

Raport de cercetare Postdoctorală

Celule solare nanostructurate

Candidat Dr.Ing. Bogdan Stefan VASILE

1. INTRODUCERE

Celulele fotovoltaice pe baza de siliciu reprezintă în momentul de față soluția cea mai maturată din punct de vedere tehnologic și comercial pentru dispozitivele fotoelectrice (PV) având ca scop conversia energiei solare în energie electrică. Progresul științific a permis dezvoltarea de dispozitive PV pe baza de Si monocristalin având o eficiență de conversie de până la 26,7%. Astăzi, aceste dispozitive PV pe baza de Si sunt fabricate și comercializate pe scară largă și reprezintă aproximativ 90% din piața dispozitivelor PV.

În ultimele decenii, datorită constrângerilor generate de necesitatea respectării convenției de la Paris privind limitarea și reducerea factorilor care conduc la producerea efectului de încălzire globală, i.e. tehnologii consumatoare de energie electrică sau poluante, precum și a convențiilor internaționale privind utilizarea de materiale cu un grad ridicat de toxicitate pentru mediu și corpul uman, o dezvoltare accelerată a fost obținută de dispozitivele PV pe baza de straturi subțiri. Aceste dispozitive au cunoscut o dezvoltare rapidă, conducând la realizarea dispozitivelor rentabile din punct de vedere economic, durabile și fabricate prin tehnologii mult mai puțin consumatoare de energie decât dispozitivele pe baza de Si monocristalin. Astfel, în zilele noastre, prețul scăzut de producție oferit de utilizarea tehnologiilor mult mai puțin energofobe, a permis implementarea pe scară largă a dispozitivelor PV cu straturi subțiri în o varietate largă de aplicații, cum ar fi, industria de autovehicule, industria electronică, iluminatul public, sisteme de supraveghere obiective izolate, etc.

Dispozitivele PV pe baza de straturi subțiri de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGS) și CdTe au demonstrat cea mai mare eficiență în condiții de laborator de până la 23,4% pentru CIGS și 21,0% pentru CdTe . Cu toate acestea, adoptarea acestor dispozitive de către piața comercială este limitată, datorită utilizării de constituenți rari (In , Ga) și toxici (Cd).

Una dintre soluțiile cele mai promitatoare de eliminare a acestor bariere în calea dezvoltării dispozitivelor PV pe baza de straturi subțiri o constituie utilizarea unor compusi cu toxicitate scăzută, spre exemplu $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). CZTS este un compus semiconductor cuaternar care poate fi utilizat sub formă de strat subțire absorbant în dispozitivele fotovoltaice.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) a fost identificată ca un posibil absorbant fotovoltaic (PV) în 1988, iar prima celulă solară CZTS a fost fabricată în 1996 cu o eficiență de 4%. CZTS poate fi sintetizat utilizând diferite tehnici, care pot fi clasificate în două grupe: i) tehnicile de depunere pe bază de vid, cum ar fi evaporarea termică, pulverizarea, depunerea laser pulsată sau altă tehnică fizică de depunere a vaporilor și ii) depunerea fără vid tehnici precum prelucrarea soluției, cum ar fi Sol-Gel sau depunerea electrochimică în aer sau atmosferă controlată [1-9].

CZTS atrage interesul științific ca înlocuitor al celulelor solare CuInGaSe_2 datorită înlocuirii elementelor In și Ga rare și costisitoare cu Zn și Sn abundente în pământ. În plus, înlocuirea Se puternic toxică cu S non-toxică reprezintă o altă caracteristică benefică a absorbantelor CZTS. În prezent, actualul record mondial certificat de eficiență a conversiei energiei (PCE) este de 12,6% [10, 11]. Principalele avantaje ale absorbantelor CZTS sunt [12-14]: i) include elemente netoxice și abundente în pământ, ii) are conductivitate de tip p, iii) are un coeficient ridicat de absorbție ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) la intervalul său direct de bandă (1,4-1,5 eV).

Cercetarile științifice în domeniul celulelor solare cu absorbant CZTS sunt în continua dezvoltare, numeroase laboratoare de cercetare din întreaga lume alocând eforturi intelectuale și financiare considerabile în acest sens, conducând astfel la obținerea de rezultate care atribuie acestor dispozitive caracterul de competitor al dispozitivelor pe baza de Si .

O caracteristică a absorbantului CZTS este data de posibilitatea de a regla nivelul benzii interzise, de la 1,0 eV la 1,5 eV, prin doparea Se și ajustarea raportului S/Se . Chiar dacă dopajul Se este util, acesta nu este recomandat a fi utilizat atât datorită volatilității S și Se , precum și datorită caracterului extrem de toxic al Se pentru sănătatea umană și mediu. Acest impediment reprezintă pentru celulele solare pe baza de CZTS o limitări în industrializare, limitare care trebuie eliminată.

Astfel, performanțele de top ale dispozitivelor PV pe baza de CZTS au atins valoarea de 12.6% în eficiență, valoare însă insuficientă pentru înlocuirea comercială a dispozitivelor similare bazate pe tehnologia Si . De asemenea, această valoare experimentală a eficienței de conversie este mult mai mică decât valoarea teoretică Shockley-Queisser (SQ) de 32.4% [15].

Una din cauzele obținerii unor valori atât de mici ale eficienței de conversie se datorează faptului că cercetarile au fost realizate prin studierea unor absorbanti CZTS bazați pe raporturi unice Cu-Zr , care oferă proprietăți optice și electronice predefinite, i.e. banda interzisă și coeficientul de absorbție.

Arhitectura propusă prin proiect asigură un caracter ecologic celei solare bazate pe CZTS, evitând eliberarea speciilor Cd / $\text{Cd} + \text{metale}$ / ioni în mediul ambiant gazdă. Experiența valoroasă acumulată anterior este menită să fie dedicată beneficiilor prezentei propuneri de cercetare postdoctorală. Până în prezent s-au obținut realizări consistente la nivel înalt în domeniul prelucrării sol-gel a peliculelor subțiri, incluzând straturi unice, heterostructură gradată și straturi compoziționale gradate. În consecință, un număr mare de rezultate teoretice și experimentale obținute au fost raportate comunității științifice interne și internaționale prin intermediul revistelor cu impact ridicat [16-24, 25-36].

2. OBȚINEREA FILMELOR NANOSTRUCTURATE

Filmele subțiri au fost obținute folosind tehnica de depunere din soluții (Sol-Gel/Spin Coating), ca tehnica ieftină reproductibilă și perfect integrată în procesele tehnologice industriale existente, a unui strat subțire de CZTS cu gradient de compoziție, pentru a fi utilizat ca fotoabsorbant în structura celulelor solare, cu scopul creșterii eficienței de conversie al structurii PV finale.

Straturile CZTS, având stoichiometria corectă a compoziției, au fost fabricate începând cu precursori pentru elementele CZTS și anume CuCl_2 , SnCl_2 , $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, tiourea și 2-metoxietanol. Soluția stoc precursor a fost folosită pentru depunerea prin spin-coating pe substrat comercial de Soda-Lime-Glass (SLG) acoperit cu Mo. Straturile astfel depuse au fost supuse unui tratament de uscare la 160°C urmate de tratamente termice de cristalizare la temperatura de 400°C în atmosfera de Ar. Stratul de transfer de electroni al celulei solare a fost obținut prin depunerea prin spin-coating unui strat de ZnO , urmat de un tratament de evaporare la 160°C a solventului urmată de un tratament de cristalizare la 325°C .

Au fost procesate 4 tipuri de straturi foto-absorbante de CZTS cu gradient de compoziție de înaltă calitate în care, raportul $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ a fost variat de la stoechiometrie la 0,80 la 0,90, raportul de Zn/Sn variind astfel de la 1,1 la 1,3. Raportul Cu/Sn a rămas fix la 1,6. Soluția de precursor a CZTS a fost depusă în atmosfera de N_2

Filmele sintetizate au fost:

- C0 compoziție stoechiometrică a CZTS – 9 straturi succesive;
- C1 raport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 0,9 – 9 straturi succesive;
- C2 raport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 0,8 – 9 straturi succesive;
- M1 – film cu gradient compozițional C0, C1, C2 câte 3 straturi succesive;
- *Depunere strat transfer e^-* : Stratul de transfer de electroni al celulei solare a fost obținut prin depunerea prin spin-coating a unui strat de ZnO .

