



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Blvd. Splaiul Independenței, nr. 313, sector 6, București
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA
MATERIALELOR



REZUMAT

al tezei de doctorat

CERCETĂRI PRIVIND MATERIALELE OXIDICE NANOSTRUCTURATE PENTRU CREȘTEREA PERFORMANȚELOR CELULELOR FOTOVOLTAICE

Conducători științifici

Prof.univ.dr.habil. Adriana-Gabriela ȘCHIOPU

Prof.univ.dr. Mohammed SALLAH

Echipa de îndrumare și integritate academică

Conf.univ.dr.habil. Mihai OPROESCU

Conf.univ.dr. Cătălin DUCU

Conf. univ. dr. Ovidiu Constantin NOVAC

Drd. Valentin Marian CĂLINESCU

2025

INTRODUCERE

Teza de doctorat este structurată în 8 capitole:

Capitolul 1 – Introducere subliniază importanța strategică a energiei solare în tranziția energetică globală, datorită resurselor inepuizabile și impactului redus asupra mediului. Sunt prezentate tendințele internaționale și naționale de creștere a capacității solare fotovoltaice, rolul nanomaterialelor în îmbunătățirea eficienței energetice și nevoia continuă de inovație. Energia solară, completată de nanotehnologii avansate, reprezintă o soluție majoră pentru sustenabilitate, fiind necesară integrarea noilor materiale pentru optimizarea performanțelor fotovoltaice.

Capitolul 2 – Ipoteza de lucru și obiectivele generale propune utilizarea unor straturi suplimentare nanostructurate de oxizi metalici (MgO, ZnO) pentru reducerea pierderilor de recombinare și îmbunătățirea conversiei energetice. Obiectivele cercetării includ elaborarea acestor straturi, caracterizarea lor, corelarea parametrilor de depunere cu eficiența energetică și realizarea unui sistem complet de testare. Capitolul cuprinde:

- Definirea ipotezei de lucru: reducerea pierderilor energetice prin aplicarea de straturi oxidice nanostructurate.
- Formularea obiectivelor generale: sinteza și caracterizarea MgO și ZnO, dezvoltarea unui sistem de testare hardware-software și corelarea straturilor cu randamentul energetic.
- Prezentarea unui plan de realizare etapizat a cercetării, inclusiv diagrama Gantt.
- Implementarea de nanomateriale oxidice poate crește eficiența celulelor solare, iar o metodologie experimentală riguroasă este esențială pentru validarea acestei ipoteze.

Capitolul 4 – Metodologia generală a cercetării detaliază procedurile experimentale:

- Pregătirea celulelor solare.
- Alegerea și caracterizarea oxizilor metalici (MgO și ZnO).
- Depunerea straturilor prin tehnica spin-coating.
- Realizarea și utilizarea emulatorilor solari pentru testare.
- Dezvoltarea unui sistem de măsurare hardware-software pentru testare în condiții de laborator și reale.

În **Capitolul 3 – Materiale utilizate la fabricarea celulelor fotovoltaice** se analizează principalele tehnologii de celule fotovoltaice: siliciu monocristalin/policristalin, PERC, CIGS, CZTS, CdTe, DSSC. Pentru fiecare tehnologie se prezintă **avantaje (eficiență, cost, flexibilitate) și limitări (cost, toxicitate, instabilitate)**. Se face și o analiză detaliată a materialelor folosite pentru diverse tipuri de celule fotovoltaice: Si monocristalin/policristalin, PERC, CIGS, CZTS, CdTe, DSSC. Se compară avantajele, limitările și perspectivele fiecărei tehnologii. Diversificarea tehnologiilor este necesară, nu există o tehnologie universal ideală.

Capitolul 4 – Metodologia generală a cercetării, detaliază procedurile experimentale:

- Pregătirea celulelor solare.
- Alegerea și caracterizarea oxizilor metalici (MgO și ZnO).
- Depunerea straturilor prin tehnica spin-coating.
- Realizarea și utilizarea emulatorilor solari pentru testare.
- Dezvoltarea unui sistem de măsurare hardware-software pentru testare în condiții de laborator și reale.

Se dezvoltă protocoale experimentale pentru prepararea celulelor, elaborarea straturilor oxidice prin spin-coating, caracterizarea avansată (XRD, SEM, FTIR, UV-Vis) și testarea performanței prin sisteme hardware. Metodologia combină tehnici moderne de sinteză și caracterizare, asigurând o evaluare riguroasă a impactului nanostraturilor asupra performanței celulelor solare.

Capitolul 5 – Contribuții privind elaborarea și caracterizarea oxizilor metalici precursori prezintă Caracterizarea structurală și morfologică a pulberilor de MgO și ZnO, pure și dopate cu Al. Analiza XRD, SEM, EDS și măsurătorile BET pentru determinarea dimensiunii cristalitelor și suprafeței specific completează caracterizarea structural și morfologică. MgO și ZnO sub formă de micro și nanoparticule sunt potriviți pentru utilizare în straturi funcționale pentru celulele fotovoltaice. Precursori de înaltă calitate (nano-MgO și nano-ZnO) au obținuți hidrotermal și prin concentrarea energiei solare, asigură baza materială necesară pentru optimizarea stratului de suprafață al celulelor solare.

Capitolul 6 – Contribuții privind elaborarea și caracterizarea straturilor suplimentare oxidice metalice. Straturile suplimentare de MgO și ZnO au fost depuse prin spin-coating și caracterizate avansat. S-

a demonstrat existența unei morfologii omogene, cu particule nanometrice, și o bună integrare pe suprafața celulelor. Analiza compozițională și structurală s-a efectuat prin spectroscopie ATR-FTIR și UV-Vis.

Caracterizarea morfologică prin SEM a diferitelor combinații de strat/suprafață-a realizat pentru evaluarea uniformității și morfologiei depunerilor.

Capitolul 7 – Contribuții privind testarea eficienței energetice a celulelor fotovoltaice prezintă testarea celulelor cu straturi suplimentare de oxizi în condiții de laborator folosind emulatoare solari și în condiții reale de iluminare.

Analiză comparativă între eficiențele energetice ale starturilor depuse la parametrii diferiți. Testele au arătat că aplicarea straturilor suplimentare de MgO și ZnO determină o creștere a eficienței energetice între 3% și 9% în condiții de laborator și reale. De asemenea, s-au observat îmbunătățiri ale stabilității la iluminare intensă. Totodată, s-au realizat studii suplimentare privind influența sintezei, dimensiunii și forme particulelor asupra performanței.

Pentru a demonstra eficiența celulei cu start suplimentar depus s-a realizat analiză tehnico-economică a unui sistem fotovoltaic rezidențial bazat pe aceste celule. Aplicarea de straturi oxidice nanostructurate optimizează semnificativ performanțele energetice ale celulelor fotovoltaice, validând ipoteza de lucru și deschizând perspective pentru aplicații industriale.

Teza demonstrează că integrarea de straturi oxidice nanostructurate (MgO, ZnO) pe celulele fotovoltaice pe bază de siliciu policristalin contribuie decisiv la îmbunătățirea eficienței de conversie a luminii solare în energie electrică. Rezultatele experimentale validează ipoteza de lucru și oferă o direcție de cercetare aplicativă pentru dezvoltarea de noi generații de panouri solare performante și sustenabile.

Impactul rezultatelor tezei de doctorat cu evidențierea caracterului multi și inter-disciplinar cu limitele cercetărilor efectuate

Cercetarea desfășurată în cadrul tezei de doctorat *„Cercetări privind materialele oxidice nanostructurate pentru creșterea performanțelor celulelor fotovoltaice”* demonstrează un caracter puternic interdisciplinar, aflat la intersecția a două domenii majore de cercetare și aplicare: Ingineria Materialelor și Inginerie Electronică, Telecomunicații și Tehnologia Informației.

1. Contribuția Ingineriei Materialelor

- **Elaborarea și caracterizarea straturilor oxidice nanostructurate** (MgO și ZnO) necesită expertiză avansată în sinteza materialelor, chimia materialelor, precum și în procese de fabricare de tip spin-coating, sinteză hidrotermală și sinteză cu energie solară concentrată.
- **Caracterizarea structural, compozițională și morfologică** prin metode XRD, SEM, EDS, FTIR, UV-Vis, BET utilizează metode de analiză specifice ingineriei materialelor moderne, esențiale pentru validarea proprietăților fizico-chimice ale straturilor.
- **Optimizarea suprafețelor active** și controlul microstructurii stratului oxidic pentru îmbunătățirea performanței energetice a celulelor reprezintă activități fundamentale în domeniul materialelor funcționale avansate.

2. Contribuția Ingineriei Electronice, Telecomunicații și Tehnologia Informației

- **Dezvoltarea unui sistem hardware-software de achiziție și control** pentru testarea celulelor fotovoltaice în timp real, folosind plăci de achiziție NI-USB 6211 și aplicații software dezvoltate în Python, aparține domeniului ETTI.
- **Proiectarea emulatorilor solari** și a sarcinilor electronice controlate pentru măsurarea curbilor I-V și P-V necesită cunoștințe avansate de electronică de putere, instrumentație și automatizare.
- **Achiziția, procesarea și analiza datelor experimentale** folosind tehnici informatice moderne (analiză statistică, modelare, generare de grafice automate) integrează tehnologia informației în evaluarea performanțelor energetice ale materialelor testate.

3. Sinergia dintre domenii

- **Ingineria materialelor** furnizează **soluția fizică** prin elaborarea și caracterizarea straturilor oxidice nanostructurate optimizate, în timp ce **Ingineria Electronică, Telecomunicațiilor și Tehnologiei Informației** oferă **instrumentele de testare, măsurare și analiză** care validează funcțional performanța acestor materiale.

- Integrarea celor două domenii a permis nu doar testarea pasivă a materialelor, ci și evaluarea lor **funcțională activă** în condiții simulate și reale de utilizare, într-o abordare holistică, orientată spre aplicații industriale.
- Această complementaritate între **cunoașterea materialelor și dezvoltarea sistemelor electronice de evaluare** este esențială pentru progresul tehnologiilor fotovoltaice moderne și pentru adaptarea lor la cerințele complexe ale pieței energetice.
- Prin combinarea expertizei în materiale avansate cu tehnici moderne de electronică și tehnologia informației, cercetarea demonstrează un caracter interdisciplinar autentic. Astfel, utilizarea ZnO și MgO ajută la creșterea performanței celulelor fotovoltaice prin maximizarea captării luminii. Prin îmbunătățirea pasivării suprafeței, nano-ZnO și nano-MgO contribuie la reducerea pierderilor de energie și la creșterea eficienței celulelor fotovoltaice. Acest lucru nu doar validează rezultatele științifice obținute, dar și deschide perspective concrete pentru **aplicații industriale, transfer tehnologic și dezvoltare de produse inovative** în domeniul materialelor pentru energie regenerabilă.

Ipoteza de lucru se constituie astfel pe reducerea pierderilor energetice la suprafață prin elaborarea unui strat suplimentar de oxid metalic nanostructurat pe stratul antireflex al celulei fotovoltaice pe bază de Si policristalin cu scopul de **pasivare suplimentară și protecție**.

Pasivarea suplimentară constă în:

- ✓ **Pasivarea suprafeței:** Oxizii metalici ajută la reducerea **recombinării purtătorilor de sarcină** (electroni și goluri). Aceasta este o îmbunătățire semnificativă a **eficienței de conversie**. Fără pasivare, eficiența celulelor fotovoltaice ar fi mult mai mică, deoarece mulți electroni și goluri s-ar recombina înainte să ajungă la contactele electrice.
- ✓ **Îmbunătățirea factorului de umplere (FF):** Pasivarea reduce **pierderile de recombinare**, ceea ce contribuie la o **îmbunătățire a factorului de umplere (FF)**, un parametru esențial pentru performanța celulelor solare.
- ✓ **Protecție împotriva degradării:** Stratul de oxid metalic poate **proteja stratul de siliciu** de umiditate și de contaminare externă, prevenind **oxidarea** și alte forme de degradare pe termen lung.

Combinarea Si_3N_4 (strat antireflexie) cu un strat de oxid metalic pentru pasivare are multiple avantaje:

- **Eficiență îmbunătățită:** Combinarea celor două straturi ajută la maximizarea absorbției luminii și la reducerea pierderilor prin recombinare.
- **Durabilitate crescută:** Protejează celula împotriva factorilor de mediu și contribuie la stabilitatea pe termen lung.
- **Performanță îmbunătățită în condiții de lumină slabă:** Stratul antireflexie și cel de pasivare permit celulelor să performeze mai bine în condiții de iluminare difuză.

Depunerea unui strat de oxid metalic pe stratul antireflex de nitrură de siliciu (Si_3N_4) este are ca scop îmbunătățirea performanței celulelor fotovoltaice din siliciu. Aceasta combină pasivarea suprafeței cu reducerea pierderilor optice și electrice, contribuind semnificativ la creșterea eficienței de conversie a celulelor solare. De asemenea, acest tip de strat adițional adaugă protecție împotriva degradării pe termen lung, asigurând o performanță mai stabilă în condiții de utilizare reală.

