

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2024

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2024

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL 2024

**privind implementarea proiectului din cadrul concursului
proiecte pentru tineri cercetători**

Proiectul Celule solare pe bază de kesterite ca alternativă pentru sisteme agrovoltaice

Cifra proiectului **23.70105.5007.14T**

Prioritatea strategică **Tehnologii inovative, energie sustenabilă, digitalizare**

Rectorul

Igor ȘAROV
(numele, prenumele)


(semnătura)

Președintele Consiliului Științific

Georgeta STEPANOV
(numele, prenumele)


(semnătura)

Conducătorul proiectului

Elena HAȘDEU-CHICAROS
(numele, prenumele)


(semnătura)

Chișinău 2024



CUPRINS:

1. Scopul etapei 2024
2. Obiectivele etapei 2024
3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2024
4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2024
5. Rezultatele obținute
6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice
7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului 2024
8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului 2024
9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului 2024
10. Dificultăți în realizarea proiectului: financiare, organizatorice, legate de resursele umane
11. Recomandări, propuneri
12. Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice publicate în anul 2024 (Anexa 1)
13. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2024 în limba română și în limba engleză (Anexa 2)
14. Executarea devizului de cheltuieli din contractul de finanțare pentru anul 2024 (Anexa 3)
15. Componența echipei conform contractului de finanțare pentru anul 2024 (Anexa 4)

1. Scopul etapei 2024 conform proiectului depus la concurs

Colectarea datelor experimentale cu privire la proprietățile fizico-chimice ale materialelor de tip kesterit din seria $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ pentru caracterizarea acestora.

2. Obiectivele etapei 2024

1. Analiza situației generale a tehnologiilor fotovoltaice pe bază de materiale kesterite;
2. Studiul avansat al proprietăților fizico-chimice ale diferitor materiale de tip kesterit din seria $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$;

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2024

1. Analiza și crearea unui raport cu referire la starea actuală a tehnologiilor fotovoltaice disponibile pe bază de materiale cuaternare $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$;
2. Obținerea, selectarea și pregătirea eșantioanelor pentru studiu;
3. Studiul compoziției mai multor seturi de probe din seria $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ cu diferită stare macroscopică cu ajutorul tehnologiilor EDX și AFRX;
4. Studiul structurii probelor prin metoda XRD;
5. Selectarea celor mai calitative probe conform rezultatului analizei compoziționale și structurale anterioare și definirea parametrilor tehnologici optimali care favorizează creșterea calității probelor;
6. Măsurarea spectrelor de fotoluminescență ale compușilor $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ selectați;
7. Măsurarea spectrelor Raman;
8. Analiza complexă a caracteristicilor structurale și a altor parametri corelați cu acestea în dependență de compoziția x a probelor;
9. Măsurarea proprietăților de transport și magnetotransport, prin obținerea dependențelor rezistivității de temperatură T în intervalul $T = 4\text{--}300\text{ K}$ în lipsa și în prezența câmpului magnetic B .

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2024

1. A fost realizat un raport cu descrierea situației actuale a tehnologiilor fotovoltaice disponibile pe bază de materiale cuaternare $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$;
2. Au fost obținute probele compușilor $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$;
3. Au fost obținute datele experimentale pentru caracteristicile compoziționale ale probelor;
4. Au fost selectate seturi de probe $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ conform calității compoziționale;
5. Au fost obținute date experimentale pentru proprietățile optice ale probelor;
6. Au fost obținute date experimentale pentru caracteristicile de transport electronic ale probelor;
7. A fost inițiată analiza și interpretarea rezultatelor experimentale ale măsurătorilor proprietăților optice și de transport ale probelor;

5. Rezultatele obținute

5.1. Obținerea straturilor subțiri de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$

Straturile subțiri au fost obținute prin pulverizarea soluției complexe cu conținut de Cu, Zn, Ge, Sn și S pe suport de sticlă. Pentru obținerea straturilor subțiri de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ionii de Sn au fost substituiți cu ionii de Ge în proporții de 0, 20, 40, 60, 80 și 100%. Metoda de depunere presupune prepararea a doua soluții precursorare S1 și S2. Soluția S1 conține ioni de cupru și zinc. În calitate de sursă de ioni servesc sărurile metalelor menționate, care sunt dizolvate în apă. Astfel se obține o soluție omogenă și stabilă. Soluția S2, care conține ioni de sulf, germaniu și staniu, este obținută la dizolvarea consecutivă a tioureei, oxidului de germaniu și a clorurii de staniu în apă la temperatura camerei. Pentru facilitarea dizolvării oxidului s-a adăugat 1-2 ml de NH_4OH . Volumul fiecărui precursor a fost crescut până la 25 ml prin adăugarea de H_2O . Soluția complexă folosită pentru pulverizare este preparată direct înainte de depunere în proporție de 1:1.

