

**INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: [539.21:537.311.322]:535.2(043.3)

**HAJDEU-CHICAROS ELENA**

**PROPRIETĂȚI OPTICE ȘI DE TRANSPORT ALE SOLUȚIILOR  
SOLIDE  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific:



ARUȘANOV Ernest  
Acad., dr. hab., prof. univ.

Autor:



**CHIȘINĂU, 2019**

**© Hajdeu-Chicaros Elena, 2019**

# Cuprins

|                                                                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Adnotare</b>                                                                                                                                                 | <b>6</b>  |
| <b>Summary</b>                                                                                                                                                  | <b>7</b>  |
| <b>Аннотация</b>                                                                                                                                                | <b>8</b>  |
| <b>Lista abrevierilor</b>                                                                                                                                       | <b>9</b>  |
| <b>Introducere</b>                                                                                                                                              | <b>10</b> |
| <b>1. Proprietățile compușilor cuaternari <math>\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4</math>: Retrospecție în literatura de specialitate</b>        | <b>17</b> |
| 1.1. Caracteristicile de bază ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ și soluțiilor solide ale acestora                   | 17        |
| 1.2. Defectele structurale în compușii cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$                                                           | 23        |
| 1.3. Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$                                                   | 24        |
| 1.4. Proprietățile optice ale compușilor $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$                                                                    | 29        |
| 1.5. Concluzii la capitolul 1                                                                                                                                   | 33        |
| <b>2. Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari <math>\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4</math> și <math>\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4</math></b>                 | <b>35</b> |
| 2.1. Tehnologia de obținere a monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$                                                     | 35        |
| 2.2. Conductibilitatea prin salturi în monocristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$                                                                            | 36        |
| 2.2.1. <i>Materiale și metode de studiu</i>                                                                                                                     | 36        |
| 2.2.2. <i>Analiza dependențelor de temperatură ale rezistivității în lipsa câmpului magnetic</i>                                                                | 37        |
| 2.2.3. <i>Analiza magnetorezistenței</i>                                                                                                                        | 45        |
| 2.2.4. <i>Determinarea parametrilor microscopici în regimul de conductibilitate VRH-Mott</i>                                                                    | 49        |
| 2.2.5. <i>Determinarea parametrilor microscopici în regimul de conductibilitate VRH-SE</i>                                                                      | 52        |
| 2.3. Mecanisme de transfer ale sarcinilor în monocristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$                                                                      | 55        |
| 2.3.1. <i>Materiale și metode de studiu</i>                                                                                                                     | 55        |
| 2.3.2. <i>Dependențele experimentale de temperatură ale rezistivității monocristalelor de <math>\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4</math> în lipsa câmpului magnetic</i> | 56        |
| 2.3.3. <i>Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de <math>\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4</math> în câmp magnetic</i>                         | 59        |
| 2.3.4. <i>Determinarea parametrilor microscopici</i>                                                                                                            | 65        |
| 2.3.5. <i>Efectul Hall în regimul de conductibilitate prin salt VRH-Mott</i>                                                                                    | 66        |
| 2.3.6. <i>Analiza datelor obținute</i>                                                                                                                          | 68        |

|                                                                                                                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4. Concluzii la capitolul 2                                                                                                                                                                                          | 70        |
| <b>3. Proprietățile de transport ale soluțiilor solide <math>\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4</math></b>                                                                                   | <b>71</b> |
| 3.1. Tehnologia de obținere a monocristalelor soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$                                                                                         | 71        |
| 3.2. Mecanismele de transport ale purtătorilor de sarcină în monocristalele soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$                                                                     | 72        |
| 3.2.1. <i>Materiale și metode de studiu</i>                                                                                                                                                                            | 72        |
| 3.2.2. <i>Dependența de temperatură a rezistivității la <math>B = 0</math> și mecanismele de transfer a sarcinilor</i>                                                                                                 | 72        |
| 3.2.3. <i>Magnetorezistența și determinarea parametrilor microscopici</i>                                                                                                                                              | 75        |
| 3.2.4. <i>Analiza datelor obținute</i>                                                                                                                                                                                 | 79        |
| 3.3. Mecanismele de transport ale purtătorilor de sarcină în monocristalele soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$                                                                      | 82        |
| 3.3.1. <i>Materiale și metode de studiu</i>                                                                                                                                                                            | 82        |
| 3.3.2. <i>Dependența de temperatură a rezistivității soluțiilor solide <math>\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4</math> în lipsa câmpului magnetic</i>                                                   | 83        |
| 3.3.3. <i>Analiza dependențelor de temperatură ale magnetorezistivității soluțiilor solide <math>\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4</math></i>                                                          | 87        |
| 3.3.4. <i>Determinarea parametrilor microscopici</i>                                                                                                                                                                   | 92        |
| 3.4. Concluzii la capitolul 3                                                                                                                                                                                          | 96        |
| <b>4. Studiul proprietăților optice ale compuşilor cuaternari <math>\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4</math> și <math>\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4</math> cu ajutorul elipsometriei spectroscopice</b>  | <b>98</b> |
| 4.1. Pregătirea probelor pentru cercetare                                                                                                                                                                              | 98        |
| 4.2. Analiza spectrelor de împrăștiere Raman ale policristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și ale soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ pentru aprecierea calității acestora | 99        |
| 4.2.1. <i>Analiza spectrelor de împrăștiere Raman ale policristalelor de <math>\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4</math></i>                                                                                                    | 99        |
| 4.2.2. <i>Analiza spectrelor de împrăștiere Raman ale policristalelor soluțiilor solide <math>\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4</math></i>                                                           | 100       |
| 4.3. Principiile fizice ale elipsometriei spectroscopice                                                                                                                                                               | 101       |
| 4.4. Analiza spectrelor de elipsometrie ale policristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prin utilizarea modelului cu trei faze                                                                                      | 106       |
| 4.4.1. <i>Detalii experimentale</i>                                                                                                                                                                                    | 106       |
| 4.4.2. <i>Analiza datelor experimentale</i>                                                                                                                                                                            | 106       |
| 4.5. Analiza spectrelor de elipsometrie ale policristalelor soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$                                                                                 | 114       |

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5.1. <i>Detalii experimentale</i>                                  | 114        |
| 4.5.2. <i>Analiza datelor experimentale</i>                          | 115        |
| 4.6. Concluzii la capitolul 4                                        | 119        |
| <b>Concluzii generale și recomandări</b>                             | <b>120</b> |
| <b>Bibliografie</b>                                                  | <b>125</b> |
| <b>Anexa 1. Lista lucrărilor științifice publicate la tema tezei</b> | <b>145</b> |
| <b>Declarația privind asumarea răspunderii</b>                       | <b>148</b> |
| <b>Curriculum Vitae</b>                                              | <b>149</b> |

**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 замещение 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.

## Lista abrevierilor

BA – Banda cu impurități acceptoare  
BC – Banda de conducție  
BV – Banda de valență  
CIGS –  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$   
CZTS –  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$   
CZTSe –  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$   
CZTSSe –  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S}_x\text{Se}_{1-x})_4$   
CZ(T,Ge)(S,Se) –  $\text{Cu}_2\text{Zn(Sn,Ge)(S,Se)}_4$   
CZGeS –  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$   
CZTGeS(Se) –  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S(Se)}_4$   
CZGeSSe –  $\text{Cu}_2\text{ZnGe(S}_x\text{Se}_{1-x})_4$   
DOS – Densitatea de stări (*Density of the States*)  
EDX – Spectroscopia de dispersie a razelor X (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*)  
FL – Fotoluminescență  
FV – Fotovoltaic  
KS – Kesterit  
LT – Conductibilitatea determinată de activarea purtătorilor de sarcină peste pragul de mobilitate, în regiunea cu stări delocalizate a benzii acceptoare de tip Anderson  
MR – Magnetorezistența  
NNH – Conductibilitate prin salt pe stările apropiate (*Nearest Neighbor Hopping Conduction*)  
nMR – Magnetorezistența negativă  
PC – Punct critic  
pMR – Magnetorezistența pozitivă  
SA – Tratare termică simulată (*Simulated Annealing*)  
SD – Deviație standart (*Standart Deviation*)  
SIP – Fenomene de interferență la împrăștiere (*Scattering and Interference Phenomena*)  
ST – Stanit  
TMI – Tranziția metal-izolator  
VRH-Mott – Conductibilitate prin salt cu lungimea variabilă a saltului de tip Mott (*Mott Variable-Range Hopping Conduction*)  
VRH-SE – Conductibilitate prin salt cu lungimea variabilă a saltului de tip Schlovskii – Effros (*Schlovskii – Effros Variable-Range Hopping Conduction*)  
WST – Wurtzstanit  
XRD – Difrakția razelor X (*X-Ray Diffraction*)

## Introducere

### Actualitatea și importanța temei abordate

Populația globului alcătuiește în prezent mai mult de șapte miliarde de oameni și este în continuă creștere. A fost, astfel, atins un nivel la care cantitatea de resurse energetice tradiționale necesare pentru aprovizionarea populației globale întrece cantitatea disponibilă în rezervele naturale. Ca rezultat al creșterii prețului petrolului, a cărui cantități sunt finite și a efectului dezastruos a utilizării acestuia asupra mediului înconjurător [1], devine necesar de a orienta sectorul energetic către resursele renovabile, precum este și 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. Pentru mulți prezintă o noutate faptul că tehnologia FV datează încă cu aproape 180 de ani în urmă. Bazele acestei științe au fost pentru prima dată descoperite în anul 1839, când Alexandre Edmond Becquerel a observat efectul FV printr-un electrod într-o soluție conductivă expusă la lumină [2]. Pe la sfârșitul anilor 1870, doi oameni de știință americani, William Adams și Richard Day, au fost cointeresați în studiul acestui fenomen și foarte curând au descoperit că energia solară crează un flux de curent în seleniu (Se) [3]. În următorii zece ani, cercetătorii au lucrat asiduu pentru a înțelege mai multe despre Se. Apoi, la începutul anilor 1880, Charles Fritts a inventat prima celulă FV, utilizând un strat de Se depus pe un substrat metalic și acoperit cu folii de aur. Momentul-cheie pentru FV a fost anunțul Laboratorului Bell despre celula solară pe bază de siliciu (Si) în 1954 [4], invenție patentată de către Pearson, Chapin și Fuller în 1957 [5] cu o eficiență de 6 % [6]. Această tehnologie, însă, a cunoscut cel mai accelerat ritm de dezvoltare în secolul XX. În anii 1980, efectul FV a devenit o populară sursă de putere pentru dispozitivele electronice, incluzând calculatoare, ceasuri, dispozitive radio, lanterne și alte aplicații mici care utilizau baterii reîncărcabile. În urma crizei energetice din anii 1970, au fost depuse eforturi semnificative pentru dezvoltarea sistemelor FV pentru utilizare comercială și rezidențială. Între anii 2010 - 2016, industria de producere a modulelor FV a cunoscut o creștere cu aproximativ 40 % [7].

În pofida absenței resurselor tradiționale proprii de energie și a necesității vitale de utilizare a surselor alternative de energie, în Republica Moldova energia solară este foarte puțin valorificată. Pentru țara noastră, perioada însorită reală este de 2100 – 2300 h/an, aproximativ 50 % din valoarea maximă teoretică [8]. Cea mai însorită perioadă este din aprilie până în septembrie, reprezentând mai mult de 75 % din totalul perioadei anuale însorite. De asemenea, a fost estimat și potențialul

de utilizare al energiei FV în țara noastră. Astfel, întrucât pentru Republica Moldova cantitatea anuală disponibilă de energie constituie 6230 MJ, pentru o Centrală Termoelectrică Solară (CTES) cu ciclu clasic cu puterea maximă de 1,0 MW, în condițiile țării noastre, ar fi necesare heliostate cu suprafața totală de 6580 m<sup>2</sup> [8]. Producția anuală de energie electrică a acestei CTES, la randamentul de 12 – 20 %, ar fi de 1,3 – 2,2 GWh/an, ceea ce ar permite substituirea a 360 – 600 mil. m<sup>3</sup> de gaz natural pe an și ar reduce emisiile de gaze cu efect de seră cu 0,7 – 1,2 kt/an [8].

Până în anul 2020, în cadrul Programului Național pentru Eficiență Energetică pentru anii 2011 – 2020, Moldova își propune să crească utilizarea energiei alternative cu până la 20 % din consumul total de energie. De asemenea, Centrul pentru Strategie Politico-Economică a Republicii Moldova a demarat procesul de realizare a proiectului "Energia solară – RM". Obiectivul proiectului constă în reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră prin extinderea posibilităților populației de utilizare a energiei solare. În prezent, energia renovabilă reprezintă numai 5 – 6 % din totalul de energie consumată [9]. Potențialul tehnic total al principalelor surse de energie renovabilă din Moldova este estimat la echivalentul a 3,65 mil. tone de petrol, ceea ce întrece de 1,3 ori consumul anual de energie în țara noastră [9].

La nivel global, panourile FV acoperă doar 1,3 % [7] din generarea electrică totală, dorindu-se atingerea unei valori de minimum 8 % până în anul 2030 [10].

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 [7,11], aceasta datorându-se, în mare parte, cantității mari de material-prim disponibil, a industriei Si-lui destul de avansată, a stabilității structurilor pe bază de Si cristalin precum și a eficienței obținute de către acestea (recordul curent de eficiență fiind de 26,7 % pentru Si monocristalin și de 21,9 % pentru cel policristalin [7,11]). Însă costurile mari de producere și cerințele mari 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 și prin crearea de celule 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 o eficiență,  $\eta$ , de 28,8 % [11,12], Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) cunoscute ca calcopirite ( $\eta$  = 22,6 % [13]) și CdTe ( $\eta$  = 22,1 % [14]). La moment, acestea ocupă aproximativ 9 % din piața FV [10], fiind în continuă creștere. Deși celulele solare pe baza acestor materiale dețin recordul de eficiență, totuși utilizarea lor este limitată, în primul rând, din cauza că elementele componente, cum sunt indiu (In), galiu (Ga) și telur (Te), sunt disponibile în cantități limitate în scoarța terestră, ceea ce determină costuri mari de achiziție ale acestora. Abundența In-lui în partea

superioară a crustei continentale este estimată la 0,05 ppm comparativ cu abundența de 25, 71 și 5,5 ppm ale elementelor cupru (Cu), zinc (Zn) și respectiv staniu (Sn), de exemplu [15]. 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, întrucât se poate acumula în țesuturile vegetale și animale. Deși aceste efecte sunt minime atâta timp cât elementul respectiv se află în componența panourilor solare, înlăturarea și reciclarea acestora poate fi atât periculoasă cât și foarte costisitoare.

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 menționate de Zn și Sn, rezultând materialul cuaternar  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). Acești compuși aparțin familiei semiconductoarelor calcogenizi cuaternari  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  și sunt intens studiați pentru potențialul de utilizare în dispozitivele FV cu preț redus și cu grad scăzut de toxicitate [16]. Având lățimea benzii interzise optime pentru FV și un coeficient de absorbție înalt, materialele din clasa respectivă au devenit unele dintre cele mai studiate în ultimii zece ani. Aceasta a dus la obținerea unei valori promițătoare a eficienței celulelor solare pe bază de cuaternari de până la 12,6 % [17]. Însă problemele fundamentale ale materialului dat, una din care este cantitatea mare de defecte proprii adânci, nu permit sporirea în continuare a eficienței menționate.

Chen și al. [18] au comparat proprietățile defectelor compușilor CZTS și  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) și au găsit că efectele negative ale defectelor profunde sunt mai puternice în sulfide decât în selenide, ceea ce limitează eficiența celulelor solare pe bază de CZTS. Prin urmare, deși banda interzisă a aliajelor  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (CZTSSe) poate fi adaptată până la valoarea optimă datorită înlocuirii parțiale a Se cu S, totuși posibilitățile de îmbunătățire ale eficienței sunt limitate de impuritățile din sulfide. Deci, este necesară căutarea unor alternative ale soluțiilor solide CZTSSe care ar avea lățimea benzii interzise apropiată de cea a compusului CZTS, de  $E_g \sim 1,4 - 1,5$  eV și totodată ar avea defecte mai "blânde" ca în CZTSe. Aliajele cu mix de cationi ar putea fi candidați foarte buni în acest sens, de exemplu prin înlocuirea parțială a Sn cu Ge. Recent, un șir de investigații au demonstrat că cele mai promițătoare rezultate au fost obținute în cazul soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$  (CZTGeS(Se)), care aparțin acestei familii de compuși [17,19-21]. În plus, introducerea chiar și a unei cantități mici (de până la 10 %) de Ge în calitate de dopant în straturile subțiri de CZTSe duce la o îmbunătățire semnificativă a eficienței celulelor solare [21,22].

Pe de altă parte, o nouă alternativă de dezvoltare a celulelor solare pe baza compușilor cuaternari câștigă tot mai mult teren și anume utilizarea celulelor solare tandem, în care compușii cuaternari sunt utilizați la nivelul superior al structurii cu cea mai largă bandă interzisă [23-25]. În anul 2016, recordul de eficiență pentru celulele solare tandem alcătuia aproximativ 46 % [9] pentru o heterojuncțiune pe bază de materiale clasice (InGaP, GaAs, Si, etc.), ale căror componente, după cum am menționat, sunt fie costisitoare, fie se găsesc în cantități limitate, sau sunt toxice.

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 puterii de conversie a acestor tipuri de celule solare ar fi posibilă prin explorarea și înțelegerea posibilităților materialului în sine și minimizarea efectelor detrimental ale acestuia. Cu toate acestea, cunoștințele fundamentale referitoare la soluțiile solide de  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$  ( $\text{CZ}(\text{T,Ge})(\text{S,Se})$ ) rămân a fi ambigue, incomplete și uneori contradictorii. Pe lângă aceasta, nu există studii comparative care ar fi adunat și discutat mai multe dintre combinațiile compoziționale pe care le pot avea aceste soluții și cum influențează înlocuirea parțială a unui element cu un altul asupra proprietăților de transport și optice ale materialelor respective. Majoritatea datelor disponibile, au fost obținute doar recent și sunt legate de calcule teoretice ale modifițiilor de structură și compoziție, de analiza spectrelor vibraționale Raman și elipsometrie ale cristalelor și peliculelor subțiri de  $\text{CZ}(\text{T,Ge})(\text{S,Se})$ . Date despre proprietățile de transport electronic ale acestor materiale sunt foarte puține, cu preponderență referitoare la mecanismele de transport în monocristalele și straturile subțiri de CZTS [26-28]. De asemenea, datele elipsometrice existente [29-37], cu referire la compușii din clasa respectivă, sunt insuficiente și mai mult, au fost analizate până acum cu ajutorul unui model idealizat, care eronează semnificativ caracteristicile optice reale ale acestor materiale.

Deci, aflarea potențialului de aplicare a acestora în practică și găsirea unei compoziții optime pentru o aplicație sau alta, solicită o cunoaștere mai aprofundată a proprietăților fundamentale ale acestor materiale, sugerând ca obiecte de studiu relevante monocristalele cu o calitate cristalină înaltă și probele cu o compoziție bine determinată. Astfel, luând în considerare complexitatea calcogenidelor cuaternare, mai ales a soluțiilor lor solide, obiectivul principal al lucrării date constă în studiul fundamental al proprietăților de transport electronic și optice ale compușilor CZTS,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  ( $\text{CZGeS}$ ) și ale unor seturi compoziționale ale soluțiilor solide  $\text{CZ}(\text{T,Ge})(\text{S,Se})$  în intervalul  $x = 0,0 - 1,0$ . Vor fi obținute experimental, în premieră, dependențele de temperatură ale conductibilității și magnetorezistenței (MR) compușilor menționați, din care vor fi determinate principalele mecanisme de conductibilitate, v-a 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 fenomenele optice la interfața dintre mediile sistemului format din aer, suprafața și volumul probei (numit în continuare modelul 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 semiconductorilor 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 de  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ , 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 CZTS, CZGeS și ale soluțiilor solide cu mix de cationi CZTGeS și CZTGeSe.
2. Determinarea principalelor mecanisme de transport electronic și a parametrilor macroscopici și microscopici caracteristici compușilor cuaternari și soluțiilor solide CZ(T,Ge)(S,Se).
3. Stabilirea dependenței parametrilor electronici de ratele compoziționale ale soluțiilor solide CZ(T,Ge)(S,Se).
4. Măsurarea spectrelor elipsometrice și analiza acestora în cadrul modelului cu trei faze pentru policristalele de CZTS și  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (CZTSSe). 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 CZTS, CZGeS și ale soluțiilor solide CZTGeS și CZTGeSe 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 CZTS și CZTSSe 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 CZ(T,Ge)(S,Se) 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. Lucrarea reprezintă un studiu fundamental al proprietăților optice și de transport ale soluțiilor solide CZ(T,Ge)(S,Se).

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 pulsant de până la 20 T, de la eșantioane monocristaline ale semiconductoarelor cuaternari CZTS, CZGeS și ale soluțiilor solide CZTGeS și CZTGeSe; și a dependențelor spectrale ale funcției dielectrice, cu ajutorul elipsometriei spectroscopice de la eșantioane policristaline ale semiconductoarelor cuaternari de CZTS și CZTSSe.

Probele utilizate în cercetarea experimentală au fost selectate, preventive, 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)*).

Toate metodele de cercetare menționate, sunt utilizate pe larg de către comunitatea științifică și condiționează realizarea cu succes a scopului tezei.

## **Sumarul capitolelor 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 CZ(T,Ge)(S,Se) și soluțiile solide ale acestora. În paragrafe consecutive, sunt citate rezultatele studiilor atât teoretice, cât și experimentale, despre structura, compoziția, proprietățile vibraționale, optice și de transport ale acestor compuși. Pe baza analizei literaturii de specialitate citate în primul capitol, au fost formulate scopul și principalele obiective ale tezei, precum și au fost stabilite metodele utilizate pentru atingerea acestora.

**Al doilea capitol** conține studiul detaliat al proprietăților fundamentale de transport ale semiconductorilor cuaternari CZTS și CZGeS. Din analiza dependențelor experimentale de temperatură ale rezistivității și MR în intervalul de temperaturi 4 – 320 K și în câmp magnetic pulsant de până la 20 T, sunt determinate și discutate principalele mecanisme de conductibilitate, precum și valorile unui set de parametri importanți, caracteristici acestor semiconductori.

**Al treilea capitol** se referă la cercetarea proprietăților de transport ale soluțiilor solide cu mix de cationi CZTGeS și CZTGeSe. Din studiul dependențelor experimentale de temperatură ale rezistivității și MR în intervalul de temperaturi 50 - 320 K și în câmp magnetic pulsant de până la 20 T, sunt determinate și discutate principalele mecanisme de conductibilitate, precum și valorile unui set de parametri macroscopici și microscopici importanți, caracteristici acestor materiale. De asemenea, este determinată dependența acestor parametri de ratele compoziționale ale soluțiilor solide menționate.

**Capitolul patru** este dedicat studiului spectrelor de elipsometrie ale unui set de policristale de CZTS precum și ale soluțiilor solide cu mix de anioni CZTSSe cu  $x = 0,27 - 0,88$ , cu ajutorul modelului cu trei faze. Din acestea, sunt obținute dependențele spectrale ale coeficienților de reflexie, absorbție, extincție și ale indicelui de refracție, precum și sunt descrise principalele tranziții optice. Adicional, spectrele de împrăștiere Raman au fost analizate pentru aprecierea preventivă a calității probelor, prin confirmarea lipsei fazelor secundare, în scopul evitării influenței acestora asupra măsurărilor elipsometrice.

# 1. Proprietățile compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ : Retrospecție în literatura de specialitate

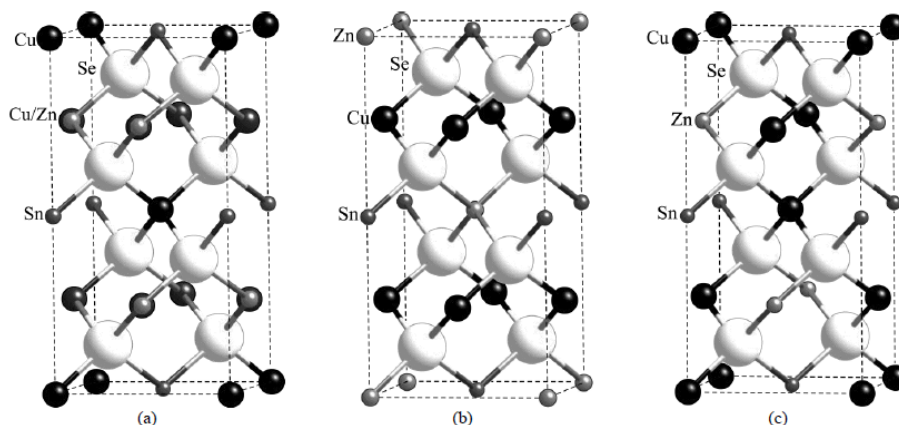
## 1.1. Caracteristicile de bază ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ și soluțiilor solide ale acestora

Calcogenidele cuaternare cu formula  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ , unde  $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$  și  $\text{X}_4 = \text{S, Se}$ , au fost studiate intensiv în ultimii ani, având în vedere proprietățile semiconductoare și electro-optice ale acestora. Aceste materiale formează o clasă largă de compuși înrudiți structural. Structura lor derivă de la celula de sfalerit (zinc-blende) sau wurtzit cu o poziționare a metalelor în locurile cationilor. Sfaleritele sau wurtzitele sunt structuri tetraedrale formate din compuși binari I-VII, II-VI sau III-V. Compușii cuaternari  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$  cristalizează în structuri tetraedrale legate, numai dacă compoziția lor este astfel încât numărul mediu al electronilor de valență pe atom va fi egal cu patru. Acest fapt determină crearea unei superstructuri din care rezultă o celulă tetragonală sau ortorombică.

Compușii  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$  pot fi găsiți în trei structuri cristaline și anume kesterit (KS) (tetragonală), stanit (ST) (tetragonală) și wurtzstanit (WST) (ortorombică) (Fig. 1.1 și 1.2). Structurile tetragonale de tip KS și ST, deși sunt înrudite, au fost atribuite diferitor grupe spațiale datorită distribuției diferite a cationilor de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{B}^{\text{II}+}$  și  $\text{C}^{\text{IV}+}$ .

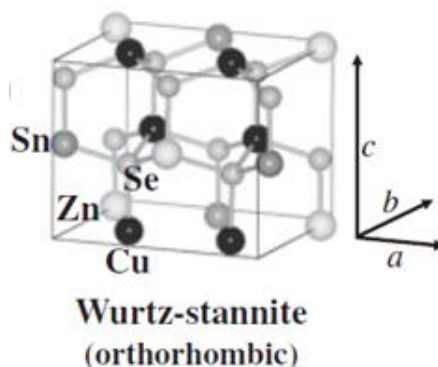
Structura de tip KS se caracterizează prin straturi alternante de cationi de  $\text{CuSn(Ge)}$ ,  $\text{CuZn}$ ,  $\text{CuSn(Ge)}$  și  $\text{CuZn}$  pe pozițiile  $z = 0, 1/4, 1/2$  și  $3/4$  respectiv (unde  $z$  este coordonata de-a lungul axei  $c$ ) (Fig. 1.1 (c)). Prin urmare, un atom de Zn ocupă poziția Wyckoff 2a (0,0,0), iar atomii de Cu se ordonează pe pozițiile  $2c$  (0,1/2,1/4) și  $2d$  (0,1/2,3/4), rezultând grupa spațială  $I\bar{4}$  [38]. Pe de altă parte, în structura de tip ST, straturile de  $\text{ZnSn(Ge)}$  alternează cu cele de  $\text{Cu}_2$ . Acestei structuri i s-a atribuit grupa spațială  $I\bar{4}2m$  (Fig. 1.1 (b)), cu cationul bivalent localizat la origine (2a) și cel monovalent în poziția  $4d$  (0,1/2,1/4). Atomul de  $\text{Sn(Ge)}$  se află pe poziția  $2b$  (0,0,1/2) în ambele structuri. Anionii (S,Se) se aranjează pe planul invers (1 1 0) pe poziția  $8i$  (x,x,z) pentru structura de tip ST și  $8g$  (x,y,z) pentru cea KS [38,39]. Fazele KS și ST nu pot fi distinse prea ușor din măsurătorile difracției razelor X (*X-Ray Diffraction* (XRD)) de pe pulberi, deoarece cationii Cu și Zn, poziția cărora creează diferența dintre aceste structuri, nu pot fi diferențiați. Totuși, cu ajutorul difracției cu neutroni [38,40], au putut fi distinse aceste două structuri și, mai mult, s-a arătat că poate exista și o structură KS dezordonată în care straturile atomare de  $\text{Cu+Zn}$  (0 0 1) sunt dezordonate iar atomii din straturile de  $\text{Cu+Sn}$  rămân în pozițiile originale (Fig. 1.1 (a))

[38,40,41]. De asemenea, se atestă existența teoretică și a altor configurații structurale, așa ca wurtz-KS provenită din celula de wurtzit etc. [42].



**Fig. 1.1. Structura KS–dezordonat (a), ST (b), KS (c) pentru compusul  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .**

Celula ortorombică WST este o suprastructură din celula de wurtzit în care straturile alternante de cationi micști de Zn și Ge sunt separate de straturi cu atomi de Cu și are grupa spațială  $Pmn2_1$  (Fig. 1.2) [43].



**Fig. 1.2. Structura compușilor cuaternari  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$  de tip WST pentru exemplul  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .**

În toate structurile, fiecare anion X este înconjurat de doi atomi de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , un atom  $\text{B}^{\text{II}}$  și unul  $\text{C}^{\text{IV}}$  și fiecare cation este tetraedral coordonat de X [44-46].

În cazul compusului CZTS, prin utilizarea XRD în condiții de rezonanță [41,47], a fost stabilită structura de tip KS iar efectul dezordinii structurale în acest compus a fost confirmat de studii Raman, în spectrele vibraționale ale cărora s-a observat o tranziție de la structura KS la cea KS-dezordonată cu schimbarea ratei Cu/Zn reflectată prin apariția unei benzi largi cu simetria A la frecvențe mai mici ( $331\text{ cm}^{-1}$ ) decât cele caracteristice principalei linii cu simetrie A pentru structura KS la  $337\text{ cm}^{-1}$ .

Tot din spectrele de împrăștiere Raman polarizate pentru CZTS de tip KS, la excitarea cu lungimile de undă 532 nm și 785 nm, a fost identificată simetria a 20 din 27 de linii posibile în intervalul spectral de la 60 la 500  $\text{cm}^{-1}$ , cu poziția liniilor cu simetria A la 338, 287, 276  $\text{cm}^{-1}$  și alte linii cu simetrie B și E [48], date apropiate de cele obținute ulterior pentru straturile subțiri de CZTS [49]. Dependența de temperatură a poziției și lății liniei cu simetrie A a straturilor subțiri de CZTS de tip KS, a fost analizată în Ref. [50], unde s-a observat o deplasare spre roșu a poziției liniei cu simetrie A și o majorare a lății acesteia cu creșterea temperaturii de la 98 la 378 K. De asemenea, în condiții de rezonanță, s-a observat o creștere puternică a intensității liniilor cu simetrie B și E, însă nu a fost înregistrată și o oarecare dependență a acesteia de radiația incidentă și configurațiile de polarizare a radiației împrăștiate.

Totodată, din calculele teoretice ale densității de stări pentru CZTS, în configurațiile structurale KS și ST, s-a determinat că banda interzisă pentru KS-CZTS este cu aproximativ 0,12 eV mai mare decât cea a ST-CZTS [51,52]. Pentru structura de KS-dezordonat, calculele teoretice au arătat o bandă interzisă mai mică cu 0,04 eV decât cea a KS-CZTS.

Permitivitatea dielectrică la frecvențe înalte s-a dovedit a avea valori apropiate pentru ambele modifiții, KS și ST, în cazul compusului CZTS, variind între  $\kappa_{\infty} = 6,5 - 7,1$  [52].

Pe de altă parte, ambele structuri, KS [38,53-55] și ST [56-58] au fost observate experimental pentru compusul CZTSe cu ajutorul difracției neutronilor în pulberi, iar din analiza spectrelor Raman obținute pentru KS-CZTSe, la excitarea cu lungimea de undă 532 nm, de la suprafețele (1 0 0), (0 0 1), (1 1 0) și (1 1 2), au fost identificate pozițiile și simetriile a 15 linii din cele 27 prezise teoretic [59,60], cu simetrie A, B (TO+LO) și E (TO+LO), dintre care cele mai dominante sunt la 170, 174, 196  $\text{cm}^{-1}$  [61]. De asemenea, s-a arătat că banda interzisă a compusului CZTSe este cu aproximativ 0,4 eV mai mică decât cea a compusului CZTS în aceeași configurație structurală (vezi Tabelul 1.2).

Diferența între kesteritele sulfide și cele selenide poate fi văzută, cu ajutorul XRD pe pulberi, unde CZTS nestoichiometric arată o corelație mai strânsă între compoziția chimică și variațiile parametrilor rețelei, decât CZTSe [54].

Compusul CZGeS cristalizează în structura tetragonală de tip ST [44,62,63] la temperaturi mai joase de 810 °C și în cea ortorombică de tip WST [44,64] la temperaturi mai mari de 810 °C [53]. Din măsurătorile spectrelor polarizate de împrăștiere Raman pentru monocristalele de CZGeS cu structura tetragonală, au fost identificate pozițiile și simetriile a 17 linii din cele 27 prezise teoretic [62]. Conform teoriei grupurilor, reprezentarea ireductibilă a liniilor vibraționale în centrul zonei Brillouin,  $\Gamma$ , pentru compușii cu structură tetragonală este  $\Gamma = 3A \oplus 7B \oplus 7E$ , unde  $3A \oplus 6B \oplus 6E$  sunt linii Raman active dintre care  $6B \oplus 6E$  sunt simultan și IR active, având și

despicare LO-TO iar restul  $B \oplus E$  sunt linii acustice [59,62]. În condiții de rezonanță, s-a observat o apariție a componentelor LO și o intensificare acestei componente a liniilor cu simetrie B și E la frecvențe înalte [62,65].

Pentru CZGeS cu structura de tip WST, reprezentarea ireductibilă a fononilor optici în centrul zonei Brillouin,  $\Gamma$ , este  $\Gamma = 13A_1 \oplus 10A_2 \oplus 9B_1 \oplus 13B_2$ , toate liniile fiind Raman active și numai  $A_1$ ,  $B_1$  și  $B_2$  sunt simultan și IR active [66]. Din analiza spectrelor Raman pentru acest compus, au fost identificate 3 linii dominante la aproximativ 360, 291 și 272  $\text{cm}^{-1}$  în regiunea spectrală 70 – 580  $\text{cm}^{-1}$  [67,68], iar în condiții de rezonanță și non-rezonanță, de la planele cristalografice (2 1 0) și (0 0 1), au fost identificate și atribuite simetriile a 29 de linii polare  $A_1(\text{TO}+\text{LO})$ ,  $B_1(\text{TO}+\text{LO})$ ,  $B_2(\text{TO}+\text{LO})$  și nepolare  $A_2$ , din cele 45 Raman active prezise teoretic [64,66].

Schafer și Nitsche [43] au indicat că structurile ST și WST sunt egal probabile pentru compușii care conțin Ge (IV). Totuși compusul CZGeSe cristalizează doar în structura tetragonală de tip ST la toate temperaturile [43,69,70]. Astfel, din analiza spectrelor Raman obținute la excitarea cu lungimea de undă 532 nm, de la suprafața (1 1 2) a probelor de CZGeSe, au fost identificate pozițiile și simetriile a 16 linii din cele 27 prezise teoretic [59], cu simetrie A, B(TO+LO) și E (TO+LO), dintre care cele mai dominante sunt la 176, 180, 206  $\text{cm}^{-1}$  [61].

Parametrii celulei celor patru compuși cuaternari menționați, au fost calculați teoretic în Ref. [71-73] și obținuți experimental în Ref. [55,58,69,72,73].

**Tabelul 1.1. Parametrii celulei elementare ai compușilor cuaternari**

**$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .**

| parametrii<br>celulei | Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> |        |           |           | Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> |        |           |              |        |
|-----------------------|-------------------------------------|--------|-----------|-----------|-------------------------------------|--------|-----------|--------------|--------|
|                       | teor. [71]                          |        |           | exp. [69] | teor. [71]                          |        |           | exp. [55,58] |        |
|                       | KS                                  | ST     | WST       | ST        | KS                                  | ST     | WST       | ST           | KS     |
| a                     | 5,610                               | 5,601  | 7,908     | 5,610     | 5,730                               | 5,728  | 8,086     | 5,688        | 5,692  |
| b                     | -                                   | -      | 6,836     | -         | -                                   | -      | 6,994     | -            | -      |
| c                     | 11,137                              | 11,189 | 6,512     | 11,046    | 11,429                              | 11,381 | 6,646     | 11,388       | 11,340 |
| parametrii<br>celulei | Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub>  |        |           |           | Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>  |        |           |              |        |
|                       | teor. [72]                          |        | exp. [72] |           | teor. [73]                          |        | exp. [73] |              |        |
|                       | KS                                  | ST     | KS        | ST        | KS                                  | ST     | KS        | ST           |        |
| a                     | 5,264                               | 5,328  | 5,270     | 5,342     | 5,443                               | 5,403  | 5,432     | 5,426        |        |
| b                     | -                                   | -      | -         | -         | -                                   | -      | -         | -            |        |
| c                     | 10,843                              | 10,741 | 10,509    | 10,540    | 10,786                              | 10,932 | 10,840    | 10,810       |        |

Masele efective ale golurilor, dependențele energetice ale DOS și valorile teoretice ale energiei benzii interzise în configurațiile structurale KS și ST ale compușilor respectivi au fost calculate în Ref. [52] și [51,74] respectiv. Unele date extrase din aceste referințe sunt colectate în Tabelul 1.2.

**Tabelul 1.2. Valorile teoretice [51,74] și experimentale [34,63,75,76] ale lățimii benzii interzise,  $E_g$  și masele efective longitudinale  $m_{v1}^{\parallel}$  în direcția (001) și transversale  $m_{v1}^{\perp}$  în direcțiile (110), (100) pentru nivelul  $v_1$ , care corespunde nivelului superior al benzii de valență a compușilor cuaternari  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  în configurațiile structurale KS și ST [74]. Valorile maselor efective din paranteze au fost extrase pentru comparație din Ref. [52], în care valorile transversale ale masei efective s-au calculat din dispersia în direcțiile (110) și (010).**

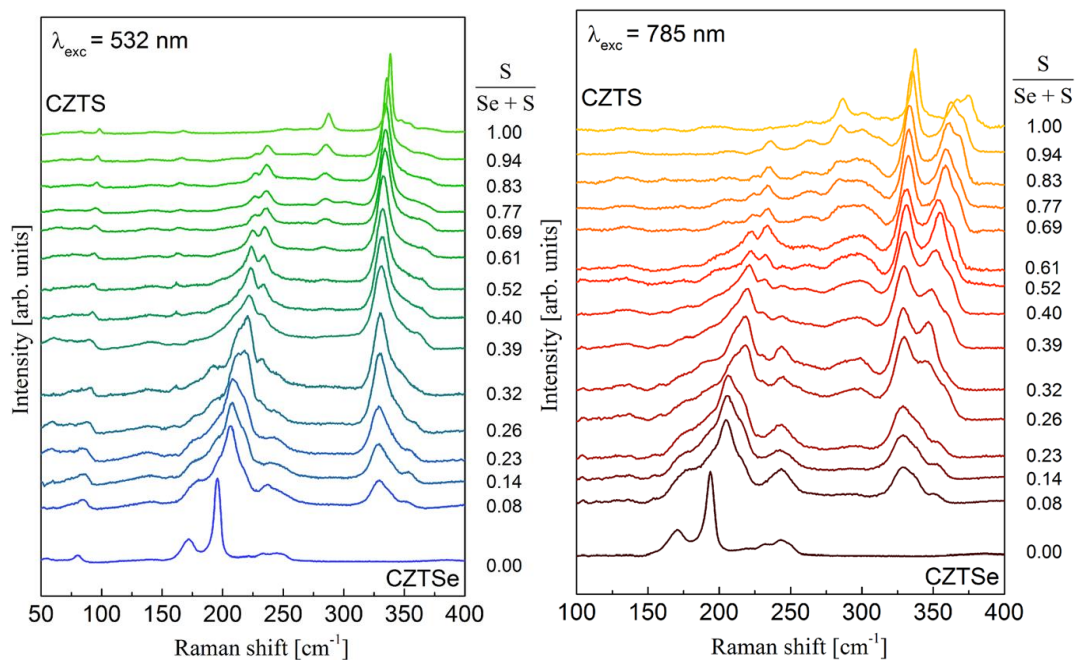
| Parametri            | $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ |                  |             | $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ |                  |             |
|----------------------|------------------------------|------------------|-------------|------------------------------|------------------|-------------|
|                      | <i>KS(teor.)</i>             | <i>ST(teor.)</i> | <i>Exp.</i> | <i>KS(teor.)</i>             | <i>ST(teor.)</i> | <i>Exp.</i> |
| $E_g$ , eV           | 1,12-1,5                     | 0,83-1,32        | 1,29-1,52   | 0,82-0,96                    | 0,64             | 0,8-1,16    |
| $m_{v1}^{\parallel}$ | 0,13                         | 0,50             | -           | 0,12 (0,09)                  | 0,55 (0,66)      | -           |
| $m_{v1}^{\perp}$     | 0,38                         | 0,17             | -           | 0,32 (0,33)                  | 0,14 (0,09)      | -           |
| Parametri            | $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  |                  |             | $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  |                  |             |
|                      | <i>KS(teor.)</i>             | <i>ST(teor.)</i> | <i>Exp.</i> | <i>KS(teor.)</i>             | <i>ST(teor.)</i> | <i>Exp.</i> |
| $E_g$ , eV           | 2,07-2,27                    | 1,77-2,06        | 1,94-2,25   | 1,48-1,5                     | 1,30             | 1,44-1,51   |
| $m_{v1}^{\parallel}$ | 0,27                         | 0,67             | -           | 0,22 (0,22)                  | 0,74 (0,33)      | -           |
| $m_{v1}^{\perp}$     | 0,91                         | 0,41             | -           | 0,74 (0,71)                  | 0,34 (0,84)      | -           |

Având în vedere că doar recent mixul de cationi sau anioni în soluțiile solide ale compușilor cuaternari CZ(T,Ge)(S,Se) a atras interesul cercetătorilor, datele disponibile în literatură la moment despre proprietățile structurale, electronice și vibraționale ale acestor sisteme multinare sunt limitate la câteva lucrări tematice.