Obiective generale

În cadrul cercetării **celulelor fotovoltaice (CF)**, un obiectiv important este îmbunătățirea eficienței energetice prin implementarea de straturi oxidice metalice. Aceste straturi sunt esențiale pentru îmbunătățirea absorbției luminii și pasivarea suprafeței cu reducerea pierderilor optice și electrice, contribuind semnificativ la creșterea eficienței de conversie a celulelor solare. În acest context, sunt propuse patru obiective principale (O1 - O4) ce vizează elaborarea, caracterizarea și optimizarea acestor straturi, precum și dezvoltarea unui sistem de monitorizare a performanței celulelor fotovoltaice.

O1: Elaborarea și caracterizarea straturilor nanostructurate

Primul obiectiv se concentrează pe elaborarea și caracterizarea straturilor nanostructurate de MgO și ZnO pur și dopat, folosind tehnologia de centrifugare (spin-coating). Aceasta este o metodă de depunere controlată a materialelor sub formă de filme subțiri pe substraturi tip celule fotovoltaice comerciale, care permite obținerea unor straturi uniforme cu dimensiuni de nanostructuri (oxid de zinc pur sau dopat) prin centrifugare în *Laboratorul de cercetare* de Nanomateriale, biomateriale și materiale funcționale

avansate/NanoBioMat, din cadrul Facultății de Mecanică și Tehnologie și în centrul *CRC&D-Auto* din Centrul Universitar Pitești.

O2: Proiectarea și dezvoltarea unui sistem hardware & software pentru controlul parametrilor

Al doilea obiectiv (**O2**) se concentrează pe proiectarea și dezvoltarea unui sistem hardware și software pentru monitorizarea și controlul parametrilor de funcționare ai celulelor fotovoltaice. Sistemul include:

- ✓ un sistem de achiziție a datelor pentru măsurarea parametrilor electrici ai CF, cum ar fi tensiunea de gol, tensiunea în sarcină, și curentul de scurt-circuit.
- ✓ aplicație software pentru analiza fuziunii datelor provenite din parametrii ambientali (temperatură, iluminare) și parametrii funcționali ai celulelor fotovoltaice. Acesta va permite monitorizarea în timp real a performanței celulelor și ajustarea acestora în funcție de condițiile externe.

Această componentă este implementată în cadrul Laboratoarelor de Electronică de Putere și Sisteme cu Microcontrolere din cadrul Facultății de Electronică, Comunicații și Calculatoare și în NanoBioMat.

O3: Corelarea straturilor nanostructurate cu randamentul energetic al CF

Obiectivul **O3** vizează corelarea parametrilor de elaborare a straturilor nanostructurate (grosimea stratului, tipul materialului, etc.) cu randamentul energetic al celulelor fotovoltaice. Aceasta va include studierea efectului nanostructurilor asupra eficienței de conversie, prin testarea celulelor fotovoltaice în diferite condiții de funcționare (iluminare variabilă, temperatură, sarcină electrică dinamică). Informațiile obținute vor permite optimizarea parametrilor de elaborare pentru a maximiza performanța energetică.

Ultimul obiectiv (**O4**) se concentrează pe definitivarea unui model experimental pentru construcția unei celule fotovoltaice eficiente energetic. Acest model va include:

- Elaborarea straturilor nanostructurate eficiente pentru maximizarea absorbției luminii prin pasivare suplimentară.
- Monitorizarea și controlul parametrilor electrici ai celulei fotovoltaice, cu scopul de a îmbunătăți performanța globală și stabilitatea acesteia.

Implementarea acestui model va oferi un prototip funcțional care poate fi testat în diferite condiții, pentru a valida impactul nanostructurilor asupra performanței energetice. Atingerea acestor obiective conduc și la diseminarea rezultatelor cercetării prin publicarea articolelor în reviste sau conferințe cu volume indexate ISI.

Noutatea cercetării constă în:

- ✓ Identificarea și implementarea tehnologiilor de obținere a structurilor fotovoltaice cu suprafețe active crescute prin efectul nanostructurilor, care permite optimizarea performanței celulelor fotovoltaice.
- ✓ Îmbunătățirea eficienței prin optimizarea grosimii straturilor nanostructurate și adaptarea lor la diverse condiții de mediu și cerințe energetice.
- ✓ Caracterizarea interdisciplinară a straturilor fotovoltaice, specifică domeniilor **Ingineria Materialelor și Inginerie electronică, telecomunicații și tehnologii informaționale**, pentru obținerea unui produs final performant și eficient energetic.

Obiective specifice

Etapele și activitățile specifice cercetărilor doctorale, în corelație cu livrabilele asociate fiecărei activități sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Etapele și activitățile specifice proiectului de doctorat

Nr.	Etapă / activitate	Livrabil
1.	Etapă E1 - Analiza, elaborarea și caracterizarea straturilor nanostructurate	
1.1	Studiul tehnologiilor pentru fabricarea celulelor fotovoltaice	Raport privind procesul de elaborare a straturilor nanostructurate oxidice
1.2	Determinarea oxizilor metalici și a materialelor precursoroase	
1.3	Elaborarea și caracterizarea oxizilor metalici	
1.4	Fabricarea straturilor nanostructurate prin tehnica de centrifugare (spin-coating)	
1.5	Analiza morfologică și structurală a straturilor obținute	

Nr.	Etapă / activitate	Livrabil
2.	Etapă E2 - Proiectarea și dezvoltarea unui sistem hardware & software	
2.1.	Crearea dispozitivului hardware pentru monitorizarea și controlul parametrilor CF la nivel de laborator	Raport privind dispozitivul hardware de monitorizare și control al parametrilor CF și al soluției software implementate
2.2.	Dezvoltarea aplicației software pentru monitorizarea și controlul parametrilor CF	
2.3.	Realizarea sistemului hardware și aplicației software pentru monitorizarea și controlul parametrilor CF la nivel de laborator	Raport privind sistemul de monitorizare și control al parametrilor
3.	Etapă E3 - Corelarea straturilor nanostructurate cu randamentul energetic al CF	
3.1	Caracterizarea straturilor de oxid nanostructurate prin monitorizarea parametrilor electrici ai CF	Baza de date cu rezultatele experimentale obținute
3.2.	Analiza relației dintre parametrii de elaborare a straturilor și randamentul electric al CF în diferite condiții de operare	Raport privind analiza corelației
3.3.	Activități de diseminare	articole în reviste sau conferințe cu volume indexate ISI
4.	Etapă E4 - Definirea și validarea modelului experimental de construcție al unei CF eficiente energetic	
4.1.	Stabilirea modelului experimental pentru fabricarea straturilor oxidice nanostructurate	Raport de testare și optimizare sistem
4.2.	Dezvoltarea modelului experimental pentru monitorizarea și controlul parametrilor electrici ai CF	
4.3.	Validarea sistemului integrat și funcționalizat	
4.4.	Activități de diseminare	articole în reviste sau conferințe cu volume indexate ISI

Distribuția activităților pe luni este prezentată în diagrama Gantt următoare.

Diagrama Gantt

	Luna activitate											
	1-4	5-8	9-12	13-17	18-21	22-25	26-29	30-34	35-37	38-40	41-44	45-48
E1												
A 1.1.												
A 1.2.												
A 1.3.												
A 1.4.												
A 1.5.												
E2												
A 2.1.												
A 2.2.												
A 2.3.												
E3												
A 3.1.												
A 3.2.												
A 3.3.												
E4												
A 4.1.												
A 4.2.												
A 4.3.												
A 4.4.												

În urma analizei comparative a principalelor tipuri de celule fotovoltaice, se poate concluziona că evoluția tehnologiilor din acest domeniu reflectă o tendință clară de diversificare și specializare în funcție de aplicație, eficiență, cost și impact ecologic. Celulele pe bază de siliciu cristalin, în special cele monocristaline și cele optimizate cu structuri PERC, continuă să domine sectorul comercial datorită eficienței ridicate, fiabilității pe termen lung și maturității proceselor de fabricație. În paralel, tehnologiile cu film subțire, precum CdTe și CIGS, oferă avantaje semnificative în ceea ce privește flexibilitatea, performanța în condiții de lumină slabă și posibilitatea de integrare pe substraturi alternative, însă sunt limitate de aspecte legate de sustenabilitatea materiilor prime (telur, indiu, galiu) și complexitatea procesării. Tehnologia CZTS apare ca o opțiune promițătoare, ecologică și scalabilă, însă eficiența redusă și instabilitatea compozițională rămân provocări majore. În mod similar, celulele DSSC, deși caracterizate prin costuri scăzute, estetică versatilă și comportament bun în lumină difuză, sunt încă restrânse la aplicații de nișă din cauza limitărilor privind stabilitatea și eficiența. În acest context, perspectivele de dezvoltare vizează integrarea unor arhitecturi hibride (tandem) și trecerea către materiale mai sigure, abundente și reciclabile, într-un efort global de reducere a amprente ecologice și de creștere a sustenabilității energetice.

ANALIZA COMPARATIVĂ A CELULELOR FOTOVOLTAICE

Celulele fotovoltaice sunt dispozitive care convertesc direct energia solară în energie electrică prin efectul fotovoltaic. În funcție de materialele utilizate și structura internă, celulele PV se clasifică în mai multe tipuri, fiecare cu avantaje, dezavantaje și aplicații specifice.

Celulele fotovoltaice actuale, disponibile în comerț sunt puțin eficiente în ceea ce privește conversia energiei solare în electricitate, iar producția lor este costisitoare[5]. Acest lucru se datorează faptului că se bazează pe materiale foarte pure, necesită temperaturi de fabricație foarte ridicate și, adesea, necesită materiale de "dopaj" costisitoare.

Celulele fotovoltaice policristaline au în general un coeficient de temperatură mai scăzut comparativ cu celulele fotovoltaice monocristaline. Recent, au fost concepute noi structuri de celule fotovoltaice ce utilizează nanomateriale care pot fi flexibile și ușoare [6], [7]. Acest lucru se datorează faptului că noile structuri au o suprafață specifică foarte mare pentru captarea luminii solare. Celulele de siliciu cristalin, în special monocristaline și cele optimizate cu structuri PERC, continuă să domine sectorul comercial datorită eficienței lor ridicate, fiabilității pe termen lung și maturității proceselor de fabricație. În paralel, tehnologiile celulelor fotovoltaice cu straturi subțiri, cum ar fi CdTe și CIGS, oferă avantaje semnificative în ceea ce privește flexibilitatea, performanța în condiții de lumină scăzută și posibilitatea integrării pe substraturi alternative, dar sunt limitate de aspecte legate de sustenabilitatea materiilor prime (telur, indiu, galiu) și complexitatea prelucrării. Tehnologia CZTS apare ca o opțiune promițătoare, ecologică și scalabilă, dar eficiența scăzută și instabilitatea compoziției rămân provocări majore. În mod similar, celulele DSSC, deși caracterizate prin costuri reduse, estetică versatilă și comportament bun în lumină difuză, sunt încă limitate la aplicații de nișă din cauza limitărilor de stabilitate și eficiență. În acest context, perspectivele de dezvoltare vizează integrarea arhitecturilor hibride și trecerea către materiale mai sigure, mai abundente și reciclabile, într-un efort global de reducere a amprente ecologice și de creștere a sustenabilității energetice.

Eficiența conversiei energiei solare în energie electrică prin intermediul celulelor fotovoltaice este cuprinsă între 7% și 26% pentru materialul semiconductor. Astfel, dezvoltarea tehnologică a celulelor fotovoltaice este foarte importantă. Acest lucru se datorează faptului că materialul și eficiența de conversie sunt direct legate. Nanomaterialele au revoluționat domeniul celulelor fotovoltaice prin îmbunătățirea eficienței conversiei, reducerea costurilor și creșterea flexibilității dispozitivelor. Proprietățile lor optice, electrice și structurale, greu de realizat cu materialele tradiționale, permit exploatarea unor mecanisme avansate de conversie a energiei solare în electricitate.

Teza de doctorat explorează tipurile de oxizi metalici nanostructurați utilizați în tehnologia de fabricare a celulelor fotovoltaice, mecanismele de îmbunătățire a performanței, provocările actuale și direcțiile de cercetare viitoare.

Printre cele mai utilizate nanomateriale se numără: nanoparticulele metalice (ex. Ag, Au), care intensifică absorbția luminii prin efecte plasmonice; punctele cuantice (CdSe, PbS), ce oferă bandgap reglabil și potențial de conversie mult mai mare față de celulele tradiționale; nanotuburile de carbon și grafenul, care contribuie la transportul rapid al electronilor și la realizarea unor electrozi transparenți cu rezistență redusă. De asemenea, materialele perovskitice cu morfologie nanometrică au atras atenția cercetătorilor prin eficiențe de conversie ridicate și posibilitatea fabricației pe substraturi flexibile.

Mecanismele de îmbunătățire introduse de aceste materiale includ: creșterea absorbției prin captarea eficientă a fotonilor (datorită suprafețelor texturate și efectelor de localizare a câmpului electric), separarea eficientă a purtătorilor de sarcină (prin interfețe cu potențial bine controlat) și transportul rapid al acestora spre electrozi. Toate aceste avantaje contribuie la reducerea pierderilor și, implicit, la creșterea randamentului conversiei energetice.

