

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE ALE NATURII

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 537.311.322:539.26:535.84:535.37:621.383.51(043.2)

BATÎR VALENTIN

**PROPRIETĂȚI DE TRANSPORT, VIBRAȚIONALE ȘI
OPTICE ALE SOLUȚIILOR SOLIDE**

$\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$

134.01 – Fizica și tehnologia materialelor

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Chișinău 2026

Teza a fost elaborată în cadrul Laboratorului Materiale pentru Fotovoltaică și Fotonică, Institutul de Fizică Aplicată al Universității de Stat din Moldova, Școala Doctorală Științe ale Naturii.

Conducător științific-

ARUȘANOV Ernest Academician, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Fizică Aplicată (IFA), Universitatea de Stat din Moldova (USM)

Componența Comisiei de Doctorat:

ȚURCAN Vladimir Membru corespondent al AȘM, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, IFA, USM - **președinte**

ARUȘANOV Ernest Academician, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, IFA, USM - **conducător de doctorat**

CULIUC Leonid Academician, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, IFA, USM – **referent oficial**

URSACHI Veaceslav Academician, doctor habilitat în științe fizico-matematice, membru corespondent al AȘM, conferențiar cercetător, Academia de Științe a Moldovei - **referent oficial**

POSTOLACHI Valentina Doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea Pedagogică de Stat “Ion Creangă” din Chișinău - **referent oficial**

Susținerea va avea loc la data de 23.09.2026, ora 14⁰⁰ în cadrul Ședinței Comisiei de Doctorat a Școlii Doctorale Științe ale Naturii, USM.

Locația – Universitatea de Stat din Moldova, str. M. Kogălniceanu 65 A, blocul 3, sala 231, MD-2009, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Centrală a Universității de Stat din Moldova (MD 2009, mun. Chișinău, str. Alexei Mateevici 60), pe pagina web a ANACEC (<http://www.anacec.md>).

Rezumatul a fost expedit la ” ____ ” _____ 2026

Președintele Comisiei de Doctorat

membru corespondent al AȘM, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător

Conducător științific

doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar

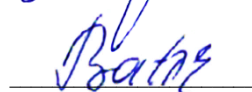
Autor:



ȚURCAN Vladimir



ARUȘANOV Ernest



BATÎR Valentin

© BATÎR Valentin, 2026

Cuprins

Reperete conceptuale ale cercetării.....	4
Conținutul tezei.....	6
Bibliografie.....	29
Lista publicațiilor autorului la tema tezei	30
Adnotare	32
Summary	33
Аннотация	34

Repererele conceptuale ale cercetării

Actualitatea și importanța temei abordate

În contextul creșterii consumului global de energie și al limitării resurselor fosile, dezvoltarea surselor alternative devine o prioritate majoră. Energia solară reprezintă una dintre cele mai promițătoare soluții, însă eficiența și costul dispozitivelor fotovoltaice depind direct de proprietățile materialelor semiconductoare utilizate.

Tehnologia fotovoltaică bazată pe siliciu domină în prezent piața, însă prezintă limitări legate de banda interzisă indirectă a siliciului și dificultatea integrării în aplicații flexibile. De aceea, un interes deosebit este acordat materialelor pentru celule solare cu strat subțire, cu bandă interzisă directă și coeficient înalt de absorbție. Printre acestea se numără compușii $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CuInSe_2 și CdTe , însă utilizarea lor este limitată de costul înalt și toxicitatea elementelor componente. Aceste dificultăți justifică cercetarea materialelor alternative, bazate pe elemente mai abundente și mai puțin toxice.

În acest context, compușii cuaternari $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$, în special $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ și derivații lor, prezintă un interes științific și aplicativ deosebit. Compusul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se remarcă prin utilizarea elementelor relativ abundente, o lățime a benzii interzise apropiată de domeniul optim pentru conversia fotovoltaică și un coeficient înalt de absorbție ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Cu toate acestea, performanța dispozitivelor pe bază de kesterite este limitată de formarea fazelor secundare, dezordinea structurală și defectele antisite Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , care acționează ca centre de recombinare și reduc eficiența conversiei.

Pentru depășirea acestor limitări, au fost propuse strategii de substituție cationică. Substituția parțială sau totală a zincului cu cadmiu permite modificarea proprietăților structurale și electronice, influențând stabilitatea fazei principale și concentrația defectelor. Substituția staniului cu germaniu contribuie la îmbunătățirea calității structurale și optimizarea proprietăților optice. Prin urmare, studiul sistematic al soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ este important atât din punct de vedere fundamental, cât și din punct de vedere aplicativ.

Scopul și obiectivele lucrării

Scopul principal constă în studiul proprietăților de transport, vibraționale și optice ale compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ și stabilirea corelației dintre parametrii fizico-chimici și compoziția chimică a probelor. Cercetarea include atât probe cristaline, cât și straturi subțiri, urmărind

completarea datelor din literatură și evidențierea potențialului acestor compuși pentru aplicații fotovoltaice și optoelectronice.

Obiectivele vizează trei direcții principale. Primul obiectiv constă în determinarea mecanismelor predominante de transport electric în soluțiile solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ la diferite temperaturi, important pentru înțelegerea conducției în materiale cu stări localizate și mecanisme de tip hopping. Al doilea obiectiv constă în măsurarea și analiza spectrelor Raman ale compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ și $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$, pentru studierea proprietăților vibraționale, identificarea fazelor secundare și evaluarea calității structurale. Al treilea obiectiv urmărește stabilirea parametrilor și tranzițiilor optice în $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ pe baza spectrelor de reflectanță, transmitanță și fotoluminescență, inclusiv la temperaturi joase.

Noutatea științifică a rezultatelor

Un prim element original îl constituie investigarea proprietăților de transport ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ în întreg intervalul compozițional $0 \leq x \leq 1$, permițând urmărirea evoluției continue a parametrilor de transport odată cu modificarea raportului $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$. Prin aplicarea modelelor NNH și Mott VRH, lucrarea contribuie la clarificarea rolului stărilor localizate în transportul electric al acestor materiale.

Un al doilea element de noutate constă în utilizarea modelor Raman pentru evaluarea compoziției și propunerea unui model liniar pentru estimarea rapidă a acesteia - contribuție importantă pentru caracterizarea nedistructivă a materialelor kesterit, utilă în special pentru straturile subțiri.

Un alt rezultat original este identificarea și analiza excitonilor de tip A și B în compusul $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, pe baza spectrelor de fotoluminescență și reflectanță la temperaturi joase, contribuind la înțelegerea structurii de benzi a compușilor cuaternari cu conținut de Cd.

Valoarea aplicativă a lucrării

Importanța teoretică rezidă în extinderea cunoștințelor privind proprietățile fundamentale ale compușilor de tip kesterit și stanit, iar valoarea aplicativă constă în posibilitatea utilizării rezultatelor pentru optimizarea compoziției straturilor absorbante în dispozitivele fotovoltaice. Prin determinarea parametrilor de transport, analiza modelor vibraționale și evidențierea tranzițiilor optice, teza oferă repere importante pentru proiectarea materialelor cu proprietăți controlate, cu potențial de utilizare în celulele solare cu strat subțire și aplicații optoelectronice moderne.

Conținutul tezei

Teza de doctor este structurată în patru capitole principale, precedate de introducere și urmate de concluzii generale și bibliografie. Conținutul tezei urmărește în mod logic obiectivul general al cercetării, și anume stabilirea corelației dintre compoziția chimică a compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ și proprietățile lor de transport, vibraționale și optice. Lucrarea conține un material experimental și ilustrativ consistent, incluzând 50 de figuri, 18 tabele și 44 de formule, ceea ce permite prezentarea sistematică a rezultatelor obținute și interpretarea lor în raport cu modelele teoretice utilizate în fizica semiconductorilor și știința materialelor.

În **Introducere** este argumentată actualitatea și importanța compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ în calitate de materiale semiconductoare cu aplicații în energetica regenerabilă și optoelectronică. Sunt formulate scopul și obiectivele lucrării, care vizează investigarea proprietăților de transport, vibraționale și optice ale compușilor investigați, precum și descrierea succintă a probelor care au fost utilizate în cadrul măsurărilor.

În cadrul **primului capitol** al tezei sunt analizate proprietățile fizico-chimice principale ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ și sunt prezentate rezultatele obținute pe plan mondial în vederea aplicării acestora în dispozitive fotovoltice și fotoelectrochimice.

Sunt descrise aplicațiile compușilor cuaternari CZTSSe în calitate de strat absorbant în celulele fotovoltice, pentru care a fost atinsă o eficiență record de 14.9% [1] și în dispozitivele fotoelectrochimice pentru producerea hidrogenului. Este evidențiat avantajul strategic al acestor materiale comparativ cu compușii pe bază de indiu sau galiu, datorită abundenței și costului redus al elementelor constitutive, precum și perspectivele de îmbunătățire a randamentului în raport cu limita teoretică Shockley-Queisser.

Este prezentată descrierea tipurilor structurale kesterit și stanit, diferențiate prin aranjamentul planelor cationice, și este indicată stabilitatea energetică superioară a structurii de tip kesterit. O atenție deosebită a fost acordată defectelor structurale intrinseci – vacanțele de cupru (V_{Cu}) și defectele antisite $\text{Cu}_{\text{Zn}}/\text{Zn}_{\text{Cu}}$ – a căror formare este favorizată de condițiile de deficit de Cu și surplus de Zn, condiții corelate cu randamentele fotovoltice mai mari de 8%.

Sunt prezentate proprietățile de transport ale compușilor cuaternari, caracterizate printr-un caracter activațional determinat de prezența diferitor mecanisme de conductibilitate electrică, care se activează în dependență de temperatura probei investigate. Astfel, au fost descrise mecanismele de

conductibilitate prin salturi cu lungime variabilă de tip Mott și Shklovskii-Efros, împreună cu modelul benzii acceptoare utilizat pentru interpretarea tranziției metal-izolator Anderson.

Proprietățile vibraționale au fost investigate prin intermediul spectroscopiei Raman, metodă care permite identificarea structurii cristaline, estimarea compoziției chimice și detectarea fazelor secundare. În acest capitol sunt prezentate pozițiile modelelor Raman principale, caracteristice pentru compușii cu structură de tip kesterit, stanit și wurtz-stanit, precum și comportamentul uni-modal, bi-modal și tri-modal al peak-urilor în soluțiile solide.

Proprietățile optice și excitonii au fost analizați utilizând spectrele de absorbție, transmitanță și fotoluminescență ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ prezentate în literatura de specialitate. Astfel, a fost prezentată dependența cvasi-liniară a benzii interzise de compoziție, cuprinsă între valorile 1,35 eV (CZTS) și 1,14 eV (CCTS). Au fost descriși excitonii de tip Wannier-Mott, cu nivele energetice discrete situate în interiorul benzii interzise a materialului, a căror energie de legătură redusă și rază excitonică mare justifică tratarea cristalului semiconductor drept mediu continuu.

Al doilea capitol este consacrat studiului proprietăților de transport ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ și prezintă analiza experimentală a mecanismelor de conducție în probele acestor compuși. Probele cristaline au fost obținute prin metoda transportului chimic de vapori, iar compoziția chimică a fost determinată prin spectroscopia de fluorescență cu raze X. Datele compoziției sunt prezentate în Tabelul 1, unde sunt incluse concentrațiile atomice ale elementelor Cu, Zn, Cd, Sn și S, precum și rapoartele cationice relevante.

Tabelul 1. Compoziția chimică a probelor CZCTS măsurată prin metoda XRF.

