenhagen, Denmark.
- [283] **R. Bănică**, T. Nyari, P. Sfirloagă, P. Barvinschi, *Solvothermal growth of CuInS₂ nanocrystals on oxide substrates*, The 5 th Conference on Condensed Matter Physics, 16-18 July 2008, Timișoara, România.
- [284] T. Nyari, **R. Bănică**, P. Barvinschi, P. Sfirloagă, P. Vlăzan, Emil Indrea, *Oxide/CuInS₂ Semiconductor Heterostructures for Photoelectrochemical Applications in PECS*, Physics Conference "TIM-07" 2007, 23 – 24 November, Timișoara, România.
- [285] H. Lin, Z. Li, K. Tohji, N. Tsuchiya, N. Yamasaki, “Reaction of Sulfur with Water under Hydrothermal Conditions”, 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto (2004), <http://www.iapws.jp/Proceedings/Symposium05/365Lin.pdf>.
- [286] T. Nyari, **R. Bănică**, P. Barvinschi, M. Poienar, P. Vlăzan, E. Indrea, *Microwave synthesis and characterization of ternary chalcogenide semiconductor nanocrystals*, International Symposium on Metastable and Nano Materials ISMANAM 2007, 26-30 August 2007, Corfu, Greece.
- [287] E. Mellikov, D. Meissner, T. Varema, M. Altosaar, M. Kauk, O. Volobujeva, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 65.