Raport tehnico-științific final al proiectului de cercetare
NANODELL

ELECTROZI-DE-SPATE NANOSTRUCTURAȚI PENTRU CELULE SOLARE CU EFICIENȚĂ RIDICATĂ

Cod: PN-III-P1-1.1-TE-2019-0868; Contract: TE 115 / 2020

(15.09.2020 – 14.09.2022)

CUPRINS

1. Noțiuni Introductive. Obiective Prevăzute
2. Rezumatul Tehnic-Științific al Rezultatelor Obținute
   2.1. Faza de execuție 1 (15/09 – 31/12, 2020)
      2.1.1. Acțiuni de diseminare și popularizare științifică
   2.2. Faza de execuție 2 (01/01 – 31/12, 2021)
      2.2.1. Creșterea nanofirelor prin sinteză electrochimică asistată de șablon
      2.2.2. Construcția și caracterizarea celulelor solare convenționale
      2.2.3. Acțiuni de diseminare și popularizare științifică
   2.3. Faza de execuție 3 (01/01 – 14/09, 2022)
      2.3.1. Construcția interfeței electrod colector / strat absorbant
      2.3.2. Caracterizarea interfețelor NBEs/strat absorbant
      2.3.3. Construcția și caracterizarea structurii tip „sandwich” $Ag:Cu/ZnTe/Al$
      2.3.4. Caracterizarea dispozitivului ITO$/ZnO/ZnSe/ZnTe/Ag:Au:In$
      2.3.5. Acțiuni de diseminare și popularizare științifică
3. Concluzii și Perspective. Impactul Estimat al Rezultatelor Obținute

1. Noțiuni Introductive. Obiective Prevăzute

Proiectul de cercetare **NANODELL**, cu o durată de 2 ani, a fost integral implementat în cadrul *„Centrului de Cercetare-Dezvoltare pentru Materiale și Dispozitive Electronice & Optoelectronice”* (MDEO) al Facultății de Fizică a Universității din București, cu sprijinul direct al *„Unității Executive pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării”* (UEFISCDI).

Scopul principal al proiectului **NANODELL** a fost de a realiza o celulă solară de tip *„substrat”* cu eficiență ridicată, prin nanostructurarea controlată a electrodului colector de goluri (folosind matrici de nanofire de Cu perpendiculare pe suprafața electrodului), și prin utilizarea de materiale active prietenoase cu mediul înconjurător (compuși A^{II}-B^{VI}, pe bază de Zn). Structura elementului fotovoltaic vizat, precum și elementele constituente ale acestuia sunt prezentate în Figura 1.

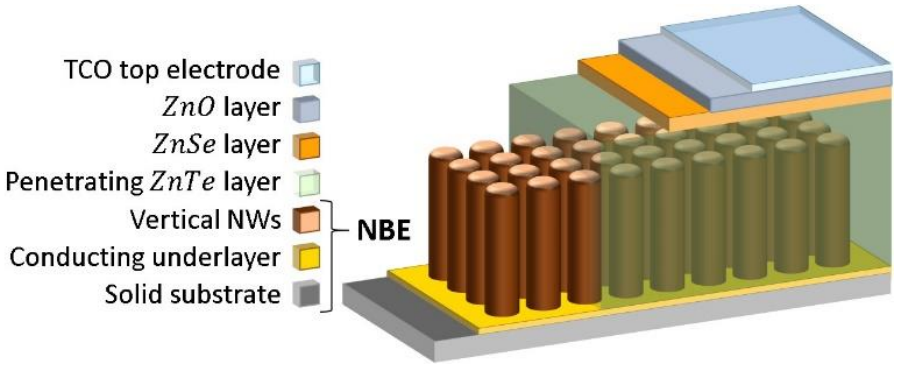


Figura 1. Elementele dispozitivului fotovoltaic nanostructurat, având o configurație de tip *„substrat”*.

Îndeplinirea acestui scop principal, a implicat îndeplinirea unor obiective specifice:

(O1) **Dezvoltarea unei platforme experimentale de sinteză electrochimică asistată de șablon.**
Realizarea unei platforme pentru sinteză electrochimică asistată de șablonul nanoporos de oxid de aluminiu anodic (AAO), adaptată pentru creșterea controlată a nanofirelor dispuse vertical în raport cu substratul, având densitate și factor-de-aspect ușor de controlat.

(O2) **Fabricarea electrozilor-de-spate nanostructurați (NBEs) bazați pe nanofire.**
Prepararea electrozilor-de-spate nanostructurați (NBEs) din metale cu lucru mecanic de extracție diferit (de ex. Au, Cu sau Cu:Au) şi de a investiga influența materialelor, precum şi densitatea şi geometrica nanofirelor, asupra performanțelor celulelor solare de tip *"substrat"*, bazate pe compuși A^{II}-B^{VI}.

(O3) **Optimizarea electrozilor-de-vârf *("fereastră")* bazați pe TCO.**
Studiul influenței tipului și al grosimii optime a electrozilor-de-vârf ("fereastră") bazați pe TCO, asupra performanțelor celulelor solare de tip *"substrat"*, bazate pe compuși A^{II}-B^{VI}.

(O4) **Diseminarea rezultatelor obținute către publicul larg.**
Diseminarea rezultatelor științifice obținute, atât către specialiști, cât și către publicul larg, prin publicații, participări la comunicări științifice și alte acțiuni de popularizare.

Ulterior, îndeplinirea acestor obiective specifice s-a realizat prin execuția unor activități specifice, detaliate în planul de realizare al proiectului **NANODELL**. Rezultatele tehnico-științifice obținute în cadru acestui proiect de cercetare sunt disponibile publicului larg prin intermediul paginilor web asociate, care au fost actualizate periodic:

- **Pagina web în limba Română:** http://www.mdeo.eu/MDEO/Proiecte/TE115/
- **Pagina web în limba Engleză:** http://ava.myasustor.com/nanodell/

În particular, detalii specifice despre etapele de execuție ale proiectului sunt disponibile prin intermediul a trei rapoarte tehnico-științifice realizate anual. Aceste rapoarte includ bibliografia de specialitate studiată cu minuțiozitate pe tot parcursul implementării proiectului **NANODELL**, precum și acțiunile de diseminare și popularizare științifică întreprinse:

- **Etapa 1 (15/09 – 31/12, 2020):** http://ava.myasustor.com/nanodell/assets/files/RTS-2020NANODELL.pdf
- **Etapa 2 (01/01 – 31/12, 2021):** http://ava.myasustor.com/nanodell/assets/files/RTS-2021NANODELL.pdf
- **Etapa 3 (01/01 – 14/09, 2022):** http://ava.myasustor.com/nanodell/assets/files/RTS-2022NANODELL.pdf

Prezentul document reprezintă raportul final tehnico-științific al proiectului **NANODELL**, incluzând o prezentare succintă a principalelor rezultate obținute pe întreagă perioadă de implementare. Activitățile de diseminare științifică și de popularizare către publicul larg a rezultatelor experimentale obținute sunt de asemenea menționate. Elementele ce privesc impactul rezultatelor obținute în urma derulării proiectului, asupra instituției coordonatoare, a societății, a carierei directorului de proiect și a membrilor echipei, sunt detaliate în finalul acestui raport.

2. Rezumatul Tehnico-Științific al Rezultatelor Obținute

Un rezumat al principalelor rezultatele experimentale obținute în cadru celor trei etape de execuție ale proiectului de cercetare **NANODELL** este prezentat în cele ce urmează. Pentru mai multe detalii specifice, pot fi consultate rapoartele tehnico-științifice anuale menționate anterior și disponibile prin intermediul paginii web a proiectului **NANODELL** (http://ava.myasustor.com/nanodell/).

Tabel 1. Condiții de depunere a filmelor subțiri metalice și anorganice utilizate în proiectul **NANODELL**.

<table>
<tr><th colspan="4">Filme subțiri anorganice depuse prin pulverizare catodică în plasmă RF asistată de magnetron (MS)
Gaz: Argon (Ar); Presiune de lucru: $4.6 \cdot 10^{-3}$ $mbar$; Putere: 80 W;
Temperatura substratului: 220°C; Distanța țintă-substrat: 9 cm</th></tr>
<tr><th>Substrat</th><th>Film subțire</th><th>Timp de depunere (min)</th><th>Caracterizări efectuate
(parametrii obținuți)</th></tr>
<tr><td>Sticlă /
Siliciu (Si) dopat – p /</td><td rowspan="2">Sulfură de Zinc (ZnS)</td><td>60</td><td rowspan="6">Morfologice / Topografie (AFM)
(rugozitatea – RMS;
Skewness – Ssk; Kurtosis – Sk)

Morfologice / Secțiune (SEM)
(grosimea filmelor)

Optice (Transmisie și Absorbție)
(transmisie – grosimea filmelor;
absorbție – banda interzisă)</td></tr>
<tr><td>Sticlă /
Siliciu (Si) dopat – p /</td><td>90</td></tr>
<tr><td>Sticlă /
Siliciu (Si) dopat – p /</td><td rowspan="2">Selenură de Zinc ($ZnSe$)</td><td>60</td></tr>
<tr><td>Sticlă /
Siliciu (Si) dopat – p /</td><td>90</td></tr>
<tr><td>Sticlă /
Siliciu (Si) dopat – p /</td><td>Telurură de Zinc ($ZnTe$)</td><td>90</td></tr>
<tr><th colspan="4">Filme subțiri metalice depuse prin evaporare termică în vid (TVE), pentru realizarea electrozilor
Presiune de lucru: $5.2 \cdot 10^{5}$ $Torr$; Temperatura substratului: 100°C; Tratament termic ulterior: 30 min la 100°C</th></tr>
<tr><th>Substrat (Probă)</th><th>Film subțire</th><th>Timp de evaporare (min)</th><th>Caracterizări efectuate
(parametrii obținuți)</th></tr>
<tr><td>Sticlă / Al / ZnS /
Sticlă / Al / $ZnSe$ /
Sticlă / Al / $ZnTe$ /</td><td>Au</td><td>~5 (monitorizare QCM)</td><td rowspan="2">Electrice / Caracteristici $I-V$
(raportul de redresare)</td></tr>
<tr><td>Sticlă / Al / ZnS /
Sticlă / Al / $ZnSe$ /
Sticlă / Al / $ZnTe$ /</td><td>Au / Cu</td><td>~8 (monitorizare QCM)</td></tr>
</table>

2.1. Faza de execuție 1 (15/09 – 31/12, 2020)

Conform planului de realizare al proiectului **NANODELL**, s-a debutat printr-un studiu minuțios al literaturii de specialitate, vizând starea actuală a domeniului de cercetare, precum și stabilirea unor rutine experimentale pentru depunerea unor filme subțiri, atât metalice (Au și Cu) prin evaporare termică în vid (TVE), cât și din compuși semiconductori anorganici (ZnS, $ZnSe$ și $ZnTe$) prin pulverizare în plasmă asistată de magnetron, în regim de radio-frecvență (RF-MS) – **Act. 1.1**. Aceste studii au vizat optimizarea condițiilor de depunere, pentru a obține atât electrozi-de-spate cât și heterojoncțiuni semiconductoare pe bază de Zn, de o calitate excepțională corespunzând cerințelor ulterioare de fabricare a dispozitivului. Condițiile de depunere utilizate sunt detaliate în Tabelul 1. Astfel, numeroase probe preparate în aceste condiții au fost expuse unor etape de caracterizare morfologică, topografică, optică și electrică, pentru a extrage principalii parametrii structurali și electrici ai filmelor obținute, cum ar fi: grosimea, rugozitatea sau banda interzisă – **Act. 1.2**. Spre exemplificare, Figura 2 prezintă un astfel de set de caracterizări efectuate pe un film subțire de $ZnSe$ depus prin RF-MS, atât pe un substrat de Si (dopat p) cât și pe un substrat de sticlă optică. Mai multe detalii se regăsesc în **raportul tehnico-științific al etapei 1**.

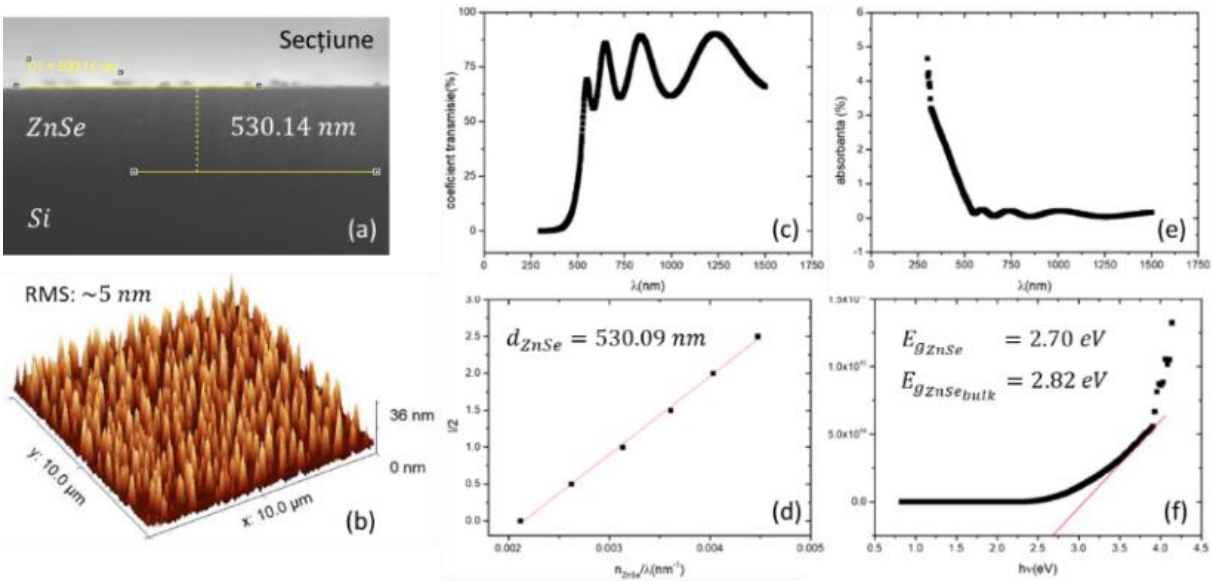


Figura 2. Caracterizări morfologice și optice a unui film de ZnSe depus prin RF-MS. (a,b) SEM – vedere în secțiune și AFM – vedere 3D a suprafeței (substrat de Si); (c,d) Spectrul de transmisie folosit la evaluarea grosimii (substrat de sticlă); (e,f) Spectrul de absorbție folosit la evaluarea benzii interzise (substrat de Si).