3. Caracterizarea filmelor obținute

Pentru activitățile propuse au fost prevăzute studii structurale folosind difracția de raze X, microstructurale și compoziționale folosind microscopia electronică de baleiaj în suprafață și în secțiune privind stratul absorbant cu compoziție fixă și gradient compozițional, studii

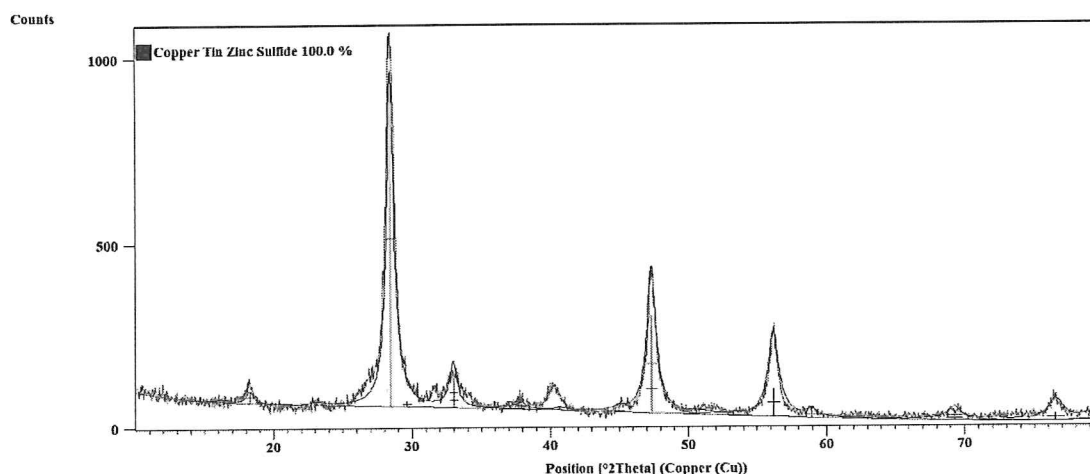
optice, si fotoelectrice pentru stabilirea performantelor fotovoltaice ale celulelor solare pe baza de straturi subțiri de CZTS cu gradient compozițional.

3.1.Difracție de raze X

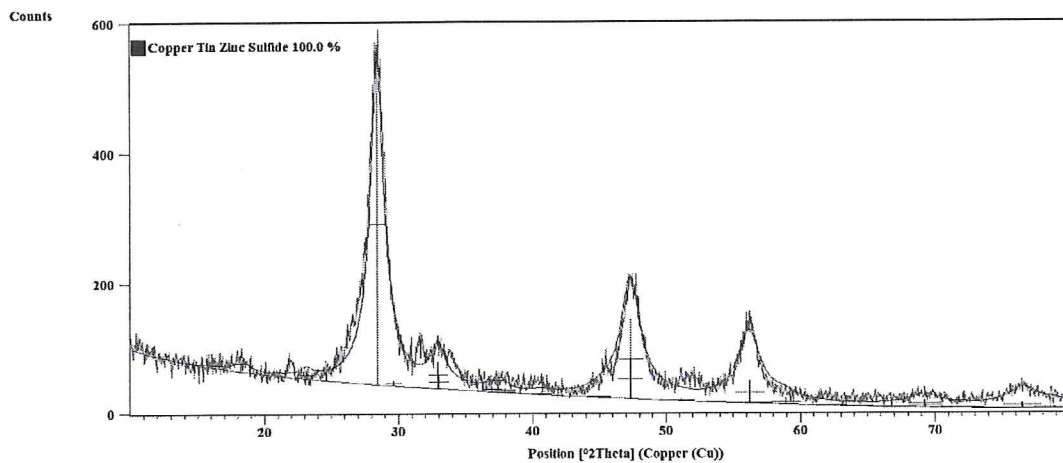
Analizele de difracție de raze X au fost efectuate pe un difractometru de raze X PANalytical Empyrean cu radiație $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtrată cu Ni, în configurație de scanare cu unghi de incidență razant (Grazing Incidence X-ray Diffraction - GIXRD). Difractometrul a fost echipat cu monocromator hibrid Gex220 și fantă divergentă de $1/8^\circ$ pe partea incidentă și colimator cu plăci paralele montat pe detector PIXcel3D pe partea difractată. Spectrele au fost colectate pe domeniul de unghiuri $2\theta = 10 - 80^\circ$, cu pas de 0.02° și timp de achiziție pe pas de 2 secunde.

3.1.1 Caracterizarea Stratul activ de CZTS

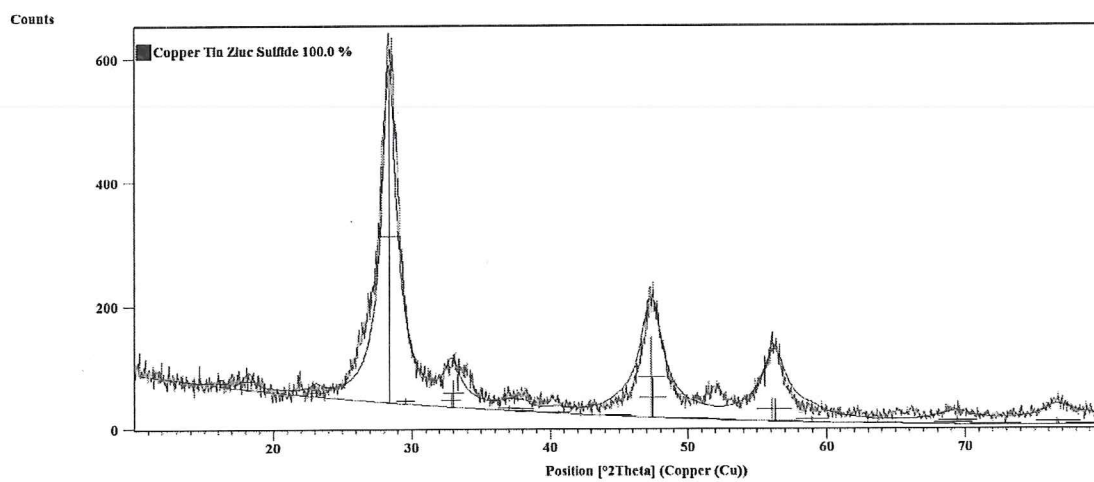
În figura 1 sunt prezentate spectrele de raze X pentru filmele cu stratul activ de CZTS C0, C1, C2 și M1 în secțiune și imaginile de distribuție după elemente.