Astfel, s-a observat că seleniul poate fi substituit până la 100 % cu sulf în structura tetragonală a soluției solide CZGeSSe, obținută la 700 °C și până la 75 % în structura ortorombică obținută la temperatura de 900 °C și s-a stabilit că temperatura la care are loc transformarea de fază și volumul celulei elementare cresc direct proporțional cu concentrația de Se în soluția solidă [44].

Difracția cu neutroni utilizată pentru probe de CZTSSe cu  $x = 0,48$  [77] a arătat că aceste soluții solide cristalizează în structura de tip KS. Totodată, din calculele teoretice efectuate pentru aceste soluții solide s-a stabilit o descreștere a lățimii benzii interzise cu creșterea  $x$  și s-a stabilit că nivelul superior al benzii de valență a acestora se despică în trei nivele nedegenerate, astfel încât diferența energetică dintre acestea și masele efective ale golurilor se modifică în dependență de  $x$

și distribuția anionilor de S și Se [78]. Din analiza spectrelor Raman obținute pentru soluțiile solide de CZTSSe, la excitarea cu lungimi de undă de 532 nm și 785 nm, au fost detectate 19 linii vibraționale, dintre care câte două dominante, cu simetria A, caracteristice pentru CZTS la frecvențe înalte ( $280 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) și pentru CZTSe la frecvențe joase ( $170 - 205 \text{ cm}^{-1}$ ) și linii intermediare legate de vibrațiile atomilor de S și Se caracteristice soluțiilor solide respective ( $205 - 280 \text{ cm}^{-1}$ ) [79].



**Fig. 1.3. Spectrele Raman ale soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  obținute la excitarea cu lungimi de undă de 532 nm și 785 nm [79].**

Referitor la soluțiile solide cu mix de cationi, s-a presupus că înlocuirea parțială a Sn cu atomii mai mici de Ge ar trebui să mărească respingerea între nivelele s-s și s-p ale atomilor de Ge și S(Se), fapt din care rezultă o creștere a lății benzii interzise cu creșterea conținutului de Ge [80].

În cazul monocristalelor compușilor cuaternari sulfurici cu mix între cationii de Sn și Ge CZTGeS, din măsurătorile spectrelor Raman, s-a stabilit o structură de tip KS [29]. Totodată s-a observat evoluția liniilor cu simetria A de la  $338 \text{ cm}^{-1}$  la  $359 \text{ cm}^{-1}$  și de la  $287 \text{ cm}^{-1}$  la  $296 \text{ cm}^{-1}$  cu creșterea concentrației de Ge și a fost descris comportamentul bi-modal al unei linii A [29,81]. Creșterea lății liniilor pentru soluțiile solide respective, în comparație cu cele ale compușilor de capăt ale seriei, a fost atribuită efectelor dezordinii structurale mai mari.

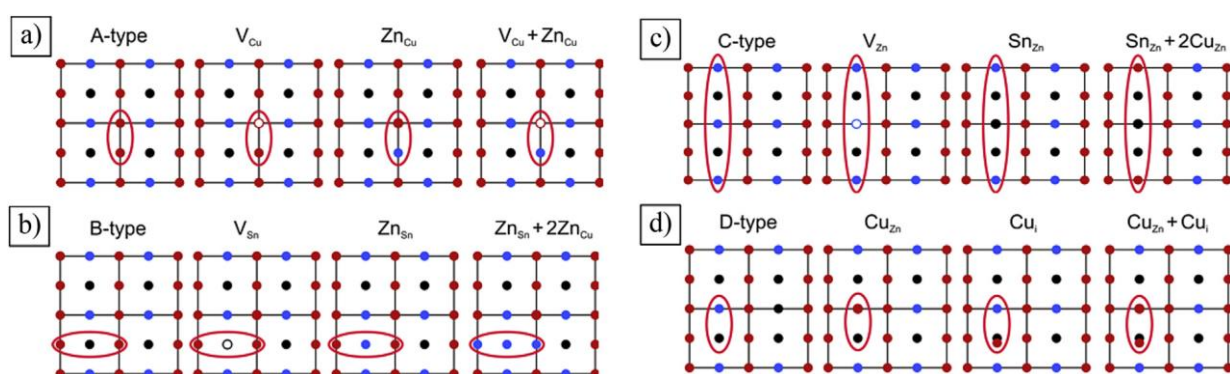
Morihami și al. [82] au cercetat proprietățile structurale ale soluțiilor solide CZTGeSe prin analiza acestora cu ajutorul XRD. Prin utilizarea calculelor teoretice în prima aproximație, s-a

determinat că entalpia de formare a soluțiilor solide CZTGeSe este mică și prin urmare, Ge poate fi ușor introdus în CZTSe. Această substituție duce la o dependență aproape liniară a lății benzii interzise de gradul de substituție a Sn cu Ge [82-84]. Spre deosebire de comportamentul bi-modal al liniilor A în spectrele Raman ale monocristalelor CZTGeS, în cele ale monocristalelor de CZTGeSe, toate liniile cu simetria A aveau un caracter uni-modal [80,81].

Totodată, s-a obținut o micșorare a parametrilor rețelei cristaline cu creșterea conținutului de Ge în soluțiile solide [82] și nanocristalele [84] de CZTGeSe și a conținutului de S în soluțiile solide CZTSSe [85,86] și CZGeSSe [30].

## 1.2. Defectele structurale în compușii cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$

Studiul flexibilității structurii KS a compușilor CZTS și abilitatea de a devia de la stoichiometrie a fost inițializat de către A. Lafond [41,87,88], care a propus patru tipuri de abatere de la stoichiometrie (Fig. 1.4): tip A – deficit de Cu/surplus de Zn unde Cu este substituit formându-se vacanțe de Cu ( $V_{\text{Cu}}$ ) și delocațiuni de Cu ( $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ); tip B – deficit de Cu/surplus de Zn, unde atomii de Cu și Sn sunt substituiți de către atomii de Zn formând delocațiunile  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  și  $\text{Zn}_{\text{Sn}}$ ; tip C – surplus de Cu/deficit de Zn care determină substituția atomilor de Zn cu cei de Cu și Sn, formând defectele de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  și  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ ; și tip D – surplus de Cu/deficit de Zn în care se formează delocațiuni de Zn ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ) și interstiții de Cu ( $\text{Cu}_i$ ).



**Fig. 1.4. Procesul de substituție a cationilor care duce la formarea tipurilor A, B, C și D de abatere stoichiometrică [87] pentru compușii CZTS și CZTSe [54].**

Astfel, s-a arătat că compușii CZTS și CZTSe de tip KS pot devia de la compoziția stoichiometrică spre una din abaterile de tipul A, B, C sau D, aceștia acomodându-se la abaterile de la stoichiometrie cu surplus sau deficit de Cu, fără nici o modificare structurală, cu excepția distribuției cationilor [54].

Chen și al. [18] și Schorr [38] au investigat, de asemenea, formarea defectelor în CZTS și CZTSe și au obținut că principalele defecte acceptoare în acești compuși sunt defectele de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  și  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  care apar în planele  $\text{CuZn}$  (0 0 1) la  $z=1/4$  și  $3/4$ . Deși nivelul de ionizare al acestora este mai adânc decât cel al vacanțelor de Cu ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ), concentrația mare a lor determină crearea unui număr semnificativ de goluri și respectiv a conductibilității de tip  $-p$ , făcând dificilă doparea cu purtători de tip  $-n$ . În condițiile în care există deficit de Cu și surplus de Zn ( $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \approx 0,8$ ), vacanțele de Cu devin dominante. Abaterea de la stoichiometrie observată frecvent în compușii cuaternari, rezultă din formarea defectelor-clusteri auto-compensatoare așa ca  $[\text{V}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}]$ ,  $[\text{Zn}_{\text{Sn}} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}]$  și  $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ . S-a arătat că energiile de formare ale diferitor defecte-clusteri în CZTS, de exemplu, sunt mai mici decât cele de formare a defectelor individuale [89,90]. De asemenea, s-a prezis o concentrație însemnată a defectelor-clusteri de tipul  $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+})$  și  $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+})$  în compușii cuaternari cu compoziția apropiată de stoichiometrie [89]. Pentru CZTS de tip KS, s-a obținut că pentru sintetizarea unui compus eficient (prin reducerea la minim a probabilității apariției fazelor secundare, a prevenirii formării defectelor detrimentale și promovarea defectelor benigne) trebuie să fie atins un maximum de sulfurizare și maximum al concentrației golurilor determinate de vacanțele de Cu ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ) [91].

În cazul soluțiilor solide de CZTSSe, care au fost atribuite tipului stoichiometric C (conform clasificării Lafond [87]), s-a stabilit existența defectelor punctuale de  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  și  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  pe lângă cele de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{Zn}_{\text{Cu}}$  în planele rețelei cristaline la  $z = 1/4$  și  $3/4$  [77].

### 1.3. Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$

Proprietățile de transport ale soluțiilor solide CZ(T,Ge)(S,Se) cu mix de cationi și/sau anioni nu au o istorie bibliografică de cercetare. Aceasta se datorează faptului că doar recent compușii respectivi au atras atenția prin perspectivele de utilizare, deschise de posibilitatea de modificare a lățimii benzii interzise la introducerea și schimbarea ratei compoziționale a elementelor Sn și Ge și/sau S și Se, pe lângă proprietățile optice, electrice și termice interesante (vezi Introducere). Singura mențiune legată de proprietățile de transport ale acestui tip de soluții solide, se referă la dependența de temperatură a rezistivității în intervalul de temperaturi 300 – 675 K pentru o serie de policristale de CZGeSSe ( $x = 0 - 4$ ) [92], unde se observă o scădere a rezistivității cu creșterea temperaturii până la  $\sim 475$  K, după care are loc o creștere slabă a acesteia, sau cel puțin o modificare a pantei de înclinare a dependențelor până la 675 K. Autorii lucrării respective, sugerează o tranziție metal-izolator (TMI) ca fiind cauza modificării

comportamentului rezistivității la temperatura de  $\sim 475$  K, însă nu oferă alte date referitoare la proprietățile electrice ale probelor menționate.

În schimb baza de referințe legate cu analiza mecanismelor de conductibilitate ale unor compuși de capăt este mai bogată, dar totuși incompletă sau ambiguă. Astfel, conform măsurărilor electrice pentru cristalele și pelicolele subțiri de CZTS(Se) și CZGeS(Se), obținute prin metoda transportului chimic de vapori sau Bridgman modificată și depunerea prin pulverizare respectiv, rezultă că aceștia sunt semiconductori intrinseci, cu defecte proprii cum sunt delocațiunile  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ , vacanțele de Cu ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ) și clusterii  $[\text{2Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Cu}}]$  [18] (vezi §1.2). Totodată, măsurările semnelui coeficientului Seebeck indică o conductibilitate de tip  $p$  [28,93].

Conductibilitatea în acești compuși poartă, în general, un caracter tunelar-activațional, astfel încât, în dependență de temperatură, purtătorii de sarcină sunt transportați sub influența unui sau altui mecanism. Există câteva lucrări în care s-au realizat măsurători electrice ale rezistivității unei serii de compuși  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ , printre care și CZGeS(Se) prin metoda van der Pauw, în intervalul de temperaturi de la 77 la 350 K, contactele ohmice fiind obținute prin depunerea de In cu ajutorul ciocanului de lipit [94]. Astfel, la temperatura camerei, monocristalul de CZGeS are rezistivitatea de  $1 \text{ } \Omega\text{cm}$  iar cel de CZGeSe de  $2 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ . La temperatura azotului lichid sunt menționate valorile de  $2 \times 10^1 \text{ } \Omega\text{cm}$  și  $4 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$  respectiv. În lucrarea [95], prin aceeași metodă de măsurare, autorii menționează despre valoarea rezistivității la temperatura camerei pentru monocristalul de CZGeS de  $1,6 \times 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$ , diferită de valoarea din [94] pentru același compus. Iar pentru pelicolele subțiri de CZGeSe, în lucrarea [96], este raportată o valoare a rezistivității de  $0,1 \text{ } \Omega\text{cm}$  la temperatura camerei.

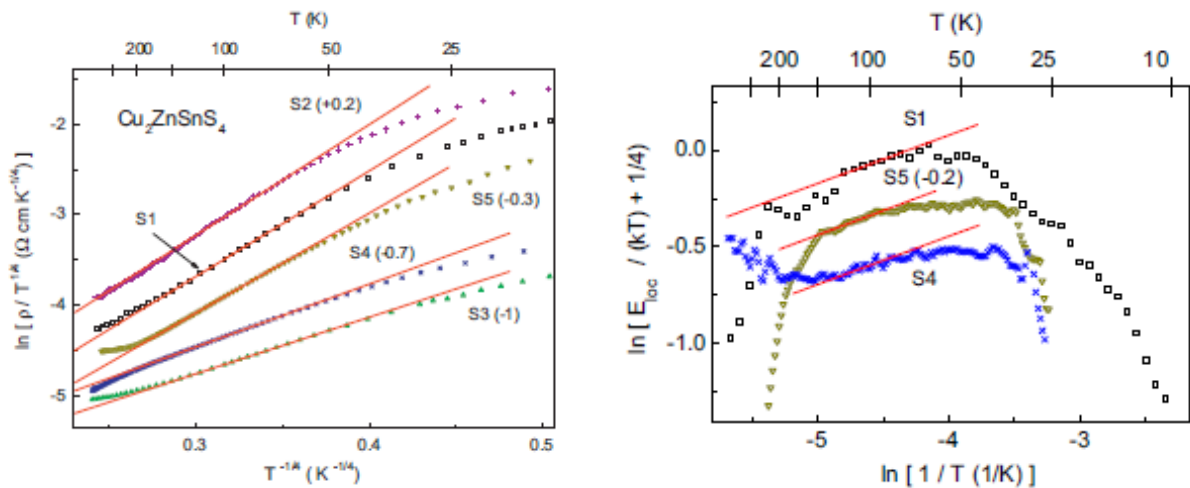
Date mai complexe au fost colectate din dependențele de temperatură ale rezistivității măsurate și analizate pentru straturile subțiri [26,27,97-104], monocristalele [28,105,106] și probele pulbere [107] de CZTS.

La temperaturi relativ înalte (în jurul temperaturii camerei), pentru compușii cuaternari respectivi, nu există un mecanism de conductibilitate care ar fi susținut în unanimitate de către comunitatea științifică, deoarece procesele care au loc s-au dovedit a fi prea complexe pentru alegerea unui model unic de abordare și explicare a rezultatelor experimentale. Astfel, autorii lucrării [102], din analiza valorilor energiei de activare a acceptorilor  $E_a = 70 \text{ meV}$  și a distanței energetice între centrul BA și banda de valență (BV),  $E_A = 90 \text{ meV}$ , care în acest caz sunt comparabile, presupun o activare termică a golurilor de pe nivelul acceptorilor în BV, în intervalul de temperaturi  $\sim 200 - 300 \text{ K}$ , pentru straturile subțiri de CZTS. Același mecanism de conductibilitate la temperaturi înalte, a fost observat și de către autorii Ref. [98]. În Ref. [107] pentru probele-pulbere și [27,103,108] pentru pelicolele de CZTS, autorii au observat la

temperaturi mai mari de 200 K, o conductibilitate determinată de emisia termică peste bariera energetică determinată de granițele granulelor (conductibilitate intergranulară), urmată, la scăderea temperaturii, de conductibilitatea prin salt pe acceptorii apropiați (*Nearest Neighbor Hopping* (NNH)). Argumentele autorilor constau în faptul că energia de activare a conductibilității intergranulare este mai mare ca cea a conductibilității NNH. Astfel, la temperaturi mai mari, activarea termică a acceptorilor între granule este mai probabilă decât activarea acestora pe oarecare acceptori apropiați din interiorul granulelor. În condiții de iluminare s-a obținut o scădere a înălțimii barierei granulare și a energiei de activare NNH datorită fotoconductibilității [108].

Conductibilitatea prin salt cu lungimea variabilă a saltului de tip Mott (*Mott Variable-Range Hopping Conduction* (VRH-Mott)) [109,110] a fost observată în straturile subțiri [26,27,100-104], monocristalele [28,105,106] și probele-pulbere de CZTS [107] într-un interval larg de temperaturi mai joase, între  $T \sim 30 - 120$  K. Pe de altă parte, autorii Ref. [26], au observat conductibilitatea intergranulară la temperaturi mai joase ( $\sim 53 - 188$  K) decât cele la care se realizează conductibilitatea de tip Mott ( $\sim 84 - 233$  K). Acest fapt este explicat prin majorarea lungimii saltului purtătorilor cu scăderea temperaturii, care, la un moment dat, ajungând la valori comparabile cu distanța intergranulară, favorizează salturile acceptorilor între granulele stratului subțire. Diferența între rezultatele Ref. [26] și [27,103,108], referitoare la conductibilitatea intergranulară, constă în modelele teoretice diferite utilizate în procesul de analiză de către autori, ceea ce crează incertitudini și provoacă la studii adăugătoare.

Analiza dependențelor energiei locale,  $E_{loc}$ , de temperatură ale monocristalelor CZTS a confirmat realizarea conductibilității de tip VRH-Mott la temperaturi joase (Fig. 1.5) [28].



**Fig. 1.5. Dependențele de temperatură ale monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  în coordonatele  $\ln(\rho T^{-1/4}) = f(T^{-1/4})$  și  $\ln(E_{loc}/kT + 1/4) = f(\ln(1/T))$  pentru conductibilitatea prin salt de tip VRH-Mott [28].**

Analiza intervalului cu conductibilitate de tip VRH-Mott, a permis determinarea unor astfel de parametri ca temperatura caracteristică  $T_{04}$ , semilăţimea BA,  $W$ , raza relativă de localizare a acceptorilor,  $a/a_0$  şi a DOS,  $g(\mu)$ , la nivelul Fermi,  $\mu$ , pentru straturile subţiri [26,102], monocristalele [28] şi probele-pulbere [107] de CZTS.

**Tabelul 1.3. Intervalul termic de conductibilitate VRH-Mott ( $\Delta T_{v4}$ ), temperatura caracteristică VRH-Mott ( $T_{04}$ ), semilăţimea benzii cu defecte acceptoare ( $W$ ), raza de localizare relativă a acceptorilor ( $a/a_0$ ) şi DOS la nivelul Fermi ( $g(\mu)$ ) pentru straturile subţiri tratate termic (TT) şi netratate termic, monocristalele şi probele-pulbere de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .**

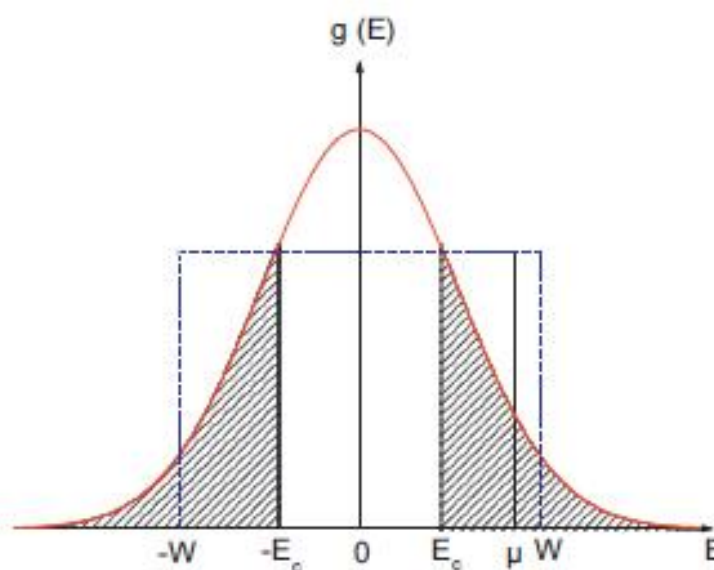
| $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  | $\Delta T_{v4}$ (K)               | $T_{04}$ (K)                                                                                   | $W$ (meV)                       | $a/a_0$                            | $g(\mu)$<br>( $10^{17} \text{ meV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ) |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| straturi subţiri<br>[26,102] | 260-140<br>177-31 <sup>(TT)</sup> | $8,88 \times 10^2 - 5,65 \times 10^4$<br>$7,05 \times 10^5 - 2,01 \times 10^7$ <sup>(TT)</sup> | 28-37<br>90-150 <sup>(TT)</sup> | 3,1-8,5<br>1,2-1,7 <sup>(TT)</sup> | 1,7-5,3<br>0,8 <sup>(TT)</sup>                             |
| monocristale<br>[28]         | 163-30                            | $1,52 \times 10^3 - 8,7 \times 10^4$                                                           | 12 – 45,1                       | 3,5-6,4                            | 1,2-15,2                                                   |
| probe pulbere<br>[107]       | -                                 | $0,4 \times 10^6 - 5,14 \times 10^6$                                                           | -                               | -                                  | -                                                          |

Din Tabelul 1.3 se observă că valorile parametrilor pentru straturile subţiri netratate termic sunt comparabile cu cele pentru monocristale, pe când după tratarea termică a peliculelor (TT), cel puţin, temperatura caracteristică VRH-Mott creşte la o valoare asemănătoare celeia din probele-pulbere. Acest fapt poate fi explicat prin creşterea dimensiunilor granulelor după tratare termică [102] până la dimensiuni asemănătoare celor din probele-pulbere.

Valorile concentraţiei acceptorilor  $N_A \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  în monocristalele [28,105] şi probele-pulbere de CZTS [107] au fost, de asemenea, determinate din analiza dependenţelor de temperatură ale rezistivităţii în regiunea mecanismului VRH-Mott. Totuşi, autorii Ref. [105], care sugerează o corelaţie între valorile  $N_A$  şi rata de Cu/Zn, dau aceeaşi valoare a concentraţiei golurilor de  $1,51 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pentru rata Cu/Zn de 1,67 în Ref. [105] şi 1,81 în Ref. [107].

În plus, valorile  $N_A$  variază de la  $2,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  la  $1,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  chiar şi pentru straturile subţiri cu compoziţia apropiată de stoichiometrie. Pe de altă parte, valorile  $N_A$  se dovedesc a fi diferite chiar şi în aceleaşi condiţii de obţinere [97,103]. Principala cauză a acestor incertitudini constă în multitudinea de metode de obţinere a probelor cu diferită stare macroscopică (monocristale, policristale, straturi subţiri şi probe-pulbere), cele mai multe dintre care nu sunt suficient de controlabile pentru a obţine de fiecare dată eşantioane identice din punct de vedere a stoichiometriei, structurii şi calităţii acestora.

O altă problemă în obținerea valorilor macroscopice din dependența rezistivității de temperatură în regiunea VRH-Mott, constă în necesitatea de a utiliza mai multe aproximații și simplificări, de exemplu, considerarea unei forme dreptunghiulare a DOS în BA de tip Anderson, cu semilățimea  $W$ , în care regiunile cu stări localizate sunt separate de cele cu stări delocalizate de către pragurile de mobilitate  $-E_c$  și  $E_c$  (Fig. 1.6) [28,102]. Aceste aproximații determină și incertitudini pentru valorile permitivității dielectrice  $\kappa_0$ , a razei Bohr,  $a_B$  și a energiei nivelului de acceptori,  $E_A$ , care variază de la  $\sim 11,2$  la  $8,5$ , de la  $\sim 12,2$  la  $9,5$  Å și de la  $\sim 60$  la  $90$  meV, respectiv, în monocristalele [28] și straturile subțiri [102] de CZTS.



**Fig. 1.6. Imaginea schematică a dependenței energetice a DOS în banda acceptoare, cu stări localizate separate de cele nelocalizate de pragurile de mobilitate  $-E_c$  și  $E_c$ .**

**Liniile întrerupte reprezintă aproximarea dreptunghiulară a DOS [28].**

Cu scăderea de mai departe a temperaturii, s-au observat deviații de la conductibilitatea de tip VRH-Mott, care posibil sunt legate de influența relațiilor coulombiene, care duc la realizarea mecanismului de conductibilitate prin salt cu lungimea variabilă a saltului de tip Schlovskii – Effros (*Schlovskii – Effros Variable-Range Hopping Conduction* (VRH-SE)) [111]. În Ref. [100] și [103], s-a presupus că acest mecanism de conductibilitate persistă până la  $100$  K și  $36$  K, respectiv. Totuși, un astfel de comportament nu a fost susținut ulterior de nici un studiu [27,97-99,101,102,104] al straturilor subțiri sau al monocristalelor [28,105,106].

În prezența câmpului magnetic, a fost măsurat efectul Hall pentru probe-pulbere nestoichiometrice de CZTS [107]. Astfel, valorile concentrației purtătorilor de sarcină au fost găsite la un nivel de  $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , iar mobilitatea acestora la temperatura camerei era de  $0,09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Cu scăderea ratei Cu/Zn (prin majorarea conținutului de Zn) în probe-pulbere de

CZTS nestoichiometrice, s-a observat micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină determinați de defectele de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  până la  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  și o sporire a mobilității acestora până la  $\approx 70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

#### 1.4. Proprietățile optice ale compușilor $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$

Proprietățile elipsometrice [31-33,36,37,52,112-114] și fotoluminescente (FL) [68,97,115-122] ale compușilor cuaternari de capăt ale seriilor soluțiilor solide (CZTS, CZTSe, CZGeS și CZGeSe) au fost intens studiate, așa cum s-a menționat în Introducere, datorită benzii interzise optime a acestora și a coeficientului înalt de absorbție, pentru utilizarea în calitate de strat absorbant în FV.

Elipsometria spectroscopică și FL reprezintă niște metode nedestructive, din care pot fi obținuți un șir complex de parametri optici caracteristici materialului cercetat.

Astfel, au fost obținute caracteristicile spectrale ale funcțiilor dielectrice  $\varepsilon(E)=\varepsilon_1(E)+i\varepsilon_2(E)$  experimentale și teoretice și, respectiv, ale coeficientului de reflexie  $R(E)$ , de extincție  $k(E)$ , de absorbție  $\alpha(E)$  și ale indicelui de refracție  $n(E)$ , cu evidențierea principalelor puncte critice (PC), pentru o serie de monocristale și policristale de CZGeS cu stoichiometrie diferită în intervalul de energii 1,4 – 4,7 eV [31], CZGeSe în intervalul de energii 1,2 – 4,6 eV [32], CZTSe în intervalul 0,8 – 4,5 eV [33] și straturi subțiri policristaline de CZTSe [112,113] și CZTS în intervalul de energii 0,73 – 6,5 eV [36,37]. Prin utilizarea modelului Adachi, al algoritmului SA [31-33] și a calculelor în prima aproximație [52,114], au fost determinate principalele PC corespunzătoare tranzițiilor  $E_0$ ,  $E_{1A}$ ,  $E_{1B}$ , (unde  $E_0$  corespunde pragului fundamental de absorbție  $E_g$ ).

Spectrele de FL ale policristalelor de CZTS au arătat două benzi, la 1,27 și 1,35 eV, la temperatura de 10 K, corespunzătoare cu energiile de ionizare de 277 și 289 meV respectiv, care au fost atribuite recombinării bandă-acceptor [115]. Autorii au presupus că banda la 1,27 eV provine de la faza KS dezordonat, cea de la 1,35 eV – de la faza KS pur, iar nivelul adânc de acceptori este format din defectele de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$ . Mai târziu, aceeași autori, au observat în aceleași condiții o bandă la 0,66 eV cu energia de activare de 87 meV, pe care au atribuit-o recombinării între banda de conducție (BC) și un nivel adânc donor format din clusteri de  $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+})$  și o a doua bandă radiativă dominantă la 1,35 eV, cu energia de activare de 103 meV, atribuită recombinării dintre electronii și golurile din gropile de potențial create de clusterii  $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+})$  [121]. Anterior, aceeași bandă la 1,3 eV a fost atribuită recombinării donor-acceptor cu energia de activare de 48 meV pentru monocristalele cu deficit de S [116]. Pentru monocristalele de CZTS, cu compoziție apropiată de stoichiometrie, din analiza spectrelor

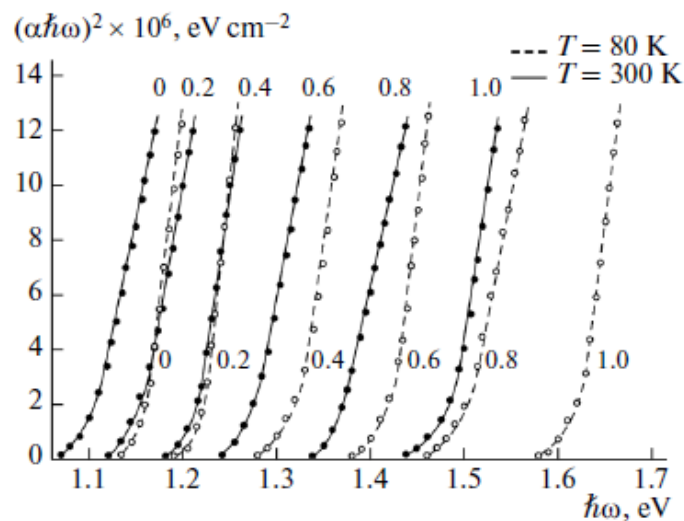
FL, a fost detectat un nivel acceptor cu energia apropiată de 140 meV [117], iar în Ref. [118] s-a raportat despre un nivel cu energia de 130 – 200 meV dependentă de  $E_g$ . Adicional, au fost observate și nivele cu energia mai mică  $E_{A1} = 30$  meV și  $E_{A2} = 10$  meV [118].

Pentru faza cuaternară din pulberile de CZTSe a fost detectată o bandă FL la 0,946 eV provenită de la recombinarea bandă-acceptor cu energia de ionizare de 49 meV [122].

Pentru monocristalele de CZGeS cu structura WS au fost observate două benzi de FL care au fost atribuite recombinării donor-acceptor cu energiile de activare de 37 meV pentru banda dominantă și 140 meV pentru cea mai puțin dominantă [68]. În spectrele de absorbție ale aceluiași compus s-au observat două tranziții indirecte permise cu energiile de 2,02 (2,07) și 2,08 (2,14) eV, în configurațiile de polarizare  $E \parallel b$  și  $E \parallel a$ , la temperatura de 300 (10) K. Pe lângă aceasta, din spectrele de electroreflectanță electrochimică, în apropierea marginii benzii directe, s-au observat tranziții anizotrope la aproximativ 2,38, 2,44 și 2,45 eV în configurațiile de polarizare  $E \parallel b$ ,  $E \parallel a$  și  $E \parallel c$ , respectiv [123].

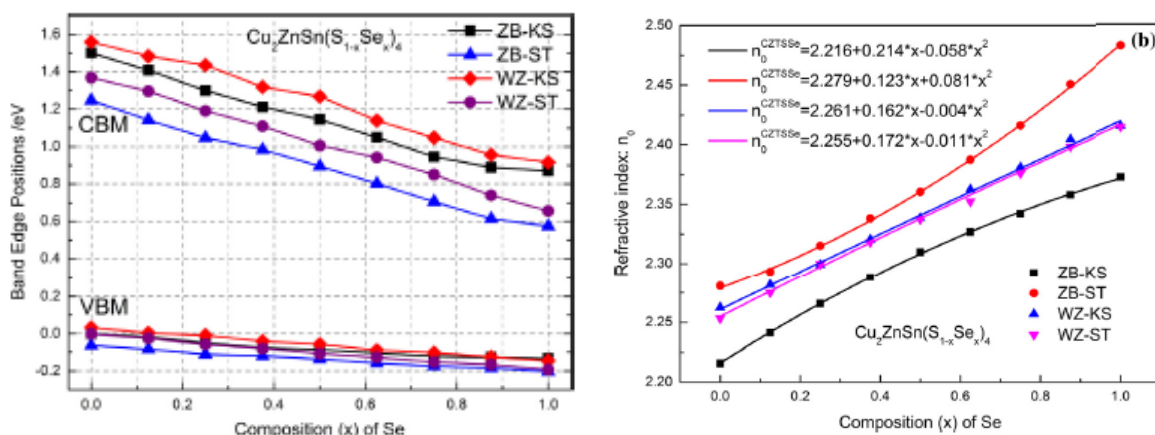
Recent au fost studiate efectele substituției graduale a atomilor de S cu Se în CZTS asupra proprietăților electronice și optice ale acestui compus [34,86,92,124,125].

Astfel, din analiza spectrelor elipsometrice, combinată cu analiza teoretică în prima aproximație pentru straturile subțiri de CZTSSe cu  $0,23 \leq x \leq 1,00$ , s-au determinat energiile principalelor tranziții optice și s-a observat că acestea creșteau odată cu majorarea conținutului de S, pe când răspunsurile dielectrice  $\epsilon_0$  și  $\epsilon_\infty$  erau în descreștere cu majorarea lui  $x$ . Banda interzisă,  $E_g$ , de asemenea, creștea liniar (experimental) de la 1,16 eV la 1,55 eV [34] și de la 1,09 la 1,48 [125] (Fig. 1.7), valori apropiate de cele 0,78 – 1,53 eV calculate în [86], cu creșterea  $x$ .



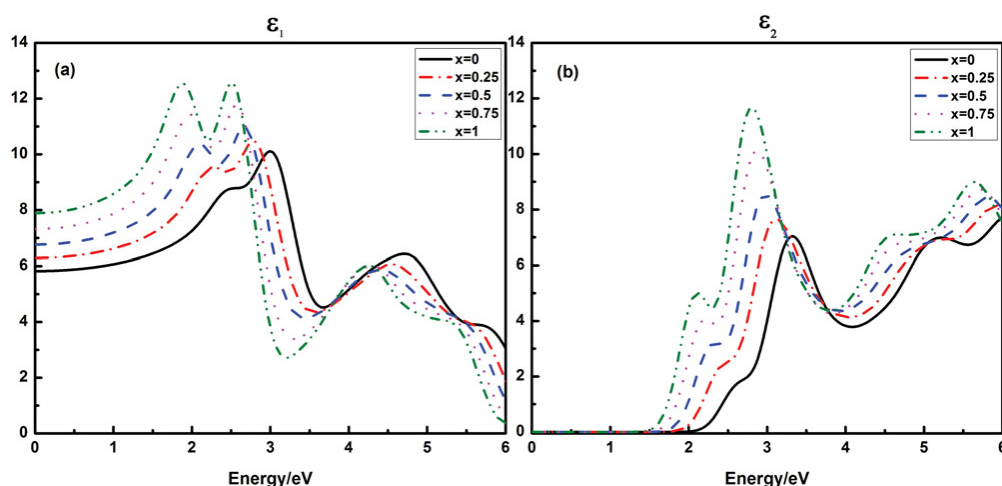
**Fig. 1.7. Spectrele de absorbție pentru monocristalele de capăt  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  și ale soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  [125].**

Pe de altă parte, indicele de refracție și constanta dielectrică a crescut cu concentrația de Se [86] (Fig. 1.8).



**Fig. 1.8. Dependentele marginii benzilor energetice și a indicelui de refracție de concentrația de Se în soluțiile solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$  [86].**

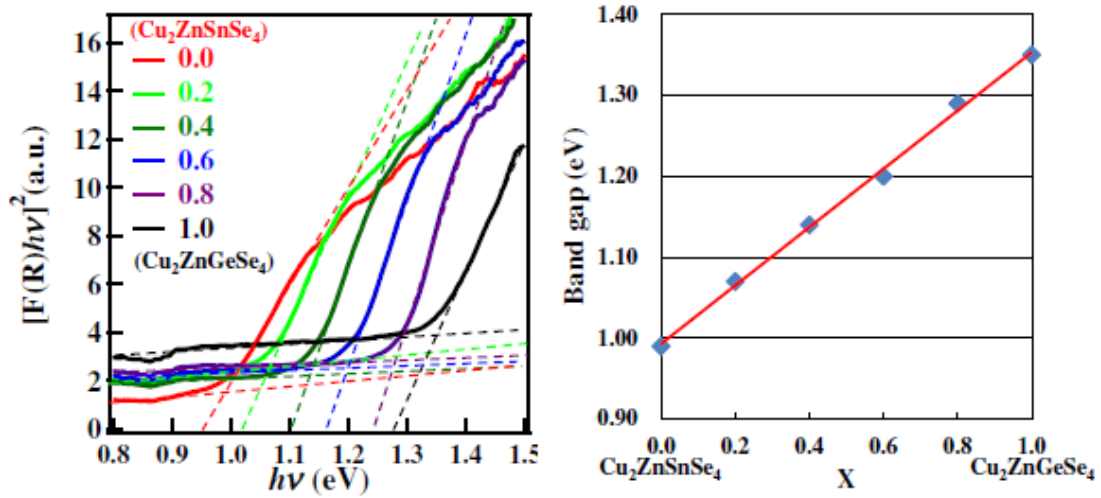
Micșorarea benzii interzise cu majorarea concentrației molare a Se s-a observat și în soluțiile solide CZGeSSe [92], iar din analiza spectrelor elipsometrice ale acestora, au fost determinate părțile imaginare și reale ale funcțiilor dielectrice (Fig. 1.9) și coeficienții de reflexie  $R$ , de absorbție  $\alpha$  și de extincție  $k$  [30].



**Fig. 1.9. Părțile reale (a) și imaginare (b) ale funcțiilor dielectrice  $\epsilon$  ale soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$  [30].**

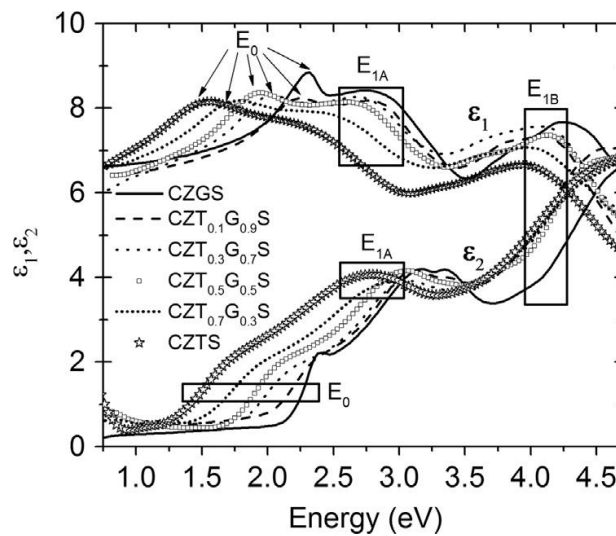
Morihamia și al. [82] au determinat lățimea energetică a benzii interzise a soluțiilor solide CZTGeSe, utilizând spectrele de reflectanță difuză, iar Grossberg și al. [126] au studiat mecanismele de recombinare ale acestora prin spectrele de FL. În ambele cazuri, a fost înregistrată

o creștere liniară a benzii interzise de la 0,9 eV la 1,3 eV cu majorarea conținutului de Ge la temperatura camerei (Fig. 1.10).

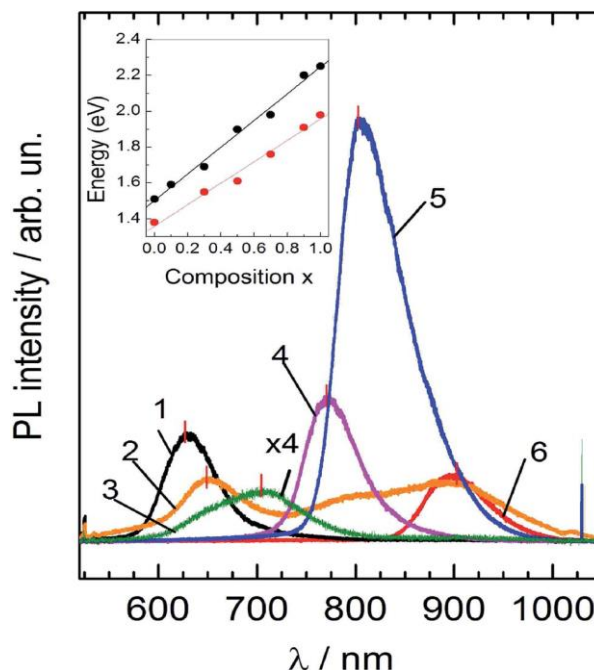


**Fig. 1.10.** Spectrele de reflectanță difuză a pulberilor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  cu  $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  și  $1,0$  în coordonatele  $[F(R)hv]^2 = f(h\nu)$  (stânga) și dependența lărimii benzii interzise de conținutul de Ge ( $X$ ) (dreapta) [82].

Pentru monocristalele soluțiilor solide de CZTGeS au fost obținute spectrele de elipsometrie (Fig. 1.11) și FL (Fig. 1.12) pentru diferite valori ale raportului  $x = [\text{Ge}]/([\text{Ge}]+[\text{Sn}])$  [29,127]. Din analiza acestora s-a obținut o modificare a benzii interzise de la 1,51 eV la 2,25 eV cu schimbarea  $x$  de la 0,0 la 1,0.



**Fig. 1.11.** Dependența spectrală experimentală a funcției dielectrice  $\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)$  ale monocristalelor  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  [29].



**Fig. 1.12. Spectrul de FL pentru cristalele de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  la  $T = 80$  K. Compoziția  $x$ : 1 – 1,0; 2 – 0,90; 3 – 0,71; 4 – 0,55; 5 – 0,31; 6 – 0,0. Figura inserată arată schimbarea lățimii benzii interzise cu compoziția  $x$  a soluțiilor solide determinată din măsurătorile elipsometrice la temperatura camerei (conform Ref. [29]) – punctele negre și din poziția benzilor FL – punctele roșii [127].**

Astfel, s-a constatat că adaosul de Ge în CZTS oferă posibilitatea controlului lățimii benzii interzise într-un interval larg, de la 1,0 până la 2,3 eV, măbind astfel posibilitățile de modificare a benzii interzise în soluțiile solide CZTSSe [85].

### 1.5. Concluzii la capitolul 1

Din cele expuse, reiese că în pofida perspectivelor clare de utilizare a kesteritelor în structuri FV de generație nouă [128], la moment posibilitățile comunității științifice sunt limitate de înțelegerea insuficientă a proceselor fizice complexe care au loc în acești compuși, precum și de tehnologiile lacunare de obținere a acestora. Prin urmare, toți factorii care influențează eficiența celulelor solare și structurilor tandem pe bază de compuși cuaternari ar putea fi minimalizați prin optimizarea tehnologiei de fabricare a lor. Însă pentru realizarea acestui scop este necesară exploatarea întregului potențial al materialelor respective prin studii fundamentale aprofundate și detaliate a fiecărei combinații din seria de kesterite cu mix de anioni sau cationi.