2.1.1. Acțiuni de diseminare și popularizare științifică

În această perioadă s-au desfășurat multiple acțiuni de diseminare și popularizare a rezultatelor (**Act. 1.3**), în care s-a menționat suportul financiar adus de proiectul **NANODELL** implementat la centrul MDEO al Facultății de Fizică a Universității din București, cu sprijinul direct al UEFISCDI:

- **Articole publicate în reviste cotate ISI (*Autor principal; ♣Membru în echipă):**
  - A. I. Radu (Călugăr), **V. A. Antohe*♣**, **S. Iftimie♣**, A. Radu, M. Filipescu, L. Ion, M. Dinescu and Ş. Antohe*, *"On the physical and photo-electrical properties of organic photovoltaic cells based on 1,10-Phenanthroline and 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphine non-fullerene thin films"*, Applied Surface Science **531**, 147332 (30 November 2020), **IF 7.392**, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147332.
  - C. Locovei, N. Filipoiu, A. Kuncser, A. E. Stanciu, Ş. Antohe, C. F. Florica, A. Costas, I. Enculescu, L. Piraux, V. Kuncser and **V. A. Antohe*♣**, *„Unidirectional Magnetic Anisotropy in Dense Vertically-Standing Arrays of Passivated Nickel Nanotubes"*, Nanomaterials **10**, 2444 (7 December 2020), **IF 5.719**, doi: 10.3390/nano10122444 (OPEN ACCESS).

- **Conferințe naționale și internaționale (*Autor principal; ♣Membru în echipă):**
  - **V. A. Antohe*♣** and Ș. Antohe, "Physical Properties pf RF-sputtered $ZnSe$ Thin Films for Photovoltaic Applications", *Conferința Științifică de Toamnă a Academiei Oamenilor de Știință din România* (AOSR), November 25-27, 2020, Romania **(Oral presentation, Online)**.
- **Activități de popularizare tehnico-științifică către publicul larg:**
  - Implicarea în cadrul evenimentului: *„Școala de vară de știință și tehnologie de la Măgurele"* (MSciTech 23/08 – 05/09, 2020).
  - Implicarea Directorului de Proiect în cadrul evenimentului online: *„Noaptea Cercetătorilor"* din 27 Noiembrie 2020.
  - Inițierea, primul update și popularizarea pe rețelele sociale a paginilor web aferente proiectului **NANODELL**, precum și realizarea raportului tehnico-științific al etapei 1 de execuție (Decembrie 2020).

2.2. Faza de execuție 2 (01/01 – 31/12, 2021)

2.2.1. Creșterea nanofirelor prin sinteză electrochimică asistată de șablon

Conform planului de realizare al proiectului **NANODELL**, studiile în această etapă s-au axat în principal pe conceperea și optimizarea unei platforme experimentale de sinteză electrochimică asistată de un șablon nanoporos suportat de oxid de aluminiu anodic (AAO) – **Act. 2.1** și **Act. 2.2**. Șablonul de AAO oferă o densitate mare de nanopori a căror parametrii geometrici (de ex. diametrul porilor sau densitatea lor) pot fi ușor de controlat din condițiile procesului de anodizare, oferind în final un grad înalt de ordonare a aranjamentului de nanofire obținut.

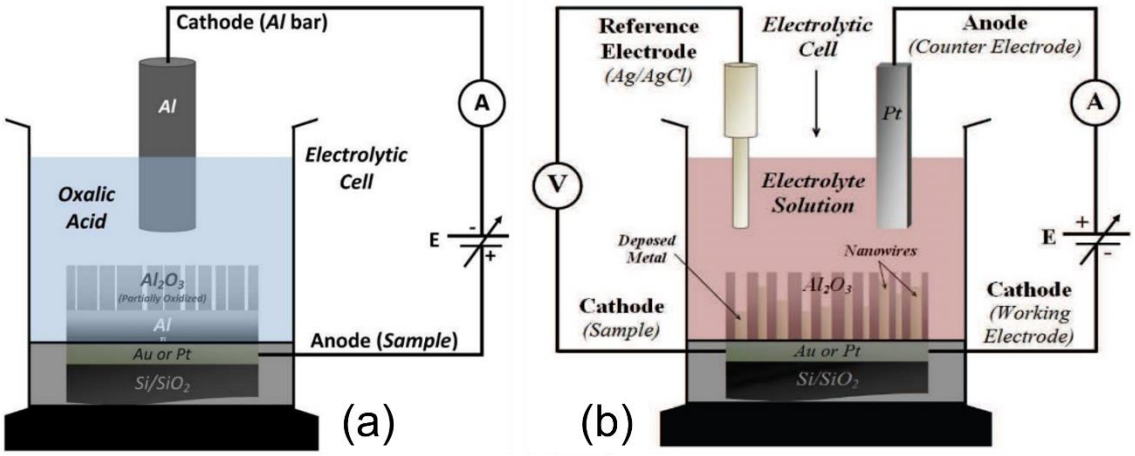


Figura 3. (a) Celulă electrolitică într-o configurație de 2 electrozi utilizată pentru procesul de oxidare electrochimică (anodizare) a filmelor subțiri de Al, pentru a obține șabloane nanoporoase suportate de AAO; (b) Celula electrolitică cu o configurație de 3 electrozi, folosită la electrodepunerea Cu în porii șablonului de AAO.

Sinteza electrochimică asistată de șablonul de AAO presupune două etape: *(i)* în primă fază prin intermediul procesului de anodizare se creează nanopori de Al_2O_3 (alumină) ce evoluează spre nano-canale cilindrice într-un film subțire de Al depus inițial pe substrat (Si/Au) – Figura 3a, *(ii)* urmând ca ulterior aceste nano-canale să fie umplute (parțial) cu materialul dorit (Cu în cazul de față) printr-un procedeu de depunere electrochimică (ECD) – Figura 3b. În cele din urmă, nanofirele (NWs) de Cu aliniate-vertical în raport cu substratul, sunt obținute prin îndepărtarea chimică a șablonului de AAO. Condițiile experimentale optimizate, precum și curbele de curent obținute în procesul de nanofabricație sunt prezentate și explicate în **raportul tehnico-științific al etapei 2**.

În această etapă, experimentele au vizat studii de optimizare a întregului proces de nanofabricație, pentru a obține în final matrici dese de nanofire de Cu dispuse vertical în raport cu substratul, și având diametre în jur de $100\,nm$ și lungimi de până la $500\,nm$ pentru a rămâne

aliniate-vertical în raport cu substratul după îndepărtarea șablonului, dar și pentru a asigura o distanțare optimă între ele (distanța între centrele porilor adiacenți de aprox. $150\ nm$) cu scopul de a facilita ulterior pătrunderea stratului activ absorbant ($CdTe$ sau $ZnTe$). Poze SEM tipice ale matricelor dense de fire de Cu aliniate vertical pe substrat, sunt prezentate în Figura 4.

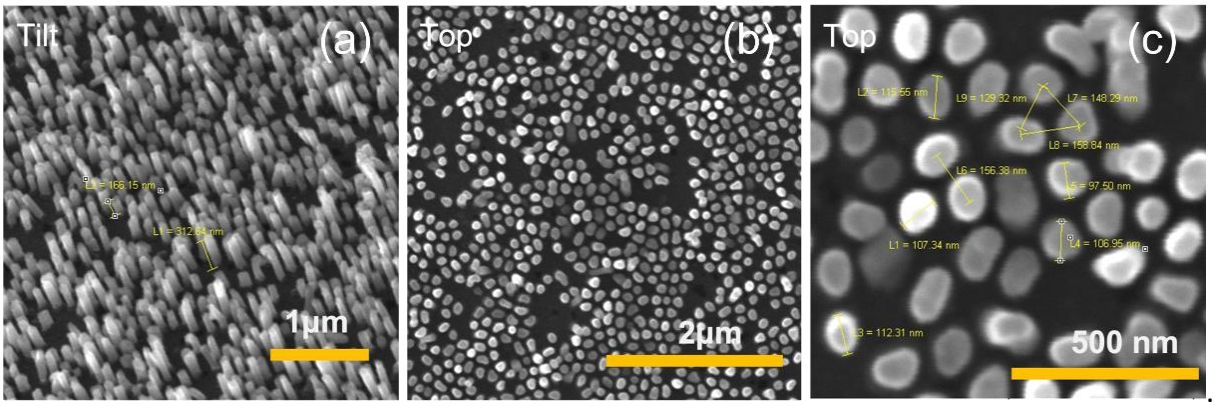


Figura 4. Caracterizarea morfologică a nanofirelor de Cu crescute prin sinteză electrochimică. (a) Vederea înclinată a nanostructurilor ce permite estimarea lungimilor nanofirelor de Cu. (b,c) Vederi de deasupra ale matricei dense de nanofire de Cu, la două măriri diferite, ce permit evaluarea parametrilor geometrici, cum ar fi diametrul mediu al nanofirelor și distanța medie între centrele a două nanofire adiacente.

2.2.2. Construcția și caracterizarea celulelor solare convenționale

Conform planului de realizare al proiectului **NANODELL** (**Act. 2.3**, **Act. 2.4** și **Act. 2.5**), s-au preparat structuri de celulă solară multi-strat convenționale, pentru a fi ulterior caracterizate în regim de fotoelement. Pentru început, s-au efectuat studii de caracterizare morfo-structurală și optică a componentelor constituente (stratul absorbant de $ZnTe$ și stratul fereastră de $ZnSe$).

2.2.2.1. Depunerea filmelor subțiri de $ZnTe$, ca strat absorbant

Filme subțiri de $ZnTe$ au fost depuse prin RF-MS pe un substrat de sticlă optică. Condițiile de depunere a stratului de $ZnTe$ au fost următoarele: distanța țintă-sursă de $9\ cm$, temperatura substratului de 200°C, presiunea de lucru de $2.5 \times 10^{-2}\ mbar$, puterea de lucru fixată la $50\ W$, iar timpul de depunere a fost variat între $5\ min$ și $20\ min$ pentru a obține diferite grosimi ale filmului de $ZnTe$. Studiile au vizat influența grosimii filmului asupra proprietăților fizice ale acestuia.

Analiza morfologică realizată cu ajutorul unui SEM relevă o suprafață compactă a filmului, având un nivel de compactitate ridicat. În plus, pe baza analizei în secțiune a filmelor a fost evaluată grosimea filmelor, variind între $70\ nm$ și $430\ nm$, în funcție de timpul de pulverizare în condiții date. Ulterior, caracterizarea structurală a filmelor de $ZnTe$ folosind XRD demonstrează prezența filmului de $ZnTe$ cu o calitate cristalină ce se îmbunătățește cu creșterea timpului de depunere. Ulterior, caracterizările optice de transmisie efectuate au permis evaluarea grosimii filmelor de $ZnTe$, valorile obținute fiind în deplină concordanță cu valorile estimate în urma măsurătorilor SEM. În plus, spectroscopia optică de absorbție a permis estimarea energiei benzii interzise a compusului. Rezultatele obținute în urma caracterizărilor morfologice (SEM și AFM), structurale (XRD) și optice (absorbție și transmisie) sunt descrise în detaliu în **raportul tehnico-științific al etapei 2**.

2.2.2.2. Depunerea filmelor subțiri de ZnSe, ca strat „fereastră”

Filme subțiri de $ZnSe$ au fost depuse prin RF-MS pe un substrat de sticlă optică. Condițiile de depunere a stratului de $ZnSe$ au fost următoarele: distanța țintă-sursă de $9\ cm$, temperatura substratului de 220℃, presiunea de lucru în jur de $8.6 \times 10^{-3}\ mbar$, timpul de pulverizare fixat la $20\ min$, iar puterea de lucru a fost variantă între $60\ W$ și $120\ W$. Așadar, s-au obținut filme de $ZnSe$ având grosimi diferite, studiile axându-se pe efectele puterii asupra proprietăților fizice ale acestora.

În acest caz, analiza structurală a fost realizată într-o configurație de incidență razantă (GIXRD), alegerea acestei metode fiind bazată pe faptul că se înregistrează un semnal mai bun din partea filmelor subțiri cu minimizarea semnalului dat de substrat. S-a observat astfel că filmul de $ZnSe$ depus la o putere de $100\ W$ prezintă cea mai bună cristalinitate. În plus, datele experimentale obținute au fost analizate folosind pofilele Voigt pentru a extrage parametrii structurali ai filmelor de ZnSe obținute (vezi Tabelul 2).

Tabel 2. Parametrii structurali ai filmelor de $ZnSe$ depuse prin pulverizare catodică în plasmă tip magnetron în regim de radio-frecvență (RF-MS) la puteri RF diferite: $80\ W$, $100\ W$, $120\ W$.

Puterea de depunere a probei de $ZnSe$	$D_{ef}^{(111)}\ nm$	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	a (Å)
$80\ W$	51.8	$5.39 \cdot 10^{-3}$	5.603
$100\ W$	79.7	$2.31 \cdot 10^{-3}$	5.619
$120\ W$	107.4	$2.19 \cdot 10^{-3}$	5.628

S-au efectuat de asemenea studii de topografie a suprafeței (AFM) și morfologie în secțiune (SEM). S-au evaluat astfel parametrii statistici precum rugozitatea superficială RMS, parametrii Skewness și Excess Kurtosis (pentru o arie de scanare de $5\ \times 5\ \mu m^2$) și grosimea filmelor de $ZnSe$ obținute. Acestea din urmă au fost confirmate de caracterizări optice suplimentare (transmisie). Prin intermediul spectrelor de absorbție, s-a determinat apoi banda interzisă, ce se apropie de valoarea bulk a $ZnSe$ (vezi Tabelul 3). Mai multe detalii de regăsesc în **raportul tehnico-științific al etapei 2**.

Tabel 3. Parametrii morfo-structurali ai filmelor subțiri de $ZnSe$ obținute prin RF-MS la diferite puteri. Banda interzisă (E_g) obținută este de asemenea indicată. RMS denotă rugozitatea superficială a filmelor, obținută prin AFM.