Proba	Cu (at. %)	Zn (at. %)	Cd (at. %)	Sn (at. %)	S (at. %)	Cd/ (Zn+Cd)	Cu/ (Zn+Cd+Sn)	(Zn+Cd) /Sn
S1	18.4±0.07	8.6±0.05	0.0±0.01	9.1±0.1	63.9±0.1	0.00	1.04	0.95
S2	18.4±0.09	7.2±0.06	1.7±0.1	9.4±0.1	63±1	0.19	1.00	0.94
S3	18.3±0.09	6.2±0.05	2.9±0.06	9.0±0.1	64±1	0.32	1.01	1.01
S4	22.4±0.2	8.6±0.1	5.3±0.1	15.8±0.3	48±1	0.38	0.75	0.88
S5	17.5±0.08	5.1±0.05	3.7±0.06	8.5±0.1	65±1	0.42	1.00	1.04
S6	19.9±0.1	2.8±0.09	6.2±0.07	10.7±0.2	60 ±2	0.69	1.01	0.84
S7	17.9±0.2	1.9±0.08	6.9±0.2	9.8±0.3	64±2	0.78	0.96	0.91
S8	19.1±0.1	0.0±0.03	11.0±0.1	12.0±0.2	57.6±0.9	1.00	0.83	0.92

Din Tabelul 1 poate fi observat un exces de Cu pentru probele S1, S3 și S6, în timp ce probele S4, S7 și S8 prezintă un deficit de Cu. Un conținut apropiat de valoarea stoichiometrică, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cd}+\text{Sn}) \approx 1$, a fost observat doar pentru probele S2 și S5. De asemenea, probele S3 și S5 au

indicat un exces al sumei Zn+Cd, iar celelalte probe - un deficit al acestor cationi. În plus, au fost identificate deviații între compoziția nominală și raportul Cd/(Zn+Cd) pentru probele S2 - S5, celelalte probe prezentând o concordanță bună a acestor valori.

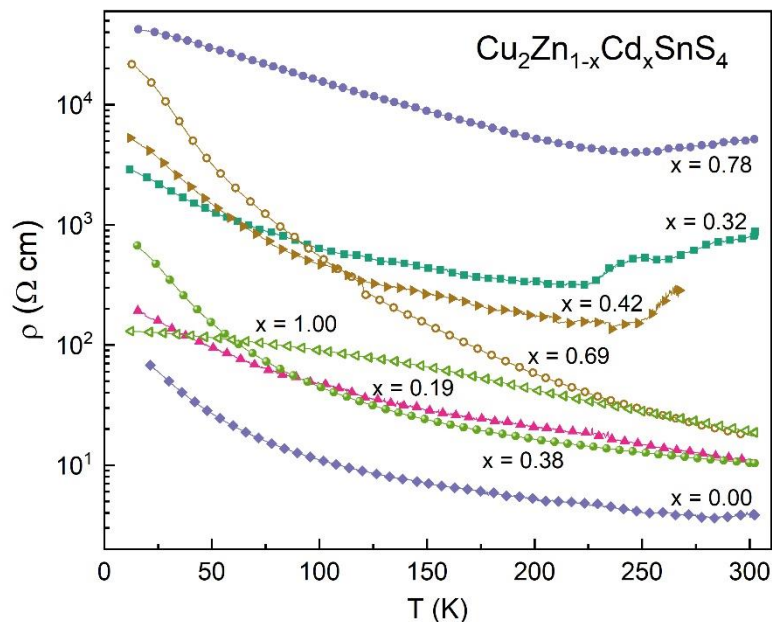


Fig. 1. Dependenta de temperatură a rezistivității în soluțiile solide CZCTS.

Dependențele rezistivității de temperatură ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ sunt prezentate în Fig. 1. După cum se poate observa din această figură, toate curbele prezintă un caracter activațional în probele investigate. De asemenea, comportamentul diferit al curbelor $\rho(T)$ odată cu scăderea temperaturii este determinat cel mai probabil, de proximitatea diferită față de tranziția metal-izolator (TMI), care a fost frecvent observată în kesterite [2–4].

În caz general, dependența de temperatură a rezistivității pentru semiconductorii cristalini slab dopați poate fi descrisă prin următoarea expresie [5],

$$\rho(T) = A_p T^m \exp \left[\left(\frac{T_{0p}}{T} \right)^{1/p} \right] \quad (1)$$

care sugerează diferite regimuri de conducție prin salturi. Aici, A_p este constantă numerică, $p = 1$ corespunde conducției prin salturi pe vecinul cel mai apropiat (NNH), $p = 4$ descrie regimul de conducție prin salturi cu interval variabil de tip Mott (VRH), T_{0p} reprezintă temperatura caracteristică Mott, iar $m = 1/p$.

În cazul mecanismului NNH, analiza a fost realizată prin reprezentarea datelor experimentale în coordonatele $\ln(\rho/T) = f(T^{-1})$. Acest lucru presupune utilizarea relației (1) pentru cazul când $p = 1$ și corespunde conducției prin salturi pe vecinul cel mai apropiat. După aproximarea curbelor $\rho(T)$ (Fig. 2), au fost obținute datele pentru ΔT_n și E_n (Tabelul 2). Aceste valori sunt în bună concordanță cu valorile raportate în Ref. [6] pentru soluțiile solide CZCTS, într-un interval mai mic al variabilei x .

Totuși, cea mai bună aproximare a curbelor $\rho(T)$ a fost obținută pentru cazul în care $p = 4$, corespunzător conducției prin salturi cu interval variabil de tip Mott VRH (Fig. 3). În acest caz, regiunile liniare au fost identificate în intervalul termic ~ 56 -142 K, ceea ce este în concordanță cu intervalele raportate pentru aceeași familie de compuși în literatură [2, 7, 8].

Parametrii determinați din analiza modelelor NNH și Mott-VRH sunt prezentați în Tabelul 2, care include intervalele termice ΔT_n și ΔT_M , specifice pentru fiecare mecanism de conducție, energia de activare E_n , temperatura caracteristică T_{04} , semi-lățimea benzii acceptoare W , concentrația relativă a acceptorilor N/N_c și raza de localizare a acceptorilor departe de tranziția metal-izolator a/a_0 .

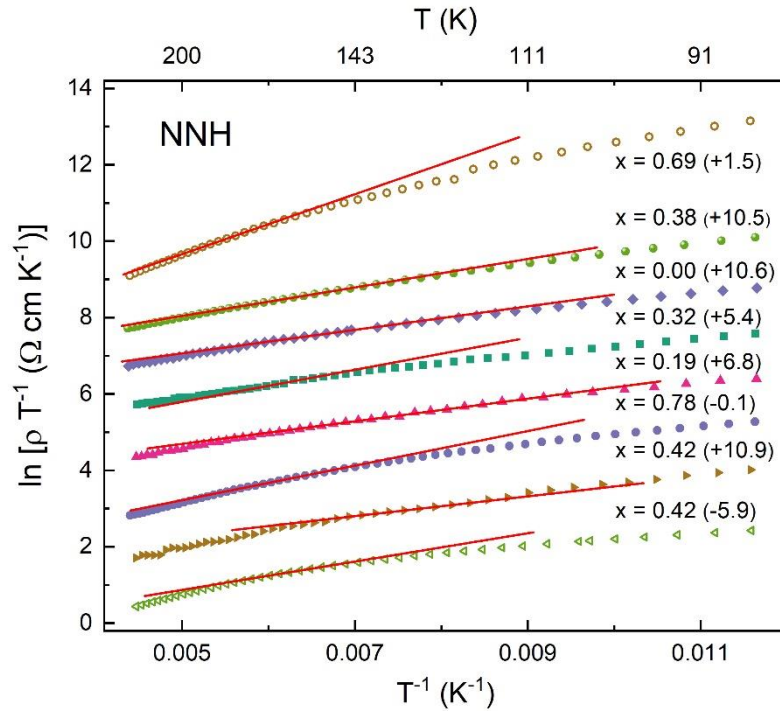


Fig. 2. Dependințele rezistivității de temperatură în compușii CZCTS, construite în forma $\ln(\rho/T) = f(T^{-1})$. Pentru claritate, curbele sunt deplasate de-a lungul axei verticale cu valorile indicate în paranteze. Cu linii drepte sunt indicate regiunile liniare.

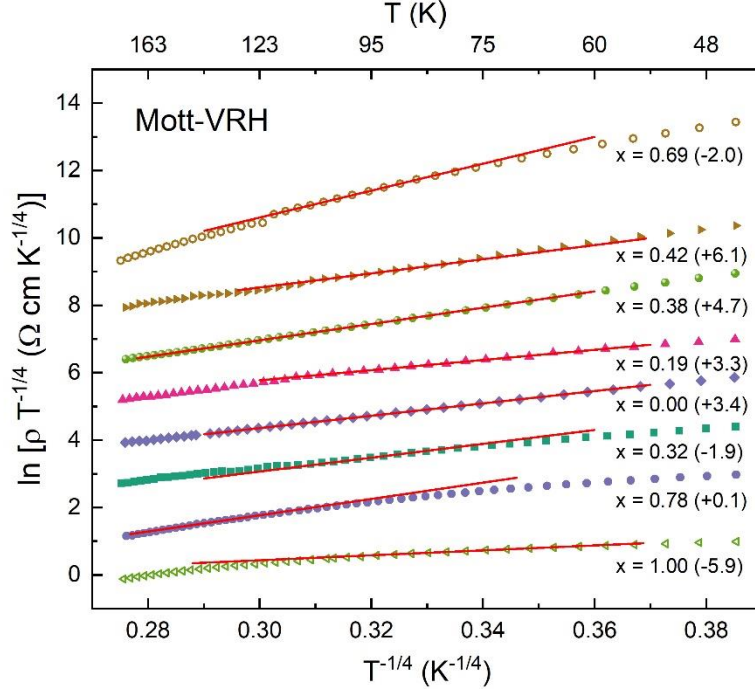


Fig. 3. Dependențele rezistivității de temperatură în compușii CZCTS, construite în forma $\ln(\rho/T^{1/4}) = f(T^{-1/4})$. Pentru claritate, curbele sunt deplasate de-a lungul axei verticale cu valorile indicate în paranteze. Cu linii drepte sunt indicate regiunile lineare.

Tabelul 2. Lățimea intervalului termic (ΔT_n) și energia de activare (E_n) specifică mecanismului NNH. Lățimea intervalului termic (ΔT_M) și temperatura caracteristică Mott VRH (T_{04}) specifică mecanismului Mott VRH; semi-lățimea benzii acceptoare (W), concentrația relativă a acceptorilor (N/N_c) și raza de localizare a acceptorilor departe de tranziția metal-izolator (a/a_0) calculate din analiza mecanismului de transport de tip Mott VRH.

Proba	ΔT_n (K)	E_n (meV)	ΔT_M (K)	$T_{04} 10^3$ (K)	W (meV)	N/N_c	a/a_0
S1	145-165	27	72-139	112.9	32	0.59	2.5
S2	109-151	25	56-95	52.08	20	0.63	2.7
S3	158-172	36	88-100	178.8	28	0.52	2.1
S4	150-167	32	100-135	342.2	41	0.49	2.0
S5	119-148	22	77-92	193.2	27	0.51	2.0
S6	170-192	68	84-110	2533	58	0.27	1.4
S7	159-175	39	123-142	341.7	43	0.50	2.0
S8	157-163	32	75-86	2.894	9	0.80	4.9

Dependențele parametrilor W și E_n de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ sunt prezentate în Fig. 4, iar dependențele parametrilor N/N_c și a/a_0 de raportul de cationi sunt prezentate în Fig. 5. Aceste figuri indică un comportament nemonoton al parametrilor menționați, ceea ce sugerează că proprietățile electrice ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ nu sunt determinate exclusiv de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$, ci sunt influențate puternic de concentrația defectelor și de dezordinea structurală. Proba S6, caracterizată prin raportul $(\text{Zn}+\text{Cd})/\text{Sn} \approx 0,84$ și prin valoarea mare a semi-lățimii benzii acceptoare

$W \approx 58$ meV, este interpretată ca având cel mai înalt nivel de dezordine structurală, asociat cu formarea defectelor antisite Cu_{Zn} , care acționează în calitate de acceptori. Astfel, pentru majoritatea probelor valorile W și E_n sunt comparabile, ceea ce indică poziționarea nivelului Fermi în apropierea marginii benzii acceptoare și permite observarea ambelor regimuri de conducție prin salturi.

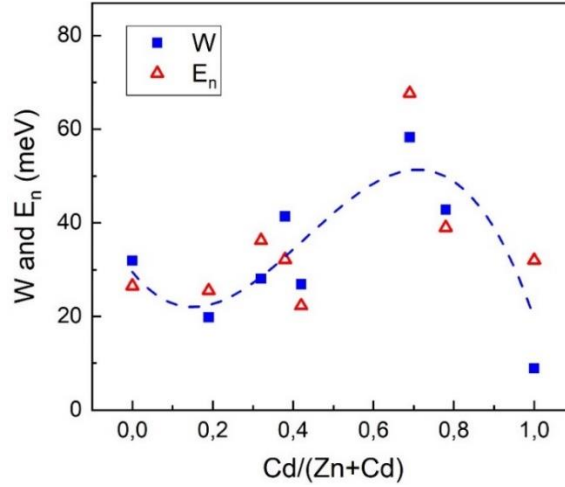


Fig. 4. Dependentele parametrilor W și E_n în funcție de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$.