Astfel, din analiza situației în domeniu, la momentul de față, date detaliate despre proprietățile de transport ale compușilor cuaternari formați din combinația atomilor Cu, Zn, Ge, Sn, S, Se lipsesc, sau sunt limitate de studii superficiale și ambigue. Acestea sunt disponibile în mare parte doar, după cum s-a menționat, pentru compusul CZTS. Totodată, nu au fost înregistrate careva rezultate referitoare la proprietățile de magnetotransport în oricare din combinațiile cuaternare respective, iar în cazul soluțiilor solide cu mix de cationi sau anioni nu există nici date despre dependența parametrilor electrici de compoziția acestora, fapt care ar fi suficient de informativ pentru stabilirea unei compoziții optime a soluțiilor solide respective în dependență de necesitățile tehnologice și combaterea unor efecte detrimental.

În domeniul opticii, poziția compușilor cuaternari CZ(T,Ge)(S,Se) și a soluțiilor solide ale acestora s-a fortificat în ultimii ani, dat fiind faptul că aceste materiale sunt de perspectivă pentru utilizarea în dispozitive optoelectronice, ceea ce a atras interesul cercetătorilor față de acest aspect. Totuși, rezultatele recente experimentale, obținute din măsurătorile elipsometrice ale monocristalelor soluțiilor solide CZTSSe, de exemplu, care sunt esențiale pentru explorarea proprietăților interfeței absorbante în proiectarea dispozitivelor FV eficiente pe baza acestora, sunt încă insuficiente și de multe ori se diferențiază atât între ele, cât și de cele calculate. Acest aspect are la bază diferențele între calitatea, starea macroscopică, compoziția, structura probelor, etc., utilizate în studiile respective și, nu în ultimul rând, între modelele teoretice utilizate la interpretarea datelor experimentale, care de multe ori idealizează situația reală.

În consecință, rezultă necesitatea aprofundării și extinderii procesului de cercetare a semiconductorilor cuaternari menționați. Astfel, lucrarea de față va contribui la sporirea semnificativă a cunoștințelor fundamentale referitoare la proprietățile de transport și magnetotransport ale compușilor de capăt CZTS, CZGeS și ale soluțiilor solide CZTGeS și CZTGeSe ( $x = 0,0 - 1,0$ ), prin analiza detaliată a acestora. De asemenea, vor fi obținute și studiate dependențele spectrale ale funcției dielectrice și ale constantelor optice ale compușilor CZTS și CZTSSe ( $x = 0,27 - 0,88$ ), care s-au dovedit a fi cei mai de perspectivă pentru utilizarea în aplicații optoelectronice.

## 2. Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari

### $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$

#### 2.1. Tehnologia de obținere a monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$

Monocristalele de CZTS și CZGeS au fost crescute prin metoda transportului chimic de vapori cu utilizarea iodului în calitate de agent transportator, cu utilizarea cantităților stoichiometrice ale elementelor cupru (Cu), zinc (Zn), staniu (Sn) (germaniu (Ge)) și sulf (S) cu puritatea  $> 99,999\%$ . Aceste elemente au fost introduse în fiole prelucrate preventiv în amestec de  $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$ , spălate în apă distilată și tratate termic în vid la temperatura de 1273 K. Procesul de transport chimic și creșterea monocristalelor a fost efectuat în fiole de cuarț cu diametrul de  $\sim 16 - 22$  mm și lungimea de  $\sim 170$  mm. Inițial fiolele erau împărțite în două secții. În una din ele era introdus materialul compus din elementele sus-menționate, iar în alta – un capilar pompat cu iod și ulterior sigilat. Iodul s-a folosit în calitate de agent transportor. Fiola a fost vidată până la o presiune de  $\sim 10^{-3}$  Pa, iar apoi cu ajutorul ciocanului ”magnetic” capilarul cu iod era deschis, acesta fiind eliberat în secția care conținea materialul format din cele 4 elemente. Ulterior, fiola respectivă era introdusă într-un cuptor orizontal cu două zone de temperatură și poziționată sub un unghi de  $\sim 20^\circ$ , iar procesul de încălzire s-a desfășurat în următorul mod: Inițial, temperatura în zona reacției (unde se afla materialul de sintetizat) era cu  $\sim 100$  K mai mare decât în zona de cristalizare pentru realizarea reacției între elementele compusului și iod, cu formarea metalelor iodide și pentru curățirea zonei de centrele impuritate de cristalizare necontrolabile; După un oarecare interval de timp, temperatura între zone era egalată și stabilizată la  $\sim 990$  K, iar apoi, treptat, timp de 170 h, temperatura în zona reacției era ridicată până la 1070 – 1100 K. La o diferență de temperatură între cele două zone de  $\sim 110$  K, într-o fiolă cu diametrul intern de 18 mm și lungimea de 170 mm și o concentrație a iodului de  $\sim 4 - 5$  mg/cm<sup>3</sup>, au fost obținute monocristale în formă de ace, de culoare neagră cu dimensiunile de  $\sim 5 \times 1$  mm<sup>2</sup> și grosimea de până la 1,5 mm (Fig. 2.1).



**Fig. 2.1. Monocristale de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ .**

Majorarea diametrului interior al fiolei până la 22 mm, la o diferență de temperatură între zone de  $\sim 80$  K și o concentrație a iodului de  $\sim 5 \text{ mg/cm}^3$  ducea la formarea monocristalelor de formă lamelară.

## **2.2. Conductibilitatea prin salturi în monocristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$**

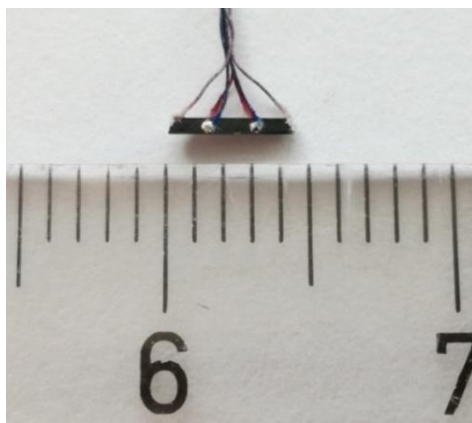
### ***2.2.1. Materiale și metode de studiu***

Analiza EDX a fost folosită pentru determinarea gradului de stoichiometrie al monocristalelor de CZTS obținute conform §2.1. Pentru aceasta a fost utilizată instalația INCA Energy 200 EDX system (Oxford Instruments) atașată la un microscop cu scanare electronică (SEM) TESCAN VEGA 5130 MM. Preventiv, probele au fost curățate în alcool etilic. Rezultatele compoziției erau colectate din trei regiuni diferite ale fiecărui monocristal, din câte trei puncte pentru fiecare regiune, după care a fost efectuată medierea valorilor obținute.

Astfel au fost obținute valorile Cu  $\sim 24 - 25$  % at., Zn  $\sim 11,5 - 13$  % at., Sn  $\sim 13$  % at. și S  $\sim 49 - 51$  % at. cu evidența unei proximități mari de stoichiometrie pentru toate cele trei probe analizate (#1, #2 și #3). Măsurătorile Raman nu au arătat prezența fazelor secundare [129,130].

Conductibilitatea de tip  $p$  a probelor a fost determinată din semnul pozitiv al coeficientului Seebeck.

Pentru măsurătorile rezistivității și a MR, pe fiecare probă au fost depuse câte 6 contacte de In (Fig. 2.2).



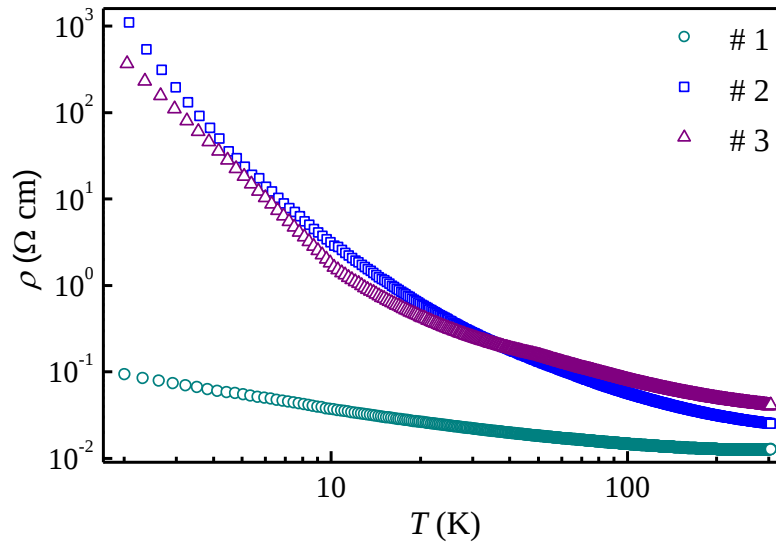
**Fig. 2.2. Monocristal de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  cu 6 contacte de In.**

Dependențele de temperatură ale rezistivității,  $\rho(T)$ , au fost măsurate prin metoda *dc* standardă în intervalul de temperaturi  $T$  între 2 – 300 K, iar cele ale MR – într-un câmp magnetic pulsant,  $B$ , de până la 20 T, în același interval de  $T$ . După pregătirea contactelor, fiecare probă a fost fixată pe un suport și introdusă în interiorul criostatului. Temperatura probelor în criostat era modificată cu ajutorul azotului iar temperaturile mai mici de 77 K au fost atinse prin pomparea vaporilor de azot, pe când utilizarea heliului lichid a permis atingerea temperaturilor mai mici de 50 K. Temperaturile mai mici de 4,2 K au fost obținute prin pomparea vaporilor de heliu. Simultan, suportul cu proba fixată se afla astfel în interiorul unui solenoid care crea câmp magnetic pulsant. Planul principal de orientare a probei se afla perpendicular direcției de aplicare a câmpului magnetic. Măsurătorile MR la o anumită temperatură  $T$  erau realizate prin creșterea și descreșterea intensității câmpului magnetic  $B$  de la 0 până la valori cuprinse între  $\sim 0,5 - 20$  T cu schimbarea polarității câmpului după fiecare serie de măsurători în intervalul  $\sim 0,5 - 20$  T. Durata unui puls era de  $\sim 11 - 12$  ms. Neomogenitatea câmpului magnetic aplicat era (în cel mai rău caz) mai mică de 3 % pentru o suprafață investigată de 5 mm. Rezultatele obținute pentru aceeași valoare a câmpului dar cu diferită polaritate a acestuia au fost mediate cu ajutorul unui program special pentru obținerea componentelor paralele ( $\rho$ ) și perpendiculare ( $\rho_H$ ) și evitarea influenței reciproce a acestora. Cu ajutorul soft-ului special, pe lângă măsurarea dependențelor  $\rho(T)$  și MR, a fost posibilă și măsurarea simultană a efectului Hall în probele respective prin înregistrarea și calcularea automată a valorilor tensiunii Hall și a coeficientului Hall.

### ***2.2.2. Analiza dependențelor de temperatură ale rezistivității în lipsa câmpului magnetic***

În Fig. 2.3 se observă, că cele trei probe de CZTS cercetate manifestă o dependență tunelar-activațională a rezistivității de temperatură,  $\rho(T)$ , în tot intervalul de temperaturi.

De asemenea, creșterea rezistivității probei #1 este mai slabă cu scăderea temperaturii decât a probelor #2 și #3.



**Fig. 2.3. Dependințele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .**

Pentru a iniția analiza dependențelor din Fig. 2.3, v-om considera o BA conform modelului Anderson (Fig. 2.4) [111]. Aceasta ajută la formarea unei imagini generale despre natura stărilor electronice în sistemele dezordonate. Astfel, se analizează o zonă îngustă care apare din contul suprapunerii funcțiilor de undă ale purtătorilor din gropile de potențial vecine, aranjate regulat în spațiu și se presupune că fiecărei gropi în particular îi corespunde unul și același nivel energetic. În continuare se introduce dezordinea sub forma unei distribuții întâmplătoare a energiei diferitor gropi. Rezultatul lui Anderson constă în aceea, că la un anumit grad al dezordonării are loc localizarea tuturor stărilor electronice în zona impuritară. Sensul fizic al localizării este destul de simplu: tunelarea cuantică de pe un nod pe altul poate fi realizată doar între nodurile cu aceleași nivele energetice. Însă într-un sistem întâmplător, probabilitatea unei astfel de corespunderi într-un spațiu destul de apropiat între noduri, la drept vorbind, este mică, iar pentru o dezordonare destul de mare, această probabilitate se transformă în zero.

Modelul Anderson ține cont de mărimea integralei de acoperire între stări  $J$  [28,109]:

$$J = J_{0i} \exp\left(\frac{-R}{a_B}\right), \quad (2.1)$$

unde  $R = (4\pi N_A / 3)^{-1/3}$  [109] este jumătate din distanța dintre purtătorii de sarcină acceptori a căror concentrație este  $N_A$ , iar  $a_B$  este raza de localizare Bohr. În cazul unei benzi impuritate cu semilățimea  $W$  mică, prefactorul integralei de suprapunere are forma [28,111]:

$$J_{01} = \frac{2}{\exp(1)} \cdot \frac{e^2}{\kappa a_B} \cdot \frac{R}{a_B}, \quad (2.1 \text{ a})$$

iar în cazul unei benzi cu semilăţimea  $W$  mare, acesta se exprimă ca [28,109]:

$$J_{02} = \frac{e^2}{\kappa a_B} \left[ \frac{3}{2} \left( 1 + \frac{R}{a_B} \right) + \frac{1}{6} \left( \frac{R}{a_B} \right)^2 \right], \quad (2.1 \text{ b})$$

unde  $\kappa$  – permitivitatea dielectrică a materialului şi  $e$  - sarcina elementară. Astfel, există o valoare critică  $J_c$  de aşa fel, încât pentru toate  $J > J_c$  are loc localizarea stărilor pe marginile zonei (Fig. 2.4, regiunile haşurate), în timp ce în centrul acesteia stările rămân delocalizate. La aceasta apar valori critice ale energiei  $E_c$  şi  $-E_c$  care diferenţiază regiunile stărilor localizate şi delocalizate, care se mai numesc praguri de mobilitate şi care satisfac expresia [109,111]:

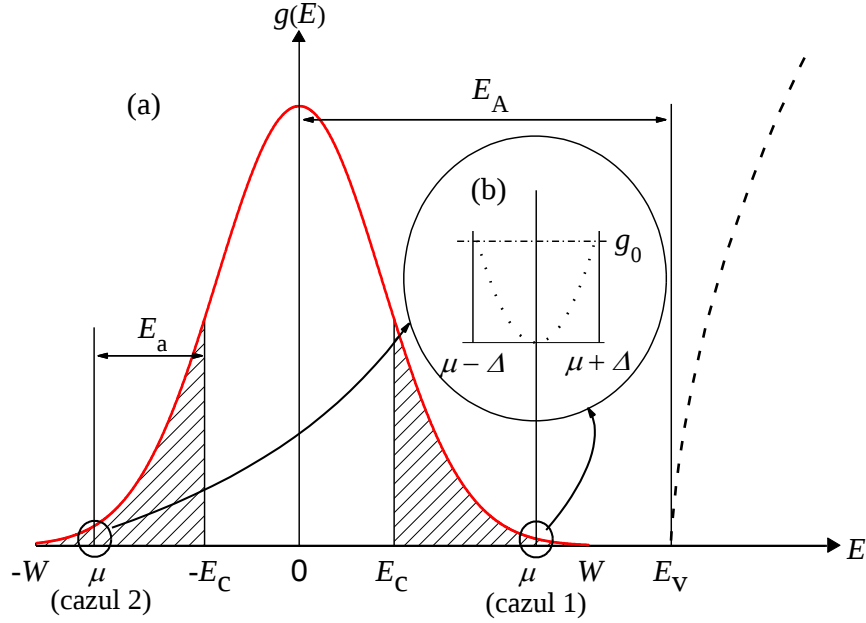
$$E_c \approx W - \frac{V_0^2}{4(z-1)J}, \quad (2.2)$$

unde  $z \approx 6$  este numărul de acceptori vecini apropiaţi din sistem,  $V_0 = 2W$  caracterizează împrăştierea energiei datorită dezordinii cationilor. Pentru valori destul de mici  $J$ , toate stările sunt localizate. Dacă nivelul Fermi,  $\mu$ , al sistemului nimereşte în regiunea energiilor corespunzătoare stărilor localizate, atunci sistemul este de tip dielectric, conductibilitatea fiind posibilă cu ajutorul mecanismului prin salt. Dacă însă nivelul  $\mu$  nimereşte în regiunea stărilor delocalizate, conductibilitatea are caracter metalic. O aşa TMI poartă numele de trecerea Anderson.

Astfel, fizica mecanismelor de conductibilitate poate fi rezumată prin ilustrarea grafică a DOS,  $g(E)$ , în BA (de tip Anderson) cu lăţimea  $2W$  (Fig. 2.4).

Conform acesteia, în cazul compensării slabe,  $K \ll 1$ , unde  $K = N_D / N_A$  iar  $N_D$  este concentraţia donorigilor compensatori [111] (Fig. 2.4 (a), cazul 1) nivelul Fermi,  $\mu$ , s-ar situa în regiunea stărilor localizate în intervalul  $(E_c, W)$ . Astfel, la temperaturi ridicate, s-ar realiza conductibilitatea legată de activarea acceptorigilor localizaţi în banda de valenţă BV, când distanţa energetică  $E_A$  între nivelul superior al BV,  $E_v$ , şi BA nu este prea mare pentru temperaturile respective, sau în cazul unei suprapunerii a marginii BA cu  $E_v$  când lăţimea  $2W$  este destul de mare. Acest ultim scenariu, însă, ar determina o conductibilitate în BV la orice temperatură, datorită diferenţei mici dintre  $W$  şi  $E_A$ .

În cazul unei poziţionări a nivelului Fermi, în regiunea stărilor delocalizate, adică în intervalul  $(-E_c, E_c)$ , conductibilitatea ar fi de tip metalică [109,110], fapt care contrazice dependenţele activaţionale din Fig. 2.3.



**Fig. 2.4. Densitatea de stări  $g(E)$  în BA, cu lăţimea  $2W$  (linia roşie), unde  $-E_c$  şi  $E_c$  sunt pragurile de mobilitate,  $\mu$  – nivelul Fermi în cazul compensării slabe (cazul 1) şi în cazul compensării puternice (cazul 2),  $E_A$  – distanţa energetică dintre centrul BA şi marginea de sus a BV,  $E_v$  (linia întreruptă) (a). Zonele haşurate reprezintă regiunile cu stări localizate.**

**Insertia (b), ilustrează decalajul coulombian cu semilăţimea  $\Delta$  poziţionat simetric faţă de nivelul Fermi  $\mu$ .**

În cazul compensării puternice,  $1 - K \ll 1$ , (Fig. 2.4 (a), cazul 2), nivelul  $\mu$  s-ar situa în intervalul stărilor localizate  $(-E_c, -W)$ . Este bine de menţionat faptul, că teoretic, în aceste condiţii, o eventuală valoare  $W \geq E_A$  obţinută experimental, ar susţine ideea activării acceptorilor în BV doar la temperaturi foarte mari, întrucât aceasta (adică activarea) ar trebui să se realizeze de pe nivelul  $\mu$ , situat acum prea adânc în comparaţie cu distanţa energetică  $E_A$ . Dependenţa experimentală a rezistivităţii de temperatură,  $\rho(T)$ , în acest caz are o energie de activare  $E_1$  şi este descrisă de următoarea expresie [111]:

$$\rho(T) = \rho_1 \exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

unde  $E_1$  are valoare apropiată de energia de ionizare a stării impuritate izolate  $E_0$ ,  $k_B$  - constanta Boltzmann,  $\rho_1$  - prefactor.

Pentru  $E_A \gg W$ , la răcirea sistemului, s-ar realiza conductibilitatea prin salt de tip NNH, când temperaturile nu mai sunt suficiente pentru activarea termică a acceptorilor în BV. Acest tip de conductibilitate poate fi descris mai detaliat de către expresia:

$$\rho(T) = D_1 T \exp\left(\frac{E_n}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

unde  $E_n$  este energia de activare a conductibilității NNH,

$$D_1 \approx \eta_1 \rho_0 Q k_B / E_n \quad (2.5)$$

este prefactorul conductibilității NNH,  $\rho_0 = 9\pi a^3 d s^5 \hbar^4 \kappa^2 / (4E_A^2 e^6)$ ,  $Q = \left\{1 + [\eta_2 E_n a / (2\hbar s)]^2\right\}^4$ ,  $a$  – raza de localizare a purtătorilor de sarcină,  $d$  – densitatea materialului,  $s$  – viteza sunetului,  $\hbar$  – constanta Plank,  $\eta_1$  și  $\eta_2$  – sunt constante numerice necunoscute de ordinul unității [109,111].

Mecanismului prin salt al electroconductibilității îi corespunde o mobilitate mai mică, deoarece salturile purtătorilor sunt legate cu acoperirea slabă a ”cozilor” funcțiilor de undă a atomilor vecini. Necătând la aceasta, conductibilitatea prin salt câștigă în concurența cu conductibilitatea bandă-bandă la temperaturi mici, întrucât în conductibilitatea prin salt pot participa toate golurile aflate pe acceptori, iar în cea bandă-bandă participă doar o concentrație exponențial mică de purtători liberi.

Astfel, analizând regiunea de temperaturi relativ înalte, prin trasarea dependențelor rezistivității de temperatură a celor trei probe în coordonatele specifice conductibilității NNH, și anume  $\ln(\rho T^{-1}) = f(T^{-1})$ , nu au fost găsite regiuni liniare destul de largi, ceea ce spune despre faptul că la astfel de temperaturi în cazul acestor probe posibil se realizează simultan și alt mecanism de conductibilitate, fiind dificil de stabilit care din acestea are prioritate.

În compușii cuaternari de tip KS pe bază de Cu, cu compoziție chimică, stoichiometrie și stare macroscopică diferită, incluzând monocristale [28,105,131], straturi subțiri [27,101-104] și probe-pulbere [107,132], s-a observat conductibilitatea prin salt a purtătorilor în interiorul benzii impuritate, în special cea VRH-Mott. Aceasta se realizează la temperaturi mai joase, când densitatea de stări la nivelul  $\mu$  este diferită de zero și este descrisă de expresia [109,111]:

$$\rho(T) = D_4 T^{1/4} \exp\left[\left(\frac{T}{T_{04}}\right)^{1/4}\right], \quad (2.6)$$

unde

$$D_4 \approx \rho_0 T_{04}^{-1/4} \quad (2.7)$$

este prefactorul conductibilității, iar

$$T_{04} = \frac{\beta_4}{k_B g(\mu) a^3} \quad (2.8)$$

este temperatura caracteristică a acesteia, unde  $g(\mu)$  - densitatea de stări pe nivelul Fermi  $\mu$  și  $\beta_4 = 21$  - coeficient numeric. Ec. (2.6) și (2.8) au fost obținute în Ref. [111] cu luarea în considerare a aproximației din teoria percolării pentru nivelele superficiale ale atomului hidrogenoid cu satisfacerea condiției

$$E_A / E_g \ll 1, \quad (2.9)$$

unde  $E_g$  este lățimea benzii interzise a materialului.

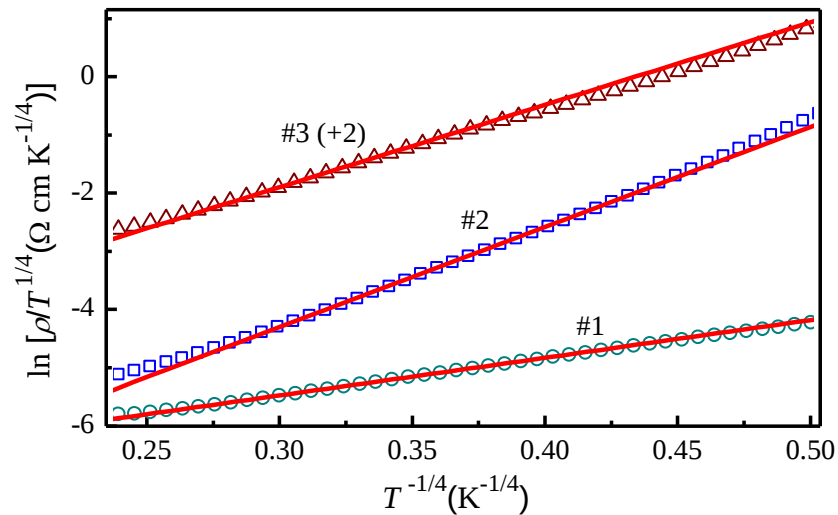
Semilățimea zonei impuritate în conductibilitatea VRH-Mott,  $W$ , poate fi determinată cu ajutorul expresiei [109]:

$$W = 0,5 \cdot k_B (T_{v4}^3 T_{04})^{1/4}, \quad (2.10)$$

unde  $T_{v4}$  este temperatura maximă la care se observă conductibilitatea VRH-Mott.

Din aceste considerente, se așteaptă ca conductibilitatea VRH-Mott are loc și în monocristalele de CZTS cercetate aici.

Pentru analiza acesteia este necesară construirea dependențelor în forma  $\ln(\rho T^{-1/4}) = f(T^{-1/4})$ , din care vor fi evidențiate regiuni liniare corespunzătoare tipului de conductibilitate dat. În Fig. 2.5 sunt trasate dependențele respective, din care au fost găsite regiuni liniare  $\Delta T_{v4}$  destul de largi, valorile cărora sunt colectate în Tabelul 2.1, rezultând și valorile  $T_{04}$  și  $D_4$  caracteristice conductibilității VRH-Mott, afișate în același tabel. Valorile semilățimii BA evaluate cu ajutorul Ec. (2.10) sunt arătate, de asemenea, în Tabelul 2.1.



**Fig. 2.5. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  în coordonatele caracteristice conductibilității VRH-Mott. Liniile reprezintă ajustarea liniară.**

**Dependența pentru proba # 3 a fost deplasată pe axa ordonatelor, pentru conveniență, cu valoarea indicată în paranteze.**

Pragul de temperatură al conductibilității prin salt este, de obicei, destul de ridicat, ajungând uneori și până la temperatura camerei, în timp ce semilățimea  $BA$ ,  $W$ , variază între  $\sim 10$  și  $\sim 174$  meV [27,28,101,103-105,107,131,132], fapt observat și în probele de CZTS (vezi Tabelul 2.1). Aceste particularități sunt destul de neobișnuite pentru semiconductorii clasici, în care  $W$  variază, de obicei, între  $\sim 1 - 10$  meV iar conductibilitatea prin salt are loc la temperaturi mult mai joase decât 300 K. Acestea se datorează faptului că energia principalului (celui mai stabil) nivel cu defecte acceptoare,  $E_A$ , legat de defectele de delocațiune  $Cu_{Zn}$ , în astfel de materiale este relativ mare (de exemplu în CZTS și CZTSe au fost raportate valori  $E_A \approx 120 - 140$  meV) [18,90,117], care favorizează, în general, transferul de sarcină prin salt. Pe de altă parte, dominarea conductibilității VRH-Mott este favorizată și de gradul înalt al dezordinii structurale intrinseci cauzată de formarea fazei KS dezordonat [39-41]. Astfel, în sistemele puternic dezordonate, conductibilitatea de tip VRH-Mott v-a deveni dominantă când  $\varepsilon_m(T) < W$ , unde  $\varepsilon_m(T) \approx 0,5 \cdot k_B (T_{v4}^3 T_{04})^{1/2}$  este energia saltului [28,111]. Totuși gradul de dezordine poate fi variat experimental, așa cum s-a observat schimbarea semilățimii  $W$  în straturile subțiri de CZTS după tratare termică [102].

La temperaturi și mai mici, conductibilitatea VRH are o altă origine. Aceasta se observă atunci când densitatea de stări conține un decalaj energetic parabolic cu lățimea  $2\Delta$ , care se formează în rezultatul interacțiunii coulombiene între stările localizate aflate în regiunile cu energiile  $(\mu - \Delta)$  și  $(\mu + \Delta)$  (Fig. 2.4 (b)). Această conductibilitate a fost numită de tip VRH-SE și este descrisă de expresia [111]:

$$\rho(T) = D_2 T^{1/2} \exp \left[ \left( \frac{T}{T_{02}} \right)^{1/2} \right], \quad (2.11)$$

unde prefactorul  $D_2$  nu depinde de temperatură iar

$$T_{02} = \frac{\beta_2 e^2}{\kappa k_B a}. \quad (2.12)$$

Aici  $\beta_2 = 2,8$ , este temperatura caracteristică a conductibilității VRH-SE [111].

Semilățimea decalajului coulombian în cazul tipului VRH-SE –  $\Delta$ , se determină cu ajutorul expresiei [111]:

$$\Delta = 0.5 k_B (T_{v2} T_{02})^{1/2}, \quad (2.13)$$

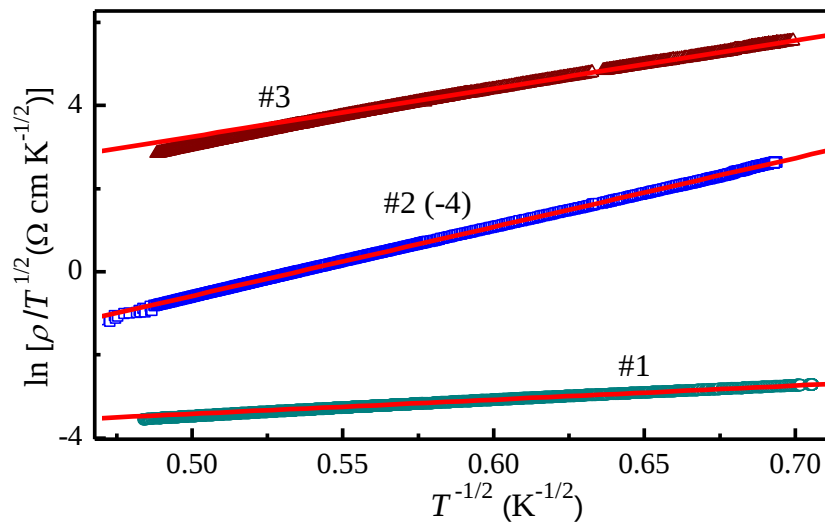
unde  $T_{v2}$  – temperatura maximă la care se observă conductibilitatea de tip SE.

La aceasta, cu cât mai mare valoare are raportul  $\Delta/W$ , cu atât mai puternică devine interacțiunea coulombiană și temperatura de tranziție de la conductibilitatea de tip Mott la cea de tip SE crește.

Pentru stabilirea intervalului de temperatură în care se realizează conductibilitatea de tip VRH-SE, în Fig. 2.6, au fost trasate dependențele descrise de Ec. (2.11) în coordonatele  $\ln(\rho T^{-1/2}) = f(T^{-1/2})$  din care au fost evidențiate regiuni liniare  $\Delta T_{v2}$ , destul de largi, valorile cărora sunt colectate în Tabelul 2.1.

Din panta de înclinare a dependențelor respective au fost determinate valorile  $T_{02}$  și  $D_2$  caracteristice conductibilității VRH-SE, iar conform Ec. (2.13) a fost evaluată semilățimea decalajului coulombian. Toate aceste date sunt colectate, de asemenea, în Tabelul 2.1.

Trebuie de menționat că valorile  $T_{v2} \sim 2 - 4$  K obținute aici sunt comparabile cu cele  $T_{v2} \sim 1 - 2$  K estimate în Ref. [28], dar sunt mult mai mici decât cele de 100 K și 36 K menționate în Ref. [100] și [103] respectiv.



**Fig. 2.6. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  în coordonatele caracteristice conductibilității VRH-SE. Liniile reprezintă ajustarea liniară. Dependența pentru proba #2 a fost deplasată pe axa ordonatelor, pentru conveniență, cu valoarea indicată în paranteze.**

**Tabelul 2.1. Intervalul de temperatură în care se realizează conductibilitatea de tip VRH-Mott ( $\Delta T_{v4}$ ), temperatura caracteristică VRH-Mott ( $T_{04}$ ), prefactorul conductibilității VRH-Mott ( $D_4$ ), semilățimea BA ( $W$ ), intervalul de temperatură în care se realizează conductibilitatea de tip VRH-SE ( $\Delta T_{v2}$ ), temperatura caracteristică VRH-SE ( $T_{02}$ ), prefactorul conductibilității VRH-SE ( $D_2$ ), semilățimea decalajului coulombian ( $\mathcal{A}$ ) [129].**

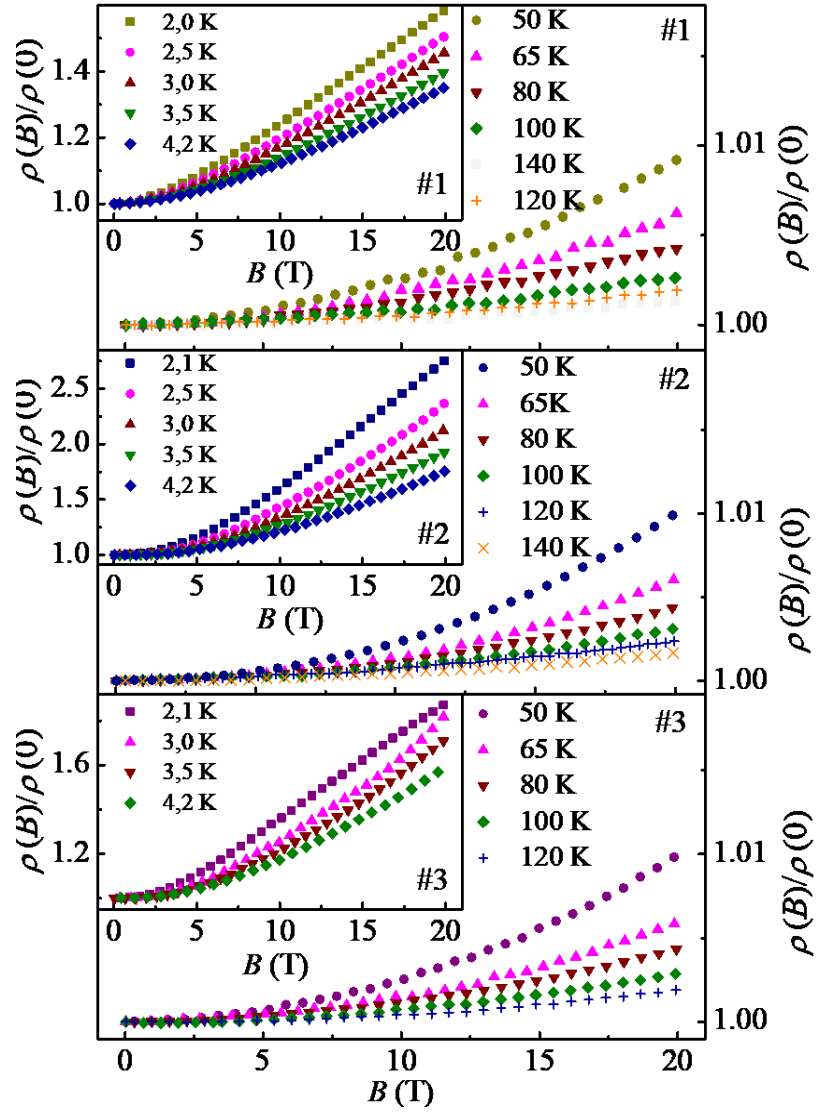
| Proba | $\Delta T_{v4}$<br>(K) | $T_{04}$<br>(K) | $D_4$<br>( $10^{-4}$<br>$\Omega\text{cm}$<br>$\text{K}^{-1/4}$ ) | $W$<br>(meV) | $A_{04}$<br>( $10^{-4}$<br>$\text{K}^{3/4}\text{T}^{-2}$ ) | $\Delta T_{v2}$<br>(K) | $T_{02}$<br>(K) | $D_2$<br>( $10^{-3}$<br>$\Omega\text{cm}$<br>$\text{K}^{-1/2}$ ) | $\mathcal{A}$<br>(meV) | $A_{02}$<br>( $10^2 \text{K}^{3/2}$<br>$\text{T}^{-2}$ ) |
|-------|------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------|
| #1    | 163-25                 | 1750            | 6,01                                                             | 12,7         | 6,39                                                       | 2,8-2                  | 11,5            | 5,99                                                             | 0,24                   | 1,17                                                     |
| #2    | 108-24                 | 87800           | 0,77                                                             | 24,8         | 6,19                                                       | 3,8-2                  | 275             | 7,65                                                             | 1,39                   | 1,33                                                     |
| #3    | 112-44                 | 40100           | 2,90                                                             | 20,9         | 5,25                                                       | 2,8-2                  | 134             | 79,8                                                             | 0,83                   | 1,14                                                     |

Din Tabelul 2.1 vedem că semilățimea BA, obținută în cazul celor trei monocristale de CZTS, este comparabilă cu valorile de 12 – 45 meV obținute pentru probe similare în Ref. [28] și pentru straturile subțiri de CZTS [26], dar comparabil mai mici decât cele de 90 – 174 meV obținute pentru probele-pulbere [132] și straturile subțiri de CZTS tratate termic [102]. Acest fapt se datorează unui grad mai mare de dezordine structurală în ultimele.

### 2.2.3. Analiza magnetorezistenței

După cum se vede din Fig. 2.7, în intervalul de temperaturi înalte  $T = 50 - 140$  K și cele joase  $T = 2 - 4,2$  K, este observată doar pMR, adică  $\rho(B) > \rho(0)$ . Aceasta se caracterizează printr-o creștere continuă monotonă cu creșterea intensității câmpului magnetic,  $B$ , și cu scăderea temperaturii  $T$ . De asemenea, în intervalul de temperaturi joase diferența între dependențele MR este mai mică decât în intervalul de temperaturi mai înalte.

Natura pMR în regimul de conductibilitate prin salt a fost explicată încă în 1959 în prima lucrare a lui Sladek [133]. Astfel, într-un câmp magnetic puternic, funcțiile de undă ale purtătorilor de sarcină impuritari sunt compresate în direcție transversală. În cel mai simplu caz, dacă funcția de undă are o formă sferică simetrică în lipsa câmpului magnetic, atunci ea capătă o formă elipsoidă alungită în prezența acestuia [111]. Acest fapt, duce la o descreștere a gradului de suprapunere a "cozilor" funcțiilor de undă pentru un număr mediu de impurități vecine și determină creșterea exponențială a rezistivității. Existența pMR exponențială este un indiciu clar al importanței "cozilor" funcțiilor de undă și poate fi considerată o dovadă a mecanismului de conductibilitate prin salt în materialul studiat.