Probe analizate	**Grosime (nm)**	**RMS (nm)**	**E_g (eV)**
$ZnSe\ (60\ W)$	37	2.4	2.54
$ZnSe\ (80\ W)$	170	1.8	2.59
$ZnSe\ (100\ W)$	271	1.0	2.60
$ZnSe\ (120\ W)$	351	1.6	2.65

2.2.2.3. Caracterizarea unor celulelor solare de referință

În continuare au fost preparate structuri fotovoltaice pe bază de heterojoncțiuni $ZnTe/ZnSe$, de forma BSs/$ZnTe/ZnSe/(ZnO)$/TCO, unde BSs a fost reprezentat de sticlă acoperită de Au sau aliaj $Ag:In$, iar TCO-ul a fost un film subțire de ITO (oxid de staniu dopat cu indiu) sau AZO (oxid de zinc dopat cu aluminiu) depus pe sticlă. Motivația folosirii ITO stă în multitudinea de studii experimentale în care este integrat ca oxid transparent și conductor (TCO), ceea ce a dus la optimizarea condițiilor de depunere, prin urmare pentru a testa interfețele și performanțele celulelor ce folosesc materiale despre care nu există un număr foarte mare de studii la nivelul comunității, este important să menținem cât mai mulți factori și elemente cunoscute, în primă fază.

Celule solare de tip: $Au/ZnTe/ZnSe/ZnO$/ITO

Electrodul de spate se bazează pe aur (Au), depus prin evaporare termică în vid (TVE) în următoarele condiții: temperatura sursei de 1000℃, o presiunea de $5.39 \cdot 10^{-3}\ torr$, viteza de depunere de $20\ Å/s$, temperatura substratului de 100℃. În acest condiții, filmul de Au a avut o grosime de $100\ nm$, evaluată în timp real cu ajutorul QCM-ului. Condițiile de depunere a filmelor active precum și a electrodului fereastră de ITO sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabel 4. Condiții de depunere prin RF-MS a filmelor active și a electrodului fereastră de ITO.

Gaz de lucru/atmosfera din incintă: Argon (Ar) Distanța țintă-substrat: $9\ cm$					
Film	Puterea de lucru (W)	Presiunea de lucru ($mbar$)	Timp de depunere (min)	Temperatura substratului (℃)	Grosime evaluată via Transmisie Optică (nm)
ZnTe	50	$2.5 \cdot 10^{-3}$	60	200	437
ZnSe	100	$8.6 \cdot 10^{-3}$	20	220	237
ZnO	50	$7.4 \cdot 10^{-3}$	35	RT	-
ITO	80	$8.6 \cdot 10^{-3}$	40	RT	275

Practic în primă fază, caracterizarea celulei solare se referă la reprezentarea grafică a răspunsului electric la polarizare directă și inversă cu tensiuni între $-1.5\ V$ și $1.5\ V$ la întuneric (dark). Această procedură implică: *(i)* trasarea caracteristicii ambipolare $I = f(V)$ și fitarea acesteia cu ajutorul ecuației Schockley-Reed modificată (vezi Figura 5a); *(ii)* trasarea caracteristicii $\ln I_{\mathrm{dark}} = f(V)$ pe porțiunea polarizării directe ($0 - 1.5\ V$), vezi Figura 5b; *(iii)* calculul rezistenței serie și șunt aferente structurii, prin trasarea caracteristicii rezistență a heterojoncțiunii *versus* inversul intensității curentului ce străbate structura, $R_0 = f(1/I_{\mathrm{dark}})$, vezi Figura 5c; precum și (iv) evaluarea factorului de idealitate (n) al structurii (vezi Figura 5d).

Se observă astfel o regiune liniară pentru tensiuni între $0.1\ V$ și 0.58 V, corespunzătoare nivelelor de injecție scăzute. Totodată, efectele rezistențelor serie și șunt asupra caracteristicii $I_{\mathrm{dark}} - U_{\mathrm{dark}}$ sunt vizibile: la valori mari ale tensiunii este evidențiată curbarea către un platou a dependenței în scară semilogaritmică a curentului de întuneric de tensiunea de întuneric, datorată rezistenței serie a dispozitivului ($R_{\mathrm{serie}} = 1\ M\Omega$). În intervalul de valori scăzute ale tensiunii la polarizare directă precum și la polarizare inversă, rezistența șunt acționează asupra caracteristicii prin aplatizarea acesteia tot către un platou ($R_{\mathrm{șunt}} = 83\ M\Omega$). Evaluarea factorului de idealitate al diodei ($n = 5.44$), precum și a valorii curentului de saturație la polarizare inversă ($I_0 = 6.93\ nA$),

duc la rezultate puternic afectate de efectele rezistenței serie și șunt ale structurii, de aceea se impun corecții pentru eliminarea acestor influențe, îmbunătățind astfel linearitatea caracteristicii $\ln I_{\text{dark}} = f(U_{\text{dark}})$. Astfel, se face schimbarea de variabilă $Y = U_{\text{dark}} - I_{\text{dark}} R_{\text{serie}}$ (unde Y este tensiunea pe heterojoncțiunea formată de $ZnTe/ZnSe$), și prin reprezentarea grafică a$\ln\left(1 - Y/R_{\text{șunt}}\right)$ *versus* Y se îmbunătățește linearitatea caracteristicii curent-tensiune, iar intervalul de tensiuni pentru zona liniară s-a extins la $0.1 - 0.92\,V$. De asemenea, valoarea factorului de idealitate al diodei scade de la 5.44 la 4.87, în timp ce curentul de saturație la polarizare inversă (I_0) are valoarea $2.92\ nA$.

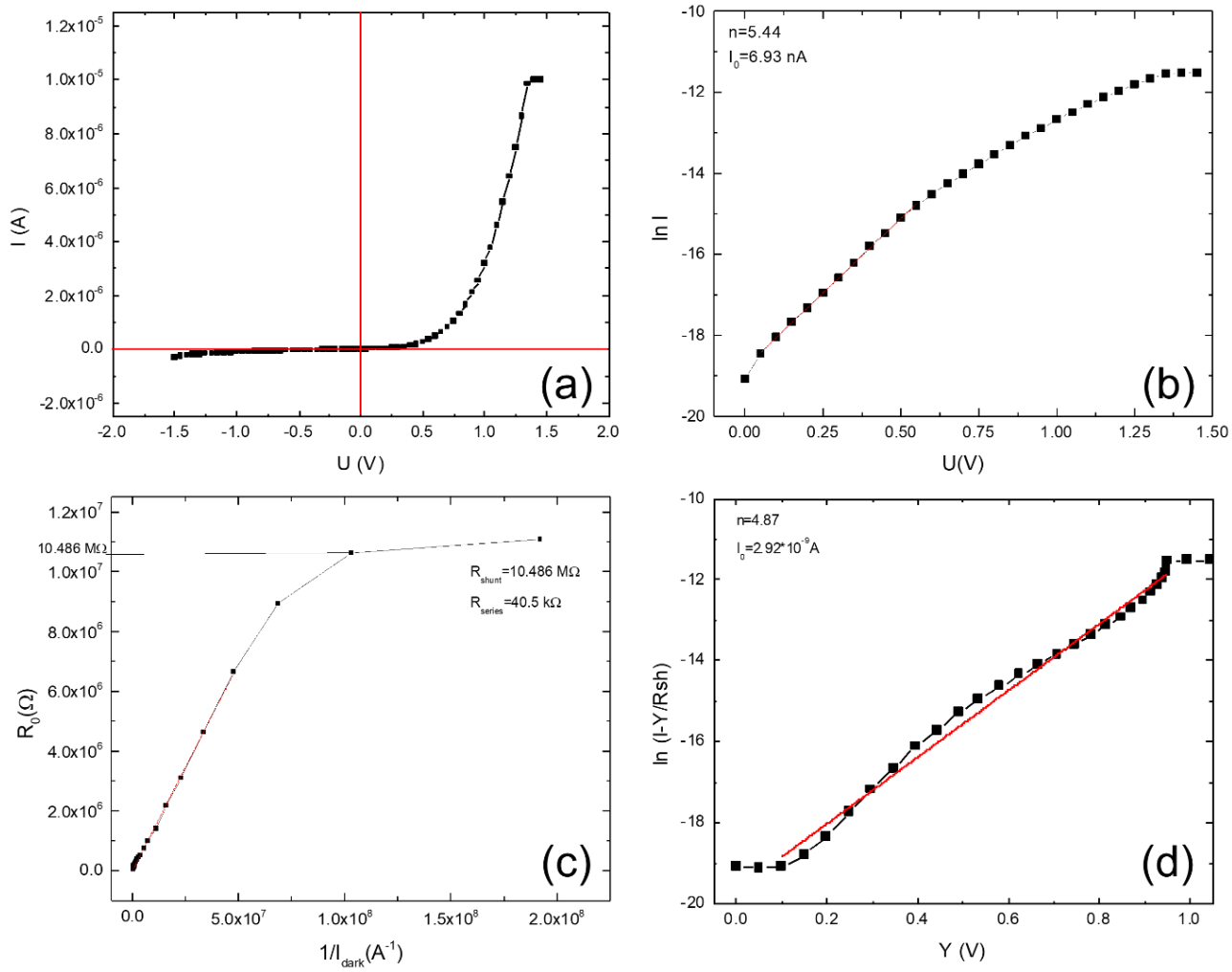


Figura 5. (a) Reprezentarea caracteristicii ambipolare curent-tensiune la întuneric pentru polarizarea între $-1.5\ V$ și $1.5\ V$ a structurii $Au/ZnTe/ZnSe/ZnO$/ITO; (b) Reprezentarea în scară semilogaritmică a caracteristicii curent-tensiune la polarizare directă a dispozitivului; (c) Dependența rezistenței heterojoncțiunii (R_0) de inversul intensității curentului ce străbate structura ($1/I_{\text{dark}}$). Se remarcă prezența a două regiuni: regiunea de creștere liniară a dependenței, de unde se evaluează rezistența serie (R_{serie}), respectiv domeniul de platou, regiune specifică estimării rezistenței șunt ($R_{\text{șunt}}$); (d) Reprezentarea în scară semilogaritmică a curentului de întuneric la polarizare directă ce permite evaluările factorului de idealitate al diodei (n) și curentului de saturație la polarizare inversă după eliminarea efectelor rezistenței serie și șunt. De asemenea, intervalul de linearitate al caracteristicii a fost extins de la $[0.1\ V - 0.58\ V]$ la $[0.1\ V - 0.92\ V]$.

Într-o etapă ulterioară, structura $Au/ZnTe/ZnSe/ZnO$/ITO a fost iluminată pentru a trasa spectrul de acțiune (dependența coeficientului eficienței cuantice a structurii EQE de lungimea de undă a radiației incidente în domeniul $300 - 900\ nm$). Conform Figurii 6 procesul de foto-generare a purtătorilor de sarcină ia loc la lungimi de undă mici. Pentru stratul subțire de $ZnSe$ absorbția sa maximă se petrece la $459\ nm$, în timp ce pentru $ZnTe$ are loc la $548\ nm$. Faptul că în spectrul de acțiune nu sunt prezente peak-uri la aceste 2 lungimi de undă, sugerează că această dependență este puternic translatată către domeniul lungimilor de undă din ultraviolet (UV). Prin urmare, bariera de la interfața $ZnSe/ZnTe$ este mutată la interfața $ZnO/ZnSe$, având în vedere peak-ul maxim obținut la $450\ nm$, lungimea de undă de absorbție caracteristică $ZnSe$. Pe baza acestor rezultate, putem afirma că structura fabricată $Au/ZnTe/ZnSe/ZnO$/ITO este potrivită și pentru aplicații ce se bazează pe senzori sensibili în domeniul UV.

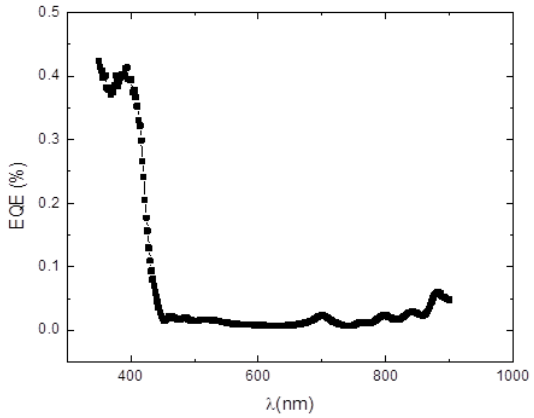


Figura 6. Spectrul de acțiune al structurii $Au/ZnTe/ZnSe/ZnO$/ITO. Se remarcă o deplasare puternică a răspunsului structurii în domeniul lungimilor de undă din ultraviolet (UV).

Celule solare de tip: Ag: $In/ZnTe/ZnSe$/AZO

De această dată electrodul de spate se bazează pe un aliaj Argint-Indiu (Ag:In). Condițiile de depunere a electrozilor și a filmelor active sunt detaliate în **raportul tehnico-științific al etapei 2**. Caracteristicile $I - V$ ale răspunsului electric înregistrate pentru mai multe puteri de iluminare ale structurii ($100 - 20\ mW/cm^2$) în condiții de iluminare A.M 1.5, sunt prezentate în Figura 7.

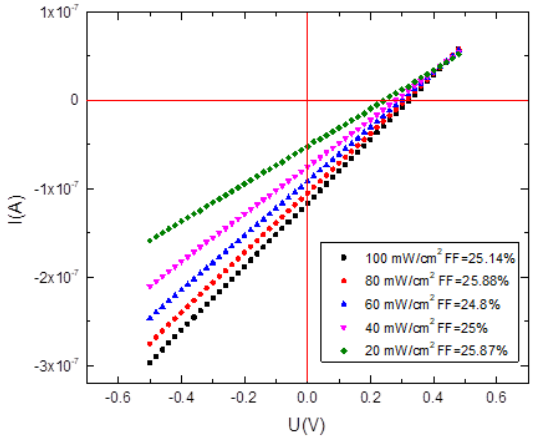


Figura 7. Caracteristicile $I - V$ la iluminarea în condiții A.M 1.5 pentru diferite puteri ale iluminării ($100 - 20\ mW/cm^2$) a structurii Ag: $In/ZnTe/ZnSe$/AZO. Se remarcă sensibilitatea caracteristicii cu puterea de iluminare.

