

NOI MATERIALE SEMICONDUCTOARE ȘI STRUCTURI PENTRU CONVERSIUNEA FOTOVOLTAICĂ A ENERGIEI SOLARE

*Acad. Ernest ARUȘANOV¹⁾,
m. c. Leonid CULIUC¹⁾,
prof. Petru GAȘIN²⁾,
acad. Alexei SIMAȘCHEVICI^{1,2)},
prof. Dormidont ȘERBAN^{1,2)}*

NEW SEMICONDUCTOR MATERIALS AND STRUCTURES FOR PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION

The article gives an overview of the results of investigations carried out at the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova and the Department of Physics of Moldova State University in the science and engineering of semiconductor materials and structures to be used in photovoltaic technologies for solar energy conversion. The current state in the field is presented related to the importance of photovoltaics and its developments worldwide. In brief are exposed the original results of the authors of this paper, that deal with a number of compounds relevant for the cutting-edge photovoltaics: $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$, $Cu(In,Ga)_mSe_n$, $CuIn(S,Se)_2$, $CuGa(S,Se)_2$, $\beta\text{-FeSi}_2$, WS_2 , MoS_2 and ReS_2 . Also, the description is given of the solar cells developed on the base of heterojunctions of $CdS\text{-}CdTe$ and $CdS\text{-}CuInGaSe_2$, of the mono- and bifacial silicon cells and modules with the semiconductor-insulator-semiconductor structures, fabricated using a cost-effective technology, in the laboratory conditions at the two institutions involved.

1. Introducere

La finele secolului XX, marcat de un progres tehnologic vertiginos, în țările economic dezvoltate s-a conturat clar pericolul insuficienței energetice, cauzat de epuizarea inevitabilă a resurselor fosile – a cărbunelui, petrolului, gazelor naturale. Pe an ce trece, rezervele acestea scad, iar prețurile cresc, atingând noi și noi recorduri. Arderea lor este însoțită de emisia abundentă a bioxidului de carbon (CO_2), care produce efectul de seră, având drept consecință gravă fenomenul cunoscut ca “încălzirea globală”.

Astfel, securitatea energetică devine una din principalele probleme cu care se confruntă

umanitatea. O soluție eficientă a acestei probleme ar fi energetica nucleară, care însă nu întotdeauna este acceptată. Din cauza riscurilor înalte (exemplu elocvent – catastrofa de la Cernobîl din 1986), în unele țări s-a renunțat la centralele nucleare, cu atât mai mult cu cât exploatarea lor impune problema dificilă de înlăturare a deșeurilor radioactive, care e departe de a fi clarificată. Soluția alternativă energeticii nucleare se bazează pe valorificarea surselor energetice renovabile, soarele fiind sursa principală. Astăzi în țările dezvoltate cercetărilor științifice și activităților inovatoare din domeniul energeticii renovabile li se atribuie o importanță deosebită.

Cele mai eficiente și ecologic inofensive tehnologii de conversiune directă a energiei solare în electricitate sunt tehnologiile fotovoltaice, bazate pe utilizarea așa-numitelor *celule solare* (CS) – dispozitive optoelectronice a căror funcționare se datorează efectului de generare a purtătorilor de sarcină electrică negativă și pozitivă sub acțiunea luminii. În funcție de semn, acești purtători sunt separați de către câmpul electric intern al joncțiunii *p-n*, a structurii metal-izolator-semiconductor sau a contactului de tip Schottky, producând în așa fel curent electric. Mai multe CS asamblate pe suprafețe mari (până la zeci și sute de metri pătrați) formează panouri sau module solare.

Din punct de vedere principal, problema obținerii curentului electric prin intermediul fotovoltaice ar putea fi considerată rezolvată, însă utilizarea largă a acestui procedeu în condiții terestre este limitată de costul lui relativ înalt în comparație cu cel al energiei electrice generate de centralele termo- și hidroelectrice. Totuși, în ultimii câțiva ani, fotovoltaica a devenit una din prioritățile dezvoltării energeticii, rata creșterii anuale a industriei fotovoltaice în lume în anul 2009 depășind 40% (Fig. 1). Această creștere n-ar trebui să trezească mirare, deoarece pe parcursul unei singure ore pe suprafața Pământului în formă de radiație solară cade mai multă energie ($4,3 \times 10^{20} J$) decât toată energia ($4,1 \times 10^{20} J$) consumată de omenire într-un an. Dacă 0,16% din suprafața totală a pământului ar fi fost acoperită de sisteme fotovoltaice cu un randament de 10%, atunci din toată lumina soarelui ce cade pe pământ cu puterea de 120000TW, s-ar putea obține 20TW de putere, ceea ce constituie consumul dublu anual al globului. De menționat, că Republica Moldova, situată la latitudinea de 46° , anual beneficiază de 2260-2300 ore însorite, primind în acest răstimp un volum de 1100-1400 kWh/m².