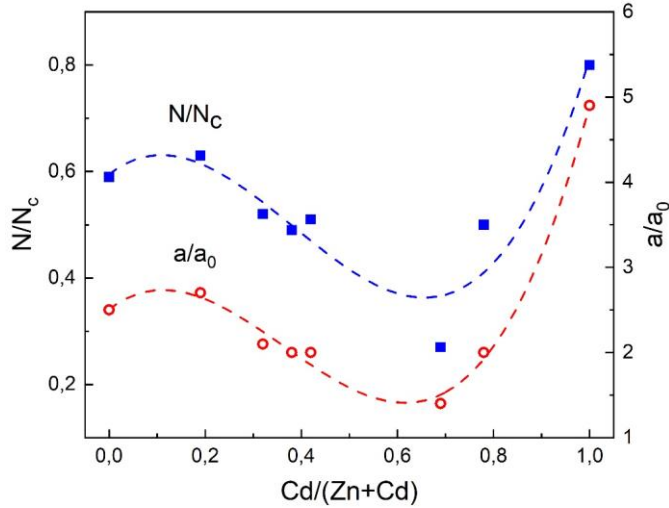


Fig. 5. Dependentele parametrilor N/N_c și a/a_0 în funcție de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$.

Capitolul trei al tezei de doctor este dedicat caracterizării Raman a soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Cd})\text{SnS}_4$ și $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Cd})\text{GeS}_4$. Spectrele Raman ale probelor cristaline $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Cd})\text{SnS}_4$ au fost măsurate la temperatura de 300 K cu lungimile de undă de excitare 532 nm și 785 nm. Compoziția chimică a probelor este prezentată în Tabelul 3, unde sunt incluse concentrațiile atomice și rapoartele cationice. Astfel, se observă un surplus de Cu ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cd}+\text{Sn}) > 1$) pentru probele Cd 0.0, Cd 0.4 și

Cd 0.7, iar pentru probele Cd 0.5, Cd 0.6 și cele cu raportul $Cd/(Zn+Cd) > 0.7$ a fost identificat un deficit de Cu. Singurele probe pentru care raportul $Cu/(Zn+Cd+Sn) \approx 1$ sunt Cd 0.3 și Cd 0.5_1.

Tabelul 3. Compoziția chimică a soluțiilor solide CZCTS.

Proba	Cu (at. %)	Zn (at. %)	Cd (at. %)	Sn (at. %)	S (at. %)	Cd/ (Zn+Cd)	Cu/ (Zn+Cd+Sn)	(Zn+Cd) /Sn
Cd 0.0	18.4±0.07	8.6±0.05	0.0±0.01	9.1±0.1	63.9±0.1	0.00	1.04	0.95
Cd 0.3	18.4±0.09	7.2±0.06	1.7±0.1	9.4±0.1	63±1	0.19	1.00	0.94
Cd 0.4	18.3±0.09	6.2±0.05	2.9±0.06	9.0±0.1	64±1	0.32	1.01	1.01
Cd 0.5	22.4±0.2	8.6±0.1	5.3±0.1	15.8±0.3	48±1	0.38	0.75	0.88
Cd 0.5_1	17.5±0.08	5.1±0.05	3.7±0.06	8.5±0.1	65±1	0.42	1.00	1.04
Cd 0.6	18.3±0.1	4.4±0.06	4.8±0.1	10.0±0.2	63±1	0.52	0.95	0.92
Cd 0.7	19.9±0.1	2.8±0.09	6.2±0.07	10.7±0.2	60±2	0.69	1.01	0.84
Cd 0.8	18.3±0.1	2.4±0.04	7.6±0.3	10.6±0.2	61±1	0.76	0.89	0.94
Cd 0.8_1	17.9±0.2	1.9±0.08	6.9±0.2	9.8±0.3	64±2	0.78	0.96	0.91
Cd 1.0	20.3±0.1	0.0±0.04	14.6±0.2	16.3±0.2	49±1	1.00	0.66	0.90
Cd 1.0_1	19.1±0.1	0.0±0.03	11.0±0.1	12.0±0.2	57.6±0.9	1.00	0.83	0.92
Cd 1.0_2	17.2±0.07	0.0±0.02	9.1±0.08	9.6±0.1	64±0.8	1.00	0.92	0.96

Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS excitate cu lungimea de undă 532 nm sunt prezentate în Fig. 6, iar pozițiile celor mai intense peak-uri sunt indicate în Tabelul 4. Pentru compusul CZTS, corespunzător raportului $Cd/(Zn+Cd) = 0.00$, spectrul Raman este caracteristic structurii de tip kesterit, cu grupul spațial $I\bar{4}$. Modele fononice în centrul zonei Brillouin sunt descrise de reprezentarea ireductibilă:

$$\Gamma = 3A \oplus 7B \oplus 7E, \quad (2)$$

unde modele $3A \oplus 6B \oplus 6E$ sunt active în spectrele Raman, iar modele $6B \oplus 6E$ sunt active și în spectrele IR. Spectrul CZTS prezintă un peak intens la $\sim 338 \text{ cm}^{-1}$, însoțit de peak-uri proeminente la 287, 351 și 250 cm^{-1} . Peak-urile amplasate la 287 și 338 cm^{-1} au fost atribuite modelor de simetrie A, determinate de oscilațiile atomilor de sulf în structura de tip kesterit, iar peak-urile situate la 351 și 250 cm^{-1} au fost asociate cu modele B și E.

Compusul $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (CCTS), corespunzător raportului $Cd/(Zn+Cd) = 1.00$, se cristalizează în structura de tip stanit, grupul spațial $I\bar{4}2m$ (D_{2d}^{11}). Reprezentarea ireductibilă a modelor fononice în structura de tip stanit este următoarea:

$$\Gamma = 2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2 \oplus 6E, \quad (3)$$

În această expresie, modele A_1 , B_1 , B_2 și E sunt active în spectrele Raman, modele B_2 și E sunt active în spectrele IR, iar moda A_2 este considerată silențioasă. Spectrul CCTS prezintă peak-uri intense la 332, 284, 239, 344 și 364 cm^{-1} . Peak-urile amplasate la 332 și 284 cm^{-1} au fost atribuite

modelor A_1 , asociate cu oscilațiile anionilor, iar peak-urile poziționate la 239, 344 și 364 cm^{-1} corespund modelor E și B_2 .

Pentru probele cu compoziție intermediară, spectrele Raman indică prezența atât a modelor fazei cuaternare, cât și a fazelor secundare. Probele cu $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.32$ și 0.38 prezintă un peak la $\sim 304 \text{ cm}^{-1}$, asociat fazei Cu_2SnS_3 cu structură cubică, iar proba cu $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.69$ prezintă un peak la $\sim 314 \text{ cm}^{-1}$, atribuit fazei SnS_2 . Aceste observații indică neomogenitate compozițională și fazică, determinată de abaterile de la condițiile optime de sinteză.

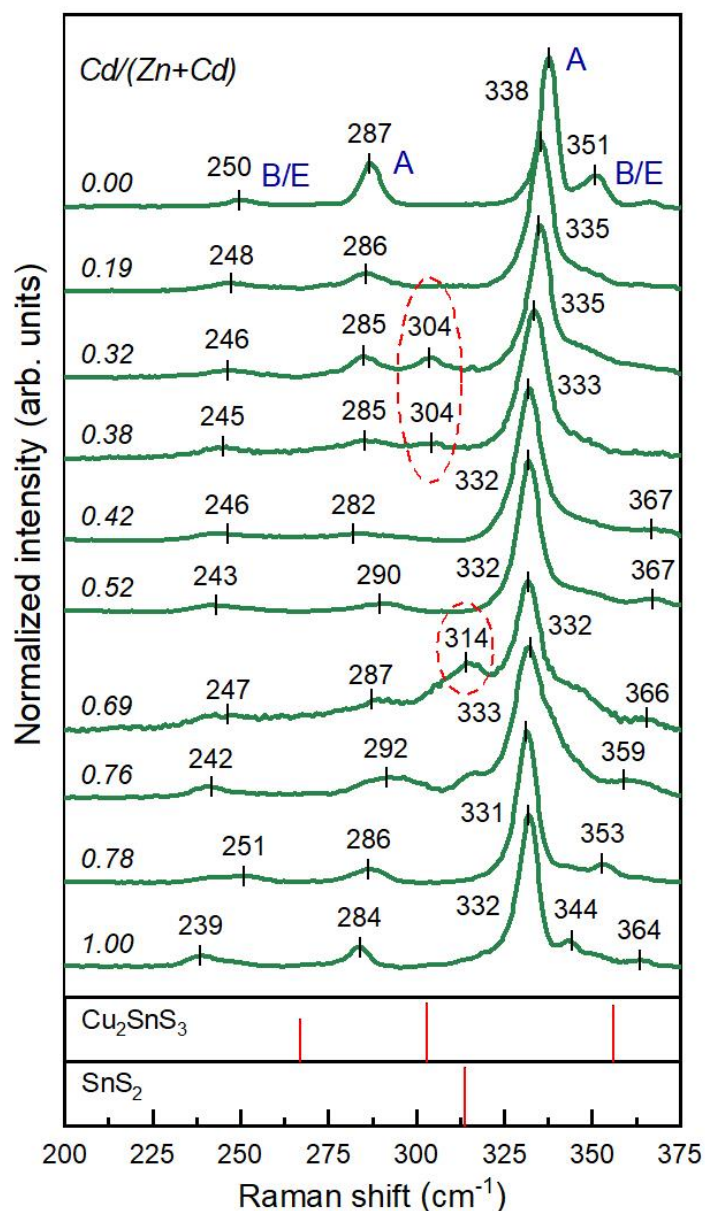


Fig. 6. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS excitate cu lungimea de undă 532 nm (300K). Peak-urile marcate cu linie întreruptă corespund fazelor secundare.

Tabelul 4. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCTS, excitate cu lungimea de undă 532 nm. Peak-urile principale sunt evidențiate cu aldin.

Cd/(Zn+Cd)	Raman shift (cm⁻¹)
0.00	250, 287, 338 , 351
0.19	248, 286, 335
0.32	246, 285, 335
0.38	245, 285, 333
0.42	246, 282, 332 , 367
0.52	243, 290, 332 , 367
0.69	247, 287, 332 , 366
0.76	242, 292, 333 , 359
0.78	251, 286, 331 , 353
1.00	239, 284, 332 , 344, 364

Un rezultat esențial al analizei Raman pentru lungimea de undă 532 nm îl reprezintă deplasarea peak-ului principal odată cu creșterea raportului Cd/(Zn+Cd). După cum se arată în Fig. 7, această dependență cuprinde două regiuni. În cadrul primului interval ($0 \leq \text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) \leq 0.6$), deplasarea este descrisă de următoare expresie:

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 338 - 11.1 \cdot \left(\frac{\text{Cd}}{\text{Zn} + \text{Cd}} \right), \quad (4)$$

În cadrul celui de-al doilea interval ($0.6 \leq \text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) \leq 1.0$), deplasarea peak-ului principal poate fi descrisă cu ajutorul expresiei:

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 332 + 0.335 \cdot \left(\frac{\text{Cd}}{\text{Zn} + \text{Cd}} \right), \quad (5)$$

Existența celor două regiuni evidențiază tranziția structurală kesterit–stanit, care are loc în jurul valorii $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) \approx 0.6$ (la excitație cu 532 nm).

Deplasarea peak-ului principal spre numerele de undă mici este determinată de efectul de masă și de interacțiunea mai slabă a legăturilor Cd–S față de Zn–S, ca urmare a razei ionice mai mari a ionului de Cd^{2+} comparativ cu ionul de Zn^{2+} .

Lățimea la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal variază între 5.3 și 12.5 cm^{-1} , indicând un nivel înalt de cristalinitate. Dependența FWHM de raportul Cd/(Zn+Cd) prezintă un maxim la ~ 0.5 , atribuit dezordinii structurale asociate rearanjării straturilor cationice. Pentru concentrații mai mari de Cd, scăderea FWHM indică îmbunătățirea omogenității structurale.