Procedeeul de pulverizare se efectuează în atmosferă de dioxid de carbon, pentru a evita oxidarea elementelor chimice ce intră în componența straturilor subțiri de kesterit. Soluția complexă este dispersată pe suportul de sticlă încălzită la temperatura de 315-320°C, presiunea gazului purtător (CO_2) fiind de 1 atmosferă în exces presiunii atmosferice normale. Rata de consum a soluției complexe este de circa 1 ml pe minut. Pentru a îmbunătăți calitatea cristalină a straturilor subțiri de kesterit s-a efectuat tratarea termică a straturilor în atmosferă de S_2 la temperatura de 550°C timp de 60 min.

5.2. Morfologia suprafeței și compoziția chimică a probelor

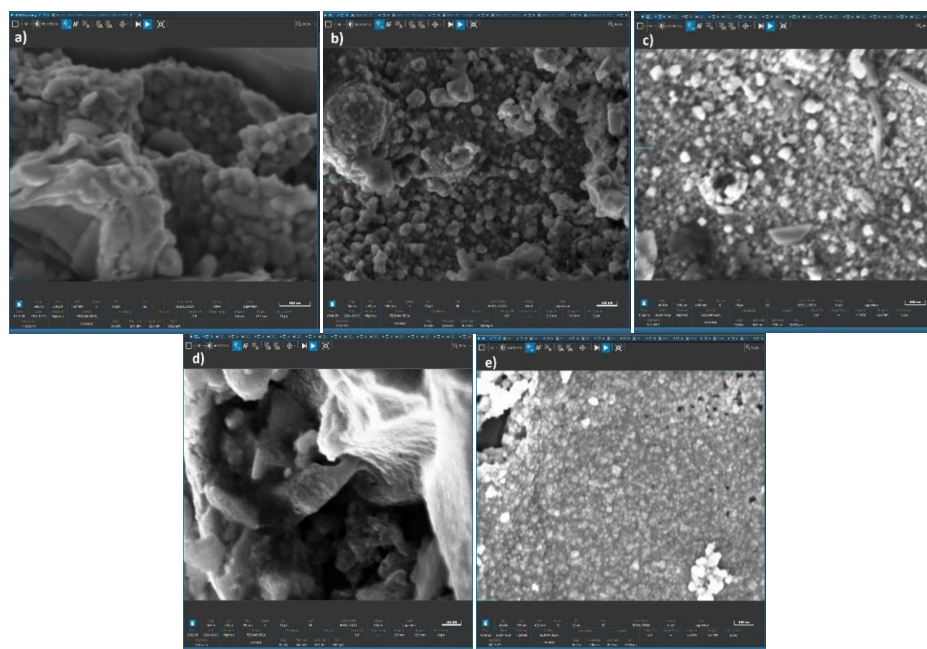


Fig. 1. Imaginea SEM a straturilor subțiri $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$

Înainte de a analiza imaginile SEM, trebuie remarcate următoarele:

- a) În Fig. 1 sunt prezentate imaginile mărite ale probelor, acestea fiind însoțite de o scară liniară cu lungimea de 500 nm.
- b) Tratarea termică a probelor a fost realizată simultan în cadrul aceluiași proces.

Respectiv, în imagini este prezentată suprafața probelor în apropierea zonelor cu deteriorări mecanice. Acest lucru a fost necesar pentru a evalua nu numai calitatea zonelor de la suprafață, dar și dimensiunile cristalitelor.

Astfel, din imaginile obținute se observă că dimensiunea cristalitelor în mediu nu depășește 150-250 nm. Totodată, în zonele nedeteriorate, pot fi observați pori de dimensiuni mai mici decât cele ale cristalitelor (Fig. 1). Prin urmare, pentru un strat de grosime mai mare, porii se vor suprapune și acesta va deveni continuu.

În mod ideal, dimensiunea cristalitelor ar trebui să fie egală cu grosimea stratului depus, pentru a asigura o calitate înaltă a materialului absorbant. Totuși, spre deosebire de restul imaginilor SEM, în Fig. 1 a) recrystalizarea este vizibilă datorită câtorva cristalite care au început procesul de creștere în detrimentul cristalitelor vecine. Era de așteptat, astfel, ca în rezultatul procesului de tratare termică să aibă loc recrystalizarea tuturor straturilor subțiri, cu o creștere corespunzătoare a dimensiunii cristalelor. Acest lucru nu a avut loc, ceea ce conduce la concluzia că timpul de tratare termică a fost insuficient și trebuie mărit până la o valoare optimală.