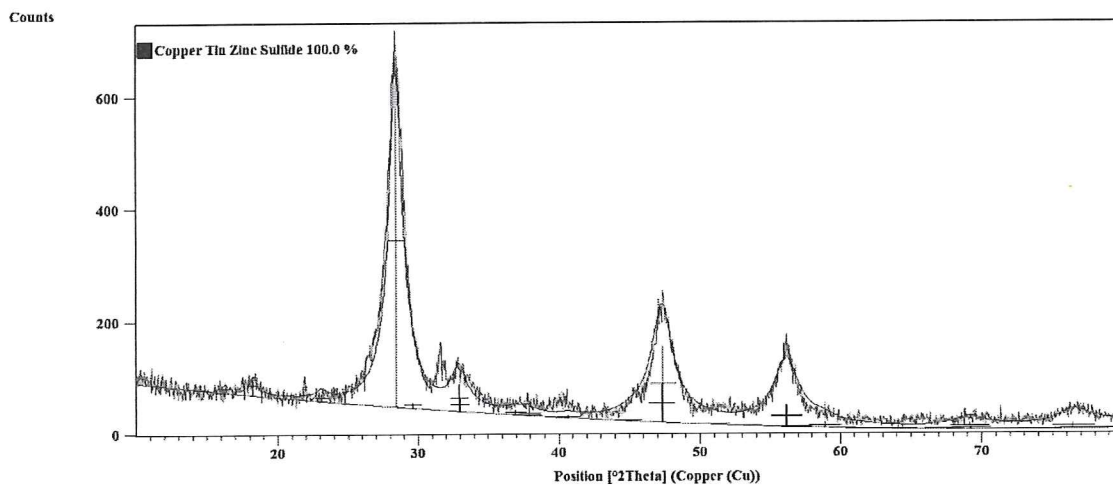
C0



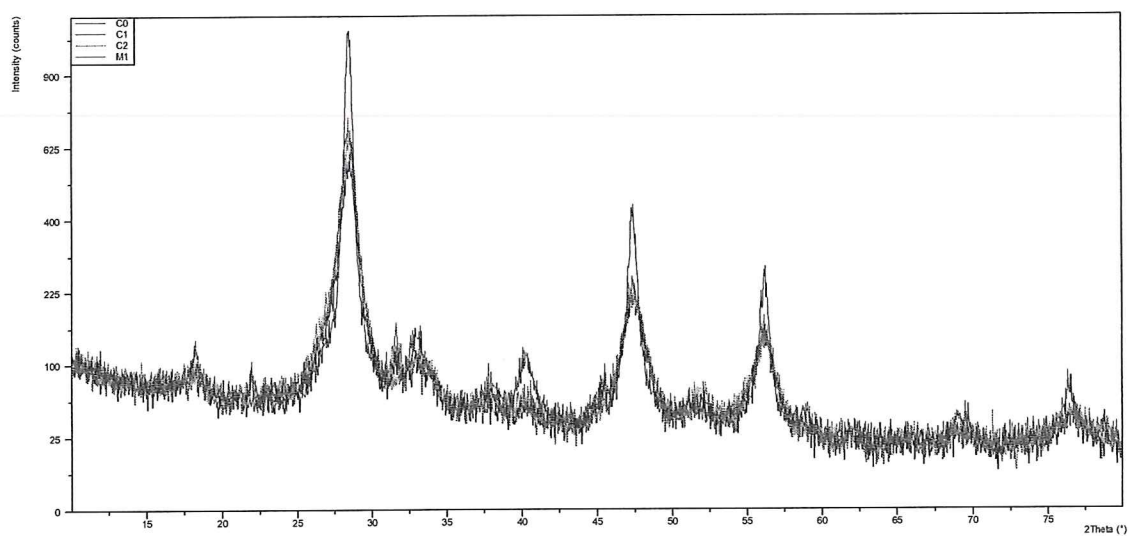
C1



C2



M1



Grafic combinat

Figura 1. Spectre de difracție de raze X obținute pentru filmele de CZTS C0, C1, C2 și M1

Analizând spectrele de difracție de raze X obținute pentru filmele de CZTS putem observa că pentru toate cazurile se obține o singură fază mineralogică și anume Sulfura de Cu Sn și Zn. De asemenea odată cu scăderea raportului $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Zn})$ se observă o scădere a intensității picurilor.

În tabelul 1 sunt prezentate valorile dimensiunilor celulei elementare obținute în urma rafinării Rietveld și diametrul mediu de cristalit.

C0		C1		C2		M1	
a [Å]	5.422509	a [Å]	5.423957	a [Å]	5.399896	a [Å]	5.425722
b [Å]	5.422509	b [Å]	5.423957	b [Å]	5.399896	b [Å]	5.425722
c [Å]	10.84378	c [Å]	10.83837	c [Å]	10.84361	c [Å]	10.84421
Mean [Å]	68.71	Mean [Å]	30.20	Mean [Å]	28.21	Mean [Å]	29.95
Stdev	17.71	Stdev	10.45	Stdev	11.21	Stdev	15.02
Eroare[Å]	± 2.32	Eroare[Å]	± 1.37	Eroare[Å]	± 1.47	Eroare[Å]	1.97
Cristalinitate [%]	55.99	Cristalinitate [%]	63.49	Cristalinitate [%]	63.73	Cristalinitate [%]	63.73

Evaluarea valorilor obținute în urma rafinării Rietveld ne arată că gradul de cristalinitate crește cu scăderea gradientului de concentrație pe când diametrul mediu de cristalit scade aproape la jumătate față de compoziția stoechiometrică.

3.1.2. Caracterizarea stratului de ZnO

În figura 2 este prezentat spectrul de difracție de raze X obținut pe filmul de oxid de zinc depus pe proba M1.

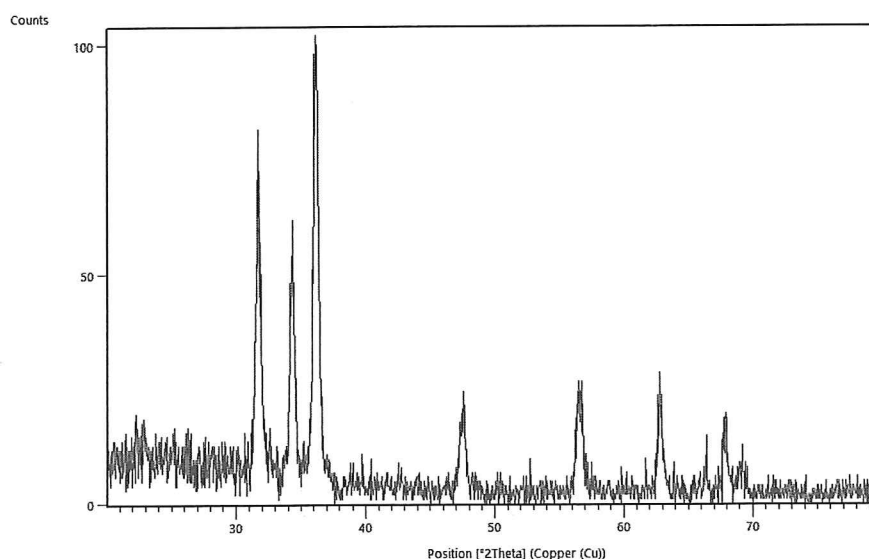


Figura 2. Spectre de difracție de raze X obținute pentru filmul de ZnO

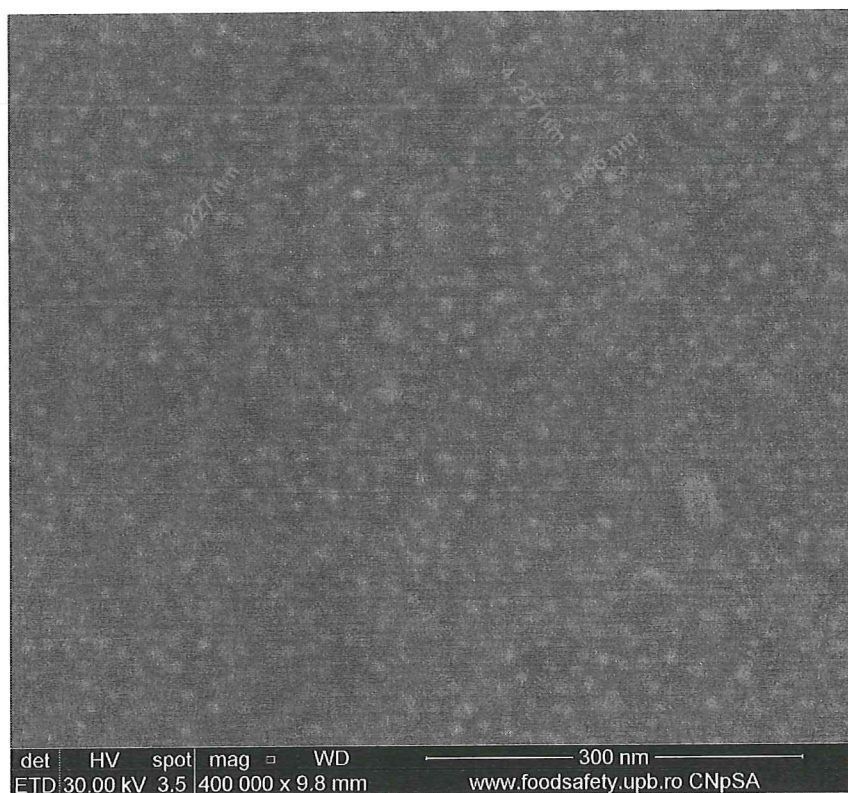
Spectrul de difracție de raze X pune în evidență formarea fazei cristaline ZnO cu structură hexagonală conform fișei ASTM [01-080-7099].