Se remarcă cadranul IV al reprezentării, iar parametrii ce îl delimitează: curentul de scurt circuit (I_{sc}) și tensiunea de funcționare în gol (U_{oc}) au fost parametrii utilizați în calculul factorului de umplere (FF) al cadranului IV, pentru fiecare dintre cele 5 situații ale puterii de iluminare. Ulterior, caracterizarea electrică a celulelor fotovoltaice astfel preparate, la polarizare directă și inversă cu tensiuni între $-1\ V$ și $1\ V$ la întuneric (dark) a implicat un protocol asemănător cu cel descris anterior, rezultatele obținute fiind sintetizate în Figura 8.

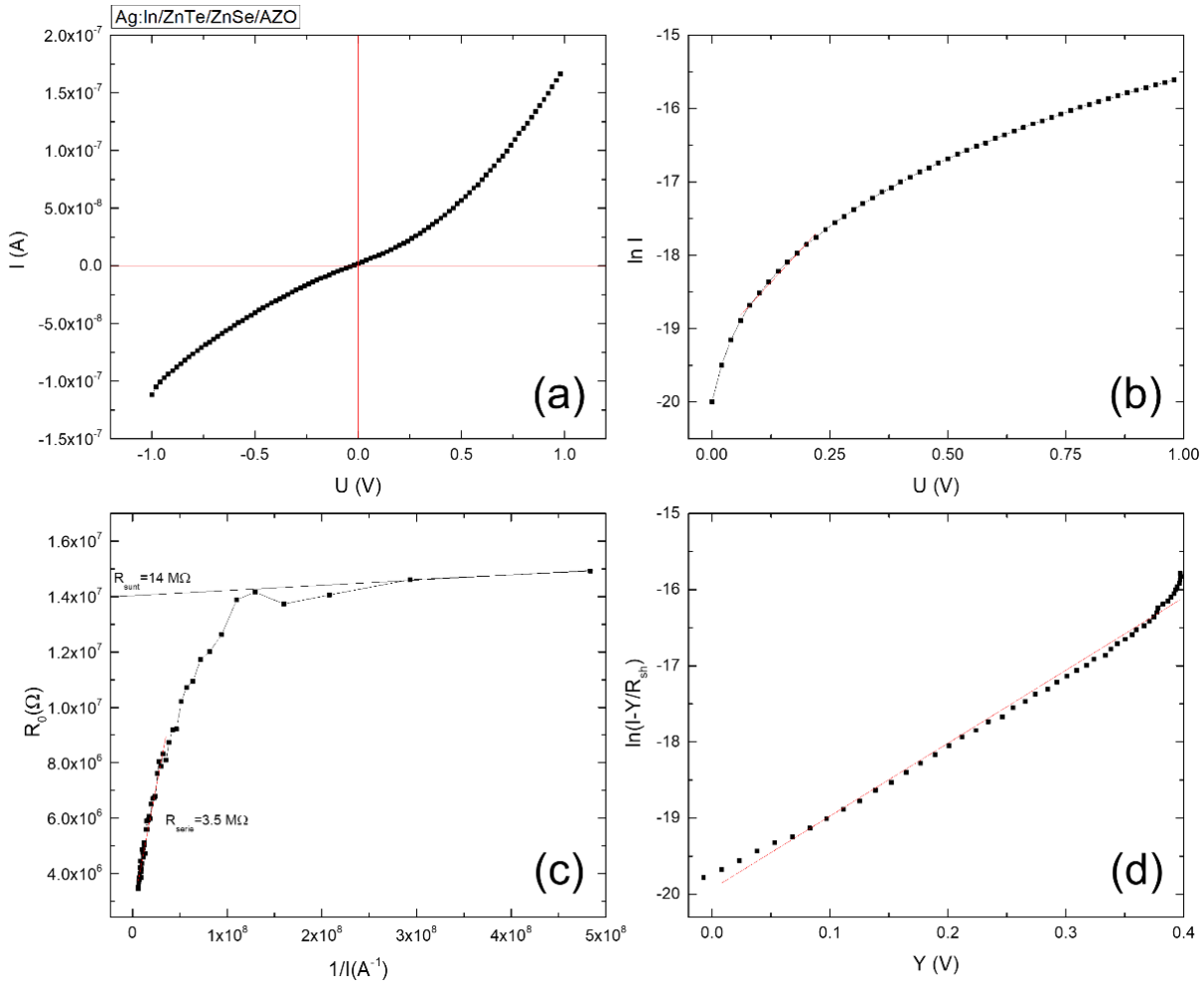


Figura 8. (a) Caracteristica curent-tensiune de întuneric a structurii $Ag: In/ZnTe/ZnSe$/AZO la polarizare între $-1\ V$ și $1\ V$; (b) Reprezentarea în scară semilogaritmică a caracteristicii curent-tensiune la întuneric aferentă dispozitivului; (c) Dependența rezistenței R_0 a heterojoncțiunii $ZnTe/ZnSe$ *versus* inversul curentului de întuneric ce străbate structura. Se remarcă cele două regiuni: cea de creștere liniară, prin fitul căreia se determină valoarea rezistenței serie și zona de platou, a cărei intersecție cu axa Oy permite evaluarea rezistenței șunt; (d) Reprezentarea în scară semilogaritmică a curentului de întuneric la polarizare directă ce permite evaluările factorului de idealitate al diodei și curentului de saturație la polarizare inversă după eliminarea efectelor rezistenței serie și șunt.

În acest caz, este evidențiată porțiunea liniară cuprinsă între $0.06\ V$ și $0.22\ V$. Evaluările factorului de idealitate al diodei ($n = 5.74$) și al curentului de saturație la polarizare inversă ($I_0 = 4.42\ nA$), sunt influențate de efectele puternice ale rezistențelor serie ($R_{\text{serie}} = 3.5\ M\Omega$) și șunt ($R_{\text{șunt}} = 14\ M\Omega$). Prin eliminarea efectelor serie și șunt, intervalul de tensiuni aferent zonei liniare se extinde de la $[0.06\ V - 0.22\ V]$ la $[0.02\ V - 0.39\ V]$, $n = 4.18$ și $I_0 = 2.25\ nA$.

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate și a analizei comportamentului electric al structurii $Ag:In/ZnTe/ZnSe$/AZO putem afirma că aceasta înregistrează performanțe satisfăcătoare în funcționarea ca fotoelement și mai cu seamă ca fotodiodă.

2.2.3. Acțiuni de diseminare și popularizare științifică

În această perioadă s-au desfășurat multiple acțiuni de diseminare și popularizare a rezultatelor (**Act. 2.8**), în care s-a menționat suportul financiar adus de proiectul **NANODELL** implementat la centrul MDEO al Facultății de Fizică a Universității din București, cu sprijinul direct al UEFISCDI:

- **Articole publicate în reviste cotate ISI (*Autor principal; ♣Membru în echipă):**
  - O. Toma, **V. A. Antohe*♣**, **A. M. Panaitescu♣**, **S. Iftimie♣**, **A. M. Răduță♣**, A. Radu, L. Ion and Ș. Antohe, *"Effect of RF Power on the Physical Properties of Sputtered ZnSe Nanostructured Thin Films for Photovoltaic Applications"*, Nanomaterials **11(11)**, 2841 (October 2021), **IF 5.719**, doi: 10.3390/nano11112841 (OPEN ACCESS).
  - D. Manica, **V. A. Antohe♣**, A. Moldovan, R. Pascu, **S. Iftimie♣**, L. Ion, M. P. Suchea and S. Antohe, *"Thickness Effect on Some Physical Properties of RF Sputtered ZnTe Thin Films for Potential Photovoltaic Applications"*, Nanomaterials **11(9)**, 2286 (September 2021), **IF 5.719**, doi: 10.3390/nano11092286 (OPEN ACCESS).
  - L. Ion, **S. Iftimie♣**, A. Radu. **V. A. Antohe♣**, O. Toma, S. Antohe, *"Physical Properties of RF-Sputtered ZnSe Thin Films for Photovoltaic Applications: Influence of Film Thickness"*, Proc. of the Romanian Academy, Series A **22(1)**, 27-36 (March 2021), **IF 0.734** (OPEN ACCESS).
- **Conferințe naționale și internaționale (*Autor principal; ♣Membru în echipă):**
  - **V. A. Antohe♣** and S. Antohe, *"Study of the RF-sputtered ZnSe thin films for electronic and optoelectronic applications"*, Conferința Științifică de Toamnă a Academiei Oamenilor de Știință din România (AOSR), November 18-19, 2021, Bucharest, Romania **(Oral presentation, Online)**.
  - **A. M. Panaitescu*♣**, **A. M. Răduță♣**, **V. A. Antohe♣**, **S. Iftimie♣**, L. Ion, A. Radu and Ș. Antohe, *"Physical properties of ultra-thin heterojunctions based on Cd and Cd free A^{II}-B^{VI} compounds for electronic and optoelectronic applications"*, TIM 20-21 Physics Conference, Condensed Matter Physics, Timișoara, November 11-13, 2021, Timișoara, Romania **(Oral presentation, Online)**.
  - **A. M. Panaitescu*♣**, **V. A. Antohe♣**, **S. Iftimie♣**, **A. M. Răduță♣**, A. Radu, L. Ion and Ș. Antohe, *"Physical properties of ultra-thin photovoltaic structures based on AII-BVI compounds"*, 4th Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-4), September 24-30, 2021, Sant Feliu de Guixols, Spain **(Poster, Online)**.
  - **A. M. Panaitescu*♣**, **V. A. Antohe♣**, **S. Iftimie♣**, O. Toma, L. Ion, A. Radu and Ș. Antohe, *"Effect of RF power on structural, morphological, optical and electrical properties of RF – sputtered ZnSe thin films for electronic and optoelectronic applications"*, 2021 Annual Scientific Conference, Solid State Physics and Materials Science, June 18, 2021, Faculty of Physics, University of Bucharest, Bucharest-Măgurele, Romania **(Oral presentation, Online)**.
  - **A. M. Răduță*♣**, **S. Iftimie♣**, **V. A. Antohe♣**, C. Locovei, A. Radu, L. Ion and Ș. Antohe, *"Effect of working power and thermal treatment on physical properties of RF-sputtered CdTe thin films for photovoltaic applications"*, 2021 Annual Scientific Conference, Solid State Physics and Materials Science, June 18, 2021, Faculty of Physics, University of Bucharest, Bucharest-Măgurele, Romania **(Oral presentation, Online)**.
  - **V. A. Antohe♣** and S. Antohe, *"Effect of the applied power on the physical properties of RF-sputtered ZnSe thin films"*, Conferința Științifică de Primăvară a Academiei Oamenilor de Știință din România (AOSR), June 10, 2021, Bucharest, Romania **(Oral presentation, Online)**.
  - **S. Iftimie*♣**, D. Coman, C. Locovei, A. Rad, **V. A. Antohe♣**, A. Dumitru, M. Manica, C. Radu, L. Ion, and S. Antohe, *"Effects of in-situ and ex-situ thermal annealing on the physical properties of RF sputtered indium tin oxide thin films"*, E-MRS 2021 Spring Meeting, Substitution and recycling of critical raw materials in optoelectronic, magnetic and energy devices III (Symp. S), May 31-June 04, 2021, Strasbourg, France **(Oral presentation, Online)**.
  - **A. M. Panaitescu*♣**, O. Toma, A. Radu, **A. M. Răduță♣**, D. Manica, L. Dan, L. Ion, Ș. Antohe and **V. A. Antohe♣**, *"Effect of the applied power on the structural, morphological, optical and electrical properties of RF-sputtered ZnSe thin films"*, E-MRS 2021 Spring Meeting, Thin film chalcogenide photovoltaic materials (Symp. A), May 31-June 4, 2021, Strasbourg, France **(Poster, Online)**.
  - **S. Iftimie*♣**, C. Locovei, A. G. Șovăială, O. D. Baban, **A. M. Răduță♣**, **A. M. Panaitescu♣**, A. Radu, **V. A. Antohe♣**, A. Dumitru, L. Ion and Ș. Antohe, *"A comparison between substrate and superstrate photovoltaic structures based on CdTe/CdS heterojunction"*, E-MRS 2021 Spring Meeting, Thin film chalcogenide photovoltaic materials (Symp. A), May 31-June 4, 2021, Strasbourg, France **(Poster, Online)**.
- **Activități de popularizare tehnico-științifică către publicul larg:**
  - Implicarea în cadrul evenimentului: *„Școala Altfel"* (Iunie 2021).
  - Implicarea în cadrul unei *Școli de Vară* pentru elevi (UB Summer University – UBSU) organizată de ASUB (15-16 Iulie 2021).
  - Actualizarea și popularizarea pe rețelele sociale a paginilor web aferente proiectului **NANODELL**, precum și realizarea raportului tehnico-științific al etapei 2 de execuție (Decembrie 2021).

2.3. Faza de execuție 3 (01/01 – 14/09, 2022)

2.3.1. Construcția interfeței electrod colector / strat absorbant

Conform planului de realizare al proiectului **NANODELL** (**Act. 2.6**, **Act. 2.7**, **Act. 3.1**, **Act. 3.2** și **Act. 3.3**), matricele de nanofire verticale de Cu au fost acoperite cu un strat absorbant de $CdTe$ depus prin 3 tehnici diferite: *(i)* evaporare termică în vid (TVE), *(ii)* pulverizare catodică în plasmă tip magnetron în regim de radio-frecvență (RF-MS), *(iii)* depunere electrochimică prin cronoamperometrie (ECD-CA). Scopul studiului a vizat caracterizarea interfeței electrod-de-spate nanostructurat/strat absorbant prin analiza celei mai potrivite metode de depunere a stratului absorbant, dar și prin optimizarea parametrilor de depunere aferenți electrodepunerii de $CdTe$. Alegerea $CdTe$ ca strat absorbant s-a datorat în principal numărului vast de studii experimentale desfășurate pe plan internațional, dar și în cadrul grupului MDEO cu acest tip de material, datorită proprietăților semiconductoare excepționale, dar și condițiilor deja optimizate de depunere a acestuia prin tehnicile TVE și RF-MS (vezi **raportul tehnico-științific al etapei 3**).