5.3. Compoziția chimică a probelor

Compoziția chimică a probelor, obținute în rezultatul procesului tehnologic este prezentată în **Eroare! Auto-referință la marcaj în document incorectă..**

Tabelul 1. Compoziția chimică a probelor $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$.

Proba	Cu (mole%)	Zn (mole%)	Ge (mole%)	Sn (mole%)	S (mole%)	Cu/ (Zn+Ge+Sn)	Zn/ (Ge+Sn)	Ge/ (Ge+Sn)
Sample 1	21,4	15,7	0,5	12,0	50,4	0,76	1,26	0,04
Sample 2	21,9	16,0	9,5	2,7	50,0	0,78	1,31	0,78
Sample 3	19,4	14,6	4,8	5,3	55,8	0,78	1,44	0,47
Sample 4	18,7	14,0	2,7	9,3	55,3	0,72	1,16	0,22
Sample 5	19,3	15,3	1,4	11,8	52,3	0,68	1,16	0,10

După cum se poate vedea din Tabelul 1, compoziția chimică diferă de la valorile stoichiometrice – lucru admisibil, dacă luăm în considerație faptul că fiind straturi subțiri, probele sunt policristaline.

De asemenea, reieșind din valorile raportului $Cu/(Zn+Ge+Sn)$, se observă că pentru toate probele investigate compoziția chimică indică un deficit de Cu.

În același timp, luând în considerație valorile raportului $Zn/(Ge+Sn)$ se observă că pentru toate probele conținutul de Zn este în exces.

5.4. Proprietățile de transport ale soluțiilor solide din seria $Cu_2Zn(Sn,Ge)(S,Se)_4$

Măsurarea dependenței de temperatură a rezistivității probelor a fost efectuată utilizând instalația formată dintr-un criostat cu ciclu închis cu He, un termoregulator de marcă Lake Shore și

un multimetru GWInstek. În acest scop, pe suprafața fiecărei probe au fost aplicate câte 4 contacte din indiu, după cum se arată în Fig. 2.

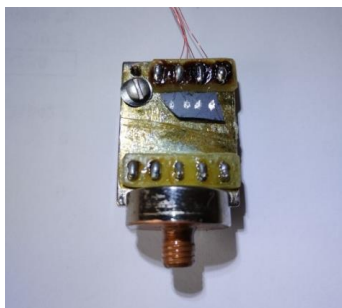


Fig. 2. Imaginea probei $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (Sample 1) după aplicarea contactelor din indiu

Dependențele de temperatură ale rezistivității probelor au fost măsurate în intervalul de temperaturi 20 – 300 K. Creșterea rezistivității probelor odată cu scăderea temperaturii (după cum se poate vedea din Fig. 3), are un caracter asemănător pentru toate probele. Acest lucru este evident întrucât toate probele investigate fac parte din aceeași serie de compuși.

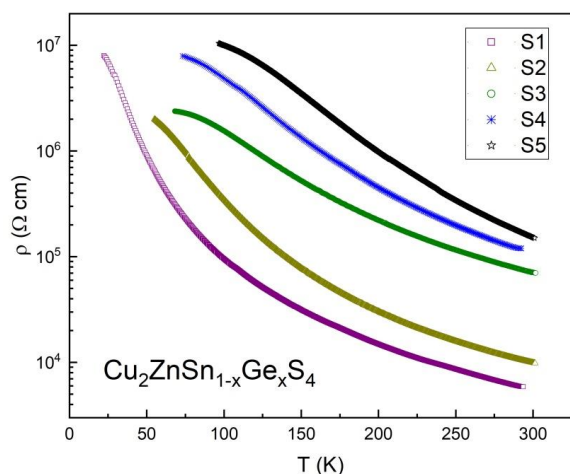


Fig. 3. Dependența rezistivității de temperatură în compuşii $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$