**Fig. 2.7. Dependențele  $\rho(B)/\rho(0) = f(B)$  în intervalul de temperaturi înalte ( $T = 50 - 140$  K) și în cel de temperaturi joase ( $T = 2 - 4,2$  K, figurile inserate) ale celor trei probe de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .**

Conform teoriei lui Shklovskii [111], pentru regiunea câmpului magnetic slab, contribuții adiționale în MR sunt aduse de fenomenele de interferență cuantică constructivă a direcțiilor de împrăștiere prin salt a purtătorilor de sarcină prin intermediul centrelor impuritate intermediare (*Scattering and Interference Phenomena* (SIP)) [134,135], iar în regimul de conductibilitate prin salt de tip VRH în intervalul de temperaturi  $\Delta T_{vp}$ , unde  $p = 4$  pentru conductibilitatea de tip Mott și  $p = 2$  pentru cea SE, dependența rezistivității de intensitatea câmpului magnetic  $\rho(B)$  în câmp slab, când  $\lambda \gg a$  și  $\lambda^2 / a \gg N_A^{-1/3}$ , unde  $\lambda = (\hbar / eB)^{1/2}$  este lungimea magnetică, este descrisă de expresia:

$$\rho(T, B) / \rho(T, 0) = \exp(A_p(T) B^2), \quad (2.14)$$

unde

$$A_p(T) = A_{0p} T^{-3/p}. \quad (2.15)$$

Aici

$$A_{0p} = t_p (e^2 a^4 / \hbar^2) T_{0p}^{3/p}, \quad (2.16)$$

unde  $t_4 = 0,0015$  și  $t_2 = 5/2016$  este o altă constantă numerică [111,134]. Ec. (2.14) sugerează că câmpul magnetic nu influențează SIP ale purtătorilor de sarcină [134]. O astfel de influență în creștere cu gradul de dezordine microscopică, este importantă pentru regimul de conductibilitate VRH-SE și duce la diferite tipuri de abateri de la Ec. (2.14) cu creșterea câmpului magnetic. Astfel, Ec. (2.14) este valabilă pentru regimul de conductibilitate VRH-SE, doar în intervalul de câmp magnetic unde efectul MR este exponențial mic [134]. Pe de altă parte, în apropiere de TMI, cu creșterea câmpului magnetic, în condițiile câmpului slab  $\lambda \gg a$ , a fost prezisă următoarea lege [134]:

$$\rho(T, B) / \rho(T, 0) \propto \exp(T^{-1/2} B^{2/3}). \quad (2.17)$$

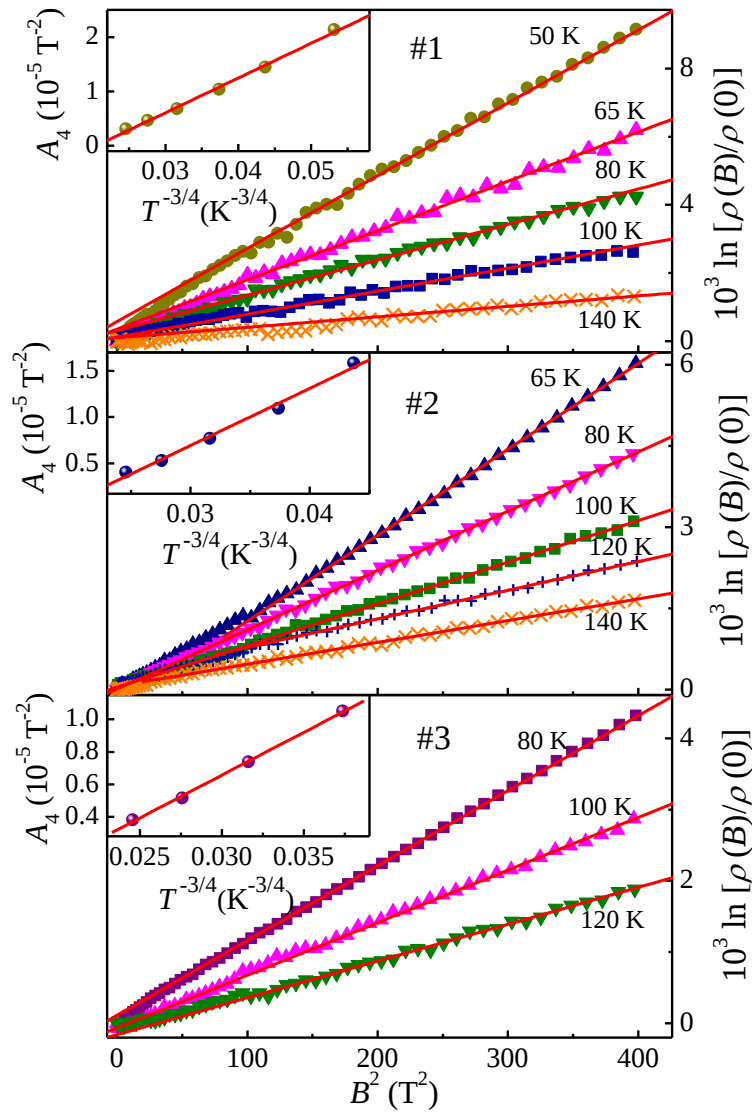
Eventual, în apropiere de TMI, în intervalul de câmp magnetic  $a_B \ll \lambda \ll a$ , a fost prezisă și o altă lege:

$$\rho(T, B) / \rho(T, 0) \propto \exp(T^{-1/2} B^{4/3}). \quad (2.18)$$

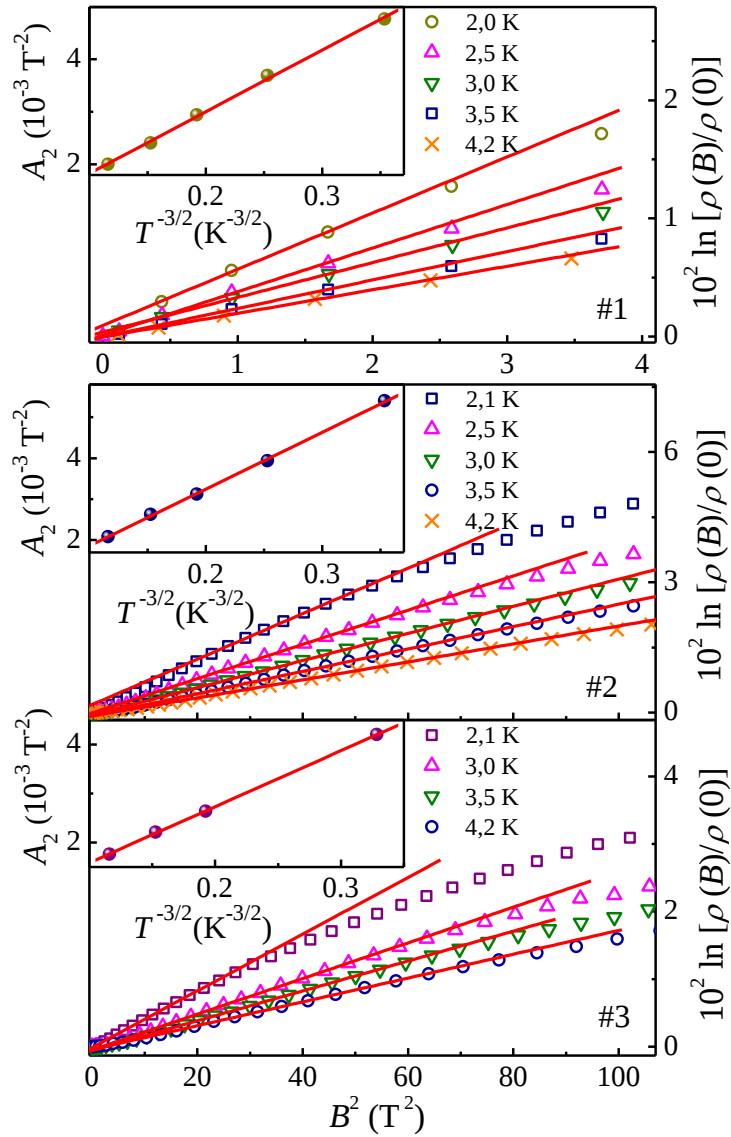
După cum se vede din dependențele  $\ln[\rho(T, B) / \rho(T, 0)] = f(B^2)$  din Fig. 2.8, există intervale liniare destul de largi caracteristice conductibilității VRH-Mott. Prin urmare, dependența MR de  $B$  satisface rezonabil Ec. (2.14) pentru  $p = 4$ . De asemenea, dependențele  $A_4 = f(T^{-3/4})$  sunt apropiate de liniaritate (figurile inserate din Fig. 2.8), iar din panta de înclinare a acestora au fost obținute valorile parametrului  $A_{04}$ , colectate în Tabelul 2.1.

Comportamentul MR în intervalul de conductibilitate VRH-SE este diferit de cel în VRH-Mott. Și anume, după cum se vede din Fig. 2.9, intervalul dependenței pătratice de  $B$  a MR conform Ec. (2.14) este mult mai mic, limitat de  $B \sim 6 - 10$  T în proba #2 și #3 și de  $B \sim 2$  T în proba #1, unde valorile MR sunt foarte mici. Un astfel de comportament sugerează o importanță majoră a SIP în monocristalele de CZTS la temperaturi mici [134]. Aceasta ar trebui să ducă la consecințe serioase pentru MR în regimul de conductibilitate VRH-SE, așa ca devierea dependenței pătratice de câmp descrisă de Ec. (2.14) spre cea descrisă de Ec. (2.17) sau (2.18), în câmpuri magnetice suficient de mici, în care MR în regimul de conductibilitate VRH-Mott încă urmează Ec. (2.14). Liniaritatea dependențelor  $A_2 = f(T^{-3/2})$  prezise de Ec. (2.14) pentru  $p = 2$

este evidentă în figurile inserate din Fig. 2.9, iar valorile pantelor de înclinare ale acestora  $A_{02}$  sunt colectate în Tabelul 2.1.



**Fig. 2.8. Dependentele  $\ln[\rho(B)/\rho(0)] = f(B^2)$  pentru probele investigate în intervalul de temperaturi caracteristice conductibilității VRH-Mott. Figurile inserate ilustrează dependențele  $A_4 = f(T^{-3/4})$  iar liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.**



**Fig. 2.9. Dependentele  $\ln[\rho(B)/\rho(0)] = f(B^2)$  pentru probele investigate în intervalul de temperaturi caracteristice conductibilității VRH-SE. Figurile inserate ilustrează dependențele  $A_2 = f(T^{-3/2})$  iar liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.**

#### 2.2.4. Determinarea parametrilor microscopici în regimul de conductibilitate VRH-Mott

Conform Ec. (2.8) și (2.16) pentru  $p = 4$  pot fi determinați parametrii  $a$  și  $g(\mu)$  cu utilizarea datelor pentru  $T_{04}$  și  $A_{04}$  din Tabelul 2.1. Valorile  $a_M$  (indicele M a fost introdus pentru notarea razei de localizare a acceptorilor în regimul de conductibilitate VRH-Mott) și  $g(\mu)$  sunt colectate în Tabelul 2.2. Trebuie de menționat că aceste date au fost obținute preliminar fără considerarea unei forme simplificate a densității de stări și a poziției nivelului  $\mu$ . Astfel, se poate vedea că

criteriul  $\lambda \gg a_M$  al Ec. (2.14) se îndeplinește în câmpuri de până la 33, 143 și 115 T pentru probele #1, #2 și #3 respectiv, care întrec substanțial valoarea maximă de 20 T utilizată în acest studiu.

În continuare, pentru analiza parametrilor macroscopici din Tabelul 2.1 se va considera poziția nivelului Fermi în apropierea unei margini a BA și aproximarea DOS cu o formă rectangulară,  $g(\mu) \approx g_{av} \equiv N_A / (2W)$  [28,136], aproximare cu atât mai veridică cu cât apropierea eșantionului de TMI este mai mare. Astfel, pentru raza de localizare a golurilor avem expresia [28,110,111]:

$$a = a_B (1 - N_A / N_C)^{-\nu}, \quad (2.19)$$

unde  $\nu = 1$  este exponenta critică a lungimii de corelație,  $N_C$  este concentrația critică de tranziție TMI [28,110,111] iar

$$a_B = \hbar^2 \kappa_0 / m e^2, \quad (2.20)$$

unde  $m = m^* \cdot m_0$  este masa efectivă a golurilor (unde  $m^* \approx (m_\perp^2 m_\parallel)^{1/3}$  se calculează utilizând valorile componentei transversale  $m_\perp$  și a celei longitudinale  $m_\parallel$  caracteristice compușilor studiați din Ref. [74], iar  $m_0$  este masa efectivă a electronului), care în cazul compusului CZTS este  $m \approx 0,47 m_0$  [74].

Parametrii  $N_C$  și  $a_B$  sunt legați prin criteriul universal Mott [109,110]:

$$N_C^{1/3} a_B \approx 0,25. \quad (2.21)$$

TMI are loc atunci când nivelul  $\mu$  trece pragurile  $E_c$  sau  $-E_c$  (Fig. 2.4) la concentrații  $N_A = N_C$ , când  $a$  tinde la infinit conform Ec. (2.19) [28,109].

În rezultat, prin manipulări matematice, cu ajutorul Ec. (2.8), (2.10), (2.19) și (2.21) obținem expresia:

$$\left( \frac{T_{04}}{T_{v4}} \right)^{1/4} \approx 4\beta^{1/3} \left( \frac{N_C}{N_A} \right)^{1/3} \times \left( 1 - \frac{N_A}{N_C} \right)^\nu, \quad (2.22)$$

în care valorile numerice  $T_{04}$  și  $T_{v4}$  se iau din Tabelul 2.1. Valorile pentru  $N_A / N_C$  obținute cu ajutorul Ec. (2.22) sunt colectate în Tabelul 2.2. Apoi, utilizând egalitatea  $a = a_M$  din Tabelul 2.2 și Ec. (2.19), se obțin valorile  $a_B = 8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ . De asemenea, cu ajutorul expresiei

$$E_A = \hbar^2 / (2ma_B^2) \quad (2.23)$$

și a criteriului universal Mott (2.21) au fost găsite valorile  $N_c = (3,1 \pm 0,4) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\kappa_0 = 7,1 \pm 0,6$  și  $E_A = (130 \pm 10) \text{ meV}$ . Trebuie de menționat, că în pofida utilizării simplificărilor de mai sus, valorile  $\kappa_0$  și  $E_A$  obținute aici, coincid (în limita erorilor) cu cele determinate anterior prin metode mai directe ( $\kappa_0 = 7$  din spectrele de capacitanță ale straturilor subțiri de CZTS [118] și  $E_A = 140 \text{ meV}$  din spectrele de FL ale monocristalelor CZTS [117] (vezi Cap. 1). De asemenea, valoarea  $E_A$  găsită aici, apropiată de cea  $E_A = 120 \text{ meV}$  evaluată cu ajutorul calculelor teoretice în prima aproximație [90], evidențiază faptul că acceptorii în monocristalele de CZTS sunt determinați de defectele de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ .

Întorcându-ne la forma generală a DOS și la poziția arbitrară (necunoscută) a nivelului  $\mu$ , cu ajutorul Ec. (2.8) și (2.19), obținem generalizarea Ec. (2.22) în forma:

$$N_A = N_c \left[ 1 - \left( \frac{k_B T_{04} g(\mu) a_B^3}{\beta_4} \right)^{1/(3\nu)} \right], \quad (2.24)$$

din care au fost obținute valorile concentrației acceptorilor  $N_A$  colectate în Tabelul 2.2. Astfel, se observă că valorile  $N_A$  în probele #2 și #3 sunt apropiate una de alta, pe când concentrația acceptorilor în proba #1 este mai apropiată de  $N_c$  decât în celelalte două probe. Aceasta spune despre faptul că apropierea de TMI a probei #1 este mai mare, ceea ce justifică diferența dintre dependențele experimentale  $\rho(T)$  din Fig. 2.3 ale probei #1 și cele ale probelor #2 și #3.

Valorile  $\mu$  și  $E_c$  colectate în Tabelul 2.2 au fost obținute cu ajutorul Ec. (2.1) cu utilizarea prefactorului  $J_{01}$  pentru cazul benzii acceptoare înguste (conform valorilor  $W \sim 12,7 - 24,8 \text{ meV}$  din Tabelul 2.1) dat de Ec. (2.1a), a Ec. (2.2), a expresiei pentru raza de localizare a purtătorilor în apropiere de TMI [109,111]

$$a = a_B (1 - E_c / \mu)^{-\nu} \quad (2.25)$$

și cu utilizarea valorilor  $\kappa_0$  și  $N_A$  din Tabelul 2.2, prin variația valorilor  $\mu$  până la ajustarea parametrului  $a_M$  din Tabelul 2.2 cu ajutorul Ec. (2.25) pentru fiecare probă. După cum se vede din Tabelul 2.2, nivelul  $\mu$  este situat în apropierea marginii  $W$  a BA în toate cele trei probe investigate. În plus, poziția lui  $\mu$  este apropiată de cea a pragului de mobilitate  $E_c$ , iar diferența  $|\mu - E_c| \approx 0,2 \text{ meV}$  în proba #1 este mult mai mică decât cele  $|\mu - E_c| \approx 1,5 \text{ meV}$  și  $|\mu - E_c| \approx 1,0 \text{ meV}$  din probele #2 și #3 respectiv. Aceasta confirmă, încă o dată, faptul că proba #1 se află mai aproape de TMI decât celelalte două probe cercetate.

### 2.2.5. Determinarea parametrilor microscopici în regimul de conductibilitate VRH-SE

Valorile razei de localizare a acceptorilor în regimul de conductibilitate VRH-SE ( $a_{SE}$ ) și cele ale permitivității dielectrice,  $\kappa$ , pot fi găsite independent, utilizând Ec. (2.12) și (2.16) cu  $p = 2$  și valorile  $T_{02}$  și  $A_{02}$  din Tabelul 2.1. Rezultatele sunt incluse în Tabelul 2.2, de unde se observă că valorile  $\kappa$  sunt mult mai mari decât cele  $\kappa_0$  iar raza de localizare  $a_{SE}$  întrece substanțial valorile corespunzătoare  $a_M$ . În plus, valorile  $g_0$  (sau DOS în afara decalajului coulombian Fig. 2.3 (b)), evaluate cu ajutorul expresiei  $g_0 = (3/\pi)(\kappa^3/e^6)\Delta^2$  [111], sunt considerabil mai mici decât  $g(\mu)$ .

Prima diferență poate fi explicată prin comportamentul critic al parametrului  $\kappa$  în apropiere de TMI, descris de expresia:

$$\kappa = \kappa_0 (1 - N_A / N_c)^{-\eta}, \quad (2.26)$$

unde  $\eta$  este exponenta critică a parametrului  $\kappa$ , iar  $\eta / \nu = 2$  [137].

A doua particularitate este atribuită efectelor puternice SIP în regimul de conductibilitate VRH-SE [134,138]. Într-adevăr, un astfel de efect nu poate fi observat în regimul de conductibilitate VRH-Mott, unde Ec. (2.14) se îndeplinește în tot intervalul de  $B$  (Fig. 2.8), în acord cu lipsa SIP la temperaturile  $\Delta T_{v4}$ . Pe de altă parte, deviațiile datelor experimentale de la Ec. (2.14) în câmpuri slabe au fost atribuite anume acestor efecte SIP în intervalul de temperaturi joase  $\Delta T_{v2}$ . Prin urmare, efectele respective departe de TMI pot explica cantitativ creșterea razei de localizare  $a_{SE}$  în raport cu  $a_M$ . Pentru aceasta este necesar, în primul rând, de a determina valoarea raportului  $\eta / \nu = [\ln(\kappa / \kappa_0)] / [\ln(a_M / a_{SE})]$ , utilizând valorile  $a_M$  din Tabelul 2.2 și cele  $\kappa_0$  și  $a_B$  obținute pentru intervalul de conductibilitate VRH-Mott. Astfel, obținem valoarea  $\eta / \nu = 1,8 \pm 0,2$ , care coincide, în limita erorii, cu cea prezisă teoretic. Aceasta susține majorarea lui  $\kappa$  față de  $\kappa_0$  în apropiere de TMI, după cum s-a menționat.

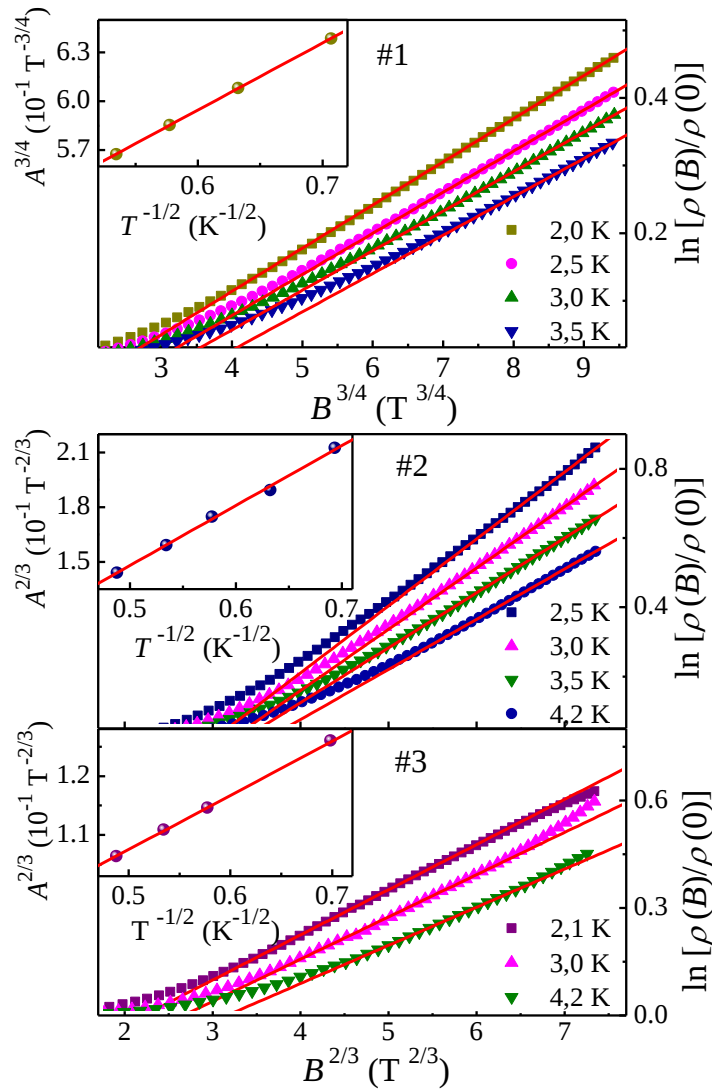
La temperaturi joase, efectele SIP influențează în mare parte procesul de localizare a purtătorilor, însă nu și proprietățile dielectrice ale materialului, adică nu se așteaptă o schimbare semnificativă a parametrului  $\kappa_0$  în intervalul de conductibilitate VRH-SE [134,138]. Astfel, raza de localizare la temperaturi mici (definită ca  $a'_{SE}$ ) poate fi determinată prin altă metodă. Și anume, prin utilizarea egalității  $a = a'_{SE}$  în Ec. (2.12) și cea  $a = a_M$  în Ec. (2.26) și (2.19), obținem expresia:

$$a'_{SE} = \frac{\beta_2 e^2}{k_B \kappa_0 T_{02}} \left( \frac{a_B}{a_M} \right)^{\eta/\nu}, \quad (2.27)$$

care conține parametrul  $T_{02}$  și alte date obținute în intervalul de conductibilitate VRH-Mott, însă nu și cele caracteristice MR în intervalul de temperaturi joase (cum ar fi parametrul  $A_{02}$ ). Prin

urmare, Ec. (2.27) permite evaluarea razei de localizare a acceptorilor în intervalul de conductibilitate VRH-SE printr-o metodă diferită de cea anterioară, în rezultat, observându-se (din Tabelul 2.2) că valorile  $a'_{SE}$  determinate astfel, pentru raportul  $\eta / \nu = 1,8$ , sunt similare cu cele  $a_{SE}$  calculate anterior.

În cele din urmă, condiția Ec. (2.14),  $\lambda \gg a$ , pentru intervalul de conductibilitate VRH-SE este doar aproximativă, pentru un efect MR suficient de slab similar în toate probele analizate, restricționând intervalul de câmpuri magnetice până la  $B \sim B_1 \sim 5 - 10$  T, după cum se vede din figurile inserate în Fig. 2.7. Pe de altă parte, criteriul din Ec. (2.18) este mai rigid și poate fi scris ca  $a_0 \ll \lambda \ll a_{SE}$ , unde a fost luată în considerare diferența între  $a_B$  și  $a_0$  (creșterea razei de localizare departe de TMI datorată efectelor SIP) și proximitatea de TMI a probelor. Pentru conveniență, ultimul criteriu va fi scris ca  $B_3 \ll B \ll B_2$ , unde  $B_2 = \hbar / (ea_0^2)$  iar  $B_3 = \hbar / (ea_{SE}^2)$ . Prin urmare, având în vedere că  $a_0 = a_{SE} / a_M$  (considerând că Ec. (2.19) acceptă formele  $a_M = a_B(1 - N_A / N_C)^{-\nu}$  și  $a_{SE} = a_0(1 - N_A / N_C)^{-\nu}$ , în intervalele de conductibilitate VRH-Mott și VRH-SE respectiv), găsim că inegalitatea  $B \ll B_2$  persistă până la 70, 160 și 130 T pentru proba #1, #2 și #3 respectiv, adică se respectă pentru toate probele, în întreg intervalul de temperaturi investigate. Pe de altă parte, se poate vedea că valoarea  $B_3 \approx 2$  T pentru proba #1 este mult mai mică decât valorile  $B_3 \approx 23$  T și 14 T pentru probele #2 și #3. Astfel, violarea dependenței pătratice de  $B$  a MR descrisă de Ec. (2.14) ar trebui să aibă loc deja la  $B \sim B_3 \approx 2$  T datorită debutului dependenței descrise de Ec. (2.18). După cum se vede din panoul de sus al Fig. 2.9, liniaritatea dependențelor  $\ln[\rho(B)/\rho(0)] = f(B^2)$  pentru proba #1, este încălcată doar aproape de  $B_3 \approx 2$  T. În același timp, valorile  $B_3 \approx 14 - 23$  T pentru probele #2 și #3 se găsesc mai sus de cele  $B_1 \sim 5 - 10$  T, pentru care Ec. (2.14) este încă valabilă. Acest fapt explică de ce intervalul de câmpuri magnetice al dependenței pătratice de  $B$  a MR în proba #1 este mult mai mic decât cel al probelor #2 și #3 (Fig. 2.9). Și anume, după cum rezultă din discuția de mai sus, Ec. (2.14) pentru proba #1 ar trebui să se transforme în Ec. (2.18), persistând până la valorile maxime ale câmpului magnetic aplicat și în Ec. (2.17) pentru #2 în câmpuri de până la  $B_3 \approx 23$  T, mai mari decât cele aplicate în lucrarea dată. Eventual, MR descrisă de Ec. (2.17) ar trebui să se manifeste pentru proba #3 în câmpuri  $B > B_1$  dar numai până la valori de  $B_3 \approx 14$  T. După cum se vede din Fig. 2.10, liniarizarea bună a MR în intervalele de temperatură și câmp magnetic corespunzătoare Ec. (2.18) pentru proba #1 și Ec. (2.17) pentru probele #2 și #3, confirmă deducțiile de mai sus.



**Fig. 2.10. Dependentele  $\ln[\rho(B)/\rho(0)] = f(B^{3/4})$  pentru # 1 (sus) și  $\ln[\rho(B)/\rho(0)] = f(B^{2/3})$  pentru probele # 2 și #3 (mijloc și jos, respectiv) în intervalul de temperaturi joase, corespunzător mecanismului de conductibilitate VRH-SE. Figurile inserate reprezintă dependențele  $A^{3/4} = f(T^{-1/2})$  (# 1) și  $A^{2/3} = f(T^{-1/2})$  (# 2 și #3).**

**Linile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor.**

Deviațiile de la liniaritate, în cazul probei #3, au loc pentru valori mai mari de  $B_3 \approx 14$  T (sau  $B_3^{2/3} \approx 6$   $T^{2/3}$  în coordonatele Fig. 2.10 pentru proba #3). Totuși, nu pot fi excluse alte cauze care determină astfel de deviații, din cauza caracterului neregulat al acestora. Cu toate acestea, creșterea razei de localizare din cauza efectelor SIP permite interpretarea celor mai importante detalii ale dependențelor experimentale de  $T$  și  $B$  a MR în intervalul de conductibilitate VRH-SE.

**Tabelul 2.2 Raza de localizare în regimul de conductibilitate VRH-Mott ( $a_M$ ), densitatea de stări (DOS) la nivelul Fermi ( $g(\mu)$ ), concentrația acceptorilor ( $N_A$ ), poziția energetică a nivelului Fermi ( $|\mu|$ ) și a pragului de mobilitate ( $|E_c|$ ) față de centrul benzii cu impurități acceptoare, permitivitatea dielectrică ( $\kappa$ ), raza de localizare ( $a_{SE}$  și  $a_{SE}'$ ) și DOS în afara decalajului coulombian în regimul de conductibilitate VRH-SE ( $g_0$ ) [129,130].**

| Proba | $a_M$<br>(Å) | $g(\mu)$<br>( $10^{17} \text{ meV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ) | $N_A$<br>( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) | $ \mu $<br>(meV) | $ E_c $<br>(meV) | $\kappa$ | $a_{SE}$<br>(Å) | $g_0$ ,<br>( $10^{16} \text{ meV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ) | $a_{SE}'$<br>(Å) |
|-------|--------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|------------------|----------|-----------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| # 1   | 45,1         | 15,2                                                       | 2,6                                    | 11,9             | 11,7             | 237      | 172             | 25,0                                                      | 180              |
| # 2   | 21,5         | 2,81                                                       | 1,9                                    | 22,2             | 20,7             | 32       | 54              | 1,9                                                       | 33               |
| # 3   | 23,9         | 4,46                                                       | 2,1                                    | 19,1             | 18,1             | 51       | 68              | 3,1                                                       | 55               |

### 2.3. Mecanisme de transfer ale sarcinilor în monocristalele de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$

#### 2.3.1. Materiale și metode de studiu

Din monocristalele de CZGeS obținute prin metoda transportului chimic de vapori, au fost selectate 3 probe a căror compoziție a fost măsurată cu ajutorul EDX în trei puncte diferite ale fiecărei probe. Datele obținute astfel nu variau semnificativ de la punct la punct în cazul aceleiași probe, media ratelor compoziționale ale probelor selectate fiind prezentată în Tabelul 2.3. Din acesta se observă că toate cele trei probe au compoziția apropiată de stoichiometrie, cu un mic exces de Cu și Zn în cazul probei #2 și un slab deficit de Cu și Zn în cazul probelor #1 și #3.

**Tabelul 2.3. Compoziția chimică a monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  [139].**

| Proba | Cu (% at.) | Zn (% at.) | Ge (% at.) | S (% at.) | Cu/(Zn+Ge) | Zn/Ge |
|-------|------------|------------|------------|-----------|------------|-------|
| #1    | 24,1       | 12,6       | 13,3       | 50,0      | 0,93       | 0,95  |
| #2    | 25,4       | 13,0       | 11,6       | 50,0      | 1,03       | 1,12  |
| #3    | 24,1       | 12,4       | 13,5       | 50,0      | 0,93       | 0,92  |

O parte din materialul obținut, a fost fărâmițat pentru analiza acestuia cu ajutorul XRD din care s-a stabilit structura de tip WS pentru toate probele.

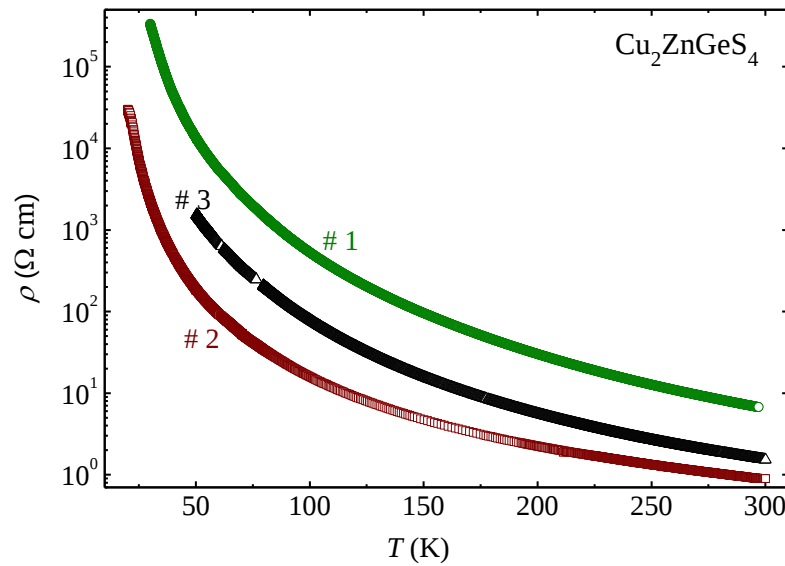
Metoda termoelectrică a arătat o conductibilitate de tip  $p$  a eșantioanelor selectate.

Pentru măsurătorile rezistivității,  $\rho(T)$  și MR pe fiecare probă au fost depuse câte 6 contacte de In.

Dependențele de temperatură ale rezistivității,  $\rho(T)$ , și cele ale MR au fost obținute prin același procedeu ca și în cazul monocristalelor de CZTS (vezi § 2.2.1), în intervalul de temperaturi  $T$  între 20 – 300 K .

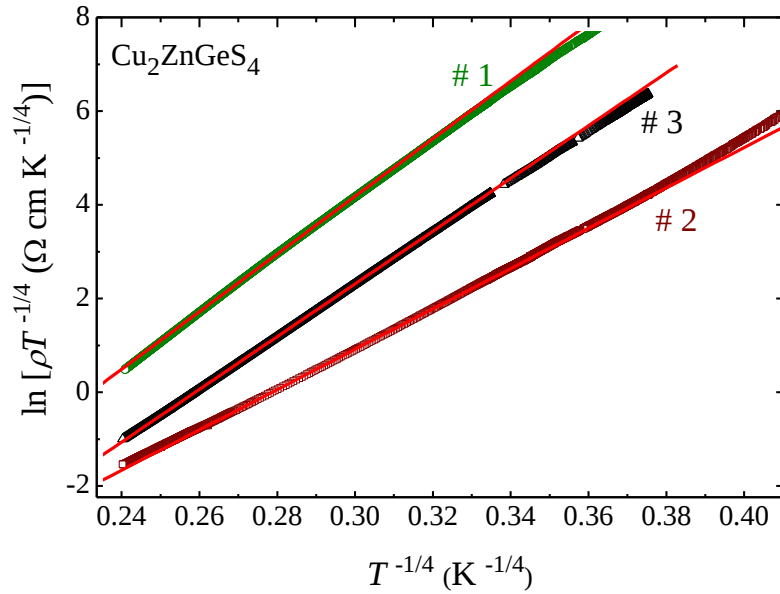
### 2.3.2. Dependentele experimentale de temperatură ale rezistivității monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ în lipsa câmpului magnetic

În Fig. 2.11 sunt prezentate dependențele experimentale de temperatură ale rezistivității  $\rho(T)$  pentru cele trei monocristale de CZGeS. După cum se vede din acestea, forma dependențelor  $\rho(T)$  este asemănătoare pentru toate probele cercetate, având un puternic caracter tunelar-activațional în tot intervalul de temperaturi.



**Fig. 2.11. Dependentele experimentale de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ .**

Din aceleași considerente menționate în §2.2.2, analiza dependențelor experimentale  $\rho(T)$  ale monocristalelor CZGeS a fost începută prin căutarea intervalelor posibile caracteristice conductibilității VRH-Mott, descrisă de Ec. (2.6). Astfel, cu valoarea benzii interzise  $E_g \sim 2,1 - 2,3 \text{ eV}$  [31,95,123] și  $E_A \approx 140 \text{ meV}$  pentru CZGeS, găsim  $E_A/E_g \sim 0,06 - 0,07$ , în concordanță cu condiția (2.9). Într-adevăr, dependențele din Fig. 2.12 conțin intervale liniare largi care corespund conductibilității de tip VRH-Mott conform Ec. (2.11).



**Fig. 2.12. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  în coordonatele caracteristice regimului de conductibilitate VRH-Mott. Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.**

Valorile  $T_{04}$  au fost determinate din panta de înclinare a regiunilor liniare respective în intervalele de temperatură  $\Delta T_{v4}$  ale conductibilității VRH-Mott. Valorile  $T_{04}$  și  $\Delta T_{v4}$  sunt colectate în Tabelul 2.4. De asemenea, cu ajutorul Ec. (2.10), au fost determinate valorile semilățimii BA,  $W$ , pentru fiecare probă, colectate în același tabel.

**Tabelul 2.4. Intervalul de temperatură al conductibilității determinate de activarea purtătorilor peste pragul de mobilitate  $-E_c$  ( $\Delta T_a$ ) și energia de activare a acesteia ( $E_a$ ); Intervalul de temperatură al conductibilității VRH-Mott ( $\Delta T_{v4}$ ), temperatura caracteristică VRH-Mott ( $T_{04}$ ), semilățimea benzii acceptoare ( $W$ ) și coeficientul MR ( $A_{04}$ ) [130,139,140].**

| Proba | $\Delta T_a$<br>(K) | $E_a^{(exp)}$<br>(meV) | $\Delta T_{v4}$<br>(K) | $T_{04}$<br>( $10^7$ K) | $W$<br>(meV) | $A_{04}$<br>( $10^{-3} \text{ T}^{-2} \text{ K}^{1/4}$ ) |
|-------|---------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|--------------|----------------------------------------------------------|
| #1    | 215 – 255           | 78,0                   | 95-210                 | 1,43                    | 146          | 1,11                                                     |
| #2    | 20 – 40             | 15,1                   | 90-195                 | 0,34                    | 97           | 1,10                                                     |
| #3    | 60 – 75             | 25,6                   | 95-185                 | 1,00                    | 121          | 1,73                                                     |

Luând în considerare modelul Anderson al BA din Fig. 2.4, suprapunerea slabă a BA cu stările din BV, care are loc în cazul probei #1 (în Tabelul 2.4 valoarea  $W \approx 146$  meV întrece ușor valoarea  $E_A = 140$  meV [68]), poate fi neglijată în analiza ulterioară. Într-adevăr, poziția nivelului  $\mu$  se așteaptă să fie în una din regiunile cu stări localizate, deoarece, în caz contrar, conductibilitatea ar fi metalică [109,110], fapt contrazis de caracterul tunelar-activațional al dependențelor

experimentale  $\rho(T)$  din Fig. 2.11. Cel mai probabil, că nivelul  $\mu$  se află în apropierea marginii stângi a BA (Fig. 2.4, cazul 2). Această poziție corespunde unui grad al compensării suficient de înalt. Respectiv, detaliile referitoare la spectrul energetic în partea dreaptă a DOS, care este apropiată de BV, nu sunt importante. Pe de altă parte, această poziție a lui  $\mu$  este susținută de valorile  $W$  mari, comparabile cu valorile  $E_A$  (vezi Tabelul 2.4). Acest fapt exclude posibilitatea ca  $\mu$  să se poziționeze în partea dreaptă a DOS, deoarece în acest caz conductibilitatea legată cu activarea acceptorilor din BA în BV ar domina la orice temperatură datorită diferenței mici dintre  $W$  și  $E_A$ , ceea ce nu se observă în cazul probelor cercetate. În schimb, un alt mecanism de conductibilitate descris de expresia [109,110]:

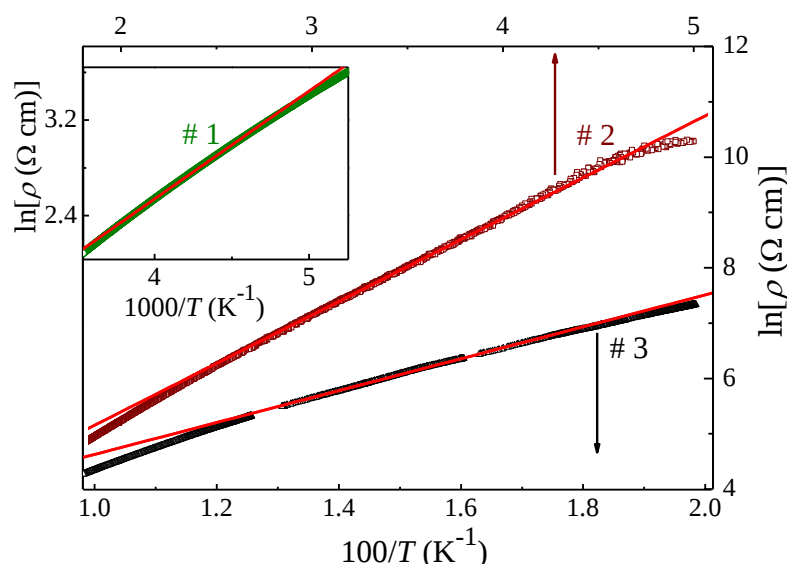
$$\rho(T) = \rho_0 \exp[E_a / (k_B T)], \quad (2.28)$$

unde  $\rho_0$  este un prefactor constant, iar

$$E_a = |\mu - E_c|, \quad (2.29)$$

care descrie activarea acceptorilor de pe nivelul  $\mu$ , peste pragul de mobilitate  $-E_c$  în regiunea cu stări delocalizate a benzii impuritate (numit în continuare LT) a fost observat în probele cercetate.

Specificul acestui mecanism de conductibilitate constă în faptul că intervalul de temperatură în care se realizează acesta,  $\Delta T_a$ , poate începe înainte sau după intervalul de temperatură al conductibilității VRH-Mott,  $\Delta T_{v4}$ , în dependență de distanța energetică dintre  $\mu$  și  $-E_c$ , conform Ec. (2.28) și (2.29) (Tabelul 2.4). În particular, ambele cazuri de poziționare a intervalului  $\Delta T_a$  față de intervalul  $\Delta T_{v4}$  au fost observate în probele de CZGeS cercetate atât aici (vezi Fig. 2.13), cât și anterior în alte kesterite [132,141].



**Fig. 2.13. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  în coordonatele specifice conductibilității LT. Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.**

Valoarea energiei de activare,  $E_a$ , a mecanismului de conductibilitate respectiv pentru fiecare probă este dată în Tabelul 2.4.

### **2.3.3. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ în câmp magnetic**

În Fig. 2.14 sunt prezentate dependențele experimentale de temperatură ale rezistivității în câmp magnetic de până la 20 T. După cum rezultă din acestea, MR conține contribuții atât pozitive (pMR), cât și negative (nMR) în intervalul de temperaturi de la  $\sim 50 - 300$  K, spre deosebire de probele CZTS analizate anterior [129], în care s-a observat doar componenta pMR. Probabil, cauza cea mai generală a nMR în semiconductorii dopați, care se referă la conductibilitatea prin salt VRH, constă în interferența distructivă a direcțiilor de împrăștiere prin salt a purtătorilor de sarcină prin intermediul centrelor impuritate intermediare, care crește rezistivitatea în lipsa câmpului magnetic ( $B = 0$ ). Cu toate acestea, apariția interferenței respective la aplicarea câmpului magnetic duce la apariția nMR de natură orbitală [135,138,142]. Inițial, acest mecanism a fost dezvoltat pentru conductibilitatea VRH la temperaturi destul de mici, unde frecvența ciocnirilor inelastice ar trebui să fie, de asemenea, mică. Acest fapt duce la conservarea coerenței fazei purtătorilor de sarcină pe parcursul mai multor ciocniri [135]. Totuși, condițiile de mai sus pot slăbi în sistemele puternic dezordonate, ceea ce ar duce la mărirea intervalului de temperatură în care interferența

distructivă devine importantă. Prin urmare, se poate aștepta o astfel de creștere a limitei superioare de temperatură, unde efectele de interferență încă supraviețuiesc, când gradul de dezordine crește. Într-adevăr, nMR în regimul de conductibilitate VRH, care a fost atribuită interferenței distructive, a fost observată la temperaturi de până la 300 K în nanocompozitele dezordonate de polianilin-Si [143] și în nanofibrele pregrafitice de carbon puternic dezordonate [144]. Efectul nMR a fost observat până la 100 K chiar și în monocristalele de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , în care conductibilitatea VRH-Mott se realizează în intervalul de temperaturi  $\sim 20 - 250$  K [145].

În materialele care se caracterizează, în general, printr-un grad înalt al dezordinii structurale intrinseci, printre care se află și compușii cuaternari de tipul CZGeS, acest aspect provoacă lărgirea benzii impuritate, care întrece substanțial valorile tipice  $W$  pentru semiconductorii dopați. După cum se poate vedea în Tabelul 2.4, valorile mari  $W$  sunt caracteristice și probelor studiate aici. Observarea acestui efect în materialele cercetate, permite utilizarea mecanismului de interferență orbitală [135,138,142,146] pentru interpretarea efectului nMR.

Astfel, pentru o împrăștiere slabă, descrisă de relația

$$A_s \ll 1, \quad (2.30)$$

unde [146,147]

$$A_s \approx \pi E_A \beta / (3k_B T_{04}) \times (T_{04} / T)^{1/4} \quad (2.31)$$

și mai jos de câmpul critic  $B_c$ , nMR poate fi exprimată ca  $\Delta\rho / \rho = -a_2(T)B^2$ , unde  $\Delta\rho / \rho \equiv [\rho(T, B) - \rho(T, 0)] / \rho(T, 0)$ , pe când pentru valori ale câmpului mai mari ca  $B_c$  aceasta este descrisă de expresia  $\Delta\rho / \rho = -a_1(T)B$  [146]. Aici  $a_2(T) \propto T^{-1}$ ,  $a_1(T) \propto T^{-3/4}$  și

$$B_c \approx (2W / E_A)^{1/2} B_q, \quad (2.32)$$

unde  $B_q \approx 2^{2/3} \pi \hbar (E_A k_B T)^{1/2} / (e J_{0i} a^2) (T / T_{04})^{1/4}$  iar  $J_{0i}$  este prefactorul integralei de suprapunere (2.1), exprimat de Ec. (2.1a) sau (2.1b) [109,146].