În iunie 2009 a intrat în vigoare noua Directivă Europeană “Promovarea Utilizării Energiei de la

¹⁾ Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei

²⁾ Facultatea de Fizică a Universității de Stat din Moldova

Surse Renovabile”, scopul căreia este asigurarea măsurilor necesare pentru a reduce, în anul 2020, emisia bioxidului de carbon în Europa cu 20%, ceea ce înseamnă că peste zece ani o cincime din energia consumată în țările Comunității Europene trebuie să revină surselor renovabile. Implementarea acestei Directive ar fi actuală și pentru Republica Moldova, unde 98% din combustibilul necesar pentru producerea energiei este importat.

Eficiența CS, noțiune ce include atât randamentul, cât și costul acestor dispozitive, este determinată de materialele semiconductoare în baza cărora ele funcționează și de procesele tehnologice utilizate pentru fabricarea lor. Pornind de la toate acestea, atât în activitatea Institutului de Fizică Aplicată al AȘM, cât și în cea a Facultății de Fizică a Universității de Stat din Moldova, cercetările fundamentale și aplicative în domeniul obținerii și studierii materialelor semiconductoare noi destinate utilizării în fotovoltaică, precum și elaborarea unor tehnologii de fabricare a celulelor solare sunt considerate ca fiind cercetări de o prioritate majoră.

2. Materiale semiconductoare de perspectivă pentru conversiunea fotovoltaică a energiei solare

Materialele semiconductoare, în cercetarea cărora autorii acestei lucrări, prin rezultatele originale obținute, au contribuit semnificativ, fapt

recunoscut pe plan internațional, sunt materiale cheie pentru aplicații în CS. Astfel, compușilor semiconductori de tipul Cu-III-VI₂ cu structura calcopiritei actualmente le revine recordul mondial în ceea ce privește randamentul conversiei energiei solare (19.9%) obținut în CS cu straturi policristaline. Performanțele înalte ale acestor dispozitive în mare măsură sunt datorate compușilor Cu(In_xGa_{1-x})Se_m cu situri vacante ordonate (OVC), localizați în formă de strat nanometric la suprafața absorbantului de lumină a CS. Dicalcogenizii metalelor de tranziție, grație structurii lamelare și, în consecință, rezistenței anti-coroziive înalte, sunt solicitați pentru CS fotoelectrochimice, iar disilicidul de fier, datorită resurselor abundente ale componentelor sale în scoarța pământului, este considerat drept un nou material fotovoltaic promițător cu o eficiență teoretică de conversie a energiei de până la 23%. Importante sunt și rezultatele cercetărilor efectuate pe siliciu cristalin, compușii semiconductori binari de tipul II-VI și III-V, precum și structurile în baza acestor materiale în vederea evidențierii unor noi proprietăți necesare pentru elaborarea dispozitivelor fotovoltaice.

Au fost studiate proprietățile fundamentale ale materialelor cristaline CuIn(S,Se)₂ și CuGa(S,Se)₂, Cu(In,Ga)₃Se₅ și Cu(In,Ga)₅Se₈, β-FeSi₂, WS₂, MoS₂ și ReS₂. În CuInSe₂, CuGaSe₂ și β-FeSi₂ au fost depistate benzi energetice de impurități, în

