

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2025

Cifra proiectului 25.80012.5007.33TC

Denumirea Proiectului Dezvoltarea straturilor subțiri de kesterite, obținute prin tehnologia spraypiroliză pentru aplicații în fotovoltaică

Creșterea calității straturilor subțiri de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) obținute prin tehnologia spray-piroliză poate fi realizată prin ajustarea parametrilor tehnologici ai procesului. Creșterea calității presupune obținerea unui strat continuu de kesterit format dintr-un aranjament uniform de cristalite în formă columnară astfel încât înălțimea lor să fie comparabilă cu grosimea stratului. Urmărind scopul etapei, a fost inițiată procedura de realizare a unui eșantion de probe în formă de straturi subțiri obținute la dispersarea soluției de precursori cu concentrațiile $C=0,1\text{mol/L}$, $C=0,125\text{mol/L}$, $C=0,15\text{mol/L}$ și $C=0,175\text{mol/L}$ pe substratul de sticlă încălzită la temperatura de $365\text{--}375^\circ\text{C}$. Temperatura $\sim 370^\circ\text{C}$ s-a dovedit experimental a fi optimă pentru sinteza straturilor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. În mod experimental s-a stabilit că presiunea gazului purtător este de 2 atmosfere în exces presiunii atmosferice normale, iar rata optimă de dispersie a soluției complexe s-a dovedit a fi de 2ml/min .

Morfologia straturilor de CZTS a fost analizată prin scanarea secțiunii transversale și a suprafețelor cu ajutorul microscopului cu scanare electronică. În urma analizelor morfologice s-a stabilit că cel mai adecvat aranjament al cristalitelor a fost obținut prin dispersia soluției complexe, alcătuită din soluțiile de precursori cu concentrația de $0,1\text{mol/L}$. Grosimea stratului este de aproximativ $700\text{--}800\text{nm}$, iar în unele regiuni înălțimea cristalitelor este comparabilă cu grosimea stratului.

Pentru determinarea proprietăților vibrationale au fost măsurate spectrele Raman a două straturi subțiri de CZTS obținute prin metoda spray-piroliză în atmosferă mediului ambiant și în atmosferă de CO_2 . S-a identificat un vârf intens dominant la aproximativ 335 cm^{-1} , care poate fi atribuit modului simetric A1 al rețelei kesterit CZTS. Dominanța maximumului A1 la $\sim 335\text{ cm}^{-1}$, împreună cu absența benzilor intense caracteristice fazelor Cu_{2-x}S sau SnS_x , confirmă că, în limita sensibilității Raman, faza principală în probele studiate este CZTS, iar eventualele faze secundare sunt probabil foarte puțin prezente. Intensitate mai mare a vârfului în cazul straturilor subțiri obținute în atmosfera de CO_2 sugerează formarea unei structuri mai omogene, ceea ce o face mai adecvată pentru obținerea de filme CZTS de calitate ridicată pentru aplicații fotovoltaice.

Din analiza proprietăților de transport ale straturilor CZTS au fost determinate valorile temperaturii caracteristice T_{04} , semilățimii benzii acceptoare W , concentrației relative a acceptorilor N/N_c și razei relative de localizare a acceptorilor a/a_0 . De unde poate fi remarcat faptul că semilățimea benzii acceptoare W înregistrează o valoare destul de înaltă, comparativ cu probele CZTS monocristaline. Acest lucru poate fi asociat cu un grad relativ înalt al dezordinii structurale în proba CZTS. În același timp, valoarea relativ mică a parametrului N/N_c și cea apropiată de unitate a raportului a/a_0 , indică depărtarea de tranziția metal-dielectric în această probă.

Summary of activities and results achieved in the project in 2025

Project code 25.80012.5007.33TC

The title of the project Development of kesterite thin films obtained by spray pyrolysis technology for photovoltaic applications

Improving the quality of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films obtained by spray-pyrolysis can be achieved by optimizing the technological parameters of the deposition process. High-quality films require a continuous kesterite layer composed of uniformly arranged columnar crystallites whose height is comparable to the overall film thickness. In line with the objectives of the study, a series of thin-film samples was prepared by spraying precursor solutions with concentrations of $C = 0.1 \text{ mol/L}$, 0.125 mol/L , 0.15 mol/L and 0.175 mol/L onto glass substrates heated to $365\text{--}375 \text{ }^\circ\text{C}$. Experimental observations showed that a temperature of approximately $370 \text{ }^\circ\text{C}$ is optimal for synthesizing $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films. It was also established that the carrier-gas pressure should be 2 atm above normal atmospheric pressure, and the optimal spraying rate of the precursor solution is 2 mL/min .

The morphology of the CZTS layers was examined by scanning the cross-sections and surfaces using a scanning electron microscope. The morphological analysis revealed that the most favorable crystallite arrangement was obtained from the precursor solution with a concentration of 0.1 mol/L . In this case, the film thickness is approximately $700\text{--}800 \text{ nm}$, and in some regions the crystallite height is comparable to the full film thickness.

To determine the vibrational properties, Raman spectra were measured for two CZTS films synthesized by spray-pyrolysis in ambient and in CO_2 atmosphere. A dominant peak at approximately 335 cm^{-1} was identified, corresponding to the A1 symmetric vibrational mode of the CZTS kesterite lattice. The strong A1 peak at $\sim 335 \text{ cm}^{-1}$, together with the absence of intense bands characteristic of Cu_{2-x}S or SnS_x phases, confirms that, within the sensitivity limits of Raman spectroscopy, the main phase present is CZTS, while any secondary phases are likely to be present only in trace amounts. The higher intensity of the Raman peak in the films synthesized in CO_2 atmosphere suggests the formation of a more homogeneous structure, making this route more suitable for producing high-quality CZTS films for photovoltaic applications.

Analysis of the transport properties of the CZTS films enabled the determination of the characteristic temperature T_{04} , the acceptor-band half-width W , the relative acceptor concentration N/N_c , and the relative localization radius a/a_0 . The results indicate that the acceptor-band half-width W is relatively high compared to that of single-crystal CZTS samples, which can be associated with a higher degree of structural disorder in the thin film. At the same time, the relatively low value of N/N_c and the value of a/a_0 close to unity indicate that the sample is positioned away from the metal–insulator transition.

Conducătorul de proiect _____ / Nicolai CURMEI

Data: 02.12.2025

LS