Cu toate acestea, utilizarea nanomaterialelor vine și cu o serie de provocări tehnice și de mediu. Stabilitatea în timp a materialelor (în special în cazul perovskitilor și punctelor cuantice), toxicitatea unor compuși (ex. Cd, Pb), precum și dificultățile în reproducerea industrială a rezultatelor laboratorului sunt obstacole majore în calea comercializării. Mai mult, unele metode de sinteză necesită condiții speciale sau solvenți periculoși, ceea ce îngreunează procesul de scalare.

Direcțiile actuale de cercetare se concentrează pe dezvoltarea de nanocompozite hibride (organice/anorganice), integrarea de tehnologii de imprimare la temperatură joasă, explorarea de nanostructuri inspirate din natură, care să combine performanța cu funcționalități adiționale (auto-curățare, anti-reflexie etc.), cât și pe strategii de minimizare a recombinării electroni-goluri. Strategiile de minimizare a recombinării constau în:

- utilizarea de **straturi de pasivare** (ex. Al_2O_3 , SiN_x , TiO_2). Astfel, interfața între materialul activ și electrozi poate fi optimizată pentru a respinge purtătorii minoritari, direcționându-i spre contactele potrivite. Acest control al barierelor energetice reduce semnificativ recombinarea SRH (Shockley-Read-Hall) [14], [15];
- utilizarea de **nanostructuri** precum nanofire, nanocolumns sau puncte cuantice, ce creează căi direcționate pentru transportul purtătorilor. În astfel de geometrii, electronii și golurile sunt separate spațial, reducând probabilitatea de recombinare în volum [16], [17], [18], [19], [20].
- utilizarea de **nanomateriale** precum perovskitii sau compuși pe bază de seleniuri și telururi, care prezintă durate de viață mari ale purtătorilor ($>1 \mu\text{s}$), oferind timp suficient pentru colectare înainte de recombinare [21], [22], [23], [24].

Tehnologie	Avantaje	Limitări	Aplicații principale	Perspective
Siliciu monocristalin (mc-Si)	- Eficiență ridicată (20–23%) - Durabilitate mare - Disponibilitate industrială largă	- Costuri mai mari - Sensibile la umbrire - Rigiditate	- Sisteme rezidențiale - Parcuri solare mari - Sisteme conectate la rețea	- Optimizări prin tehnologii HJT, bifaciale
Siliciu policristalin (pc-Si)	- Costuri reduse - Eficiență decentă (15–18%) - Fiabilitate bună	- Eficiență mai mică față de c-Si - Sensibilitate la temperaturi ridicate	- Panouri comerciale și rezidențiale - Sisteme off-grid	- Înlocuit progresiv de monocristalină și PERC
PERC	- Eficiență crescută (până la 22%) - Ușor de implementat pe linii existente - Costuri moderate	- Degradare indusă de lumină (LID) - Performanță limitată la temperaturi ridicate	- Ferme solare - Aplicații comerciale de mari dimensiuni	- Integrare cu bifacial, N-type, HJT pentru eficiențe >24%
CdTe	- Costuri scăzute - Performanță bună în lumină difuză - Randament >18% (industrial)	- Toxicitatea cadmiului - Raritatea telurului - Limitări ecologice	- Sisteme montate la sol - Proiecte industriale mari (First Solar)	- Optimizare contact posterior - Alternativa la siliciu în medii calde
CIGS (CuInGaSe₂)	- Eficiență ridicată (>23% în laborator) - Flexibilitate - Bandgap ajustabil	- Cost ridicat al materiilor prime (In, Ga) - Procesare complexă	- Aplicații portabile - Textile inteligente - Sisteme flexibile	- Cercetări pentru înlocuire In/Ga cu Zn/Sn - Tehnologii cu structuri tandem
CZTS	- Materiale ne-toxice și abundente - Bandgap ideal (1.4–1.5 eV) - Compatibilitate cu film subțire	- Eficiență scăzută (~12% max) - Defecte structurale greu de controlat	- Sisteme verzi - Aplicații BIPV - Sisteme off-grid	- Înlocuirea CdS cu alternative ecologice - Stabilizare proces tehnologic
DSSC	- Cost scăzut - Estetică variabilă - Eficiență bună în lumină difuză - Flexibilitate	- Eficiență scăzută (7–12%) - Stabilitate scăzută - Probleme cu electrolitul lichid	- Electronice portabile - Ferestre active - Senzori, IoT	- Electroliți solizi/gel - Integrare cu perovskite - Aplicații indoor

Astfel, nu se conturează o tehnologie pentru celula fotovoltaică „ideală” universal aplicabilă, ci mai degrabă un portofoliu de soluții complementare, a căror selecție optimă depinde de contextul tehnologic, economic și geografic al fiecărei aplicații în parte.

METODOLOGIA ELABORĂRII STRATURILOR SUPLIMENTARE

Elaborarea straturilor oxidice suplimentare pe celule fotovoltaice

Pregătirea celulelor fotovoltaice

Celule fotovoltaice pe bază de Si policristalin, achiziționate de la **Guangzhou Runxi Trading**, China, se curăță în baie cu ultrasunete, la 42 KHz, alcool etilic și apă deionizată. Procesul de curățare are scopul de a elimina impuritățile (ex. grăsimi, praf). Durata procesului a fost de 180s pentru fiecare agent de curățare. Caracteristicile celulei solare folosite pentru activitățile experimentale model EAN: 35, putere 0,16W, dimensiuni 5.2 cm*1.9 cm, grosime $200\pm 20\mu\text{m}$ [69]. Caracteristicile date de producător sunt prezentate în tabelul următor.

Caracteristici celule fotovoltaice Si-policristalin

Efficiență	Intensitate (A)	Tensiune (V)	Putere (W)
17,4%	0,3	0,5	0,16

Stabilirea oxizilor

MgO, sub formă de pulbere albă, este compus anorganic, foarte stabil la temperaturi ridicate în atmosfere oxidante până la 2300°C și reducător la, respectiv 1700°C și cristalizează sub forma structurii cubice cristaline [70]. MgO este în general și „relativ inert” fiind un oxid metalic [71]. Natura higroscopică a MgO și tranziția sa la $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sunt adesea menționate în cercetările experimentale cu mențiunea că MgO este în general stabil [72]. MgO (oxidul de magneziu) este un material semiconductor cu proprietăți optice și electrice interesante, care are un potențial considerabil pentru aplicații în celulele solare [73]. Deși nu este la fel de utilizat pe scară largă ca ZnO, MgO prezintă anumite avantaje care îl fac o opțiune atractivă pentru cercetare și dezvoltare. Prezintă o lărgime a benzii interzise de 7,8 eV, care îi permite să absoarbă o gamă largă de lumină solară, inclusiv radiația ultravioletă (UV) [74]. MgO este un material promițător pentru pasivarea suprafețelor celulelor fotovoltaice datorită capacității sale de a reduce recombinarea purtătorilor de sarcină la interfața materialului semiconductor (de obicei siliciu) cu straturile adiacente [75]. Prin formarea unui strat subțire de MgO, se poate crea un efect de pasivare de câmp, care ajută la blocarea purtătorilor minoritari (electroni și goluri), îmbunătățind astfel randamentul energetic al celulelor fotovoltaice [75].

Justificarea utilizării MgO ca material precursor pentru straturi pe celule fotovoltaice

Reducerea recombinării purtătorilor de sarcină

MgO are o bandgap foarte mare (~ 7.8 eV), ceea ce îl face un excelent izolator electric.

În structuri multistrat, poate fi folosit pentru a controla alinierea benzilor de energie, facilitând separarea sarcinilor și blocarea purtătorilor minoritari, ceea ce reduce recombinarea nedorită [71], [73]. MgO ajută la scăderea defectelor de suprafață care favorizează recombinarea purtătorilor de sarcină, ceea ce duce la creșterea eficienței de conversie a luminii solare în energie electrică.

Efectul nanostructurilor și creșterea suprafeței active

MgO utilizat sub formă de nanostructuri (ex. nanocristale sau filme subțiri) pentru a mări suprafața activă a celulelor fotovoltaice. Aceasta permite o mai bună captare a luminii și extinderea capacității de absorbție, aspecte esențiale pentru îmbunătățirea performanței energetice a celulelor solare [76].

Creșterea durabilității și stabilității

Stratul de MgO nu doar că îmbunătățește performanța energetică, dar contribuie și la prelungirea duratei de viață a celulelor fotovoltaice, datorită rezistenței sale ridicate la condițiile de mediu și la degradare. Acest lucru este deosebit de important pentru aplicațiile pe termen lung ale celulelor fotovoltaice, care trebuie să mențină un randament ridicat pe o perioadă îndelungată [63], [68].

Strat de pasivare interfacială

MgO este folosit ca strat de pasivare între substrat și stratul activ sau între straturile de transport (electroni sau goluri). Acest strat reduce defectele de la interfață care pot duce la recombinarea purtătorilor de sarcină, ceea ce îmbunătățește semnificativ eficiența celulei.

Exemplu: în celulele perovskitice, MgO este uneori depus între substratul de sticlă acoperit cu oxid conductiv (ex: ITO) și stratul de transport al electronilor [45].

Reflecție controlată

În unele cazuri, MgO este utilizat și ca strat de reflecție controlată în spatele stratului activ, pentru a redirecționa fotonii neabsorbiți înapoi în celulă, maximizând absorbția luminii [76].

Oxidul de Zinc (ZnO), sub formă de pulbere albă, este un compus anorganic, insolubil în apă. Acesta are o gamă largă de utilizare, dar importantă în cercetarea curentă este folosirea ZnO ca semiconductor de tip *n* [77]. De asemenea, proprietăți demne de menționat sunt buna transparență, mobilitate mare a electronilor, banda interzisă de 3,37 eV și luminescența puternică la temperatura camerei [78]. Toate aceste proprietăți fac oxidul de zinc valoros pentru o varietate de aplicații emergente: electrozi transparenți în afișaje cu cristale lichide, ferestre care economisesc energie sau care protejează căldura și electronice ca tranzistori cu pelicula subțire și diode emițătoare de lumină [79]. Datorită proprietăților sale excelente de conductivitate electrică și transparență, ZnO joacă un rol important în îmbunătățirea performanței și eficienței energetice a celulelor fotovoltaice. Mai mult decât atât, poate fi utilizat și ca material de pasivare sau strat antireflex în diverse tipuri de celule solare, inclusiv CIGS, DSSC și siliciu amorf [39].

Oxidul de zinc fiind un material semiconductor important cu proprietăți optice și electronice unice devine promițător pentru diverse aplicații în domeniul celulelor solare [77] [81].

Justificarea utilizării ZnO ca material precursor pentru straturi pe celule fotovoltaice

Electrod transparent conductiv (TCO – Transparent Conductive Oxide)

ZnO dopat cu aluminiu (AZO) sau cu galiu (GZO) este folosit ca alternativă la ITO (oxid de indiu-staniu), datorită: transparenței optice ridicate (UV-VIS), conductivității bune, costului scăzut și metodelor eficiente de elaborare. AZO este adesea integrat în panouri solare comerciale unde reducerea costului materiilor prime este esențială [82].

Straturi antireflex și transparente

Stratul de ZnO acoperă adesea suprafața celulelor fotovoltaice ca un strat antireflex. Acesta ajută la maximizarea absorbției luminii prin reducerea reflexiei la suprafața celulei. La lumina incidentă, un strat subțire de ZnO poate ajuta la orientarea și dispersia luminii, măbind timpul de absorbție în materialul activ [83]. Datorită transparenței sale în spectrul vizibil și UV, ZnO permite luminii să pătrundă în stratul activ (de exemplu, siliciu, CIGS sau perovskite), crescând eficiența de captare a energiei solare [84], [85].

Pasivarea suprafeței

ZnO, atunci când este utilizat în combinație cu straturi de pasivare, reduce recombinarea purtătorilor de sarcină la suprafață. Acesta poate proteja suprafața semiconductorului de defectele de suprafață care favorizează recombinarea (în cazul celulelor din siliciu, de exemplu). Astfel, ZnO contribuie la îmbunătățirea tensiunii de circuit deschis (V_{oc}) și a factorului de umplere (FF), parametri esențiali pentru eficiența globală a celulei [86].

Doping cu elemente suplimentare

ZnO poate fi dopat cu diverse elemente (de exemplu, aluminiu - Al:ZnO), îmbunătățind astfel conductivitatea electrică și făcându-l un material transparent conductor [79]. Acest lucru este deosebit de important în celulele fotovoltaice cu film subțire, deoarece poate reduce pierderile prin rezistență și poate asigura colectarea eficientă a curentului [42], [87].

Straturi de protecție și stabilitate

ZnO joacă un rol important în protejarea celulelor fotovoltaice de factorii externi, cum ar fi umiditatea, aerul și UV-ul, care pot cauza degradarea materialelor fotovoltaice. Straturile de ZnO sunt adesea utilizate pentru a îmbunătăți durabilitatea și longevitatea celulelor fotovoltaice [88].