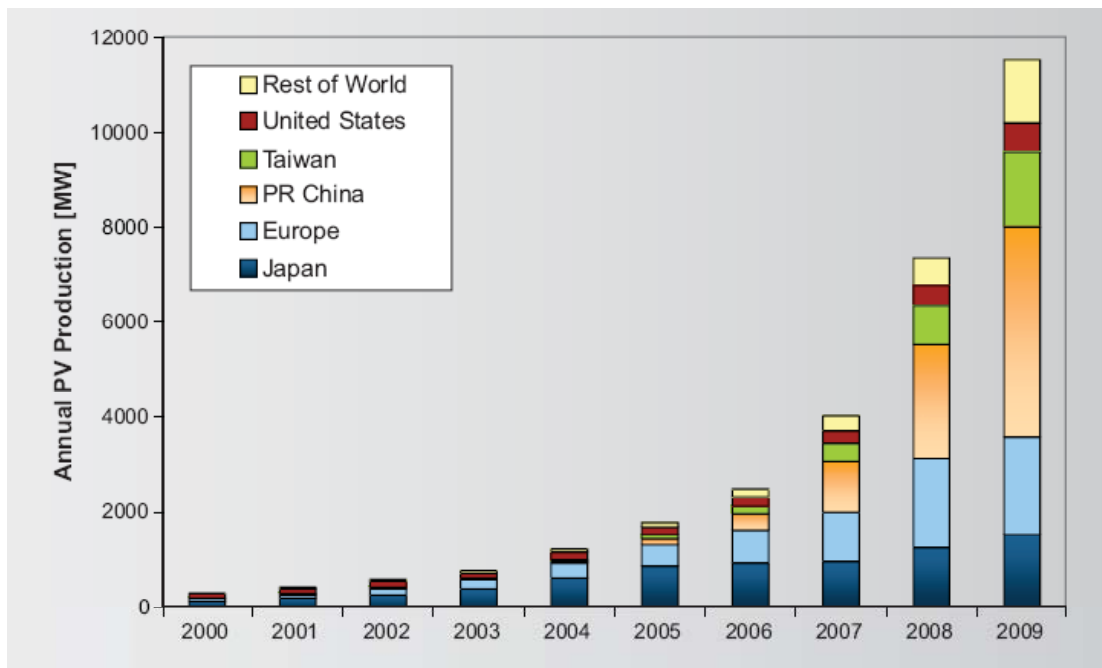


Fig. 1. Evoluția producerii celulelor și modulelor fotovoltaice în Japonia, Europa, China, Taiwan, SUA și restul lumii în anii 2000-2009 (Arnulf Jager-Waldau, PV Status Report 2010, Centrul Unit de Cercetare al Comisiei Europene, Institutul de Energie)

CuGaSe₂ – tranziția metall-dielectric, în β-FeSi₂ – magnetorezistența negativă, în CuGaSe₂ și β-FeSi₂ – conducția prin salturi. Pentru CuInSe₂, CuGaSe₂ și β-FeSi₂ s-au calculat valorile energiilor de activare ale nivelelor impuritate și concentrația acestora. În urma analizei mobilității Hall au fost stabilite mecanismele dominante de împrăștiere a purtătorilor de sarcină. S-au determinat valorile temperaturilor caracteristice și lărgimile interstițiului coulombian în spectrul densității stărilor localizate în CuGaSe₂ și β-FeSi₂. Folosind tehnici senzitive, au fost efectuate caracterizări structurale, a compoziției elementare și de fază, a proprietăților de volum și celor superficiale a straturilor CuGaSe₂, precum și a tranzițiilor de fază în sistemul CuGaSe₂-CuGa₃Se₅.

Au fost cercetate caracteristicile spectroscopice optice, luminescente, Raman, fotoacustice și fotoelectrice ale monocristalelor β-FeSi₂, WS₂ și ReS₂, CuGaSe₂, CuIn₄Se₆, CuGa₃Se₅ și CuIn₃Se₅. Pentru β-FeSi₂, ReS₂, CuGaSe₂, CuGa₃Se₅ și CuIn₃Se₅ au fost stabilite dependențele de temperatură a energiei benzii interzise, constanta adimensională determinată de interacțiunea electron- fononică, energia efectivă și de limită a fononilor, frecvența și simetria fononilor activi în spectrele IR și de împrăștiere Raman. S-au obținut date fundamentale privind structura benzilor energetice ale monocristalelor de FeSi₂ și ReS₂.

În premieră, a fost observată luminescența excitonică în compușii lamelari ai dicalcogenizilor metalelor de tranziție WS₂, MoS₂ și WSe₂. S-a demonstrat, că proprietățile radiative ale acestor semiconductori cu banda interzisă indirectă au la originea sa moleculele de halogen, intercalate univoc în rețeaua cristalină lamelară.

Pentru caracterizarea compușilor CuIn_xGa_{1-x}Se₂, au fost utilizate metode optic-nelinare bazate pe generarea armonicii a doua (SHG) și spectroscopia fotoluminescentă. În particular, aplicând aceste metode în cercetarea monocristalelor CuIn₅Se₈, la suprafața lor s-a descoperit un strat cu grosimea de ordin nanometric, compoziția căruia diferă de cea a volumului cristalului. A fost elaborată o metodă optic-nelinară originală și pentru sondarea structurii interfețelor siliciu-dielectric, care asigură monitorizarea *in situ* a proceselor de decapare a stratului de dielectric cu o rezoluție spațială de ordinul unui singur strat atomic. În baza rezultatelor cercetării optic-nelinare a suprafețelor de siliciu, dopate prin implantare ionică, au fost propuse criterii de estimare cantitativă atât a gradului de dezordine indusă în rețeaua cristalină prin implantare, cât și a celui de revendicare a structurii cristaline a

stratului superficial al eșantionului implantat după tratamentul termic.

