

INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: [539.21:537.311.322]:535.2(043.2)

HAJDEU-CHICAROȘ ELENA

PROPRIETĂȚI OPTICE ȘI DE TRANSPORT ALE SOLUȚIILOR SOLIDE

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

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2019

Teza a fost elaborată în *Laboratorul Materiale pentru Fotovoltaică și Fonică* al Institutului de Fizică Aplicată.

Conducător științific:

ARUȘANOV Ernest, acad., dr. hab. în științe fiz.-mat., prof. univ.

Referenți oficiali:

CULIUC Leonid, acad., dr. hab. în științe fiz.-mat., prof. univ., Institutul de Fizică Aplicată.

NEDEOGLO Dumitru, dr. hab. în științe fiz.-mat., prof. univ., Universitatea de Stat din Moldova.

Componenta consiliului științific specializat:

CLOCHIȘNER Sofia, președintele CȘS, dr. hab. în științe fiz.-mat., prof. cerc.

FILIPPOVA Irina, secretar CȘS, dr. în științe fiz.-mat.

TIGHINEANU Ion, acad., dr. hab. în științe fiz.-mat., prof. univ.

SÎRBU Nicolae, dr. hab. în științe fiz.-mat., prof. univ.

URSACHI Veaceslav, dr. hab. în științe fiz.-mat., conf. cerc.

TROFIM Viorel, dr. hab. în științe tehnice, prof. univ.

VATAVU Sergiu, dr. în științe fiz.-mat., conf. cerc.

Susținerea va avea loc la 08 mai 2019 ora 15:00,

în ședința Consiliului științific specializat D 134.01-35 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată,
str. Academiei 5, or. Chișinău MD-2028, Republica Moldova

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la biblioteca Științifică Centrală "A. Lupan" și pe pagina web a ANACEC (www.anacip.md).

Rezumatul a fost expediat la 03 aprilie 2019

Secretar științific al Consiliului științific specializat,

FILIPPOVA Irina, dr. în științe fiz.-mat.

Conducător științific,

ARUȘANOV Ernest, acad., dr. hab. în științe fiz.-mat., prof. univ.

Autor

HAIJDEU-CHICAROȘ Elena

Cuprins

Reperle conceptuale ale cercetării	4
Conținutul tezei	7
Concluzii generale și recomandări	22
Bibliografie	25
Lista publicațiilor la tema tezei	26
Adnotare	30
Summary	31
Аннотация	32

Reperle conceptuale ale cercetării

Actualitatea și importanța temei abordate

Criza energetică și cea ecologică au căpătat în ultimul deceniu proporții îngrijorătoare la nivel global. O soluție ar fi orientarea sectorului energetic către resursele renovabile, precum este energia solară. Transformarea energiei solare în energie electrică, altfel zis, efectul fotovoltaic (FV), este unul dintre cele mai atractive tipuri de conversie a energiei, întrucât pământul primește „gratuit”, sute de mii de kWh zilnic. În pofida absenței resurselor tradiționale proprii de energie și a necesității vitale de utilizare a surselor alternative, în Republica Moldova energia solară este foarte puțin valorificată, aceasta reprezentând numai 5 – 6 % din totalul de energie consumată [1]. La nivel global, panourile FV acoperă doar 1,3 % [2] din generarea electrică totală, dorindu-se atingerea unei valori de minimum 8 % până în anul 2030 [3]. În prezent, cea mai mare parte din piața celulelor solare este ocupată de dispozitivele pe bază de Si, aproximativ 93 % din producția totală în anul 2016 [2]. Însă costurile mari de producere și cerințele înalte față de calitatea acestora fac tehnologia FV foarte costisitoare pentru consumatorul final.

Pentru a crea concurență Si-lui cristalin și a majora posibilitățile de utilizare a celulelor solare prin micșorarea masei dispozitivului, precum și prin proiectarea celulelor flexibile, în ultimii 30 – 40 de ani a fost depus un efort major pentru obținerea celulelor solare de generația a treia pe bază de straturi subțiri de aproximativ 1 – 2 μm. Cele mai cunoscute materiale absorbante pentru asemenea celule solare sunt GaAs, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) și CdTe. La moment, acestea ocupă aproximativ 9 % din piața FV [3], fiind în continuă creștere. Deși celulele solare pe baza acestor materiale dețin recordul de eficiență, totuși utilizarea lor este limitată din cauza că elementele componente, cum sunt indiul (In), galiul (Ga) și telurul (Te), sunt disponibile în cantități limitate în scoarța terestră, ceea ce determină costuri mari de achiziție ale acestora. Pe lângă aceasta, utilizarea unor astfel de elemente ca cadmiul (Cd), care este un metal greu, cu potențial cancerogen, are efecte negative asupra mediului înconjurător.

În consecință, devine necesar de a investi în cercetarea unor materiale alternative pentru FV, care ar fi mai abundente în scoarța terestră, ar avea un preț mai scăzut și care nu ar fi toxice pentru mediul înconjurător. Pentru realizarea acestui scop, a fost propusă înlocuirea elementelor In și Ga cu cele de Zn și Sn, rezultând materialul cuaternar Cu₂ZnSnS₄. Acești compuși aparțin familiei semiconductorilor calcogenizi cuaternari I₂-II-IV-VI₄ și sunt intens studiați pentru potențialul de utilizare în dispozitivele FV cu preț redus și cu grad scăzut de toxicitate [4]. Având lățimea benzii interzise optime pentru FV (0,8 - 2,3 eV [5,6]) și un coeficient de absorbție înalt (~ 10⁴ cm⁻¹), materialele din clasa respectivă au devenit unele dintre cele mai studiate în ultimii zece ani, fapt

demonstrat de numărul în creștere al publicațiilor dedicate acestui compus și a echipelor de cercetători interesați în studiul acestora. Recent, un șir de investigații au demonstrat că cele mai promițătoare rezultate, de până la 12,6 % [7] eficiență de conversie, au fost obținute în cazul celulelor solare pe baza soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$, care aparțin acestei familii de compuși. În plus, înlocuirea chiar și a unei cantități mici (de până la 10 %) de Sn cu Ge în soluțiile solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, duce la o îmbunătățire semnificativă a eficienței celulelor solare pe baza acestora [8]. Însă problemele fundamentale ale materialului dat, una din care este cantitatea mare de defecte proprii adânci, nu permit sporirea în continuare a randamentului. La moment, eficiența maximă de conversie a celulelor solare pe bază de semiconductori cuaternari a fost atinsă, în mare parte, datorită optimizării tehnologiei de depunere a stratului absorbant, de îmbunătățirea contactelor și a arhitecturii structurii fotovoltaice, toate apropiate de limita posibilităților tehnologice. Astfel, majorarea de mai departe a eficienței acestor tipuri de celule solare ar fi posibilă prin explorarea și înțelegerea posibilităților materialului în sine și minimizarea efectelor dăunătoare ale acestuia. Cu toate acestea, cunoștințele fundamentale referitoare la compuşii $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ rămân a fi ambigue, incomplete și uneori contradictorii. În plus, nu există studii comparative care ar fi adunat și discutat mai multe dintre combinațiile compoziționale pe care le pot avea soluțiile solide ale acestora și cum influențează înlocuirea parțială a unui element cu un altul asupra proprietăților de transport și optice ale materialelor respective. Astfel, luând în considerare complexitatea calcogenidelor cuaternare, obiectivul principal al lucrării date constă în studiul fundamental al proprietăților de transport electronic și optice ale compuşilor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și ale unor seturi compoziționale ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, unde $x = 0,0 - 1,0$. Vor fi obținute experimental, în premieră, dependențele de temperatură ale conductibilității și magnetorezistenței (MR) compuşilor menționați, din care vor fi determinate principalele mecanisme de conductibilitate, va fi stabilită poziția principalelor nivele impuritate, precum și dependența parametrilor macroscopici și microscopici de compoziția probelor. Proprietățile optice vor fi cercetate cu ajutorul elipsometriei spectroscopice, iar datele experimentale vor fi analizate, în premieră, în cadrul modelului care descrie mai realist fenomenul optic la interfața dintre mediile sistemului format din aer, suprafața și volumul probei (numit în continuare model cu trei faze). În consecință, vor fi determinați coeficienții de reflexie, absorbție, extincție și indicele de refracție, precum și vor fi descrise principalele tranziții optice.

Aceste rezultate vor completa informațiile deja existente în literatura de specialitate, vor permite o caracterizare mai amplă a semiconductoarelor cuaternari și vor deschide noi posibilități de ajustare a parametrilor acestora la necesitățile industriale, făcându-l competitiv între materialele promițătoare pentru optoelectronică.

Scopul și obiectivele lucrării:

Scopul principal al acestei teze constă în studiul proprietăților fundamentale de transport și optice ale compușilor cuaternari și ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$, în vederea stabilirii dependenței parametrilor caracteristici de compoziția chimică și structura acestora, cu perspectiva utilizării materialului dat în aplicații optoelectronice ecologice și eficiente.

Pentru realizarea acestuia, au fost stabilite următoarele obiective:

1. Măsurarea și analiza dependențelor de temperatură ale rezistivității și MR compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și ale soluțiilor solide cu mix de cationi $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$.
2. Determinarea principalelor mecanisme de transport electronic și a parametrilor macroscopici și microscopici caracteristici compușilor cuaternari și soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$.
3. Stabilirea dependenței parametrilor electronici de ratele compoziționale ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$.
4. Măsurarea spectrelor elipsometrice și analiza acestora în cadrul modelului cu trei faze pentru policristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Determinarea coeficienților de reflexie, absorbție, extincție și a indicelui de refracție, precum și descrierea principalelor tranziții optice în acești compuși.

Obiecte de studiu:

Proprietățile de transport și magnetotransport au fost cercetate pentru monocristale ale compușilor cuaternari de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ crescute prin metoda transportului chimic de vapori, întrucât până acum acestea nu au mai fost studiate, prezentând interes din punct de vedere fundamental;

Proprietățile optice au fost analizate pentru policristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ obținute prin metoda Bridgman, deoarece anume aceste compoziții s-au dovedit a fi cele mai promițătoare pentru utilizarea în dispozitive optoelectronice pe bază de semiconductori cuaternari.

Ipoteza de cercetare

Proprietățile de transport și optice ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ și ale soluțiilor solide ale acestora au o natură complicată și sunt direct dependente de compoziție, caracteristici structurale și alte particularități microscopice.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru realizarea cu succes a scopului principal al tezei și verificarea ipotezei, în cadrul acesteia, au fost utilizate metode și echipamente moderne, recunoscute pe larg de către comunitatea științifică. Lucrarea reprezintă un studiu fundamental al proprietăților optice și de transport ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$.

La prima etapă, metodologia de cercetare constă în măsurarea dependențelor de temperatură ale rezistivității și MR, prin metoda curentului direct (*direct current (dc)*), în configurația cu 6 contacte, în intervalul de temperatură 2 - 320 K și în câmp magnetic pulsat de până la 20 T, de la eșantioane monocristaline ale semiconductorilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ și a dependențelor spectrale ale funcției dielectrice, cu ajutorul elipsometriei spectroscopice de la eșantioane policristaline ale semiconductorilor cuaternari de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

Probele utilizate în cercetarea experimentală au fost selectate, preventiv, în urma studiului compoziției, structurii și calității acestora cu ajutorul spectroscopiei dispersiei razelor X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)*) și de împrăștiere Raman.