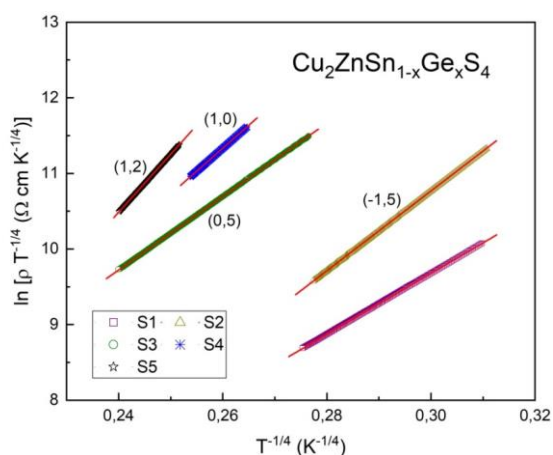


Fig. 4. Dependențele rezistivității de temperatură în compuşii $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$, construite în forma $\ln(\rho/T^{1/4}) = f(1/T^{1/4})$. Cu linii drepte sunt indicate regiunile lineare. Pentru comoditate unele curbe au fost translate pe verticală cu valoarea indicată în paranteze

Conductibilitatea prin salturi de tip Mott

În Fig. 4 sunt prezentate curbele experimentale construite în coordonate specifice modelului Mott.

În rezultatul analizei datelor experimentale, a fost stabilit că cel mai mare aport în procesele de conducție revine mecanismului Mott.

Prioritatea mecanismului Mott în fața celorlalte reiese din lungimea intervalelor termice în care a fost observat. Respectiv, pentru conductibilitatea de tip Mott, intervalele termice au lungimea cea mai mare și sunt prezentate în Tabelul 2.

De asemenea, reieșind din pantele curbilor experimentale, dar și din intervalele termice în care a fost observată conductibilitatea de tip Mott, au fost calculate 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 . Datele obținute sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Parametrii specifici mecanismului Mott în compușii $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$.

Proba	ΔT (K)	T_{04} (K)	W (meV)	N/N_c	a/a_0
Sample 1	111-169	2637917	81	0.31	1.5
Sample 2	111-166	7747029	105	0.21	1.3
Sample 3	175-296	5562976	149	0.29	1.4
Sample 4	209-235	13520220	157	0.19	1.2
Sample 5	251-292	34532977	233	0.14	1.2

După cum se poate vedea din Fig. 5, dependențele parametrilor N/N_c și a/a_0 de concentrația de germaniu, posedă un caracter neliniar, înregistrând un minim în jurul valorii 0,1 a raportului de cationi $Ge/(Ge+Sn)$ și un maxim local pentru valoarea 0,5.

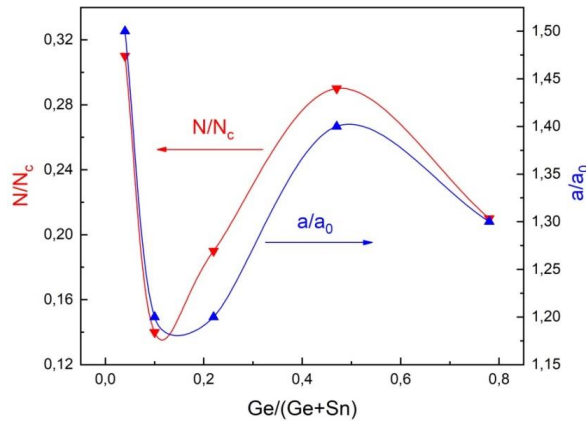


Fig. 5. Dependentele parametrilor N/N_c și a/a_0 de concentrația de germaniu în compușii $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$

5.5. Proprietățile optice ale soluțiilor solide din seria $Cu_2Zn(Sn,Ge)(S,Se)_4$

Spectrele de absorbție ale probelor au fost măsurate în intervalul de lungimi de undă (300-700 nm), iar coeficientul de absorbție a fost calculat folosind expresia:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t}, \quad (1)$$

unde t este grosimea stratului subțire, iar A este absorbanța.

În acest caz, trebuie remarcat faptul că, în domeniul energetic înalt, valorile coeficientului de absorbție al probelor ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$) indică prezența tranzițiilor electronice directe. Astfel, valoarea benzii interzise poate fi determinată din expresia:

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g)^r, \quad (2)$$

unde P este o constantă dependentă de natura materialului, $h\nu$ - energia fotonilor incidenți în eV, E_g - valoarea benzii interzise și r - un coeficient exponențial dependent de tipul tranziției ($r = 2$ pentru tranzițiile electronice directe).

Valorile lăţimii benzii interzise obţinute în rezultatul măsurărilor diferă de cele raportate în literatura de specialitate (Tabelul 3), în principal din cauza abaterii de la stoichiometrie a compoziţiei chimice, dar şi a valorii aproximative a grosimii straturilor subţiri.