3. Celule solare de tip nou cu cost redus

Obiectivul principal al cercetărilor prezentate în cele ce urmează este elaborarea celulelor fotovoltaice de producere a energiei electrice puțin costisitoare.

Procesele fizice, ce asigură conversia fotovoltaică, au loc într-un strat subțire de doar câțiva micrometri, uneori chiar de zeci de nanometri, adică practic la suprafața celulei solare fabricate, de regulă, pe baza unor plachete cu grosimea de 0.3-0.4 mm. Prin urmare, diminuarea grosimii materialului semiconductor de câteva sute de ori, fără a afecta eficiența procesului de conversiune a energiei solare, ar putea asigura o economisire considerabilă de materiale semiconductoare destul de scumpe. Totodată straturile semiconductoare cu grosimi micro- și nanometrice nu sunt rezistente din punct de vedere mecanic, de aceea ele sunt depuse pe suporti din sticlă ori alte materiale ieftine, inclusiv flexibile.

Reducerea costului procesului tehnologic de fabricare a celulelor solare poate fi efectuată și prin micșorarea energiei consumate în acest proces. Se știe, că elementul principal al celulei solare este joncțiunea *p-n*, obținută prin procesul de difuziune a diferitor impurități în materialul semiconductor, care are loc la temperaturi de peste 1000°C, pentru atingerea cărora se consumă multă energie electrică. Cercetările proceselor fizice, ce determină funcționarea celulelor solare, au demonstrat că joncțiunea *p-n* poate fi înlocuită de structura semiconductor-izolator-semiconductor, pentru obținerea căreia sunt necesare temperaturi mult mai joase decât în cazul joncțiunii *p-n*, adică cu mai puțină energie electrică.

3.1. Celulele solare în baza straturilor subțiri

În acest scop, drept materiale absorbante au fost selectate semiconductoarele bazate pe elemente chimice larg răspândite și cu lărgimea benzii interzise, optime pentru conversiunea fotovoltaică (CdTe – $E_g=1,5\text{eV}$ și CuInGaSe₂ – $E_g=1,1-1,68\text{eV}$). În urma cercetărilor experimentale ale cineticii de creștere, ale structurii suprafețelor de creștere în funcție de parametrii de depunere în volum cvasi-închis și evaporării discrete au fost elaborate bazele fizico-tehnologice de obținere a straturilor subțiri de CdTe, CdS și CuInGaSe₂, fotosensibile, depuse pe suporturi din sticlă.

Heterojoncțiuni CdS-CdTe și CdS-CuInGaSe₂ au fost obținute prin depunerea consecutivă a straturilor subțiri de CdS și CdTe, a celor de CdS și

CuInGaSe₂, pe suporturi de sticlă acoperite cu un strat subțire de SnO₂ transparent, folosind, respectiv, metoda volumului cvasi-închis și cea a evaporării discrete. Analiza rezultatelor cercetărilor complexe ale structurii, proprietăților fotoelectrice, optice și de luminescență a arătat, că, în procesul depunerii straturilor subțiri de CdTe pe straturi de CdS, la interfață se formează soluțiile solide CdS_xTe_{1-x} cu $x = 0,03-0,05$, prezența cărora reduce concentrația centrelor de recombinare de la interfață și, respectiv, majorează fotosensibilitatea heterojuncțiunilor CdS-CdTe. A fost stabilit mecanismul de transport al curentului în heterojuncțiunile CdS-CdTe și CdS-CuInGaSe₂ și construite diagramele energetice luând în considerație structura reală a interfeței. În premieră s-a demonstrat, că mecanismul de transport al curentului în heterojuncțiunile CdS-CdTe este determinat de procesele de tunelare prin dislocațiile ce străbat regiunea de sarcină spațială.

Pentru optimizarea parametrilor fotoelectrici a heterojuncțiunilor CdS-CdTe a fost elaborată metoda de fotosensibilizare, care constă în prelucrarea chimică a structurilor cu tratare termică ulterioară. Heterojuncțiunile CdS-CdTe fotosensibilizate, la iluminarea cu intensitatea de 100 mW/cm², au demonstrat următorii parametri fotoelectrici: curentul de scurt-circuit $J_{sc} = 22,4$ mA/cm², tensiunea de circuit deschis $U_{cd} = 0,83$ V, factorul de umplere 0,56, randamentul conversiei energiei solare în cea electrică 10,4 %.