La următoarea etapă, cercetarea are la bază analiza comparativă, calitativă și cantitativă, în cadrul modelelor teoretice, a datelor experimentale și sinteza rezultatelor obținute. Astfel, datele referitoare la proprietățile de transport vor fi analizate cu ajutorul modelului Anderson al densității de stări (*Density of the States (DOS)*) în banda acceptoare (BA) și al modelului de conductibilitate prin salt, iar datele experimentale elipsometrice vor fi analizate cu ajutorul modelului cu trei faze și al modelului Adachi. De asemenea, în procesul de analiză a datelor se va utiliza algoritmul de minimizare a deviației standarte (*Standart Deviation (SD)*) și de tratare termică simulată (*Simulated Annealing (SA)*).

Conținutul tezei

În ***Introducere*** este argumentată actualitatea și necesitatea temei și sunt formulate scopul, obiectivele lucrării și ipoteza de cercetare. De asemenea, este descrisă metodologia de cercetare, obiectele de studiu și sunt justificate metodele de cercetare alese, precum și este prezentat sumarul tezei.

Primul capitol al tezei este consacrat analizei situației în domeniu și conține date din literatură despre studiile realizate și informația obținută anterior, referitoare la compușii cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ și soluțiile solide ale acestora. În paragrafe consecutive, sunt citate rezultatele

studiilor atât teoretice, cât și experimentale, despre structura, compoziția, tipul defectelor structurale, proprietățile vibraționale, optice și de transport ale acestor compuși. De asemenea, sunt accentuate aspectele rămase încă nerezolvate referitoare la proprietățile fundamentale ale materialelor respective și sunt prezentate perspectivele de utilizare ale acestora în practică.

Pe baza analizei literaturii de specialitate citate în primul capitol, au fost formulate scopul și principalele obiective ale tezei, precum și au fost alese metodele de cercetare utilizate pentru atingerea acestora.

Al doilea capitol conține descrierea procesului tehnologic de obținere a monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și studiul detaliat al proprietăților fundamentale de transport ale acestor semiconductori cuaternari, realizat în premieră în această teză.

În acest scop au fost alese câte trei probe monocristaline ale fiecărui compus, obținute prin metoda transportului chimic de vapori, a căror compoziție apropiată de stoichiometrie a fost determinată cu ajutorul EDX. Analiza spectrelor de împrăștiere Raman a arătat o structură de tip kesterit pentru probele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și structura de tip wurtzstanit pentru cele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$. Metoda termoelectrică a arătat o conductibilitate de tip p în toate eșantioanele. Pentru măsurătorile electrice, pe fiecare monocristal au fost depuse câte 6 contacte de In (Fig. 1), după care acestea au fost, pe rând, introduse în instalația experimentală.

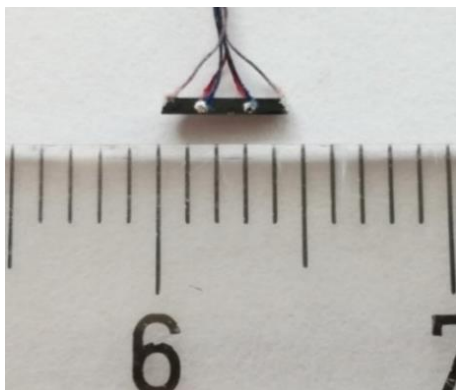


Fig. 1. Monocristal de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ cu 6 contacte de In.

Măsurătorile dependențelor de temperatură ale rezistivității $\rho(T)$ și ale MR au fost realizate în intervalul de temperaturi de la 2 la 320 K, în câmp magnetic pulsant de până la 20 T.

Din datele experimentale astfel obținute (Fig. 2), se observă că conductibilitatea în compoziții cercetate are un caracter activațional.

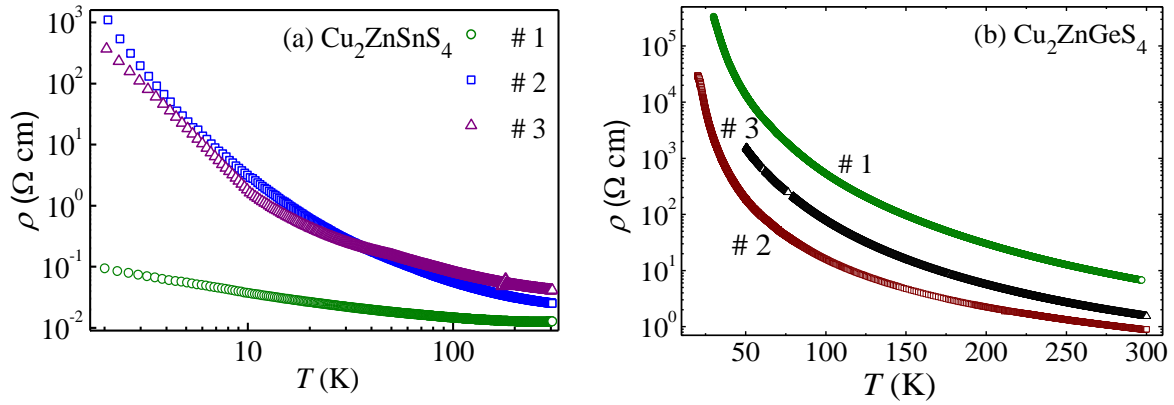


Fig. 2. Dependențele experimentale de temperatură ale rezistivității monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (a) și $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (b).

Analiza ulterioară a acestora a fost realizată cu luarea în considerare a modelului Anderson al DOS în BA (Fig. 3).

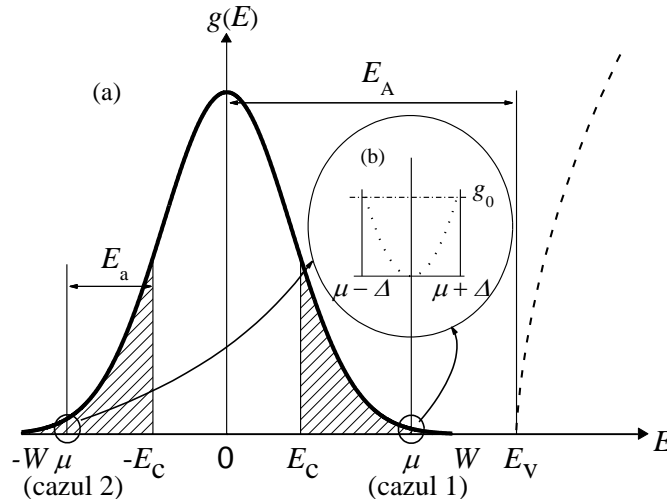


Fig. 3. Densitatea de stări $g(E)$ în BA, cu lățimea $2W$ (linia îngroșată), unde $-E_c$ și E_c sunt pragurile de mobilitate, μ – nivelul Fermi în cazul compensării slabe (cazul 1) și în cazul compensării puternice (cazul 2), E_A – distanța energetică dintre centrul BA și marginea de sus a BV, E_v (linia întreruptă) (a). Zonele hașurate reprezintă regiunile cu stări localizate. Inserția (b), ilustrează decalajul coulombian cu semilățimea Δ poziționat simetric față de nivelul Fermi μ .

În compușii cuaternari de tip kesterit pe bază de Cu, cu compoziție chimică, stoichiometrie și stare macroscopică diferită, s-a observat conductibilitatea prin salt a purtătorilor în interiorul benzii impuritate acceptoare, în special cea prin salt cu lungimea variabilă a saltului de tip Mott

(Mott variable-range hopping conduction (VRH-Mott)) [9]. Aceasta se realizează la temperaturi mai joase, când densitatea de stări la nivelul Fermi, μ , este diferită de zero.

Analiza dependențelor $\rho(T)$ pentru compuşii cercetați în capitolul 2, a fost inițiată prin găsirea regiunilor de temperatură în care se realizează mecanismul de conductibilitate prin salt. Astfel, la temperaturi joase, în intervale destul de largi, $\Delta T_{v4} \approx 24 - 163$ K pentru $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\Delta T_{v4} \approx 90 - 210$ K pentru $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, s-a găsit că conductibilitatea are loc prin mecanismul de tip VRH-Mott (Fig. 4).

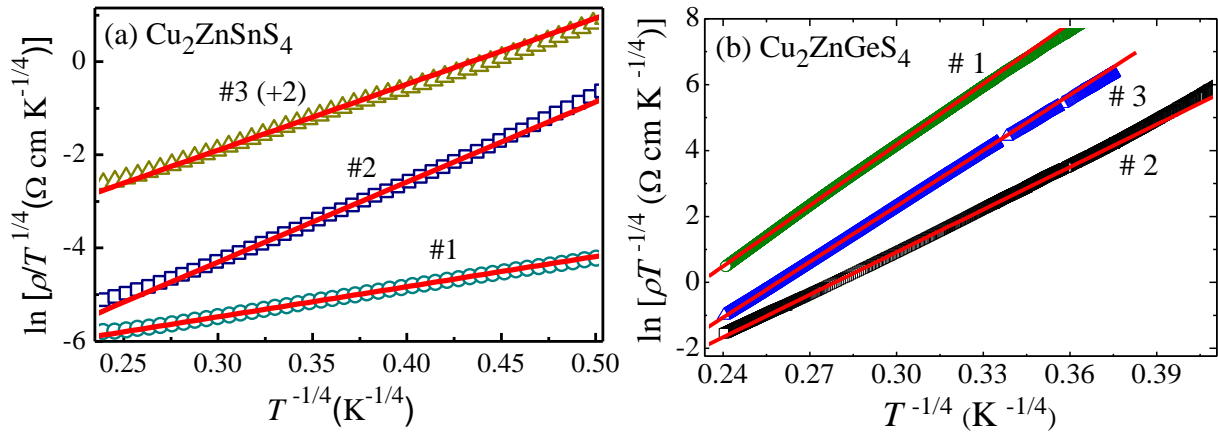
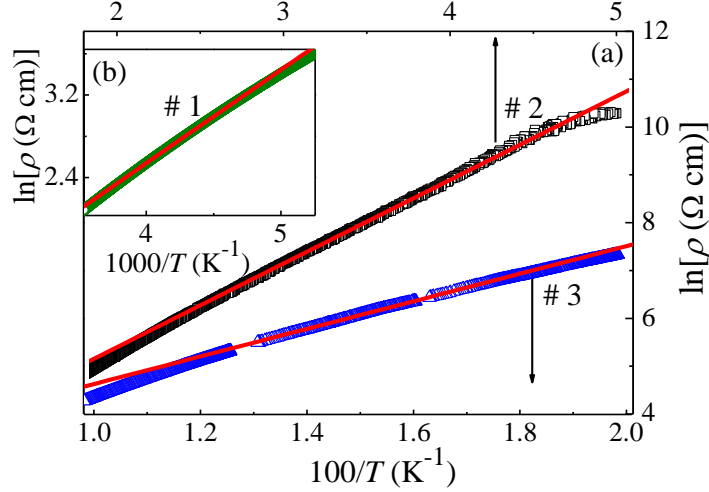


Fig. 4. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (a) și $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (b) în coordonatele caracteristice regimului de conductibilitate VRH-Mott.

Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.

În monocristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, în condițiile unui grad puternic de compensare, a fost observată și activarea purtătorilor peste pragul de mobilitate, $-E_c$, în regiunea cu stări delocalizate ale benzii acceptoare (numită în continuare conductibilitatea LT). În Fig. 5 sunt arătate dependențele de temperatură ale rezistivității în coordonatele $\ln(\rho) = f(100/T)$, care prin evidențierea regiunilor liniare în diferite intervale de temperatură, demonstrează realizarea acestui mecanism de conductibilitate în cele trei probe ale compusului respectiv. Dacă pentru două probe de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ acest mecanism a fost observat la temperaturi mai joase decât cele caracteristice conductivității VRH-Mott ($\Delta T_a \approx 20 - 75$ K), cu energia de activare $E_a \approx 15$ și 26 meV (Fig. 5 (a)), atunci pentru o altă probă, acest tip de activare a acceptorilor a fost observat la temperaturi mai mari decât cele ΔT_{v4} și anume între $\Delta T_a \approx 215 - 255$ K, cu $E_a = 78$ meV (Fig. 5 (b)).