Prin urmare, din Tabelul 3 şi Fig. 6 se poate observa că, odată cu creşterea concentraţiei de argint în soluţiile solide $(Ag_xCu_{1-x})_2CdGeS_4$, lăţimea benzii interzise descreşte, atât până la tratarea termică a probelor cât şi după aceasta.

Tabelul 3. Compararea lăţimii benzii interzise a compușilor $(Ag_xCu_{1-x})_2CdGeS_4$, până la și după tratare termică, cu datele din literatura de specialitate.

x	E_g (eV) în literatura de specialitate	E_g (eV) până la tratarea termică	E_g (eV) după tratarea termică	Grosimea stratului (nm)
0.00	2.05	2.47	3.88	150-800
0.05	---	2.38	2.37	150-800
0.10	---	2.37	2.38	150-800
0.15	---	2.35	2.29	150-800

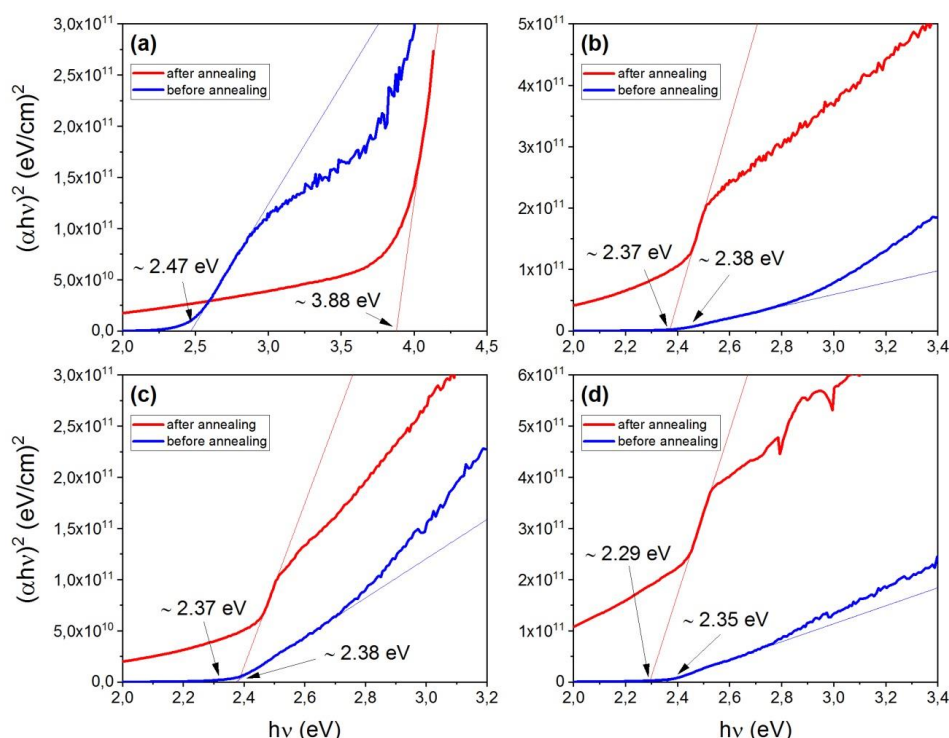


Fig. 6. Estimarea lăţimii benzii interzise a compușilor $(Ag_xCu_{1-x})_2CdGeS_4$, până la și după tratare termică:
a) – Ag 0.00, b) – Ag 0.05, c) – Ag 0.10, d) – Ag 0.15

Măsurătorile de fotoluminescență nu au dat rezultate clare, întrucât semnalul fotoluminescent de la mai multe probe analizate era foarte slab, de ordinul zgomotului. Astfel aceste măsurători urmează a fi repetate pe alte probe la etapa următoare.

Măsurătorile proprietăților vibraționale au fost realizate pe mai multe seturi de probe, iar rezultatele experimentale sunt în proces de analiză și interpretare.

6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice

6.1. Participări în cadrul manifestărilor științifice internaționale

1. **V. Batîr, E. Hajdeu-Chicarosh, I. A. Viktorov, E. Lähderanta, K. G. Lisunov** (USM IFA, Finland), **E. Arushanov**. Hopping conductivity in $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$. 10th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2024), Chișinău, Moldova, October 1-4, 2024.
2. **V. Batîr, S. Aazou, L. Dermenji, N. Curmei, Z. Sekkat, E. Arushanov, M. Guc**. Raman analysis of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ solid solutions. 10th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2024), Chișinău, Moldova, October 1-4, 2024.
3. **L.V. Dermenji, N.N. Curmei, L.I. Bruk, M. Franckevičius, V. Pakštas**. The influence of the synthesis atmosphere on the quality of thin layers of $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$. 10th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2024), Chișinău, Moldova, October 1-4, 2024.

