

REZUMAT

Proiectul 20.80009.5007.03. Dispozitive fotovoltaice cu elemente active din noi materiale calcogenice obținute prin tehnologii economic accesibile .Institutul de Fizică Aplicată.

Conducător proiect : acad. Arușanov Ernest

Pe parcursul etapei de referință au fost investigate proprietățile de transport ale soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe) (probe pulbere) și $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ (CZCdTS) (monocristale) într-un interval larg de temperatură, cu determinarea principalelor mecanisme de conductibilitate și a unui set de parametri electronici caracteristici importanți. O atenție deosebită a fost acordată cercetării influenței gradului de dezordine structurală asupra parametrilor electronici ai compusului CZTSSe. Rezultatele obținute conduc la ideea că anume dezordinea structurală în substructura Cu/Zn este probabil factorul decisiv responsabil pentru apariția benzii acceptoare și a mecanismelor complicate de transfer al sarcinilor observate în compușii de acest tip. În cazul probelor CZCdTS, magnetorezistența măsurată în câmp magnetic pulsat de până la 20 T, la diferite temperaturi, este guvernată cu preponderență de contribuția pozitivă. Parametrii electronici caracteristici au arătat o dependență sistematică de concentrația atomilor de Zn. Ideea încorporării Cd în rețeaua CZTS urmărirea descreșterea concentrației defectelor dăunătoare de CuZn prin minimizarea deficitului de Zn. Totuși, în urma investigațiilor s-a obținut că prezența Cd-ului nu determină nici o îmbunătățire a spectrului defectelor de delocațiune CuZn în CZTS. În paralel, a fost inițiat studiul proprietăților optice ale soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{Se}_4$ (CZGSiSe). În acest context, au fost obținute spectrele de elipsometrie și Raman ale probelor de CZGSiSe cu valoarea $x = 0.4$ și 0.8 . Spectrele EDX au arătat o compoziție apropiată de stoichiometrie a eșantioanelor. Spectrele de împrăștiere Raman nu au arătat prezența nici unei faze secundare. Aspectul general al acestora, demonstrează că principala fază este cea cuaternară.

Au fost investigate heterojuncțiunile $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ în calitate de dispozitive fotovoltaice cu trei arhitecturi diferite. În testarea dispozitivelor fotovoltaice cu scopul optimizării eficienței acestora au fost utilizate trei metode de depunere a filmelor de CdS. Investigarea comparativă a metodelor de formare a regiunilor intermediare în celulele solare ITO/n-Si a urmărit scopul optimizării parametrilor fotovoltaici și utilizării celulelor în structurile tandem cu joncțiunile în baza materialelor kesterite de tipul $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$. Metoda de oxidare a suprafeței plachetelor de siliciu în mediul ambiant la temperatura de 450-500°C timp de 10-15 minute a demonstrat formarea straturilor subțiri SiO_x de grosimi nanometrice, ceea ce permite obținerea randamentului de conversie fotovoltaică de valori potrivite pentru utilizarea celulelor solare menționate în structuri tandem. Prin depunerea straturilor subțiri compozite, activate cu nano- și microparticule din materiale semiconductoare ($\text{CdS}:\text{Cu}$ +lac acrilic), pe partea frontală a celulei solare ITO/n-Si, a fost demonstrată posibilitatea extinderii fotosensibilității acestora în domeniul UV al radiației solare.

Au fost obținute straturi subțiri de azopolimer nou fotosensibil. Acesta a fost sintetizat prin polimerizarea poli-n-epoxipropil carbazolului (PEPC) cu cromoforul Solvent Yellow (SY3). Polimerizarea PEPC s-a realizat prin copolimerizarea polimerului cu azocolorantul SY3. În conformitate cu spectrul de transmitanță, pentru lungimea de undă 473 nm, transmitanța este de 19% și pentru o lungime de undă de 532 nm, transmitanța azopolimerului este de 65%. Au fost înregistrate modelele de interferență ale luminii reflectate din regiunea azopolimerului depus și regiunea substratului de sticlă. Software-ul OpticMeter elaborat la etapa de referință a fost utilizat pentru procesarea de înaltă precizie a interferogramelor. Grosimea filmelor este egală cu $1,0 \pm$

0,027 μm și se calculează prin măsurarea deplasărilor corespunzătoare ale liniilor. Înregistrarea holografică a fost realizată prin trei configurații ale sistemului optic.

During the reference period, the transport properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe) (powder samples) and $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ (CZCdTS) (single crystals) solid solutions were investigated in a wide temperature range, with the determination of the main conductivity mechanisms and a set of important characteristic electronic parameters. A special attention has been paid to the influence of the cation disorder on the electronic properties of the CZTSSe compound. The obtained results permit to infer, that namely the disorder in the Cu/Zn substructure is probably a decisive factor, which is responsible for appearance of the acceptor band and the observed complicated charge transfer mechanism in these materials. In the case of CZCdTS samples, the magnetoresistance measured in pulsed magnetic field up to 20 T, at different temperatures, is mainly governed by the positive contribution. The joint analysis of $\rho(T)$ and MR yielded the values of important electronic parameters exhibiting systematic dependences on the Zn concentration N_{Zn} . The idea of incorporation of Cd into the CZTS lattice was to decrease the concentration of detrimental CuZn defects. However it was obtained that the presence of Cd does not lead to any damping of the detrimental CuZn defects in our material. In parallel, the study of the optical properties of solid solutions of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{Se}_4$ (CZGSiSe) was initiated. In this context, the ellipsometry and Raman spectra of the CZGSiSe samples with the value $x = 0.4$ and 0.8 were obtained. EDX spectra revealed a composition close to stoichiometry of the samples. Raman scattering spectra did not show the presence of any secondary phase. Their general aspect shows that the main phase is the quaternary one.

$(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ heterojunctions were investigated as photovoltaic devices with three different architectures. In order to optimize the efficiency of photovoltaic devices, for the testing purposes, three different methods of deposition of CdS films were used. The comparative investigation of the formation methods of the intermediate regions in ITO/n-Si solar cells was performed in order to optimize the photovoltaic parameters and further using of the cells in tandem junctions based on kesterite materials such as $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$. The method of oxidizing the surface of silicon wafers at a temperature of 450-500°C for 10-15 minutes demonstrated the formation of thin SiO_x layers of nanometric thickness. This allows to obtain a photovoltaic conversion efficiency of suitable values for the use of mentioned solar cells in tandem structures. By depositing thin composite layers, activated with nano- and microparticles from semiconductor materials ($\text{CdS}:\text{Cu}^+$ acrylic lacquer), on the front of the ITO/n-Si solar cell, the possibility of extending their photosensitivity in the UV domain of solar radiation was demonstrated.

During the project realization thin layers of new photosensitive azopolymer were obtained. It was synthesized by polymerizing poly-n-epoxypropyl carbazole (PEPC) with the Solvent Yellow chromophore (SY3). PEPC polymerization was performed by copolymerizing the polymer with SY3 aqueous dye. According to the transmittance spectra, for a wavelength of 473 nm, the transmittance was 19% and for a wavelength of 532 nm, the transmittance of the azopolymer is 65%. Interference patterns of the reflected light from the deposited azopolymer region and the glass substrate region were recorded. The OpticMeter software developed at the reference stage was used for the high-precision processing of interferograms. The thickness of the films is equal to $1,0 \pm 0,027 \mu\text{m}$ and is calculated by measuring the corresponding displacements of the lines. Holographic recording was performed through three configurations of the optical system.