3.2. Microscopie electronică de baleiaj

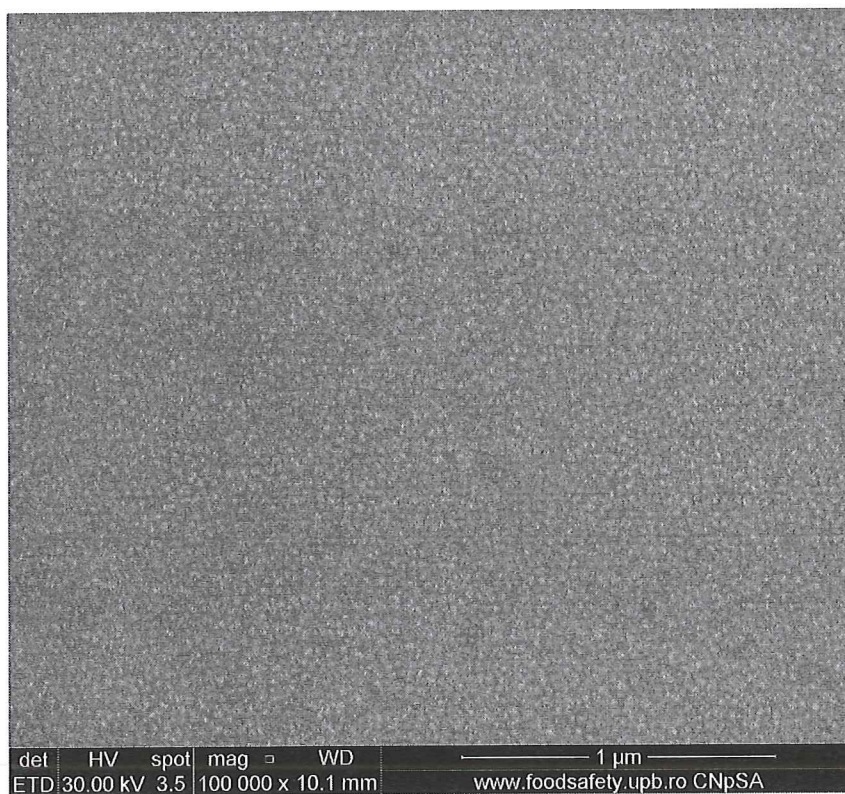
Morfologia probelor de ZnO precum și a pansamentelor a fost analizată prin microscopie electronică de baleiaj. Studiarea morfologiei probelor s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj QUANTA INSPECT F echipat cu spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDAX).

3.2.1 Caracterizarea Stratul activ de CZTS pe suprafață

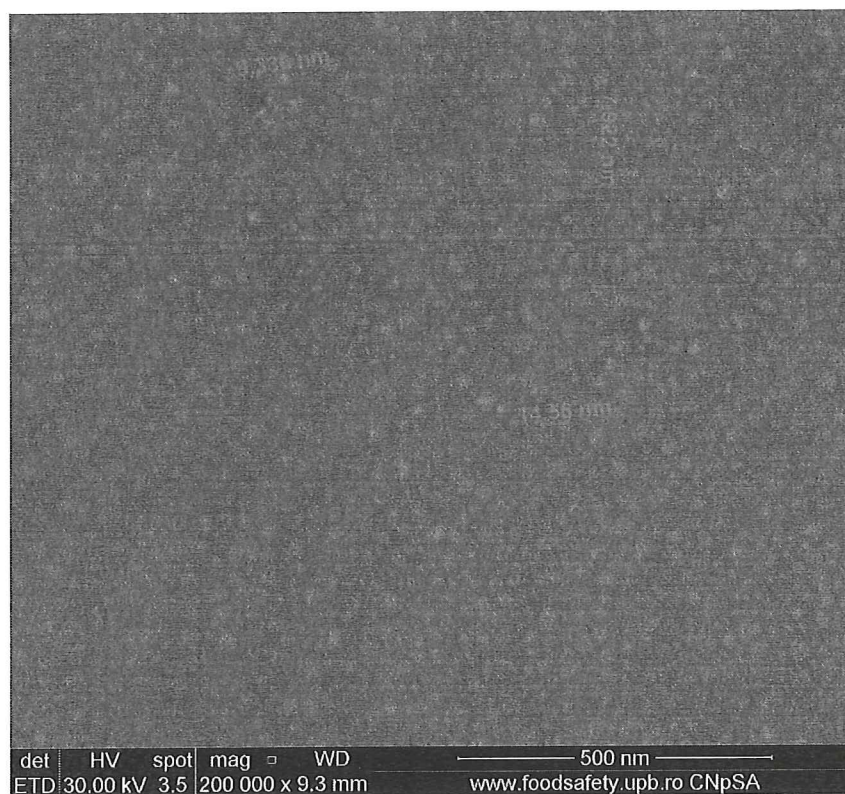
În figura 3 sunt prezentate imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru straturile de CZTS aferente probelor C0, C1, C2 și M1.



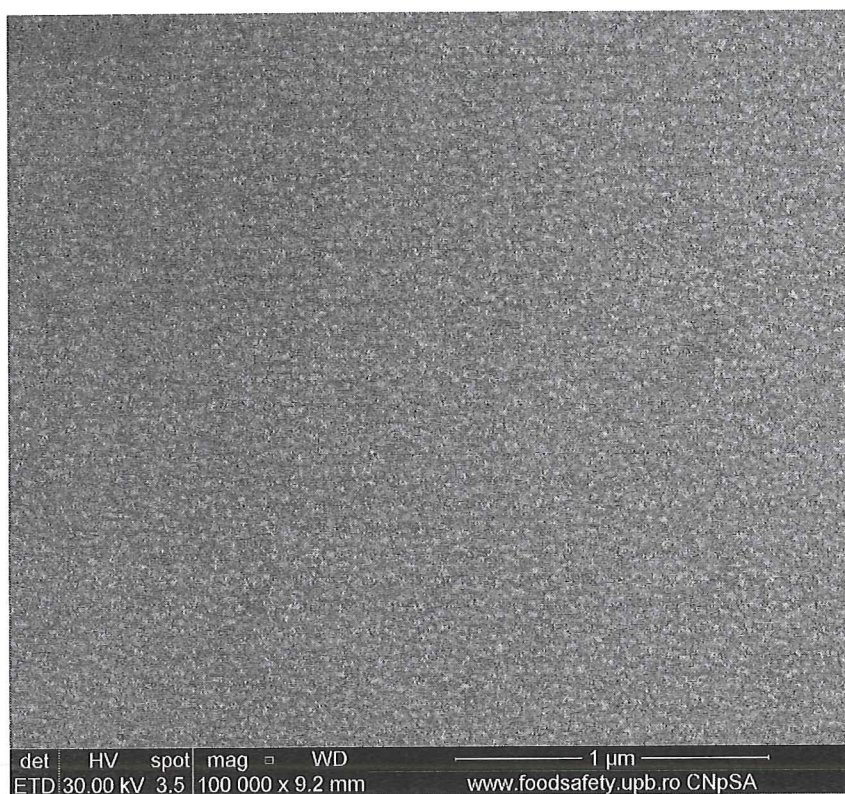
C0



C1



C2



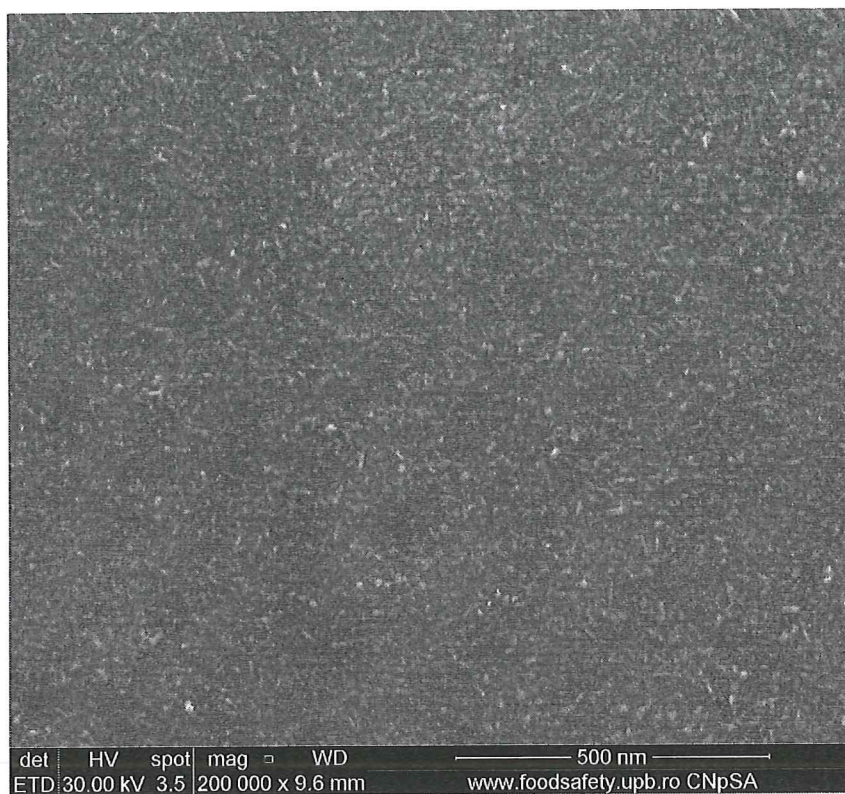
M1

Figura 3 Imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru straturile de CZTS aferente probelor C0, C1, C2 și M1.