6.2. Participări în cadrul manifestărilor științifice naționale cu participare internațională

1. **Batîr V., Zalamai V., Arushanov E.** Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary compounds. The National Conference with International Participation, edition VII, „Natural sciences in the dialogue of generations”, September 12-13, Chisinau, Republic of Moldova, 2024. Book of abstracts, p. 240.

6.3. Participări în cadrul târgurilor de invenție

1. **Batîr V., Zalamai V., Arushanov E.** $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary materials for photovoltaic applications. Cel de-al VIII-lea Târg Internațional de Inovare și Educație Creativă pentru Tineret (ICE-USV), Suceava, România, 31.05.2024 - 2.06.2024. Diplomă și medalie de argint.

7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului

Rezultatele obținute în urma realizării primei etape a proiectului (pe durata anului 2024) au ajutat la acumularea de date noi referitoare la proprietățile fizico-chimice ale materialelor cuaternare din seria $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$. Acest fapt contribuie cumulativ la înțelegerea influenței acestora asupra proceselor de conversie fotovoltaică și, corespunzător, la utilizarea mult mai eficientă în celule solare de nouă generație. O parte din rezultate au fost diseminate sub formă de publicații și prezentări la conferințe internaționale, ceea ce consolidează progresul științific global pe subiectul tematicii proiectului. În perspectivă, rezultatele obținute vor ajuta la aprecierea potențialului de utilizare în agrovoltăică/fotovoltaică a materialelor de tip kesterit. La nivel social – aceste studii vor facilita progresul științifico-tehnologic precum și evoluția consecventă a soluțiilor alternative pentru minimizarea efectelor crizei energetice și ecologice asupra populației.

8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului

- *Nu este*

9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului

Pe parcursul anului de referință, membrii echipei proiectului au colaborat activ cu colegii din cadrul asociației IREC (Barcelona, Spania), precum și cu cei de la Universitatea Mohammed V din Rabat (Maroc). Astfel, în rezultatul colaborării a fost posibilă realizarea unor măsurători ale proprietăților vibraționale și optice ale probelor de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})(\text{S}, \text{Se})_4$, care fac obiectul de studiu al proiectului.

10. Dificultățile în realizarea proiectului: financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc

Pe parcursul realizării scopului proiectului pentru etapa de referință, au fost întâmpinate **dificultăți de ordin birocratic și organizatoric** în procesul de achiziționare a materialelor și echipamentelor planificate conform devizului de cheltuieli aprobat. În consecință, cea mai mare parte din acestea au fost procurate spre sfârșitul etapei anului 2024, iar altă parte este abia în curs de achiziționare.

Un aspect problematic conex a fost și majorarea prețurilor pentru articole în intervalul de timp de la planificare până la inițierea concursurilor de achiziționare.

În **aspect științific**, datorită colegilor de proiect care activează la instituții de cercetare de peste hotare și a suportului partenerilor echipei, **nu au fost întâmpinate dificultăți în realizarea activităților de cercetare.**

11. Recomandări, propuneri

- Propunem revizuirea procesului de achiziții, pentru facilitarea procurării în timp util a materialelor și dispozitivelor necesare procesului științific.

Conducătorul de proiect



Elena HAJDEU-CHICAROS

Data: **06.12.2024**

L.Ș.



**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2024 în cadrul proiectului**

Celule solare pe bază de kesterite ca alternativă pentru sisteme agrovoltaice

1. Articole în reviste științifice

1.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF)

1. **V. Batîr (USM IFA)**, V. Zalamai. *Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary compounds*. Romanian Reports in Physics, 2024, vol. 76, pp. 1-13. ISSN 1221-1451. Link-ul: <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2024.76.506> (IF: 2.1).

2. Teze ale conferințelor științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. **V. Batîr (USM IFA)**, **E. Hajdeu-Chicarosh (USM IFA)**, I. A. Viktorov, E. Lähderanta, K. G. Lisunov (USM IFA, Finland), E. Arushanov (USM IFA). *Hopping conductivity in $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$* . 10th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2024), Chișinău, Moldova, October 1-4, 2024. Book of abstracts, p. 75.
2. **V. Batîr (USM IFA)**, S. Aazou, L. Dermenji (USM IFA), **N. Curmei (USM IFA)**, Z. Sekkat, E. Arushanov (USM IFA), **M. Guc**. *Raman analysis of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ solid solutions*. 10th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2024), Chișinău, Moldova, October 1-4, 2024. Book of abstracts, p. 84.
3. L.V. Dermenji (USM IFA), **N.N. Curmei (USM IFA)**, L.I. Bruk (USM IFA), M. Franckevičius, V. Pakštas. *The influence of the synthesis atmosphere on the quality of thin layers of $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$* . 10th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2024), Chișinău, Moldova, October 1-4, 2024. Book of abstracts.