Procesul de depunere electrochimică (ECD-CA) a $CdTe$ se bazează pe tehnica cronoamperometriei aplicată într-o soluție electrolitică diluată în Te: $0.5\ M\ 3CdSO_4.8H_2O$, $0.5\ mM$ TeO_2 și $25\ mM\ H_2SO_4$ (de 95% concentrație). Electrolitul a fost obținut în 3 etape: *(i)* o soluție stoc pe bază de *Te* a fost preparată prin dizolvarea pudrei de TeO_2 în concentratul de H_2SO_4 prin amestecare viguroasă, apoi *(ii)* o soluție stoc apoasă pe bază de Cd a fost pregătită, iar la final *(iii)* baia electrolitică a constat în amestecul omogen al celor două soluții stoc. De menționat că raportul speciilor de Te și Cd este de $1:10^3$ în soluția electrolitică și trebuie subliniat că raportul de concentrații între cele două specii joacă un rol crucial în compoziția elementală a filmului de $CdTe$, întrucât un electrolit bogat în Te poate favoriza apariția fazelor cristaline separate de Cd și Te.

2.3.2. Caracterizarea interfețelor NBEs/strat absorbant

Investigația morfologică a probelor de nanofire de Cu peste care s-a depus stratul absorbant de $CdTe$ prin cele 3 metode s-a realizat utilizând un echipament de microscopie electronică de baleiaj TESCAN VEGA II. Figura 9 reprezintă imagini SEM luate de deasupra, înclinate ori în secțiune ale nanofirelor de Cu pe substratul de Si îmbrăcat cu un film subțire de Au precum și ale filmelor subțiri de $CdTe$ depuse prin TVE, RF-MS și ECD-CA deasupra matricelor de nanofire de Cu.

Conform figurii 9b, filmul evaporat de $CdTe$ are un aspect omogen cu o natură columnară datorită condițiilor de depunere din timpul procesului de evaporare, ce favorizează creșterea de-a lungul planului cristalin (111) al structurii de tip *„blendă de zinc”* a $CdTe$, aspect confirmat și prin analiza structurală de difracție de raze X (XRD). Tehnica evaporării are asociată o rată de depunere mare ($\sim 700\ nm/min$) precum și un caracter anizotropic, iar filmul de $CdTe$ de aproximativ $2.1\ \mu m$ grosime format în aproape $3\ min$ (conform analizei SEM) nu reușește să penetreze electrodul-de-spate nanostructurat bazat pe nanofire de Cu. Se poate concluziona că metoda de depunere prin evaporare nu este potrivită pentru a umple spațiile dintre nanofirele metalice și a crea un contact ohmic în vederea integrării într-un dispozitiv. În contrast, figura 9c ilustrează filmul absorbant de $CdTe$ depus prin intermediul pulverizării catodice în plasmă peste matricea de nanofire de Cu. Tehnica RF-MS arată mici îmbunătățiri în ceea ce privește gradul de umplere al spațiilor dintre nanofire, având o rată de depunere asociată mai mică ($\sim 70\ nm/min$), obținându-se o grosime de

$\sim 5.5\ \mu m$ în aproximativ $90\ min$. Însă nici această metodă nu este suficient de bună, dacă judecăm și din perspectiva aplicațiilor vizate de această interfață – structură fotovoltaică configurație substrat bazată pe heterojoncțiune de semiconductori A^{II}-B^{VI}. Credem totuși, că ambele procedee de depunere (TVE și RF-MS) pot conduce la rezultate mai bune poate printr-o optimizare suplimentară a condițiilor de depunere a $CdTe$, dar și printr-un control mai riguros al factorului-de-aspect al nanofirelor de Cu ori prin reducerea densității lor. Tehnica sintezei electrochimice a filmului absorbant de $CdTe$ prin intermediul cronoamperometriei (Fig. 9d) evidențiază rezultate promițătoare, judecând după nivelul ridicat de penetrare al matricei dense de nanofire de Cu în comparație cu celelalte metode. Se poate pune pe seama naturii procesului de electrodepunere de creștere tip *„jos-în-sus”* (*„bottom-up”*). Grosimea filmului absorbant este evaluată la $\sim 250\ nm$, procesul electrochimic având o rată de depunere asociată de ($\sim 7\ nm/min$) după optimizarea condițiilor de creștere. Datorită acestor factori, este evident că procedeul electrodepunerii reprezintă alegerea optimă în vederea atingerii obiectivului de consolidare a interfeței dintre electrodul colector nanostructurat (bazat pe nanofire de Cu) și stratul absorbant într-o configurație tip substrat a unui dispozitiv tip fotovoltaic.

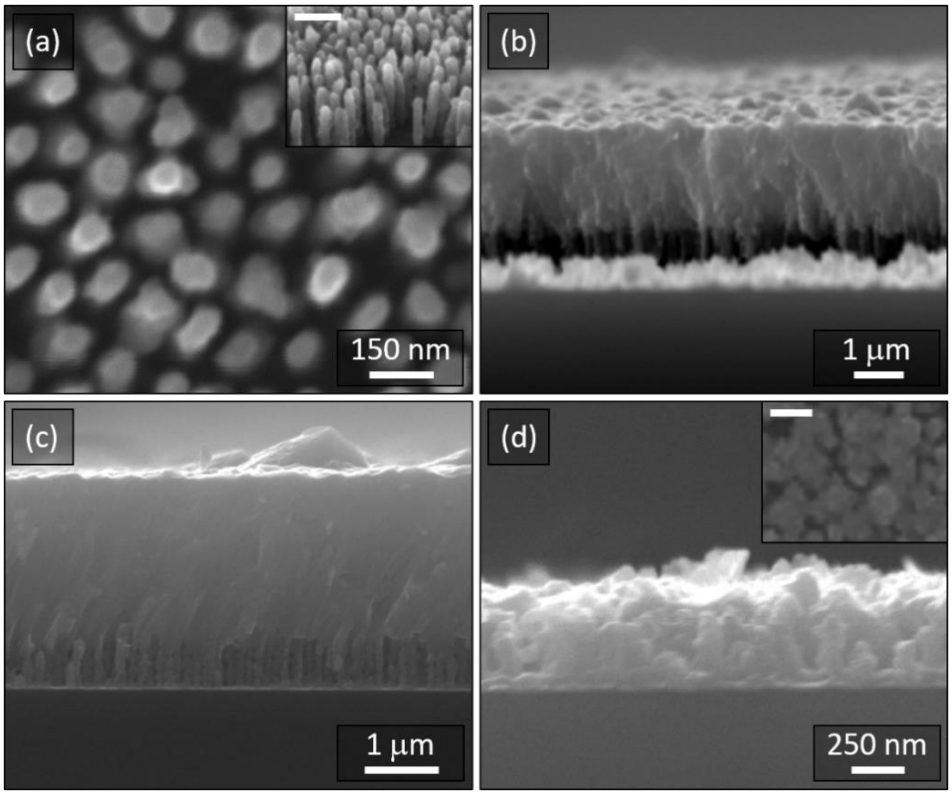


Figura 9. (a) Imagine SEM în vedere de deasupra a matricei dense de nanofire verticale de Cu susținute pe substratul de Si acoperit cu Au. Insetul ilustrează o reprezentare înclinată a matricii de nanofire de *Cu* verticale. Toate observațiile și evaluările parametrilor geometrici au fost făcute după dizolvarea completă a șablonului nanoporos susținut de AAO. (b-d) Imagini SEM în secțiune ale filmelor de $CdTe$ depuse deasupra matricii de nanofire de Cu prin evaporare termică în vid (b), pulverizare catodică în plasmă tip magnetron în regim de radio-frecvență (c) și prin depunere electrochimică-cronoamperometrie (d). De asemenea, insertul de la (d) reprezintă vederea de deasupra corespondentă a matricei de nanofire de Cu încastrate în stratul absorbant de $CdTe$.

Abilitatea de penetrare a matricei de nanofire metalice de Cu de către stratul absorbant $CdTe$ este influențată atât de densitatea și de media factorului-de-aspect a nanofirelor, cât și de proprietățile morfo-structurale ale filmelor de $CdTe$ depuse prin fiecare dintre cele 3 metode (TVE, RF-MS, ECD-CA), conducând la caracteristici topografice diferite, în funcție de procedeul de depunere al stratului absorbant. Analiza morfologică a stratului de $CdTe$, în fiecare dintre cele 3 situații, din punct de vedere al rugozității suprafeței filmului ori al topografiei a fost făcută suplimentar și prin intermediul microscopiei de forță atomică (AFM) pe o probă de control (fabricată în aceleași condiții în care a fost depus stratul absorbant). Probele mai-sus menționate au fost expuse unor caracterizări avansate, atât structurale (XRD) cât și optice (transmisie și absorbție), pentru a evalua parametrii structurali (dimensiunea cristalitelor sau micro-stresul) dar și nivelele benzilor interzise. Rezultatele obținute sunt date în Tabelul 5 și merită evidențiat că valorile obținute sunt în bun acord cu valorile teoretice usual raportate. Mai multe detalii se regăsesc în **raportul tehnico-științific al etapei 3**.

Tabel 5. Parametrii morfo-structurali ai filmelor de CdTe depuse prin TVE, RF-MS și ECD-CA, ce arată variația benzii interzise (E_g) a filmelor obținute cu dimensiunea cristalitelor ($D_{ef}^{(111)}$) și grosimea acestora (h).

Metoda de depunere Proba de control	$h\ (nm)$	$D_{ef}^{(111)}\ (nm)$	E_g (eV)
TVE $CdTe$/sticlă	~ 1.0	81	1.43
MS $CdTe$/sticlă	~ 1.3	64	1.44
ECD $CdTe/Au/Ti/Si$	~ 0.5	21	1.48

Există de asemenea o tendință de creștere a energiei benzii interzise pornind de la $1.43\ eV$ pentru filmul subțire de $CdTe$ depus prin TVE și ajungând la $1.48\ eV$ pentru $CdTe$ sintetizat electrochimic. Această tendință este asociată cu rata descrescătoare a dimensiunii cristalitelor (vezi Tabelul 5) începând de la $81\ nm$ pentru $CdTe$ evaporat și ajungând la $21\ nm$ pentru $CdTe$ electrodepus. Comportamentul acesta se explică prin intermediul efectelor de confinare cuantică. Pe măsura ce dimensiunea cristalitelor materialului scade se produc discretizări ale nivelelor energetice, care la rândul lor provoacă modificări ale densității de stări din structura de benzii energetice. Consecința este în creșterea diferențelor energetice între benzile energetice, fapt care conduce la creșterea energiei benzii interzise. Valoarea asociată tehnicii de electrodepunere este și cea mai mare și se apropie de valoarea ideală pentru $CdTe$ bulk ($1.51\ eV$), ceea ce confirmă că acest procedeu poate fi o metodă potrivită, cu costuri mici, de a produce filme de $CdTe$ de calitate înaltă, având abilitatea de a acoperi uniform și penetra nanofirele de Cu ale electrodului-de-spate. Prin urmare, folosind un protocol optimizat se pot obține interfețe robuste de electrod de spate nanostructurați/strat absorbant ideal a fi integrate în structuri fotovoltaice în configurație tip substrat, pe bază de heterojoncțiuni cu semiconductori $A^{II} - B^{VI}$.

2.3.3. Construcția și caracterizarea structurii tip „sandwich” $Ag:Cu/ZnTe/Al$

Pentru a putea îndeplini **Act. 3.1, Act. 3.2,** și **Act. 3.3**, a fost nevoie de testarea și optimizarea stratului subțire de $ZnTe$ integrat în structuri simple tip *„sandwich”*. Din acest motiv, s-au preparat structuri $Ag:Cu/ZnTe/Al$ și au fost caracterizate morfo-structural, optic și electric.

Filmele subțiri de $ZnTe$ au fost depuse prin RF-MS pe substraturi de sticlă optică, pe care s-a evaporat în prealabil strat subțire de argint – cupru ($Ag:Cu$ 75: 25) având rol de electrod de spate convențional. În etapa următoare, peste aceste probe s-au depus contacte superioare de aluminiu (Al), obținându-se structura sandwich $Ag:Cu/ZnTe/Al$, utilizată în faza de caracterizare electrică a filmului subțire semiconductor de $ZnTe$. Ambele contacte electrice au fost depuse prin evaporare termică în vid (TVE) la o presiune de lucru de $8\times10^{-5}\ torr$, timp de $1\ min$, fiind supuse după depunere unui tratament termic la $100°C$ pentru $10\ min$. Procesul de depunere al $ZnTe$ s-a desfășurat la $3.56\ MHz$ (frecvența generatorului RF), cu o putere de lucru RF de $50\ W$ și o presiune a gazului de argon (Ar) de $2.5\times10^{-3}\ mbar$. Alți parametri importanți ai depunerii sunt temperatura substratului, menținută la $220°C$, timpul de pulverizare setat la $75\ min$ și distanța țintă – substrat de $9\ cm$. Suprafața efectivă obținută în urma suprapunerii electrozilor metalici este de $0.15\ cm^2$, fiind mai mică decât suprafața filmului de $ZnTe$ pentru a fi evitate efectele de margine.