O privire de ansamblu asupra utilizării MgO și ZnO în celulele fotovoltaice este prezentată în tabelul următor [39], [62], [73], [89]

Utilizarea în celule fotovoltaice			
Avantaje		Dezavantaje	
MgO		ZnO	
Lărgime mare a benzii interzise (7,8eV)	Eficiența celulelor solare cu MgO este încă relativ scăzută și necesită îmbunătățiri semnificative	Mobilitate ridicată a electronilor, ceea ce permite o transport eficient al sarcinii (3,37eV)	Eficiența celulelor solare cu ZnO este încă mai mică decât cea a celulelor solare tradiționale pe bază de siliciu
Poate fi utilizat în celule fotovoltaice cu siliciu și în structuri avansate, precum PERC datorită proprietăților sale de pasivare.	MgO este opac în spectrul vizibil, astfel că nu este potrivit pentru utilizare ca strat antireflex sau TCO (Transparent Conductive Oxide).	ZnO dopat cu aluminiu (Al:ZnO) este un material conductor transparent utilizat pe scară largă în straturi TCO pentru celulele fotovoltaice, permițând colectarea eficientă a electronilor și transmiterea luminii către materialul activ.	În anumite condiții, ZnO poate induce recombinare la interfața cu materialul activ, mai ales dacă stratul de ZnO nu este de calitate suficient de bună sau nu este corect pasivat.
Creează un câmp electric care respinge purtătorii minoritari, îmbunătățind performanța celulelor fotovoltaice.	MgO este mai dificil de dopat pentru a obține conductivitate electrică semnificativă comparativ cu alte materiale, ceea ce limitează aplicațiile sale în anumite tipuri de celule solare.	ZnO este utilizat în straturi antireflex pentru a reduce pierderile de lumină, îmbunătățind astfel eficiența globală a celulelor fotovoltaice.	ZnO nu este întotdeauna cel mai bun material pentru straturile de pasivare în cazul celulelor fotovoltaice din siliciu de tip p (în special în celulele monocristaline), unde materiale precum Al ₂ O ₃ pot fi mai eficiente.
Extrem de stabil chimic, rezistent la degradare în mediu	Mobilitate a electronilor mai mică decât alte materiale semiconductoare, limitând performanța celulelor solare	ZnO este stabil chimic și termic, având o rezistență bună la radiația UV și la schimbările de temperatură, ceea ce îmbunătățește performanța și durabilitatea celulelor fotovoltaice pe termen lung.	Unele tehnici de depunere a ZnO, cum ar fi sputtering-ul sau CVD, pot implica costuri suplimentare în comparație cu alte materiale de pasivare, deși în general ZnO este considerat un material accesibil.
Material ieftin Prețuri MgO pur: 1 kg: 20-50 USD 10 kg: 15-40 USD/kg 100 kg: 10-30 USD/kg		Material relativ ieftin, făcându-l o opțiune atractivă pentru producția de masă. Prețuri ZnO pur: 1 kg: 50-100 USD 10 kg: 40-80 USD/kg 100 kg: 30-70 USD/kg	
Cercetări pentru a depăși limitările actuale ale celulelor fotovoltaice cu straturi oxidice			
➤ Dezvoltarea de noi materiale nanostructurale dopate pentru a crește mobilitatea electronilor ➤ Studiul ingineriei interfețelor dintre MgO, ZnO și alte materiale semiconductoare. ➤ Optimizarea proceselor de fabricație pentru a obține starturi de înaltă calitate.			

Oxizii de Mg și Zn sunt achiziționați sub formă de pulbere, de puritate analitică. MgO este de proveniență Honeywell, iar ZnO este de proveniență Sigma Aldrich. Pulberea de ZnO este de proveniență Sigma Aldrich, CAS 1314-13-2, $\rho=5,61 \text{ g/cm}^3$. Pulberea de MgO este de proveniență Honeywell, CAS 1309-48-4, $\rho=3,58 \text{ g/cm}^3$.

Soluția 1M de azotat de zinc a fost utilizată ca precursor pentru obținerea pulberilor nedopate, iar în cazul pulberilor dopate au fost utilizate azotatul de zinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, și clorura de aluminiu, AlCl_3 dizolvate în apă distilată. Drept agent de hidroliză s-a utilizat soluția de KOH de concentrație 1M. reactorul de elaborare utilizat este autoclava Cortest cu capacitate de 2l, în colaborare cu Institutul național de Metale Neferoase și Rare. Elaborarea pulberilor pure și dopate de ZnO s-a realizat prin sinteză hidrotermală la 200°C, 4,5 bar, timp de 40 minute.

Nano-ZnO și nano-MgO oferă avantaje semnificative datorită dimensiunii lor reduse și caracteristicilor lor nanometrice. Aceste materiale pot forma straturi nanostructurate, care au o suprafață activă crescută, ceea ce:

Îmbunătățește absorbția luminii - Nanostructurile pot capta mai multă lumină și pot contribui la maximizarea eficienței de absorbție a luminii solare.

Creșterea interacțiunii cu fotonii - Straturile nanometrice pot întreține mai mult timp fotonii în materialul fotovoltaic, ceea ce crește probabilitatea ca aceștia să fie absorbiți

Reducerea recombinării purtătorilor de sarcină - Nano-ZnO și nano-MgO sunt eficienți în pasivarea suprafeței celulelor fotovoltaice, reducând recombinarea purtătorilor de sarcină (electroni și goluri) care are loc la interfața materialului activ cu straturile adiacente. Aceste straturi nanostructurate pot:

- Bloca defectele de suprafață care sunt responsabile pentru recombinarea purtătorilor de sarcină, îmbunătățind astfel randamentul energetic al celulelor.
- Crește tensiunea de circuit deschis (V_{oc}) și factorul de umplere (FF), două măsuri esențiale ale performanței celulelor fotovoltaice.

Raportul suprafață mare la volum care caracterizează materialele nanostructurate, în comparație cu cel al materialelor micrometrice, conferă proprietăți unice, cum ar fi optice, magnetice, electrice și chimice specifice. Aplicarea nanomaterialelor și a nanotehnologiei este foarte atractivă în energie [4], [90] Un raport Business Wire a confirmat că piața globală de nanotehnologie este gata să crească cu o rată de creștere anuală compusă de 18,1% în următorii ani, până la o dimensiune a pieței de 173,95 miliarde USD până în 2025 [4], [91].

Sinteza nanostructurilor de oxid de magneziu și oxid de zinc prin depunere fizică în fază de vapori (PVD) se realizează utilizând energia solară, în laboratorul PROMES Odeillo, Franța, în cadrul proiectelor NANOMAGLAY, Synthesis and characterization of nanostructured magnesium oxide powders for composite layers, N° SURPF1904040032, și NOSC: Nanostructured oxides layers by SPVD for enhance Solar Cell efficiency, N° SURPF2201300023, <https://sfera3.sollab.eu/wp-content/uploads/2022/05/SFERA-III-List-of-SURP-Granted-2022.pdf>.

Realizarea straturilor suplimentare oxidice prin centrifugare

Centrifugarea (spin coating-ul) este o procedură utilizată pentru a aplica pelicule subțiri uniforme pe substraturi plate. Un proces tipic implică depunerea unei mici cantități de soluție în centrul unui substrat și apoi rotirea substratului la viteză mare (de obicei, în jur de 3000 rpm) [95]. Este extrem de utilizată în fabricarea celulelor fotovoltaice, mai ales pentru:

- straturi de pasivare,
- straturi tampon,
- straturi active în celulele de tip perovskit, organice sau cu quantum dots.

Parametrii critici ai procesului sunt:

- **Viteza de rotație** (rpm): controlează grosimea filmului (viteze mai mari produc filme mai subțiri).
- **Timpul de rotație**: influențează uniformitatea și gradul de evaporare al solventului.
- **Concentrația soluției**: determină cât material rămâne pe substrat după evaporare.
- **Tipul solventului**: afectează viteza de evaporare și morfologia finală a filmului.

Forța centrifugă face ca soluția să se răspândească către marginea substratului, lăsând o peliculă subțire la suprafață [55], [96], [97], [98].

Etapele procesului:

- **Prepararea soluției**: Se prepară o soluție precursoră care conține compuși oxidici metalici dispersați într-un solvent volatil.

- **Depunerea soluției:** O cantitate mică din soluție (100 μl –200 μl) este picurată pe centrul substratului (celulei fotovoltaice din Si policristalin).
- **Rotirea substratului:** Substratul este rotit rapid (de obicei între 1000 și 300 rpm), forțele centrifuge întind soluția spre margini, formând un film subțire uniform.
- **Evaporarea solventului:** În timpul rotirii, solventul se evaporă, iar grosimea stratului se stabilizează.
- **Tratament termic** Pentru a transforma filmul amorf sau pre-organic într-un oxid metalic cristalin, se aplică un tratament termic (uscare, calcinare sau recoacere) între 100 și 180 $^{\circ}\text{C}$.

Schema procesului este prezentată în figura 1:

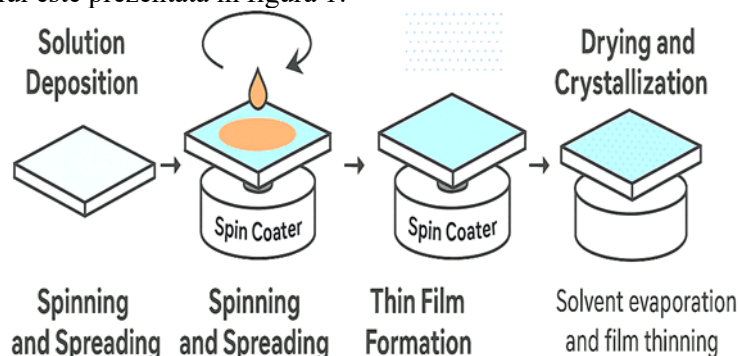


Figura 1. Reprezentarea schematică a procesului spin-coating

METODE ȘI TEHNICI DE CARACTERIZARE

Caracterizarea structurală prin difracție de radiații X

Analiza prin difracție de raze X (XRD) reprezintă o metodă esențială pentru caracterizarea structurii cristaline a straturilor subțiri, oferind informații calitative și cantitative privind fazele prezente, gradul de cristalinitate, orientarea preferențială (textura cristalină), precum și dimensiunea medie a cristalitelor. În cazul straturilor depuse, interpretarea difractogramelor permite evidențierea posibilelor tranziții de fază induse de tratamente termice, identificarea eventualelor impurități sau faze secundare, precum și evaluarea omogenității structurale pe direcția normală substratului. De asemenea, compararea intensităților relative ale vârfurilor experimentale cu cele din fișele standard permite estimarea existenței unei orientări cristaline preferențiale, aspect esențial în aplicații optoelectronice sau funcționale. Prin urmare, tehnica XRD constituie un instrument de bază în optimizarea proceselor de sinteză și în validarea calității structurale a straturilor subțiri de oxizi metalici. Caracterizarea morfologică a pulberilor de ZnO elaborate în cadrul proiectului de cercetare internațional s-a realizat în laboratorul PROMES Odeillo, cu difractometrul PW1710 (Philips). Caracterizarea structurală a MgO s-a realizat în laboratorul de Materiale avansate, Centrul de cercetare-dezvoltare pentru materiale, produse și procese inovative destinate industriei auto (CRC&D-Auto), Centrul Universitar Pitești, cu difractometrul Ultima IV (Rigaku).

Caracterizarea morfologică și compozițională

Pentru caracterizarea morfologică se utilizează microscopia electronică prin scanare (SEM). Aceasta permite determinări morfologice la scală nanometrică și subnanometrică, determinări microstructurale (identificarea fazelor cristaline prin difracție de electroni și microscopie electronică de înaltă rezoluție) precum și determinări compoziționale (analiză chimică elementală prin tehnica EDS, trasarea de hărți de compoziție prin cartografie EDS). Analiza SEM-EDS se efectuează folosind microscopul electronic Hitachi SU5000 echipat cu detectori de electroni secundari și retroîmprăștiați, cuplat cu modulul de spectrometrie de fluorescență cu radiații X. Pentru a observa morfologia suprafețelor, s-au achiziționat imagini SEM în electroni secundari (SE) și retroîmprăștiați (BSE), precum și la presiune variabilă (30Pa) la diferite mărimi. Caracterizarea morfologică a pulberilor de ZnO elaborate în cadrul proiectului de cercetare internațional s-a realizat în colaborare cu Institutul de Fizică, Academia de Științe din Polonia, cu microscopul Leo (Zeiss). Caracterizarea morfologică și compozițională a MgO și a straturilor elaborate s-a realizat în laboratorul de Materiale avansate, CRC&D-Auto, Centrul Universitar Pitești, cu microscopul SU 5000 (Hitachi).

Caracterizarea structurală și compozițională prin spectroscopie de absorbție

Spectroscopia de absorbție UV-VIS este metoda de analiză chimică și structurală ce exploatează absorbția care are loc la frecvențe corespunzătoare tranzițiilor electronice din stare fundamentală în stare excitată. Analiza se efectuează cu spectroscopiei UV-Vizibil cu Ocean Optics HR2000+ în intervalul 200-800 nm [69].