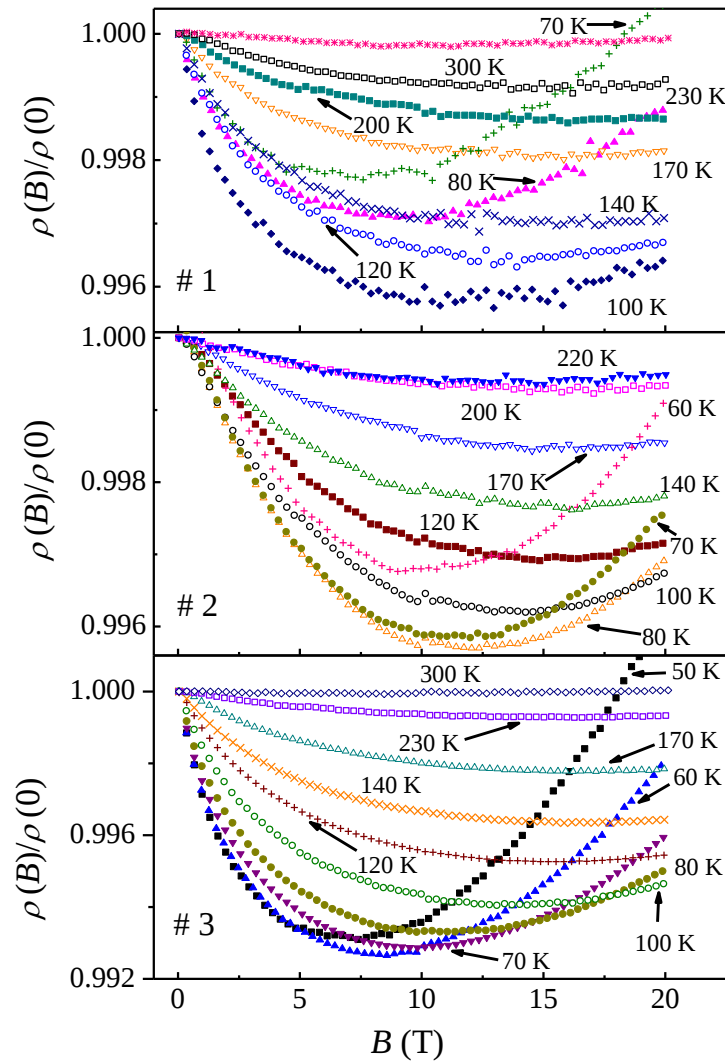
Pentru nMR, în câmpuri magnetice  $B > B_c'$  unde  $B_c'$  este definit de condiția  $\lambda^2 \approx R_h a$ , și anume:

$$B_c' = \hbar / (a^2 e \gamma_4) (T / T_{04})^{1/4} \quad (2.33)$$

și  $R_h \approx \gamma_4 a (T_{04} / T)^{1/4}$  este lungimea saltului (unde  $\gamma_4 \approx 0,357$  este o constantă [147]), a fost prezisă legea  $\Delta\rho / \rho \propto B^{1/2}$  [148].

În particular, MR relativă  $\Delta\rho / \rho \equiv [\rho(B) - \rho(0)]$  este negativă aproape pentru orice valoare  $B$  și  $T$  cu excepția cazurilor  $T = 70$  K pentru proba #1,  $T = 50$  K și  $300$  K pentru proba #3 la  $B > 18$  T. Comportamentul MR cu creșterea  $T$  este diferit în două intervale diferite de

temperatură care se referă la temperaturi relativ joase și înalte, după cum se poate vedea din Fig. 2.14. Și anume între  $T \approx 70 - 100$  K,  $60 - 80$  K și  $50 - 70$  K în probele #1, #2 și #3 respectiv, efectul MR crește cu creșterea temperaturii. O scădere a efectului MR, caracteristic pentru semiconductori, are loc doar cu creșterea de mai departe a temperaturii. În plus, o astfel de tranziție este acompaniată și de o aplatizare graduală a formei dependențelor MR, care indică diferite relații între dependențele de temperatură a contribuțiilor pMR și nMR în cele două intervale de  $T$  menționate mai sus.



**Fig. 2.14. Dependențele experimentale de temperatură ale rezistivității probelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  în câmp magnetic.**

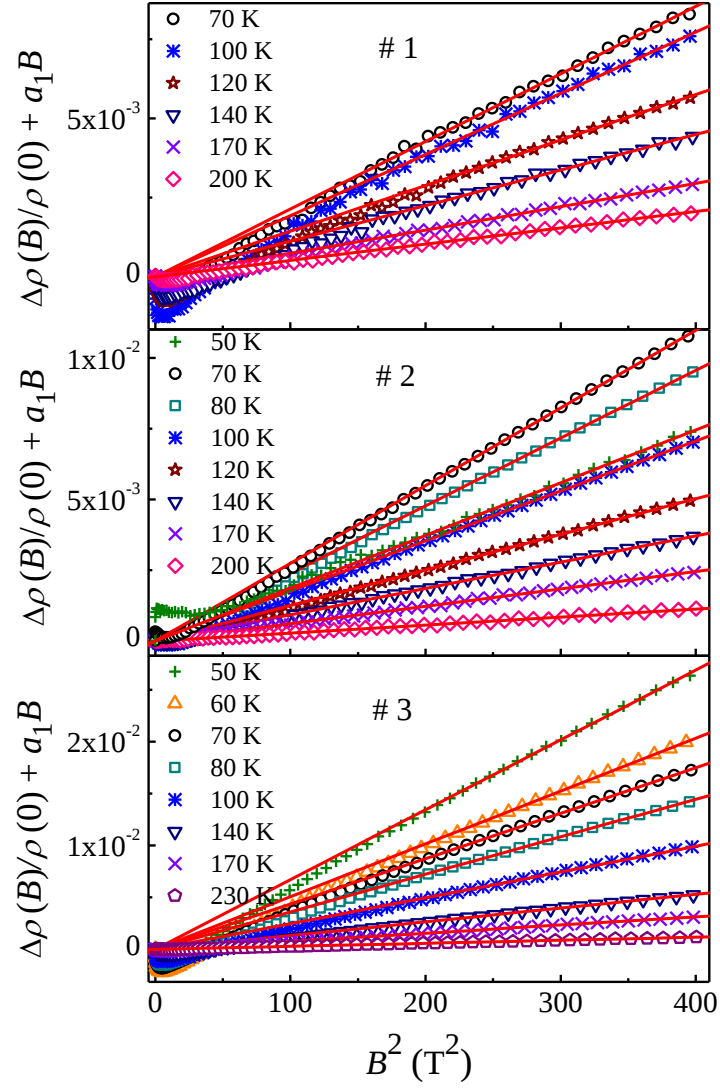
În primul rând, am estimat valoarea  $B_c'$  pentru probele CZGeS cercetate. După cum se poate observa din Fig. 2.11, caracterul activațional al dependențelor  $\rho(T)$  corespunde stării probelor departe de TMI, ceea ce înseamnă că valoarea razei de localizare a acceptorilor,  $a$ , ar

trebui să întreacă doar puțin valoarea razei Bohr,  $a_B$ . Pentru evaluarea valorii  $a_B = 7,5 \text{ \AA}$  cu ajutorul Ec. (2.20), au fost utilizate valorile teoretice ale constantei dielectrice departe de TMI,  $\kappa = 6,8$  [72] și ale masei efective a golurilor pentru compusul CZGeS de tip ST,  $m = 0,48 m_0$  (unde  $m_0$  este masa electronului liber) [74]. Acest rezultat este în totalitate susținut de către valoarea  $E_A = 140 \text{ meV}$  (determinată cu ajutorul Ec. (2.20)), care coincide cu valoarea observată experimental în Ref. [68]. Deci, utilizând valoarea  $a = 10 \text{ \AA}$ , cu ajutorul Ec. (2.33), am obținut valorile  $B_c' \approx 100 - 140 \text{ T}$  la  $T \approx 100 \text{ K}$  și de  $110 - 160 \text{ T}$  la  $T \approx 200 \text{ K}$ . Aceste date permit excluderea dependenței  $nMR = f(B^{1/2})$  [148], întrucât valoarea  $B_c'$  (conform Ec. (2.33)) întrece considerabil câmpul magnetic maxim aplicat de  $20 \text{ T}$ . Similar, câmpul magnetic  $B_2$ , adresat abaterii de la Ec. (2.14) și definit de condiția  $\lambda(B_2) \sim a$ , adică  $B_2 \sim \hbar/(ea)^2$ , este estimat la  $B_2 \sim 600 \text{ T}$ . Acest fapt garantează aplicabilitatea Ec. (2.14) în cazul probelor cercetate.

Eventual, valorile  $A_s \approx 0,040 - 0,049$ ;  $0,12 - 0,14$  și  $0,055 - 0,064$  pot fi evaluate pentru probele #1, #2 și #3 respectiv, cu ajutorul Ec. (2.31), utilizând  $E_A = 140 \text{ meV}$  și valorile  $T_{04}$  și  $\Delta T_{v4}$  din Tabelul 2.4. Aceste valori confirmă un câmp magnetic slab conform condiției (2.30). Totuși valoarea câmpului critic  $B_c$ , care separă dependența pătratică de cea liniară a componentei  $nMR$  de  $B$ , nu poate fi estimată, întrucât este necesară cunoașterea valorii  $J_{0i}$ . Pe de altă parte, după cum se vede din Fig. 2.14, intervalul de câmp  $\Delta\rho/\rho \propto B^2$  în probele cercetate este foarte îngust și este deplasat spre valorile mici ale câmpului (poziționându-se, probabil, mai jos de  $B \sim 1 - 2 \text{ T}$ ), ceea ce constituie o parte care poate fi neglijată, întrucât efectul de MR nu poate fi apreciat obiectiv la valori mici ale câmpului magnetic, fiind informativ doar la valori mai mari ale acestuia. Deci, este mai corect de a concentra analiza dependențelor experimentale ale MR în regiunea câmpului relativ înalt din intervalul valabil în acest studiu, adică la  $B > 10 \text{ T}$ , unde dependența liniară a  $nMR$  și cea pătratică a  $pMR$  de câmp sunt mult mai probabile. Deci, după cum a fost deja menționat,  $nMR$  poate fi exprimată ca  $\Delta\rho/\rho = -a_1(T)B$  [146], unde  $a_1(T) \propto T^{-3/4}$ . Astfel, utilizând expresia convențională  $\Delta\rho/\rho = (\Delta\rho/\rho)_p + (\Delta\rho/\rho)_n$  și Ec. (2.14) pentru  $pMR$ , obținem ecuația

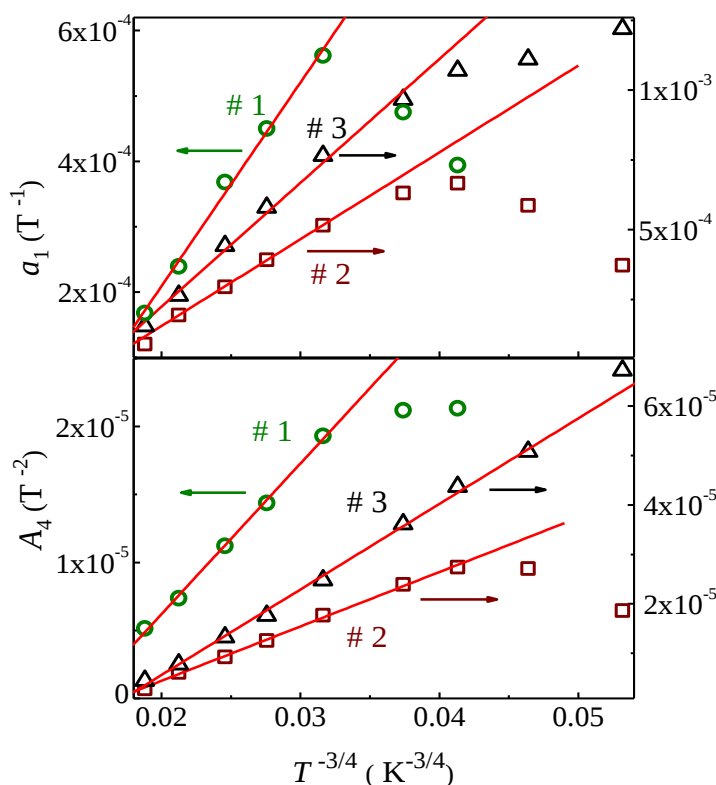
$$\Delta\rho/\rho + a_1(T)B = A_4(T)B^2. \quad (2.34)$$

Valorile coeficientului  $nMR$ ,  $a_1(T)$ , au fost alese prin trasarea dependențelor  $\Delta\rho/\rho + a_1(T)B = f(B^2)$ , astfel încât să se obțină cea mai bună liniarizare a acestora. Acest fapt a fost realizat prin minimizarea SD, cu condiția ca toate dependențele să treacă prin origine. În final, din panta de înclinare a acestor dependențe (Fig. 2.15) au fost determinate valorile coeficientului  $pMR$ ,  $A_4(T)$ .



**Fig. 2.15. Dependențele  $\Delta\rho(B)/\rho(0) + a_1B = f(B^2)$  pentru cristalele de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  la diferite temperaturi. Liniile reprezintă ajustările liniare ale dependențelor conform Ec. (2.34).**

După cum se vede din Fig. 2.15, procedura descrisă mai sus a putut fi realizată pentru majoritatea dependențelor MR experimentale din Fig. 2.14, inclusiv și pentru cele din intervalul de conductibilitate VRH-Mott,  $\Delta T_{v4}$  (unele date nu sunt arătate doar pentru conveniență), pe când debutul dependenței liniare situat între  $B \sim 5 - 12$  T poate fi determinat doar aproximativ. Totuși, regiunea liniară este destul de largă pentru determinarea cu acuratețe a parametrilor  $a_1(T)$  și  $A_4(T)$ , trasați în Fig. 2.16 ca funcții de  $T^{-3/4}$ , de unde se vede liniarizarea bună a ambilor coeficienți în intervalul de temperatură  $\sim 100 - 200$  K, atribuit conductibilității VRH-Mott (vezi Tabelul 2.4).



**Fig. 2.16. Dependentele  $a_1(T^{-3/4})$  și  $A_4(T^{-3/4})$ . Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor.**

O deviere a acestora de la liniaritate are loc doar mai jos de  $\sim 80$  K, în afara intervalului  $\Delta T_{v4}$ . Valorile  $A_{04}$  au fost obținute din ajustarea liniară a dependențelor din Fig. 2.16 conform Ec. (2.15) și sunt colectate în Tabelul 2.4.

Existența altor mecanisme pentru nMR, mai puțin universale decât cel discutat mai sus, ar trebui, de asemenea, luată în considerare. Astfel, au fost testate modelele nMR bazate pe efectul Zeeman [149] și o posibilă sensibilitate a DOS față de câmpul magnetic [150], precum și modelul Khosla-Fischer, care ia în considerare ambele contribuții – pozitivă și negativă a MR și care pune nMR pe seama împrăștiilor purtătorilor de sarcină pe momentele magnetice localizate [151]. Ceea ce ține de primele două considerații [149,150], aplicarea lor nu a putut reproduce corect nici dependența de câmp, nici cea de temperatură a nMR în probele cercetate. Formal, însă, datele MR pot fi reproduse de ultimul model [151]. Totuși, acesta solicită o degenerare a gazului format din purtătorii de sarcină, care însă nu are loc în probele noastre, fiind contrazis de caracterul activațional al dependențelor experimentale  $\rho(T)$  din Fig. 2.11. În plus, nu există nici o dovadă în literatura de specialitate a existenței momentelor magnetice (sau a oricăror centre paramagnetice) în compuşii CZGeS, stabilindu-se doar un răspuns slab diamagnetic din investigațiile magnetizării

[93,152] și a rezonanței paramagnetice electronice (*Electron Paramagnetic Resonance* (EPR) [93], care nu permit însă, considerarea niciunui model pentru nMR bazat pe momentele magnetice.

#### 2.3.4. Determinarea parametrilor microscopici

Primii parametri care descriu stările acceptoare și spectrul energetic al acestora și anume densitatea de stări  $g(\mu)$  și raza de localizare  $a$  a acestora, pot fi găsiți direct din Ec. (2.8) și (2.16), utilizând datele  $T_{04}$  și  $A_{04}$  din Tabelul 2.4. Valorile acestora sunt prezentate în Tabelul 2.5.

**Tabelul 2.5. Valorile absolută ( $a$ ) și relativă ( $a/a_B$ ) ale razei de localizare, valoarea DOS în diferite condiții ( $g(\mu)$  și ( $g_{av}$ )) și valorile absolută ( $N_A$ ) și relativă ( $N_A/N_c$ ) ale concentrației acceptorilor [130,139,140].**

| Proba | $a$<br>(Å) | $a/a_B$ | $g(\mu)$<br>( $10^{16}\text{meV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ ) | $g_{av}$<br>( $10^{16}\text{meV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ ) | $N_A$<br>( $10^{18}\text{cm}^{-2}$ ) | $N_A/N_c$ |
|-------|------------|---------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| #1    | 9,6        | 1,3     | 2,0                                                    | 2,7                                                    | 7,8                                  | 0,21      |
| #2    | 12,5       | 1,7     | 3,7                                                    | 7,6                                                    | 14,6                                 | 0,40      |
| #3    | 11,4       | 1,5     | 1,6                                                    | 5,2                                                    | 5,2                                  | 0,34      |

Totuși, pentru determinarea altor parametri caracteristici spectrului golurilor, așa ca poziția nivelului Fermi,  $\mu$ , a pragurilor de mobilitate  $|E_c|$  și a concentrației  $N_A$ , este necesară utilizarea modelului DOS (vezi Fig. 2.4). Astfel, analiza propusă în continuare este valabilă pentru ambele poziții posibile ale nivelului  $\mu$  și anume în apropierea  $-W$  sau  $W$ , întrucât acest model este simetric față de mijlocul BA. Totuși, în acest caz, argumentele în favoarea unui grad înalt al compensării, formulate anterior, dictează poziția lui  $\mu$  în apropierea marginii  $-W$  (Fig. 2.4, cazul 2).

Conform Ec. (2.21) pentru criteriului universal Mott, cu valoarea  $a_B \approx 7,5$  Å calculată anterior, obținem  $N_c \approx 3,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Valorile  $N_A$  au fost găsite cu ajutorul Ec. (2.24), și sunt colectate în Tabelul 2.5.

Pe de altă parte, conform Ref. [109], o altă expresie pentru  $a$  poate fi scrisă ca:

$$a = a_B \left( 1 - \frac{W + \mu}{W + E_c} \right)^{-\nu}, \quad (2.35)$$

unde pragul de mobilitate  $E_c$  este dat de Ec. (2.2). În Ec. (2.2) s-a utilizat prefactorul  $J_{02}$  exprimat de Ec. (2.1 b) pentru cazul benzii  $W$  largi, după cum s-a obținut pentru probele de CZGeS (vezi Tabelul 2.4). Valorile  $\mu$  și  $E_c$  au fost obținute cu ajutorul Ec. (2.35), (2.2), (2.1) și (2.1 b), utilizând valorile  $\kappa = 6,8$  citată anterior,  $a_B = 7,5$  Å și cele pentru  $N_A$  și  $a$  din Tabelul 2.5 pentru fiecare probă în parte. Valorile  $W$  din Tabelul 2.4 și  $N_A$  din Tabelul 2.5 au permis evaluarea valorilor medii

a DOS,  $g_{av} \equiv N_A / 2W$ , colectate, de asemenea, în Tabelul 2.5. Pentru comoditate, valorile  $\mu$  și  $E_c$  sunt prezentate într-un tabel separat (Tabelul 2.6). În final, valorile  $E_a$  (prezentate în Tabelul 2.6) au fost calculate cu ajutorul Ec. (2.29), utilizând valorile  $\mu$  și  $E_c$  din Tabelul 2.6.

**Tabelul 2.6. Valorile energiei nivelului Fermi ( $-\mu$ ), a pragului de mobilitate ( $-E_c$ ) și energia de activare calculată ( $E_a$ , conform Ec. (2.29)) [130,139,140].**

| Proba | $-\mu$<br>(meV) | $-E_c$<br>(meV) | $E_a$<br>(meV) |
|-------|-----------------|-----------------|----------------|
| #1    | 127             | 55              | 72             |
| #2    | 88              | 74              | 14             |
| #3    | 107             | 81              | 26             |

### 2.3.5. Efectul Hall în regimul de conductibilitate prin salt VRH-Mott

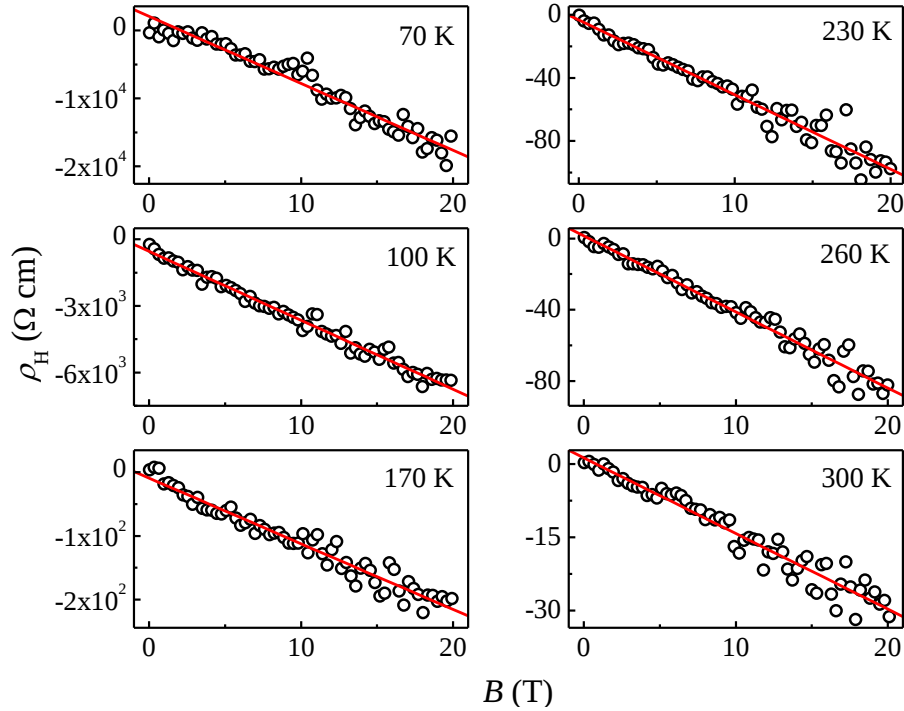
Efectul Hall în domeniul de conductibilitate VRH are o natură diferită decât în cazul conductibilității în bandă printre stările delocalizate, legată de forța Lorentz. Prin urmare, semnul rezistivității Hall,  $\rho_H$  și a coeficientului Hall,  $R_H$ , nu este obligatoriu același ca în cazul clasic și anume, acesta poate fi opus semnului puterii termoelectrice [140], care a fost observat în semiconductorii atât amorfi, cât și cristalini [137,153-156]. Primele teorii referitoare la efectul Hall în regimul de conductibilitate VRH, au prezis un comportament al dependenței  $R_H(T)$  asemănător celui pentru  $\rho(T)$ , descries de Ec. (2.6), însă cu o valoare mult mai mică a temperaturii caracteristice Hall,  $T_{0H} \approx 0,15T_{04}$ , datorită dependenței exponențiale a mobilității Hall,  $\mu_H(T) = R_H/\rho(T)$ . Totuși, această presupunere nu a fost susținută de careva observații experimentale a dependenței  $R_H(T)$  cu  $T_{0H}$  mai mică, sau apropiată de valoarea  $T_{04}$  [137]. Mai mult, în studiile compusului  $\text{CuInSe}_2$  s-a sugerat că dependența  $R_H(T)$  nu ar fi exponențială, întrucât comportamentul asemănător rezistivității cu aceeași valoare a lui  $T_{04}$  ar trebui să se adreseze numai mobilității Hall [153].

Pe de altă parte, studiile teoretice apărute ulterior, care explicau efectul Hall din punct de vedere al teoriei percolării [154-156], au raportat o dependență foarte slabă (exponențială) a mobilității Hall de temperatură și o dependență  $R_H(T)$  asemănătoare cu cea  $\rho(T)$ . Și anume, conform rezultatelor Ref. [156], dependența de temperatură a coeficientului Hall poate fi prezentată sub forma:

$$R_H(T) = C(T) \exp \left[ \left( \frac{T_{0H}}{T} \right)^{1/4} \right], \quad (2.36)$$

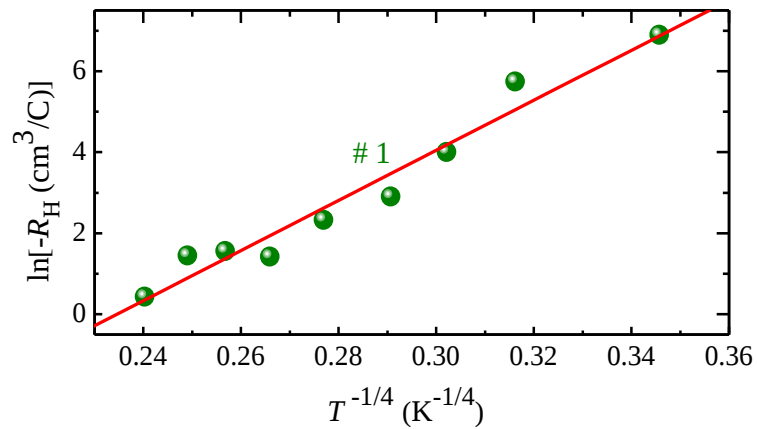
unde  $T_{0H} = T_{04}$ , iar dependența  $C(T)$  este foarte slabă (logaritmică).

După cum se vede din Fig. 2.17, împrăștierea punctelor nu permite stabilirea deviației dependenței  $\rho_H(B)$  de la liniaritate în proba #1, cu excepția cazului câmpului magnetic slab la temperatura de 70 K.



**Fig. 2.17. Dependența de câmp magnetic al rezistivității Hall pentru proba #1 la diferite temperaturi. Liniile reprezintă ajustarea liniară.**

Cu toate acestea, dependențele din Fig. 2.17 au fost ajustate cu o funcție liniară în întreg intervalul de câmp magnetic  $B$  pentru obținerea valorilor  $\rho_H(T)$ . Corespunzător, dependențele  $\ln(-R_H) = f(T^{-1/4})$ , cu neglijarea dependenței foarte slabe de temperatură a parametrului  $C(T)$ , sunt prezentate în Fig. 2.18.



**Fig. 2.18. Dependența  $\ln(-R_H)=f(T^{-1/4})$ . Liniile reprezintă ajustarea liniară.**

Din panta de înclinare a dependențelor respective ajustate liniar au fost determinate valorile  $T_{0H} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^7$  K [130,139,140].

### 2.3.6. Analiza datelor obținute

Liniarizarea bună a dependențelor din Fig. 2.15, acompaniată de dependențele  $a_1(T)$  și  $A_4(T)$  din Fig. 2.16, este un argument convingător în favoarea interpretării contribuțiilor pMR și nMR ale MR în probele CZGeS, descrisă anterior. În plus, analiza parametrilor microscopici, permite evaluarea valorii critice a câmpului  $B_c$  cu ajutorul Ec. (2.32), cu utilizarea valorilor  $a$  din Tabelul 2.5, a celor  $T_{04}$  din Tabelul 2.4 și a valorilor  $J_{02} = 3,0; 2,4$  și  $2,5$  eV pentru probele #1, #2 și #3 respectiv, determinate cu ajutorul Ec. (2.1b). Astfel, am obținut  $B_c \approx 3 - 9$  T, care sunt comparabile, dar mai mici decât cele ale câmpului de debut,  $B_{ons} \approx 5 - 12$  T, a dependenței liniare a MR în Fig. 2.15. O astfel de relație, între  $B_c$  și  $B_{ons}$  este în concordanță cu contribuția liniară a nMR. Pe de altă parte, abaterea de la liniaritate a dependențelor  $A_4 = f(T^{-3/4})$  și în special a celei  $a_1 = f(T^{-3/4})$  (vezi Fig. 2.16) în apropiere de limita intervalului de conductibilitate VRH (adică la  $\sim 80$  K) este destul de puternică. Acest aspect cere o analiză particulară. În acest sens, doar interferența orbitală a mecanismului nMR poate fi insuficientă pentru descrierea dependenței de temperatură a acestei contribuții în probele analizate. Și anume, abaterea de la liniaritate observată în Fig. 2.16 cu scăderea temperaturii, ar putea fi legată de dezordinea de spin și de efectele corelațiilor de spin în procesul de salt al purtătorilor cu descreșterea temperaturii [145,157,158]. Dezordinea de spin este direct legată de dezordinea structurală [158]. Într-adevăr, dependența de temperatură a contribuției nMR, datorată efectelor de spin menționate, ar fi determinată de rata  $\tau/\tau_s$ , unde  $\tau$  este timpul caracteristic de salt și  $\tau_s$  este timpul de relaxare a spinului, care are o dependență non-trivială de temperatură total diferită [157,158]. Prin urmare, problema expusă se atribuie și contribuțiilor efectelor dezordinii de spin și corelațiilor de spin, care devin mult mai importante cu descreșterea temperaturii [145,157,158].

Din Tabelul 2.5 observăm că valorile mici ale raportului  $N_A/N_c \sim 0,2 - 0,4$  vin în acord cu cele pentru  $a/a_B \sim 1,3 - 1,7$ , care întrec doar puțin unitatea, ceea ce înseamnă, conform Ec. (2.19), că toate probele de CZGeS investigate se află departe de TMI. În plus, din Tabelul 2.5 se vede că valorile  $g(\mu)$  sunt comparabile cu cele ale DOS medii,  $g_{av}$ , însă sistematic mai mici. Comparabilitatea acestor două valori susține, în general, corectitudinea analizei efectuate, pe când faptul că valorile  $g(\mu)$  sunt mai mici decât  $g_{av}$ , înseamnă o poziție a nivelului Fermi,  $\mu$ , deplasată spre una din marginile DOS și anume, în cazul probelor cercetate, spre marginea stângă a acesteia, adică spre  $-W$  (vezi Fig. 2.4 (a)). Acest fapt sugerează o compensare suficient de puternică

argumentată anterior. În plus, valorile  $E_a$  calculate, din Tabelul 2.6, sugerează existența intervalelor  $\Delta T_a$  legate cu activarea golurilor din regiunea cu stări localizate ( $-W$ ,  $-E_c$ ) în cea cu stări delocalizate ( $-E_c$ ,  $E_c$ ) din BA. Și anume, valorile relativ mari ale energiei de activare  $E_a$  a acestui tip de conductibilitate (vezi Tabelul 2.6) pentru proba #1, deplasează intervalul  $\Delta T_a$  la temperaturi mai mari decât cele din intervalul  $\Delta T_{v4}$ , pe când valorile mici  $\Delta T_a$  pentru probele #2 și #3 sugerează că intervalul respectiv trebuie să se afle mai jos decât intervalul  $\Delta T_{v4}$ . Intervalele corespunzătoare  $\Delta T_a$  au fost găsite prin liniarizarea dependențelor din Fig. 2.13 și sunt prezentate în Tabelul 2.4. Astfel, se observă că, într-adevăr, intervalul  $\Delta T_a$  în proba #1 este poziționat mai sus decât intervalul  $\Delta T_{v4}$ , pe când cele pentru probele #2 și #3 – mai jos decât  $\Delta T_{v4}$ . Acest comportament este confirmat și de valorile experimentale ale energiei de activare  $E_a^{(exp)}$  (Tabelul 2.4), foarte apropiate de cele  $E_a$  calculate (Tabelul 2.6). Aceste caracteristici, susțin în unanimitate poziția nivelului  $\mu$  discutată anterior, precum și explică natura conductibilității în afara intervalului în care transferul de sarcină are loc prin mecanismul VRH-Mott, în monocristalele de CZGeS. De asemenea, ele indică un grad suficient de înalt al compensării,  $K$ , în acestea, după cum s-a presupus anterior. Pe de altă parte, un grad prea puternic de compensare nu favorizează efectul nMR [135], ceea ce limitează valoarea  $K$ .

Coeficientul Hall (Fig. 2.18) variază cu temperatura suficient de aproape cu  $E_c$  (2.36). În plus valoarea temperaturii caracteristice Hall,  $T_{0H} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^7$  K, este apropiată de cea a conductibilității VRH-Mott,  $T_{04} \approx 1,43 \times 10^7$  K, pentru proba #1, care rezultă din dependența  $\rho(T)$  conform Ec. (2.6). Acest fapt, sugerează o concordanță rezonabilă cu modelul percolării a efectului Hall în domeniul de conductibilitate VRH-Mott [156]. Totuși, careva deviații de la modelul din Ref. [156], incluzând o posibilă contribuție exponențială a mobilității Hall, nu poate fi exclusă din cauza erorii relativ mari cu care a fost determinată valoarea  $T_{0H}$  determinată de dispersia punctelor experimentale. Astfel, aceste rezultate pot fi considerate doar o tentativă primitivă de cercetare a efectului Hall în monocristalele CZGeS, 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 compușilor cuaternari din clasa  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) [107], care determină obținerea unor date experimentale inhibitate de un grad mare de zgomot. Din aceeași cauză, nu poate fi determinată nici concentrația purtătorilor din datele respective. În consecință, pe viitor, este necesară efectuarea unor măsurători mai amănunțite a efectului Hall, în câmpuri mai mari de 20 T, pentru materialele respective.

## 2.4. Concluzii la capitolul 2

În urma analizei dependențelor de temperatură ale rezistivității și MR ale compuşilor cuaternari CZTS [129] și CZGeS [130,139,140], au fost determinate principalele mecanisme de transport electronic și au fost calculați un șir de parametri caracteristici care reprezintă niște date absolut noi ce caracterizează spectrul electronic al acestor materiale.

Astfel, la temperaturi joase, în intervale destul de largi,  $\Delta T_{v4} \approx 24 - 163$  K pentru CZTS și  $\Delta T_{v4} \approx 90 - 210$  K pentru CZGeS, se realizează conductibilitatea de tip VRH-Mott. În monocristalele de CZGeS, în condițiile unui grad puternic de compensare, a fost observată și conductibilitatea LT. Dacă în cazul a două probe de CZGeS acest mecanism a fost observat la temperaturi mai joase decât cele caracteristice conductibilității VRH-Mott (20 – 75 K), cu energia de activare  $E_a \approx 15$  și 26 meV, atunci în a treia probă de CZGeS, acest tip de activare al acceptorilor a fost observat la temperaturi mai mari decât cele  $\Delta T_{v4}$  și anume între 215 – 255 K cu  $E_a \approx 78$  meV. Pe lângă acestea, în cazul probelor de CZTS a fost observat și mecanismul de transport prin salturi de tip VRH-SE, într-un interval relativ mic  $\Delta T_{v2} \approx 2 - 4$  K, din care a fost determinată lățimea decalajului coulombian,  $\Delta$ , pentru cele trei probe analizate.

Din analiza dependenței de  $B$  a rezistivității la diferite temperaturi a fost observată contribuția pMR în toate probele cercetate. Totodată, în probele de CZGeS a fost depistată și contribuția nMR (considerabilă față de contribuția pozitivă).

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 CZTS are valori mai mici ( $\approx 12 - 25$  meV), în comparație cu CZGeS ( $\approx 97-146$  meV). Valorile considerabil majorate ale lățimii BA în probele de CZGeS, față de cele determinate pentru compusul CZTS, sugerează o creștere a gradului de dezordine în acestea. 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 permit să presupunem că BA în toți compușii cercetați este formată din defecte similare și anume din cele de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . Pe lângă acestea, a fost determinată poziția energetică a nivelului Fermi, a DOS în BA, a razei de localizare a acceptorilor și a concentrației critice de TMI. Conform raporturilor concentrației relative a acceptorilor  $N_A/N_c$  și a razei relative de localizare a acestora  $a/a_0$ , probele de CZTS se află mai aproape de tranziția TMI decât cele de CZGeS. În plus, Efectul Hall observat în compusul CZGeS, reprezintă un caz particular, legat cu împrăștierea cuantică a purtătorilor de sarcină în procesul de salt în regimul de conductibilitate VRH-Mott.

### 3. Proprietățile de transport ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$

#### 3.1. Tehnologia de obținere a monocristalelor soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$

Monocristalele soluțiilor solide de  $\text{CZ}(\text{T},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})$ , unde  $x = 0,0 - 1,0$ , au fost obținute în două etape, pentru asigurarea calității acestora. Astfel, la prima etapă, cristalele soluțiilor solide de  $\text{CZTGeS}(\text{Se})$  au fost obținute din topirea elementelor componente într-un cuptor vertical cu o singură zonă termică. În calitate de componente elementare au fost utilizate cuprul (Cu), zincul (Zn), germaniul (Ge), staniul (Sn) și sulful (seleniul) (S (Se)) cu puritatea  $> 99,999\%$ , cu dozarea Ge și Sn în cantitățile necesare pentru obținerea soluțiilor solide de  $\text{CZ}(\text{T},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})$  cu  $x = 0,0 - 1,0$ . Aceste elemente au fost introduse în fiole duble de cuarț cu capătul plat, care preventiv au fost supuse prelucrării chimico-termice (tratarea chimică în soluție concentrată de HF în decurs de 15 – 20 min, apoi în amestec de  $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:3$  timp de 30 minute, după care fiolele au fost spălate repetat cu apă distilată și tratate termic în vid la temperatura de 1270 K timp de 3 ore). O astfel de prelucrare a fiolelor ajută la eliminarea impurităților care se conțin pe suprafața sticlei de cuarț. După vidarea fiolei interioare până la presiunea de  $\sim 10^{-3}$  Pa, aceasta era introdusă în fiola a doua cu un diametru mai mare, care, la fel, a fost vidată. Această tehnologie protejează materialul sintetizat de oxidarea în aer, în cazul distrugerii fiolei interioare. Din partea de jos a fiolei exterioare a fost sudată o tijă de cuarț, care servea ca suport conectat la vibrator. Astfel, în paralel cu procesul de încălzire a ampulei în cuptor, a fost aplicat și procesul de amestecare prin vibrație, care într-o mare măsură mărește viteza de sinteză a compusului și împiedică exploatarea fiolei.

Inițial temperatura în cuptor era ridicată cu viteza de  $\sim 50$  K/h până la  $\sim 1000$  K. Această temperatură a fost menținută constantă timp de  $\sim 2$  h cu vibrația conectată. Apoi, cu aceeași viteză, temperatura a fost ridicată până la  $\sim 1280$  K (fără a fi stopată amestecarea prin vibrație), unde timp de 2 h a fost iarăși menținută constantă. După acest timp, vibrația a fost deconectată și s-a realizat cristalizarea orientată a topiturii prin coborârea temperaturii cu  $\sim 50$  K/h până la  $\sim 1020$  K, după care cuptorul a fost deconectat de la rețeaua electrică. Această metodă de creștere se numește metoda Bridgman modificată, iar în rezultat au fost obținute lingouri ale soluțiilor solide  $\text{CZ}(\text{T},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})$ .

La etapa a doua a procesului de obținere a soluțiilor solide de  $\text{CZ}(\text{T},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})$ , lingourile crescute prin metoda Bridgman modificată au fost fărâmițate până la obținerea unei pudre și câte 3 – 5 g din aceasta erau introduse în fiole prelucrate preventiv în amestec de  $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$ ,

spălate în apă distilată și tratate termic în vid la temperatura de 1273 K. Creșterea monocristalelor a avut loc în continuare prin metoda transportului chimic de vapori descrisă în §2.1.

### 3.2. Mecanismele de transport ale purtătorilor de sarcină în monocristalele soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$

#### 3.2.1. Materiale și metode de studiu

Compoziția probelor monocristaline de CZTGeSe, obținute conform procesului tehnologic descris în §3.1, a fost măsurată cu ajutorul EDX, din care a rezultat că toate probele sunt apropiate de stoichiometrie (vezi Tabelul 3.1).

**Tabelul 3.1. Compoziția monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  măsurată cu ajutorul EDX [159].**

| $x$  | <b>Cu</b><br>(% at.) | <b>Zn</b><br>(% at.) | <b>Sn</b><br>(% at.) | <b>Ge</b><br>(% at.) | <b>Se</b><br>(% at.) | <b>Cu/(Zn+Sn+Ge)</b> | <b>Zn/(Sn+Ge)</b> |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| 0,0  | 25,59                | 13,42                | 0,00                 | 13,74                | 47,25                | 0,94                 | 0,98              |
| 0,26 | 26,32                | 10,96                | 3,37                 | 9,70                 | 49,65                | 1,09                 | 0,84              |
| 0,47 | 27,42                | 10,50                | 6,42                 | 7,36                 | 48,30                | 1,13                 | 0,76              |
| 0,64 | 25,80                | 10,59                | 8,36                 | 4,69                 | 50,56                | 1,09                 | 0,81              |
| 1,0  | 24,83                | 12,69                | 12,61                | 0,00                 | 49,87                | 0,98                 | 1,01              |

Investigațiile spectrelor Raman nu au arătat prezența a careva faze secundare.

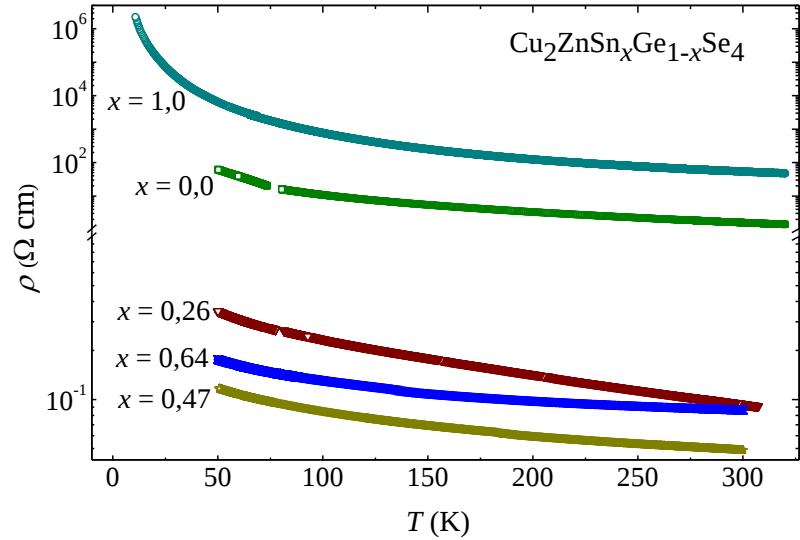
Metoda termoelectrică a arătat că toate cristalele dețin conductibilitate de tip  $p$  la temperatura camerei.

Pentru măsurătorile electrice, pe fiecare probă au fost depuse câte 6 contacte de indiu. Măsurarea rezistivității în intervalul de temperaturi 10 – 300 K și a MR în câmp magnetic pulsant de până la 20 T s-a realizat în aceleași condiții ca și în cazul monocristalelor de CZTS și CZGeS (vezi §2.2 și §2.3).