**Fig. 5. Dependințele $\ln(\rho) = f(100/T)$ ale monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$.
Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.**

Datorită faptului că pentru probele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ intervalul termic disponibil în care au fost realizate măsurătorile era extins până la temperaturi de ~ 2 K, a fost posibilă și observarea mecanismului de transport prin salturi de tip Schlovskii – Effros (*Schlovskii – Effros variable-range hopping conduction* (VRH-SE)), într-un interval relativ mic de temperaturi $\Delta T_{v2} \approx 2 - 4$ K. Aceasta a dat posibilitatea de a determina lățimea decalajului coulombian $\Delta \approx 0,24; 1,39$ și $0,83$ meV, pentru cele trei probe, respectiv. Mecanismul de conductibilitate menționat, se observă atunci când densitatea de stări conține un decalaj de potențial parabolic, cu lățimea 2Δ , care se formează în rezultatul interacțiunii coulombiene între stările localizate, aflate în regiunile cu energiile $(\mu - \Delta)$ și $(\mu + \Delta)$ (Fig. 3 (b)) [10].

În general, toate mecanismele de conductibilitate menționate pot fi descrise de expresia universală

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp\left[\left(\frac{T_{0p}}{T}\right)^{1/p}\right], \quad (1)$$

unde $p = 1$ pentru conductibilitatea LT, $p = 4$ pentru conductibilitatea VRH-Mott și $p = 2$ pentru cea VRH-SE. Prefactorul $\rho_0(T) \propto T^{-1/4}$ și $\rho_0(T) \propto T^{-1/2}$ pentru VRH-Mott și VRH-SE, respectiv, iar $\rho_0 = \text{const}$ pentru celălalt mecanism de conductibilitate. Factorul exponențial din Ec. (1) este determinat de temperatura caracteristică $T_{0p} = \beta/[k_B g(\mu) a^3]$, unde $\beta = 21$ pentru VRH-Mott și $\beta = 2,8$ pentru VRH-SE, k_B este constanta Boltzmann, $g(\mu)$ este DOS la nivelul Fermi și a este raza de localizare a purtătorilor de sarcină [9,10]. Pentru conductibilitatea LT, parametrul T_{0p} se înlocuiește cu energia de activare $E_a = k_B T$ care este determinată de diferența $E_a = |E_c - \mu|$.

Din analiza dependenței de câmp magnetic a rezistivității la diferite temperaturi, a fost observată contribuția pozitivă a MR (pMR) în toate probele cercetate. Totodată, în probele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ a fost depistată și contribuția negativă a MR (nMR) (considerabilă față de contribuția pozitivă), care, însă, nu s-a observat în compusul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (Fig. 6).

Componenta pozitivă a MR se datorează compresiei funcției de undă a purtătorilor de sarcină la aplicarea câmpului magnetic, pe când cea negativă apare din cauza efectelor de interferență cuantică distructivă a căilor de împrăștiere în procesul de salt al purtătorilor în regimul de conductibilitate VRH-Mott.

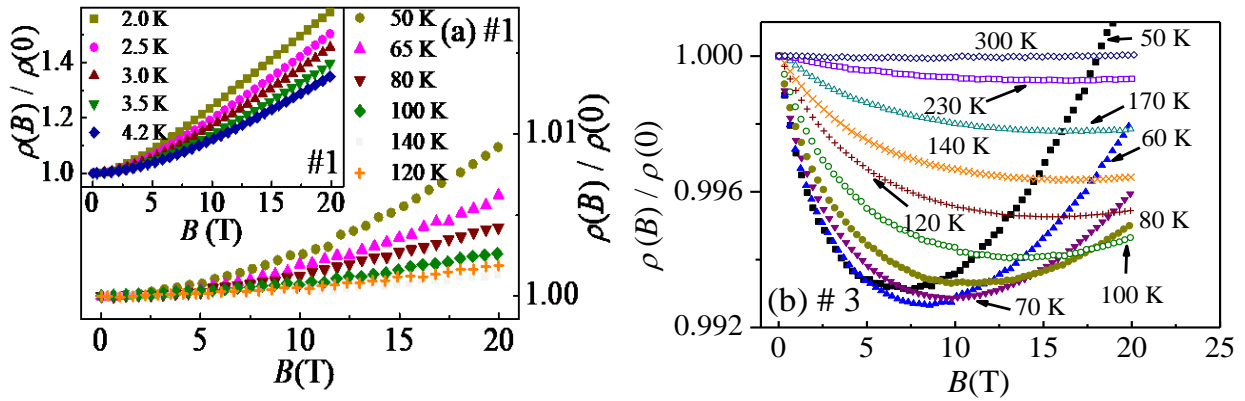


Fig. 6. Dependințele $\rho(B)/\rho(0)$ de intensitatea câmpului magnetic ale unei probe de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (a) în intervalul de temperaturi înalte ($T = 50 - 140$ K) și în cel de temperaturi joase ($T = 2 - 4,2$ K, figura inserată) și ale unei probe de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (b).

Analiza comună a dependențelor experimentale de temperatură ale rezistivității și MR, a permis determinarea mai multor parametri caracteristici. Astfel, s-a stabilit că lățimea BA în compusul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ are valori mai mici ($\approx 12 - 25$ meV), în comparație cu $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ($\approx 97 - 146$ meV). Valorile considerabil majorate ale lățimii BA în probele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, față de cele determinate pentru compusul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, sugerează o creștere a gradului de dezordine în acestea, însă acest fapt nu influențează semnificativ asupra parametrilor microscopici ai probelor. Valorile concentrației acceptorilor sunt de ordinul $N_A \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ în toate probele cercetate. În plus, poziția energetică a mijlocului BA, E_A are valori apropiate de $120 - 140$ meV, obținute anterior teoretic și experimental pentru compuși similari. Aceste asemănări, ne-au permis să presupunem că BA în toți compușii cercetați are aceeași origine, adică este formată din defecte similare și anume din cele de delocațiune Cu_{Zn} . Pe lângă acestea, a fost determinată poziția energetică a nivelului Fermi ($\mu \approx 12 - 22$ meV pentru $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\mu \approx 88 - 127$ meV pentru $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$), a densității de stări în BA ($g(\mu) \sim 10^{16} - 10^{18} \text{ meV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$), a razei de localizare a

acceptorilor ($a_M \approx 22 - 45 \text{ \AA}$, $a_{SE} \approx 68 - 182 \text{ \AA}$ pentru $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ în regimul de conductibilitate VRH-Mott și VRH-SE respectiv, $a \approx 10 - 12 \text{ \AA}$ pentru $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$) și a concentrației critice de tranziție metal-izolator (TMI) ($N_c \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Conform raporturilor concentrației relative a acceptorilor N_A/N_c și a razei relative de localizare a acestora, a/a_0 , probele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se află mai aproape de TMI decât cele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$.

Efectul Hall observat în domeniul de conductibilitate VRH, în cazul compusului $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, are o natură diferită decât în cazul conductibilității în bandă printre stările delocalizate, legată de forța Lorentz. Prin urmare, semnul rezistivității Hall, ρ_H și a coeficientului Hall, R_H , nu este obligatoriu același ca în cazul clasic și anume, acesta poate fi opus semnului puterii termoelectrice, fapt observat și din datele experimentale obținute în această teză.

Valoarea temperaturii caracteristice Hall, $T_{0H} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^7 \text{ K}$, este apropiată de cea a conductibilității VRH-Mott, $T_{04} \approx 1,43 \times 10^7 \text{ K}$, care rezultă din dependența $\rho(T)$ (Fig. 2). Acest fapt, sugerează o concordanță rezonabilă cu modelul percolării a efectului Hall în domeniul de conductibilitate VRH-Mott [11]. Totuși, careva deviații de la modelul din Ref. [11], incluzând o posibilă contribuție exponențială a mobilității Hall, nu poate fi exclusă din cauza erorii relativ mari cu care a fost determinată valoarea T_{0H} , cauzată de dispersia punctelor experimentale. Astfel, aceste rezultate pot fi considerate doar o tentativă primitivă de cercetare a efectului Hall în monocristalele $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, întrucât, cel puțin în intervalul de până la 20 T, acesta nu poate fi considerat relevant din cauza mobilității reduse a purtătorilor de sarcină caracteristică compuşilor cuaternari din clasa $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ ($X = \text{S}, \text{Se}$), care determină obținerea unor date experimentale inhibitate de un grad mare de zgomot. Din aceeași cauză, nu a fost posibilă determinarea concentrației purtătorilor din datele respective. În consecință, pe viitor, este necesară efectuarea unor măsurători mai amănunțite ale efectului Hall, în câmpuri magnetice mai mari de 20 T, pentru materialele respective.

Din cele expuse în capitolul 2, este evident faptul că mecanismele de transport ale sarcinilor în compuşii de tipul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ au o natură complicată, însă luarea în considerare a datelor obținute în acest studiu, permite ajustarea parametrilor acestor materiale, astfel încât să poată fi utilizate în dispozitive eficiente și calitative.

Rezultatele obținute în capitolul 2 sunt publicate în Ref. [2^a,3^a,5^a,9^a,10^a-12^a,15^a,16^a,21^a,22^a]*.

* Cu "a" sunt indicate referințele la publicațiile autorului (vezi "Lista publicațiilor la tema tezei" (pag. 26))

Al treilea capitol se referă la cercetarea în premieră a proprietăților de transport ale soluțiilor solide cu mix de cationi $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$.

În cadrul acestuia este descris procesul tehnologic de creștere ale monocristalelor soluțiilor solide menționate, prin metoda Bridgman la prima etapă și prin metoda transportului chimic de vapori la o a doua etapă.

În continuare sunt obținute și analizate detaliat dependențele de temperatură ale rezistivității (Fig. 7) și MR probelor soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, respectiv, în intervalul de temperatură de la 4 la 310 K, în câmp magnetic pulsant de până la 20 T.

Compoziția și structura probelor a fost analizată prin metode similare celor utilizate în cazul monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, cercetate în capitolul 2.

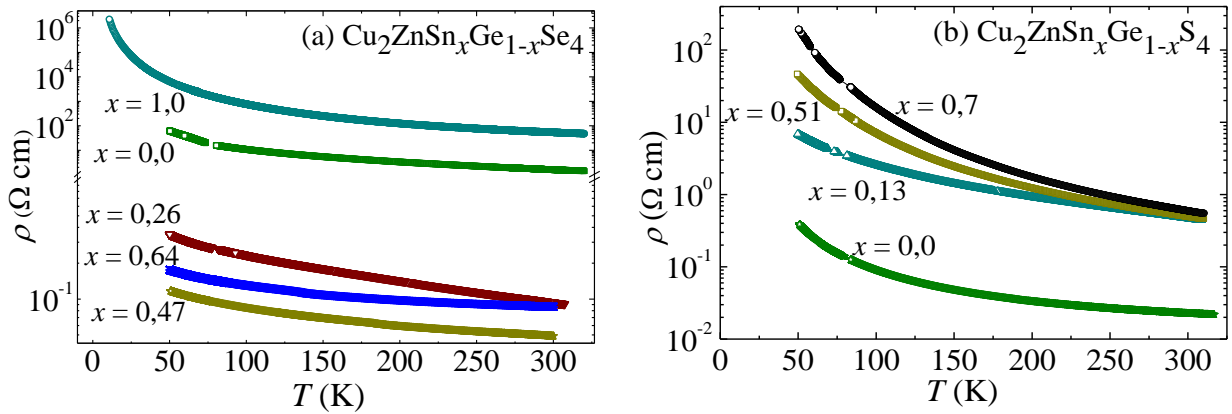


Fig. 7. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ (a) și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ (b) cu $x = 0,0 - 1,0$.