2.2. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

1. **V. Batîr (USM IFA)**, V. Zalamai, E. Arushanov (USM IFA). *Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary compounds*. The National Conference with International Participation, edition VII, „Natural sciences in the dialogue of generations”, September 12-13, Chisinau, Republic of Moldova, 2024. Book of abstracts, p. 240.

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2024**RO**

Pe parcursul etapei I-a a proiectului (anul 2024) acțiunile științifice au fost concentrate în jurul scopului setat inițial și anume cel de colectare a datelor experimentale cu privire la un șir de proprietăți fizico-chimice ale materialelor de tip kesterit din seria $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ pentru caracterizarea acestora. În prima fază, echipa de proiect a realizat studiul literaturii de specialitate privind situația în domeniu. Rezultatele astfel obținute, au relevat că sistemele agrovoltaice (SAV) devin din ce în ce mai actuale, datorită potențialului acestora în contextul corelației dintre alimentație și energie, dar și datorită necesității de exploatare a surselor de energie regenerabilă. Pentru aprecierea potențialului de utilizare a compușilor $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ în sisteme SAV, e necesară o analiză multilaterală și înțelegere aprofundată a proprietăților fizico-chimice ale unui spectru cât mai larg de compuși din seria respectivă. Astfel, au fost inițiate lucrări de obținere a mai multor seturi de eșantioane din seria $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ sub formă de straturi subțiri prin metoda de spray-piroliză. În scopul determinării calității, pentru fiecare probă a fost analizată morfologia suprafeței, compoziția chimică și structura cristalină. În dependență de rezultat, procesul de obținere a probelor era ajustat pentru a obține creșterea acesteia. Unul din parametrii importanți care are influență semnificativă asupra calității cristaline era timpul de tratare termică la care erau supuse probele. Reieșind din valorile raportului $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Ge}+\text{Sn})$, pentru toate probele investigate, compoziția chimică indica un deficit de Cu iar luând considerație valorile raportului $\text{Zn}/(\text{Ge}+\text{Sn})$ s-a evidențiat un conținut de Zn în exces.

Pentru măsurătorile proprietăților optice și de transport au fost selectate probele cu cele mai potrivite caracteristici compoziționale. Astfel au fost obținute spectrele de absorbție ale probelor care au fost măsurate în intervalul de lungimi de undă (300-700 nm). Din datele rezultate a fost calculat coeficientul de absorbție al probelor. Dependențele de temperatură ale rezistivității probelor au fost măsurate în intervalul de temperaturi 20 – 300 K. Creșterea rezistivității probelor odată cu scăderea temperaturii avea un caracter asemănător pentru toate probele analizate. În rezultatul analizei datelor experimentale, a fost stabilit că cel mai mare aport în procesele de conducție revine mecanismului Mott. De asemenea, reieșind din pantele curbilor experimentale, dar și din intervalele termice în care a fost observată conductibilitatea de tip Mott, au fost calculate 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 . Analiza datelor experimentale obținute va fi continuată la etapa următoare a proiectului.

O parte din rezultatele obținute pe parcursul anului 2024 au fost diseminate în cadrul mai multor evenimente științifice cu participare internațională, precum și au fost publicate într-un articol științific și 3 abstracte.

EN

During the first stage of the project in 2024, scientific activities were directed toward the primary goal of collecting experimental data on the physicochemical properties of kesterite-type materials from the $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ series for comprehensive characterization. The initial phase included a thorough review of specialized literature to understand the state of research in the field. The findings emphasized the growing importance of agrovoltaic systems (AVS) due to their potential to address the nexus of food and energy production and the need for sustainable energy solutions.

To evaluate the potential use of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ compounds in SAV systems, a detailed analysis of the physicochemical properties of various compounds in this series was undertaken. The project team initiated the synthesis of several sample sets of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ thin films using the spray-pyrolysis method. Each sample was analyzed for surface morphology, chemical composition, and crystal structure to ensure quality. Based on these analyses, the synthesis process was iteratively refined to optimize crystal growth. Heat treatment duration was identified as a critical parameter influencing the crystalline quality. Chemical composition analyses of all samples revealed a copper deficiency (based on $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Ge}+\text{Sn})$ ratio) and an excess zinc content (from the $\text{Zn}/(\text{Ge}+\text{Sn})$ ratio).