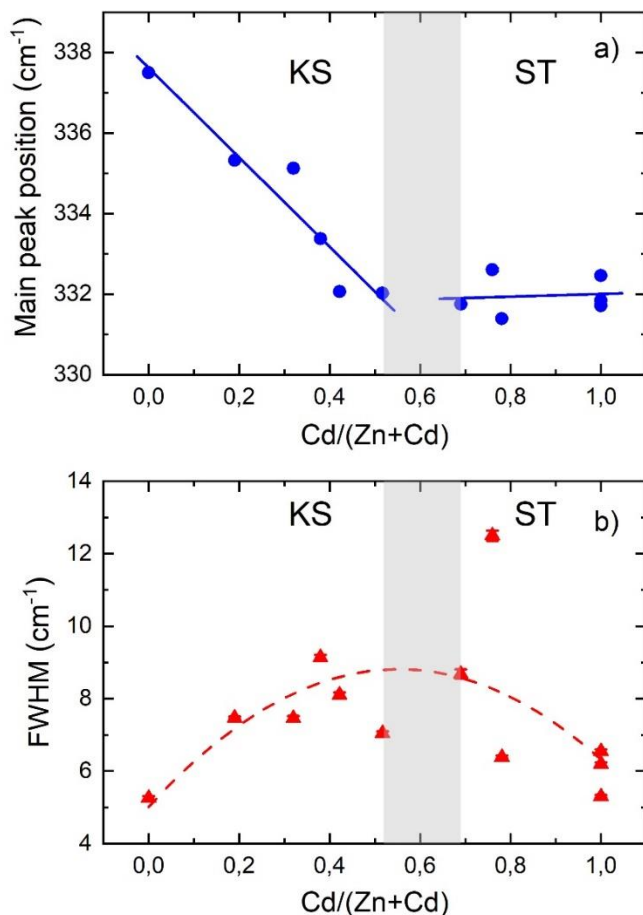


Fig. 7. a) - deplasarea Raman și b) - lățimea la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal în funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCTS. Banda gri indică tranziția kesterit–stanit.

Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS măsurate cu lungimea de undă 785 nm sunt prezentate în Fig. 8, iar pozițiile celor mai intense peak-uri sunt indicate în Tabelul 5. Pentru lungimea de undă 785 nm, spectrul CZTS prezintă peak-uri intense la 285, 336, 366 și 374 cm^{-1} . Primele două peak-uri au fost atribuite modelor de simetrie A (structura de tip kesterit), iar peak-urile amplasate la 366 și 374 cm^{-1} au fost asociate cu modele polare de simetrie E și B, intensificate prin interacțiunea electron-fonon de tip Fröhlich în condiții de excitație aproape de rezonanță.

Pentru compusul CCTS excitat cu lungimea de undă 785 nm, spectrul prezintă peak-uri intense la 285, 313, 333 și 365 cm^{-1} . Peak-urile amplasate la 285 și 333 cm^{-1} au fost atribuite modelor A_1 (structura de tip stanit), iar peak-ul poziționat la 313 cm^{-1} a fost asociat fazei secundare SnS_2 . Peak-uri similare în intervalul 313–315 cm^{-1} au fost identificate și în probele cu $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.69\text{--}0.78$. În probele cu $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.32$ și 0.38, peak-urile detectate la 316–320 cm^{-1} pot fi corelate cu faza secundară Cu_3SnS_4 cu structură ortorombică. Prezența acestor faze confirmă că introducerea Cd poate

genera dezordine cationică și reduce stabilitatea structurală a fazei cuaternare, mai ales în regiunea tranziției kesterit–stanit.

Evoluția peak-ului principal pentru lungimea de undă 785 nm cuprinde de asemenea două regiuni distincte (Fig. 9). Prima regiune ($\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) < 0.7$) este caracterizată de scăderea frecvenței cu creșterea conținutului de Cd, determinată de efectul de masă și de reducerea forțelor interatomice Zn/Cd–S. A doua regiune ($\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) > 0.7$) indică o deplasare spre numerele de undă mari, atribuită distorsiunilor unghiulare ale tetraedrelor metal-sulf în apropierea regiunii stanit.

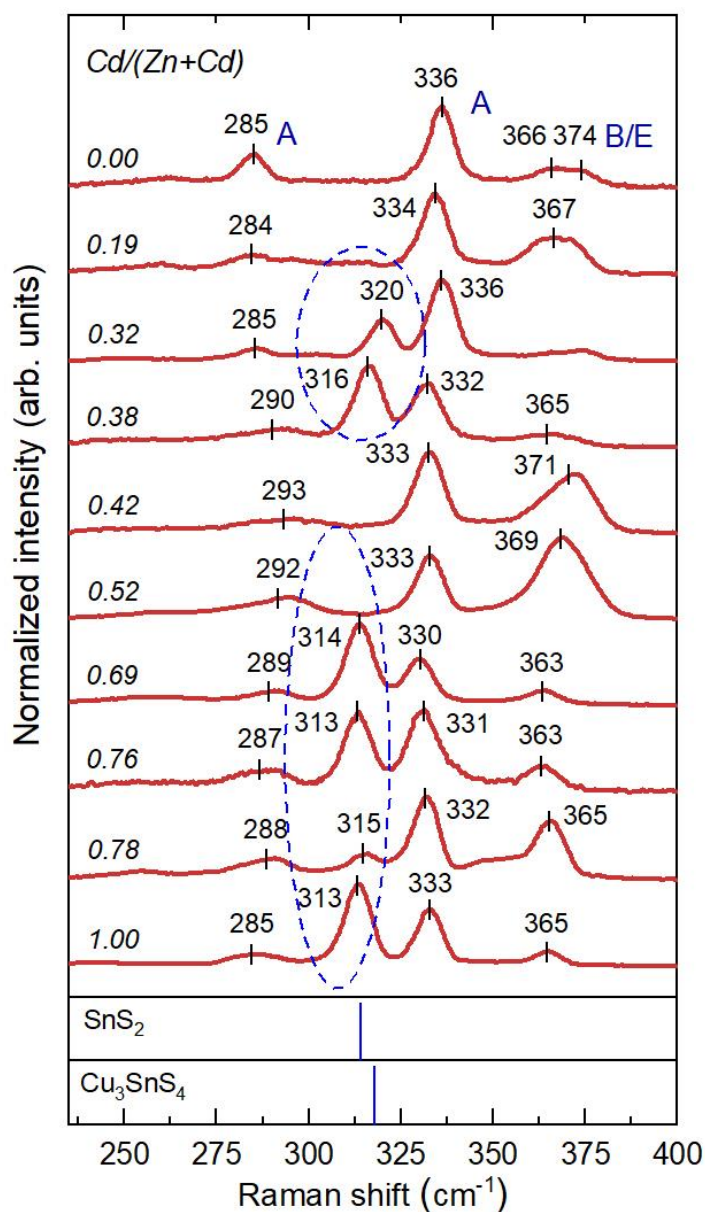


Fig. 8. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS excitate cu lungimea de undă 785 nm (300 K). Peak-urile marcate cu linie întreruptă corespund fazelor secundare.

Tabelul 5. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCTS, obținute cu ajutorul lungimii de undă 785 nm. Peak-urile principale sunt evidențiate cu aldin.

Cd/(Zn+Cd)	Raman shift (cm ⁻¹)
0.00	285, 336, 366, 374
0.19	284, 334, 367
0.32	285, 336
0.38	290, 332, 365
0.42	293, 333, 371
0.52	292, 333, 369
0.69	289, 330, 363
0.76	287, 331, 363
0.78	288, 332, 365
1.00	285, 333, 365

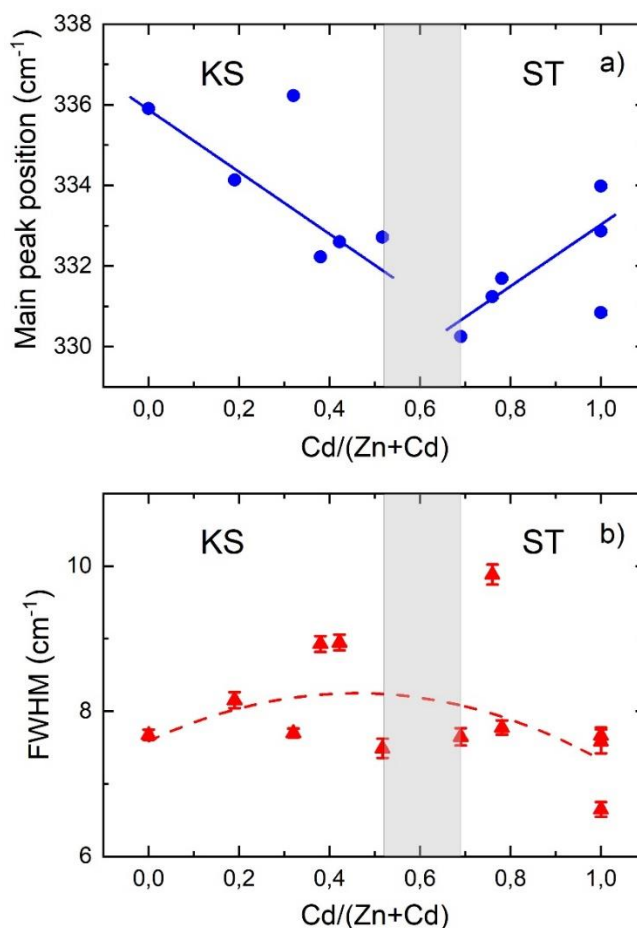


Fig. 9. a) - deplasarea Raman și b) - lățimea la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal în funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCTS. Banda gri indică tranziția kesterit–stanit.

Cele două regiuni menționate au fost aproximate prin intermediul expresiilor:

$$\omega[cm^{-1}] = 336 - 7.93 \cdot \left(\frac{Cd}{Zn + Cd} \right), \quad (6)$$

$$\omega[cm^{-1}] = 326 - 6.29 \cdot \left(\frac{Cd}{Zn + Cd} \right), \quad (7)$$

Astfel, tranziția structurală kesterit-stanit este situată la ~ 0.7 , în spectrele obținute cu ajutorul lungimii de undă 785 nm și la ~ 0.6 , pentru lungimea de undă 532 nm, ceea ce indică o coexistență a celor două structuri în intervalul $0.6 \leq Cd/(Zn+Cd) \leq 0.7$.

Dependența parametrului FWHM a peak-ului principal în cazul lungimii de undă 785 nm de raportul $Cd/(Zn+Cd)$ este similară cu cea obținută în cazul lungimii de undă 532 nm, cu un maxim în jurul valorii ≈ 0.5 , corelat cu dezordinea structurală maximă.

Tabelul 6. Compoziția chimică a straturilor subțiri CZCGS: până la tratarea termică (non) și după aceasta (ann).

Proba	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Cd (at.%)	Ge (at.%)	S (at.%)	Cu/ (Zn+Cd+Ge)	(Zn+Cd)/ Ge	Cd/ (Zn+Cd)
<i>până la tratarea termică</i>								
Cd 0.00 non	21.6±0.2	14.7±0.2	0.0±0.0	13.7±0.2	50.1±0.8	0.76	1.08	0.00
Cd 0.10 non	25.3±0.2	15.7±0.1	3.2±0.6	17.7±0.2	38.1±0.6	0.69	1.07	0.17
Cd 0.25 non	26.7±0.3	13.2±0.2	3.7±0.9	16.3±0.2	40.2±0.9	0.81	1.04	0.22
Cd 0.50 non	29.8±0.2	10.7±0.1	11.2±0.7	19.6±0.2	28.7±0.5	0.72	1.12	0.51
Cd 0.75 non	29.8±0.2	5.6±0.1	18.2±0.8	18.6±0.2	27.8±0.5	0.70	1.28	0.76
Cd 0.90 non	25.8±0.2	2.0±0.08	18±1	16.4±0.2	37.5±0.6	0.71	1.23	0.90
Cd 1.00 non	26.4±0.2	0.0±0.06	21±1	16.7±0.2	36.3±0.6	0.71	1.23	1.00
<i>după tratarea termică</i>								
Cd 0.00 ann	21.4±0.2	14.6±0.1	0.0±0.0	13.3±0.1	50.6±0.7	0.77	1.10	0.00
Cd 0.10 ann	24.1±0.2	15.1±0.1	3.2±0.5	16.8±0.1	40.8±0.5	0.69	1.09	0.17
Cd 0.25 ann	22.7±0.2	11.4±0.1	3.4±0.6	13.8±0.1	48.8±0.6	0.79	1.07	0.23
Cd 0.50 ann	20.4±0.1	7.3±0.09	8.5±0.6	13.8±0.1	49.9±0.6	0.69	1.14	0.54
Cd 0.75 ann	20.8±0.1	3.8±0.07	13.5±0.6	12.5±0.1	49.4±0.6	0.70	1.38	0.78
Cd 0.90 ann	21.5±0.2	1.6±0.08	15±1	11.7±0.1	50.2±0.6	0.76	1.41	0.90
Cd 1.00 ann	20.9±0.1	0.0±0.04	17.2±0.7	11.7±0.1	50.2±0.7	0.72	1.47	1.00

Straturile subțiri ale soluțiilor solide $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ (CZCGS) au fost obținute prin metoda spray pyrolysis, urmată de tratarea termică în atmosferă de sulf la 525 °C timp de 30 minute. Compoziția chimică a fost determinată prin intermediul metodei XRF. Astfel, toate probele, atât înainte de tratarea termică, cât și după aceasta, prezintă un deficit de Cu și un surplus al sumei Zn+Cd (Tabelul 6). S-a observat de asemenea, o bună concordanță între valoarea nominală a lui x și raportul

experimental Cd/(Zn+Cd). Astfel, după tratarea termică, concentrația sulfurii s-a apropiat mai mult de valoarea stoichiometrică datorită sulfurizării în atmosfera de S₂.

Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCGS tratate termic, măsurate la temperatura de 300 K cu lungimea de undă 785 nm, sunt prezentate în Fig. 10, iar pozițiile celor mai intense peak-uri sunt colectate în Tabelul 7.

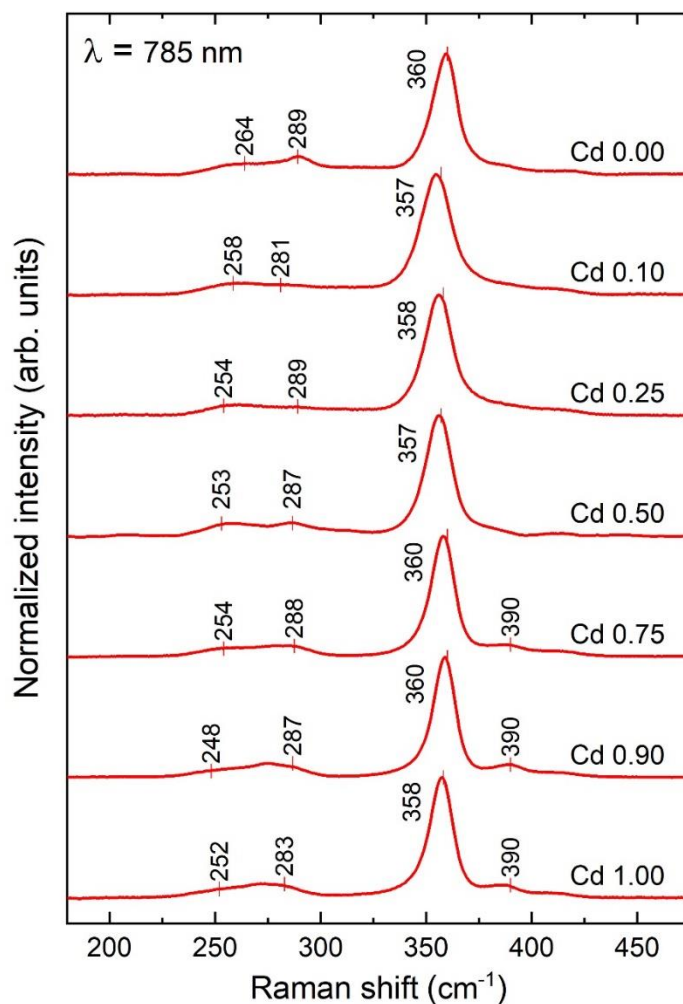


Fig. 10. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCGS după tratarea termică.

Tabelul 7. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCGS.

Proba	Deplasarea Raman (cm⁻¹)
Cd 0.00	264, 289, 360
Cd 0.10	258, 281, 357
Cd 0.25	254, 289, 358
Cd 0.50	253, 287, 357
Cd 0.75	254, 288, 360 , 390
Cd 0.90	248, 287, 360 , 390
Cd 1.00	252, 283, 358 , 390

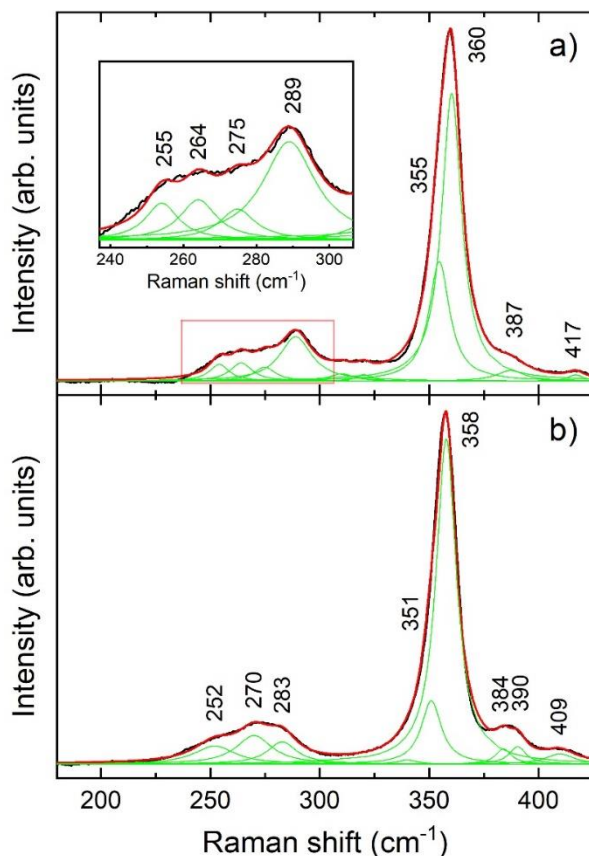


Fig. 11. Aproximarea (curba roșie) spectrelor Raman experimentale (curbele negre) prin curbe Lorentziene (verde): a) - proba Cd 0.00 ann (CZGS) și b) - proba Cd 1.00 ann (CCGS). Imaginea inserată indică regiunea mărită a peak-urilor corespunzătoare structurii de tip wurtzstanit în proba Cd 0.00 ann.

Compusul $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGS) se poate cristaliza atât în structura stanit, cât și în cea de tip wurtzstanit, structura wurtzstanit fiind mai probabilă din punct de vedere energetic [9]. Din Fig. 11 se poate observa că proba CZGS prezintă peak-uri la $\sim 255, 264, 275$ și 289 cm^{-1} , caracteristice structurii de tip wurtzstanit.

Pentru structura de tip wurtzstanit, cu grupul spațial $Pmn2_1$, reprezentarea ireductibilă a modelor fononice în centrul zonei Brillouin este:

$$\Gamma = 13A_1 \oplus 10A_2 \oplus 9B_1 \oplus 13B_2, \quad (8)$$

Toate tipurile de mode sunt active în spectrele Raman, iar modele A_1 , B_1 și B_2 sunt active și în IR, ceea ce conduce la separarea LO–TO. Cele mai intense peak-uri Raman pentru CZGS au fost detectate la $360, 289$ și 264 cm^{-1} . Peak-urile amplasate la 360 și 289 cm^{-1} au fost atribuite modei A_1 , asociate cu oscilațiile atomilor de sulf în jurul atomilor de Ge și deformării legăturilor Ge–S.

Compusul $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (CCGS, proba Cd 1.00 ann) se cristalizează de asemenea în structura de tip wurtzstanit, grupul spațial $Pmn2_1$ [10]. Spectrul Raman prezintă trei benzi proeminente în regiunea $230\text{--}370\text{ cm}^{-1}$. Peak-urile amplasate la 358 și 283 cm^{-1} au fost atribuite modei A_1 , asociate cu oscilațiile în fază ale tetraedrelor GeS_4 , iar peak-ul detectat la 252 cm^{-1} a fost asociat cu moda A_2 , determinată de oscilațiile atomilor de sulf.

Comparând spectrele CZGS și CCGS, pozițiile peak-urilor principale se modifică nesemnificativ odată cu variația concentrației de Cd. În schimb, banda amplasată în regiunea $280\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ se deplasează vizibil spre numerele de undă mici cu creșterea conținutului de Cd (Fig. 12), indicând faptul că oscilațiile legăturilor Ge–S nu sunt influențate direct de substituția Zn–Cd, în timp ce modificarea parametrilor rețelei și creșterea distanțelor interatomice conduc la scăderea energiei fononilor.

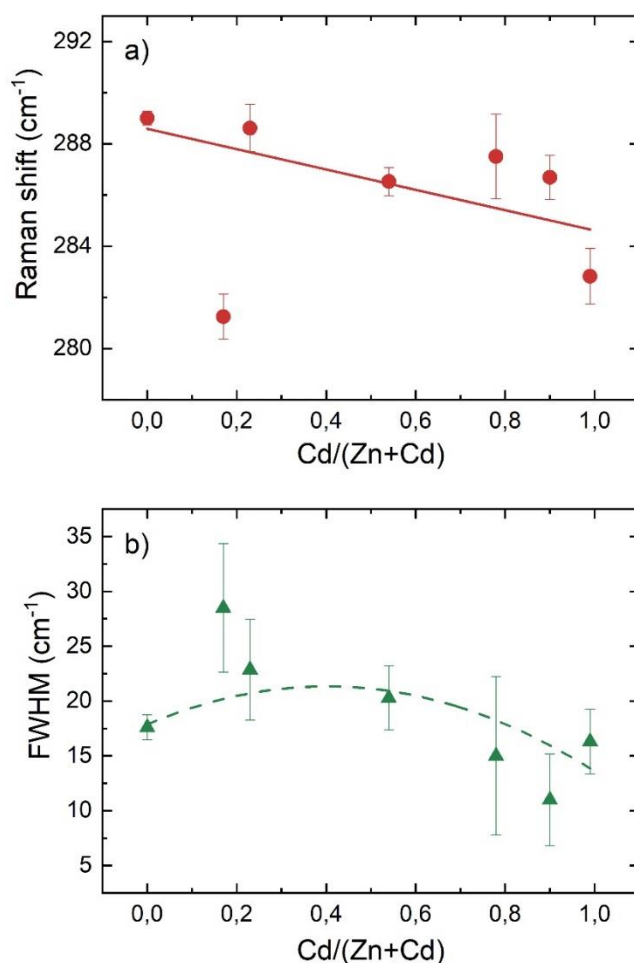


Fig. 12. a) - Deplasarea Raman și b) – lățimea benzii (FWHM) amplasate în regiunea $280\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, ca funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCGS.

O aplicație importantă a spectroscopiei Raman este estimarea rapidă a compoziției chimice (Fig. 12). Banda din regiunea 280–300 cm^{-1} prezintă o dependență vizibilă de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$, iar prin aproximare liniară s-a obținut relația prezentată mai jos.

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 289 - 3.97 \cdot \left(\frac{\text{Cd}}{\text{Zn} + \text{Cd}} \right), \quad (9)$$

Totuși, metoda rămâne aproximativă și poate necesita calibrare suplimentară, întrucât poziția peak-urilor poate fi afectată de defectele structurale și cristalinitate redusă.

Dependența lățimii benzii (FWHM) situate în intervalul 280–300 cm^{-1} de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ (Fig. 12), prezintă un maxim la ~ 0.3 asociat dezordinii structurale relativ înalte în probele cu conținut redus de Cd. Scăderea ulterioară a lățimii benzii indică îmbunătățirea calității cristaline.