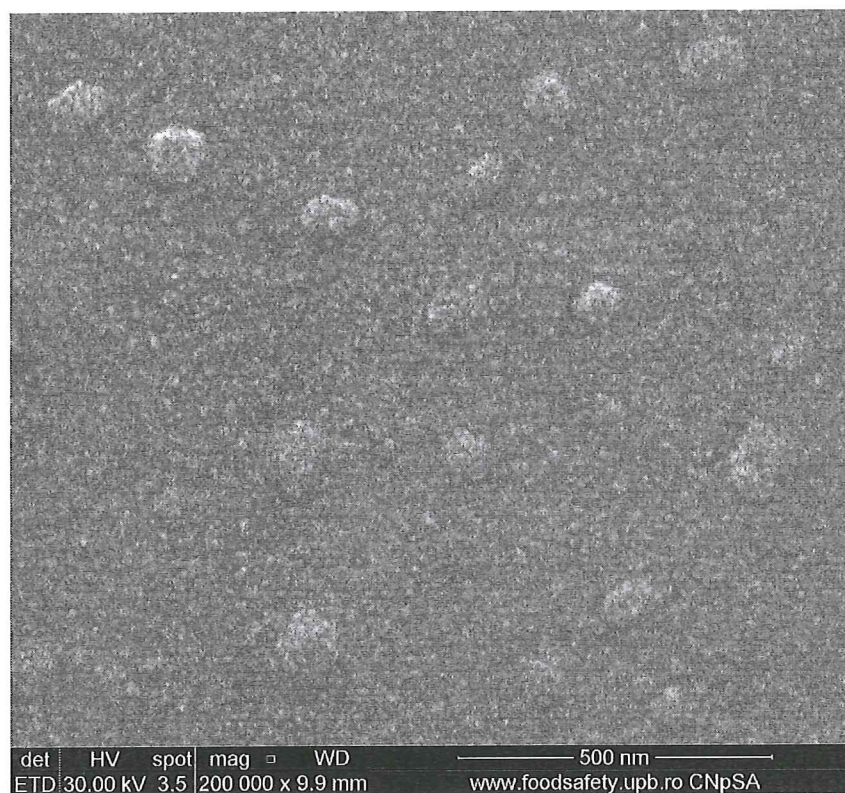
Analizând imaginile de microscopie electronică de baleiaj obținute pentru filmele C0, C1, C2 și M1 putem să spunem faptul că, ele sunt compuse din nanoparticule pornind de la 3 nm până la 14 nm în diametru, cu uniformitate dimensională. De asemenea, se poate observa faptul că, odată cu modificarea raportului $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ crește dimensiunea nanoparticulelor.

3.2.2. Caracterizarea stratului de ZnO pe suprafață

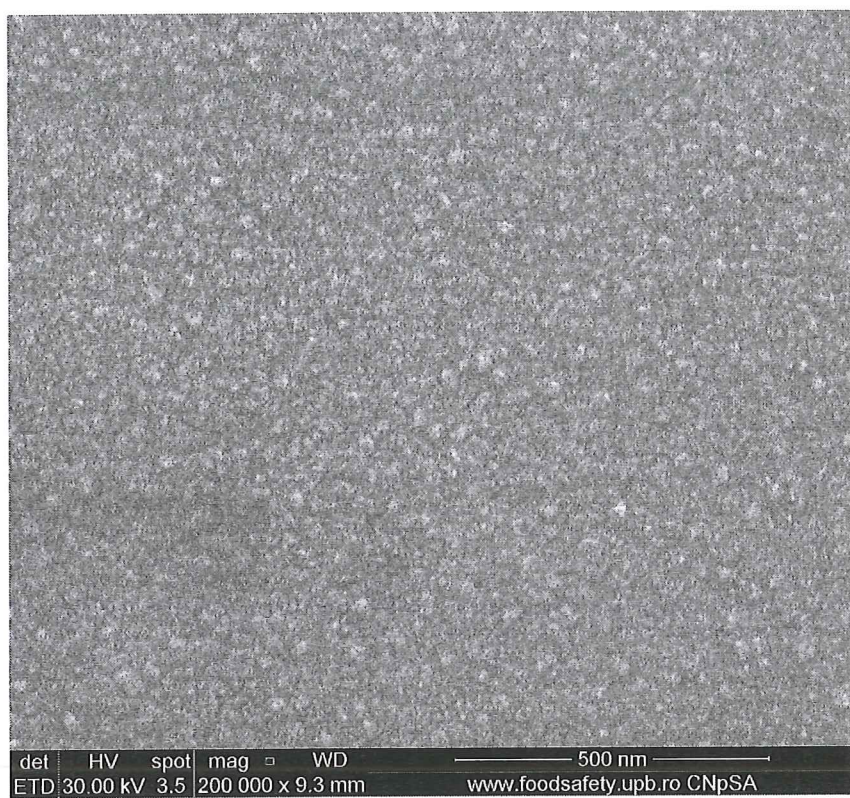
În figura 4 sunt prezentate imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru straturile de ZnO aferente probelor C0, C1, C2 și M1.