3.2. Celulele solare în baza structurilor semiconductor-izolator-semiconductor

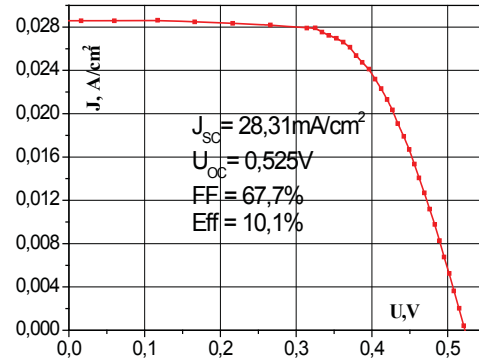
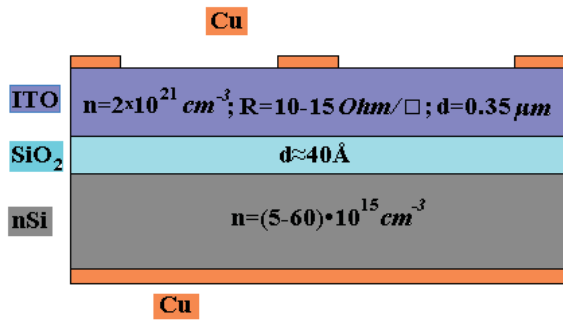
În paralel cu cercetările intense în domeniul noilor materiale semiconductoare pentru eficientizarea dispozitivelor fotovoltaice, își mențin actualitatea și lucrările direcționate spre perfecționarea celulelor solare pe baza siliciului, care rămâne până azi materialul dominant în producția fotovoltaică. Cu toate că siliciul este un element foarte răspândit în scoarța pământului, tehnologia de fabricare a CS pe siliciu este destul de costisitoare, ceea ce limitează utilizarea lor largă în condiții terestre. Problema reducerii costului poate fi rezolvată prin elaborarea unor noi tehnologii, mai simple și mai ieftine, de fabricare a celulelor solare, înlocuind în particular joncțiunile *p-n* cu structuri semiconductor-izolator-semiconductor. Acestea se formează prin depunerea unui strat subțire de oxid transparent și conductiv (TCO) pe suprafața materialelor semiconductoare cu coeficientul de absorbție înalt al radiației solare. La fabricarea CS cei mai utilizați sunt oxizii de staniu, indiu și amestecul lor numit ITO (Indium-Tin-Oxide). La interfața dintre materialul absorbant

și stratul TCO se formează un strat foarte subțire de izolator, transparent pentru electroni. Straturile subțiri ITO au fost depuse pe suprafața diferitor materiale solare pentru a obține CS în baza acestora. Conductivitatea electrică înaltă a straturilor ITO, din care se formează electrodul frontal al celulei, asigură colectarea purtătorilor de sarcină, generați de radiația solară, iar indicele de refracție a acestor straturi le atribuie și funcția de antireflectant, însă rolul lor principal este formarea barierei de potențial al structurii SIS.

Există diferite metode de depunere a straturilor TCO, cea mai simplă și ieftină fiind pulverizarea pirolitică. Prin această metodă a fost obținut un șir de structuri de tipul SIS. Ca material absorbant au fost utilizați diferiți compuși semiconductori cu banda interzisă în intervalul 1-2eV. Astfel s-au obținut structurile ITO-*n*Si, ITO-*p*InP, ITO-CdTe. Au fost efectuate cercetări complexe a interfeței acestor structuri și elucidat rolul stratului dielectric de la interfața structurilor anizotipe *n*⁺ITO/*p*InP, și izotipe *n*⁺ITO/*n*CdTe, *n*⁺ITO/*n*Si în trecerea curentului prin bariera de potențial. Investigarea proprietăților fotovoltaice a demonstrat, că cele mai eficiente sunt celulele solare în baza ITO/*n*InP și ITO/*n*Si. Eficiența primelor, a căror utilizare din cauza rezistenței majorate la iradiere ionizante e mai probabilă în condiții extraterestre (AM0, 1360 W/m²), este de 11,7%, iar eficiența celor secunde în condiții terestre (AM1, 1000 W/m²) este de 10,4 %. Aceste valori sunt comparabile cu eficiențe ale celulelor solare similare, fabricate în baza joncțiunilor *p-n*, ce caracterizează procedeul elaborat ca unul de perspectivă pentru implementarea în practică.

Structurile de tip SIS descrise aveau suprafața activă doar de câțiva cm², ceea ce era suficient pentru cercetarea proprietăților lor, nu însă și pentru fabricarea unor celule solare. Pentru a atinge acest obiectiv, adică pentru fabricarea celulelor solare cu suprafața activă până la 75 cm², a fost proiectată și realizată o instalație specială, care a permis obținerea în premieră a CS ITO-*n*Si de uz practic. Cu ajutorul acestei instalații, pe suprafața plachetelor industriale de siliciu Si(100), la temperatura de 450°C, prin metoda de pulverizare a soluțiilor conținând InCl₃ și SnCl₄, au fost depuse straturi omogene de ITO cu grosimea de 0.2-0.7 μm cu suprafața de 75cm², transparența de 87 % și conductibilitatea de 4.7·10³ Ohm⁻¹cm⁻¹. S-au elaborat Descrierea tehnică și Ghidul de exploatare, Traseul tehnologic și Fișele tehnologice pentru prepararea celulelor solare în baza ITO/*n*Si.