Spectroscopia de absorbție în IR cu transformată Fourier este o tehnică a spectroscopiei vibraționale bazată pe fenomenul de absorbție selectivă a radiației la frecvențe specifice din IR, ce corespund frecvențelor modurilor lor normale de vibrație ale moleculelor. Spectrul în infraroșu reprezintă o “amprentă” a probei și se înregistrează cu spectrometrul FTIR, model Tensor 27 (Bruker Optics), cu accesoriu de reflexie totală atenuată (ATR), în domeniul spectral $4000-400\text{ cm}^{-1}$, rezoluție spectrală 4 cm^{-1} [69].

Caracterizarea suprafeței specifice

Caracterizarea suprafeței BET (Brunauer–Emmett–Teller) este o analiză esențială pentru materialele poroase sau nanostructurate, oferind informații legate de suprafața specifică, volumul de pori și distribuția porozității. BET este o metodă fizico-chimică de adsorbție a azotului (de regulă la 77 K), utilizată pentru a determina suprafața specifică a unui material solid.

Suprafața specifică reprezintă suprafața totală disponibilă de adsorbție per gram de material și se exprimă în m^2/g . Valori tipice:

<10 m^2/g : materiale compacte, slab poroase

10–100 m^2/g : pulberi obișnuite

100 m^2/g : materiale cu porozitate ridicată (ex: aerogeli, MOF-uri, nanomateriale).

REALIZAREA SISTEMULUI DE TESTARE AL CELULELOR SOLARE CU STRATURI SUPLEMENTARE

Fiecare strat de oxid metallic, obținut prin centrifugare pe celule fotovoltaice solare, este testat în două simulatoare solare. Sistemul propus pentru controlul și achiziția parametrilor care influențează funcționarea unei celule solare este prezentat în figura 2.

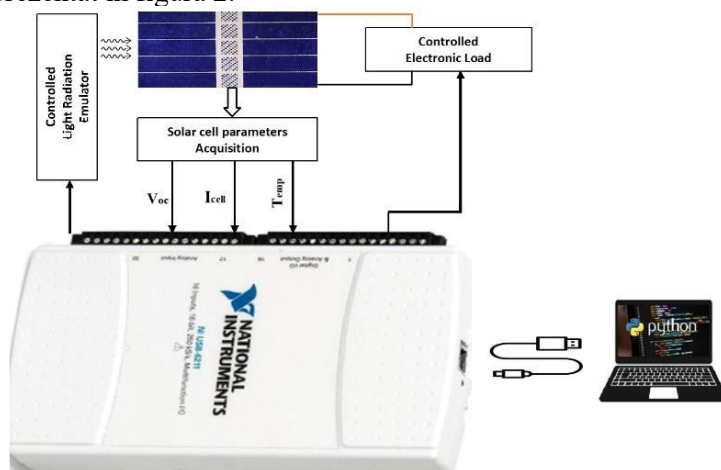


Figura 2. Sistem de testare al celulelor solare utilizând emulatoare solare

Sistemul se compune din:

- Bloc celule solare: în acest bloc găsim celulele solare de tip UFY002914 [69], [99].
- Bloc de emulare a radiației solare: prin acest bloc dorim să asigurăm o radiație luminoasă cât mai uniformă și cu aceiași parametrii toate pentru celulele solare testate.
- Blocul sarcinii electronice controlate – implementat prin intermediul unei surse de curent care fixează curentul prin celula solară în gama 0-30mA.
- Bloc de achiziție și control
- Sursa de alimentare stabilizată, controlată – această sursă oferă tensiunile continue utilizate de celelalte blocuri componente. Totodată, pornirea și oprirea funcționării blocului de

emulare a radiației solare este controlată, fiind sincronizată cu începerea / sfârșitul achiziției parametrilor de la celula solara testată.

Construcția emulatorului de radiație solară

Emulatoarele solare s-au realizat în cadrul cercetării doctorale, în laboratorul de cercetare NANOBIOIMAT. Acestea sunt controlate software să funcționeze pentru diferite intervale de putere, prin aplicarea unei tensiuni continue între 1 și 10 V cu pasul de 1 V (LIS- Light Illumination Set) [69], [99].



Figura 3. Emulator radiație solară

Caracteristicile de construcție ale emulatoarelor solare în laborator sunt prezentate sintetic în tabelul urmator.

Tip emulator solar	Caracteristici
Simulator solar 1	150W, 200 lm/watt, unghiul de împrăștiere 120 ⁰ , intensitate luminoasă reglabilă, temperatura de funcționare -25 ⁰ -50 ⁰ C, diametru 350 mm, lungime de undă radiație luminoasă $\lambda=405$
Simulator solar 2	200W, 200 lm/watt, unghiul de împrăștiere 90 ⁰ , intensitate luminoasă reglabilă, temperatura de funcționare -25 ⁰ -50 ⁰ C, diametru 400 mm, lungime de undă radiație luminoasă $\lambda=470$

Gradul de iluminare (măsurat cu luxmetrul Optimus AT X81), la distanța de 1 m față de sursa de lumină, pentru cele 2 emulatoare este prezentat în urmator [69].

Pas	Simulator solar 1	Simulator solar 2
	Iluminare [LUX]	
LIS 1 – 1 V	2700	3460
LIS 2 – 2 V	2700	3470
LIS 3 – 3 V	5200	6100
LIS 4 – 4 V	8000	9600
LIS 5 – 5 V	10800	13000
LIS 6 – 6 V	13500	16400
LIS 7 – 7 V	16200	19700
LIS 8 – 8 V	18850	21500
LIS 9 – 9 V	20200	24500
LIS 10 – 10 V	22400	27200

Pentru a obține caracteristica I-V a celulelor solare, la ieșirea circuitului se conectează o sarcină electronică controlată, conform schemei din Figura 4.

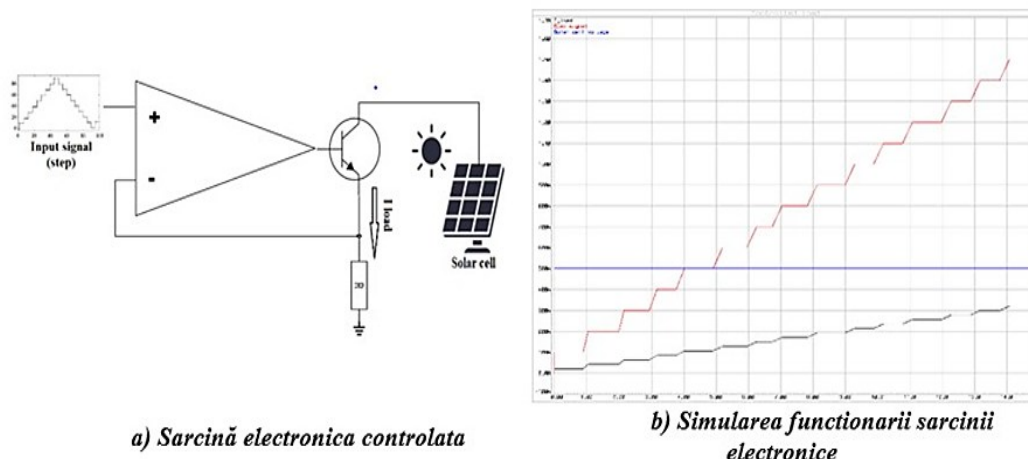


Figura 4. Sarcina dinamică

Sarcina electronică funcționează ca un circuit sursă de curent. Valoarea curentului prin celula solară este dat de raportul dintre tensiunea analogică de intrare pe pinul neinversor (+) al amplificatorului operațional și rezistența R [69]

Întrucât curentul maxim ce poate fi furnizat de celulele solare este de 32mA, iar tensiunea analogică aplicată la intrarea circuitului sarcină electronică este în domeniul $[0 \div 1,5V]$, am ales pentru R valoarea de 33Ω . Analizând rezultatele obținute prin simularea a circuitului propus se observă că indiferent de curentul de sarcina setat, tensiunea furnizată de celulele solare nu este influențată [69]

Controlul sistemului de testare propus și achiziția parametrilor celulelor fotovoltaice

Întreaga gestiune privind stabilirea parametrilor nivelului de iluminare, nivelul sarcinii electronice și achiziția parametrilor celulelor solare (V, I) în concordanță cu parametrii setați, se realizează cu ajutorul plăcii de achiziție și control NI USB 6211 [69].

Interfața de achiziție NI-USB 6211 are, conform datelor producătorului, următoarele porturi de intrare/ieșire:

- 16 canale de intrare analogică (16 biți, 250 kS/s)
- 2 canale de ieșire analogică (250 kS/s)
- 8 canale de intrare/ieșire digitale

Dintre acestea, în cazul experimentelor desfășurate, se utilizează: 2-intrări analogice pentru achiziția tensiunii celulei solare, 2 ieșiri analogice, una pentru controlul nivelului de iluminare al simulatoarelor solare și una pentru controlul sarcinii electrice de ieșire, 1 ieșire digitală pentru controlul sincronizat al blocului de emulare a radiației solare este controlată.

Totodată, conexiunea cu aplicația software Python se face prin intermediul NI USB 6211 [69]. Pentru trasarea graficelor comparative între parametrii a 2, 3 sau mai multe celule solare sa folosit tot Python, vectorii încărcăți având deja structura optimă [99].

Realizarea sistemului de testare al celulelor solare în condiții reale de iluminare

Pornind de la sistemul de testare al celulelor solare utilizând emulatoare solare și având ca obiectiv principal al cercetării experimentale optimizarea eficienței energetice prin integrarea de celule solare acoperite cu straturi optoelectronice avansate, a fost conceput și realizat un al doilea sistem hardware–software destinat monitorizării în timp real și controlului precis al parametrilor de funcționare ai celulelor [22], [100], [101], [102]. În acest scop, a fost dezvoltat un sistem integrat de achiziție și control, asistat de o aplicație software capabilă să coreleze datele obținute din variația parametrilor de mediu (temperatură, iluminare) cu parametrii electrice caracteristici ai celulelor solare, precum tensiunea în gol, tensiunea sub sarcină și curentul de scurtcircuit [14], [103], [104].

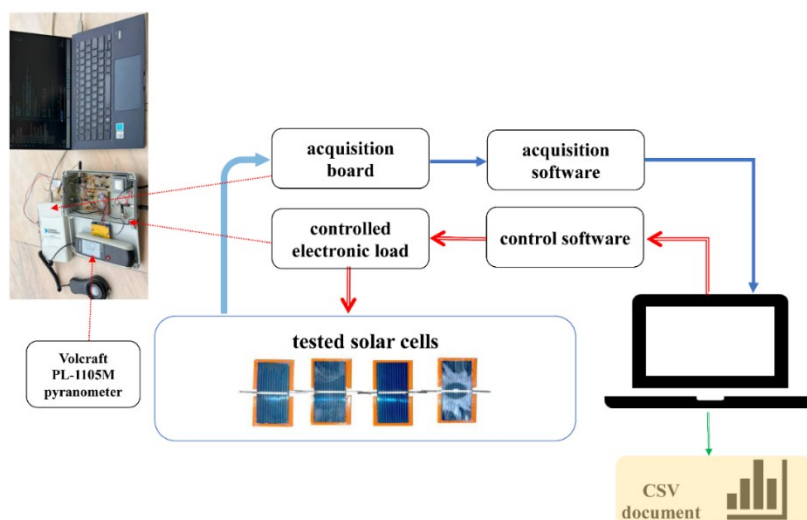


Figura 5. Sistemul electronic de testare a celulelor solare

Structura generală a sistemului de testare utilizat este prezentată în Figura 5 și integrează mai multe blocuri funcționale esențiale (multe dintre ele similare sistemului anterior de testare): blocul celulelor solare testate, alcătuit din celule comerciale de tip UFY002914 ; blocul de sarcină electronică controlată, realizat din 4 sau 5 (după caz) surse de curent programabile, care permit reglarea curentului prin fiecare celulă; blocul de achiziție și control, responsabil pentru comunicarea bidirecțională cu software-ul dedicat și pentru interfațarea cu elementele electronice; o sursă de alimentare stabilizată, ce asigură tensiunile continue necesare funcționării ansamblului; precum și un piranometru Volcraft PL-110SM, utilizat pentru monitorizarea nivelului de iluminare incidentă asupra celulelor în timpul testărilor.

Achiziția datelor experimentale este realizată prin intermediul aceleiași interfeței NI USB-6211. În configurația utilizată pentru testările efectuate, au fost exploatate opt / zece canale de intrare analogică pentru monitorizarea tensiunilor celor patru/cinci celule solare (atât în regim de mers în gol, cât și sub sarcină), precum și un canal de ieșire analogică dedicat controlului sarcinii electronice. Interfața este conectată la o aplicație software dezvoltată în Python, responsabilă de gestionarea completă a sistemului: controlul sarcinii, achiziția, procesarea și salvarea datelor într-un fișier CSV.