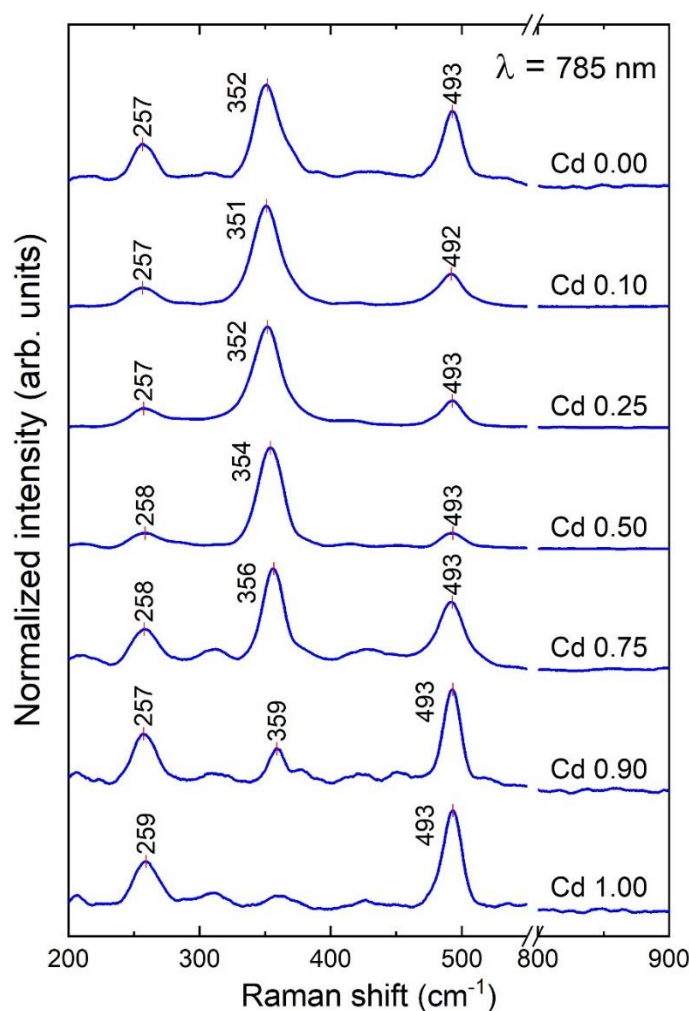


Fig. 13. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCGS până la tratarea termică, măsurate la temperatura de 300 K.

Spectrele Raman ale probelor netratate termic (Fig. 13) indică o calitate structurală redusă. Banda principală amplasată în regiunea $351\text{--}359\text{ cm}^{-1}$ este deplasată spre numerele de undă mici datorită cristalinității reduse. Totodată, au fost observate și două benzi intense la ~ 258 și 493 cm^{-1} , care nu corespund fazei cuaternare sau fazelor secundare cunoscute. Dispariția lor după tratarea termică confirmă dizolvarea compușilor intermediari formați în timpul pulverizării (tiouree sau CuCl) și formarea fazei cuaternare principale.

Comportamentul diferit al probelor netratate în funcție de conținutul de Cd sugerează mecanisme distincte de formare a fazei cuaternare: în cazul conținutului redus de Cd, faza cuaternară se formează parțial în timpul pulverizării, tratarea termică îmbunătățind calitatea cristalină; pentru conținutul sporit de Cd, faza cuaternară se formează exclusiv după tratarea termică.

În capitolul *al patrulea* este prezentată analiza proprietăților optice ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) și $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (CCTS), probele cristaline ale cărora au fost obținute prin metoda transportului chimic de vapori, utilizând componente elementare de puritate 99,999% și iod în calitate de agent de transport. Cristalele obținute aveau dimensiuni de aproximativ $1\text{--}2\text{ mm} \times 3\text{--}5\text{ mm}$ și prezentau o suprafață optică netedă, după cum se poate vedea în Fig. 14.

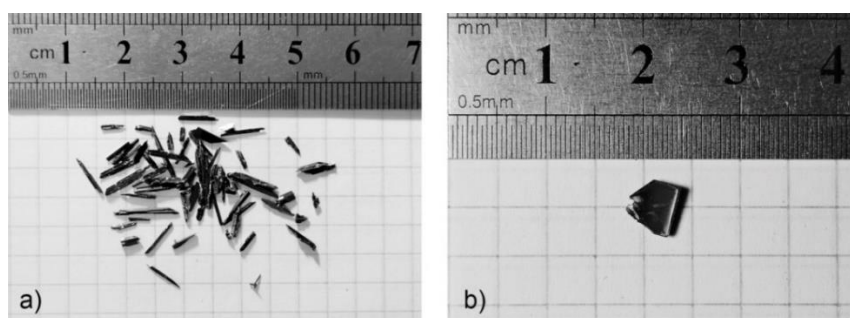


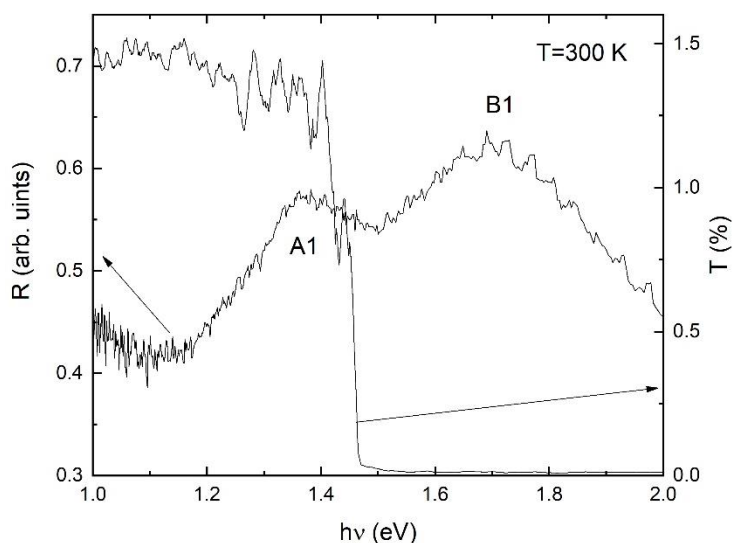
Fig. 14. Imaginea monocristalelor obținute prin metoda transportului chimic de vapori:
a) - CCTS și b) - CZTS.

Compoziția chimică a probelor, determinată prin fluorescența cu raze X (XRF), a indicat un deficit de Cu și Sn, precum și un conținut înalt de S în ambele probe (Tabelul 8). Pentru proba CZTS, raporturile cationice determinate sunt $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1.04$ și $\text{Zn}/\text{Sn} = 0.95$, iar pentru CCTS — $\text{Cu}/(\text{Cd}+\text{Sn}) = 1.04$ și $\text{Cd}/\text{Sn} = 0.95$. Aceste deviații de la stoichiometrie pot influența semnificativ proprietățile optice și concentrația defectelor structurale în probele investigate.

Tabelul 8. Compoziția chimică a probelor măsurată prin metoda XRF.**Notă: II=Zn sau Cd, M= Cu+II+Sn.**

Proba	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Cd (at.%)	Sn (at.%)	S (at.%)	Cu/ (II+Sn)	II/ Sn	M/ S
CZTS	18.4±0.07	8.6±0.05	–	9.1±0.1	63.9±0.1	1.04	0.95	0.57
CCTS	17.2±0.07	–	9.1±0.08	9.6±0.1	64.0±0.8	0.92	0.96	0.56

Spectrele de reflectanță și transmitanță ale probei CZTS, măsurate la temperatura de 300 K, sunt prezentate în Fig. 15. În spectrul de reflectanță se observă două maxime intense, notate A₁ și B₁, situate la 1.38 și respectiv 1.70 eV, atribuite tranzițiilor directe între benzile de valență și banda de conducție în centrul zonei Brillouin. Totodată, din spectrul de transmitanță se constată că proba devine opacă pentru energii mai mari de aproximativ 1.47 eV, ceea ce indică apropierea de marginea benzii fundamentale de absorbție.

**Fig. 15. Spectrele de reflectanță și transmitanță ale probei CZTS, măsurate la temperatura de 300 K.**

Coeficientul de absorbție a fost calculat utilizând expresia:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1 - R)^2}{T} \right) \quad (10)$$

unde R , T și d reprezintă reflectanța, transmitanța și grosimea probei. Astfel, absorbția debutează în jurul valorii de 1.4 eV, iar lățimea benzii interzise determinată prin metoda Tauc constituie ~1.46 eV la temperatura de 300 K, în concordanță cu rezultatele din literatura de specialitate [11, 12].

Spectrele de reflectanță ale probei CZTS (Fig. 16), măsurate în intervalul 10–300 K, au evidențiat un comportament neobișnuit al maximelor A₁ și B₁: pozițiile acestora se deplasează spre regiunea energiilor mari odată cu scăderea temperaturii până la ~150 K, după care tendința se inversează. Acest comportament sugerează că tranzițiile provin din același minim al benzii de conducție, dar din maxime diferite ale benzii de valență.

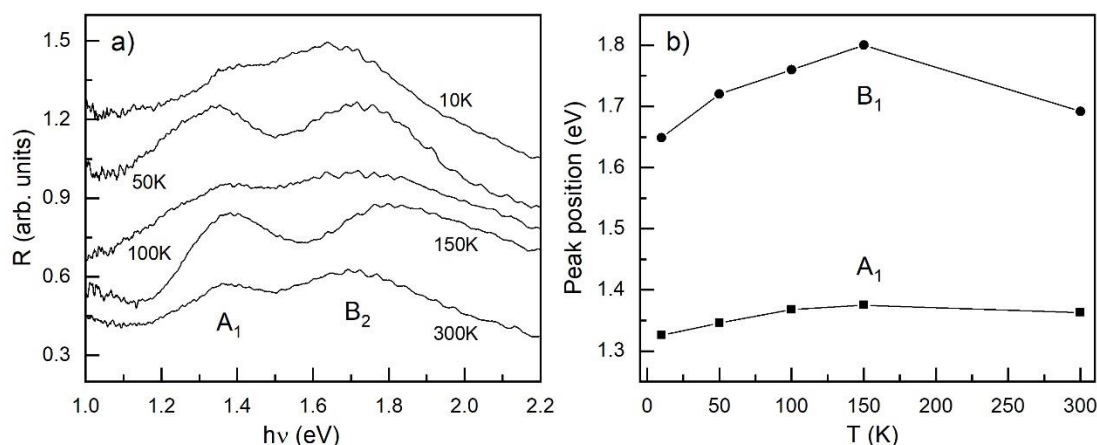


Fig. 16. a) - spectrele de reflectanță ale probei monocristaline CZTS, măsurate la diferite temperaturi și b) – dependența poziției maximelor A₁ și B₁ de temperatură.

Pentru compusul CCTS, de asemenea au fost investigate spectrele de reflectanță și fotoluminescență în regiunea marginii benzii fundamentale. Spectrele de reflectanță au fost măsurate în intervalul 50 – 300 K și sunt prezentate în Fig. 17.

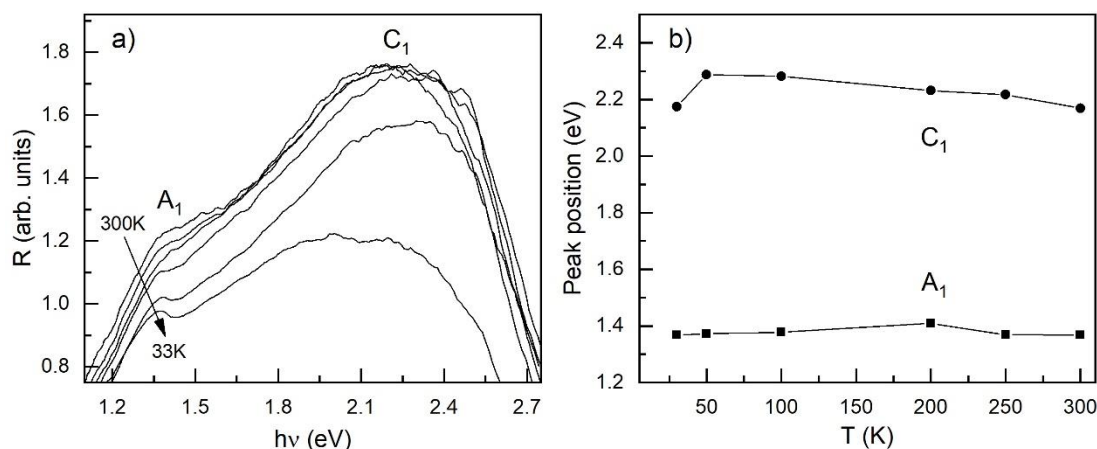


Fig. 17. a) - spectrele de reflectanță ale probei monocristaline CCTS, măsurate la diferite temperaturi și b) – dependența poziției maximelor A₁ și C₁ de temperatură.

În aceste spectre se observă că maximul A₁, situat la aproximativ 1.37 eV, este prezent la toate temperaturile. Adicional, a fost detectat un maxim suplimentar, larg și asimetric, notat prin C₁, situat

în jurul valorii 2,27 eV. Spre deosebire de proba CZTS, maximul B1 nu este prezent în spectrele probei CCTS. Odată cu scăderea temperaturii, maximul C_1 se deplasează spre regiunea energiilor mari, comportament caracteristic tranzițiilor directe între benzile de conducție și valență, dar care au loc în puncte diferite ale zonei Brillouin.