2.3.3.1. Caracterizări morfo-structurale și optice

Investigațiile SEM în secțiune au fost utilizate pentru a studia interfețele $Ag:Cu/ZnTe$ și $ZnTe/Al$. Valorile grosimilor estimate pentru filmele subțiri sunt următoarele: pentru $ZnTe$ $\sim540\ nm$, în timp ce pentru $Ag:Cu$ și Al evaluările sunt $\sim450\ nm$ respectiv $\sim590\ nm$. Partea de caracterizare structurală a fost realizată cu ajutorul difractometrului Bruker D8 Discover, ce a folosit radiație CuKα cu o lungime de undă $\lambda_{K_\alpha}=0.154\ nm.$, indicând o tendință slabă atât a texturării cristalografice, cât și a orientării preferențiale a filmului de $ZnTe$. Spectrul de transmisie al filmelor de $ZnTe$ pulverizate pe substrat de sticlă optică simultan cu probele ce conțin contacte de spate ($Ag:Cu$) respectiv contacte superioare (*Al*) a fost trasat pentru a putea fi estimată grosimea straturilor de $ZnTe$. Metoda celor “două – anvelope” detaliată și anterior**,** a fost utilizată și a permis determinarea grosimii filmului de $ZnTe$ ca dublul pantei reprezentării liniare, ce respectă ecuația $\frac{l}{2}=2d\left(\frac{n_{\mathrm{ZnTe}}}{\lambda}\right)-m_0$, unde n_{ZnTe} este indicele de refracție al $ZnTe$ și are valoarea 3.06 pentru domeniul spectral în care a fost făcută evaluarea. Toți ceilalți parametrii se regăsesc explicați anterior. S-a observat de asemenea transmitanța înaltă a filmului de $ZnTe$ în regiunea de infra – roșu (IR) și infra – roșu apropiat ale spectrului, având valori de peste 75%, sugerând faptul că acest film subțire poate fi integrat cu succes în fotodetectori de lungimi mici de undă. Grosimea filmului de $ZnTe$ a fost evaluată la $508.4\pm45.08\ nm$, valoare ce este în bun acord cu cea obținută prin măsurări directe SEM. Valoarea grosimii determinate optic a fost utilizată pentru a calcula energia benzii interzise a filmului subțire $ZnTe$ pulverizat, cu ajutorul caracteristicii de absorbție optică și a metodei de reprezentare Tauc, detaliate de asemenea anterior. Valoarea obținută a energiei benzii interzise de $2.13\ eV$ pentru filmul subțire de $ZnTe$ este în bun acord cu alte valori raportate în literatură ($2.19-2.72\ eV$), dar și cu valorile raportate pentru $ZnTe$ bulk la temperatura camerei ($2.26\ eV$). Mai multe detalii despre aceste caracterizări se regăsesc în **raportul tehnico-științific al etapei 3**.

2.3.3.2. Caracterizări electrice

În acord cu **Act. 3.3**, structura $Ag: Cu/ZnTe/Al$ fabricată prin TVE și respectiv RF-MS, a fost supusă caracterizării electrice. Studiul influenței temperaturii asupra caracteristicii de întuneric curent – tensiune ($I-V$) a fost realizat prin trasarea caracteristicilor la 6 temperaturi diferite: $303\ K$, $314\ K, 324\ K, 333\ K, 344\ K$ și $354\ K$. Figura 10 ilustrează comportamentul non – liniar cu o ușoară asimetrie a caracteristicilor ambipolare $I-V$ în întuneric. Prin trasarea reprezentării grafice în scară logaritmică a densității de curent în funcție de tensiunea electrică aplicată ($J-V$) pentru domeniul de polarizare directă (primul cadran al figurii 10) se pot obține informații detaliate legate de mecanismele de transport de sarcină predominante în structura $Ag: Cu/ZnTe/Al$.

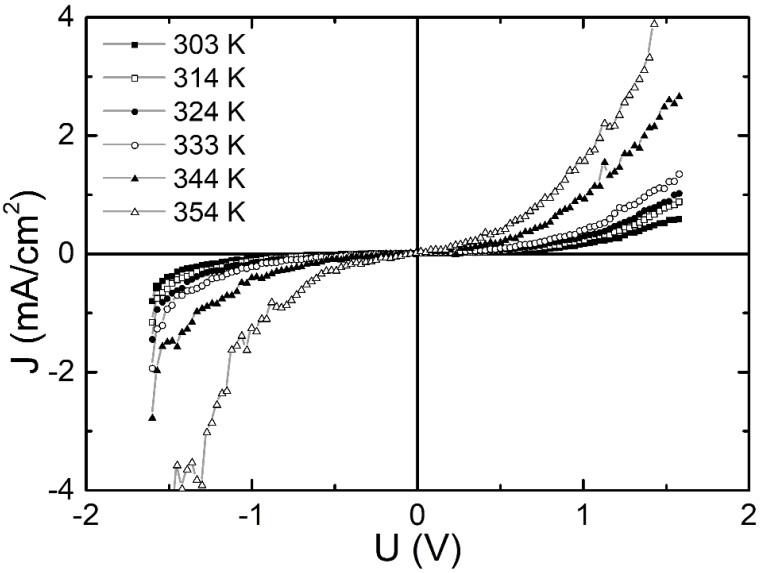


Figura 10. Caracteristicile ambipolare densitate de curent – tensiune ($J-V$) în întuneric înregistrate în intervalul de temperaturi cuprins între $303\ K$ și $354\ K$ pentru structura $Ag: Cu/ZnTe/Al$.

În figura 11a două regiuni distincte se pot identifica; prima regiune se află la nivele mici de injecție (tensiuni mici aplicate), iar pantele caracteristicilor $log\ J$ ca funcție de $log\ U$ sunt aproximativ unitare ($0.8 - 1.28$), corespunzând unui mecanism de conducție ohmic obișnuit. Cea de-a doua regiune identificată la nivele mari de injecție (tensiuni înalte) deasupra unei tensiuni de tranziție ($U_{\Omega-\mathrm{SCLC}}$) bine determinată, pantele caracteristicilor variază între 2.12 (pentru caracteristica $J-V$ trasată la $354\ K$) și 2.95 (pentru caracteristica $J-V$ trasată la $303\ K$) evidențiind o tendință de scădere a valorilor odată cu creșterea temperaturii la care sunt trasate caracteristicile $J-V$. Așadar, sub valoarea de tranziție $U_{\Omega-\mathrm{SCLC}}$ transportul prin structura $Ag: Cu/ZnTe/Al$ este bazat pe mecanismul de conducție ohmic, iar pentru valori mai mari decât tensiunea de tranziție mecanismul de transport este bazat pe curenți limitați de sarcină spațială (SCLC) în prezența unei distribuții de capturi exponențiale în banda interzisă a stratului de $ZnTe$.

Pentru tensiuni joase aplicate, mecanismul de conducție este pus pe seama purtătorilor de sarcină de echilibru, iar caracteristica $J-V$ este liniară respectând legea lui Ohm:

$$J_\Omega = p_0 q\mu \frac{U}{d} = q\mu N_V \frac{U}{d} e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \qquad (2)$$

unde q este sarcina elementară, p_0 reprezintă concentrația de purtători de sarcină liberi activați termic la echilibru, U este tensiunea aplicată, d reprezintă grosimea filmului de $ZnTe$, N_V este densitatea efectivă de stări din banda de valență (BV), μ reprezintă mobilitatea golurilor, $E_F - E_V$ separația între nivelul Fermi de echilibru și BV, iar T este temperatura absolută. Pentru o valoare specifică a $U_{\Omega-\mathrm{SCLC}}$ are loc tranziția de la legea lui Ohm către regimul SCLC în prezența distribuției exponențiale de nivele de captură. Domeniul de tranziție este vizibil în figura 11a și evidențiază deplasarea valorilor $U_{\Omega-\mathrm{SCLC}}$ pentru fiecare caracteristică $J-V$ către valori mai joase odată cu creșterea temperaturii. Astfel, domeniul de tranziție descrește de la $U_{\Omega-\mathrm{SCLC}} = 0.82\ eV$ (corespunzător caracteristicii $J-V$ trasate la $303\ K$) până la $U_{\Omega-\mathrm{SCLC}} = 0.73\ eV$ (pentru caracteristica $J-V$ trasată la $354\ K$). Din panta fitului linear $\ln\ (J_\Omega/0.26\ V)$ versus $10^3/T$ (figura 11b) am determinat separația $E_F - E_V = 0.5\ eV$, iar intersecția cu axa abscisei reprezintă produsul $\mu N_v = 5.89 \times 10^{14}\ cm^{-1}V^{-1}s^{-1}$. Parametrul de transport, mobilitatea golurilor (μ) a fost evaluat la $5.05 \times 10^{-5}\ cm^2/Vs$ folosind $N_v = 1{,}166 \times 10^{19}\ cm^{-3}$.

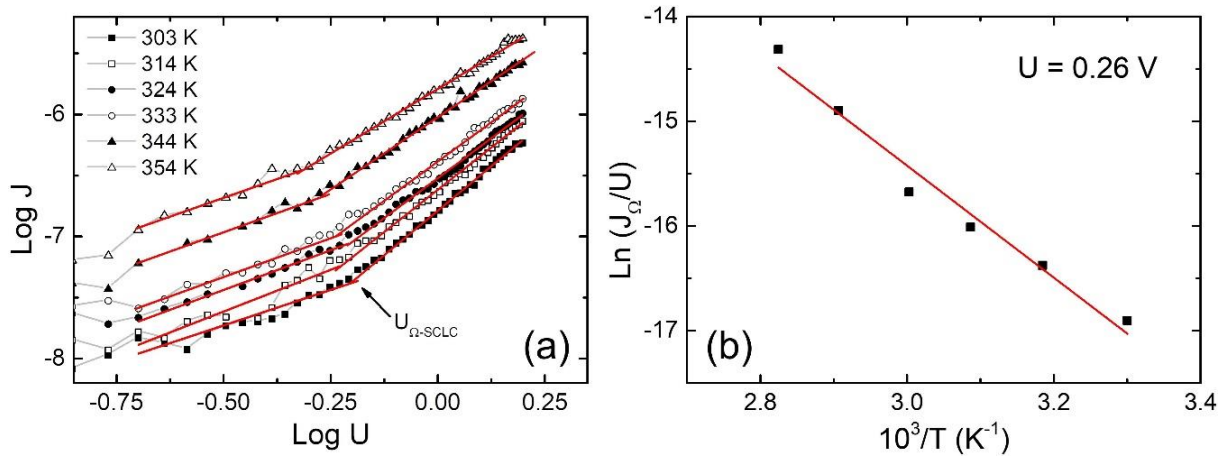


Figura 11. (a) Reprezentarea în scară logaritmică $log\ J$ versus $log\ U$ pentru structura *Ag:Cu/ZnTe/Al* la polarizare directă pune în evidență două regiuni liniare corespunzătoare a două mecanisme de conducție diferite prin structura tip sandwich. (b) Dependența liniară a $ln\ (J_\Omega/U)$ de inversul temperaturii ($10^3/T$) pentru $U = 0.26\ V$.

În regiunea nivelelor mari de injecție, transportul prin structura este pe baza SCLC în prezența distribuției exponențiale de nivele de captură descris de:

$$\rho(E) = \frac{N_t}{k_B T_C} e^{-\frac{E}{k_B T_C}} \tag{3}$$

unde E reprezintă adâncimea nivelului de captură, N_t este numărul de nivele de capture effective pe volum, iar T_C reprezintă temperatura caracteristică. Ecuația anterioară pune în evidență modul în care viteza densității de capcane per unitate energetică scade odată cu creșterea temperaturii. În acest domeniu, densitatea de curent respectă următoarea relație:

$$J_{\mathrm{SCLC}\ exp} = q\mu N_v \frac{\varepsilon^\gamma}{(qN_t)^\gamma} \frac{U^{\gamma+1}}{d^{2\gamma+1}} \tag{4}$$

unde ε este constanta dielectrică a $ZnTe$, iar $\gamma = T_C/T$ reprezintă raportul dintre temperatura caracteristică și temperatura ambientală. În figura 11a pantele reprezentărilor liniare experimentale

descresc odată cu temperatura, având valori mai mari de 2 ($T_c \geq T$). Reprezentările caracteristicilor $J-V$ trasate la $314\ K$ și $324\ K$ au un punct de intersecție al cărui coordonate sunt date de:

$$U_m = \frac{N_t\, q\, d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r\ ZnTe}};\ J_m = q\mu N_v \frac{U_m}{d} \tag{5}$$

Valorile experimentale obținute pentru punctul de intersecție sunt $U_m = 2.91\ V$ și $J_m = 4.96\ \mu A/cm^2$ și au fost utilizate pentru a determina câțiva parametrii de captură. În regiunea SCLC curbele experimentale au pante diferite, ce descresc de la 2.96 până la 2.12 odată cu creșterea temperaturii de la $303\ K$ la $354\ K$. Prin urmare, raportul γ scade de la 1.96 la 1.12. Folosind valorile lui γ pentru fiecare dintre cele 6 temperaturi, am evaluat temperatura caracteristică medie la $T_c \cong 515\ K$. Utilizând coordonatele teoretice ale punctului de intersecție densitatea totală de capturi N_t a fost estimată la $4.92 \times 10^{15}\ cm^{-3}$.

La polarizarea inversă (cadranul al treilea din figura 10) a structurii Ag:Cu/ZnTe/Al mecanismul dominant de conducție este efectul Schottky peste potențialul de barieră. Densitatea de curent prin structură respectă următoarea lege:

$$J_S = A^* T^2 e^{\frac{-\emptyset}{k_B T}} e^{\frac{\beta_S \sqrt{U}}{k_B T \sqrt{w}}} = J_{s0}\, e^{\frac{\beta_S \sqrt{U}}{k_B T \sqrt{w}}} \tag{6}$$

unde A^* este constanta Richardson pentru semiconductori $A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$, β_S este coeficientul Schottky, iar w reprezintă regiunea de sărăcire și Φ este înălțimea barierei Schottky. Figura 12a ilustrează reprezentarea liniară a $\ln J_S = f\left(U^{1/2}\right)$ pentru toate cele 6 temperaturi. Pantele fiecărui fit au permis evaluarea stratului de sărăcire w după calcularea coeficientului Schottky. Tendința de scădere a grosimii stratului de sărăcire de la interfața $Al/ZnTe$ odată cu creșterea temperaturii a fost confirmată și de caracteristicile experimentale, un comportament preconizat luând în considerare relația teoretică pe care o respectă stratul de sărăcire:

$$w = \frac{\beta_S^2}{(k_B T * \text{slope})^2} \tag{7}$$

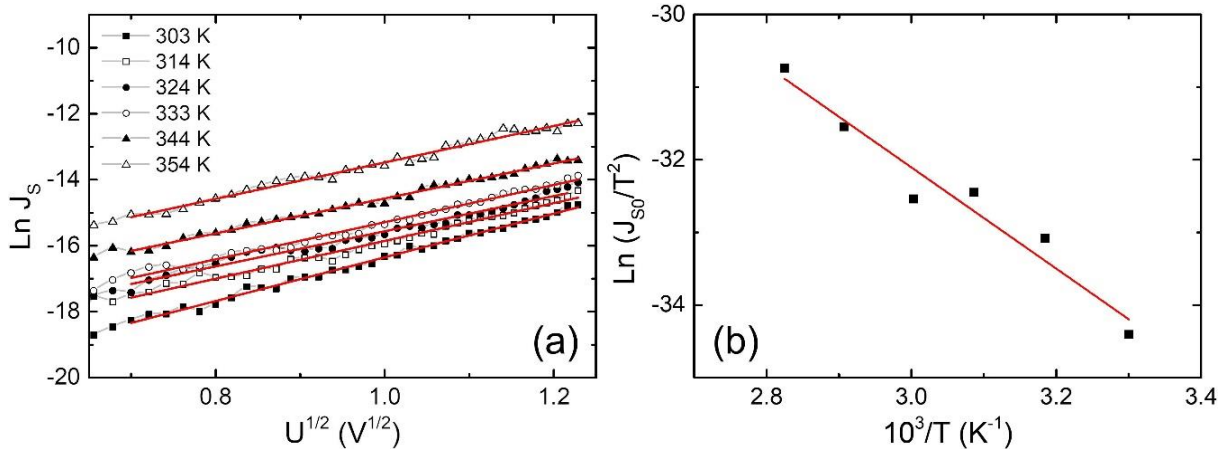


Figura 12. (a) Caracteristicile în scară logaritmică J_S versus $U^{1/2}$ la polarizare inversă trasate la temperaturi cuprinse între $303\ K$ și $354\ K$, au permis determinarea valorilor stratului de sărăcire w pentru fiecare dintre cele 6 temperaturi. (b) Dependența liniară a $ln\ (J_{S0}/T^2)$ de inversul temperaturii $(10^3/T)$ pentru structura tip sandwich $Ag: Cu/ZnTe/Al$ la polarizare inversă.