În urma analizei dependențelor de temperatură ale rezistivității și MR ale compușilor soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, s-a stabilit, că la temperaturi relativ mari ($\Delta T_n \approx 170 - 310$ K), în aceștia se realizează mecanismul de transport prin salturi pe stările acceptoare apropiate (NNH), cu valoarea energiei de activare $E_n \approx 30 - 86$ meV (Fig. 8). Acest mecanism este descris de Ec. (1), în care $p=1$, $\rho_0(T) \propto T^{-1}$, iar parametrul T_{0p} este înlocuit de energia de activare $E_n = k_B T$.

Cu scăderea temperaturii, în compușii soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, în care x variază de la 0,0 la 1,0, în diferite intervale de temperatură destul de largi, care la general se încadrează în limitele $\Delta T_{v4} \approx 80 - 180$ K și $\Delta T_{v4} \approx 40 - 260$, respectiv, conductibilitatea are loc prin mecanismul VRH-Mott (suprapunerea aparentă a intervalelor ΔT_{v4} cu cel ΔT_n menționat este nesemnificativă (în limitele erorilor) sau lipsește dacă se analizează separat pentru fiecare probă din complexul de soluții solide). În monocristalele $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$, la fel ca

și în cele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ cercetate în capitolul anterior, în condițiile unui grad puternic de compensare, a fost înregistrată activarea purtătorilor peste pragul de mobilitate $-E_c$ în regiunea cu stări delocalizate (conductibilitatea LT), însă doar la temperaturi mai joase ($\Delta T_a \approx 50 - 75 \text{ K}$) decât cele caracteristice conductibilității VRH-Mott, cu energia de activare $E_a \approx 7 - 21 \text{ meV}$.

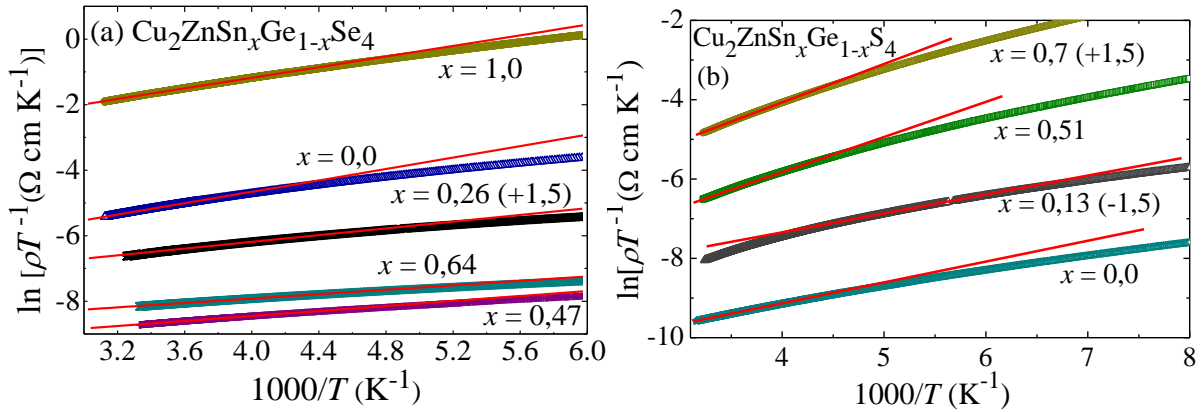


Fig. 8. Dependințele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ (a) și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ (b) cu $x = 0,0 - 1,0$ în coordonatele caracteristice conductibilității prin salt NNH (unele date au fost deplasate pe axa ordonatelor cu valorile indicate în paranteze). Liniile reprezintă ajustarea liniară.

Pentru confirmarea realizării celor trei mecanisme de conductibilitate menționate și a corectitudinii analizei dependențelor experimentale $\rho(T)$, au fost calculate valorile $s = 1/p$ cu ajutorul metodei "deviației procentuale" (PD), unde PD reprezintă diferența relativă între valorile experimentale și cele calculate ale rezistivității [12]. Acest fapt a fost realizat prin minimizarea PD în interiorul intervalelor ΔT_{v4} , ΔT_n și ΔT_a pentru diferite valori s . În rezultat a fost găsită o corespondență completă între valorile s și cele $1/p$ pentru toate probele analizate. Un exemplu al acestei proceduri este ilustrat în Fig. 9, pentru proba de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ cu $x = 0,51$.

Din analiza MR la diferite temperaturi a fost observată contribuția atât pMR, cât și cea nMR în probele studiate. Cercetarea mai profundă și analiza rezultatelor obținute au dat posibilitatea de a stabili că nMR, datorată efectelor de interferență cuantică în regimul de conductibilitate VRH, este foarte sensibilă la variațiile gradului de dezordine structurală, indicat de valorile W și nu depinde de concentrația cationilor de Ge.

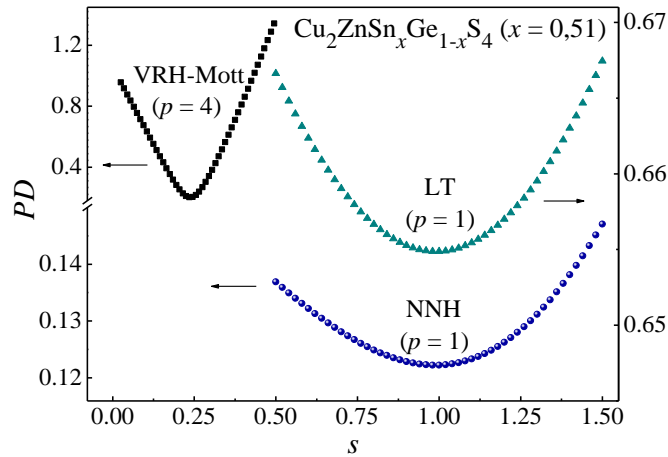


Fig. 9. Dependența $PD = f(s)$ pentru cele trei mecanisme de conductibilitate care au fost determinate în proba de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ cu $x = 0,51$.

Analiza comună a dependențelor experimentale de temperatură ale rezistivității și MR, a permis determinarea unui șir de parametri caracteristici. Astfel, s-a stabilit că semilățimea BA, W , variază cu x în intervalul $\approx 30 - 95$ meV, atingând un minimum la $x_0 \approx 0,13$ în cazul probelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și la $x_0 \approx 0,64$ în cazul celor de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ (Fig. 10, 11). Valorile concentrației acceptorilor sunt de ordinul $N_A \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ în toate probele cercetate, cunoscând un maximum la $x_0 \approx 0,13$ în cazul probelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și la $x_0 \approx 0,64$ în cazul celor de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$. De asemenea, poziția energetică a mijlocului BA, E_A are valori apropiate de $120 - 140$ meV, obținute anterior, teoretic și experimental, pentru compuși înrudiți. Aceste asemănări, ne-au permis să presupunem că BA în toți compușii cercetați are aceeași origine, adică este formată din defecte similare și anume din cele de delocațiune Cu_{Zn} . Pe lângă acestea, a fost determinată poziția energetică a nivelului Fermi $\mu \approx 31 - 85$ meV pentru $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$; a densității de stări în BA, $g(\mu) \sim 10^{16} - 10^{18} \text{ meV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$; a razei de localizare a acceptorilor $a \approx 62 - 76 \text{ \AA}$ pentru $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $a \approx 47 - 65 \text{ \AA}$ pentru $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$; a concentrației critice de TMI, $N_c \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Conform raporturilor concentrației relative a acceptorilor N_A/N_c și a razei relative de localizare a acestora a/a_0 în soluțiile solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, apropierea de TMI are loc în proximitatea valorilor x_0 menționate (apropiere reflectată de maximumul $N_A/N_c(x)$ și $a/a_0(x)$ în Fig. 10 și 11)

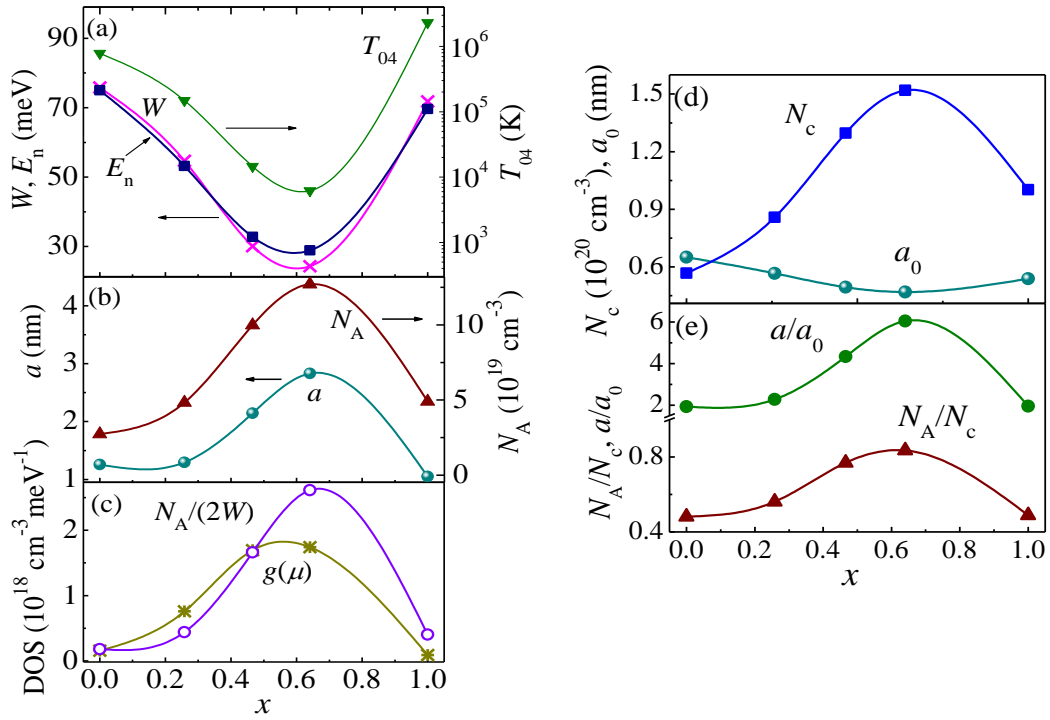


Fig. 10. Dependentele parametrilor E_n , T_{04} , W , a , N_A , $g(\mu)$, $N_A/(2W)$ (a, b, c) și N_c , a_0 , a/a_0 și N_A/N_c (d, e) de x pentru monocristalele soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$.