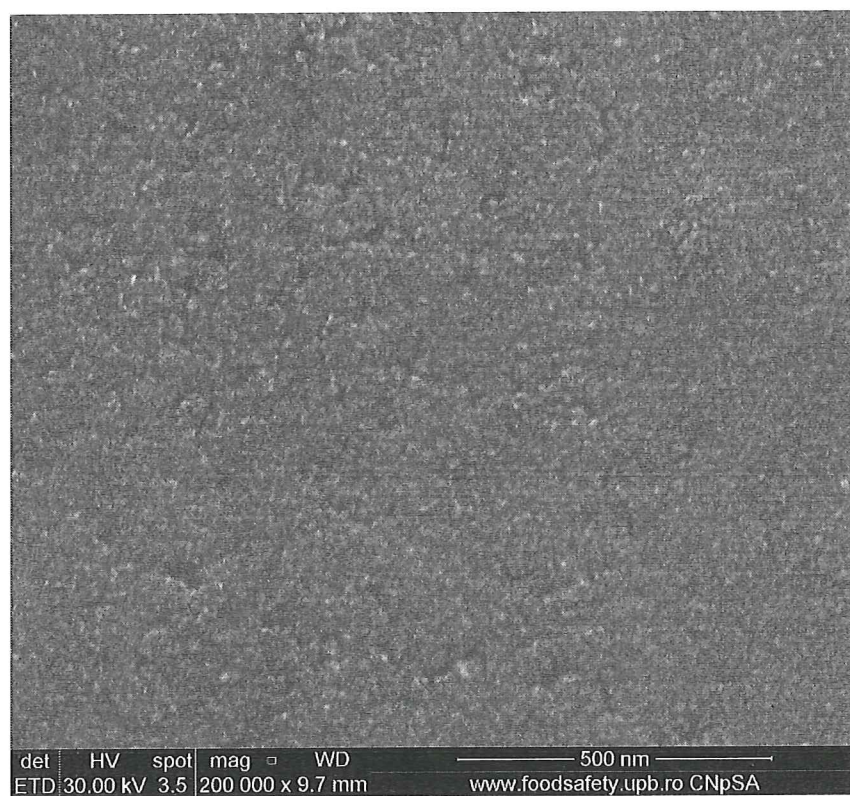
C0



C1



C2



M1

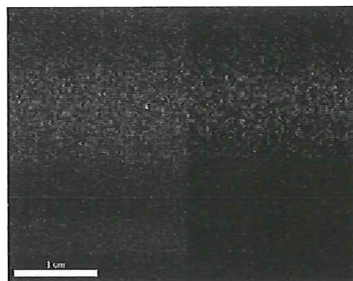
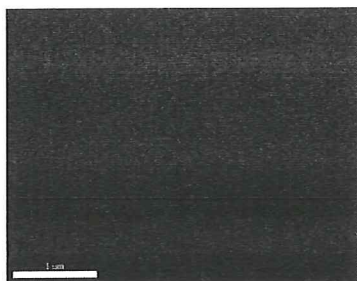
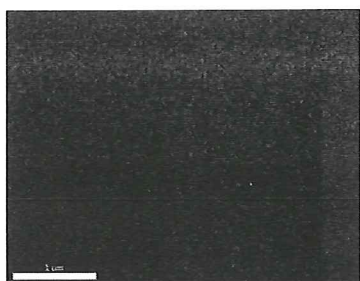
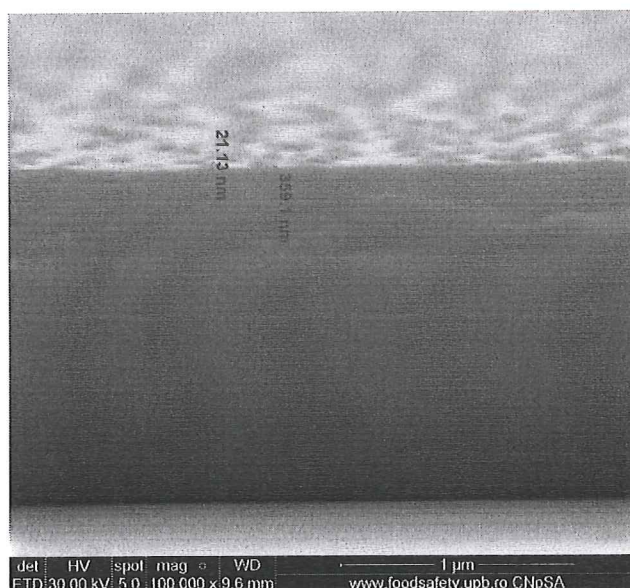
Figura 4 Imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru straturile de ZnO depuse peste filmul de CZTS aferente probelor C0, C1, C2 și M1.

Analizând imaginile de microscopie electronică de baleiaj obținute pentru filmele de ZnO depuse pe probele C0, C1, C2 și M1 putem să spunem faptul că, ele sunt compuse din nanoparticule cu dimensiuni de ordinul 4 - 6 nm, diametru, cu uniformitate dimensională mult mai accentuată decât în cazul nanostructurii de CZTS. De asemenea, se poate observa faptul că, odată cu modificarea raportului $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ dimensiunea nanoparticulelor de ZnO nu se modifică.

În cazul filmului de ZnO depus pe C1 se pot observa formațiuni sferice formate datorită nanobulelor de aer prezente în sol înainte de evaporarea solventului. În cazul filmului de ZnO depus pe M1 se pot observa nanocrăpături de ordinul 0,5-1 nm în diametru.

3.2.2. Caracterizarea straturilor în secțiune

În figura 5 sunt prezentate imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru filmele C0, C1, C2 și M1 în secțiune și imaginile de distribuție după elemente.

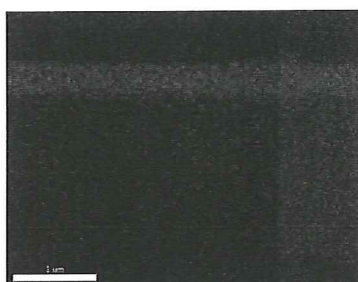


Sn

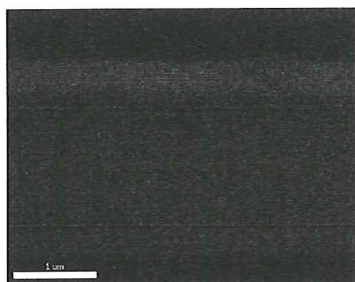
Cu

Mo

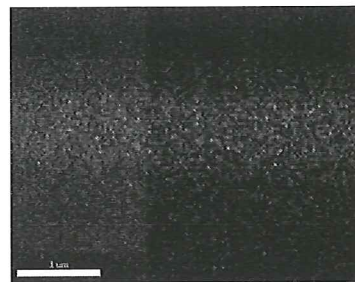
C0



Sn

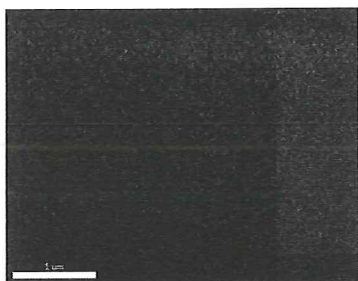
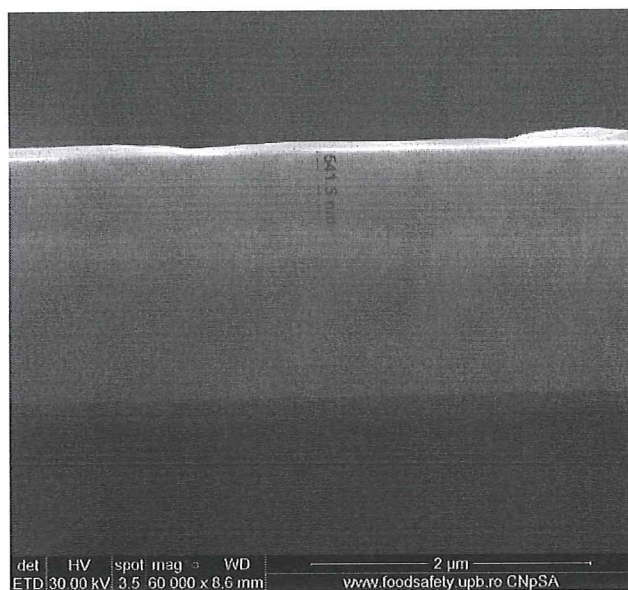


Cu

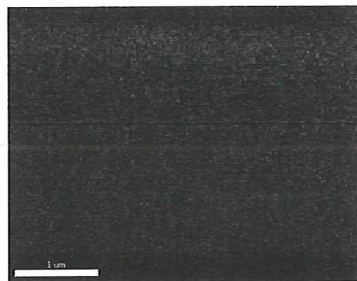


Mo

C1

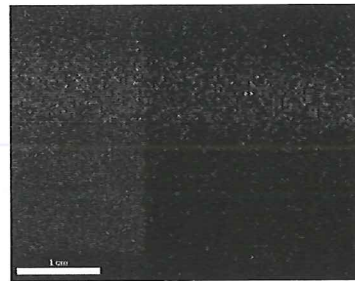


Sn

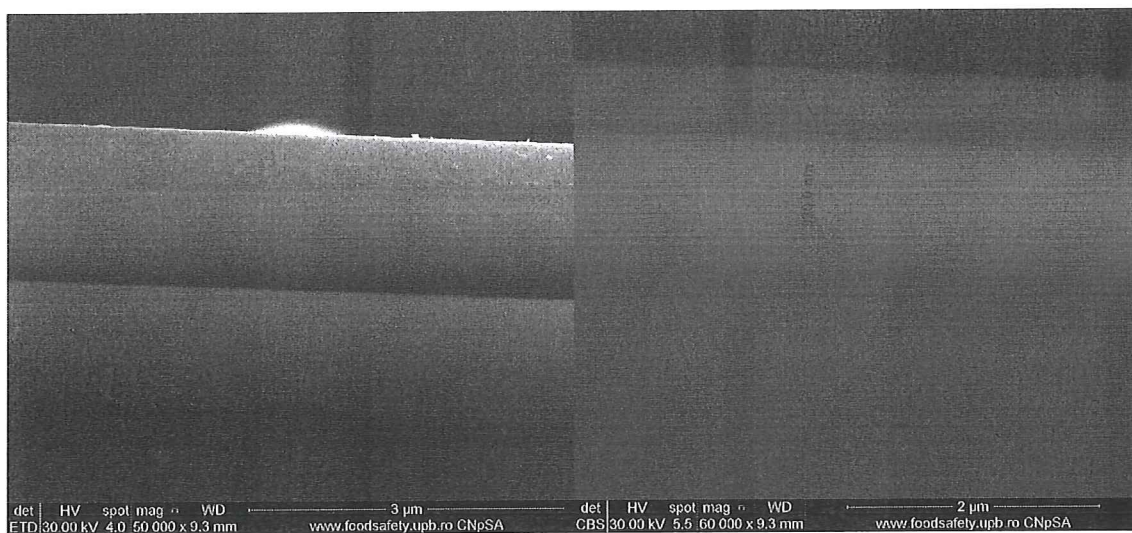


Cu

C2



Mo



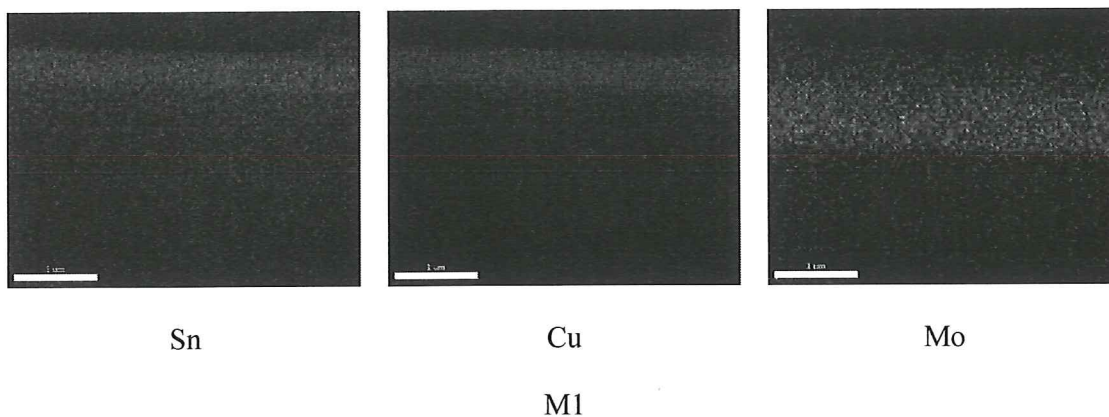


Figura 5 Imaginile de microscopie electronică de baleiaj în secțiune aferente probelor C0, C1, C2 și M1.