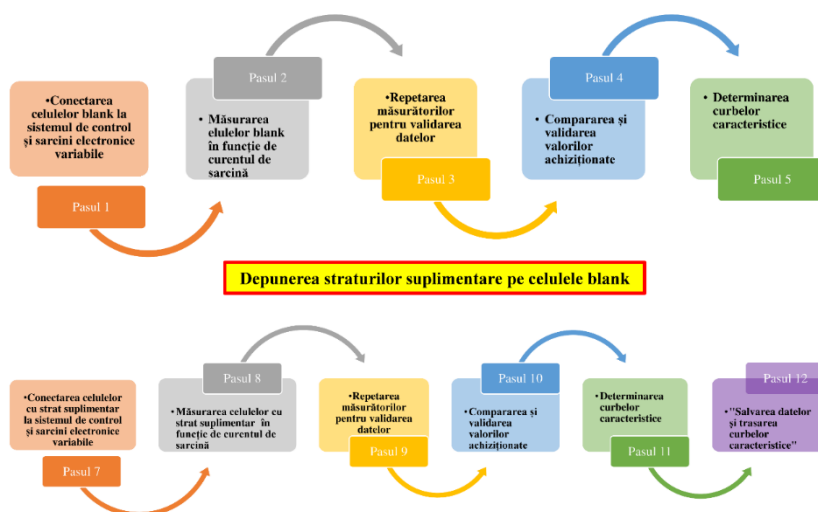


Figura 6. Diagramă pentru aplicația software

Totodată, aplicația permite generarea automată a graficelor comparative pentru analiza performanței electrice a două sau mai multe celule, utilizând vectori de date structurați într-un format optim pentru interpretare.

Fiecare celulă solară este conectată la o sarcină electronică controlată. Toate sarcinile electronice sunt controlate în mod sincron, utilizând aceiași parametri de control. Pentru experimente, au fost impuse 100 de valori pentru curentul de sarcină prin fiecare celulă solară, între 0mA (circuit deschis) și 50 mA. După fiecare

valoare stabilită a curentului, se așteaptă 1 secundă și apoi se pornește achiziția. Pentru fiecare valoare setată a curentului, se achiziționează 50 de valori pentru tensiunea celulei solare și 50 de valori pentru curentul absorbit de celula solară.

CARACTERIZAREA STRUCTURALA SI MORFOLOGICĂ A STRATURILOR

Capitolul 6 prezintă un studiu detaliat asupra elaborării și caracterizării straturilor suplimentare de oxizi metalici (în principal MgO și ZnO) depuse pe celule fotovoltaice pe bază de siliciu policristalin, în scopul optimizării performanțelor acestora. Cercetarea a urmărit atât optimizarea tehnologică a procesului de depunere, cât și investigarea caracteristicilor compoziționale, structurale și morfologice ale straturilor obținute.

Elaborarea straturilor de MgO și ZnO s-a realizat utilizând tehnica spin-coating, metodă ce implică aplicarea controlată a unei soluții precursorare pe suprafața substratului fotovoltaic, urmată de evaporarea solventului și tratamente termice pentru stabilizarea stratului depus. Parametrii experimentali au inclus volume de soluție variabile (între 0,3 și 1,1 ml), viteze de rotație reglate pe etape (1500 rpm inițial, apoi 2000 rpm), timpi de aplicare în trepte de 30 secunde, precum și uscări la temperaturi cuprinse între 85°C și 120°C. Solvenții utilizați au fost etanolul (EtOH), etanolamina (EA) și etilenglicolul (EG), fiecare având un rol distinct în controlul dimensiunilor și morfologiei particulelor obținute.

Pentru caracterizarea compozițională, au fost aplicate metode spectroscopice ATR-FTIR și UV-VIS. Spectroscopia ATR-FTIR a evidențiat prezența legăturilor chimice specifice materialelor oxidice și a reziduurilor organice provenite din solvenți. Spectrele au confirmat formarea legăturilor Mg–O și Zn–O, alături de interacțiuni organo-metalice la interfața oxizi-solvenți. Analiza comparativă a spectrelor a arătat diferențele dintre dispersia MgO în EtOH, EA și EG, punând în evidență intensitatea vibrațiilor caracteristice O–H, C–H, C–O, N–H, precum și prezența complexării în soluție. Spectroscopia UV-VIS a demonstrat diferențele de absorbție optică între dispersii, cu un maxim de absorbție observat în cazul MgO dispersat în etilenglicol, sugerând interacțiuni mai puternice și posibila formare de structuri coordonate organo-metalice.

Pentru ZnO, pragul de absorbție detectat prin UV-VIS a fost situat în jurul valorii de 376 nm, indicând calitatea bună a nanoparticulelor sintetizate și o dispersie corespunzătoare în soluție. Doparea ZnO cu Al (10% at.) a fost analizată prin ATR-FTIR, confirmând modificările structurale induse de dopaj asupra rețelei cristaline.

Caracterizarea morfologică a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și analiză elementară (EDS). Analizele SEM au evidențiat detaliat structura internă a celulelor fotovoltaice, incluzând stratul antireflex din Si₃N₄, electrodul superior din Ag și electrodul inferior din Al. Stratul antireflex a fost confirmat a avea o morfologie în șiruri, specifică texturării piramidale, iar electrozii au prezentat o morfologie sferică (Al) și compactă (Ag), caracteristică materialelor metalice depuse prin procese comerciale standard.

Straturile oxidice suplimentare au prezentat morfologii distincte în funcție de solventul utilizat. În cazul MgO depus din soluții EtOH, s-au obținut structuri aciculare, subțiri, cu diametre nanometrice, dar distribuite neuniform. În schimb, utilizarea etilenglicolului a permis obținerea de particule sferice, cu dimensiuni între 53–78 nm, distribuite uniform, cu o acoperire mai densă și porozitate controlată. Straturile depuse cu soluții cu volum mai mare (1 ml) au prezentat particule mai mici și distribuții mai compacte comparativ cu cele obținute din soluții de volum mic (0,3 ml), confirmând influența directă a parametrilor de depunere asupra microstructurii finale.

Pentru ZnO, morfologia a fost dominată de formarea de coloane prismatice sau structuri poliedrice, caracteristice fazei hexagonale wurtzite, cu dimensiuni între 100–500 nm. Depunerea prin spin-coating a generat straturi dense, cu acoperire uniformă, în special în cazul utilizării volumelor mari de soluție și tratamentelor termice adecvate. Hărțile compoziționale EDS au confirmat prezența uniformă a Zn și O în straturile depuse, fără contaminări semnificative, și au evidențiat compatibilitatea stratului oxidic cu substratul de Si₃N₄ și electrodul Ag.

Un aspect important evidențiat în studiu a fost influența directă a parametrilor tehnologici asupra performanțelor stratului final. Ajustarea vitezei de rotație și a volumului de soluție a permis optimizarea dimensiunii și uniformității particulelor, reducând riscul de aglomerare excesivă și asigurând o acoperire coerentă a suprafeței fotovoltaice. Tratamentele termice au contribuit la eliminarea completă a solventului, stabilizarea mecanică a stratului și consolidarea legăturilor chimice la interfață.

Analiza funcțională a straturilor oxidice a relevat că acestea îndeplinesc roluri multiple: îmbunătățesc absorbția luminii prin reducerea reflexiei, crescând astfel eficiența fotoconversiei, și contribuie la pasivarea suprafețelor, reducând procesele de recombinare a purtătorilor de sarcină. În cazul stratului de ZnO, s-a

observat și un efect protector asupra migrației ionilor de Ag, sugerând un beneficiu suplimentar în stabilitatea pe termen lung a celulelor.

Prin comparație, straturile obținute cu MgO au demonstrat un control mai bun asupra nanostructurării, dar au necesitat ajustări suplimentare ale procesului de centrifugare pentru a evita distribuția neuniformă și efectele de margine tip "coffee-ring". În schimb, ZnO a prezentat o creștere ordonată, favorabilă pentru aplicații optoelectronice, dar cu sensibilitate la dopajul cu Al, care poate modifica structura rețelei cristaline.

În concluzie, capitolul demonstrează, printr-un set coerent de experimente și analize, fezabilitatea utilizării straturilor suplimentare de oxizi metalici (MgO, ZnO) pentru optimizarea funcțională a celulelor fotovoltaice. Rezultatele obținute validează abordarea tehnologică propusă și deschid perspective pentru aplicarea pe scară largă a acestor nanostructuri în industria energiei regenerabile.

Contribuțiile personale care derivă din capitolul 6 sunt următoarele:

- Optimizarea parametrilor procesului de spin-coating pentru elaborarea straturilor de MgO și ZnO pe celule fotovoltaice.
- Investigarea comparativă a influenței solvenților (EtOH, EA, EG) asupra morfologiei și distribuției particulelor oxidice.
- Realizarea și interpretarea spectrelor ATR-FTIR și UV-VIS pentru confirmarea compozițională și structurală a straturilor elaborate.
- Analiza morfologică detaliată prin microscopie SEM a stratului oxidic depus pe substraturi de Si₃N₄ și electrozi de Ag.
- Corelarea parametrilor de sinteză cu performanțele funcționale ale straturilor, evidențiind impactul asupra absorbției optice și pasivării suprafeței.
- Demonstrat rolul protector al stratului ZnO împotriva migrației ionilor de Ag, contribuind la creșterea stabilității celulei fotovoltaice.
- Validarea integrării straturilor oxidice în configurații fotovoltaice comerciale, cu potențial de aplicare industrială.
- Contribuții teoretice și experimentale la înțelegerea interacțiunilor organo-metalice la interfața oxid-solvent-substrat.
- Dezvoltarea unei metodologii complete de caracterizare multi-tehnică (spectroscopică, morfologică, compozițională) pentru straturile oxidice nanostructurate.
- Formularea concluziilor și direcțiilor de optimizare tehnologică pentru implementarea ulterioară a acestor straturi în celule fotovoltaice de înaltă eficiență.

TESTAREA EFICIENȚEI ENERGETICE A CELULELOR FOTOVOLTAICE CU STRATURI SUPLEMENTARE

Capitolul 7 al lucrării analizează detaliat testarea eficienței energetice a celulelor fotovoltaice, cu accent pe metode experimentale riguroase și pe obținerea de rezultate cantitative relevante. Studiul se concentrează pe testarea celulelor solare atât în condiții de laborator, folosind simulatoare solare, cât și în condiții atmosferice reale, aplicând straturi suplimentare de MgO și ZnO, sintetizate prin diverse metode. Analiza se desfășoară pe mai multe paliere: caracteristicile I-V și P-V, densitatea de curent, puterea de ieșire, eficiența energetică și impactul morfologiei și dimensiunii particulelor asupra performanței celulelor.

Inițial, autorul a investigat șase celule solare, incluzând o celulă comercială de referință și cinci celule acoperite cu diferite straturi de oxid de magneziu (MgO), testate folosind două simulatoare solare. Parametrii achiziționați au inclus tensiunea, curentul prin sarcină, puterea de ieșire și densitatea de curent, sub condiții standard de laborator. În prima fază, s-au observat diferențe ne semnificative între celulele standard fără acoperiri, dar testele comparative ulterioare au evidențiat efecte clare ale straturilor depuse. Utilizarea solvenților precum etanolul, etanol amina și etilenglicolul a avut un impact semnificativ asupra uniformității stratului și a eficienței energetice, rezultatele fiind corelate cu volumul soluției aplicate. Creșterea volumului la 1 ml a determinat o îmbunătățire semnificativă a eficienței, mai ales în cazul etilenglicolului, unde s-a înregistrat o creștere medie a puterii de 77,42% (simulator 1) și 108,26% (simulator 2), față de celula martor.

Analizele comparative au relevat faptul că solventul etanol nu favorizează formarea unor straturi uniforme de MgO, ceea ce limitează îmbunătățirea eficienței energetice. În schimb, utilizarea etanol aminei și etilenglicolului, în volume corespunzătoare, a demonstrat un efect pozitiv, cu creșteri semnificative ale intensității curentului și ale puterii de ieșire, mai ales în cazul etilenglicolului, unde s-au înregistrat diferențe de putere de până la 100,13% pentru anumite nivele de iluminare.

În cadrul testărilor sub condiții reale, autorul a aplicat straturi de MgO pe celule policristaline de siliciu, analizând efectul sintezei și al volumului soluției asupra performanțelor electrice. Comparativ cu celulele martor, celulele acoperite cu MgO obținute prin utilizarea etanol aminei și etilenglicolului au demonstrat creșteri remarcabile ale puterii și eficienței, mai ales la volume mai mari (1 ml). În particular, celulele tratate cu MgO sintetizat în etilenglicol au prezentat o putere medie de ieșire cu 182% mai mare decât celulele comerciale, iar straturile realizate cu pulberi obținute prin vapocondensare solară concentrată (CSP) au înregistrat performanțe excepționale, cu o eficiență absolută de 12,432%, reprezentând un câștig de 698,46% în putere.