Figura 12b evidențiază caracteristica liniară $\ln\left(\frac{J_{S0}}{T^2}\right)$ ca funcție de $\left(\frac{10^3}{T}\right)$ ce a permis evaluarea barierei Schottky de la interfața $Al/ZnTe$ drept $\Phi = 0.6\ eV$ (J_{S0} reprezintă intersecția reprezentării cu axa abscisei ale dependențelor din figura 16a).

Ținând cont de valorile energetice E_g, $E_F - E_V$, Φ obținute din analiza atât la polarizare directă, cât și la polarizare inversă a structurii, precum și de caracteristicile $J - V$ trasate la diferite temperaturi, și folosind valorile pentru lucrurile de extracție ale electrozilor metalici $Ag{:}Cu$ și Al utilizați drept contact-de-spate, respectiv contact superior, propunem următoarea diagramă de benzi energetice pentru structura $Ag{:}Cu/ZnTe/Al$ din figura 13, ce are ca scop și facilitarea înțelegerii mecanismelor de conducție în configurațiile de polarizare directă și inversă.

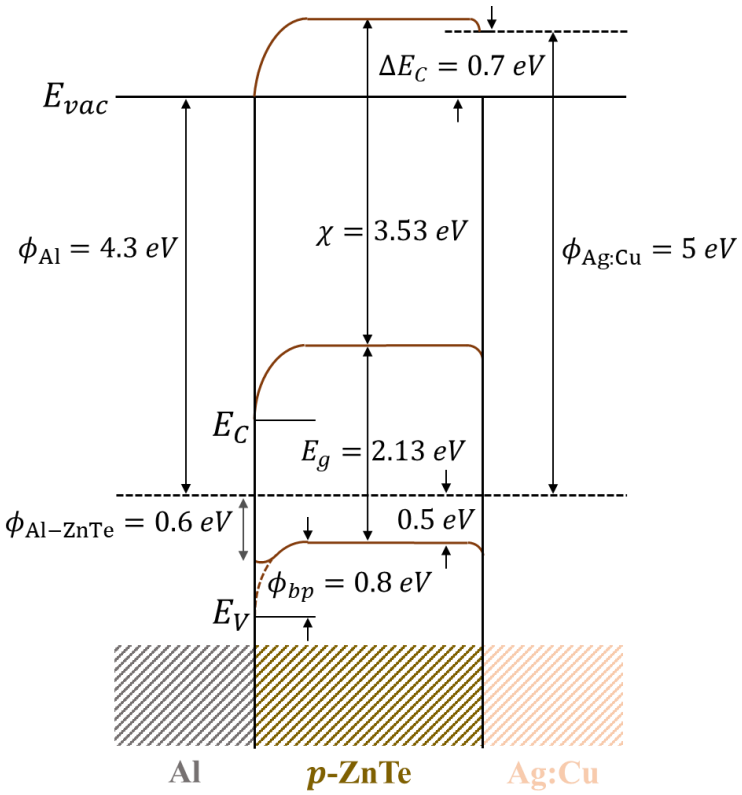


Figura 13. Diagrama de benzi energetice construită pentru structura tip „sandwich” $Ag{:}Cu/ZnTe/Al$.

La polarizare directă (“+” pe electrodul-de-spate $Ag{:}Cu$ și “−” pe Al electrodul-superior), la nivele mici de injecție (tensiuni mici aplicate), mecanismul de conducție dominant este cel ohmic până la tensiunea de tranziție $U_{\Omega-\mathrm{SCLC}}$, și este asigurat de goluri, purtătorii de sarcină de echilibru. La nivele înalte de injecție (tensiuni mari aplicate) peste valoarea $U_{\Omega-\mathrm{SCLC}}$, caracteristicile $J - V$ devin neliniare pus pe seama transportului dominant al golurilor injectate din contactul de $Ag{:}Cu$ în volumul filmului subțire de $ZnTe$, cu mică barieră la interfața $Ag{:}Cu/ZnTe$. Așadar, această interfață se comporta ca un contact ohmic. Datorită mobilității mici a golurilor și rezistivității mari a filmelor subțiri de $ZnTe$, precum și densității mari de defecte din banda interzisă a filmului, golurile nu tranzitează instantaneu întreaga grosime a filmului de $ZnTe$, astfel conducția este limitată de sarcina spațială prezentă pentru un timp relativ lung în volumul semiconductorului. Caracteristicile

$J-V$ pentru regiunea SCLC se schimbă drastic în funcție de distribuția de defecte din banda interzisă a semiconductorului, în acest caz s-a observat o distribuție exponențială de capcane ce îi determină temperatura caracteristică $T_c \cong 515\,K$, și o concentrație totală de capturi de $9.2 \times 10^{14}\ cm^{-3}$.

La polarizare inversă ("−" pe electrodul-de-spate $Ag:Cu$ și "+" pe Al electrodul-superior), un curent foarte mic traversează structura asociat cu golurile ce sur-pasează bariera prezentă la interfața $Al/ZnTe$ prin emisie termionică, barieră evaluată la $\sim 0.6-0.8\ eV$, considerabil mai înaltă decât cea de la interfața $Ag:Cu/ZnTe$. Prin reprezentarea grafică a datelor experimentale rezultate în urma măsurării caracteristicilor $J-V$ la polarizare inversă, s-a observat conform mecanismului Schottky scăderea grosimii stratului de sărăcire odată cu creșterea temperaturii, iar valoarea barierei Schottky de $0.6\ eV$ obținută experimental este în bun acord cu valoarea estimată pe baza cantităților energetice din diagramă, luând în considerare prezența stărilor de suprafață prezente inerent la interfața $Al/ZnTe$, acestea din urmă ducând la scăderea barierei comparativ cu valoarea teoretică, aici $\chi + E_g - \Phi_{\mathrm{Al}}$.

Concluzionând, în urma amplei analize optice și electrice putem afirma că filmul de $ZnTe$ preparat are bune proprietăți optice și electrice, și poate fi un candidat ideal pentru aplicații în optoelectronică precum chiar dispozitive de foto-detecție performante la lungimi de undă mici.

2.3.4. Caracterizarea dispozitivului ITO/ZnO/ZnSe/ZnTe/Ag:Au:In

În acord cu **Act. 3.3**, structura dispozitiv tip superstrat ITO/$ZnO/ZnSe/ZnTe/Ag:Au:In$ a fost obținută în urma utilizării tehnicilor TVE (pentru filmul subțire de $Ag:Au:In$) respectiv RF-MS pentru celelalte filme. Contactul de $Ag:Au:In$ a fost evaporat la o temperatură a sursei de $900°C$, temperatura substratului fiind de $100\ °C$, presiunea de lucru $3 \times 10^{-5}\ torr$, iar timpul de evaporare este de $2\ min$. Sub stratul de $Ag:Au:In$ au fost pulverizate peste substratul de sticlă optică prin RF-MS în următoarea secvență filme subțire de ITO, ZnO, $ZnSe$ și $ZnTe$. Condițiile și parametrii de depunere sunt detaliați în raportul tehnico-științific al etapei 3.

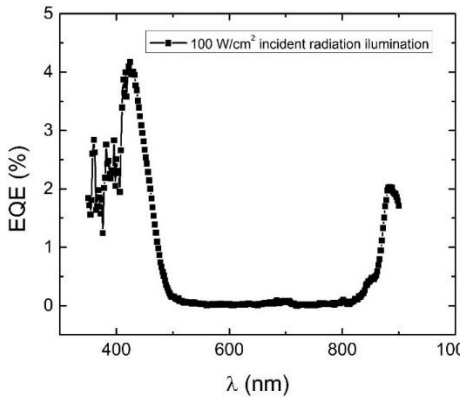


Figura 14. Spectrul de acțiune al structurii tip superstrat ITO/$ZnO/ZnSe/ZnTe/Ag:Au:In$ trasat la $100\ W/cm^2$. Intensitatea lungimii de undă incidente este puternic deplasată către lungimi de undă din UV.

Spectrul de acțiune al dispozitivului poate fi observat în figura 14. Trasat la $100\ W/cm^2$ intensitatea lungimii de undă incidente, este obținut prin iluminarea structurii ITO/$ZnO/ZnSe/ZnTe/Ag:Au:In$ în condiții de iluminare A.M 1.5. Procesul de foto-generare are loc la lungimi de

undă mici pentru $ZnSe$: $\lambda_{ZnSe} = 459\ nm$, iar pentru $ZnTe$ la $\lambda_{ZnTe} = 548\ nm$. Faptul că în spectrul de acțiune nu este prezent peak-ul la această lungime de undă pentru $ZnTe$, sugerează că această dependență este puternic translatată către domeniul lungimilor de undă din ultraviolet (UV). Se poate observa din Fig. 18 că spectrul de acțiune al acestei structuri este translatat către domeniul de lungimi de undă mici UV, iar bariera de la interfața $ZnSe/ZnTe$ este mutată la interfața $ZnO/ZnSe$ (maximul obținut la $\sim 450\ nm$ corespunde absorbției lungimii de undă pentru $ZnSe$).

Reprezentarea grafică a răspunsului electric în cazul structurii la polarizare directă și inversă cu tensiuni între $-2\ V$ și $2\ V$ la întuneric (dark) implică: *(i)* trasarea caracteristicii ambipolare $I = f(V)$ și fitarea acesteia cu ajutorul ecuației Schokley-Reed modificată (vezi Fig. 15a); *(ii)* trasarea caracteristicii $\ln I_{\text{dark}} = f(V)$ pe porțiunea polarizării directe ($0\ V - 2\ V$), vezi Fig. 15b; *(iii)* calculul rezistenței serie ($R_{\text{serie}} = 1.35\ k\Omega$) și șunt ($R_{\text{șunt}} = 11.24\ k\Omega$) aferente structurii prin trasarea caracteristicii rezistență a heterojoncțiunii *versus* inversul intensității curentului ce străbate structura, $R_0 = f\ (1/I_{\text{dark}})$, vezi Fig. 16; și *(iv)* evaluarea factorului de idealitate (n) al structurii.

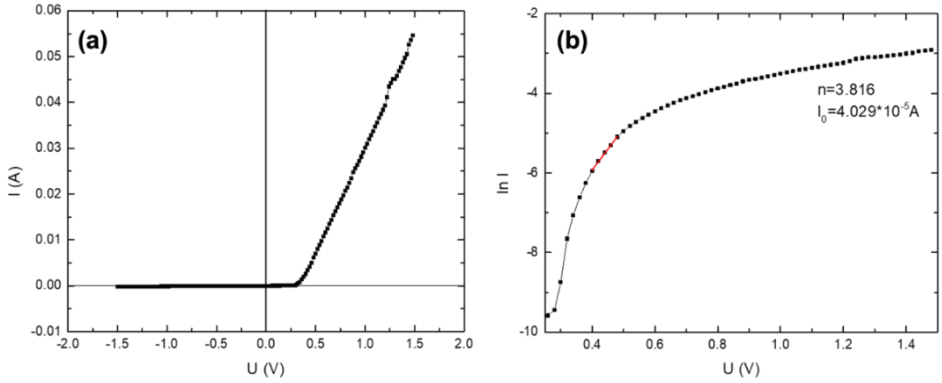


Figura 15. Reprezentarea caracteristicii ambipolare curent-tensiune la întuneric pentru polarizarea între $-2\ V$ și $2\ V$ a structurii ITO/$ZnO/ZnSe/ZnTe/Ag$: Au: In; (b) Reprezentarea în scară semilogaritmică a caracteristicii curent-tensiune la polarizare directă a dispozitivului.