#### 3.2.2. Dependența de temperatură a rezistivității la $B = 0$ și mecanismele de transfer a sarcinilor

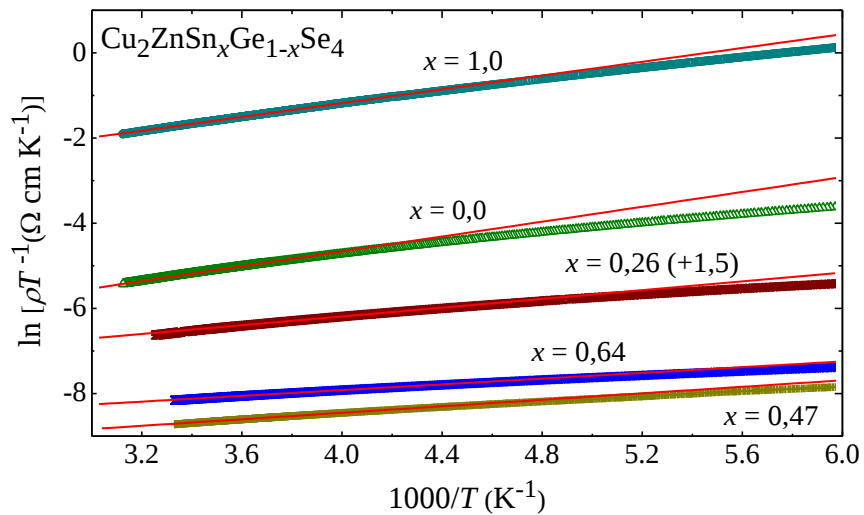
Dependențele experimentale  $\rho(T)$  ale monocristalelor soluțiilor solide de CZTGeSe sunt ilustrate în Fig. 3.1, din care se observă că toate probele au un caracter tunelar-activațional al conductibilității, în tot intervalul de temperaturi analizat. În plus, dependența  $\rho(x)$  atinge un

minimum la  $x_m \approx 0,47$ , variază foarte slab între  $x \approx 0,26 - 0,64$  și apoi crește puternic în punctele de capăt  $x = 0,0$  și  $1,0$ .



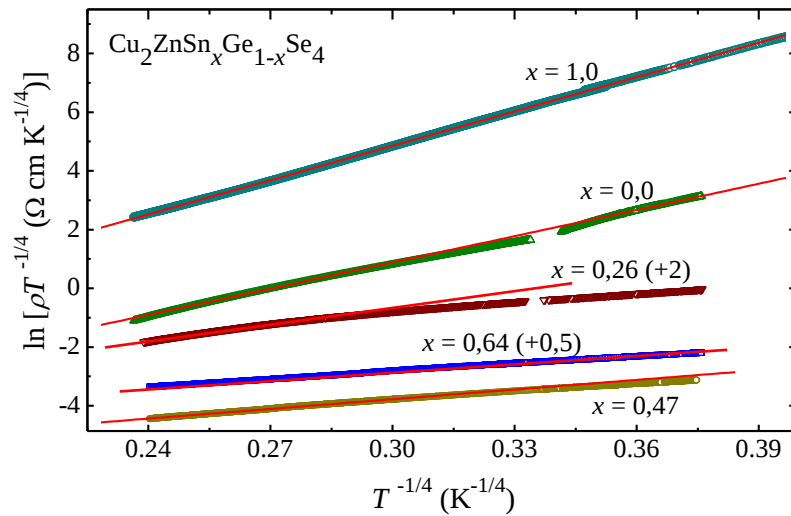
**Fig. 3.1. Dependințele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  cu  $x = 0,0 - 1,0$ .**

La temperaturi înalte, dependențele  $\rho(T)$  pot fi analizate prin prisma conductibilității NNH, descrisă de Ec. (2.4) (Fig. 3.2).



**Fig. 3.2. Dependințele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  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.**

Un astfel de comportament este așteptat în compușii de tip KS și cei înrudiți, datorită energiei mari a BA poziționată în jurul  $E_A$  (centrul BA) care, după cum și în cazul monocristalelor de CZGeS [139,160], poate atinge valori de până la  $\sim 120 - 140$  meV și este legată de defectele de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  [90,117]. Acest fapt permite existența unui interval de temperatură  $\Delta T_n$  suficient, în care transferul de sarcină prin salt este mult mai efektiv decât cel legat de activarea golurilor în BV. Liniarizarea dependențelor din Fig. 2.20 în coordonatele corespunzătoare Ec. (2.4) permite determinarea valorilor  $\Delta T_n$ ,  $D_1$  și  $E_n$  care sunt colectate în Tabelul 3.2. Abaterea de la regimul de conductivitate NNH cu descreșterea  $T$ , sau devierea de la liniaritate a dependențelor din Fig. 3.2 se atribuie tranziției la conductibilitatea VRH-Mott [98,100]. Acest mecanism de transfer al sarcinilor a fost observat deja în monocristalele de CZTS [129], CZGeSe [131] și CZGeS [139,160], într-un interval de temperatură destul de larg,  $\Delta T_{v4}$ , ajungând chiar și până la valori apropiate de temperatura camerei. Astfel, conductibilitatea VRH-Mott în monocristalele soluțiilor solide CZTGeSe analizate este evidentă din dependențele din Fig. 3.3, trasate în coordonatele descrise de Ec. (2.6), de unde pot fi extrase valorile  $\Delta T_{v4}$ ,  $D_4$  și  $T_{04}$  colectate în Tabelul 3.2.



**Fig. 3.3. Dependentele de temperatură ale rezistivității monocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  cu  $x = 0,0 - 1,0$  în coordonatele caracteristice conductibilității prin salt VRH-Mott (unele date au fost deplasate pe axa ordonatelor cu valorile indicate în paranteze). Liniile reprezintă ajustarea liniară a datelor experimentale.**

De asemenea, conform Ec. (2.10), a fost calculată semilățimea BA, valorile căreia sunt, la fel, colectate în Tabelul 3.2.

### 3.2.3. Magnetorezistența și determinarea parametrilor microscopici

Analiza pMR în intervale diferite de temperatură care se referă la conductibilitatea NNH și respectiv VRH combinată cu analiza dependențelor  $\rho(T)$  permite obținerea unui set de parametri microscopici care caracterizează purtătorii de sarcină în compușii CZTGeSe, incluzând concentrația acceptorilor, raza de localizare a acestora și densitatea de stări la nivelul Fermi.

**Tabelul 3.2. Intervalul de temperatură ( $\Delta T_n$ ), prefactorul constant ( $D_1$ ) și constanta MR pentru regimul de conductibilitate NNH ( $A_1$ ) și parametrii corespunzători ( $\Delta T_{v4}$ ,  $D_4$  și  $A_{04}$ ) pentru conductibilitatea VRH-Mott [159].**

| $x$  | $\Delta T_n$<br>(K) | $D_1$<br>( $10^{-4}\Omega\text{cmK}^{-1}$ ) | $A_1$<br>( $10^{-6}\text{T}^{-2}$ ) | $\Delta T_{v4}$<br>(K) | $D_4$<br>( $10^{-4}\Omega\text{cmK}^{-1/4}$ ) | $A_{04}$<br>( $10^{-4}\text{K}^{3/4}\text{T}^2$ ) |
|------|---------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0,0  | 290 – 320           | 2,89                                        | 3,81                                | 50 – 230               | 3,22                                          | 3,75                                              |
| 0,26 | 280 – 300           | 0,403                                       | 2,22                                | 205 – 260              | 2,06                                          | 1,21                                              |
| 0,47 | 250 – 275           | 0,472                                       | 1,78                                | 120 – 255              | 8,48                                          | 1,61                                              |
| 0,64 | 245 – 275           | 0,946                                       | 1,85                                | 110 – 255              | 24,6                                          | 2,56                                              |
| 1,0  | 250 – 290           | 119                                         | 1,78                                | 40 – 150               | 10,7                                          | 4,16                                              |

MR probelor cu  $x = 0,26$ ;  $0,47$  (Fig. 3.4 (b)) și  $0,64$  este pozitivă (pMR) în tot intervalul de  $T$  și  $B$ , pe când la  $x = 0,0$  (Fig. 3.4 (a)) și  $1,0$  MR conține o contribuție nMR. Și anume, pentru  $x = 0,0$ , nMR este observată între  $T \sim 60 - 70$  K, atingând o valoare maximă absolută de  $|\Delta\rho/\rho| \approx 0,25\%$  la  $T = 60$  K. La  $T \geq 100$  K, pMR este observată la câmpuri  $B \geq B_0$ , unde  $B_0$  descrește de la  $\sim 15$  la  $12$  T între  $T = 100 - 300$  K, iar la temperaturi mari de  $230$  K, doar pMR supraviețuiește. În proba cu  $x = 1,0$ , valoarea absolută a nMR crește cu  $\sim 0,13 - 0,22\%$  cu creșterea temperaturii de la  $40$  la  $50$  K, iar apoi prezintă o descreștere monotonă, însă fără a dispărea complet, cu creșterea de mai departe a temperaturii până la  $320$  K. Dependența  $B_0(T)$  pentru  $x = 1,0$  este complicată și nemonotonă, crescând de la  $\sim 15$  la  $20$  T între  $\sim 40 - 50$  K și descrescând rapid cu creșterea ulterioară a temperaturii.

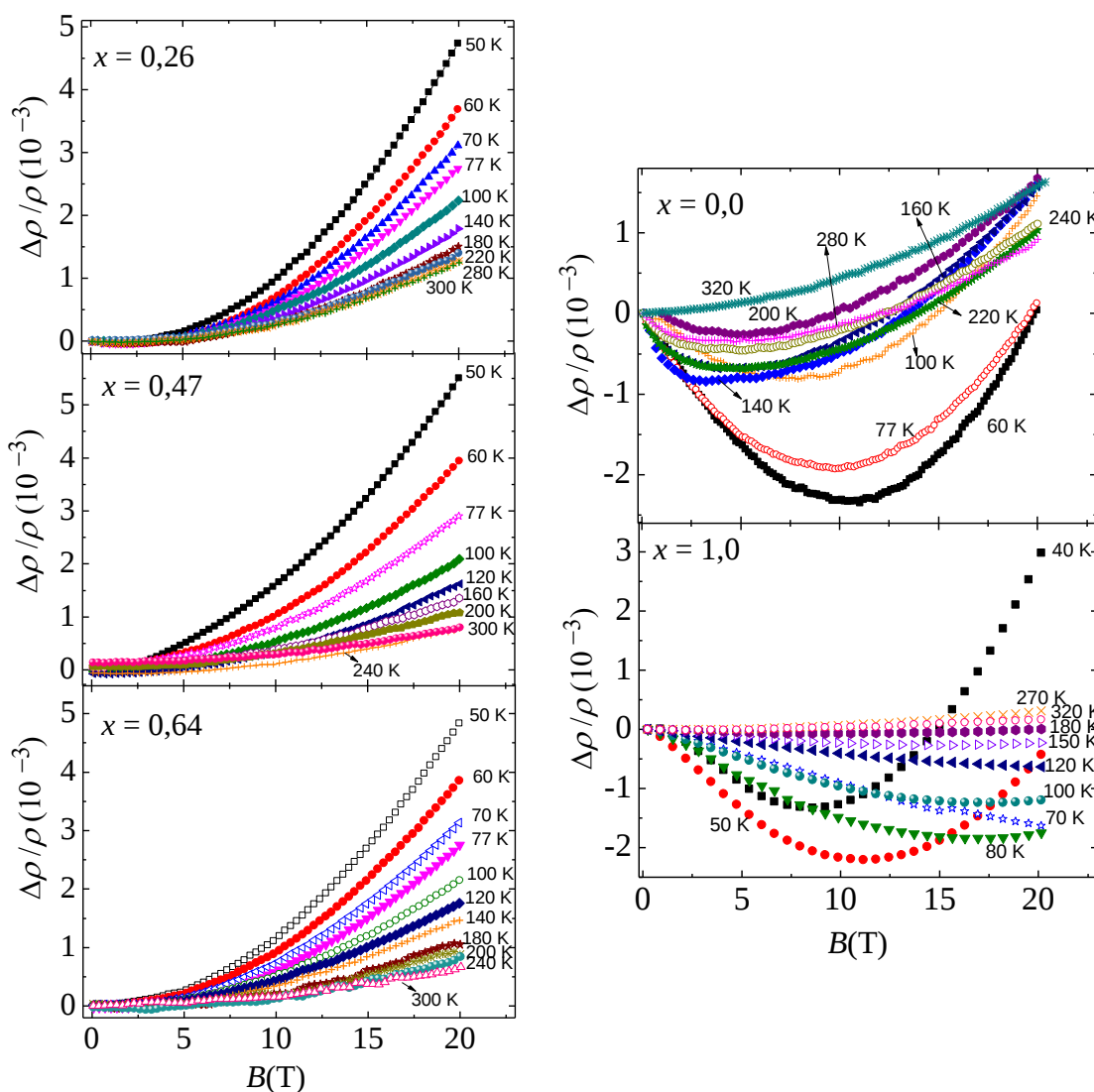
Aici trebuie de menționat că în cazul conductibilității NNH, în limita câmpului slab, când  $\lambda \gg a$  și  $\lambda^2/a \gg N_A^{-1/3}$  unde  $\lambda = (\hbar/eB)^{1/2}$  este lungimea magnetică, componenta pMR este descrisă de Ec. (2.14), în care  $p = 1$ , unde

$$A_1 = t_1 a e^2 / N_A \hbar^2, \quad (3.1)$$

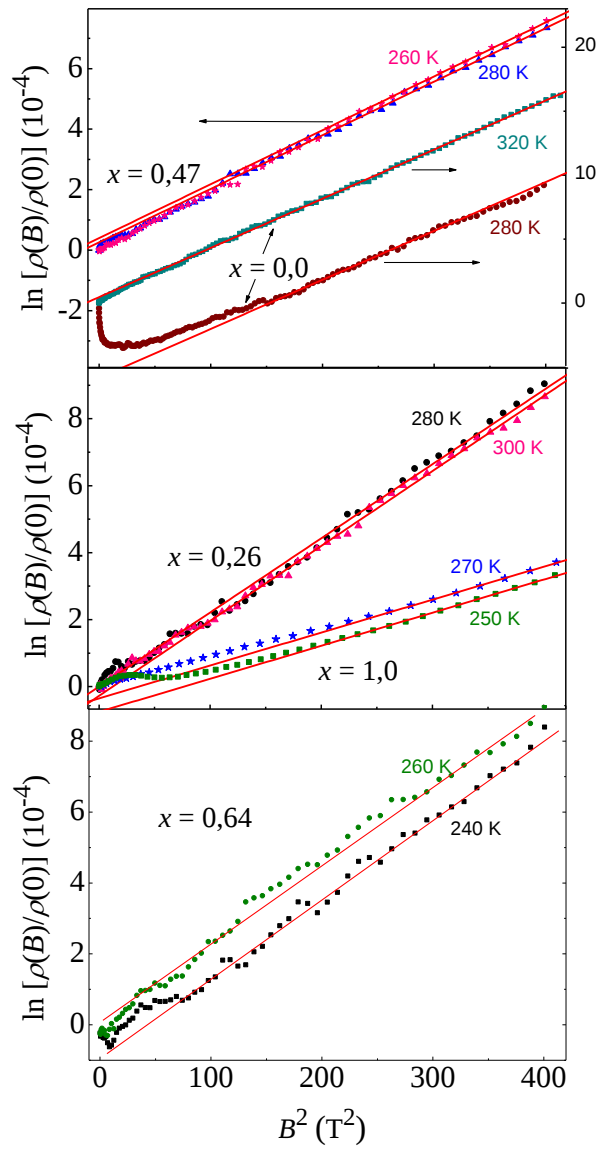
iar  $t_1 = 0,036$ ,  $a$  – raza de localizare a purtătorului de sarcină în lipsa câmpului magnetic.

Astfel, conform Ec. (2.14), câteva dependențe ale MR de  $B$  în coordonatele  $\ln[\rho(B)/\rho(0)] = f(B^2)$  pentru regimurile de conductibilitate NNH și VRH sunt ilustrate în Fig. 3.5 și 3.6 respectiv.

În particular, dependențele respective în regimul de conductibilitate NNH conțin regiuni largi, în care pantele  $A_1$  nu prezintă nici o dependență măsurabilă de temperatură (Fig. 3.5). Un astfel de comportament satisface Ec. (2.14), care se referă la contribuția pMR în regimul de conductibilitate NNH, indicând că contribuția nMR nu există (pentru  $x = 0,26$ ;  $0,49$  și  $0,64$ ) sau ajunge la saturație cu creșterea câmpului magnetic  $B$  (pentru  $x = 0,0$  și  $1,0$ ). Valorile  $A_1$  sunt prezentate în Tabelul 3.2.

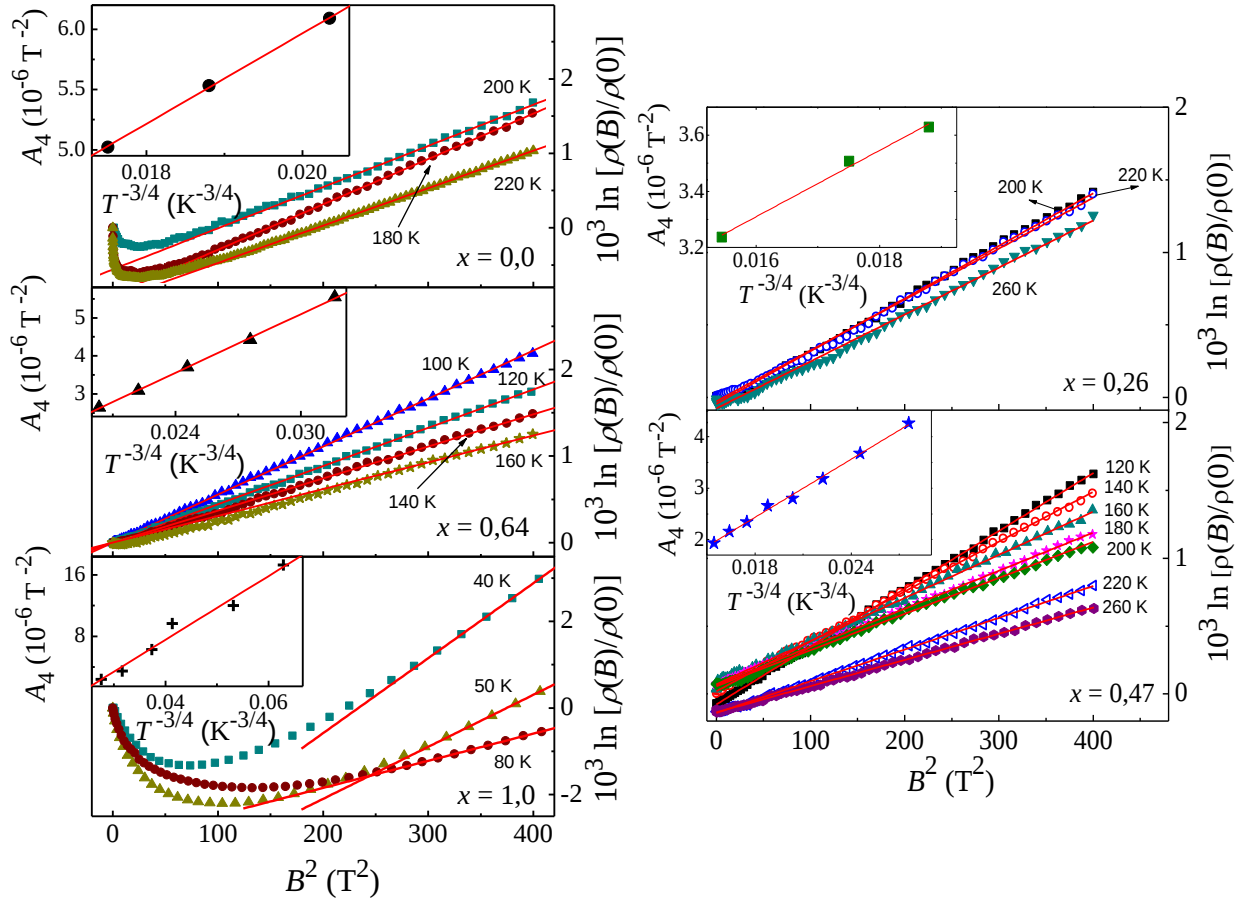


**Fig. 3.4. Dependențele MR de intensitatea câmpului magnetic ale monocristalelor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  cu  $x = 0,0 - 1,0$  la diferite temperaturi.**



**Fig. 3.5. Dependențele  $\ln[\rho(B)/\rho(0)]=f(B^2)$  în intervalul de conductibilitate NNH. Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale în intervalul de conductibilitate respectiv.**

În intervalul de conductibilitate VRH-Mott,  $\Delta T_{v4}$ , dependențele  $\ln[\rho(B)/\rho(0)] = f(B^2)$  conțin, de asemenea, regiuni liniare (Fig. 3.6), însă pantele  $A_4 \propto T^{-3/4}$  descresc cu scăderea temperaturii (figura inserată în Fig. 3.6) conform Ec. (2.14) prezisă pentru pMR în regimul de conductibilitate VRH-Mott, pentru aceeași limită  $\lambda \gg a$  [111] și în aceleași condiții pentru pMR ca în cazul intervalului de conductibilitate NNH discutat anterior. Valorile  $A_{04}$  determinate din panta de înclinare a figurii inserate în Fig. 3.6, sunt prezentate în Tabelul 3.2.

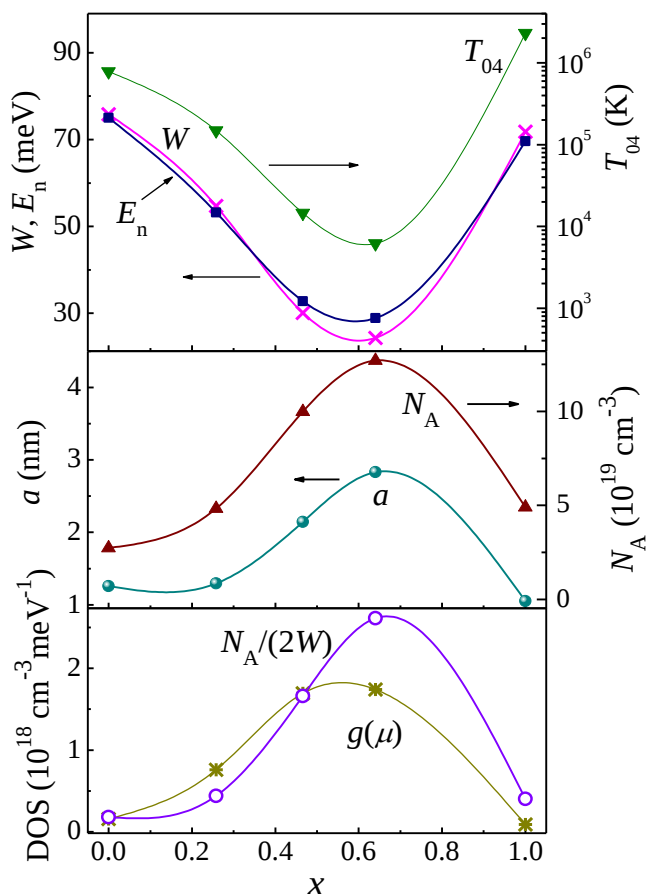


**Fig. 3.6. Dependințele  $\ln[\rho(B)/\rho(0)]=f(B^2)$  în intervalul de conductibilitate VRH-Mott.**

**În figurile inserate sunt ilustrate dependențele prefactorului  $A_4$  de temperatură.**

**Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.**

Raza de localizare  $a$  și densitatea de stări  $g(\mu)$  pot fi găsite cu ajutorul Ec. (2.8) și (2.16) utilizând valorile  $T_{04}$  din Fig. 3.7 și cele  $A_{04}$  din Tabelul 3.2. Dependențele  $a(x)$  și  $g(\mu)[x]$  sunt prezentate în Fig. 3.7. Adițional, cunoașterea valorilor  $a$  permite determinarea concentrației acceptorilor  $N_A$  cu ajutorul Ec. (3.1), utilizând datele  $A_1$  din tabelul 3.2. Dependențele  $N_A(x)$  sunt, de asemenea, ilustrate în Fig. 3.7.



**Fig. 3.7. Dependențele parametrilor  $E_n$ ,  $T_{04}$ ,  $W$ ,  $a$ ,  $N_A$ ,  $g(\mu)$  și  $N_A/(2W)$  de  $x$  ale monocristalelor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  [159].**

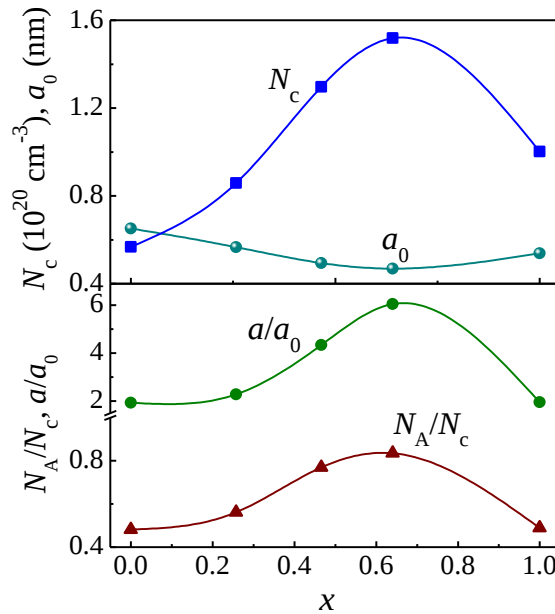
### 3.2.4. Analiza datelor obținute

După cum se vede din Tabelul 3.2, valoarea prefactorului NNH,  $D_1$  pentru proba cu  $x = 1,0$  este mult mai mare decât în cazul altor probe. Totuși acest fapt nu este surprinzător, luând în considerare Ec. (2.5). Într-adevăr, utilizând valoarea vitezei sunetului  $s \sim 3 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ , estimată pentru CZTSe cu datele din [161], precum și cele  $E_n$  și  $a$  din Fig. 3.7, găsim o inegalitate puternică  $[E_n a / (2\hbar s)]^2 \sim 300 \gg 1$ . Prin urmare, din Ec. (2.5) rezultă relația  $D_1 \propto Q \propto \eta_2^8$ , unde  $\eta_2 \sim 1$  este un parametru dependent de probă. Deci, chiar și cea mai mică variație a condițiilor de obținere a probelor, duce la variații corespunzătoare ale parametrului  $\eta_2$  și corespunzător provoacă schimbări majore în valoarea  $D_1$ . Astfel, comparând valorile  $D_1$  pentru probele cu  $x = 1,0$  și  $x = 0,0$ , care au valori  $E_n$  și  $a$  foarte apropiate (vezi Fig. 3.7), din Tabelul 3.2 putem determina raportul acestora de  $\sim 40$ . Pe de altă parte, o valoare atât de mare a raportului respectiv solicită o variație a parametrului  $\eta_2$  de numai  $40^{1/8} \approx 1,6$  ori, fapt destul de posibil datorită unor influențe

incontrolabile în procesul de creștere a probelor. În același timp, valorile prefactorului VRH-Mott,  $D_4$ , pentru aceste probe sunt comparabile (vezi Tabelul 3.2), întrucât, acesta nu depinde de parametrul  $\eta_2$  conform Ec. (2.7).

Fig. 3.7 arată că valorile  $E_n$  sunt apropiate de cele  $W$ . Într-un semiconductor slab dopat și slab compensat, acest fapt corespunde poziției nivelului Fermi în apropierea marginii impuritate [111]. Prin urmare, egalitatea  $E_n \approx W$  susține interpretarea referitoare la mecanismele de transport în CZTGeSe discutate anterior, indicând un grad de compensare slab,  $K \ll 1$ . Deviațiile valorilor  $E_n$  de la cele  $W$  pentru probele cu  $x = 0,47$  și  $0,64$  se atribuie deviației de la regimul de dopare slabă,  $N_A \ll N_c$ .

Strict vorbind, soluțiile solide CZTGeSe reprezintă materiale diferite cu diferiți parametri caracteristici dependenți de  $x$ . Prin urmare, parametrii  $N_c$  și  $a_0$  ar trebui să depindă, de asemenea, de compoziție. Aceste dependențe pot fi obținute cu ajutorul Ec. (2.19) și criteriul universal Mott (2.21), utilizând datele  $a(x)$  și  $N_A(x)$  din Fig. 3.7. Funcțiile  $a_0(x)$  și  $N_c(x)$  sunt ilustrate în Fig. 3.8.



**Fig. 3.8. Dependențele parametrilor  $N_c$  și  $a_0$ ,  $N_A/N_c$  și  $a/a_0$  de  $x$  ale monocristalelor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  [159].**

Acestea din urmă, împreună cu datele din Fig. 3.7, permit evaluarea raporturilor  $a/a_0$  și  $N_A/N_c$ , ilustrate, de asemenea, în Fig. 3.8. Din acestea, se vede că valorile  $N_A/N_c \sim 0,8$  pentru

$x = 0,47 - 0,64$  întrec substanțial (aproape dublu) valorile pentru probele cu altă compoziție, făcând ca relația  $E_n \approx W$  să fie mai puțin precisă pentru probele respective.

Ca și în cazul probelor de CZGeS [139], pentru explicarea parțială a componentei nMR în probele cu  $x = 1,0$  și  $x = 0,0$ , poate fi utilizat mecanismul orbital al interferenței distructive, datorită celui mai mare grad al dezordinii anume în aceste probe, reflectat de valorile mari ale semilățimii BA,  $W$ , din Fig. 3.7. În același timp, absența nMR în celelalte probe corelează cu valorile mult mai mici ale acestui parametru care indică și un grad al dezordinii structurale mai mic (vezi Fig. 3.7). În plus, nMR ajunge mai rapid la saturație decât pMR cu creșterea  $B$  [135]. Acest fapt poate explica schimbarea semnului MR pentru probele cu  $x = 1,0$  și  $0,0$  cu creșterea  $B$ . Totuși, ca și în cazul compusului CZGeS [139], doar utilizarea mecanismului interferenței orbitale distructive este insuficientă pentru interpretarea tuturor aspectelor dependenței de temperatură a nMR în probele cercetate. În general, nMR datorată acestui mecanism, descrește monoton cu temperatura [135]. Pe de altă parte, un astfel de comportament este caracteristic doar probei cu  $x = 0,0$ , pe când nMR în cazul probei cu  $x = 1,0$ , are o dependență nemonotonă de temperatură (vezi Fig. 3.6). Acest fapt sugerează importanța dezordinii de spin și a efectelor de corelație de spin ale purtătorilor de sarcină care se mișcă prin salturi la scăderea temperaturii, care sunt amortizate de către câmpul magnetic, obținându-se o saturare rapidă a nMR cu creșterea  $B$  [158]. Deci, dependența nemonotonă de temperatură a nMR în proba cu  $x = 1,0$  este atribuită contribuției efectelor dezordinii de spin și de corelație a spinilor, care devin mai importante odată cu scăderea temperaturii [157,158].

Valorile DOS în BA pot fi estimate cu ajutorul raportului  $N_A / 2W$  ilustrat în Fig. 3.7 împreună cu valorile  $g(\mu)$ . Se poate observa, că valorile DOS determinate sunt comparabile cu cele  $g(\mu)$ , ceea ce confirmă corectitudinea datelor pentru  $N_A$ ,  $W$  și  $g(\mu)$ .

În general, se poate vedea, că toți parametrii din Fig. 3.7 și 3.8 ca funcție de  $x$ , ating o extremă în apropierea valorii  $x_0 = 0,64$ . Acest comportament este remarcabil, deviind substanțial de la o lege liniară simplă și reproducând aproximativ dependența  $\rho(x)$  cu un minimum în apropierea valorii  $x_m = 0,47$  (vezi Fig. 3.1). Diferența între  $x_0$  și  $x_m$  nu este prea importantă, având în vedere variația relativ slabă a dependenței  $\rho(x)$  în jurul minimumului, precum și natura macroscopică a rezistivității materialului. Într-adevăr, aceasta din urmă sugerează influența diferitor factori aleatori, extrinseci care sunt excluși din tabloul parametrilor microscopici ai purtătorilor de sarcină. În rezultat, minimumul  $\rho(x)$  din Fig. 3.1 poate fi atribuit maximumului concentrației  $N_A$ , precum și minimumului semilățimii  $W$  (care reflectă dezordinea structurală).

Este de remarcat faptul că extremele dependențelor  $N(x)$  și  $W(x)$  au loc în apropiere de  $x_0$  fără a se contrazice reciproc. În particular, aceasta înseamnă că creșterea concentrației defectelor

nu duce la o creștere simultană a dezordinii care sugerează corelația cu distribuția spațială a defectelor de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . Eventual, trebuie menționat faptul că apropierea de TMI are, de asemenea, loc în apropierea lui  $x_0$  (apropiere reflectată de maximumul  $N/N_c(x)$  și  $a/a_0(x)$  din Fig. 3.8).

După cum se vede din tabelul 3.2, dependența prefactorului VRH,  $D_4(x)$  are, de asemenea, un maximum la  $x \approx x_0$ . Datorită relației  $D_4 \approx \rho_0 T_0^{1/4} \propto a^3 (\kappa/E_A)^2 T_0^{-1/4}$  care rezultă din Ec. (2.8), un astfel de maximum este legat de extremele corespunzătoare al valorilor  $T_0(x)$  și  $a(x)$  în Fig. 3.7, arătând că dependențele  $\kappa(x)$  și  $E_A(x)$  sunt mai puțin importante. Pe de altă parte, un maximum similar al prefactorului NNH,  $D_1(x)$  este de asemenea probabil la  $x \approx x_0$ , datorită relației  $D_1 \propto (\kappa/E_A)^2 \eta_1 \eta_2^8 (E_n a)^8 / E_n$  care rezultă din Ec. (2.5), luând în considerație minimumul  $E_n(x_0)$  și caracterul opus al dependențelor  $E_n(x)$  și  $a(x)$  din Fig. 3.7. Totuși un astfel de maximum nu se observă pentru parametrul  $D_1$  din cauza ambiguităților parametrilor  $\eta_1$  și  $\eta_2$  cum s-a discutat anterior.

### 3.3. Mecanismele de transport ale purtătorilor de sarcină în monocristalele soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$

#### 3.3.1. Materiale și metode de studiu

Pentru analiza mecanismelor de transport electronic al sarcinilor în monocristalele soluțiilor solide CZTGeS, au fost selectate 4 monocristale crescute prin metoda descrisă în §3.1, a căror compoziție măsurată cu ajutorul EDX (Tabelul 3.3) era mai apropiată de stoichiometrie.

**Tabelul 3.3. Compoziția monocristalelor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  [162].**

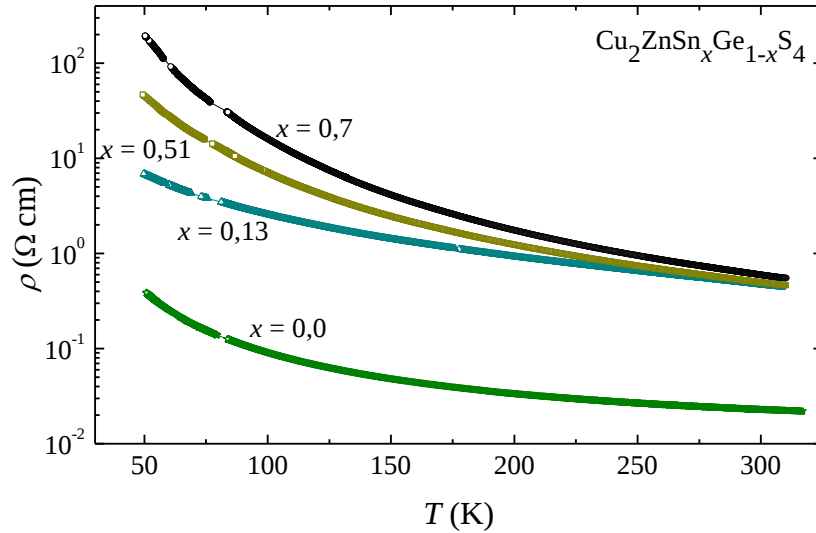
| x    | Cu<br>(% at.) | Zn<br>(% at.) | Sn<br>(% at.) | Ge<br>(% at.) | S<br>(% at.) | Cu/(Zn+Sn+Ge) | Zn/(Sn+Ge) |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|------------|
| 0,0  | 25,04         | 12,10         | 0,00          | 11,87         | 50,99        | 1,04          | 1,02       |
| 0,13 | 25,38         | 12,01         | 1,50          | 10,03         | 51,08        | 1,08          | 1,04       |
| 0,51 | 27,05         | 12,96         | 6,44          | 6,21          | 47,34        | 1,06          | 1,02       |
| 0,7  | 23,94         | 12,39         | 8,64          | 3,75          | 51,28        | 0,97          | 1,00       |

Analiza spectrelor de împrăștiere Raman a arătat o structură de tip KS pentru toate probele selectate, o calitate cristalină bună și lipsa oricăror faze secundare.

Rezistivitatea și MR probelor a fost măsurată prin aceeași metodă ca și în cazul monocristalelor de CZGeS [139] și CZTGeSe [159] (vezi §2.3 și §3.2 respectiv), în aceleași intervale de temperatură și câmp magnetic.

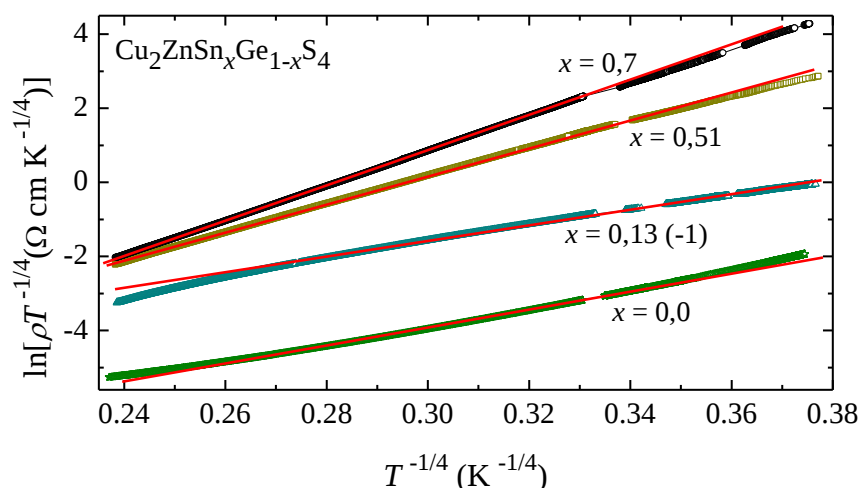
### 3.3.2. Dependența de temperatură a rezistivității soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ în lipsa câmpului magnetic

Din Fig. 3.9 se vede că dependențele de temperatură ale rezistivității probelor,  $\rho(T)$ , au un caracter tunelar-activațional mai slab în probele cu  $x = 0,0$  și  $0,13$  și mai accentuat cu creșterea  $x$  între  $0,51$  și  $0,7$ . Un astfel de comportament poate fi atribuit, ca și în cazul probelor cercetate anterior [139,159], unui grad diferit al apropierii de TMI pentru probele cu diferite valori  $x$ .



**Fig. 3.9. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ .**

După cum s-a menționat [129,131,133,139,159,160], în compușii cuaternari de tip KS au fost observate mai multe mecanisme de conductibilitate, printre care NNH, VRH-Mott, VRH-SE și LT. Printre acestea, cel mai larg interval de temperatură îi aparține conductibilității prin salt VRH-Mott. Deci și în cazul monocristalelor soluțiilor solide de CZTGeS, analiza dependențelor experimentale  $\rho(T)$  va fi începută cu găsirea intervalului de conductibilitate VRH-Mott,  $\Delta T_{v4}$  și determinarea temperaturii caracteristice  $T_{04}$ .



**Fig. 3.10. Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  în coordonatele specifice conductibilității VRH-Mott.**

**Liniile reprezintă ajustarea liniară a datelor experimentale.**

Într-adevăr, după cum se vede din Fig. 3.10, conform Ec. (2.6), dependențele  $\rho(T)$  se liniarizează într-un interval de temperaturi  $\Delta T_{v4}$  suficient de larg, valorile căruia sunt prezentate în Tabelul 3.4. În același tabel sunt arătate și valorile temperaturii caracteristice,  $T_{04}$  și a semilățimii BA,  $W$ , pentru fiecare probă analizată, care au fost determinate cu ajutorul Ec. (2.10), cu utilizarea valorilor  $T_{04}$  și  $T_{v4}$  (care reprezintă temperatura maximă a intervalului  $\Delta T_{v4}$ ) din Tabelul 3.4. Acestea sunt reprezentate grafic în dependență de compoziția celor patru probe,  $x$ , în Fig. 3.14.

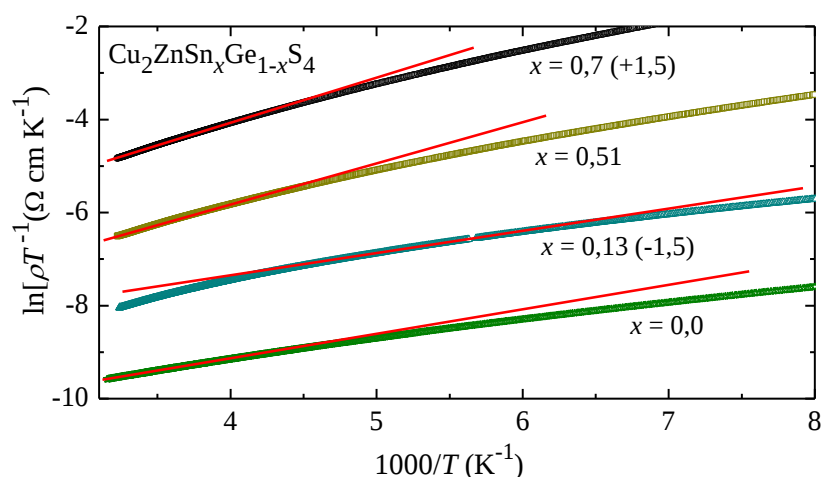
**Tabelul 3.4. Intervalele de temperatură  $\Delta T_n$  și  $\Delta T_a$  și energiile de activare  $E_n$ ,  $E_a^{(exp)}$  caracteristice mecanismelor de conductibilitate NNH și LT respectiv; intervalul de temperatură caracteristic conductibilității VRH-Mott,  $\Delta T_{v4}$ , temperatura caracteristică,  $T_{04}$  și lățimea benzii cu impurități acceptoare,  $W$  [162].**

| $x$  | $\Delta T_n$<br>(K) | $E_n$<br>(meV) | $\Delta T_a$<br>(K) | $E_a^{(exp)}$<br>(meV) | $\Delta T_{v4}$<br>(K) | $T_{04}$<br>( $10^6$ K) | $W$<br>(meV) |
|------|---------------------|----------------|---------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|--------------|
| 0,0  | 265-310             | 43,4           | 50-65               | 11,8                   | 95-145                 | 0,3497                  | 44,1         |
| 0,13 | 170-195             | 39,9           | 50-60               | 6,7                    | 80-150                 | 0,2304                  | 40,4         |
| 0,51 | 270-310             | 78,4           | 50-60               | 11,6                   | 95-180                 | 2,11277                 | 81,2         |
| 0,7  | 265-310             | 86,8           | 55-75               | 20,8                   | 80-165                 | 5,108                   | 95,0         |

Realizarea conductibilității prin salt de tip VRH-SE, nu a fost observată în aceste probe, întrucât măsurătorile în acest caz au fost efectuate începând de la  $T = 50$  K, iar acest mecanism de conductibilitate a fost observat la temperaturi mult mai mici în compuși cuaternari similari [129].