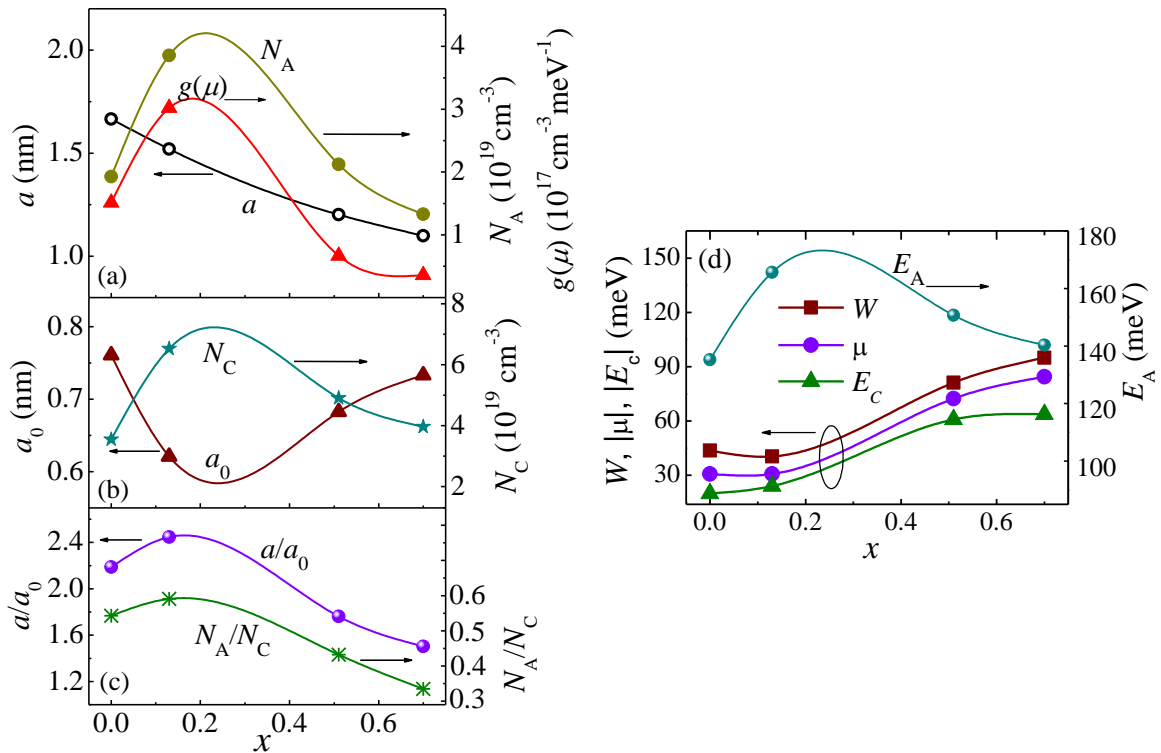


Fig. 11. Dependentele parametrilor a , $g(\mu)$, N_A , a_0 , N_c , a/a_0 , N_A/N_c , E_A , W , μ și E_c de x pentru monocristalele soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$. Liniile reprezintă interpolarea punctelor experimentale.

Similar parametrilor W și N_A , toți parametrii, atât macroscopici cât și microscopici, determinați în cazul soluțiilor solide au un comportament nemonoton cu schimbarea concentrației Sn și Ge (Fig. 10, 11), fapt care ar putea fi important pentru găsirea unei compoziții optime a acestor materiale.

Într-adevăr, maximumul unor așa parametri ca N_A și $g(\mu)$, precum și apropierea probelor de TMI (adică maximumul N_A/N_c și a/a_0) sunt favorabile pentru optimizarea (maximizarea) conductibilității materialului.

Rezultatele obținute în capitolul 3 sunt publicate în Ref. [1^a,2^a,7^a,12^a,13^a,15^a,17^a,19^a].

Capitolul patru este dedicat studiului spectrelor de elipsometrie ale unui set de policristale de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, precum și ale soluțiilor solide cu mix de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ cu $x = 0,27 - 0,88$, realizat în premieră cu ajutorul modelului cu trei faze. Acesta descrie mai realist fenomenul optic la interfața dintre mediile sistemului format din aer, suprafața și volumul probei.

Întrucât acuratețea măsurărilor optice este direct proporțională cu starea și calitatea suprafeței probelor, eșantioanele policristaline de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, după ce au fost tăiate din lingoul obținut prin metoda Bridgman sub formă de discuri, au fost lustruite prin rotații mecanice, inițial cu ajutorul hârtiei abrazive în trei etape, ca ulterior, pentru o lustruire mai fină, la ultima etapă, să se folosească suspensie coloidală amorfă de dioxid de siliciu de $0,06 \mu\text{m}$ (MasterMet). Curățirea probelor s-a efectuat în baie ultrasonică cu utilizarea acetonei, apoi a alcoolului etilic și au fost uscate cu jet de aer. Pentru aprecierea preventivă a calității probelor, au fost efectuate măsurători ale compoziției probelor cu ajutorul EDX iar analiza spectrelor Raman a demonstrat absența oricăror faze secundare. În același timp a fost confirmată prezența fazei cuaternare pe aria cercetată de pe suprafața fiecărei probe.

Pentru a asigura interpretarea corectă a rezultatelor experimentale, a fost, preventiv, efectuată sinteza principiilor fizice ale elipsometriei spectroscopice prin descrierea principalelor modele teoretice, legități și ecuații caracteristice acestei metode de studiu.

În continuare, au fost măsurate și analizate dependențele spectrale ale unghiurilor de polarizare Ψ și Δ ale sistemului reflectant ale compușilor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Modelarea datelor experimentale a fost efectuată cu ajutorul modelului cu trei faze, a modelului Adachi și algoritmului SA. În Fig. 12 și 13, se observă o corespundere bună între dependențele spectrale experimentale și cele calculate ale parametrilor Ψ și Δ pentru probele compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, respectiv.

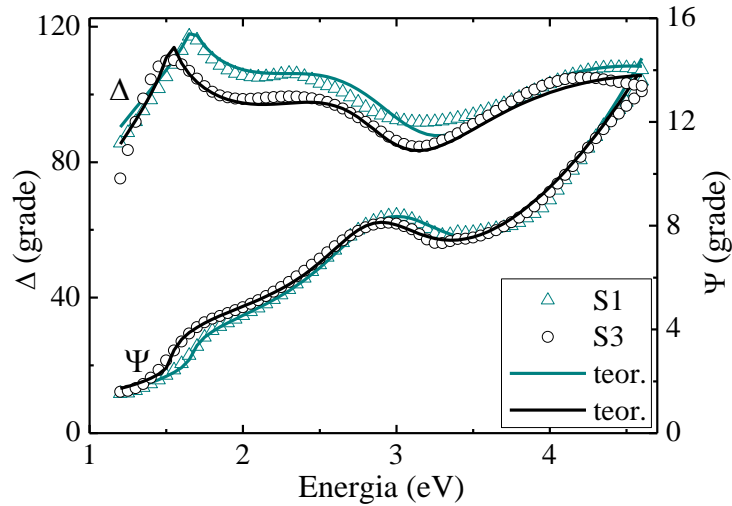


Fig. 12. Spectrele Ψ și Δ experimentale (puncte) și cele calculate numeric (liniile solide), utilizând modelul cu trei faze (aer, suprafață, material) pentru policristalele S1 și S3 de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

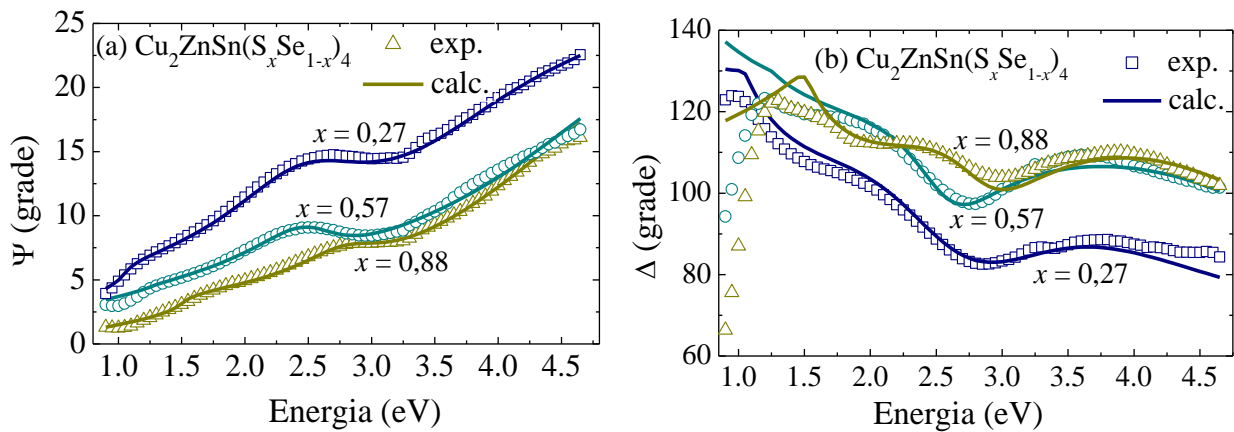


Fig. 13. Spectrele Ψ (a) și Δ (b) experimentale (puncte) și calculate (liniile continue) pentru policristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ cu $x = 0,27; 0,57; 0,88$.

În rezultat, au fost obținute dependențele spectrale ale părților reale și imaginare ale funcției dielectrice $\epsilon(E)$ și descrise principalele tranziții între benzi E_0 , E_{1A} și E_{1B} . Din analiza acestora, în cazul compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ s-a obținut că pentru tranziția E_0 , care poate fi atribuită tranziției între maximumul BV și minimumul benzii de conducție (BC) în punctul $\Gamma(0,0,0)$ al zonei Brillouin, avem valori între 1,53 și 1,67 eV. Acestea vin în acord cu valorile energiei benzii interzise de 1,51 – 1,59 eV determinate din măsurătorile elipsometrice pentru straturile subțiri de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [13]. Este notabil faptul, că descreșterea valorii E_0 corelează cu micșorarea ratei $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$.

Energia punctului critic E_{1A} are valori cuprinse între 2,86 - 2,97 eV și poate fi atribuită tranziției din maximumul BV în BC secundară în punctul $\Gamma(0,0,0)$, sau tranzițiilor în punctul

$P(1/2,1/2,1/2)$ al zonei Brillouin. Pentru comparație, din studiul termorelectanței la 25 K a rezultat o tranziție dominantă la 3,3 eV [14]. Este interesant faptul că energia tranziției în punctul critic E_{1A} este cu aproximativ 1,3 eV mai mare decât cea E_0 .

Tranzițiile la energii mari, în punctul critic E_{1B} au fost găsite în intervalul 4,8 – 5,0 eV și conțin numeroase contribuții ale diferitor tipuri de tranziții care au loc într-o regiune largă a zonei Brillouin, astfel încât amplitudinea acestora este majorată din cauza multiplexelor tranziții care se realizează în locații spectrale apropiate. Totuși, tranziția E_{1B} poate fi atribuită tranziției în punctul $T(0,0,1)$ a zonei Brillouin, întrucât din spectrele de termorelectanță la 25 K, energia acesteia s-a obținut de 4,8 eV [14]. Cu toate acestea, intervalul spectral experimental disponibil aici limitează acuratețea determinării parametrilor tranziției E_{1B} , fiind necesare puncte experimentale la energii mai mari pentru o mai bună analiză a caracteristicilor.

Pentru soluțiile solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, tranzițiile cu energiile E_0 , E_{1A} și E_{1B} au aceeași origine ca și în cazul probelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. În particular, energia tranziției E_0 crește de la 1,05 la 1,5 eV cu majorarea conținutului de S (Fig. 14), ceea ce vine în acord cu creșterea valorilor lățimii benzii interzise de la 1,16 la 1,55 eV [15], observate din spectrele de elipsometrie ale straturilor subțiri de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ și de la 1,09 la 1,48 eV – din spectrele de absorbție ale policristalelor aceluiași material, obținute la temperatura camerei [16].