Stratul intermediar izolator cu grosimea 3-6nm



(a) (b)
Fig. 2. Reprezentarea schematică a structurii Cu-ITO-SiO₂-nSi-Cu (a) și caracteristicile I-U de sarcină (b)

a fost obținut prin diverse metode: oxidare anodică, termică sau chimică. Grila frontală a fost depusă prin evaporarea cuprului în vid. Structurile SIS obținute sunt asimetrice (Fig. 2a), stratului de ITO atribuindu-se rolul unui metal transparent. Ele au fost utilizate pentru fabricarea celulelor solare, caracteristicile curent-tensiune de sarcină și parametrii fotovoltaici ale cărora sunt arătate în Fig. 2b.

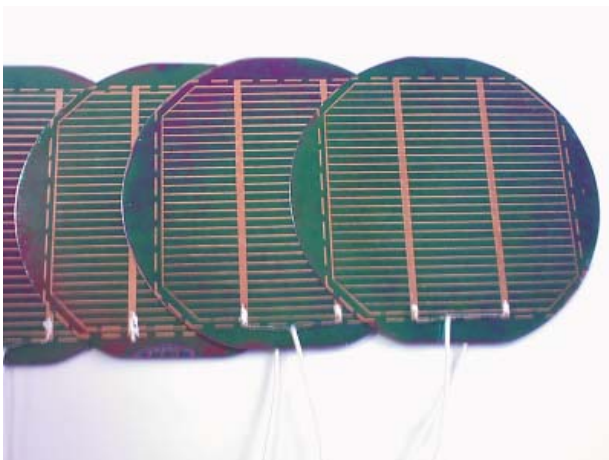
În condiții de laborator, utilizând instalația și documentația menționate, au fost fabricate mostre experimentale de celule și panouri solare de putere 0,5-30 W (Fig. 3).

Elaborarea celulelor solare ITO/nSi cu fotosensibilitatea bilaterală are o mare perspectivă pentru majorarea eficienței acestora datorită faptului, că conversiunea radiației solare incidente are loc pe ambele părți ale celulei, ceea ce mărește eficiența conversiunii energiei solare.

Pentru aceasta, contactul din spate este înlocuit printr-o grilă asemănătoare cu cea frontală. În

acest caz, radiația infraroșie trece prin celulă fără a fi absorbită și, prin urmare, nu crește temperatura celulei. Cu apariția concentratoarelor staționare a radiației solare, utilizarea celulelor solare bilaterale (CSB) în condiții terestre a devenit reală.

Până acum au fost cunoscute numai CSB cu *p-n* joncțiuni. Fabricarea lor cere efectuarea procesului de difuzie dublă pentru crearea joncțiunii *p-n* în partea frontală și a joncțiunii *n⁺-n* în partea din spate. În acest caz, se impune utilizarea impurităților de tip diferit, ceea ce complică mult tehnologia fabricării acestor celule bilaterale. În această lucrare sunt prezentate rezultatele elaborării și cercetării celulelor solare bilaterale *n⁺Si/nSi/SiO₂/n⁺ITO*, în care joncțiunea *p-n* frontală este înlocuită prin structura SIS, formată prin același procedeu ca și în cazul celulei solare unilaterale, descrise mai sus. Suplimentar, lângă grila din spate se formează prin difuzia fosforului o joncțiune *n-n⁺*, care înlesnește extragerea purtătorilor de sarcină în circuitul exterior.



a) b)
Fig. 3. Celule (a) și panouri (b) solare în baza structurilor ITO-nSi

În Fig. 4 sunt reprezentate construcția (a), parametrii și caracteristicile curent-tensiune de sarcină (b) a celulei bilaterale $n^+Si/nSi/SiO_2/n^+ITO$ caracterizate de o eficiență sumară de 15, 73%.

O posibilitate de reducere a costului celulelor solare este și utilizarea celulelor solare fotoelectrochimice (CSF), în care procesele din joncțiunea $p-n$ sunt înlocuite prin procesele din bariera de potențial la interfața electrolit-semiconductor. Obținerea CSF este mult mai simplă decât formarea joncțiunii $p-n$ prin metoda de difuziune. Au fost elaborate construcții de CSF în baza materialelor semiconductoare $ZnIn_2Se_4$, InP, GaAs folosite în calitate de fotoelectrozi. Cercetarea proprietăților electrice și fotoelectrice ale acestor structuri au permis determinarea potențialului benzilor plane, valorii înălțimii barierei de potențial la interfața electrolit-semiconductor și construcția diagramelor energetice respective. Au fost elaborate și cercetate CSF cu fotoelectrozi din InP și GaAs cu suprafața nanostructurată, în care are loc majorarea dublă a parametrilor fotoelectrici.