Pentru analiza detaliată a dependențelor experimentale  $\rho(T)$  și determinarea parametrilor caracteristici ale soluțiilor solide CZTGeS, ca și în cazurile precedente, a fost utilizat modelul densității de stări în BA de tip Anderson (Fig. 2.4) cu lățimea  $2W$ .

Atunci când nivelul Fermi,  $\mu$ , se află în apropierea unei margini a BA, devierea dependențelor  $\rho(T)$  din Fig. 3.10 de la legea Mott, mai sus de  $T_{v4}$ , poate fi explicată prin tranziția la conductibilitatea NNH, unde  $E_n \approx W$  [111]. După cum se vede din Fig. 3.11, dependențele  $\rho(T)$  pot fi ajustate liniar conform Ec. (2.4) în intervalul  $\Delta T_n$ , a cărei valori pentru fiecare probă sunt colectate în Tabelul 3.4.

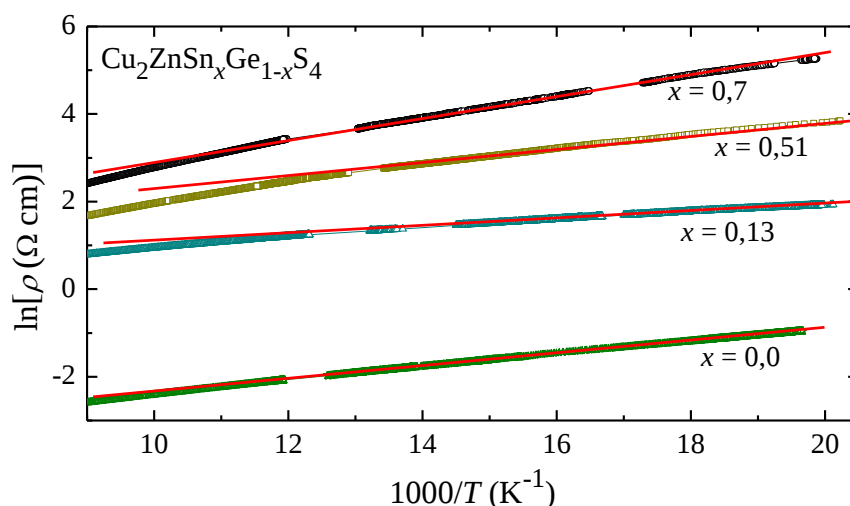


**Fig. 3.11. Dependentele de temperatură ale rezistivității monocristalelor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  în coordonatele specifice conductibilității NNH.**

**Liniile reprezintă ajustarea liniară a datelor experimentale.**

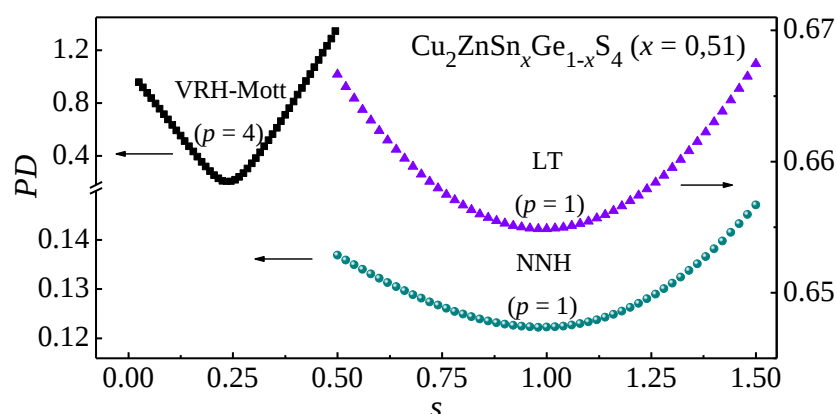
Valorile energiei de activare în cazul conductibilității NNH,  $E_n$ , obținute din pantele de înclinare ale dependențelor din Fig. 3.11, sunt prezentate în dependență de ratele compoziționale ale probelor în Fig. 3.14, împreună cu valorile  $W$ , care corespund cu cele  $E_n$  în limitele erorilor.

În cazul poziționării nivelului Fermi,  $\mu$ , în regiunea cu stări localizate din partea stângă a BA (Fig. 2.4 cazul 2), este posibilă activarea purtătorilor din această regiune peste pragul de mobilitate  $-E_c$  în regiunea cu stări delocalizate (conductibilitatea LT), cu energia  $E_a$ , descrisă de Ec. (2.28) [109,110]. Acest mecanism de conductibilitate a fost observat anterior în probele pulbere de CZTS [132] și în monocristalele de CZGeS [139]. În Fig. 3.12 se observă realizarea conductibilității LT în toate eșantioanele, datorită liniarizării dependențelor  $\rho(T)$  trasate în coordonatele dictate de Ec. (2.28), în intervale de temperatură  $\Delta T_a$  mai jos de intervalele cu conductibilitate VRH-Mott (vezi Tabelul 3.4). Din pantele de înclinare ale acestora au fost obținute valorile energiei de activare a acceptorilor experimentale ( $E_a^{(exp)}$ ), determinate de diferența (2.29) conform Fig. 2.4 (cazul 2).

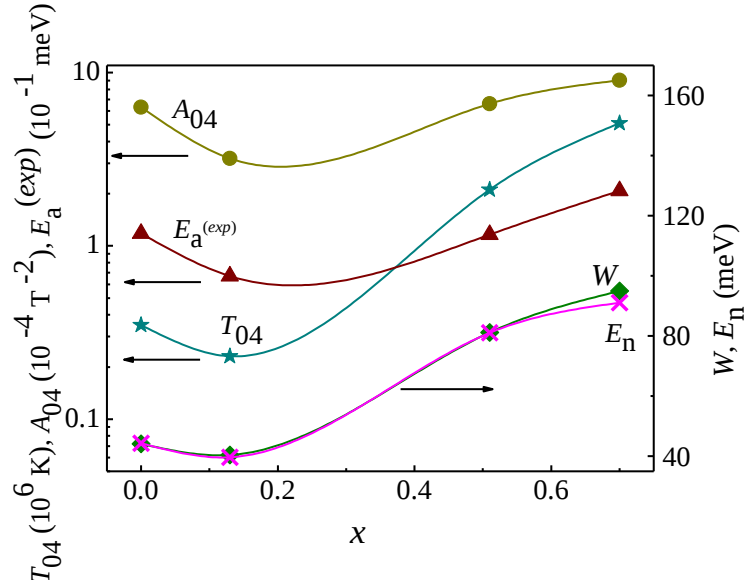


**Fig. 3.12.** Dependențele de temperatură ale rezistivității monocristalelor soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  în coordonatele specifice conductibilității datorate activării acceptorilor peste pragul de mobilitate. Liniile reprezintă ajustarea liniară a datelor experimentale.

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  $p = 1$  pentru conductibilitatea NNH și LT,  $p = 4$  pentru mecanismul VRH-Mott iar PD reprezintă diferența relativă între valorile experimentale și cele calculate ale rezistivității [163]. Acest fapt a fost realizat prin minimizarea PD în interiorul intervalelor  $\Delta T_{v4}$ ,  $\Delta T_n$  și  $\Delta T_a$  pentru diferite valori  $s$ . În rezultat a fost găsită o corespundere completă între valorile  $s$  și cele  $1/p$  pentru toate probele analizate. Un exemplu al acestei proceduri este ilustrat în Fig. 3.13, pentru proba de CZTGeS cu  $x = 0,51$ .



**Fig. 3.13.** 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  $x = 0,51$ .

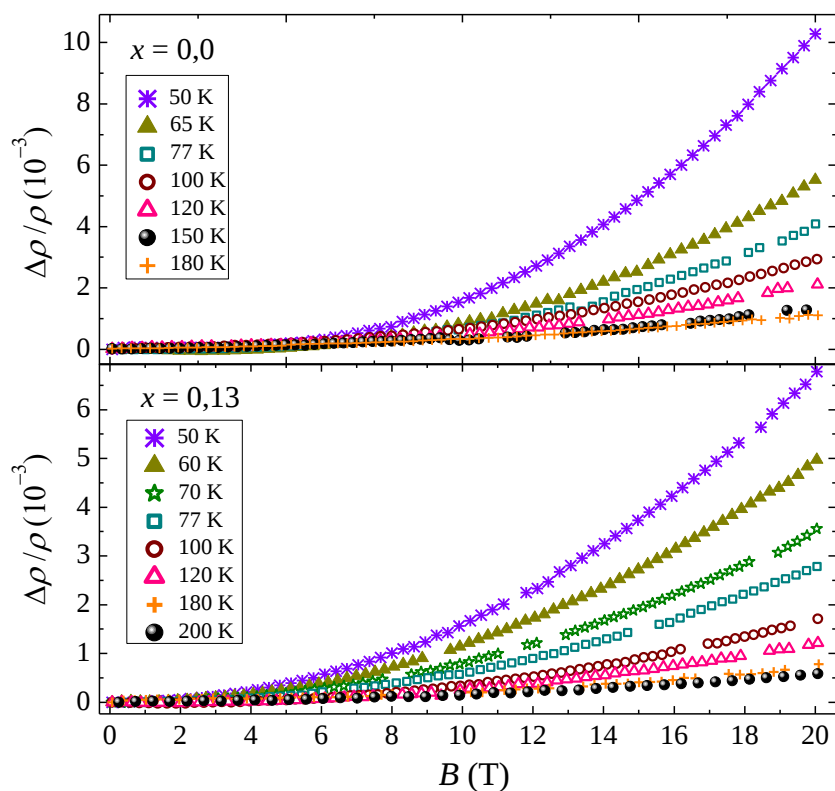


**Fig. 3.14.** Dependențele parametrilor  $T_{04}$ ,  $A_{04}$ ,  $E_a^{(exp)}$ ,  $W$  și  $E_n$  de  $x$ .

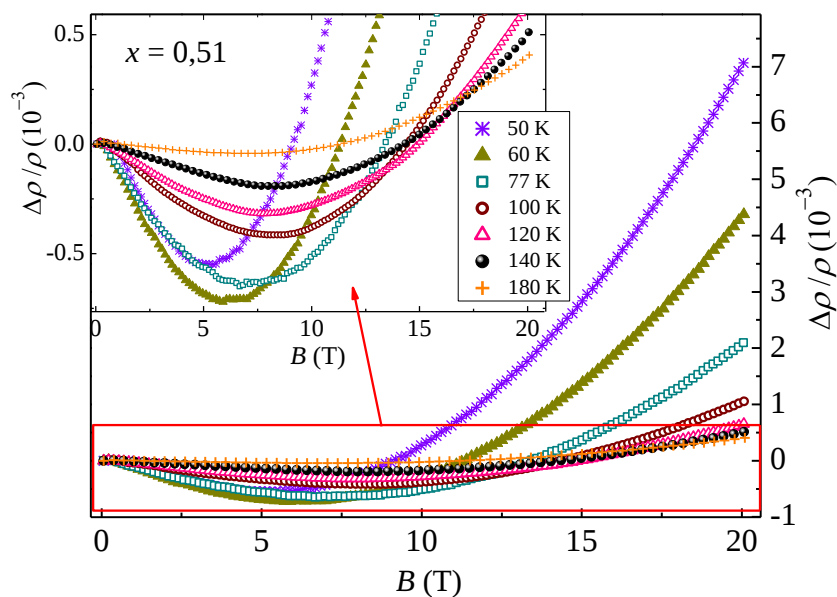
Liniile reprezintă interpolarea punctelor experimentale [162].

### 3.3.3. Analiza dependențelor de temperatură ale magnetorezistivității soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$

Din Fig. 3.15, rezultă că MR este preponderent pozitivă pentru probele cu  $x = 0,0$  și  $0,13$ , cu apariția unei slabe contribuții negative la  $T = 65$  K și  $T = 77$  K în cazul probei cu  $x = 0,0$  în câmpuri mai mici de  $\sim 3 - 4$  T. Pe de altă parte, în cazul probelor cu  $x = 0,51$  și  $0,7$  contribuția negativă a MR este mult mai semnificativă (Fig. 3.16, 3.17). Și anume, contribuția pMR pentru proba cu  $x = 0,51$  se observă la orice temperatură în câmpuri mari, iar cea nMR apare cu scăderea câmpului magnetic, începând la temperaturi în scădere de la 180 K. Pe lângă aceasta, în câmpuri magnetice  $B \sim 5$  T, dependența nMR între 50 – 77 K este foarte slabă, observându-se doar o modificare a poziției minimului dependenței nMR spre câmpuri mai mari. De asemenea, forma curbelor MR este diferită în diferite intervale de temperatură.

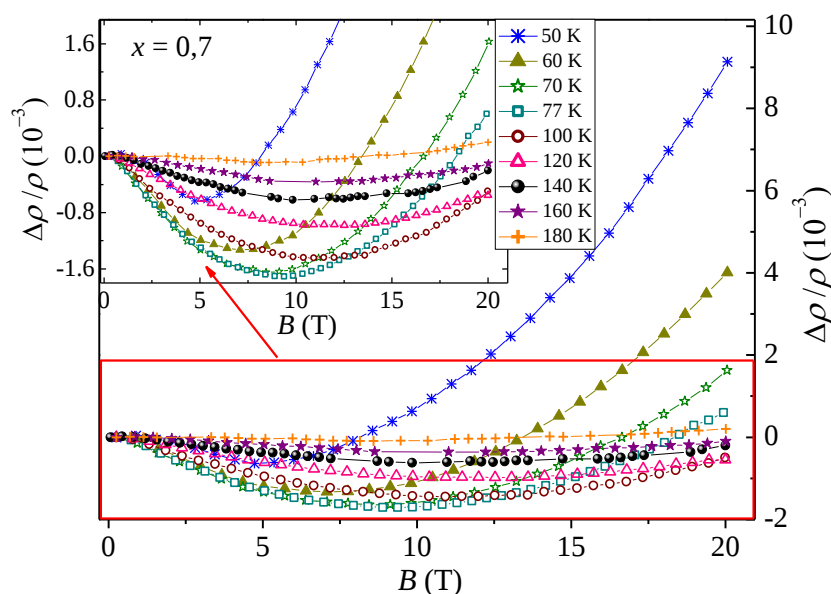


**Fig. 3.15. Dependențele de câmpul magnetic ale rezistivității probelor  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  cu  $x=0,0$  și  $0,13$ , la diferite temperaturi.**



**Fig. 3.16. Dependențele de câmpul magnetic ale rezistivității probei  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  cu  $x=0,51$  la diferite temperaturi.**

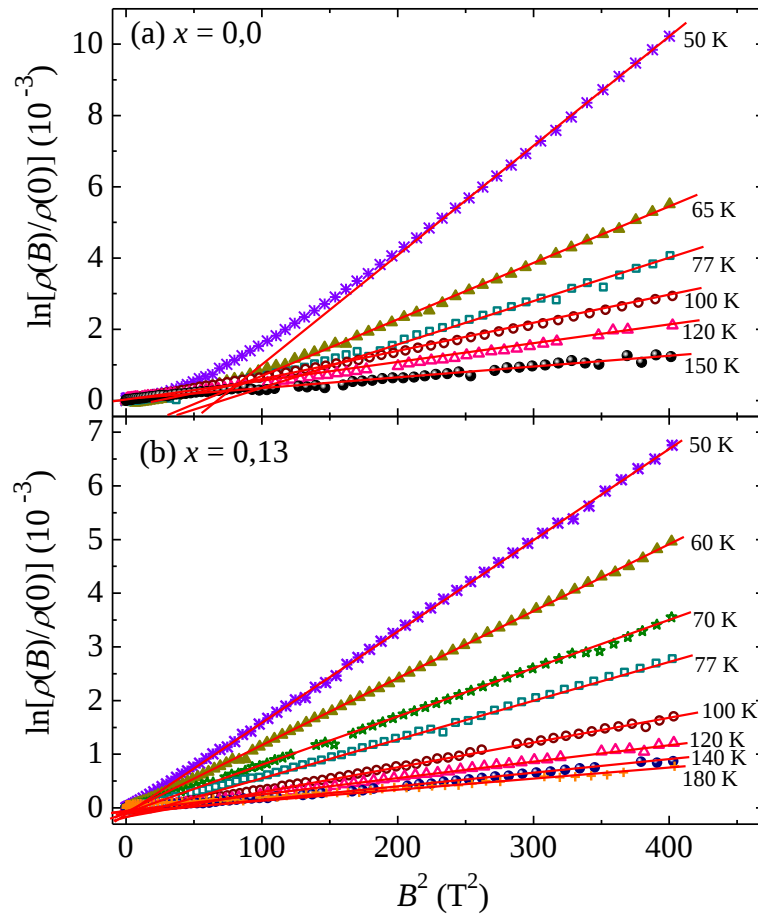
Comportamentul dependențelor MR în proba cu  $x = 0,7$  este și mai complicat, arătând o creștere a contribuției nMR cu creșterea temperaturii între 50 – 77 K (vezi Fig. 3.17).



**Fig. 3.17. Dependențele de câmpul magnetic ale rezistivității probei  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  cu  $x = 0,7$  la diferite temperaturi.**

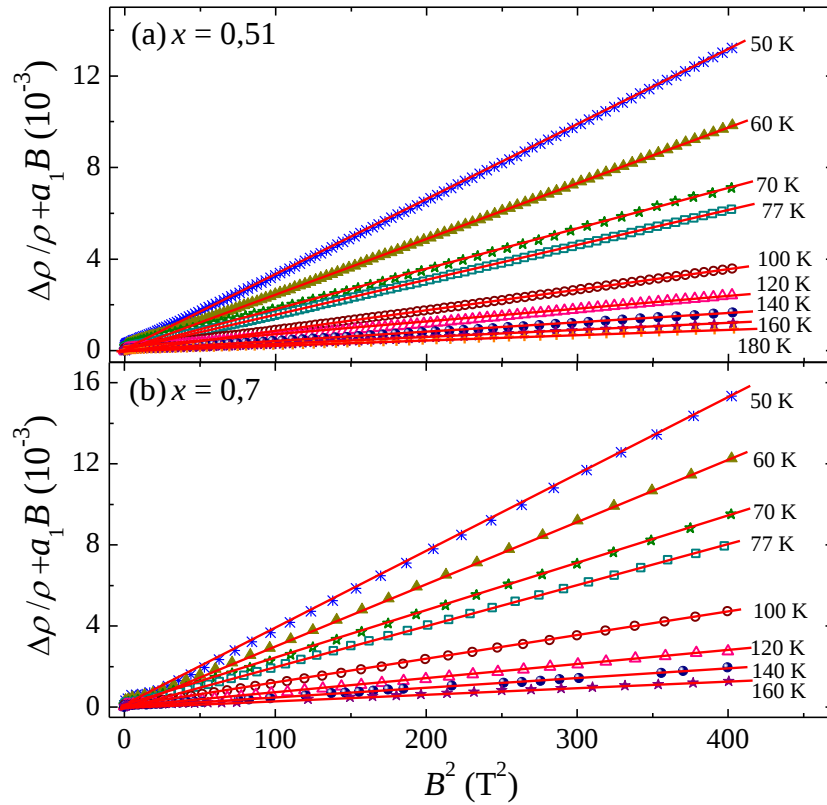
În plus, efectul mediu al contribuției negative în această probă este și mai mare decât cel din proba cu  $x = 0,51$ . Trebuie de menționat, că efecte asemănătoare au fost deja observate și în monocristalele de CZGeS [139] și parțial în soluțiile solide CZTGeSe [159].

Întrucât efectul nMR pentru proba cu  $x = 0,0$  este mic, pentru analiza dependențelor MR în acest caz, poate fi utilizată Ec. (2.14), cel puțin în regiunea câmpurilor  $B > 4$  T, unde contribuția nMR poate fi neglijată. În proba cu  $x = 0,13$  contribuția negativă a MR nu se observă, deci Ec. (2.14) poate fi, la fel, utilizată fără restricții.



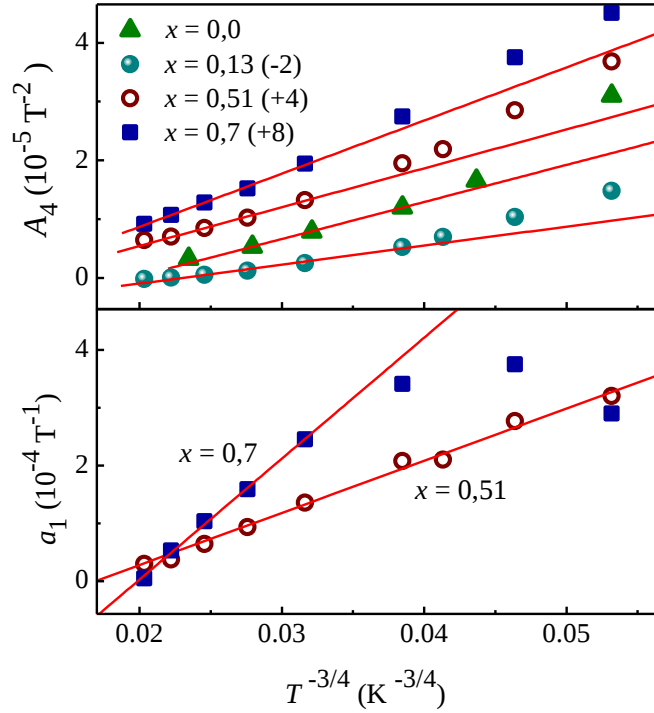
**Fig. 3.18. Dependențele  $\ln[\rho(B)/\rho(0)] = f(B^2)$  pentru probele  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  cu  $x = 0,0$  (a) și  $x = 0,13$  (b). Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.**

În cazul probelor cu  $x = 0,51$  și  $0,7$  contribuția nMR crește semnificativ, din care cauză influența acesteia trebuie luată în considerație în analiza dependențelor experimentale respective. Deci, MR în probele de CZTGeS cu  $x = 0,51$  și  $0,7$  poate fi analizată cu ajutorul Ec. (2.34), după același algoritm ca și în cazul monocristalelor de CZGeS [139]. Și anume, valorile  $a_1(T)$  pot fi găsite prin trasarea dependențelor  $\Delta\rho/\rho + a_1B = f(B^2)$  pentru fiecare temperatură, ajustându-le pe cât posibil până la o dependență liniară. Aceasta poate fi făcută prin minimizarea SD a dependențelor respective, cu condiția adițională ca dependențele să treacă prin originea sistemului de coordonate. În continuare valorile  $A_4(T)$  pot fi găsite din panta de înclinare a regiunilor liniare menționate din Fig. 3.18 și 3.19.



**Fig. 3.19. Dependințele  $\Delta\rho/\rho + a_1B = f(B^2)$  ale probelor  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  cu  $x = 0,51$  (a) și  $x = 0,7$  (b). Liniile reprezintă ajustarea liniară a dependențelor experimentale.**

Într-adevăr, se poate observa liniarizarea bună a dependențelor din Fig. 3.18 și 3.19 pentru toate probele la orice temperatură, cu excepția cazurilor la temperatura  $T = 50$  și  $65$  K în proba cu  $x = 0,0$ , când are loc o deviere de la liniaritate cu scăderea  $B$  (Fig. 3.18) datorată contribuției slabe a nMR. Totuși aceste abateri nu afectează cumva procesul de analiză a datelor, întrucât regiunile liniare existente sunt destul de largi și, pe lângă aceasta, ele se realizează în afara intervalului cu conductibilitate de tip VRH-Mott (vezi Tabelul 3.4). Dependențele  $A_4 = f(T^{-3/4})$  sunt trasate în Fig. 3.20, din care se observă o liniarizare bună a acestora în intervalul de temperatură  $\Delta T_{v4}$ , cu conductibilitate de tip VRH-Mott. O deviere nesemnificativă de la liniaritate pentru proba cu  $x = 0,51$  are loc doar la  $T = 180$  K (sau  $T^{-3/4} \approx 0,02 \text{ K}^{-3/4}$  la scara din Fig. 3.20), punct care se află la limita de sus a intervalului  $\Delta T_{v4}$ . Pe de altă parte, o deviere mai puternică de la liniaritate a dependențelor din Fig. 3.20 are loc în cazul tuturor probelor de CZTGeS analizate, cu scăderea temperaturii de la valori mai mici decât  $\Delta T_{v4}$  (vezi Tabelul 3.4). De asemenea și dependența  $a_1 = f(T^{-3/4})$  trasată în Fig. 3.20 pentru proba cu  $x = 0,7$ , deviază de la liniaritate doar în afara intervalului  $\Delta T_{v4}$ . Pentru proba cu  $x = 0,51$  nu se observă abaterea respectivă.



**Fig. 3.20. Dependențele de temperatură ale parametrilor  $A_4$  și  $a_1$  pentru valori  $x$  diferite. Unele date sunt deplasate pe axa ordonatelor cu valorile indicate în paranteze în legenda figurii. Linile reprezintă ajustarea liniară a datelor.**

Prin urmare, ambele contribuții ale MR (pozitivă și negativă) demonstrează o dependență de câmp magnetic și temperatură în acord cu mecanismele de conductibilitate menționate anterior. Parametrul  $A_{04}$  a fost determinat pentru fiecare probă, din pantele de înclinare ale dependențelor din Fig. 3.20 și sunt reprezentate grafic în Fig. 3.14 în dependență de  $x$ .

### 3.3.4. Determinarea parametrilor microscopici

În primul rând, pot fi găsiți parametrii  $a$  și  $g(\mu)$  direct cu ajutorul Ec. (2.16) și (2.8) cu utilizarea valorilor  $T_{04}$  din Tabelul 3.4 și  $A_{04}$  din Fig. 3.14. Valorile astfel obținute pentru  $a$  și  $g(\mu)$  sunt reprezentate grafic în dependență de  $x$  în Fig. 3.21. În continuare, aproximând DOS din BA cu o suprafață Gaussiană, obținem expresia:

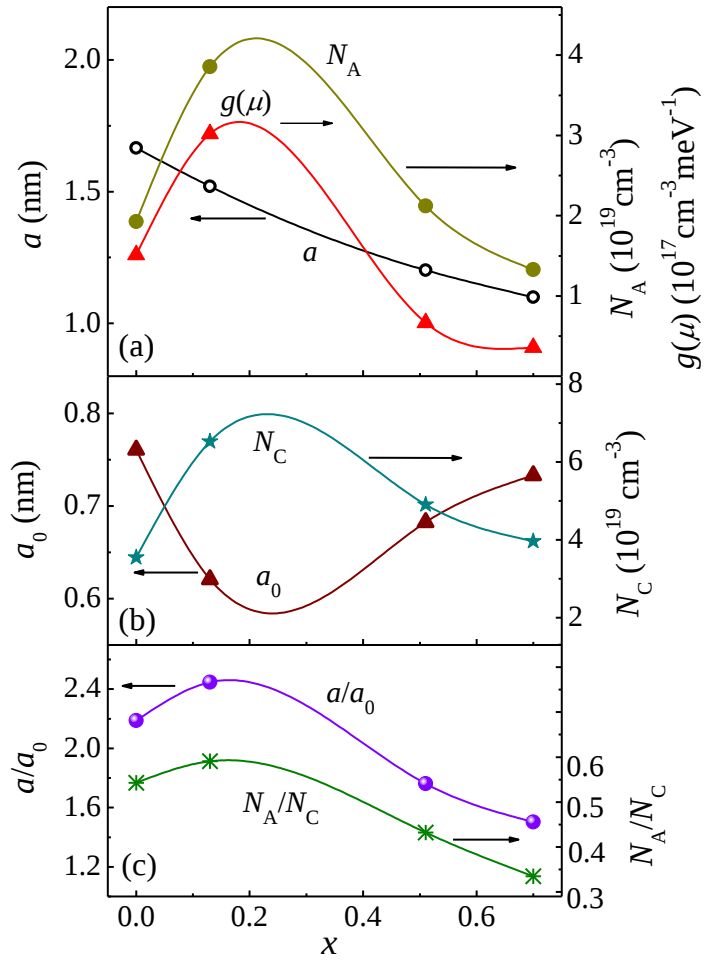
$$g(\mu) = \left( \frac{N_A}{\pi^{1/2} W} \right) \exp \left[ - \left( \frac{\mu}{W} \right)^2 \right]. \quad (3.2)$$

Astfel, analiza energiei de activare  $E_a$  poate fi realizată cu ajutorul Ec. (2.19), (2.35) și (3.2) prin utilizarea egalității  $a_0 = a_B$  cu valoarea  $\kappa_0 = 7$ . Aceasta din urmă a fost dedusă din spectrele de capacitanță ale compusului CZTS [118], iar valori apropiate de aceasta și anume  $\kappa_0 = 6,68$  și

6,8 au fost determinate prin calcule teoretice pentru compusul CZGeS cu structura KS și ST respectiv [72]. Prin urmare, variația parametrului  $\kappa_0$  cu compoziția probelor,  $x$ , poate fi neglijată, întrucât aceasta deviază de la valoarea  $\kappa_0 = 7$  doar cu câteva procente. În final, pentru determinarea valorilor  $\mu$ ,  $E_c$  și  $E_a$  (calculată cu ajutorul Ec. (2.29)), este necesară cunoașterea valorii masei efective  $m^*$  [74], pentru fiecare din cele patru probe. Acest parametru poate fi obținut prin ajustarea valorilor  $E_a^{(exp)}$  obținute din dependențele experimentale ilustrate în Fig. 3.12 pentru toate probele analizate, cu Ec. (2.29), utilizând următoarea procedură: (i) alegând o valoare arbitrară  $m^*$ , putem determina parametrii  $a_0 = a_B$  și  $N_c$  cu ajutorul Ec. (2.20) pentru  $a_B$  și a criteriului Mott (2.21) respectiv; (ii) apoi valoarea concentrației acceptorilor  $N_A$  poate fi obținută cu ajutorul Ec. (2.19) cu utilizarea valorilor  $a$  din Fig. 3.20; (iii) cunoașterea parametrilor  $N_A$  și  $g(\mu)$  (prezentate în Fig. 3.21), permite determinarea valorii nivelului Fermi,  $\mu$ , cu ajutorul Ec. (3.2); (iv) apoi, valoarea energiei pragului de mobilitate,  $E_c$ , poate fi calculată utilizând Ec. (2.35); (v) în final, energia de activare a acceptorilor din regiunea cu stări localizate peste pragul de mobilitate în regiunea cu stări delocalizate,  $E_a$  poate fi calculată din diferența (2.29). Această procedură a fost, astfel, repetată pentru fiecare valoare  $E_a^{(exp)}$  din Fig. 3.14 (Tabelul 3.4) prin variația valorii  $m^*$  până la un acord complet între valoarea  $E_a^{(exp)}$  și cea calculată. Valorile masei efective rezultate sunt colectate în Tabelul 3.5.

**Tabelul 3.5. Valorile masei efective ( $m^*$ , în unități de mase electronice,  $m_0$ ), a pragului de mobilitate ( $|E_c|$ ), a nivelului Fermi, ( $|\mu|$ ), a energiei de activare a acceptorilor peste pragul de mobilitate ( $E_a$ , calculată cu ajutorul Ec. (2.29)) și a energiei nivelului cu impurități acceptoare ( $E_A$ ) [162].**

| $x$  | $m^*$<br>( $m_0$ ) | $ E_c $<br>(meV) | $ \mu $ ,<br>(meV) | $E_a$<br>(meV) | $E_A$ ,<br>(meV) |
|------|--------------------|------------------|--------------------|----------------|------------------|
| 0,0  | 0,49               | 20,01            | 30,80              | 10,79          | 135,19           |
| 0,13 | 0,60               | 24,10            | 30,75              | 6,65           | 165,63           |
| 0,51 | 0,54               | 60,84            | 72,40              | 11,56          | 150,66           |
| 0,7  | 0,51               | 63,71            | 84,50              | 20,79          | 140,29           |

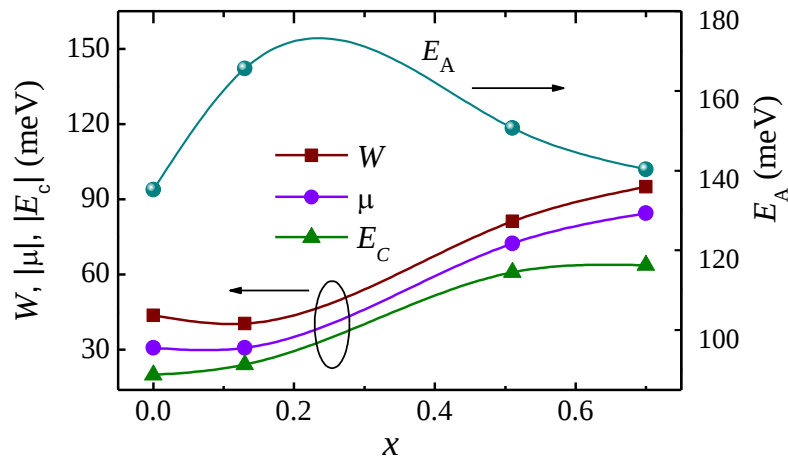


**Fig. 3.21. Dependentele parametrilor  $a$ ,  $g(\mu)$  și  $N_A$  de  $x$  (a). Dependentele parametrilor  $a_0$  și  $N_C$  de  $x$  (b). Dependentele  $a/a_0$  și  $N_A/N_C$  de  $x$  (c). Liniile reprezintă interpolarea punctelor experimentale [162].**

Valorile  $m^*$  obținute prin procedeul de mai sus, pot fi comparate cu cele calculate pentru compușii CZTS și CZGeS din Ref. [74], conform cărora rezultă valorile (în unități de masă electronică,  $m_0$ ):  $m_{KS}$  (CZGeS) = 0,61,  $m_{ST}$  (CZGeS) = 0,48,  $m_{KS}$  (CZTS) = 0,49 și  $m_{ST}$  = 0,44, pentru fazele structurale KS-CZGeS, ST-CZGeS, KS-CZTS și ST-CZTS, respectiv. Compararea acestor valori cu cele  $m^*$  colectate în Tabelul 3.5 indică o apropiere a valorii  $m^*$  pentru proba cu  $x = 0,0$ , de cea  $m_{ST}$  (CZGeS), pe când  $m^*$  pentru  $x = 0,13$  este mai apropiată de valoarea  $m_{KS}$  (CZGeS). În schimb, pentru probele cu  $x$  între 0,51 și 0,7, valorile  $m^*$  se află între cele ale  $m_{KS}$  (CZGeS) și  $m_{KS}$  (CZTS) sau  $m_{ST}$  (CZTS). Structura ST se diferențiază de cea KS sau KS dezordonată prin distribuția cationilor Cu/Zn în planele  $z = 3/4$  și  $z = 1$ . Cu toate acestea, diferențele structurale menționate nu se așteaptă să influențeze substanțial valorile masei efective. Deci, fazele mixtă (KS&ST)-CZTS, KS-CZTS pură și KS-CZTS dezordonată sunt egal probabile

în soluțiile solide CZTGeS, pe când compusul CZGeS pur ar putea avea structura de tip ST sau KS dezordonat, sau un mix dintre aceste două.

În final, parametrii care rezultă din ajustarea explicită a valorilor  $E_a$  de mai sus, așa ca  $N_A$ ,  $N_c$  și  $a_0$ , precum și ratele  $N_A/N_c$  și  $a/a_0$ , sunt prezentate grafic în Fig. 3.21 (a), (b) și (c), respectiv. În plus, valorile  $E_c$  și  $\mu$  sunt prezentate în Tabelul 3.5. Valorile  $E_A$ , evaluate cu ajutorul expresiei pentru nivelul acceptor hidrogenoid (2.23), sunt, de asemenea, prezentate în Tabelul 3.5. Din dependențele acestor parametri de  $x$ , se observă o extremă în apropierea punctului  $x = 0,13$  (Fig. 3.22).



**Fig. 3.22. Dependentele de compoziție ale parametrilor  $E_A$ ,  $W$ ,  $|\mu|$  și  $|E_c|$ .  
Liniile reprezintă interpolarea datelor [162].**

În rezultat, se observă că valorile  $E_a^{(exp)}$  obținute din intervalul de temperatură  $\Delta T_a$  (Tabelul 3.4), sunt în acord cu cele  $E_a$ , calculate cu ajutorul  $E_c$  (2.29) (Tabelul 3.5). Acest fapt susține natura conductibilității la temperaturi joase, care se realizează mai jos de intervalul cu conductibilitate VRH-Mott,  $\Delta T_{v4}$  și care este legată de activarea termică a golurilor în regiunea cu stări delocalizate ( $-E_c$ ,  $E_c$ ) a BA. De asemenea, aceasta confirmă poziția nivelului  $\mu$  după cum e arătat în Fig. 2.4 (cazul 2) pentru cazul gradului puternic de compensare, la orice valoare a lui  $x$ . Pe de altă parte, deoarece valorile  $E_A$  pentru compușii de capăt sunt apropiate de cele obținute experimental (120 – 140 meV [68,117]) legate de defectele  $Cu_{Zn}$ , putem presupune că anume acestea sunt sursele de stări acceptoare care formează BA în soluțiile solide de CZTGeS analizate aici și nu alte defecte posibile. De asemenea, se observă că valorile energiei  $E_a$  (legată de masa efectivă) sunt sensibile la detaliile structurale ale soluțiilor solide CZTGeS și permit estimarea contribuțiilor diferitor faze ale compușilor CZGeS și CZTS asupra structurii soluțiilor solide

CZTGeS. În particular, creșterea bruscă a dependenței  $\rho(x)$  între  $x = 0,0$  și  $0,13$ , poate fi atribuită unei posibile tranziții de la faza ST la cea KS în compusul CZGeS și urmată de o aplatizare a dependenței respective între  $x = 0,13 - 0,7$ . Aceasta înseamnă că extremurile parametrilor microscopici electronici evidente în Fig-le. 3.14 și 3.21, sunt determinate, în mare parte, de o astfel de tranziție structurală. Pe de altă parte, raportul dintre alți cationi în probele analizate nu sunt, de asemenea, constante, atingând un maximum în cazul probei cu  $x = 0,13$  (vezi valorile din ultima coloană a Tabelului 3.3).

După cum s-a menționat, contribuția negativă asupra MR care a fost observată în compusul CZGeS (§2.3) (considerabilă față de contribuția pozitivă) [139], nu s-a observat în compusul CZTS (§2.2) [129]. Totuși, în soluțiile solide CZTGeS cercetate aici, această tendință este inversată. Într-adevăr, la  $x = 0,13$  contribuția nMR este foarte mică, pe când la  $x = 0,0$  aceasta este chiar absentă. În același timp, pentru  $x = 0,51$ , contribuția nMR devine importantă, astfel încât la  $x = 0,7$  sau în cel mai apropiat punct compozițional de CZTS, contribuția nMR atinge o valoare maximă. Totuși, acest fapt nu contrazice rezultatele experimentale obținute mai devreme pentru compusul CZTS (§2.2) [129], deoarece nMR datorată efectelor de interferență cuantică în regimul de conductibilitate VRH este foarte sensibilă la variațiile gradului de dezordine structurală [107], indicat de valorile  $W$ . După cum se vede din Fig. 3.14, semilățimea  $W$  în probele cu  $x = 0,0$  și  $0,13$  este substanțial mai mică decât în probele cu  $x = 0,51$  și  $0,7$ , ceea ce corespunde sensibilității contribuției nMR la gradul de dezordine. În schimb, valorile semilățimii BA, de  $W \sim 12 - 25$  meV determinate pentru compusul CZTS (§2.2) [129] (care demonstrează o absență completă a contribuției nMR) sunt mult mai mici decât cele determinate în compuşii CZTGeS cu  $x = 0,51$  și  $0,7$  de  $\sim 80 - 100$  meV. Pe de altă parte, pentru compusul CZGeS (§2.3) [139], în care s-a observat o contribuție puternică a nMR, au fost obținute valorile  $W \sim 100 - 150$  meV, care sunt considerabil mai mari decât valorile de  $\sim 40$  meV determinate în cazul probelor cu  $x = 0,0$  și  $0,13$ . Prin urmare, nMR în soluțiile solide de CZTGeS nu este legată nici într-un fel de conținutul de Ge, întrucât relația sa strânsă cu gradul de dezordine structurală este evidentă din exemplele de mai sus.

### 3.4. Concluzii la capitolul 3

În urma analizei dependențelor de temperatură ale rezistivității și MR ale compuşilor soluțiilor solide CZTGeSe [129,159] și CZTGeS [162] au fost determinate principalele mecanisme de transport electronic și a fost calculat un set de parametri macroscopici și microscopici, care reprezintă niște date absolut noi ce caracterizează spectrul electronic al acestor materiale.

Astfel, în soluțiile solide CZTGeS și CZTGeSe, la temperaturi relativ mari (170 - 310 K), a fost observată realizarea mecanismului de transport prin salturi pe stările acceptoare apropiate de tip NNH, cu valoarea energiei de activare între 30 – 86 meV. Cu scăderea temperaturii, în intervale destul de largi,  $\Delta T_{v4} \approx 80 - 180$  K pentru CZTGeS și  $\Delta T_{v4} \approx 40 - 260$  pentru CZTGeSe, în cele două seturi de soluții solide, conductibilitatea are loc prin salturile purtătorilor pe stările acceptoare aflate la distanțe variabile de tip Mott. În monocristalele CZTGeS, la fel ca și în cele de CZGeS cercetate în capitolul anterior, în condițiile unui grad puternic de compensare, a fost observată conductibilitatea LT, însă doar la temperaturi mai joase ( $\Delta T_a \approx 50 - 75$  K) decât cele caracteristice conductibilității VRH-Mott, cu energia de activare  $E_a \approx 7 - 21$  meV.