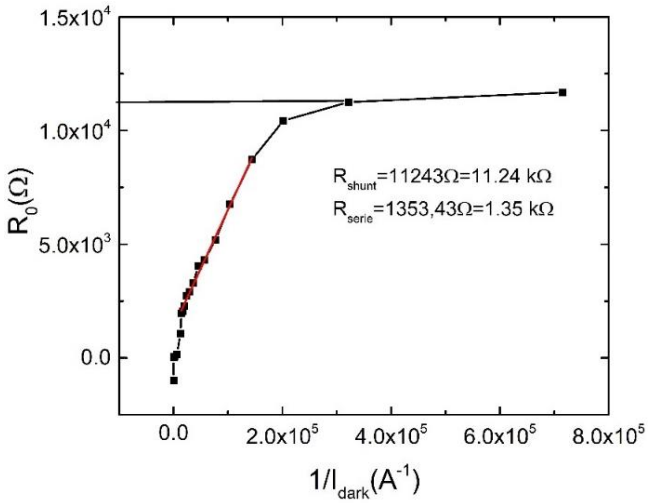


Figura 16. Dependența rezistenței heterojoncțiunii (R_0) de inversul intensității curentului ce străbate structura (*1/Idark*). Se remarcă prezența a două regiuni: regiunea de creștere liniară a dependenței, de unde se evaluează rezistența serie (R_{serie}), respectiv domeniul de platou, regiune specifică estimării rezistenței șunt ($R_{șunt}$)

Se observă în figura 15a existența unei regiuni liniare între $0.4\ V$ și $0.48\ V$, corespunzătoare nivelelor de injecție scăzute. Totodată, efectele rezistențelor serie și șunt asupra caracteristicii I_{dark} vs. U_{dark} sunt vizibile: la valori mari ale tensiunii este evidențiată curbarea către un platou a dependenței în scară semilogaritmică a curentului de întuneric de tensiunea de întuneric, datorată rezistenței serie a dispozitivului. La valori scăzute ale tensiunii la polarizare directă precum și la polarizare inversă, rezistența șunt acționează asupra caracteristicii prin aplatizarea acesteia tot către un platou. Evaluarea factorului de idealitate al diodei ($n = 3.82$), precum și a valorii curentului de saturație la polarizare inversă $I_0 = 40.3\ \mu A$, duc la rezultate puternic afectate de efectele rezistenței serie și șunt ale structurii, de aceea se impun corecții pentru eliminarea acestor influențe. Prin reprezentarea liniară a primei regiuni (vezi Fig. 16) se obține valoarea rezistenței serie, în timp ce domeniul de platou al caracteristicii oferă chiar valoarea rezistenței șunt (prin prelungirea domeniului de platou până la intersecția cu axa Oy corespunzătoare rezistenței heterojoncțiunii).

2.3.5. Acțiuni de diseminare și popularizare științifică

În această perioadă s-au desfășurat multiple acțiuni de diseminare și popularizare a rezultatelor (**Act. 3.4**), în care s-a menționat suportul financiar adus de proiectul **NANODELL** implementat la centrul MDEO al Facultății de Fizică a Universității din București, cu sprijinul direct al UEFISCDI:

- **Articole publicate în reviste cotate ISI (*Autor principal; ♣Membru în echipă):**
  - **A. M. Panaitescu*♣**, I. Antohe, C. Locovei, **S. Iftimie♣**, Ș. Antohe, L. Piraux, M. P. Suchea, **V. A. Antohe*♣**, *Effect of the Cadmium Telluride Deposition Method on the Covering Degree of Electrodes Based on Copper Nanowire Arrays,* Applied Sciences **12(15)**,7808 (August 2022), **IF 2.838**, doi: 10.3390/app12157808 (OPEN ACCESS).
- **Articole în curs de publicare în reviste cotate ISI (*Autor principal; ♣Membru în echipă)**
  - **A. M. Panaitescu*♣**, I. Antohe, **A. M. Răduță♣**, **S. Iftimie♣**, Ș. Antohe and **V. A. Antohe*♣**, *"Morpho-Structural, Optical and Electrical Properties of RF-Sputtered Zinc Telluride Thin Films for Electronic and Optoelectronic Applications"* (2022), **submitted - under review**.
  - A. I. Radu, **V. A. Antohe*♣**, **S. Iftimie*♣**, I. Antohe, M. Filipescu, A. Radu, D. Coman, M. L. Stîngescu, M. Dinescu and Ș. Antohe, *"Study of a new composite based on SnO_2 nanoparticles - P3HT:$PC_{71}BM$ co-polymer blend, used as potential absorber in bulk heterojunction photovoltaic cells"* (2022), **submitted - under review**.
- **Conferințe naționale și internaționale (*Autor principal; ♣Membru în echipă):**
  - **A. M. Panaitescu*♣** and **V. A. Antohe♣**, *"Fabrication and characterization of Cd-free AII - BVI heterojunctions for sensing applications"*, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14), Thin Films and Nanostructures for Modern Electronics (T1), September 8-15, 2022, Dubrovnik, Croatia **(Oral presentation, Online)**.
  - **V. A. Antohe*♣**, **A. M. Panaitescu♣** and I. Antohe, *"Effect of the Cadmium Telluride Deposition Method on the Covering Degree of Electrodes Based on Copper Nanowire Arrays"*, 20th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science (IBWAP 2022), Materials Physics, July 12-15, 2022, Constanta, Romania **(Invited lecture)**.
  - **A. M. Panaitescu*♣**, D. Giurgiu, **V. A. Antohe♣**, **S. Iftimie♣**, **A. M. Răduță♣**, A. Radu, L. Ion and Ș. Antohe, *"Study of A^{II}-B^{VI} zinc-based thin films for sensing applications"*, 2022 Annual Scientific Conference, Solid State Physics and Materials Science, Optics, Spectroscopy, Plasma and Lasers, June 24, 2022, Faculty of Physics, University of Bucharest, Bucharest-Măgurele, Romania **(Oral presentation)**.
  - A. I. Radu*, **V. A. Antohe♣**, **S. Iftimie♣**, A. Radu, M. Filipescu, L. Ion, M. Dinescu and Ș. Antohe, *"Organic Photovoltaic Structures Based on 1,10-Phenanthroline and 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)-21H,23H Porphine Non-Fullerene Thin Films Acceptors"*, International Conference on Laser, Plasma and Radiation Science and Technology (ICLPR-ST), New trends in thin films and nanomaterials synthesis and processing (Topic 4), June 07-10, 2022, Bucharest – Parliament Palace, Romania **(Poster)**.
  - **A. M. Panaitescu*♣**, I. Antohe, C. Locovei, **S. Iftimie♣**, Ș. Antohe, L. Piraux and **V. A. Antohe♣**, *"Study of Cadmium Telluride-Embedded Copper Nanowire Interfaces for Photovoltaic Applications"*, E-MRS 2022 Spring Meeting, Thin film chalcogenide photovoltaic materials (Symp. K), May 30 - June 03, 2022, Strasbourg, France **(Oral presentation, Online)**.
  - A. I. Radu*, **V. A. Antohe♣**, **S. Iftimie♣**, I. Antohe, M. Filipescu, A. Radu, D. Coman, M. L. Stîngescu, E. I. Bancu, M. Dinescu and Ș. Antohe, *"New composite based on SnO_2 nanoparticles-P3HT:$PC_{71}BM$ co-polymer blend, as absorber in bulk heterojunction photovoltaic cells"*, E-MRS 2022 Spring Meeting, Advanced characterization of organic and hybrid materials (Symp. U), May 30 - June 03, 2022, Strasbourg, France **(Oral presentation, Online)**.
  - **S. Iftimie*♣**, **A. M. Răduță♣**, **A. M. Panaitescu♣**, I. Radulian, C. Locovei, **V. A. Antohe♣**, A. Radu, L. Ion and Ș. Antohe, *"On the photovoltaic performances of CdTe/CdS heterojunction based devices – the effect of the transparent electrode"*, E-MRS 2022 Spring Meeting, Thin film chalcogenide photovoltaic materials (Symp. K), May 30 - June 03, 2022, Strasbourg, France **(Poster, Online)**.
- **Activități de popularizare tehnico-științifică către publicul larg:**
  - Implicarea în cadrul unei Școli de Vară pentru elevi (UB Summer University – UBSU) organizată de ASUB (18-31 Iulie 2022).
  - Actualizarea și popularizarea pe rețelele sociale a paginilor web aferente proiectului **NANODELL**, realizarea raportului tehnico-științific al etapei 3 de execuție, precum și realizarea prezentului raport tehnico-științific final (Septembrie 2022).

3. Concluzii și Perspective. Impactul Estimat al Rezultatelor Obținute

Unul din obiectivele esențiale în proiectul NANODELL a fost de a realiza într-o manieră simplă și cu preț de cost redus electrozi metalici nanostructurați bazați pe matrici dense de nanofire dispuse vertical în raport cu suprafața electrodului. Fabricarea unor astfel de suprafețe nanostructurate într-o manieră cât mai controlată, oferă premize excepționale pentru dezvoltarea nu numai a unor celule solare mai performante, dar și a altor dispozitive electronice și optoelectronice a căror performanțe și funcționalitate depind în mod direct de calitatea și arhitectura suprafețelor lor active.

Pe baza informațiilor din prezentul raport se poate observa că obiectivele specifice propuse au fost îndeplinite cu succes. Cercetările fundamentale efectuate au demonstrat fezabilitatea de a produce *(i)* interfețe electrod colector bazat pe nanofire / strat absorbant cât mai performante, dar și *(ii)* structuri de celule solară de tip *„substrat”* bazate exclusiv pe materiale prietenoase cu mediul înconjurător (compuși pe bază de Zn, ce nu folosesc Cd). Cu toate acestea, se poate observa că aceste heterojoncțiuni bazate pe Zn (de ex. $ZnTe/ZnSe$) au un puternic răspuns spectral deplasat spre UV. În consecință, se poate concluziona că aceste dispozitive optoelectronice pot acționa eficient ca fotodiode sau detectori de UV. Acțiunile de diseminare către comunitățile științifice și către publicul larg au fost și ele desfășurate conform planului **(toți indicatorii menționați inițial în cererea de finanțare fiind depășiți)**, constând în:

- 6 articole științifice publicate în reviste cotate ISI, din care 4 în reviste cu factor de impact mai mare de 5,5;
- 2 articole sunt trimise în prezent spre publicare (fiind în proces de evaluare) în reviste cotate ISI;
- 18 participări la conferințe naționale și internaționale (o lecție invitată, 12 prezentări orale și 5 postere);
- 6 implicări în acțiuni de popularizare științifică către publicul larg;
- Dezvoltarea și actualizarea periodică a paginii web dedicate: http://ava.myasustor.com/nanodell.

Desigur, că la momentul redactării acestui raport, există și alte studii în desfășurare legate de tematica acestui proiect, iar rezultatele obținute vor recunoaște sprijinul direct al UEFISCDI prin contractul TE 115/2020, cu potențial de a fi valorificate și la elaborarea unor proiecte de cercetare depuse în cadrul unor competiții naționale ulterioare. **Impactul rezultatelor obținute** în urma derulării proiectului NANODELL la centrul MDEO al Facultății de Fizică a Universității din București, comportă mai multe aspecte, după cum urmează:

- Platforma de sinteză electrochimică asistată de șabloane nanoporoase de oxid de aluminiu anodic (AAO) suportat, utilizată la producerea matricelor de nanofire aliniate-vertical pe substrat, a fost dezvoltată în premieră la centrul MDEO. Suprafețele nanostructurate produse cu acest sistem sunt utile nu numai în cazul celulelor solare, dar și la alte dispozitive, cum ar fi: senzori și biosenzori, micro-baterii de tip Li-ion și micro-supercapacitori, sau dispozitive magnetice spintronice și de înregistrare/stocare a informației. Așadar, dezvoltarea acestei platforme experimentale de creștere controlată a nanostructurilor cu simetrie axială (nanofire sau nanotuburi) va extinde orizonturile de cercetare din cadrul centrului MDEO, permițând abordarea unor teme noi de cercetare cu un spectru aplicativ larg, contribuind în cele din urmă la îmbunătățirea calității vieții de zi cu zi.
- Din bugetul proiectului NANODELL s-au achiziționat echipamente și instrumentar de laborator după cum urmează: *(i)* un Potențiostat/Galvanostat (Stanford Research Systems, SRS EC301) cu accesoriile aferente și modul E-QCM; *(ii)* un set de electrozi de electrochimie, inclusiv stativele de electrozi aferente; *(iii)* două agitatoare magnetice; *(iv)* un echipament de produs apă deionizată ultra-pură (Merck, Direct-3Q UV) cu accesoriile aferente; *(v)* o baie de ultra-sonare (Elmasonic P60 H, dual-frequency unit, 37 kHz and 80 kHz); *(vi)* două interfețe GPIB necesare controlului asistat de calculator; dar și *(vii)* o pompă de apă necesară re-punerii în funcțiune a difractometrului de raze X (XRD). Toate aceste achiziții sunt extrem de benefice, întrucât au îmbunătățit substanțial infrastructura de cercetare a centrului MDEO, având un impact important în derularea unor proiecte de cercetare ulterioare.

- NANODELL a fost un proiect inovativ cu un puternic caracter inter-disciplinar, a cărui implementare a necesitat cunoștințe avansate de fizică, optică, electrochimie, știința materialelor, inginerie aplicată, precum și nanotehnologie. Așadar, derularea acestui proiect a implicat discuții strânse între membrii echipei având expertize diferite, facilitând de asemenea și numeroase discuții științifice cu alți membrii externi. Acestea din urmă sunt extrem de benefice, întrucât vor pune bazele unor colaborări instituționale ulterioare generatoare de noi potențiale proiecte de cercetare în parteneriat.
- Implementarea proiectului NANODELL a avut de asemenea un impact pozitiv asupra carierei universitare a Directorului de Proiect, dar și a parcursului academic al fiecărui membru al echipei de cercetare, prin oferirea de oportunități de integrare socială și profesională, dar și prin accesul la multiple posibilități de a învăța tehnici noi de preparare și caracterizare disponibile la centrul MDEO, de a-și diversifica competențele, de a comunica rezultatele cercetării comunităților științifice dar și publicului larg, și nu în ultimul rând de a interacționa cu cercetători și personalități științifice din domeniu. Merită menționat că doctoranzii din echipa de cercetare își vor finaliza tezele de doctorat în cadrul Școlii Doctorale de Fizică a Universității din București, cu o parte din rezultatele obținute în proiectul de cercetare NANODELL.
- Implementarea proiectului NANODELL a avut un impact deosebit și asupra instituției, întrucât aceasta va avea multiple beneficii în urma introducerii unei direcții noi de cercetare (prepararea controlată a nanostructurilor cu simetrie axială prin metode electrochimice asistate de șabloane nanoporoase de AAO, cu aplicații în dispozitive electronice și optoelectronice), inclusiv o creștere a vizibilității sale naționale și internaționale, crescând șansele pentru colaborări ulterioare. În acest sens, merită menționat că o parte din rezultatele obținute în proiectul NANODELL vor fi exploatate pentru o aplicație Europeană ulterioară, în parteneriat cu Universitatea catolică din Louvain (UCLouvain) din Belgia.

Data:
08/09/2022

Director de Proiect:
Conf. Univ. Dr. Ing. Vlad-Andrei ANTOHE