4. Încheiere

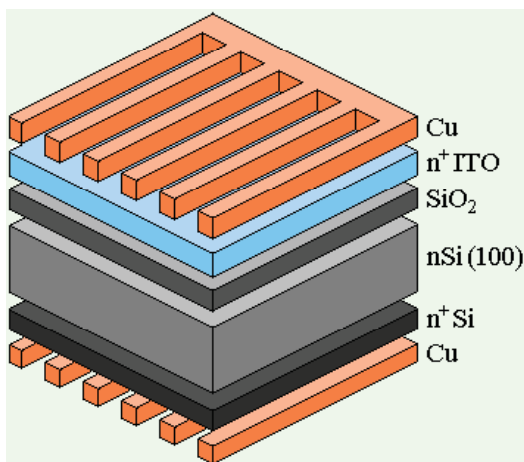
Rezultatele expuse succint în acest articol au fost obținute în colaborare cu colegii din Centre științifice renumite din Canada, Finlanda, Franța, Germania, Italia, Spania, Rusia și SUA și publicate în peste 150 lucrări științifice, majoritatea din ele în reviste de circulație internațională cu factor de impact. Indicele sumar de citare a lucrărilor este de peste 700. Elaborările principale au fost prezentate la expoziții și saloane naționale și internaționale, iar prioritatea lor este protejată de 16 brevete de invenții. Recent la IFA AȘM au demarat cu succes lucrări experimentale în

cercetarea compușilor de tip kesterite – materiale deosebit de promițătoare pentru a fi utilizate drept absorbânți în CS, precum și în obținerea și caracterizarea nanocristalelor de săruri de plumb, așa numitelor puncte cuantice, destinate aplicării în CS moleculare cu cost redus.

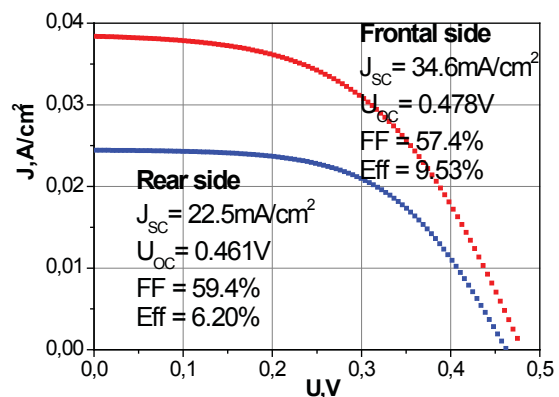
Toate aceste lucrări contribuie în mod real la dezvoltarea tehnologiilor fotovoltaice de conversiune a energiei solare, tehnologii actuale și pentru soluționarea unor probleme energetice ale Republicii Moldova.

Bibliografie

1. A.V. Simashkevich, P.V. Gaugash, New materials for solar energy conversion. „Physics and applications of non-crystalline semiconductors in optoelectronics”, *NATO ASI series*, Kluwer press. (1997) 391-403.
2. E. Arushanov, Possible new material candidate for solar cell application, *Mold. J. Phys. Sciences* **1** (2002) 96-101.
3. P. Gașin, P. Gaugaș, A. Focșa, Fizica dispozitivelor semiconductoare, F.E.P., Tipografia centrală, Chișinău, (2002), 367 p.
4. A. Simașchkevich, L. Gorchac, D. Șerban, Conversia fotovoltaică a energiei solare, CE USM, Chișinău, (2002) 249 p.
5. E. Arushanov, E. Bucher, Ch. Kloc, O. Kulikova, L. Kulyuk, A. Siminel, Photoconductivity in n -type β -FeSi2 single crystals, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 20-23.
6. J.H. Schön, E. Arushanov, L.L. Kulyuk, A. Micu, D. Shaban, V. Tezlevan, N. Fabre, E. Bucher, Electrical and optical characterization of ion-



a)



b)

Fig. 4. Reprezentarea schematică a celulei solare bilaterale ITO- nSi (a) și caracteristicile ei curent-tensiune de sarcină (b)