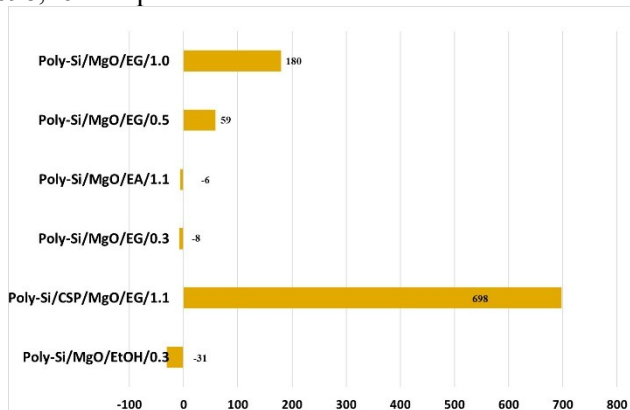


Figura 7. Variația procentului de eficiență energetică a celulelor cu strat de MgO în comparație cu valoarea medie a eficienței celulelor neacoperite

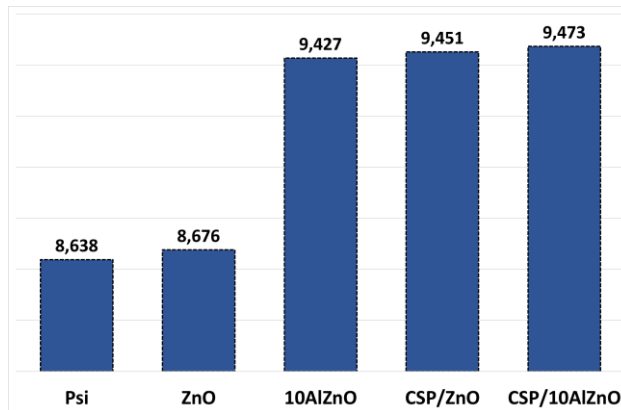


Figura 8. Analiza tehnică și economică pentru un sistem fotovoltaic rezidențial - producția anuală de energie a sistemului rezidențial în funcție de tipul de celule solare utilizate

Pentru stratul de ZnO, testările au inclus patru celule comerciale, analizate înainte și după aplicarea straturilor suplimentare, utilizând sinteze hidrotermale, dopare cu aluminiu și sinteză CSP. Rezultatele au indicat că pulberile comerciale de ZnO nu aduc îmbunătățiri semnificative, generând o eficiență modestă de 2,408%. În contrast, aplicarea ZnO dopat cu aluminiu și sintetizat hidrotermal a dus la o creștere de aproape 600% a puterii, iar utilizarea sintezei CSP a permis atingerea unor valori maxime, de peste 625% îmbunătățire a puterii față de celula martor. Impactul sinergic al dopării și al sintezei CSP a fost evident, crescând considerabil suprafața activă și mobilitatea purtătorilor de sarcină, reducând procesele de recombinare și maximizând randamentul global.

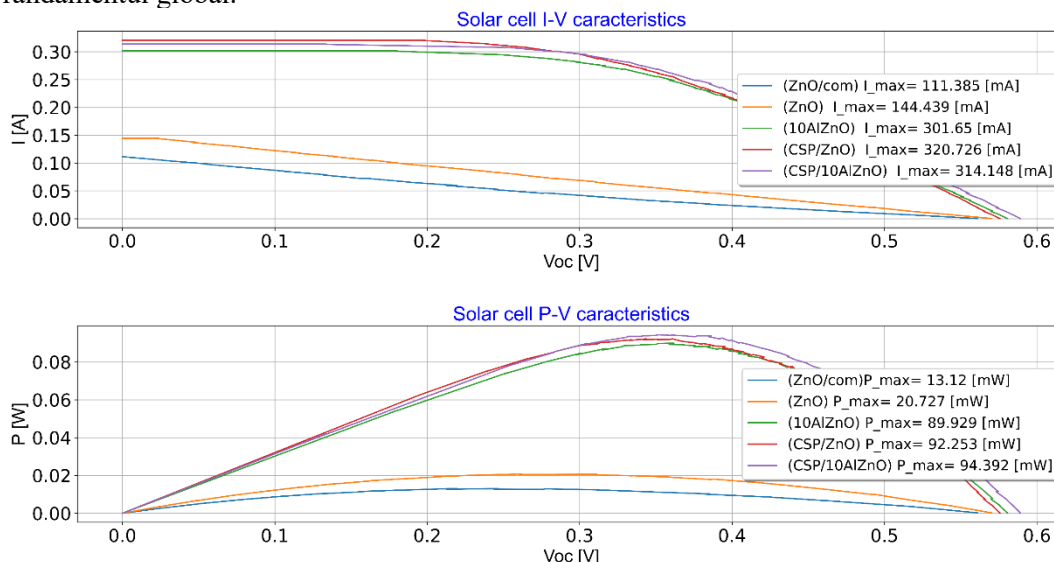


Figura 9. Caracteristicile curent-tensiune (I-V) și putere-tensiune (P-V) ale celulelor fotovoltaice comerciale după depunerea straturilor suplimentare

Un aspect cheie al cercetării îl reprezintă analiza influenței dimensiunii și formei particulelor. S-a demonstrat că reducerea dimensiunii particulelor de la nivel micrometric la nanometric și optimizarea forme acestora (de la sfere și nanoroduri la whiskere) îmbunătățește semnificativ performanțele celulelor. Straturile cu particule nanometrice dopate, realizate prin CSP, au permis obținerea unor rețele structurale cu arii specifice

mult mai mari, facilitând transportul eficient al sarcinilor și absorbția luminii. Această progresie morfologică a generat salturi de performanță de peste 350%, confirmând superioritatea structurilor avansate în comparație cu cele comerciale.

Analiza tehnico-economică realizată a extins cercetarea de la nivel de celulă individuală la nivel de panou fotovoltaic, respectând specificațiile unui panou comercial JA Solar JAP72S10 350/SC. Prin configurarea unui sistem de 5,6 kW, folosind simulări software și extrapolând rezultatele experimentale, s-a estimat că aplicarea straturilor optimizate (CSP/10AlZnO) poate crește producția zilnică de energie de la 1,75 kWh (PSi de bază) la 2,58 kWh, echivalent cu o creștere anuală de aproximativ 300 kWh. Din punct de vedere economic, aceasta se traduce în economii anuale între 667 și 879 € per sistem cu 10 module, demonstrând nu doar viabilitatea tehnică, ci și sustenabilitatea financiară a integrării materialelor avansate în arhitectura celulelor fotovoltaice.

Autorul demonstrează cu rigoare academică modul în care selecția atentă a precursorilor chimici, optimizarea volumului soluțiilor depuse, alegerea metodelor de sinteză și controlul morfologiei stratului influențează profund performanțele celulelor solare. Metodologia folosită combină testări experimentale standardizate, achiziții detaliate de parametri electrici și analize comparative solide, rezultatele obținute validând ipoteza centrală a cercetării: materialele avansate și tehnologiile inovative pot transforma fundamental eficiența fotoconversiei solare, cu beneficii directe atât în plan tehnologic, cât și economic.

Principalele concluzii ale capitolului 7 sunt:

- Testările efectuate cu două simulatoare solare construite în laborator au arătat că aplicarea straturilor suplimentare de MgO și ZnO determină o creștere medie a eficienței energetice cuprinsă între 3% și 9% față de celulele comerciale fără straturi suplimentare oxidice.
- Analiza comparativă a curbelor I-V și P-V a confirmat îmbunătățiri ale curentului de scurtcircuit și ale tensiunii de circuit deschis pentru celulele tratate.
- Straturile de MgO aplicate din soluții pe bază de etilenglicol (EG) au oferit cele mai bune rezultate în ceea ce privește eficiența energetică.
- Testele efectuate în condiții atmosferice reale, folosind piranometru pentru monitorizarea iluminării, au validat tendințele observate în laborator.
- Creșterea eficienței în condiții reale a fost între 2,5% și 7%, variind în funcție de solventul utilizat pentru dispersia oxizilor și de natura stratului oxidic.
- Straturile elaborate pe bază de MgO au arătat o mai bună stabilitate a performanței în regim de funcționare pe termen lung.
- Straturile de MgO au avut o contribuție majoră la reducerea recombinării purtătorilor minoritari și la creșterea tensiunii de circuit deschis (V_{oc}).
- Straturile de ZnO, datorită transparenței optice ridicate și conductivității bune, au favorizat creșterea curentului de scurtcircuit (I_{sc}).
- Utilizarea ZnO dopat cu Al a adus îmbunătățiri suplimentare.
- Sinteza pulberilor de ZnO prin vaporizare și condensare asistată solar a produs materiale cu morfologii favorabile (whiskers/nanoroduri) care au condus la creșteri suplimentare ale eficienței față de oxizii convenționali.
- Dimensiunea particulelor și forma acestora influențează în mod semnificativ performanța stratului: nanoparticulele mai mici și morfologiile alungite au favorizat creșterea eficienței prin captarea extinsă a luminii.

CONCLUZIILE TEZEI DE DOCTORAT ȘI CONTRIBUȚIILE PERSONALE

Această teză de doctorat intitulată „*Cercetări privind materialele oxidice nanostructurate pentru creșterea performanțelor celulelor fotovoltaice*” aduce contribuții semnificative atât pe plan teoretic, cât și aplicativ în domeniul energiei regenerabile, cu accent pe optimizarea conversiei fotovoltaice prin utilizarea straturilor oxidice nanostructurate. Cercetarea, aflată la intersecția **Ingineriei Materialelor** și **Ingineriei Electronice, Telecomunicații și Tehnologia Informației**, demonstrează potențialul nanomaterialelor oxidice (precum MgO, ZnO și ZnO dopat cu Al) în îmbunătățirea eficienței energetice a celulelor solare pe bază de Si policristalin.

Lucrarea a urmat o structură logică bine fundamentată, începând cu elaborarea și caracterizarea materialelor nanostructurate utilizând tehnici avansate (XRD, SEM, FTIR, UV-Vis, BET), continuând cu integrarea acestora în arhitectura celulelor fotovoltaice, și culminând cu testarea parametrilor electrici în condiții de laborator și reale. Concluziile obținute sunt relevante atât din perspectiva fundamentală a înțelegerii

mecanismelor de transport și recombinație a purtătorilor de sarcină, cât și din perspectiva practică a aplicabilității în sisteme comerciale.

Rezultatele au arătat clar că stratul de MgO contribuie major la reducerea recombinării purtătorilor minoritari, crescând tensiunea de circuit deschis (Voc), în timp ce ZnO, datorită transparenței și conductivității sale, favorizează creșterea curentului de scurtcircuit (Isc). Doparea ZnO cu Al a dus la îmbunătățiri suplimentare, obținându-se creșteri remarcabile ale randamentului energetic, cu eficiențe de conversie depășind 10%, față de aproximativ 1,5% în cazul celulei martor netratate.

Analiza statistică a corelat morfologia particulelor (dimensiuni nanometrice, forme rod-like sau whiskers) cu performanțele optoelectronice ale celulelor. Sinteza materialelor prin metode avansate, precum vapocondensarea asistată solar, a permis obținerea unor structuri cu porozitate și suprafață activă optimă pentru captarea fotonilor și transportul eficient al sarcinii.

Din punct de vedere **economic**, teza a demonstrat că integrarea acestor straturi poate genera o producție suplimentară anuală de energie de aproximativ 300 kWh per modul, ceea ce, raportat la un sistem rezidențial de 10 module, poate însemna o economie anuală de 667–879 euro, contribuind la amortizarea rapidă a investiției. Astfel, cercetarea oferă nu doar un progres științific, ci și un model aplicativ sustenabil, cu impact direct asupra pieței energiei regenerabile.

Limitele identificate în cadrul cercetării includ stabilitatea materialelor nanostructurate în timp, potențialele riscuri de toxicitate (în special în cazul dopanților pe bază de Cd, Pb), precum și provocările legate de reproducerea industrială la scară largă a proceselor laboratorului. Sunt necesare studii viitoare privind scalarea proceselor de sinteză, dezvoltarea de tehnici de imprimare la temperatură joasă și integrarea materialelor hibride organice/anorganice pentru obținerea unor funcționalități adiționale (de ex., auto-curățare, rezistență la umiditate, antireflexie).

Impactul **interdisciplinar** al cercetării este evident: pe de o parte, contribuie la domeniul materialelor funcționale avansate, furnizând date experimentale esențiale privind structura, morfologia și comportamentul electric al nanomaterialelor oxidice; pe de altă parte, aduce valoare în ingineria electronică, prin dezvoltarea de soluții hardware și software inovative pentru monitorizarea și optimizarea performanței celulelor solare. Sistemul hardware-software implementat pentru testarea în timp real a parametrilor celulelor fotovoltaice, utilizând plăci de achiziție NI-USB și aplicații Python, demonstrează integrarea cu succes a unor instrumente digitale moderne în cercetarea experimentală.

Printre **contribuțiile originale** ale tezei se remarcă:

- elaborarea și caracterizarea unor straturi oxidice nanostructurate eficiente, utilizând metode de sinteză inovative;
- demonstrarea efectului sinergic al dopării cu aluminiu și al vapocondensării solare asupra performanțelor energetice;
- corelarea morfologiei nanostructurilor cu parametrii electrici ai celulelor;
- realizarea unui model experimental de construcție a unei celule eficiente energetic, validat prin testări extinse;
- dezvoltarea unui sistem hardware-software robust pentru monitorizare în timp real, cu potențial de extindere în aplicații comerciale.

Concluziile generale ale tezei arată că nanomaterialele oxidice reprezintă o direcție strategică de cercetare pentru îmbunătățirea performanței celulelor fotovoltaice, cu implicații majore asupra tranziției energetice și sustenabilității globale. Integrarea acestor soluții avansate poate contribui nu doar la maximizarea eficienței energetice, ci și la reducerea amprente de carbon, sprijinind obiectivele europene și internaționale în domeniul energiilor regenerabile.