For optical and transport property measurements, samples with optimal compositional characteristics were selected. Absorption spectra were recorded in the wavelength range of 300–700 nm, and absorption coefficients were calculated from the obtained data. The temperature dependence of resistivity was measured across the 20–300 K range. All samples exhibited similar trends of increasing resistivity with decreasing temperature. Analysis of the experimental data indicated that the Mott conduction mechanism predominantly influenced the conduction processes. Additionally, parameters such as the characteristic temperature T_{04} , half-width of the acceptor band W , relative acceptor concentration N/N_c , and relative localization radius of acceptors a/a_0 were derived from the experimental curves and thermal ranges where Mott-type conductivity was observed. The results of these analyses will be further explored in the next stage of the project.

During 2024, part of the results was disseminated at several international scientific events. Additionally, the findings were published in one scientific article and three abstracts.

Conducătorul de proiect  **Elena HAJDEU-CHICAROS**

Data: **06.12.2024**

LŞ



Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2024
Cifrul proiectului: 23.70105.5007.14T

Cheltuieli, mii lei							
Denumirea	Cod			Anul de gestiune			
	Eco (k6)	Aprobat + buget	Modificat buget +/-	Precizat buget	Aprobat cofinanțare	Modificat cofinanțare +/-	Precizat cofinanțare
Remunerarea muncii temporare	211200	70,2		70,2			
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100	16,9		16,9			
Servicii poștale și servicii de distribuire a drepturilor sociale	222980	0,50		0,50			
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110	50,0		50,0	40,0		40,0
Procurarea pieselor de schimb	332110	7,00		7,00			
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	6,6		6,6			
TOTAL		200,0		200,0	40,0		40,0

Conducătorul organizației Igor ȘAROV

Contabil șef Liliana COJOCARU

Conducătorul de proiect Elena HAȘDEU-CHICAROS

Data: 22.12.2024

LS



Componența echipei conform contractului de finanțare 2024

Cifrul proiectului 23.70105.5007.14T

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru 2024						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Hajdeu-Chicaros Elena	1989	Dr	0.5	02.01.2024	31.12.2024
2.	Guc Maxim	1986	Dr	Fără remuneration	02.01.2024	31.12.2024
3.	Curmei Nicolai	1989	Dr	0.5	02.01.2024	31.12.2024
4.	Batir Valentin	1995		0.5	02.01.2024	31.12.2024
5.	Rotaru Victoria	1998		Fără remuneration	02.01.2024	31.12.2024

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2024					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării

Conducătorul organizației Igor ȘAROVContabil șef Liliana COJOCARUConducătorul de proiect Elena HAȘDEU-CHICAROS

1.1/

Cofert

Hajdeu

Data: 09.12.2024

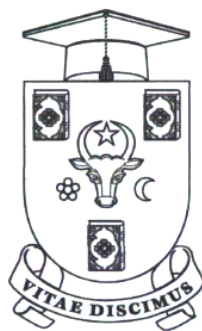
LȘ



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII AL
REPUBLICII MOLDOVA

UNIVERSITATEA DE STAT
DIN MOLDOVA

MD-2009, mun. Chișinău
str. A.Mateevici 60
tel.: (+373) 22244821, fax: 22244248
www.usm.md, email: rector@usm.md



MINISTRY OF EDUCATION AND
RESEARCH OF
THE REPUBLIC OF MOLDOVA

MOLDOVA STATE UNIVERSITY

MD-2009, Chisinau
A.Mateevici str. 60
phone: (+373) 22244821, fax: 22244248
www.usm.md, email: rector@usm.md

01/3203
26.12.24

CONSILIUL ȘTIINȚIFIC al USM

EXTRAS

din proces-verbal nr.2
al ședinței din 05 decembrie 2024
a Consiliului Științific al Universității de Stat din Moldova

Au fost prezenți: 14 membri din 15

Obiect de referință:

*Aprobarea rapoartelor științifice anuale
ale proiectelor pentru tineri cercetători*

Ca urmare a prezentării publice se aprobă rezultatele științifice anuale (2024), obținute în cadrul proiectului pentru tineri cercetători ***Celule solare pe bază de kesterite ca alternativă pentru sisteme agrovoltaice***, cu cifrul 23.70105.5007.14T, conducător de proiect **Elena HAJDEU-CHICAROȘ**.

**Președintele Consiliului Științific
profesor universitar**

Secretar al ședinței



Georgeta Stepanov

Lilia Spînu