- implanted CuGaSe₂ single crystals, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1274-1278.
7. O.C. Cantser, L.L. Kulyuk, T.D. Shemyakova, A.V. Siminel, V.E. Tezlevan, Photoconductivity and Luminescence of CuGaSe₂ Single Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Supp. 32-3 (1993) 630-632.
8. S. Doka, V. Tezlevan, E. Arushanov, D. Fuertes Marron, L. Kulyuk, and M. Ch. Lux-Steiner, Temperature dependence of the exciton gap in monocrystalline CuGaS₂, *Physica B* **405**, 3547-3550 (2010).
9. L. Kulyuk, V. Mirovitskii, V. Tezlevan, E. Arushanov, M. Leon, E. Mishina, N. Sherstyuk, T. Dumouchel, E. Fortin, Th. Rasing, Structural investigation of CuIn₅Se₈ single crystals by optical second harmonic generation, ellipsometry and photoluminescence, *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 151915-151917.
10. L.L. Kulyuk, D.A. Shutov, E.E. Strumban, O.A. Aktsipetrov, Second-harmonic generation by an SiO₂-Si interface: influence of the oxide layers, *J. Opt. Soc. of America B* **8** (1991) 1766-1769.
11. I.V. Kravetsky, L.L. Kulyuk, A.V. Micu, V.I. Tsytanu, I.S. Vieru, Characterization of ion-implanted silicon insulator interfaces by reflected optical second harmonic generation, *Journal of Non-Crystalline Solids* **187** (1995) 227-231.
12. K. Frimelt, O. Kulikova, L. Kulyuk, A. Siminel, E. Arushanov, Ch. Kloc, and E. Bucher, Optical and photoelectrical properties of ReS₂ single crystals, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 9268-9272.
13. L. Kulyuk, D. Dumchenko, E. Bucher, K. Friemelt, O. Shenker, L. Charron, E. Fortin, T. Dumouchel, Excitonic luminescence of the Br₂-intercalated layered semiconductors 2H-WS₂, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 0075336/1-7.
14. A. Focsha, P. Gashin, A. Simashkevich, Phenomena in thin-film ZnTe-CdSe heterojunctions. *Int. Solar Energy Conf Proc. (A part of Forum 2001 Solar Energy)* Washington DC (2001) 327-331.
15. M. Rusu, S. Sadewasser, Th. Glatzel, P. Gashin, A. Simashkevich, A. Jaeger-Waldau: Contribution of the ZnSe/CuGaSe₂ heterojunction in photovoltaic performances of chalcopyrite-based solar cells, *Thin Solid Films* **403-404** (2002) 344-348.
16. A. Simaşchevici, D. Şerban, A. Coval, L. Bruc, V. Fedorov, Procedeu de obţinere a straturilor subţiri oxidice, Brevet de invenţie MD # 2245, 2003.
17. T. Potlog, L. Gimpu, P. Gashin, A. Pudov, T. Nagle, J. Sites Influence of annealing in different chlorides on the photovoltaic parameters of CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **80** (2003) 327-334.
18. S. Vatavu, P. Gashin, The analysis of current flow mechanism in CdS/CdTe heterojunction, *Thin Solid Films* **515** (2007) 6179-6183.
19. L. Bruk, V.Fedorov, D. Sherban, A. Simashkevich, E. Bobeico, P. Morvillo, I. Usatii. Isotype bifacial silicon solar cells obtained by ITO spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B* **159-160** (2009) 282-285.
20. A. Simashkevich, E. Bobeico, L. Bruk, P. Morvillo, Iu. Usatii, V. Fedorov, D. Sherban, Bifacial converter of solar energy into electrical one based on isotype junctions, *Sensor electronics and microsystem technologies*, **3** (2007) 30-34.
21. A. Simaşchevici, D. Şerban, Iu. Usatii, L. Bruk, V. Fedorov, Celula solară bilaterală şi procedeu de fabricare a acesteia, Brevet de invenţie MD #3737, 2009.
22. A. Simashkevich, D. Sherban, L. Bruk, Iu. Usatii, V. Fedorov, Transparent conductive layers and their application in solar energetics, *Physics and chemistry of solid state* **11**(4) (2010) 950-957.
23. A. Simashkevich, A. Sprinchean, I. Tsiulyanu, Photoelectrochemical processes at electrolyte-multinary layered semiconductors interface, *J. of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry* **139** (2001) 181-185.
24. M. León, S. Levchenko, R. Serna, G. Gurieva, A. Nateprov, J. M. Merino, E.J. Friedrich, S. Schorr, E. Arushanov, Optical constants of Cu₂ZnGeS₄ bulk crystals, *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 093502/1-5.
25. A. Gavriluţă, C. Gherman, A. Mitioglu, R. Lascova, G. Novitchi, M. Revenco, L. Culiuc, Procedeu de obţinere a nanocristalelor hidrofile de PbS, Hotărâre pozitivă asupra cererii de brevet Nr. 6492 din 24 mai 2010.