Spectrele de reflectanță și fotoluminescență ale probei CCTS, măsurate la temperatura de 15 K (Fig. 18), au permis identificarea excitonilor A și B în stările $n = 1$ și $n = 2$. Prima stare a excitonului A ($n^A = 1$) este situată la 1.33 eV, iar cea de-a doua ($n^A = 2$) la 1.37 eV. De asemenea, a fost detectat un peak îngust situat în jurul valorii de 1.37 eV, asociat cu excitonul longitudinal ω_L , în timp ce prima stare observată în spectrul de luminescență corespunde excitonului transversal ω_T . Pentru excitonul B, stările $n^B = 1$ și $n^B = 2$ au fost identificate la aproximativ 1.43 și respectiv 1.49 eV.

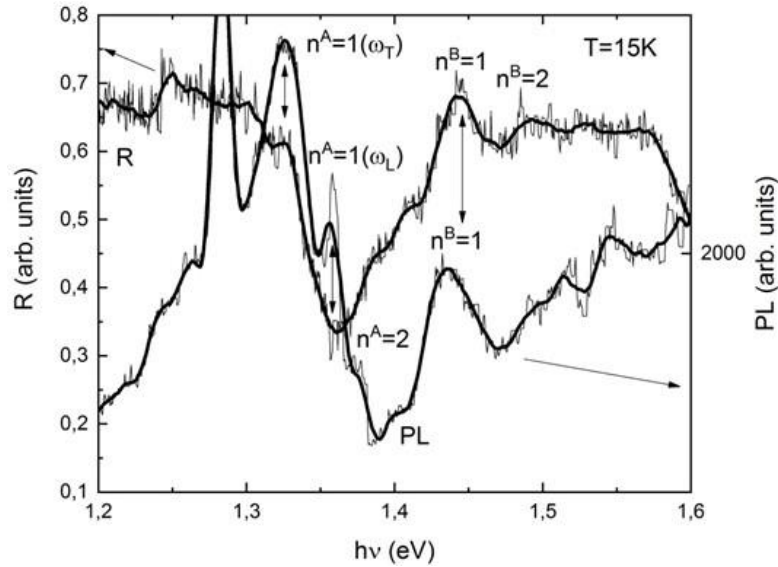


Fig. 18. Spectrele de reflectanță (R) și fotoluminescență (PL) măsurate la temperatura de 15 K, în regiunea marginii benzii de absorbție a probei CCTS.

Energia corespunzătoare benzii interzise (E_∞) și constanta Rydberg (Ry) au fost estimate utilizând expresiile:

$$E_n = E_g - \frac{Ry}{n^x} \quad (11)$$

$$Ry = \frac{n_2^x(E_2 - E_1)}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^x - 1} \quad (12)$$

$$E_g = \frac{E_2 \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^x - E_1}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^x - 1} \quad (13)$$

unde $n_1 = 1$ și $n_2 = 2$ reprezintă stările excitonice cu energiile E_1 și E_2 , iar $x = 2$. Pentru excitonul A s-au obținut $Ry \approx 64$ meV și $E_g \approx 1.39$ eV, iar pentru excitonul B, $Ry \approx 75$ meV și $E_g \approx 1.51$ eV. Diferența dintre energiile celor doi excitoni confirmă existența mai multor benzi de valență în apropierea marginii inferioare a benzii interzise.

Interpretarea datelor experimentale a fost realizată pe baza diagramei de benzi calculate teoretic în Ref. [13] (Fig. 19), din care reiese că CCTS este un semiconductor cu bandă interzisă directă, tranzițiile optice fundamentale producându-se în punctul Γ al zonei Brillouin. Diagrama evidențiază trei benzi de valență, V_1 , V_2 și V_3 , separate sub acțiunea câmpului structurii cristaline și a interacțiunii spin-orbital. Excitonul A a fost atribuit tranziției dintre banda de conducție C_1 și banda de valență V_1 , iar excitonul B - tranziției dintre C_1 și V_2 . Forma spectrelor de reflectanță excitonică diferă considerabil de cea clasică, fapt care se datorează cel mai probabil efectului de ecranare indus de concentrația ridicată a purtătorilor liberi.

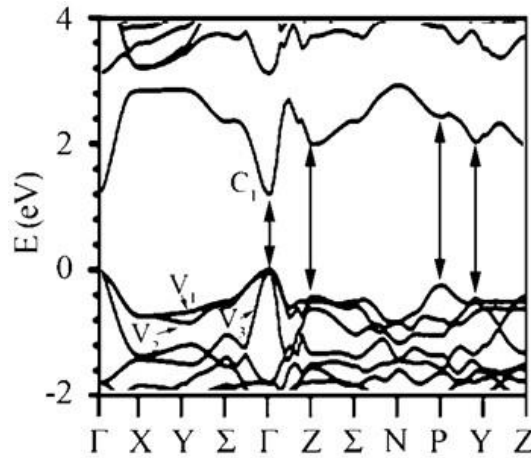


Fig. 19. Diagrama de benzi a compusului CCTS [13].

Concluzii generale și recomandări

Concluzii generale

1. Au fost identificate două mecanisme distincte de conducție electrică: conducția prin salturi pe vecinii apropiați (NNH), observată în intervalul $\sim 110\text{--}190$ K, și conducția prin salturi cu interval variabil de tip Mott (VRH), detectată în intervalul $55\text{--}140$ K.
2. Prezența mecanismului NNH este susținută de valorile apropiate ale parametrilor E_n și W , indicând poziționarea nivelului Fermi în vecinătatea marginii benzii acceptoare.
3. Analiza dependenței parametrilor W , E_n , N/N_c și a/a_0 de compoziție a evidențiat un comportament nemonoton cu un maxim pentru valoarea $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) \approx 0.69$, atribuit dezordinii intrinseci a probei investigate. Acest comportament indică o dependență mai semnificativă a proprietăților electrice de prezența defectelor decât de compoziția chimică.
4. Spectrele Raman obținute la 532 nm și 785 nm au confirmat prezența fazei cuaternare în probele compușilor de capăt CZTS și CCTS, fiind într-o bună concordanță cu literatura de specialitate. În proba CCTS la 785 nm a fost identificat un peak adițional la 313 cm^{-1} , atribuit fazei secundare SnS_2 .
5. Tranziția structurală kesterit-stanit a fost identificată în spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS: frecvența peak-ului principal scade pentru valoarea raportului de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) < 0.6$ (structura de tip kesterit) și rămâne aproape constantă pentru valorile raportului $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) > 0.7$ (structura de tip stanit). Prin urmare, tranziția are loc în intervalul $0.6 \leq \text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) \leq 0.7$, unde cele două structuri coexistă.
6. Spectrele Raman ale probelor netratate termic prezintă trei benzi predominante: banda principală amplasată la $351\text{--}359\text{ cm}^{-1}$ (faza cuaternară) și două benzi la ~ 258 și 493 cm^{-1} , atribuite unor săruri reziduale (tiouree, CuCl) sau compuși intermediari de sinteză.
7. Straturile subțiri CZCGS tratate termic au indicat formarea structurii de tip wurtzstanit pentru ambii compuși de capăt (CZGS și CCGS). Totodată, banda amplasată în intervalul $280\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ s-a dovedit a fi mult mai sensibilă la modificarea compoziției, deplasându-se spre regiunea numerelor de undă mici odată cu substituirea Zn cu Cd.
8. În spectrele de reflectanță și fotoluminescență ale compusului CCTS au fost identificați excitonii de tip A ($n^A=1$ la 1.33 eV, $n^A=2$ la 1.37 eV) și de tip B ($n^B=1$ la 1.43 eV, $n^B=2$ la 1.49 eV), având constantele Rydberg egale cu aproximativ 64 meV și 75 meV, respectiv.
9. Pentru CZTS, lățimea benzii interzise determinată prin metoda Tauc la temperatura de 300 K constituie ~ 1.46 eV. Comportamentul neobișnuit al maximelor din spectrele de reflectanță sugerează

că tranzițiile electronice provin din același minim al benzii de conducție, dar din maxime diferite ale benzii de valență.

Recomandări

1. Studiul proprietăților de transport ale compușilor cuaternari poate fi utilizat pentru evaluarea concentrației defectelor anti-site Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , iar spectroscopia Raman permite identificarea fazelor secundare și aprecierea gradului de cristalinitate al probelor.
2. Condițiile de sinteză ale straturilor subțiri trebuie optimizate pentru minimizarea defectelor anti-site Cu_{Zn} și Zn_{Cu} prin analiza dependenței concentrației acestor defecte de conținutul de Cd în compușii $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$, în vederea identificării compoziției optime.
3. Datele privind proprietățile optice pot fi utilizate pentru aprecierea calităților de reflexie, absorbție și transmitanță ale straturilor subțiri, contribuind la determinarea lățimii benzii interzise optime pentru eficiența maximă a dispozitivelor fotovoltaice.
4. Calitatea spectrelor Raman ale straturilor subțiri policristaline poate fi îmbunătățită prin efectuarea măsurărilor pe probe cristaline cu grad înalt de omogenitate, ceea ce ar minimiza suprapunerea peak-urilor fazelor secundare cu cele ale fazei cuaternare.
5. Utilizarea unor lungimi de undă suplimentare pentru excitarea spectrelor Raman ar permite identificarea mai precisă a fazelor secundare și formularea unor concluzii mai complete referitoare la dependența proprietăților vibraționale de compoziția chimică. Astfel, spectroscopia Raman rămâne o tehnică esențială pentru diferențierea structurilor cristaline și identificarea fazelor predominante în compușii cuaternari, inclusiv în cazurile când acest lucru devine dificil de realizat prin utilizarea difracției cu raze X.

Bibliografie

1. WANG, J., MENG, F., LOU, L., YIN, K., XU, X., JIAO, M. et al. Vacancy-enhanced cation ordering via magnesium doping to enable kesterite solar cells with 14.9% certified efficiency. În: *Nature Energy*, 2025, vol. 11, pp. 66–75, ISSN 2058-7546.
2. LISUNOV, KG., GUK, M., NATEPROV, A., LEVCENKO, S., TEZLEVAN, V., ARUSHANOV, E. Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-range hopping conduction in single crystals of p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. În: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, vol. 112, pp. 127–133, ISSN 09270248.
3. LÄHDERANTA, E., HAJDEU-CHICAROSH, E., SHAKHOV, MA., GUC, M., BODNAR, IV., ARUSHANOV, E. et al. Hopping magnetotransport of the band-gap tuning $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x})\text{Se}_4$ crystals. În: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, p. 455801, ISSN 0953-8984, 1361-648X.

4. GUC, M., CABALLERO, R., LISUNOV, KG., LÓPEZ, N., ARUSHANOV, E., MERINO, JM. et al. Disorder and variable-range hopping conductivity in Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by flash evaporation and post-thermal treatment. În: Journal of Alloys and Compounds, 2014, vol. 596, pp. 140–144, ISSN 09258388.
5. SHKLOVSKII, BI., EFROS, AL. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 388 p. ISBN 3-540-12995-2.
6. LÄHDERANTA, E., HAJDEU-CHICAROSH, E., KRAVTSOV, V., SHAKHOV, MA., STAMOV, VN., BODNAR, IV. et al. Electronic properties of Cu₂ (Zn, Cd)SnS₄ determined by the high-field magnetotransport. În: New Journal of Physics, 2022, vol. 24, p. 093008, ISSN 1367-2630.
7. GUC, M., LISUNOV, KG., HAJDEU, E., LEVCENKO, S., URSKI, V., ARUSHANOV, E. Variable-range hopping conductivity in Cu₂ZnGeSe₄ single crystals. În: Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, vol. 127, pp. 87–91, ISSN 09270248.
8. LISUNOV, KG., GUC, M., LEVCENKO, S., DUMCENCO, D., HUANG, YS., GURIEVA, G. et al. Energy spectrum of near-edge holes and conduction mechanisms in Cu₂ZnSiSe₄ single crystals. În: Journal of Alloys and Compounds, 2013, vol. 580, pp. 481–486, ISSN 09258388.
9. GUC, M., LITVINCHUK, AP., LEVCENKO, S., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANÉ, X., VALAKH, MYa. et al. Optical phonons in the wurtzite Cu₂ZnGeS₄ semiconductor: Polarized Raman spectroscopy and first-principle calculations. În: Physical Review B, 2014, vol. 89, p. 205205, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
10. LITVINCHUK, AP., DZHAGAN, VM., YUKHYMCHUK, VO., VALAKH, MYa., BABICHUK, IS., PARASYUK, OV. et al. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic Cu₂CdGeS₄ and Cu₂CdSiS₄ semiconductors. În: Physical Review B, 2014, vol. 90, p. 165201, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
11. LEVCENKO, S., HAJDEU-CHICAROSH, E., GARCIA-LLAMAS, E., CABALLERO, R., SERNA, R., BODNAR, IV. et al. Spectroscopic ellipsometry study of Cu₂ZnSnS₄ bulk poly-crystals. În: Applied Physics Letters, 2018, vol. 112, p. 161901, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
12. LI, S-Y., HÄGGLUND, C., REN, Y., SCRAGG, JJS., LARSEN, JK., FRISK, C. et al. Optical properties of reactively sputtered Cu₂ZnSnS₄ solar absorbers determined by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry. În: Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, vol. 149, pp. 170–178, ISSN 09270248.
13. SARMADIAN, N., SANIZ, R., PARTOENS, B., LAMOEN, D. First-principles study of the optoelectronic properties and photovoltaic absorber layer efficiency of Cu-based chalcogenides. În: Journal of Applied Physics, 2016, vol. 120, p. 085707, ISSN 0021-8979, 1089-7550.