Analizând imaginile de microscopie electronică de baleiaj putem observa faptul că depunerile sunt uniforme, nu există întreruperi la limita de depunere iar filmele sunt uniforme din punct de vedere dimensional. Un fapt foarte interesant observat este acela că odată cu scăderea raportului $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Zn})$ se observă o creștere a grosimii filmului depus de la 359 nm la 542 nm cu toate că s-au folosit soluții precursorare cu aceeași concentrație molară. Un al doilea aspect observat este efectul invers de comportare al filmului de ZnO depus pe filmele de CZTS, acela că odată cu scăderea raportului scade grosimea filmului de ZnO.

Distribuția elementală a fost prezentată numai pentru S, Cu și Mo, și ne relevă o distribuție uniformă a elementelor în toată masa filmului. S nu a fost prezentat deoarece liniile specifice lui se suprapun peste Mo iar Zn este prezent în ambele filme.

3.3.Spectroscopie UV-VIS

Spectrele au fost înregistrate cu un spectrofotometru Jasco V 560, echipat cu sferă integratoare de 60 mm, în modul reflexie difuză, în domeniul 200-900 nm, cu o viteză de 200 nm/min. În figura 6 sunt prezentate spectrele UV pentru probele C0, C1, C2, M1.

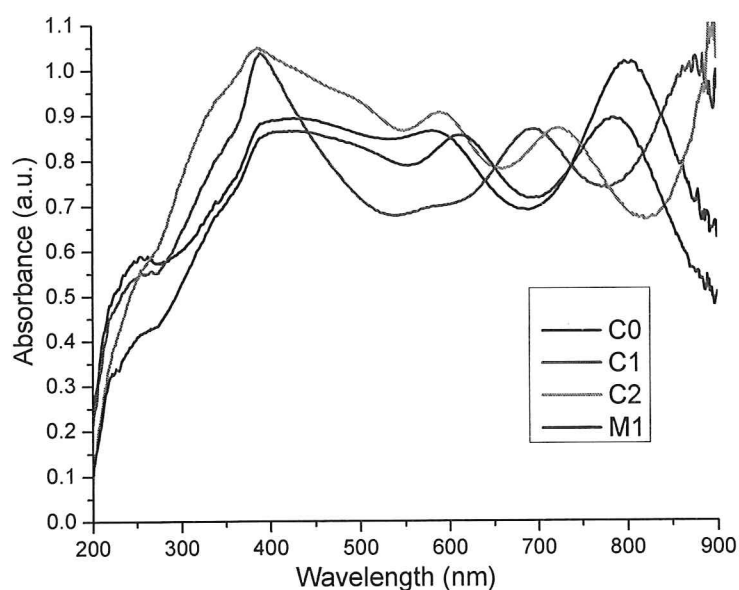


Figura 6 Absorbanta pentru probele C0, C1, C2, M1

Spectrele probelor indica o puternica absorbanta in domeniul vizibil, cu prezenta unei benzi mai puţin intensă la ~ 260 nm, în domeniul UV. Extinderea spre lungimi de unda mari, $+800$ nm indica posibilitatea de a absorbi radiaţia IR (cu aplicabilitate în realizarea de ferestre speciale pentru consum mic de energie). De asemenea buna absorbţie prezentată în domeniul vizibil recomandă probele pentru dispozitive ce acumulează energia solară (celule solare).

Proba C0 prezintă cea mai puternică absorbanta la ~ 800 nm, și o bandă largă de absorbție între 400-625 nm. Practic doar în intervalul 625-750 nm absorbanta este mai scăzută. Un comportament similar se observă în cazul probei M1.

Pentru proba C1 absorbanta cea mai ridicată se observă la 390 nm, celelalte două maxime de absorbție aflându-se deplasate la lungimi de unda mai mari, 870 și respectiv 695 nm. Proba C2 prezintă un spectru asemănător, cu o bandă largă la 390 nm și cu maxime deplasate batocromic, spre roșu, la $+900$ nm și 724 nm respectiv. Adicional în această probă apare în plus față de C1 și maximul de la 590 nm, asemănător cu cel din C0 și M1.

3.4. Măsurători Curent - Voltaj

Măsurătorile de curent-voltaj au fost realizate cu ajutorul unui echipament de simulare a radiației solare de tipul LSH 7320 Newport și un sistem de caracterizare a semiconductorilor KEITHLEY-4200-SCS.

Aceste analize au fost realizate în vederea testării capacității de generare electrică a celulelor fotovoltaice. Testele au fost realizate atât la întuneric, cât și în prezența luminii. Pentru a determina în mod concludent capacitățile celulei au fost folosite drept referințe AM (masa aerului) 1.5 G (global) și 1000 W/m^2 .



Figura 7 Aparat pentru masuratori de curent-tensiune

În figura 8 este prezentată curba de curent-voltaj pentru celula fotovoltaică.

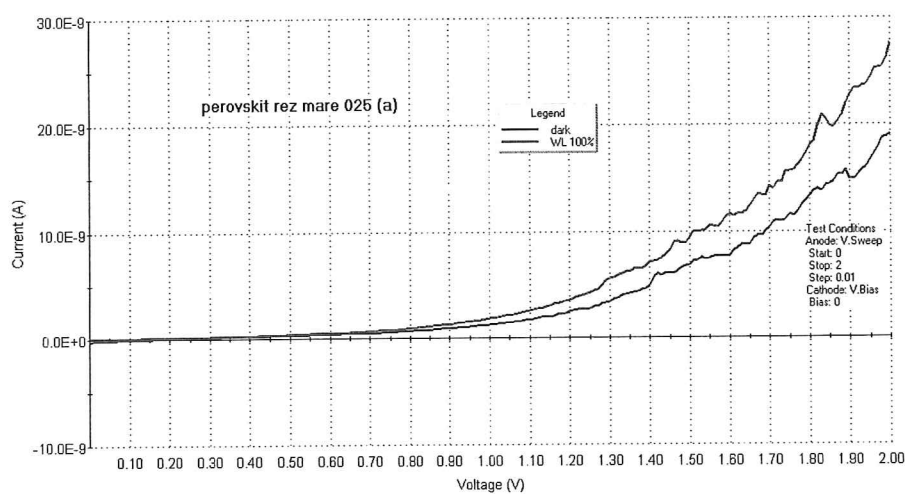


Figura 8 Grafic Curent-Tensiune

Din graficul curent-tensiune se observă o capacitate de conversie mică, acest lucru indică sensibilitatea ridicată.

4. CONCLUZII

În lucrarea de față s-a realizat o celulă solară de cu 4 tipuri de straturi foto-absorbante de CZTS cu gradient de compoziții de înalta calitate în care, raportul $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ a fost variat de la stoechiometrie la 0,80 la 0,90, raportul de Zn/Sn variind astfel de la 1,1 la 1,3. Raportul Cu/Sn a rămas fix la 1,6.

În urma depunerilor s-a obținut o singura faza mineralogica aceea a $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ cu structură cubică pentru toate cele 3 compoziții.

Peste filmele de CZTS a fost depus un strat de ZnO (dopat cu Al) care a avut o grosime variata de la 22 nm pana la aproximativ 12 nm, în funcție de natura compoziției.

Cristalinitatea ca și dimetrul de cristalit sunt dependente de gradientul de concentrație.