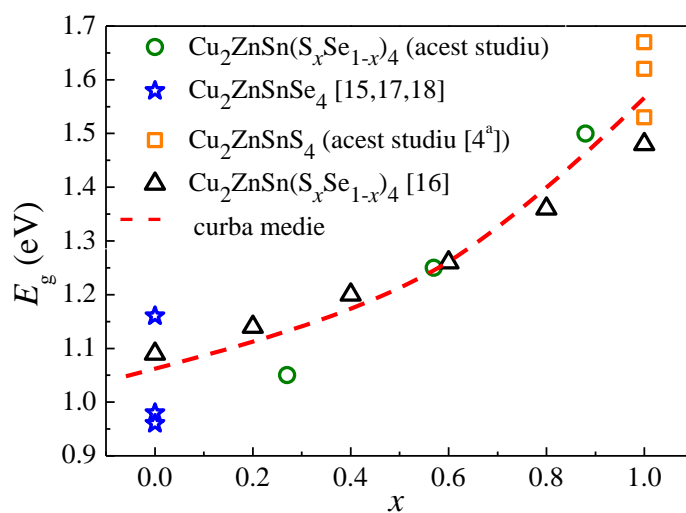


Fig. 14. Dependența E_g de compoziția soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, x . Aceasta a fost completată cu datele obținute pentru compușii de capăt $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [4^a] și $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (date preluate din Ref. [15,17,18]). Pentru comparație a fost trasată dependența $E_g(x)$ obținută pentru o serie de soluții solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ din spectrele de absorbție [16].

Din punct de vedere aplicativ, al elaborării și optimizării celulelor solare pe bază de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, din spectrele elipsometrice au putut fi determinate funcțiile spectrale ale coeficientului de extincție, k , de absorbție, α , de reflexie, R și ale indicelui de refracție, n , în intervalul de energii 0,73 – 4,7 eV.

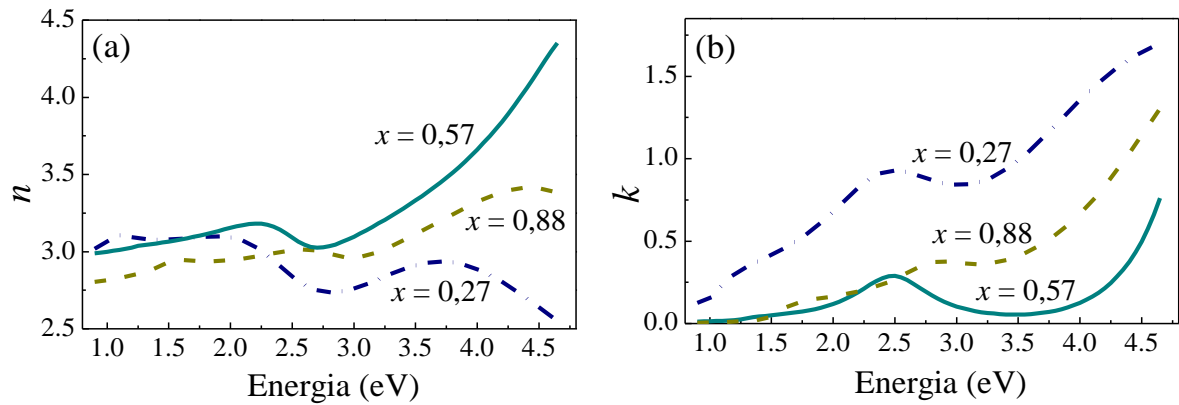


Fig. 15. Dependentele spectrale ale (a) indicelui de refracție, n și ale (b) coeficientului de extincție, k , pentru trei probe de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

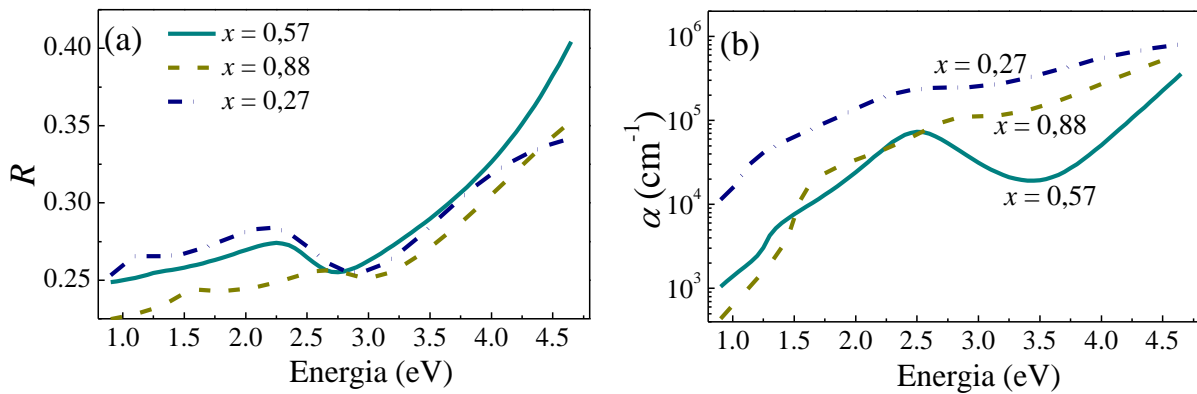


Fig. 16. Dependentele spectrale ale (a) coeficientului de reflexie, R și ale (b) celui de absorbție, α , pentru trei probe de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

Corespunzător, dependentele spectrale ale constantelor optice arată structuri distincte în apropierea punctelor critice cu energiile E_0 , E_{1A} și E_{1B} descrise mai sus.

Rezultatele obținute în capitolul 4 sunt publicate în Ref. [4^a].

Concluzii generale și recomandări

Concluzii generale:

1. În soluțiile solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, în diferite intervale de temperatură $\Delta T_n \approx 170 - 310$ K a fost observat mecanismul de conductibilitate prin salt pe acceptorii apropiați de tip NNH, cu energia de activare de $E_n \approx 30 - 90$ meV [1^a,2^a,7^a,12^a,13^a,15^a,17^a,19^a,22^a].
2. Conductibilitatea prin salt cu lungimea variabilă a saltului de tip Mott a fost stabilită în intervale largi de temperatură $\Delta T_{v4} \approx 25 - 160$ K, $90 - 210$ K, $80 - 180$ K și $40 - 260$ K pentru compuşii $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, respectiv [1^a-3^a, 5^a-22^a].
3. În condițiile unui grad puternic de compensare al probelor de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$, a fost observată activarea golurilor din regiunea cu stări localizate care se află în apropierea nivelului Fermi, în cea cu stări delocalizate, peste pragul de mobilitate al benzii acceptoare. Acest tip de conductibilitate a fost găsit în soluțiile solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ în intervalul de temperaturi $\Delta T_a \approx 20 - 75$ K, mai jos de intervalul de conductibilitate VRH-Mott, ΔT_{v4} , cu o energie de activare $E_a \approx 7 - 27$ meV, iar în monocristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ la $T \approx 215 - 255$ K, mai sus de intervalul ΔT_{v4} , cu $E_a \approx 78$ meV [1^a,3^a,5^a,6^a,11^a].
4. Conductibilitatea prin salt cu lungimea variabilă a saltului de tip VRH-SE, care se realizează între stările aflate în decalajul coulombian cu lățimea $\Delta \approx 0,2 - 0,8$ meV, a fost observată în probele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ în intervalul de temperaturi $\Delta T_{v2} \approx 2 - 4$ K [10^a].
5. Contribuția pozitivă a MR a fost observată în toate probele cercetate. Totodată, în probele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ a fost depistată și contribuția negativă a MR (considerabilă față de contribuția pozitivă), care însă nu s-a observat în compusul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Totuși, în soluțiile solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ această tendință este inversată, astfel încât în cel mai apropiat punct compozițional de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, contribuția nMR atinge o valoare maximă. Această observație, poate fi explicată prin faptul că nMR, datorată efectelor de interferență cuantică în regimul de conductibilitate VRH, este foarte sensibilă la variațiile gradului de dezordine structurală indicat de valorile lățimii benzii acceptoare, W și nu depinde de concentrația relativă a cationilor de Sn și Ge [1^a-3^a,5^a,7^a, 10^a-13^a,17^a,19^a,22^a].
6. Analiza explicită a dependențelor de temperatură ale rezistivității și MR a permis determinarea unui set de parametri electronici caracteristici importanți, incluzând lățimea benzii acceptoare și a

gropii coulombiene în spectrul densității de stări al compușilor cercetați, concentrația acceptorilor, raza de localizare a acestora, valoarea densității de stări la nivelul Fermi, pozițiile energetice ale nivelului Fermi și ale pragului de mobilitate în banda acceptoare. Astfel, lățimea benzii acceptoare a compusului $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ o întrece considerabil pe cea a compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, sugerând o creștere a gradului de dezordine structurală în primul. Totuși, acest aspect nu influențează semnificativ alți parametri microscopici ai probelor [1^a-3^a, 5^a-22^a].

7. În cazul soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, atât parametrii macroscopici, cât și cei microscopici au o dependență nemonotonă de x . Concentrația acceptorilor în probele cercetate, variază între $N_A \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. În plus, energia centrului benzii acceptoare are valorile de $E_A \approx 120 - 140 \text{ meV}$, apropiate de cele prezise anterior cu ajutorul calculelor în prima aproximație pentru defectele de delocațiune Cu_{Zn} și confirmate experimental de investigații optice realizate pentru compuși similari. Acest fapt ne permite să deducem că originea defectelor acceptoare din compușii analizați este legată de defectele de delocațiune Cu_{Zn} [1^a-3^a, 5^a-22^a].

8. Conform valorilor concentrației relative, N_A/N_c și a razei de localizare relativă, a/a_0 , a acceptorilor, probele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sunt mai apropiate de TMI decât cele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$. În același timp, proximitatea de TMI este mai mare pentru probele cu $x \approx 0,13$ și $0,64$ din seria de soluții solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, respectiv [1^a-3^a, 5^a-22^a].

9. Dependențele spectrale ale coeficienților de reflexie, extincție și absorbție, precum și ale indicelui de refracție au fost obținute din analiza spectrelor elipsometrice ale compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ în intervalul de energii $0,73 - 4,7 \text{ eV}$. Aceste date, arată structuri distincte în apropierea punctelor critice cu energiile E_0 , E_{1A} și E_{1B} . Rezultatele respective, sunt utile la aprecierea calităților de reflexie și absorbție a materialelor studiate, pentru utilizarea lor în calitate de strat absorbant în structura celulelor solare [4^a].

10. Modificarea energiei pragului fundamental de absorbție al compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ cu schimbarea ratei $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ și a soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ cu schimbarea conținutului de S este o caracteristică importantă, care permite ajustarea benzii interzise a acestor compuși în dependență de necesitățile tehnologice [4^a].

Contribuția personală a autorului în partea originală a lucrării se reflectă în procesul de pregătire a probelor pentru măsurători, măsurătorile propriu-zise și analiza preliminară a datelor experimentale conform modelelor teoretice. Acestea reprezintă baza procesului de cercetare și au o semnificație primordială în contextul rezultatelor finale ale tezei.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unor probleme științifice importante:

1. Rezidă din datele obținute în premieră despre mecanismele de transport și magnetotransport ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ și ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, precum și diferiți parametri caracteristici. Acestea completează informațiile lipsă din literatura de specialitate referitoare la materialele menționate, în scopul utilizării lor de către comunitatea științifică și industrială la proiectarea și încadrarea în circuitul electric al dispozitivelor optoelectronice pe baza semiconductorilor respectivi.
2. Constau în stabilirea dependențelor parametrilor electrici macroscopici și microscopici, de temperatură, câmp magnetic și compoziție. Acestea vor facilita ajustarea condițiilor tehnologice de depunere a straturilor semiconductoare de tip kesterit și alegerea compoziției optime a acestora, precum și diminuarea factorilor detrimental, în scopul obținerii celor mai potriviți parametri ai materialului în dependență de necesitățile tehnologice și industriale actuale.
3. Rezultă în datele despre caracterul tranzițiilor optice și valoarea energetică a acestora și cele referitoare la constantele optice ale compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, care sunt utile la aprecierea capacităților de reflexie și absorbție ale materialelor respective, pentru utilizarea în calitate de strat absorbant în structura celulelor solare.