Lista publicațiilor autorului la tema tezei

Articole în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS:

1. NWAMBAEKWE, Kelechi Chiemezie, **BATIR, Valentin**, DERMENJI, Lazari, CURMEI, Nicolai, ARUSHANOV, Ernest, EMMANUEL, Iwuoha. Spray-pyrolyzed Cd-substituted kesterite thin-films for photovoltaic applications: Post annealing conditions and property studies. În: Materials Chemistry and Physics, 2023, vol. 301, pp. 1-15. ISSN 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127594>

2. **BATIR, Valentin**, ZALAMAI, Victor. Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary compounds. În: Romanian Reports in Physics, 2024, vol. 76, pp. 1-13. ISSN 1221-1451. DOI: <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2024.76.506>
3. **BATIR, Valentin**, LISUNOV, Konstantin, ARUSHANOV, Ernest. Variable-range hopping conduction in the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ single crystals. În: Romanian Reports in Physics, 2026, vol. 78, pp. 1-12. DOI: <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2026.78.502>
4. **BATIR, Valentin**, AAZOU, Safae, DERMENJI, Lazari, CURMEI, Nicolai, SEKKAT, Zouheir, ARUSHANOV, Ernest, GUC, Maxim. Vibrational properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ solid solutions: Raman analysis and effect of thermal annealing. În: Applied Physics Letters, 2026, vol. 128, pp. 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0325060>
5. **BATIR, Valentin**, ARUSHANOV, Ernest. Effect of cadmium substitution on the structural phase transition and Raman vibrational modes of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ solid solutions. În: Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2026. ISSN 1068-3755. (in press).

Participarea în cadrul manifestări științifice internaționale:

1. **BATIR, Valentin**, HAJDEU-CHICAROSH, Elena, VIKTOROV, I. , LÄHDERANTA, Erkki, LISUNOV, Konstantin, ARUSHANOV, Ernest. Hopping conductivity in $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$. In: Materials Science and Condensed Matter Physics: , dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Applied Physics, Ed. 10, 1-4 octombrie 2024, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova, 2024, Ediția 10, p. 75. ISBN 978-9975-62-763-4. *Poster*.
2. **BATIR, Valentin**, AAZOU, Safae , DERMENJI, Lazari, CURMEI, Nicolai, SEKKAT, Zouheir, ARUSHANOV, Ernest, GUC, Maxim. 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. In: Materials Science and Condensed Matter Physics: , dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Applied Physics, Ed. 10, 1-4 octombrie 2024, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova, 2024, Ediția 10, p. 84. ISBN 978-9975-62-763-4. *Poster*.

Participarea în cadrul manifestări științifice naționale cu participare internațională:

1. **BATIR, Valentin**, ZALAMAI, Victor, ARUSHANOV, Ernest. Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary compounds. In: Natural sciences in the dialogue of generations, Ed. 7, 12-13 septembrie 2024, Chișinău. Chișinău: Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova, 2024, Ediția 7, p. 240. ISBN 978-9975-62-756-6. *Comunicare*.

Participarea în cadrul manifestări științifice naționale:

1. **BATIR, Valentin**. Proprietățile optice ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$. In: Conferința științifică națională a doctoranzilor „Metodologii contemporane de cercetare și evaluare” 22-23 aprilie 2021, Chișinău. *Comunicare*.

Adnotare
Batîr Valentin
„Proprietăți de transport, vibraționale și optice ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ ”
Teză de doctor în științe fizice, Chișinău, anul 2026

Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 185 de lucrări citate. Lucrarea conține 126 pagini de text, 50 figuri, 18 tabele și 44 formule.

Cuvinte-cheie: proprietăți electrice, kesterit, stanit, wurtzstanit, CZTS, CCTS, CZCTS, soluții solide, densitate de stări, conductibilitate prin salturi, fantă Coulomb, bandă acceptoare, proprietățile vibraționale, spectroscopia Raman, reprezentare ireductibilă, tranziție structurală kesterit-stanit, dezordine structurală, interacțiune interatomică, lățimea benzii interzise, coeficient de absorbție, stoichiometrie, cationi, faze secundare, rețea cristalină, compus calcogenid, tratare termică.

Scopul principal al tezei reprezintă stabilirea corelației dintre parametrii fizico-chimici principali și compoziția soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ prin studiul fundamental al proprietăților de transport, vibraționale și optice ale acestor compuși.

Obiectivele cercetării: Determinarea mecanismelor de transport electric predominante în compușii CZCTS la diferite temperaturi. Înregistrarea spectrelor Raman caracteristice compușilor CZCTS și $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$, în scopul investigării proprietăților vibraționale și îmbunătățirii calității probelor. Stabilirea parametrilor și tranzițiilor optice în compușii $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ pe baza spectrelor de reflectanță, transmitanță și fotoluminescență.

Noutatea și originalitatea științifică a tezei constă în investigarea în premieră a proprietăților de transport ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ în intervalul de valori $0 \leq x \leq 1$. De asemenea a fost propus în premieră un model liniar pentru evaluarea rapidă a compoziției soluțiilor solide CZCTS și $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$, bazat pe spectrele Raman caracteristice ale acestor compuși semiconductori. Totodată, în spectrele de fotoluminescență și reflectanță ale compusului $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, măsurate la temperatura de 15 K, au fost identificați și analizați pentru prima dată excitonii de tip A și B.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante sunt reprezentate de determinarea diferitor parametri caracteristici proprietăților de transport, vibraționale, optice și construirea dependențelor acestor parametri de compoziția probelor. Acest lucru poate fi important pentru determinarea unei compoziții optime a stratului absorbant, care va permite fabricarea dispozitivelor fotovoltaice cu eficiență sporită.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a rezultatelor obținute rezidă în extinderea fondului de cunoștințe referitoare la proprietățile fundamentale ale compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ și aplicarea acestor cunoștințe pentru fabricarea dispozitivelor fotovoltaice economic accesibile, pe baza straturilor subțiri ale compușilor investigați.

Implementarea rezultatelor științifice: Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctor au fost utilizate la realizarea mai multor proiecte de cercetare și vor putea fi de asemenea valorificate în practică la proiectarea diferitor dispozitive fotovoltaice și optoelectronice pe baza materialelor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$.

Summary

Batîr Valentin

„Transport, vibrational and optical properties of solid solutions $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ ”

Thesis for degree of Doctor of Philosophy in Physical Sciences, Chişinău, 2026

The thesis is written in Romanian and consists of an introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 185 cited works. The work contains 126 pages of text, 50 figures, 18 tables and 44 formulas.

Keywords: electrical properties, kesterite, stannite, wurtzstannite, CZTS, CCTS, CZCTS, solid solutions, density of states, hopping conductivity, Coulomb gap, acceptor band, vibrational properties, Raman spectroscopy, irreducible representation, kesterite–stannite structural transition, structural disorder, atomic interaction, absorption coefficient, stoichiometry, cations, secondary phases, crystal lattice, chalcogenide compound, annealing.

The main goal of the thesis is to establish the correlation of the main physicochemical properties of $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ solid solutions with their chemical composition by analysis of the fundamental transport, vibrational and optical properties of these compounds $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$.

Research objectives: To define the main electrical charge transfer mechanisms in CZCTS solid solution at different temperatures. To establish characteristic Raman spectra of CZCTS and $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$ solid solutions, to analyze vibrational properties and assess phase quality and homogeneity. To define main optical parameters and optical transitions in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary compounds at different temperatures by means of reflectance, transmittance and photoluminescence spectroscopies.

The scientific novelty and originality of the thesis consist in the first detailed analysis of the electrical charge transfer in $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ solid solutions in the range of values $0 \leq x \leq 1$ by applying different theoretical models. Also, a characteristic spectrum of CZCTS and $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$ solid solutions were established allowing to propose a novel method for the fast evaluation of the composition with the change of $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ ratio in these solid solutions. At the same time, excitons of type A and B were observed and analyzed for the first time in $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ compound by means of photoluminescence and reflectance spectroscopy.

Obtained results that contribute to solving of an important scientific problem consist in the determination of characteristic parameters of the transport, vibrational and optical properties, and defining the dependences of these properties on the chemical composition of the samples. This provides a basis for identifying optimal composition of absorber layer with the desired physicochemical properties for applications in thin film solar cells.

The theoretical significance and applicative value of the obtained results reside in the expansion of the knowledge data base regarding the fundamental properties of the $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ compounds and the application of this knowledge for the manufacture of low-cost and environmentally friendly photovoltaic devices.

Implementation of scientific results: The results obtained within the doctoral thesis were used in performing of several research projects and can be used in the design of various photovoltaic and optoelectronic devices based on $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ compounds.

Аннотация
Батыр Валентин
„Транспортные, колебательные и оптические свойства твердых растворов
 $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ ”
Кандидатская диссертация по физическим наукам, Кишинев, 2026 год

Диссертация написана на румынском языке и состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 185 цитируемых работ. Диссертация содержит 126 страниц текста, 50 рисунков, 18 таблиц и 44 формулы.

Ключевые слова: электрические свойства, кестерит, станнит, вюрцстаннит, CZTS, CCTS, CZCTS, твердые растворы, плотность состояний, прыжковая проводимость, кулоновская щель, акцепторная полоса, спектры Рамана, неприводимое представление, структурный переход кестерит-станнит, структурный беспорядок, межатомное взаимодействие, коэффициент поглощения, стехиометрия, катионы, вторичные фазы, кристаллическая решетка, халькогенидное соединение, отжиг.

Основная цель диссертации – фундаментальное исследование транспортных, колебательных и оптических свойств соединений $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ с целью установления корреляции между основными параметрами, характеризующими эти свойства, и химическим составом образцов.

Задачи исследования: выявление механизмов переноса заряда в твердых растворах CZCTS в широком температурном диапазоне; получение характерных Рамановских спектров соединений $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ и $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$ для изучения колебательных свойств и повышения фазовой однородности образцов; определение основных оптических параметров и переходов в соединениях $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ по спектрам отражения, пропускания и фотолюминесценции при различных температурах.

Научная новизна и оригинальность диссертации: впервые измерены транспортные свойства твердых растворов $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ во всём интервале $0 \leq x \leq 1$; предложена линейная модель быстрой оценки состава $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$ на основе Рамановских спектров; впервые проанализированы экситоны типов А и В в спектрах фотолюминесценции и отражения четверного соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$.

Полученные результаты, которые способствуют решению важной научной проблемы заключаются в определении ключевых транспортных, колебательных и оптических параметров в зависимости от состава образцов, что позволяет выбрать оптимальный состав поглощающего слоя для фотоэлектрических устройств.

Теоретическая и прикладная ценность работы заключается в расширении базы знаний о фундаментальных свойствах соединений $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ и применении этих знаний для создания доступных фотоэлектрических устройств на основе тонких плёнок. Результаты использованы в нескольких исследовательских проектах и применимы при проектировании фотоэлектрических и оптоэлектронных устройств.

BATÎR Valentin

**PROPRIETĂȚI DE TRANSPORT, VIBRAȚIONALE ȘI OPTICE
ALE SOLUȚIILOR SOLIDE**

$\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$

134.01 – Fizica și tehnologia materialelor

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 04.08.2026

Hârtie offset. Tipar offset.

Coli de tipar: 2.0

Formatul hârtiei: 60×84 1/16

Tiraj: 35 exemplare

Comanda nr. 65/26

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
Str. Al. Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009