Au fost efectuate măsurători de curent – voltaj, unde s-a demonstrat o capacitate de conversie mică, dar acest fapt este dat, probabil de grosimea stratului pre mic de CZTS. Studiile vor continua în vederea optimizării parametrilor de depunere, a concentrației soluției precursorare și a numărului de straturi depuse, toate acestea au în vedere obținerea unei celule solare care sa fie relevantă din punct de vedere electric. De asemenea se va încerca și depunerea stratului de AZO prin CVD sau sputtering pentru o mai buna uniformitate a grosimii.

Spectrele probelor indica o puternica absorbanta in domeniul vizibil, cu prezenta unei benzi mai puțin intensă la ~260 nm, în domeniul UV. Extinderea spre lungimi de unda mari, +800 nm indica posibilitatea de a absorbi radiația IR (cu aplicabilitate în realizarea de ferestre speciale pentru consum mic de energie). De asemenea buna absorbție prezentata în domeniul vizibil recomandă probele pentru dispozitive ce acumulează energia solară (celule solare).

BIBLIOGRAFIE

- [1] E. Jo, M.G. Gang, H. Shim, M.P. Suryawanshi, U.V. Ghorpade, J.H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 23118–23124 (2019);
- [2] Z. Shi, A.H. Jayatissa, *Prog. Nat. Sci.* 27, 550–555 (2017);
- [3] S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, H. Deligianni, *Adv. Energy Mater.* 2, 253–259 (2012);
- [4] Y.S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T.K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, S. Guha, *Adv. Energy Mater.* 5, 1401372 (2015);
- [5] G. Grinciene, M. Franckevicius, R. Kondrotas, R. Giraitis, R. Juskenas, G. Niaura, A. Naujokaitis, J. Juodkazyte, L. Tamasauskaite, V. Pakstas, *Semicond. Sci. Technol.* 33, 095013 (2018);
- [6] A. Cazzaniga, A. Crovetto, C. Yan, K. Sun, X. Hao, J. Estelrich, S. Canulescu, E. Stamate, N. Pryds, O. Hansen, J. Schou, *Sol. Energy Mater. Sol. C* 166, 91–99 (2017);
- [7] F.I. Lai, J.F. Yang, Y.L. Wei, S.Y. Kuo, *Green Chem.* 19, 795 (2017);
- [8] W. Shockley, H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510 (1961);
- [9] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, *Phys. Status Solidi* 10, 583–586 (2016);
- [10] D.A.R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, *Prog. Photovol. Res. Appl.* 20, 6 (2012);
- [11] R.Y., Scragg, J. Ericson, T. Kubart, T. Platzer-Björkman, *Thin Solid Films* 582, 208–214 (2015a),
- [12] W. Xinkun, L. Wei, C. Shuying, L. Yunfeng, J. Hongjie, *J. Semiconductors* 33, 022002 (2012);
- [13] K. Timmo, M. Altosaar, J. Raudoja, K. Muska, M. Pilvet, M. Kauk, T. Varema, M. Danilson, O. Volobujeva, E. Mellikov; *Solar Energy Mater. Solar Cells* 94 1889 (2010);
- [14] S. Delbos; *EPJ Photovoltaics* 3, 35004 (2012);
- [15] W. Ki, H.W. Hillhouse, *Adv. Energy Mater.* 1 732 (2011);
- [16] I. Boerasu, L. Pintilie, M. Kosec, *Applied Physics Letters* 77(14) 2231-2233 (2000);

- [17] L. Pintilie, I. Boerasu, MJM Gomes, Journal of Applied Physics 93(12) 9961-9964 (2003);
- [18] I. Boerasu, L. Pintilie, M. Pereira, MJM Gomes, PM Vilarinho, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 5(3) 769-775 (2003);
- [19] I. Boerasu, et al., Applied Surface Science 208 604-610 (2002);
- [20] Cernea, M.; Trupina, L.; Dragoi, C.; Vasile, B.S.; Trusca, R.; J. Alloys Compd. 2012, 515, 166–170; [21] Vasilescu, C.A.; Crisan, M.; Ianculescu, A.C.; Raileanu, M.; Gartner, M.; Anastasescu, M.; Dragan, N.; Crisan, D.; Gavrilă, R.; Trusca, R.; Appl. Surf. Sci. 2013, 265, 510–518.;
- [22] Elisa, M.; Vasiliu, I.C.; Feraru, I.D.; Iordanescu, R.; Rusu, M.I.; Trusca, R.D.; Vasile, E.; Peretz, S.; J. SOL-GEL Sci. Technol. 2015, 73, 660–665;
- [23] Rusu, M.I.; Stefan, C.R.; Elisa, M.; Feraru, I.D.; Vasiliu, I.C.; Bartha, C.; Trusca, R.D.; Vasile, E.; Peretz, S.; J. Non. Cryst. Solids 2018, 481, 435–440;
- [24] Cernea, M.; Vasile, B.S.; Surdu, V.A.; Trusca, R.; Bartha, C.; Craciun, F.; Galassi, C.; Sci. Rep. 2018;
- [25] I. Boerasu, L. Pintilie, M. Pereira, MI Vasilavskiy, MJM Gomes, Journal of Applied Physics 93(12) 4776-4783 (2003);
- [26] L. Pintilie, I. Boerasu, MJM Gomes, T. Zhao, R. Ramesh, M. Alexe, Journal of Applied Physics 98(12) Article Number: 124104 (2005);
- [27] C. A Stanciu, I. Pintilie, A. Surdu, R. Truşcă, B. S. Vasile, M. Eftimie, A. C Ianculescu, Nanomaterials, Volume 9, Issue 12, Pages 1675 (2019);
- [28] M. Cernea, B.S. Vasile, V.A. Surdu, R. Trusca, C. Craciun, C. Galassi, Ceramics International, Volume 44, Issue 9, Pages 10813-10819 (2018);
- [29] G.N. Lupu, B. S. Vasile, M. Cernea, Journal of Applied Physics, Volume 116, Issue 7 (2014);
- [30] M. Cernea, C.E. Secu, B.S. Vasile, M. Secu, Current Applied Physics, Volume 13, Issue 1, Pages 137-141 (2013);
- [31] M. Cernea, B. S. Vasile, P. Ganea, R. Radu, V. Mihalache, A. Husanu, J. Am. Ceram. Soc., Volume 94, Issue 3, Pages 736-741 (2011);
- [32] M. Cernea, G. Poli, G. V. Aldica, C. Berbecaru, B. S. Vasile, C. Galassi, Current Applied Physics, Volume 12, Issue 4, Pages 1100 – 1105 (2012);

[33] R.E. Patru, C.P. Ganea, C.A. Stanciu, V.A. Surdu, R. Trusca, A.C. Ianculescu, I. Pintilie, L. Pintilie, *Ceramics International* 46 (4), 4180-4190 (2019);

[34] G. Voicu, V.L. Ene, D.F. Sava, V.A. Surdu, C. Busuioc, *Journal of Non-Crystalline Solids* 449, 75-82 (2016);

[35] Controlling the electronic properties in heterostructures based on ferroelectric perovskites: from theory to applications - PN-III-P4-ID-PCCF-2016-0047 2018-2022;

[36] Size effects, formation mechanisms, and properties in micro- and nanostructured perovskite ferroic systems prepared by alternative methods – PN-II-ID-PCE-2011-3-0668 2011 – 2016;



FUNDAȚIA PENTRU ȘTIINȚA ȘI INGINERIA
MATERIALELOR - "ȘERBAN SOLACOLU"
Str. Gheorghe Polizu, nr. 1, cod 011061, Sector 1, București,
Tel. 021-402.38.35, CIF 17719729, Nr. Reg. Spec. 9/31.05.2005
e-mail dga10@yahoo.com, Rev.Romana.de.Materiale@gmail.com

SCRISOARE DE PRIMIRE LUCRARE SPRE PUBLICARE

Prin prezenta confirmăm faptul că lucrarea:

Morpho structural evaluation of gradient modified $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ thin films

Autori:

Bogdan Stefan VASILE^{1,2*}, Iulian BOERASU², Roxana Doina TRUSCA², Ovidiu Cristian OPREA², Adrian Vasile SURDU²

Afilierarea:

¹ Academy of Romanian Scientists, Ilfov Str. No. 3, 50044 Bucharest, Romania

² National Research Center for Micro and Nanomaterials, University Politehnica of Bucharest, 060042 Bucharest, Romania

A fost primit la publicare la Revista Română de Materiale (IF=0.563), în prezent este repartizat evaluatorilor și va fi publicat, după evaluare, în nr. 1/2022.