Recomandări

1. Variația valorilor parametrilor macroscopici și microscopici de la probă la probă ar trebui să fie luată în considerare în procesul de fabricare a dispozitivelor optoelectronice pe baza compușilor cuaternari respectivi.
2. Toți parametrii, atât macroscopici, cât și microscopici, determinați în cazul soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$, au un comportament nemonoton cu schimbarea concentrației Sn și Ge, fapt care ar putea fi important pentru găsirea unei compoziții optime a acestor materiale pentru utilizarea în dispozitive optoelectronice eficiente.
3. Datele referitoare la dependențele spectrale ale constantelor optice sunt utile la aprecierea calităților de reflexie și absorbție a materialelor respective pentru utilizarea în calitate de strat absorbant în structura celulelor solare.

Bibliografie

- [1] LÅNGSTRÖM, P. A., *The Republic of Moldova: An enabling environment for wind and solar energy*. În: Thesis for the fulfilment of the Master of Science in Environmental management and Policy Lund, Sweden, 2011, 85 p.
- [2] Photovoltaics report [online]. I. *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems*, 2017. [citat 19 noiembrie 2018]. Disponibil: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
- [3] HELBING, C., BRADSHAW, A. M., KOLOTZEK, C., THORENZ, A., TUMA A., Supply risks associated with CdTe and CIGS thin-film photovoltaics. În: *Applied Energy*, 2016, vol. 178, pp. 422-433. ISSN 0306-2619.
- [4] SURYAWANSHI, M. P., AGAWANE, G. L., BHOSALE, S. M, SHIN, S. W., PATIL, P. S., KIM, J. H., MOHOLKAR, A. V. CZTS based thin film solar cells: a status review. În: *Mater. Technol.*, 2013, vol. 28(1-2), pp. 98-109. ISSN 1580-3414.
- [5] LI, S. Y., ZAMULKO, S., PERSSON, C., ROSS, N., LARSEN, J. K., PLATZER-BJÖRKMAN, C. Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solar absorbers: Spectroscopic ellipsometry and ab initio calculations. În: *Appl. Phys. Lett.*, 2017, vol. 110, pp. 021905/1-5. ISSN 1077-3118.
- [6] MATSUSHITA, H., ICHIKAWA, T., KATSUI, A. Structural, thermodynamical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternary compounds. În: *J. Mater. Sci.*, 2005, vol. 40, pp. 2003-2005. ISSN 1573-4803.
- [7] WANG, W., WINKLER, M. T., GUNAWAN, O., GOKMEN, T., TODOROV, T. K., ZHU, Y., MITZI, D. B. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. În: *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 4(7), pp. 1301465. ISSN 1614-6840.
- [8] HAGES, C. J., LEVCENCO, S., MISKIN, C. K., ALSMEIER, J. H., ABOU-RAS, D., WILKS, R. G., BÄR, M., UNOLD, T., AGRAWAL, R. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses. În: *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2015, vol. 23, pp. 376-384. ISSN 1099-159X.
- [9] MOTT, N. F., DAVIES, E. A. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. New York, Clarendon Press: Oxford University Press, 1979, 590 p. ISBN 0-19851-288-0.
- [10] SHKLOVSKII, B. I., EFROS, A. L., *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin, Springer-Verlag, 1984, 388 p. ISBN 978-3-662-02403-4.
- [11] GALPERIN, Yu. M., GERMAN, E. P., KARPOV, V. G. Hall effect under hopping conduction conditions. În: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1991, vol. 99, pp. 342-356. ISSN 1090-6509.
- [12] FINLAYSON, D. M., MASON, P. J. Variable-range hopping in indium phosphide. În: *J. Phys. C: Solid State Physics*, 1986, vol. 19, pp. L299-L301. ISSN 0022-3719.

- [13] LI, S. Y., HÄGGLUND, C., REN, Y., SCRAGG, J. J., LARSEN, J. K., FRISK, C., RUDISCH, K., ENGLUND, S., PLATZER-BJÖRKMAN, C. Optical properties of reactively sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar absorbers determined by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry. În: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2016, vol. 149, pp. 170-178. ISSN 0927-0248.
- [14] OZAKI, S., HOSHINA, K., USAMI, Y. Optical properties and electronic energy band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. În: *Phys. Status Solidi C*, 2015, vol. 12, pp. 717-720. ISSN 1610-1642.
- [15] LI, S. Y., ZAMULKO, S., PERSSON, C., ROSS, N., LARSEN, J. K., PLATZER-BJÖRKMAN, C. Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solar absorbers: Spectroscopic ellipsometry and ab initio calculations. În: *Appl. Phys. Lett.*, 2017, vol. 110, pp. 021905/1-5. ISSN 1077-3118.
- [16] BODNAR, I. V. On the band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ alloys. În: *Физ. Тех. Полупров.*, 2015, Vol. 49(9), pp. 1180–1183. ISSN 0015-3222.
- [17] He, J., SUN, L., CHEN, S., CHEN, Y., YANG, P., CHU, J. Composition dependence of structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solid solutions: An experimental study. În: *J. Alloys Compd.*, 2012, vol. 511, pp. 129-132. ISSN 0925-8388.
- [18] STROTH, C., SAYED, M. H., NEERKEN, J., MIKOLAJCZAK, U., REY, G., PARISI, J., GÜTAY, L. In-situ investigation of the order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ by optical transmission spectroscopy. În: *AIP Adv.*, 2017, vol. 7, pp. 025303/1-6. ISSN 2158-3226.

Lista publicațiilor la tema tezei

1. Articole în reviste științifice

1.1. În reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

- [1^a] LÄHDERANTA, E., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., LISUNOV, K. G., SHAKHOV, M. A., ZAKHARCHUK, I., BODNAR, I. V., ARUSHANOV, E. Magnetotransport and conductivity mechanisms in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ single crystals. În: *Sci. Rep.*, 2018, vol. 8, pp. 17507/1-8. ISSN 2045-2322.
- [2^a] LÄHDERANTA, E., LISUNOV, K., SHAKHOV, M. A., GUC, M., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LEVCENKO, S., ZAKHARCHUK, I., ARUSHANOV, E., High-field hopping magnetotransport in kesterites. În: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018, vol. 459, pp. 246 – 251. ISSN 0304-8853.
- [3^a] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., GUC, M., LISUNOV, K.L, SHAKHOV, M., ZAKHARCHUK, I., LEVCENKO, S., ARUSHANOV, E. High-field magnetotransport in $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ single crystals. În: *Sol. Energy*, 2018, vol. 172, pp. 184-190. ISSN 0038-092X.

[4^a] LEVCENKO, S., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GARCIA-LLAMAS, E., CABALLERO, R., SERNA, R., BODNAR, I. V., VICTOROV, I. A., GUC, M., MERINO, J. M., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., ARUSHANOV, E., LEÓN, M. Spectroscopic ellipsometry study of Cu₂ZnSnS₄ bulk poly-crystals. În: *Appl. Phys. Lett.*, 2018, vol. 112, pp. 161901/1-5. ISSN 1077-3118.

[5^a] GUC, M., LÄHDERANTA, E., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LEVCENKO, S., SHAKHOV, M. A., ZAKHARCHUK, I., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K. G. Mechanisms of charge transfer and electronic properties of Cu₂ZnGeS₄ from investigations of the high-field magnetotransport. În: *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, pp. 10685/1-13. ISSN 2045-2322.

[6^a] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., NELDER, K., GURIEVA, G., SCHORR, S., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K.G. Mechanisms of conductivity and energy spectrum of near-edge holes in Cu₂ZnSnS₄ powder samples. În: *J. Alloy Compd.*, 2017, vol. 703, pp. 315—320. ISSN 0925-8388.

[7^a] LÄHDERANTA, E., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, SHAKHOV, M. A., GUC, M., BODNAR, I. V., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K. G. Hopping magnetotransport of the band-gap tuning Cu₂Zn(Sn_xGe_{1-x})Se₄ crystals. În: *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2016, vol. 28 (45), pp. 455801/1-8. ISSN 1361-648X.

[8^a] GUC, M., LISUNOV, K.G., **HAJDEU, E.**, LEVCENKO, S., URSAKI, V., ARUSHANOV, E. Variable-range hopping conductivity in Cu₂ZnGeSe₄ single crystals. În: *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, 2014, vol. 127, pp. 87—91. ISSN 0927-0248.

1.2. În reviste din străinătate recunoscute

[9^a] **HAJDEU-CHICAROSH E.** Variable-range hopping conduction in the kesterite and wurtzstannite Cu₂ZnGeS₄ single crystals. În: *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*, 2018, vol. 54(3), pp. 279–285. ISSN 1934-8002.

[10^a] GUC M., LÄHDERANTA E., SHAKHOV, M. A., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, ARUSHANOV, E., LISUNOV, K. G. Magnetotransport of Cu₂ZnSnS₄ single crystals in two regimes of variable-range hopping conduction. În: *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*, 2017, vol. 53(2), pp. 186–195. ISSN 1934-8002.

2. Teze în culegeri științifice

1.3. În lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

[11^a] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., GUC, M., LISUNOV, K., SHAKHOV, M., ZAKHARCHUK, I., LEVCENKO, S., ARUSHANOV, E. *High-field magnetotransport in*

Cu₂ZnGeS₄ single crystals. În: The 1st International Conference on Solar Energy Materials, AEM 11-13 Sept 2017, Guildford, England. AEM Abstract Book, p. 121 SEM.

[12^a] LÄHDERANTA, E., LISUNOV, K., SHAKHOV, M., GUC, M., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LEVCENKO, S., ZAKHARCHUK, I., ARUSHANOV, E. *High-field hopping magnetotransport in kesterites*. În: Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 1-5 Jul. 2017, Moscow, Russia, Abstracts book, p. 86.

[13^a] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., SCHORR, S., GURIEVA, G., BODNAR, I. V., SCHORR, S., GUC, M., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K., *Hopping conductivity of Cu₂ZnGe_{1-x}Sn_xSe₄ crystals in magnetic field*. În: 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC), 05-09 Sept. 2016, Halle, Germany. p. REF121.

[14^a] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., NELDER, K., GURIEVA, G., SCHORR, S., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K., *Transport properties of Cu₂ZnSnS₄ powder samples*. În: 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC), 05-09 Sept. 2016, Halle, Germany. p. REF106.

1.4. În lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

[15^a] LÄHDERANTA, E., ARUSHANOV, E., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., BODNAR, I. V., SHAKHOV, M., LEVCENKO, S., ZAKHARCHUK, I., LISUNOV, K. G. *Magnetotransport and Charge transfer mechanisms in quaternary chalcogenides*. În: 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 25-28 Sept. 2018, Chisinau, Moldova, Abstracts Book, p. 36.

[16^a] **HAJDEU-CHICAROȘ, E.**, *Mecanismul conductibilității prin salt de tip Mott în monocristalele de Cu₂ZnGeS₄ cu structura de tip tetragonală și ortorombică*. În: Conferința internațională "Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători" ediția VI, UnASM, 15 Iun. 2017, Chisinau, Moldova. Vol. I, pp. 62-68.

[17^a] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., LISUNOV, K.G., SHAKHOV, M.A., *Hopping conductivity of Cu₂ZnGe_{1-x}Sn_xSe₄ solid solutions in magnetic field*. În: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 12-16 Sept. 2016, Chisinau, Moldova. Abstracts Book, Institutul de Fizică Aplicată, p. 101. ISBN 978-9975-9787-1-2.