Viitoarele direcții de cercetare propuse includ extinderea studiilor asupra stabilității în timp a nanostructurilor, explorarea materialelor hibride și implementarea tehnologiilor de fabricație scalabile. Totodată, este recomandată consolidarea colaborărilor internaționale și participarea la proiecte interdisciplinare, pentru a accelera transferul de tehnologie din laborator către industrie.

În concluzie, teza de doctorat se încadrează într-un cadru de cercetare de vârf, valorificând expertiza multidisciplinară pentru a oferi soluții concrete și inovative în domeniul fotovoltaic. Rezultatele obținute demonstrează nu doar viabilitatea abordării propuse, ci și potențialul acestuia de a contribui semnificativ la dezvoltarea unui viitor energetic sustenabil.

PERSPECTIVELE PENTRU CERCETĂRILE VIITOARE

Pe baza rezultatelor obținute și a concluziilor formulate, se conturează o serie de recomandări pentru direcții viitoare de cercetare, menite să amplifice impactul științific și aplicativ al studiului actual:

1. **Stabilitatea materialelor nanostructurate:** Este necesară investigarea stabilității în timp a straturilor oxidice aplicate, în special în condiții de operare reală, pentru a evalua posibilele degradări sau pierderi de performanță pe termen lung.

2. **Explorarea materialelor hibride:** Combinarea materialelor organice și anorganice ar putea aduce îmbunătățiri suplimentare în ceea ce privește flexibilitatea, greutatea redusă și costurile de producție. Studiile asupra interfețelor hibride și a compatibilității chimice sunt esențiale.

3. **Tehnici de fabricație scalabile:** Se recomandă testarea unor metode industriale, precum imprimarea inkjet sau roll-to-roll, pentru a evalua fezabilitatea extinderii la scară comercială a soluțiilor dezvoltate în laborator.

4. **Analize de sustenabilitate:** O direcție importantă este evaluarea amprenteii ecologice a întregului proces de fabricație și utilizare, inclusiv reciclarea materialelor și eliminarea componentelor toxice.

5. **Optimizarea sistemelor hardware-software:** Dezvoltarea unor sisteme mai avansate de monitorizare, integrarea senzorilor inteligenți și utilizarea algoritmilor de învățare automată ar putea îmbunătăți eficiența globală a sistemelor fotovoltaice.

6. **Studii interdisciplinare și colaborări internaționale:** Se recomandă consolidarea colaborărilor cu echipe de cercetare din domeniile chimiei, fizicii, ingineriei electrice și informaticii, pentru a accelera dezvoltarea de soluții inovative.

7. **Participarea la proiecte europene și internaționale:** Implicarea în consorții internaționale și în programe precum Horizon Europe poate asigura resurse financiare, acces la echipamente de ultimă generație și o vizibilitate crescută a rezultatelor cercetării.

Aceste perspective sunt orientate spre maximizarea impactului științific și comercial al cercetării și asigurarea unui transfer eficient al tehnologiilor inovative din mediul academic în industrie.

Articolele publicate în cadrul studiilor doctorale reflectă o activitate științifică intensă, coerentă și concentrată pe domeniul materialelor nanostructurate și aplicarea acestora în creșterea performanței celulelor fotovoltaice. Analiza lucrărilor relevă o evoluție clară a direcțiilor de cercetare, dar și o maturizare a abordărilor metodologice și a complexității studiilor realizate.

În primul rând, articolele publicate în jurnale cotate ISI, precum Materials, Archives of Metallurgy and Materials, Engineering Technology & Applied Science Research și Crystals, arată o preocupare constantă pentru investigarea morfologiei, structurii și proprietăților optoelectronice ale oxidelor metalice nanostructurate. Lucrarea publicată în Materials, de exemplu, detaliază sinteza și caracterizarea particulelor ZnO produse prin ablație solară, evidențiind inovația metodei de fabricație și potențialul particulelor nanostructurate.

Publicațiile realizate împreună cu echipa coordonată de prof. Mihai Oproescu arată o colaborare fructuoasă, cu un aport clar al doctorandului în aspectele experimentale, de sinteză și caracterizare, dar și în interpretarea rezultatelor. Faptul că sunt autor principal sau coautor pe poziții fruntașe confirmă contribuția directă la elaborarea și finalizarea acestor cercetări.

Pe de altă parte, articolele prezentate în cadrul conferințelor IEEE (ECAI 2022) confirmă deschiderea către comunitatea internațională și interesul pentru validarea ideilor și prototipurilor dezvoltate în cadrul tezei de doctorat. Lucrările prezentate la ECAI abordează teme precum elaborarea și caracterizarea straturilor nanostructurate, propunerea unor sisteme hardware pentru testarea eficienței celulelor solare și analiza alternativelor energetice pentru cerințele actuale de consum.

Analizând tematic publicațiile, se poate observa o complementaritate clară între articolele teoretice și cele aplicative. Pe de o parte, studiile fundamentale privind caracterizarea nanostructurilor oferă o bază solidă de cunoaștere, iar pe de altă parte, aplicarea acestor structuri în sisteme reale (precum celulele fotovoltaice) validează relevanța practică a cercetării. Această abordare bidirecțională – teorie și practică – este esențială în domeniul materialelor avansate, unde doar sinergia dintre **Ingineria Materialelor** și **Ingineria electronica**.

În ceea ce privește **impactul științific**, articolele publicate în reviste cotate ISI, chiar și cele din Q4, sunt valoroase, deoarece reflectă contribuții originale și oferă vizibilitate internațională. Publicarea în reviste din Q1 (Materials) și Q2 (Crystals) demonstrează calitatea cercetării și capacitatea de a se alinia la standardele ridicate ale comunității internaționale. Prezența constantă în publicații IEEE completează imaginea unui cercetător preocupat atât de latura academică, cât și de inovare.

Un aspect important al articolelor analizate este **interdisciplinaritatea** abordării. Cercetările doctorandului nu se limitează la un domeniu îngust, ci integrează cunoștințe și metode din inginerie, fizică,

chimie și electronică. Aceasta reiese clar din combinația tehnicilor de sinteză chimică, caracterizare structurală (XRD, SEM, FTIR) și testare electrică. Mai mult, dezvoltarea de soluții hardware-software pentru monitorizarea parametrilor energetici arată o deschidere către ingineria sistemelor integrate.

O altă direcție relevantă este **potențialul de aplicabilitate comercială** a cercetărilor publicate. Articolele nu se limitează la aspecte teoretice, ci includ propuneri concrete pentru sisteme funcționale, cu posibile aplicații în industria energiei regenerabile. Astfel, cercetarea doctorală are nu doar un impact academic, ci și un potențial aplicativ, susținând ideea unui transfer de tehnologie din laborator către industrie.

În concluzie, articolele publicate folosite în teză demonstrează o activitate științifică robustă, orientată spre inovație și aplicabilitate, cu impact atât asupra cunoașterii fundamentale, cât și asupra tehnologiilor emergente din domeniul fotovoltaic. Contribuția la cercetarea științifică este semnificativă, iar publicarea rezultatelor în reviste și conferințe de prestigiu reprezintă nu doar o validare academică, ci și un pas important spre dezvoltarea unei cariere solide în cercetare și inovare.

Activitatea științifică desfășurată se remarcă nu doar prin articolele publicate în jurnale și conferințe de prestigiu, ci și prin participarea sa activă în proiecte internaționale relevante. Această implicare reflectă o dublă direcție strategică: pe de o parte, **aprofundarea cercetării fundamentale prin colaborări internaționale**, iar pe de altă parte, validarea rezultatelor prin diseminarea lor în cadrul unor comunități științifice largi. Analizând corelația între articolele publicate și implicarea în proiecte internaționale, se poate observa un efect de amplificare reciprocă. Rezultatele obținute în cadrul proiectelor internaționale au fost diseminate prin publicații, crescând vizibilitatea și impactul acestora, în timp ce articolele publicate au consolidat poziția echipei de cercetare în competițiile pentru atragerea de noi finanțări.

Proiectele internaționale la care autorul a participat, cum ar fi inițiativele europene Horizon Europe sau Erasmus+ proiectele bilaterale cu Universitatea Mansoura din Egipt și institute de cercetare din Polonia au avut un rol esențial în asigurarea resurselor materiale, logistice și umane pentru desfășurarea experimentelor complexe

Lucrări în jurnale cotate ISI

1. A-G. Schiopu, M. Oproescu, V.G. Iana, C.M. Ducu, S.G. Moga, D.S. Vîlcoci, G.Cîrstea, V.M. Calinescu., Ahmed O. Synthesis and characterization of ZnO-Nanostructured Particles Produced by Solar Ablation. *Materials*. 2023, Vol. 16, Issue 19, no. 6417, WOS:001094705200001, <https://doi.org/10.3390/ma16196417>, FI. 3.1 (Q1)
2. Valentin Marian Calinescu, Mihai Oproescu, Vasile Gabriel Iana, Marian Catalin Ducu, Adriana Gabriela Schiopu, Morphological Changes of Metal Oxides Through the Solar Physical Vapor Deposition Process, International Conference on Innovative Research Iasi, 11th–12th of May 2023, publicată în *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol.69, Issue 2, pag.535-540, WOS:001296371200027 , DOI10.24425/amm.2024.149780, FI.0,7 (Q4)
3. Mihai Oproescu, Adriana-Gabriela Schiopu, Valentin Marian Călinescu, Vasile Gabriel Iana, Nicu Bizon, Mohammed Sallah, Influence of Supplementary Oxide Layer on Solar Cell Performance, *Engineering Technology & Applied Science Research*, Vol. 14, No.2, pag. 13274-13282, WOS: 001198238800021, DOI: 10.48084/etasr.6879, FI.0.55 (Q2)
4. M. Oproescu, A.-G. Schiopu, V.-M. Calinescu, and J. D. Fidelus, "Enhanced Efficiency of Polycrystalline Silicon Solar Cells Using ZnO-Based Nanostructured Layers," *Crystals (Basel)*, vol. 15, no. 5, p. 398, Apr. 2025, doi: 10.3390/cryst15050398, FI. 2.4 (Q2)

IEEE Indexed Papers

1. V. Calinescu, M. Oproescu, V. G. Iana and V. A. Stan, "Overview on elaboration and characterization of nanostructured oxides for solar cells," 2022 14th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), Ploiesti, Romania, 2022, pp. 1-8, doi: 10.1109/ECAI54874.2022.9847476.
2. V. Calinescu, M. Oproescu, G. -V. Iana, O. C. Novac and M. C. Novac, "Efficiency of Nanostructured Layers Deposited on Solar Cells - hardware system proposal," 2022 14th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), Ploiesti, Romania, 2022, pp. 1-6, doi: 10.1109/ECAI54874.2022.9847309.
3. V. Calinescu, M. Oproescu, G. V. Iana and V. A. Stan, "Solar Cells - Alternative for Energy Demand," 2022 14th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), Ploiesti, Romania, 2022, pp. 1-5, doi: 10.1109/ECAI54874.2022.9847417.

Participări conferințe

1. Valentin Marian Calinescu, Mihai Oproescu, Vasile Gabriel Iana, Marian Catalin Ducu, Adriana Gabriela Schiopu, Morphological Changes of Metal Oxides Through the Solar Physical Vapor Deposition Process, International Conference on Innovative Research Iasi, 11th–12th of May 2023.
2. V.M. Călinescu, Mihai Oproescu Energetic Behavior of Solar Cell Surfaces Due to the Nanostructured ZnO Layers, 10th International Conference on Materials Science and Technologies - ROMAT 2024, 14-15 November 2024, Bucharest, Book of Abstracts.
3. V. Calinescu, M. Oproescu, V. G. Iana and V. A. Stan, "Overview on elaboration and characterization of nanostructured oxides for solar cells," 2022 14th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), Ploiesti, Romania, 2022, pp. 1-8.
4. V. Calinescu, M. Oproescu, G. -V. Iana, O. C. Novac and M. C. Novac, "Efficiency of Nanostructured Layers Deposited on Solar Cells - hardware system proposal," 2022 14th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), Ploiesti, Romania, 2022.
5. V. Calinescu, M. Oproescu, G. V. Iana and V. A. Stan, "Solar Cells - Alternative for Energy Demand," 2022 14th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), Ploiesti, Romania, 2022.

Participări în proiecte științifice

1. NANOMAGLAY, Synthesis and characterization of nanostructured magnesium oxide powders for composite layers, 2022-2023, N° SURPF1904040032, and NOSC: Nanostructured oxides layers by SPVD for enhance Solar Cell efficiency, N° SURPF2201300023, <https://sfera3.sollab.eu/wp-content/uploads/2022/05/SFERA-III-List-of-SURP-Granted-2022.pdf>.
2. SNOM, Increasing the efficiency of photovoltaic cells by covering with non-clean metal oxide layers, internal project no. CIPCS-2022-6, CIPCS 2022 competition, <https://upit.ro/ro/academia-reorganizata/facultatea-de-mecanica-si-tehnologie-2/departamentul-fabricatie-si-management-industrial2/cercetare-stiintifica-2/nanobiomat>