[18^a] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., NELDER, K., GURIEVA, G., SCHORR, S., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K., *Variable-range hopping conduction of Cu₂ZnSnS₄ powder samples*. În: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics

(MSCMP), 12-16 Sept. 2016, Chisinau, Moldova. Abstracts Book, p. 270. ISBN 978-9975-9787-1-2.

[19^a] **HAIJDEU-CHICAROSH, E.**, *Hopping conductivity in $Cu_2ZnGe_{1-x}Sn_xSe_4$ solid solutions*. În: Conferința științifică internațională "Perspectivele și problemele integrării în spațiul European al cercetării și educației", Universitatea de Stat "Bogdan Petriceicu Hasdeu", 7 Iun. 2016, Cahul, Moldova. Abstracts book pp. 409-412. ISBN 978-9975-88-007-7.

[20^a] **HAIJDEU-CHICAROSH, E.**, *Mecanismul de conductibilitate prin salt în probele-pulbere de Cu_2ZnSnS_4* . În: Conferința științifică internațională, ed. V, "Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători". 25 mai 2016, Chisinau, Moldova. Abstracts book, UnASM, pp. 38-41.

[21^a] **HAIJDEU, E.**, *Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari $Cu_2ZnGeS(Se)_4$* . În: Conferința științifică internațională "Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători". 10 mart. 2015, Chișinău, Moldova. Abstracts book, UnASM, p. 36.

[22^a] **HAIJDEU, E.** *Electrical properties of Cu_2ZnGeS_4 single crystals*. În: 7th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 16-19 Sept. 2014, Chisinau, Moldova. Abstracts Book, p. 107.

Adnotare
Hajdeu-Chicaros Elena
„Proprietăți optice și de transport ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ ”
Teză de doctor în științe fizice, Chișinău, anul 2019.

Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și bibliografie din 199 de titluri. Aceasta conține 144 pagini de text de bază, 68 figuri, 19 tabele și 83 formule. Rezultatele obținute sunt publicate în 22 lucrări științifice (10 articole și 12 rezumate la conferințe științifice internaționale).

Cuvinte-cheie: materiale pentru fotovoltaică, compuși cuaternari, soluții solide, kesterit, stanit, wurtzstanit, mecanisme de transport, magnetorezistență, conductibilitate prin salt, conductibilitate de tip Mott, elipsometrie, model cu trei faze, coeficient de reflexie, coeficient de absorbție, coeficient de extincție, indice de refracție, tranziții optice.

Scopul lucrării constă în studiul proprietăților fundamentale de transport și optice ale compușilor cuaternari și ale soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ în vederea stabilirii dependenței parametrilor caracteristici de compoziția chimică și structura acestora, cu perspectiva utilizării materialului dat în aplicații optoelectronice ecologice și eficiente.

Obiectivele cercetării: Măsurarea și analiza dependențelor experimentale de temperatură ale rezistivității și magnetorezistenței semiconductorilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ și ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$; Determinarea principalelor mecanisme de transport electronic, a parametrilor macroscopici și microscopici și stabilirea dependenței acestora de compoziția materialelor studiate; Măsurarea spectrelor elipsometrice și analiza acestora din perspectiva modelului cu trei faze pentru policristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor acestei lucrări constă în faptul că pentru prima dată au fost analizate detaliat dependențele de temperatură ale rezistivității și ale magnetorezistenței într-un interval larg de temperaturi și în câmp magnetic de până la 20 T ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ și ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$, unde $x = 0,0 - 1,0$. De asemenea, în premieră, a fost analizată influența schimbului între cationii de Sn și Ge în soluțiile solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$ asupra parametrilor electronici caracteristici acestor compuși. Tot pentru prima dată au fost analizate spectrele de elipsometrie ale policristalelor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ cu utilizarea modelului cu trei faze, care corespunde unei descrieri realiste a sistemului format din aer, suprafața și volumul probei.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante constau în stabilirea principalelor mecanisme de transport, determinarea unui set de parametri electrici importanți și obținerea dependenței acestora de compoziția semiconductorilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ și a soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$, unde $x = 0,0 - 1,0$; precum și obținerea dependențelor spectrale ale constantelor optice și descrierea principalelor tranziții optice ale compușilor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Acest fapt are ca efect majorarea considerabilă a fondului de date referitoare la compușii menționați și v-a condiționa înțelegerea și înlăturarea unor efecte detrimentală apărute în procesele de obținere și manipulare industrială a compușilor respectivi, pentru utilizarea lor în dispozitive eficiente de nouă generație.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a rezultatelor obținute în cadrul acestei teze, constă în extinderea fondului de cunoștințe referitoare la proprietățile fundamentale ale materialelor cuaternare $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$, care vor fi necesare pentru înțelegerea corectă și utilizarea la maximum a potențialului acestora în dispozitive optoelectronice de nouă generație, ieftine, eficiente și ecologice, la scară industrială.

Implimentarea rezultatelor științifice: Rezultatele obținute în cadrul tezei au fost utilizate în realizarea cu succes a mai multor proiecte naționale și internaționale. Acestea vor putea fi folosite de către comunitatea științifică și cea industrială pentru proiectarea dispozitivelor optoelectronice pe bază de semiconductori cuaternari calcogenizi.

Summary

Hajdeu-Chicarosh Elena

„Optical and transport properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ solid solutions”

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in Physical Sciences, Chisinau, 2019.

The thesis has been written in Romanian language and consists of the introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, and the list of 199 references. The thesis contains 144 pages, 68 figures, 19 tables and 83 formulas.

Key words: materials for photovoltaics, quaternary compounds, solid solutions, kesterite, stannite, wurtzstannite, transport mechanisms, magnetoresistance, hopping conductivity, Mott variable-range hopping conduction, ellipsometry, three-phase model, reflexion coefficient, absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, optical transitions.

The goal: The main goal of the thesis is investigations of the optical and transport fundamental properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ compounds and solid solutions. This suggests determination of the material characteristic parameters depending on the composition and structure, for their optimal use in high quality, ecological and efficient photovoltaic and optoelectronic devices.

Research objectives: The measurement and the analysis of the temperature dependences of the resistivity and magnetoresistance of the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ quaternary compounds and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$ solid solutions; Determination of the main transport mechanisms, of the macroscopic and microscopic parameters, as well as the establishment of their dependence on the composition of the samples; The measurement and analysis of the ellipsometric spectra using three-phase model for the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ polycrystals.

Scientific novelty and originality of the results: This work is the first comprehensive study of the resistivity and magnetoresistance within a broad temperature interval, in magnetic fields up to 20 T, of the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ quaternary compounds, as well as of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$ solid solutions with the composition x between 0.0 and 1.0. For the first time, the influence of the Sn and Ge cation interchange in the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$ solid solutions on their electronic properties was analyzed. For the first time, the ellipsometric spectra of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ polycrystals were analyzed using the three-phase model. The latter provides a realistic description of the air-surface-bulk system and the spectral dependences of the absorption, extinction and normal-incidence reflection coefficients, as well as of the refractive index.

The main scientific problem solved in this thesis consists in the establishment of the main transport mechanisms, in the determination of an important set of characteristic parameters and investigations of their dependence on the composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ quaternary semiconductors, along with the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$ solid solutions, where $x = 0.0 - 1.0$; as well as investigations of the spectral dependences of the optical constants and the description of the main optical transitions of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ polycrystals. This provides a better understanding and minimization (or even elimination) of the detrimental effects appearing during obtaining and industrial manipulation processes of the corresponding compounds, for their utilization in a next generation of cost-efficient optoelectronic devices.

Theoretical significance and applicative value of the obtained results, consists of a considerable extension of the knowledge base in the area of the $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ quaternary semiconductor fundamental properties. This is important for a better understanding and more efficient utilization of their potential in a next generation, of low-cost and ecologically friendly optoelectronic devices.

The implementation of the scientific results: All the obtained results in the frame of this thesis were used to successfully carry out several national and international projects. Also these data will be available for use by the scientific and industrial community for the development of optoelectronic devices based on quaternary semiconductors.

Аннотация

Хаждеу-Кикарош Елена

„Оптические и транспортные свойства твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ ”

Кандидатская диссертация по физическим наукам, Кишинёв, 2019 год.

Диссертационная работа написана на румынском языке и состоит из введения, четырех глав, общих выводов, и списка из 199 цитируемых публикаций. Работа содержит 144 страниц текста, 68 рисунков, 19 таблиц и 46 формул. Полученные результаты опубликованы в 22 научных работах (10 статей и 12 тезисов докладов на конференциях).

Ключевые слова: материалы для фотовольтаики, четверные соединения, твёрдые растворы, кестериты, станниты, вюрцстанниты, механизмы электропроводности, магнетосопротивление, прыжковая проводимость, проводимость типа Мотта, эллипсометрия, трёхфазная модель, коэффициент отражения, коэффициент поглощения, коэффициент экстинкции, показатель преломления, оптические переходы.

Основная цель работы состоит в изучении фундаментальных транспортных и оптических свойств четверных соединений и твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ с целью определения зависимости характерных параметров от химического состава и структуры, с точки зрения использования данного материала в экологически чистых и эффективных оптоэлектронных приборах.

Задачи исследования: измерение и анализ температурной зависимости удельного сопротивления и магнетосопротивления четверных полупроводников $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$, и твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$; определение основных механизмов электропроводности, электрических параметров и установление их зависимости от состава исследуемых материалов; измерение спектров эллипсометрии и их анализ в рамках трёхфазной модели для поликристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

Новизна и научная оригинальность результатов данной работы заключается в том, что впервые были изучены температурные зависимости удельного сопротивления и магнетосопротивления четверных полупроводников $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ и твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$ где $x = 0.0 - 1.0$, в широком интервале температур и в импульсном магнитном поле до 20 Т. Также впервые было проанализировано влияние замещения катионов Sn и Ge на электронные параметры твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$. Впервые спектры эллипсометрии поликристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ были проанализированы с использованием трёхфазной модели.

Полученные результаты способствуют решению важной научной задачи, заключающейся в установлении основных транспортных механизмов, определении набора важных электрических параметров и получении их зависимости от состава четверных полупроводников $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ и твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$, где $x = 0.0 - 1.0$; а также в получении спектральных зависимостей оптических постоянных и описании основных оптических переходов в $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Это привело к значительному увеличению базы научных данных, относящихся к указанным соединениям, и обусловило лучшее понимание и возможность устранения пагубных эффектов, возникающих в процессе получения рассматриваемых соединений, и их использования в эффективных устройствах нового поколения.

Теоретическая значимость и практическая ценность результатов, полученных в данной диссертации, заключается в расширении базы научных знаний об основных свойствах четверных соединений $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$, что необходимо для лучшего понимания и максимально эффективного использования их потенциала в недорогих и экологически чистых оптоэлектронных устройствах нового поколения в промышленном масштабе.

Внедрение научных результатов. Все результаты, полученные в диссертации, были использованы для успешного выполнения нескольких национальных и международных проектов. Также, они могут быть использованы научным и промышленным сообществами для проектирования оптоэлектронных устройств на основе четверных полупроводников.

HAIJDEU-CHICAROS̃ ELENA

PROPRIETĂŢI OPTICE ŞI DE TRANSPORT ALE SOLUŢIILOR SOLIDE

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

134.01 – FIZICA ŞI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în ştiinţe fizice

Aprobat spre tipar: 01.04.2019	Formatul hârtiei 60x84 1/16
Hârtie ofset. Tipar digital.	Tiraj 40 ex.
Coli de tipar: 2,0	Comanda nr. 35

Tipografia PRINT-CARO

str. Astronom Nicolae Donici 14, mun. Chişinău, MD-2049

tel.: (022) 85-33-86