Din analiza MR la diferite temperaturi a fost observată contribuția atât pMR, cât și cea nMR în probele cercetate. Cercetarea mai profundă și analiza rezultatelor obținute a 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.

Analiza comună a dependențelor experimentale de temperatură a rezistivității și MR, a permis determinarea unui șir de parametri caracteristici. Astfel, s-a stabilit că lățimea benzii acceptoare variază cu  $x$  în intervalul 30 – 95 meV, atingând un minimum la  $x_0 \approx 0,13$  în cazul probelor de CZTGeS și la  $x_0 \approx 0,64$  în cazul celor de CZTGeSe. 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 CZTGeS și la  $x_0 \approx 0,64$  în cazul celor de CZTGeSe. Pe lângă acestea, a fost determinată poziția energetică a nivelului Fermi  $\mu \approx 31 - 85$  meV pentru CZTGeS; 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  $a \approx 47 - 65 \text{ Å}$  pentru CZTGeSe și  $a \approx 62 - 76 \text{ Å}$  pentru CZTGeS; 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 CZTGeS și CZTGeSe apropierea de TMI are loc în apropierea valorilor  $x_0$  menționate mai sus (apropiere reflectată de maximumul  $N/N_c(x)$  și  $a/a_0(x)$ ).

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, fapt care ar putea fi important pentru găsirea unei compoziții optime ale acestor materiale.

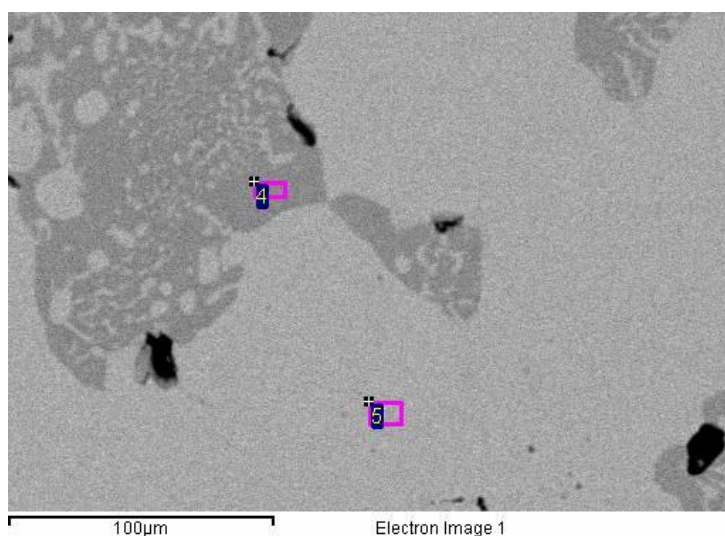
Toate aceste particularități, precum și variația valorilor parametrilor macroscopici și microscopici de la probă la probă, ar trebui să fie luate în considerare în procesul de fabricare a dispozitivelor optoelectronice pe baza compuşilor cuaternari respectivi.

## 4. Studiul proprietăților optice ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ cu ajutorul elipsometriei spectroscopice

### 4.1. Pregătirea probelor pentru cercetare

Pentru cercetarea proprietăților optice ale compușilor cuaternari CZT(S,Se), au fost utilizate policristale de CZTS și ale soluțiilor solide de CZTSSe crescute prin metoda Bridgman (vezi §3.1).

Acuratețea măsurărilor optice este direct proporțională cu starea și calitatea suprafeței probelor [164,165]. Astfel, probele policristaline de CZTS și CZTSSe, 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 (la fiecare dintre etape micșorându-se dimensiunea granulelor abrazive), 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. Fiecare probă, după lustruire, a fost analizată la microscopul electronic, pentru determinarea regiunilor cu fază cuaternară iar pentru analiza compoziției regiunilor selectate, a fost utilizată analiza EDX. Pentru aceasta a fost utilizat un sistem INCA Xsight (OXFORD Instruments) atașat la un microscop cu scanare electronică Hitachi S-3000N.



**Fig. 4.1. Imaginea de la microscopul cu scanare electronică a suprafeței probei  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,27}\text{Se}_{0,73})_4$  cu regiunile marcate 4 și 5, a căror compoziție diferită este menționată în Tabelul 4.1.**

**Tabelul 4.1. Compoziția probei policristaline  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,27}\text{Se}_{0,73})_4$   
în regiunile marcate 4 și 5 din Fig. 4.1.**

| regiunea | Cu (at.%) | Zn (at.%) | Sn (at.%) | S (at.%) | Se (at.%) | Cu/(Zn+Sn) | Zn/Sn |
|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|------------|-------|
| 4        | 2,2       | 45,9      | 0,9       | 23,8     | 27,2      | 0,05       | 51,0  |
| 5        | 24,0      | 14,5      | 12,7      | 13,1     | 35,7      | 0,88       | 1,14  |

În cazul probei soluțiilor solide CZTSSe cu  $x = 0,27$  măsurătorile ulterioare au fost efectuate în regiunea 5 (Fig. 4.1), care s-a dovedit a avea o stoichiometrie mai bună, decât regiunea 4, care conține un deficit mare de Cu și Sn, cu un surplus semnificativ de Zn (vezi Tabelul 4.1). Respectiv, regiunile cu compoziția optimă și cu faza cuaternară și în cazul celorlalte probe cercetate, au fost alese conform rezultatelor măsurătorilor EDX.

#### **4.2. Analiza spectrelor de împrăștiere Raman ale policristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și ale soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ pentru aprecierea calității acestora**

##### **4.2.1. Analiza spectrelor de împrăștiere Raman ale policristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$**

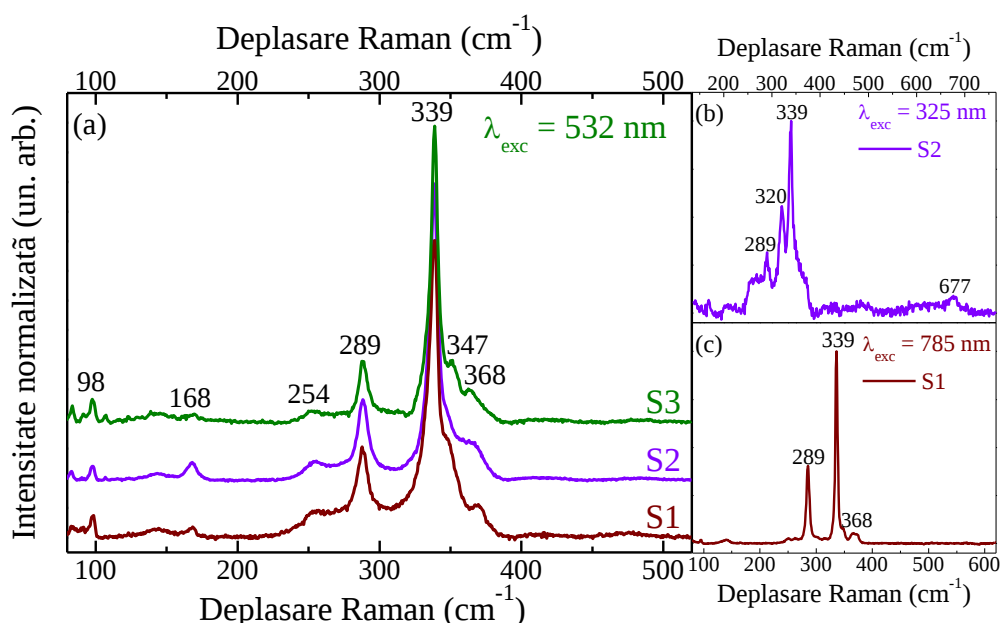
Pe lângă efectele detrimental aduse de prelucrarea necorespunzătoare a suprafeței optice a probelor, existența fazelor secundare în policristalele de CZTS și CZTSSe, a căror probabilitate este destul de mare, afectează direct calitatea studiului oricăror proprietăți optice ale compușilor respectivi. În acest sens, spectroscopia Raman, care este o tehnică nedestructivă de observare a modelelor vibraționale, rotaționale și alte mișcări de frecvență joasă într-un sistem de atomi, este frecvent folosită pentru a oferi o amprentă structurală a compușilor și pentru a detecta prezența fazelor secundare în aceștia, adică pentru aprecierea calității probelor

Pentru confirmarea fazei cuaternare în policristalele de CZTS au fost efectuate măsurători ale spectrelor Raman cu utilizarea unui spectrometru LabRam HR800-UV Horiba Jobin Yvon cuplat cu un detector CCD. Studiul a fost efectuat pentru mai multe lungimi de undă ale radiației incidente în scopul eficientizării măsurătorilor.

La excitarea cu o radiație sub 532 nm (Fig. 4.2 (a)) toate liniile detectate, inclusiv cele mai intense la 339 și 289  $\text{cm}^{-1}$ , corespund modelelor vibraționale ale fazei CZTS [48,49]. Valoarea relativ mică a jumătății din lățime la jumătatea înălțimii modelelor principale ( $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$  în proba S1,  $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$  în proba S2 și  $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$  în proba S3), precum și detectarea liniilor cu intensitate joasă ale fazei CZTS denotă o calitate cristalină înaltă a probelor.

Spectrele excitate cu laser-ul He-Cd (linia 325 nm) au fost măsurate pentru excluderea prezenței posibile a fazei ZnS [166]. Fig. 4.2 (b) arată că la excitarea în spectrul UV are loc o

majorare a intensității liniei la  $320\text{ cm}^{-1}$  și apariția unei linii adiționale mici la  $677\text{ cm}^{-1}$ . Prima este identificată ca fiind caracteristică fazei cuaternare CZTS [48], pe când a doua este atribuită ordinului doi al liniei principale [49]. De asemenea, s-a observat experimental că excitarea spectrelor Raman cu un laser IR apropiat (linia  $785\text{ nm}$ ), facilitează detectarea fazelor SnS și  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , întrucât această lungime de undă este apropiată condițiilor de rezonanță ale acestor compuși. Fig. 4.2 (c), ilustrează spectrul Raman obținut la excitarea cu lungimi de undă în domeniul IR apropiat, însă nici una dintre liniile detectate nu au putut fi atribuite fazelor SnS și  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [167,168]. Nici în alte condiții spectrale de excitare nu a fost posibilă observarea fazei  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , care conform Ref. [169] are o linie dominantă la  $475\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 4.2. Spectrele de împrăștiere Raman ale probelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  excitate cu lungimi de undă  $532\text{ nm}$  (a),  $325\text{ nm}$  (b) și  $785\text{ nm}$  (c).**

Astfel, conform măsurărilor spectrelor Raman, nu a fost obținută evidența cărorva faze secundare în cele trei probe de CZTS, fapt care confirmă o omogenitate și respectiv, o calitate bună a acestora.

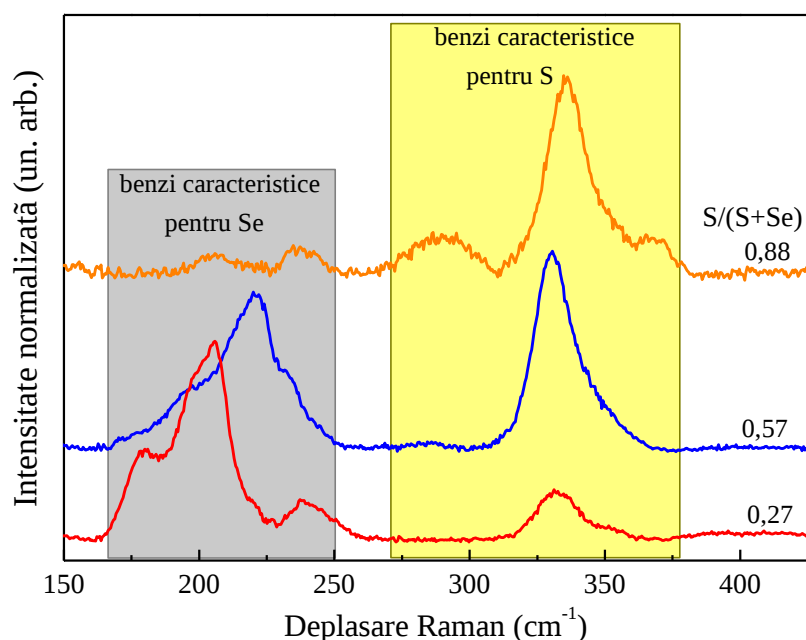
#### **4.2.2. Analiza spectrelor de împrăștiere Raman ale policristalelor soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$**

Spectrele de împrăștiere Raman ale policristalelor soluțiilor solide CZTS<sub>Se</sub> au fost măsurate cu ajutorul unui spectrometru Horiba Jobin Yvon iHR320 cuplat cu un detector CCD.

Măsurătorile au fost efectuate în configurația de împrăștiere inversă cu utilizarea unui laser cu corp solid YAG:Nd (532 nm) cu puterea de  $\sim 90 \text{ W/cm}^2$ . Poziția spectrelor a fost ajustată după spectrul Si monocristalin.

Astfel, în spectrele Raman ale probelor de CZTSSe au fost detectate două regiuni cu benzi largi puternic suprapuse (Fig. 4.3). Conform studiilor anterioare, efectuate pentru straturi subțiri policristaline de CZTSSe [79], aceste regiuni ar putea fi legate de liniile vibraționale ale atomilor de Se și S, pe când lărgirea benzilor este un efect caracteristic soluțiilor solide cu mix între acești atomi [79,81]. Toate benzile suferă o deplasare spre albastru cu creșterea conținutului de S, iar intensitatea relativă a acestora, din cele două regiuni detectate corespund cu compoziția probelor.

De asemenea, nu au fost detectate careva faze secundare în aria de pe suprafața cercetată, fapt care denotă absența sau cel mult existența în concentrații nesemnificative a acestora.



**Fig. 4.3. Spectrele de împrăștiere Raman ale policristalelor soluțiilor solide de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ .**

#### 4.3. Principiile fizice ale elipsometriei spectroscopice

Spectroscopia elipsometrică măsoară schimbarea polarizării după reflexia unei raze incidente cu o polarizare inițială de la suprafața unei probe. Aceste schimbări se exprimă prin modificarea fazei  $\Delta$  și a amplitudei  $\text{tg}\Psi$  între componentele  $p$  (perpendiculară) și  $s$  (paralelă) ale polarizării [170].

Fie că pe suprafața sistemului [171,172], care reprezintă un mediu semicontinuu cade o undă electromagnetică plană

$$E^{(0)} = E_0^{(0)} \exp(i\omega t - ik_0 r) \quad (4.1)$$

cu o oarecare polarizare. Unda reflectată de la o astfel de sistemă

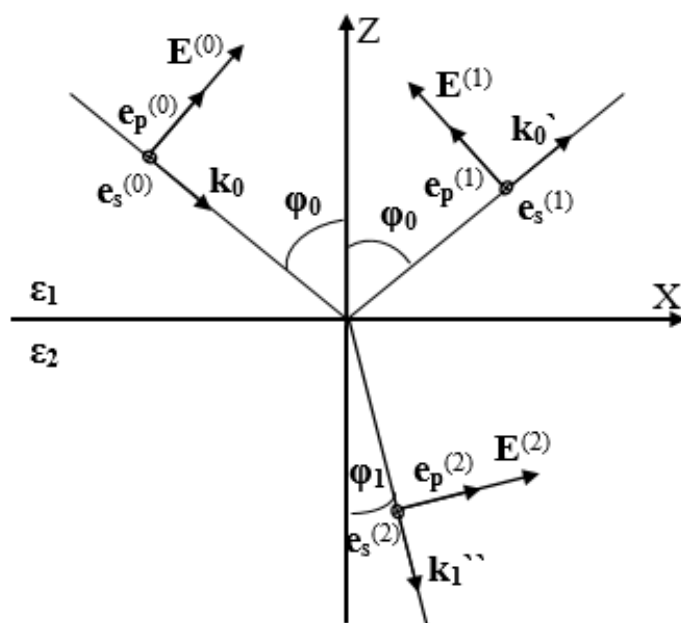
$$E^{(1)} = E_0^{(1)} \exp(i\omega t - ik_0 r) \quad (4.2)$$

are în caz general o altă polarizare. Schimbarea stării de polarizare în urma reflexiei, este descrisă de parametrii care vor fi analizați în continuare.

Câmpul electric în fiecare undă poate fi prezentat sub forma sumei a două componente:

$$E = E_p e_p + E_s e_s, \quad (4.3)$$

unde  $e_p$  și  $e_s$  sunt vectori unitari, primul aflându-se în planul de incidență (polarizare  $p$ ), iar al doilea – paralel acestui plan (polarizare  $s$ ), ambii fiind perpendiculari vectorului de undă  $k$  (Fig. 4.4).



**Fig. 4.4. Reprezentarea schematică a reflexiei unei unde plane de la suprafața de separare a două medii cu permisiabilitatea dielectrică  $\epsilon_1$  și  $\epsilon_2$ .**

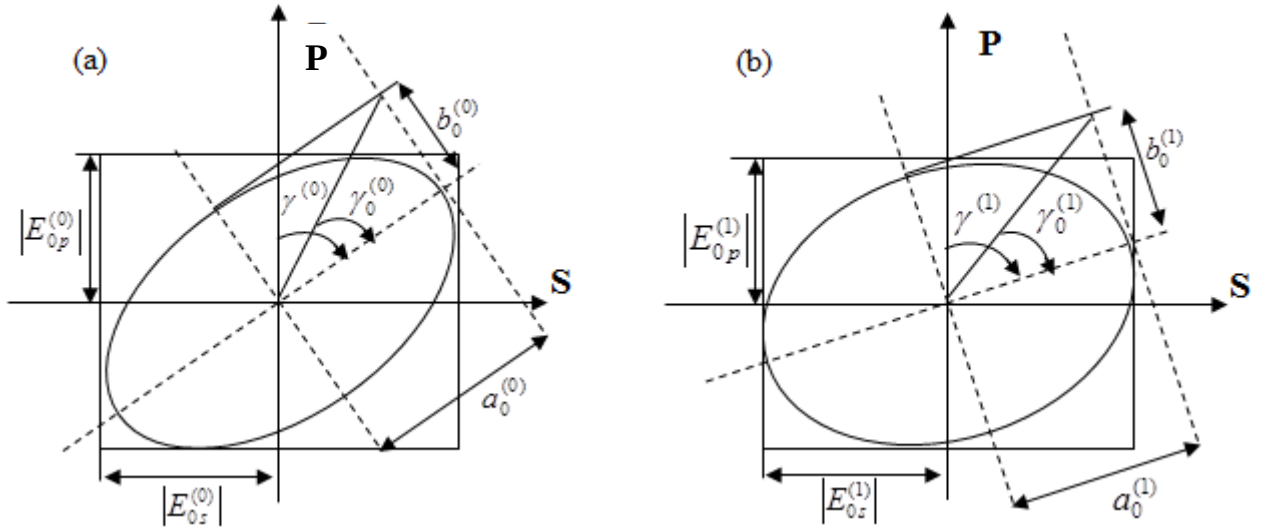
Din considerente de simetrie, rezultate din izotropia a două medii, precum și din omogenitatea absolută a suprafeței  $xy$ , rezultă că dacă câmpul electric conține doar componenta  $p$  sau  $s$ , atunci toate cele spuse mai sus se referă la câmpul electric al undei reflectate sau refractate. Aceasta înseamnă că rezolvând problema reflexiei undei, putem analiza componentele câmpului  $p$  și  $s$  independent.

În sistemul de coordonate cartezian (Fig. 4.5), legat cu direcțiile  $p$ - și  $s$ -, câmpul electric atât pentru unda incidentă cât și pentru cea reflectată se scrie sub forma:

$$\begin{aligned}\tilde{E}_p^{(0)} &= E_{0p}^{(0)} \exp(i\omega t - ik_0 r) \\ \tilde{E}_s^{(0)} &= E_{0s}^{(0)} \exp(i\omega t - ik_0 r),\end{aligned}\quad (4.4)$$

$$\begin{aligned}\tilde{E}_p^{(1)} &= E_{0p}^{(1)} \exp(i\omega t - ik_0 r) \\ \tilde{E}_s^{(1)} &= E_{0s}^{(1)} \exp(i\omega t - ik_0 r),\end{aligned}\quad (4.5)$$

unde amplitudinile  $\tilde{E}_p^{(0)}$ ,  $\tilde{E}_p^{(1)}$ ,  $\tilde{E}_s^{(0)}$ ,  $\tilde{E}_s^{(1)}$  sunt complexe. Fiecare dintre sistemele (4.4) și (4.5) reprezintă înregistrarea parametrică a elipsei de polarizare a undei corespunzătoare.



**Fig. 4.5. Reprezentarea grafică a elipsei de polarizare a undei incidente (a) și a celei reflectate (b).**

Caracteristicile unghiulare ale elipsei (raportul dintre semiaxele  $a$  și  $b$  și unghiul  $\gamma$  dintre axa principală și direcția  $p$  (Fig. 4.5)) pentru fiecare din aceste unde se caracterizează în totalitate de relația dintre modulele și diferența de fază a componentelor  $p$  și  $s$  ale amplitudinilor complexe, sau mai simplu, de relația dintre componentele  $p$  și  $s$  ale amplitudinilor complexe. Cu alte cuvinte, starea polarizării undei incidente sau reflectate este caracterizată de relațiile complexe

$$E_{0p}^{(0)} / E_{0s}^{(0)} = (1/tg\Psi_0) \exp(i\Delta_0), \quad (4.6)$$

$$E_{0p}^{(1)} / E_{0s}^{(1)} = (1/tg\Psi_1) \exp(i\Delta_1). \quad (4.7)$$

Unghiurile  $\Psi_0$  și  $\Delta_0$  determină starea polarizării undei incidente, iar unghiurile  $\Psi_1$  și  $\Delta_1$  – ale undei reflectate.

În caz general, polarizarea undei reflectate va avea formă eliptică, iar axele elipsei vor coincide cu direcțiile  $p$  și  $s$  numai când  $\Delta_1 = \pm\pi/2$ . Unghiul  $\gamma^{(1)}$  dintre una din axele principale ale elipsei de polarizare a undei reflectate și direcția  $p$ , precum și unghiul  $\gamma_0^{(1)}$  care caracterizează raportul dintre semiaxele elipsei  $a_0^{(1)}$ ,  $b_0^{(1)}$  (Fig. 4.5 (b)) se determină conform expresiilor:

$$tg 2\gamma^{(1)} = tg 2\Psi_1 \cos \Delta_1, \quad (4.8)$$

$$tg 2\gamma_0^{(1)} = \pm tg \Delta_1 \sin 2\gamma^{(1)}. \quad (4.9)$$

Polarizarea undei incidente poate, de asemenea, avea formă eliptică, iar caracteristicile unghiulare  $\gamma^{(0)}$  și  $\gamma_0^{(0)}$  ale elipsei de polarizare (Fig. 4.5 (a)) se determină cu ajutorul unor expresii analoage:

$$tg 2\gamma^{(0)} = tg 2\Psi_0 \cos \Delta_0, \quad (4.10)$$

$$tg 2\gamma_0^{(0)} = \pm tg \Delta_0 \sin 2\gamma^{(0)}. \quad (4.11)$$

În caz izotrop, componenta  $p$  ( $s$ ) a amplitudei complexe a undei reflectate este proporțională cu componenta  $p$  ( $s$ ) a amplitudei complexe a undei incidente, adică

$$E_{0p}^{(1)} = \tilde{R}_p E_{0p}^{(0)}, \quad (4.12)$$

$$E_{0s}^{(1)} = \tilde{R}_s E_{0s}^{(0)}. \quad (4.13)$$

Coeficienții de reflexie (în cel mai simplu caz aceștia sunt coeficienții Fresnel) sunt funcții de constantele optice ale sistemului reflectant, de grosimea straturilor precum și de unghiul de incidență ( $\varphi_0$ ) și a lungimii de undă ( $\lambda$ ). În caz general aceștia sunt complecși și pot fi scriși sub forma:

$$\tilde{R}_p = |\tilde{R}_p| \exp(i\delta_p), \quad (4.14)$$

$$\tilde{R}_s = |\tilde{R}_s| \exp(i\delta_s). \quad (4.15)$$

Împărțind relația (4.12) la (4.13), obținem

$$E_{0p}^{(1)} / E_{0s}^{(1)} = (\tilde{R}_p / \tilde{R}_s) \cdot (E_{0p}^{(0)} / E_{0s}^{(0)}), \quad (4.16)$$

de unde se observă că coeficientul relativ de reflexie

$$\tilde{\rho} = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s \quad (4.17)$$

reprezintă anume acea mărime care descrie starea polarizării luminii în urma reflexiei. În caz general, această mărime este complexă și poate fi scrisă sub forma:

$$\tilde{\rho} = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s = tg \Psi \exp(i\Delta), \quad (4.18)$$

unde din Ec. (4.14) și (4.15) rezultă

$$tg\Psi = \frac{|\tilde{R}_p|}{|\tilde{R}_s|}, \quad (4.19)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \equiv \arg(\tilde{R}_p / \tilde{R}_s). \quad (4.20)$$

Unghiurile  $\Psi$  și  $\Delta$ , care caracterizează coeficientul relativ de reflexie, sunt, de obicei, numite unghiurile de polarizare ale sistemului reflectant. Găsind valorile  $\tilde{R}_p$  și  $\tilde{R}_s$  pentru o sistemă reflectantă concretă, cu ajutorul Ec. (4.18) se determină relația dintre unghiurile de polarizare  $\Psi$  și  $\Delta$  care poartă în sine valorile constantelor optice ale sistemului, a grosimii straturilor reflectante, precum și a unghiului de incidență,  $\varphi_0$ , a undei cu lungimea de undă  $\lambda$ . Ec. (4.18) se numește ecuația de bază a elipsometriei.

Utilizând expresiile (4.6) și (4.7), precum și ecuația de bază a elipsometriei (4.18), din Ec. (4.16) rezultă relația dintre unghiurile de polarizare  $\Psi$  și  $\Delta$  și unghiurile  $\Psi_0$ ,  $\Delta_0$ ,  $\Psi_1$ ,  $\Delta_1$  care descriu polarizarea undei incidente și a celei reflectate:

$$tg\Psi = \frac{tg\Psi_0}{tg\Psi_1}, \quad \Delta = \Delta_1 - \Delta_0. \quad (4.21)$$

Măsurând unghiurile  $\Psi$  și  $\Delta$  și rezolvând ecuația complexă de bază a elipsometriei (4.18), pot fi determinați oricare doi parametri necunoscuți ai sistemului.

Pentru calcularea funcțiilor optice ale materialului cercetat cu utilizarea ecuației de bază a elipsometriei (4.18), este necesar de a cunoaște coeficienții de reflexie  $\tilde{R}_p$  și  $\tilde{R}_s$ . La granița a două medii (Fig. 4.4), coeficienții Fresnel au următoarea formă [173]:

$$\tilde{R}_p = \frac{\tilde{N} \cos \varphi_0 - N \cos \varphi_1}{\tilde{N} \cos \varphi_0 + N \cos \varphi_1}, \quad (4.22 \text{ a})$$

$$R_s = \frac{N \cos \varphi_0 - \tilde{N} \cos \varphi_1}{N \cos \varphi_0 + \tilde{N} \cos \varphi_1}, \quad (4.22 \text{ b})$$

unde  $N$  este indicele de refracție a mediului în care se răspândește unda incidentă și respectiv cea reflectată,  $\varphi_0$  – unghiul de incidență,  $\varphi_1$  – unghiul de refracție,  $\tilde{N}$  - indicele de refracție complex al mediului reflectant. Utilizând expresiile (4.18), (4.22 a) și (4.22 b), obținem:

$$\tilde{N}^2 = N^2 \left[ \left( \frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right)^2 \sin^2 \varphi_0 tg^2 \varphi_0 + \sin^2 \varphi_0 \right], \quad (4.23)$$

$$\tilde{\varepsilon} = \sin^2 \varphi_0 \left( 1 + tg^2 \varphi_0 \frac{(1 - \tilde{\rho})^2}{(1 + \tilde{\rho})^2} \right), \quad (4.24)$$

unde

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (4.25)$$

este funcția pseudo-dielectrică a probei în care  $\varepsilon_1$  este permeabilitatea dielectrică a mediului în care se răspândește unda incidentă și cea reflectată iar  $\varepsilon_2$  – permeabilitatea dielectrică complexă a mediului reflectant.

#### 4.4. Analiza spectrelor de elipsometrie ale policristalelor de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prin utilizarea modelului cu trei faze

##### 4.4.1. Detalii experimentale

Pentru măsurători au fost utilizate trei policristale de CZTS, pregătite în prealabil conform procedurii descrise în §4.1.

Măsurătorile elipsometrice, de colectare a datelor  $\Psi$  și  $\Delta$  au fost realizate la Institutul de Optică Daza de Valdés, Consiliul Spaniol Național de Cercetare (CSIC) din Madrid, Spania, cu utilizarea unui elipsometru spectroscopic cu unghi variabil (Woollam VASE) la temperatura camerei, pentru două unghiuri de incidență,  $60^\circ$  și  $70^\circ$ , pentru asigurarea acurateții măsurării funcției dielectrice în intervalul spectral 1,2 – 4,6 eV. Datele au fost colectate pe o arie de acoperire a fascicolului incident de  $\sim 1 \times 2 \text{ mm}^2$ , pentru care au fost măsurate spectrele Raman, pentru a evita influența fazelor secundare asupra măsurătorilor ulterioare.

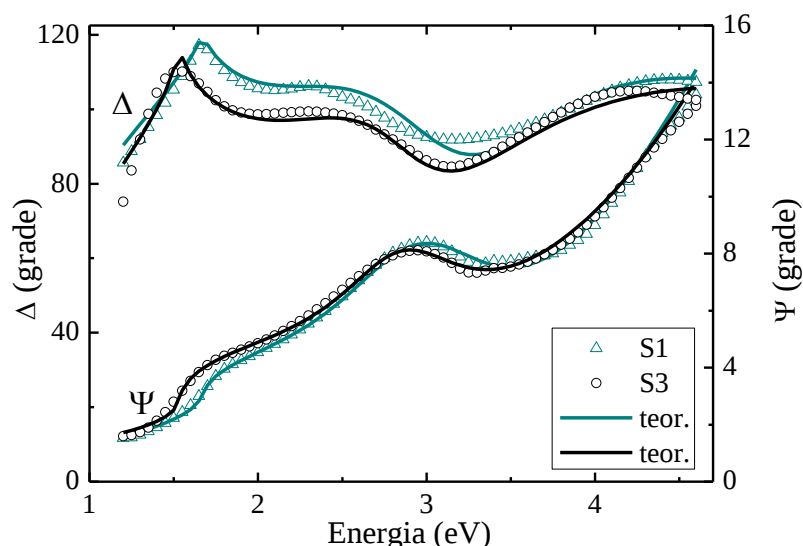
În Tabelul 4.2 sunt colectate datele despre compoziția celor trei probe de CZTS analizate [174].

**Tabelul 4.2. Compoziția chimică a probelor de CZTS.**

| Proba | Cu (at.%) | Zn (at.%) | Sn (at.%) | S (at.%) | Cu/(Zn+Sn) | Zn/Sn |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------|------------|-------|
| S1    | 25,7      | 11,2      | 12,6      | 50,5     | 1,08       | 0,89  |
| S2    | 23,6      | 12,4      | 12,5      | 51,5     | 0,95       | 1,01  |
| S3    | 21,4      | 14,9      | 11,7      | 52,0     | 0,81       | 1,27  |

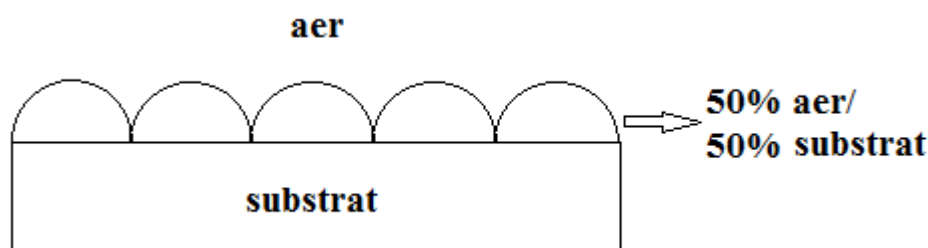
##### 4.4.2. Analiza datelor experimentale

În Fig. 4.6 sunt prezentate dependențele experimentale  $\Delta_{\text{exp}}(E)$  și  $\Psi_{\text{exp}}(E)$  și cele calculate pentru două probe policristaline de CZTS.



**Fig. 4.6. Spectrele  $\Psi$  și  $\Delta$  experimentale (puncte) și cele calculate numeric (liniile solide), utilizând modelul cu trei faze (aer, suprafață, material) pentru policristalele S1 și S3 de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .**

În caz ideal, când sistemul reflectant este alcătuit din două medii [175], unul dintre care este materialul studiat a cărui suprafață este considerată ideală și al doilea, în cazul nostru, este aerul, pentru analiza datelor experimentale pot fi utilizate expresiile (4.17) – (4.30). Totuși în realitate, pe suprafața materialului cercetat există un strat intermediar de oxid sau alte neomogenități induse la etapa de prelucrare chimică și mecanică a probelor înainte de măsurători, care ar trebui luate în considerare la analiza spectrelor elipsometrice. Cel mai simplu model în acest caz este modelul cu trei faze (Fig. 4.7) [176], care ia în considerare prezența unui strat alcătuit, în cea mai simplă variantă, 50% din aer și 50% din materialul studiat (stratul S) la interfața de separare dintre aer (stratul A) și materialul cercetat (stratul B).



**Fig. 4.7. Ilustrarea grafică a modelului cu trei faze.**

Prin urmare, acest model include grosimea stratului intermediar respectiv ca un parametru adițional în comparație cu modelul cu două faze [175].

Astfel, coeficientul relativ de reflexie, pentru modelul cu trei faze capătă forma [176]:

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{R}_{ASp} + \tilde{R}_{SBp} \exp(2i\beta)}{1 + \tilde{R}_{ASp} \tilde{R}_{SBp} \exp(2i\beta)} \cdot \frac{1 + \tilde{R}_{ASs} \tilde{R}_{SBs} \exp(2i\beta)}{\tilde{R}_{ASs} + \tilde{R}_{SBs} \exp(2i\beta)} \quad (4.26)$$

unde indicii  $A$ ,  $S$  și  $B$  reprezintă cele trei straturi (aer, stratul intermediar și materialul cercetat respectiv) din sistemul ilustrat în Fig. 4.7. Coeficienții de reflexie complecși în fiecare direcție de polarizare la interfețele dintre straturile  $A$ ,  $S$  și  $B$  sunt exprimate ca:

$$\tilde{R}_{ASp} = \frac{\tilde{\epsilon}_S \sqrt{\tilde{\epsilon}_A - \sin^2 \varphi_0} - \tilde{\epsilon}_A \sqrt{\tilde{\epsilon}_S - \sin^2 \varphi_0}}{\tilde{\epsilon}_S \sqrt{\tilde{\epsilon}_A - \sin^2 \varphi_0} + \tilde{\epsilon}_A \sqrt{\tilde{\epsilon}_S - \sin^2 \varphi_0}}, \quad (4.27 \text{ a})$$

$$\tilde{R}_{SBp} = \frac{\tilde{\epsilon}_B \sqrt{\tilde{\epsilon}_S - \sin^2 \varphi_0} - \tilde{\epsilon}_S \sqrt{\tilde{\epsilon}_B - \sin^2 \varphi_0}}{\tilde{\epsilon}_B \sqrt{\tilde{\epsilon}_S - \sin^2 \varphi_0} + \tilde{\epsilon}_S \sqrt{\tilde{\epsilon}_B - \sin^2 \varphi_0}}, \quad (4.27 \text{ b})$$

$$\tilde{R}_{ASs} = \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}_A - \sin^2 \varphi_0} - \sqrt{\tilde{\epsilon}_S - \sin^2 \varphi_0}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_A - \sin^2 \varphi_0} + \sqrt{\tilde{\epsilon}_S - \sin^2 \varphi_0}}, \quad (4.27 \text{ a})$$

$$\tilde{R}_{SBs} = \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}_S - \sin^2 \varphi_0} - \sqrt{\tilde{\epsilon}_B - \sin^2 \varphi_0}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_S - \sin^2 \varphi_0} + \sqrt{\tilde{\epsilon}_B - \sin^2 \varphi_0}}, \quad (4.27 \text{ b})$$

unde  $\tilde{\epsilon}_A$ ,  $\tilde{\epsilon}_S$  și  $\tilde{\epsilon}_B$  sunt funcțiile dielectrice ale straturilor  $A$ ,  $S$  și  $B$  respectiv, iar deplasarea de fază  $\beta$  este dată de expresia:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \tilde{n}_S \cos \tilde{\varphi}_1 = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\tilde{n}_S^2 - n_A^2 \sin^2 \varphi_0}, \quad (4.28)$$

unde  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației incidente,  $d$  este grosimea stratului intermediar  $S$ ,  $n_A$  și  $\tilde{n}_S$  este indicele de refracție a stratului  $A$  și  $S$  respectiv, iar  $\tilde{\varphi}_1$  se determină din legea lui Snell ( $n_A \sin \varphi_0 = \tilde{n}_S \sin \tilde{\varphi}_1$ ).

Funcția dielectrică pentru stratul intermediar  $S$ ,  $\tilde{\epsilon}_S$ , se determină prin mixarea constantelor optice ale stratului  $B$  cu cele ale stratului  $A$  în proporție de 50 la 50 % [170,177] și anume prin aplicarea aproximării efective a mediului Bruggeman [178], obținându-se expresia

$$\tilde{\epsilon}_S = \frac{-(\tilde{\epsilon}_B + \tilde{\epsilon}_A) \pm \sqrt{(\tilde{\epsilon}_B + \tilde{\epsilon}_A)^2 + 32\tilde{\epsilon}_B\tilde{\epsilon}_A}}{-8}, \quad (4.29)$$

din care se alege rezultatul cu valoarea pozitivă. Aici  $\tilde{\epsilon}_A$  este funcția dielectrică pentru stratul  $A$ , care pentru aer are forma:

$$\tilde{\epsilon}_A = 1 + i0. \quad (4.30)$$

Funcția dielectrică pentru stratul B,  $\tilde{\epsilon}_B$  este descrisă de Ec. (4.25) și este parametrizată pe baza modelului Adachi [179,180] pentru tranzițiile între benzi, permițând calcularea constantelor optice în întreg intervalul spectral,  $\Delta E$ , disponibil. Astfel, expresia generală pentru  $\tilde{\epsilon}_B(E)$  pentru stratul B, include trei termeni:

$$\tilde{\epsilon}_B(E) = \tilde{\epsilon}^{(0)}(E) + \tilde{\epsilon}^{(1)}(E) + \epsilon_{1\infty}, \quad (4.31)$$

unde  $\tilde{\epsilon}^{(0)}(E)$  este contribuția de la tranzițiile electronice în regiunea din apropierea pragului fundamental de absorbție,  $\tilde{\epsilon}^{(1)}(E)$  reprezintă contribuția combinată de la tranzițiile dintre benzi în apropierea punctelor critice (PC) 2D- $M_1$  și 2D- $M_0$ , iar  $\epsilon_{1\infty}$  ia în considerare PC cu energie mai mare din afara intervalului spectral experimental  $\Delta E$  [179]. Cu luarea în considerare a naturii parabolice a BV și BC pentru tranzițiile la energii  $E$  mici și caracterul 3D- $M_0$  a PC,  $\tilde{\epsilon}^{(0)}(E)$  se reprezintă ca:

$$\tilde{\epsilon}^{(0)}(E) = AE_0^{-3/2} \tilde{\chi}_0^{-2} [2 - (1 + \tilde{\chi}_0)^{1/2} - (1 - \tilde{\chi}_0)^{1/2}], \quad (4.32)$$

cu  $\tilde{\chi}_0 = \frac{(E + i\Gamma_0)}{E_0}$ , unde  $A$  și  $\Gamma_0$  sunt energiile de rezistență și extindere a tranzițiilor  $E_0$  respectiv.

Componenta  $\tilde{\epsilon}^{(1)}(E)$  este descrisă de expresia:

$$\tilde{\epsilon}^{(1)}(E) = B_{1A} \left[ 1 - \left( \frac{E}{E_{1A}} \right)^2 - i \left( \frac{E}{E_{1A}} \right) \Gamma_{1A} \right]^{-1} - B_{1B} \tilde{\chi}_{1B}^{-2} \ln(1 - \tilde{\chi}_{1B}^2), \quad (4.33)$$

unde  $B_{1A}$  și  $\Gamma_{1A}$  sunt parametrii de rezistență și extindere ai tranzițiilor  $E_{1A}$  în PC 2D- $M_1$  iar

$\tilde{\chi}_{1B} = \frac{E + i\Gamma_{1B}}{E_{1B}}$  cu parametrii de rezistență și extindere  $B_{1B}$  și  $\Gamma_{1B}$  ai tranzițiilor  $E_{1B}$  în PC

2D- $M_0$ .

Pentru o descriere mai bună a funcției  $\tilde{\epsilon}_B(E)$  din expresia (4.31), se utilizează mecanismul de extindere de tip Gaussian a tranzițiilor dintre benzi, care conform lui Kim [181] are forma:

$$\Gamma_i'(E) = \Gamma_i \exp \left( -s_i \left( \frac{E - E_i}{\Gamma_i} \right)^2 \right), \quad (4.34)$$

unde  $s_i$  este un parametru adimensional,  $\Gamma_i$  este parametrul de extindere,  $E_i$  este energia de tranziție iar  $i$  este 0, 1A sau 1B.

Astfel, prin manipulări matematice, cu utilizarea expresiilor de mai sus, se obține Ec. (4.26) desfășurată cu 13 parametri care pot fi calculați doar prin efectuarea procedurii de minimizare

globală a funcției dielectrice prin utilizarea algoritmului SA [182]. Astfel, pentru algoritmul de minimizare a fost selectată următoarea funcție [183]:

$$F = \sum_{i=1}^N \left( \left| \frac{\Delta_{calc}(E_i)}{\Delta_{exp}(E_i)} - 1 \right| + \left| \frac{\Psi_{calc}(E_i)}{\Psi_{exp}(E_i)} - 1 \right| \right)^2, \quad (4.35)$$

unde  $\Delta_{exp}(E_i)$ ,  $\Psi_{exp}(E_i)$  sunt valorile experimentale ale parametrilor elipsometrici pentru energia  $E_i$ , iar  $\Delta_{calc}(E_i)$  și  $\Psi_{calc}(E_i)$  sunt amplituda și respectiv, faza, calculate cu utilizarea Ec. (4.18) și (4.26).  $N$  este numărul de puncte experimentale.

Astfel, răspunsul optic de la policristalele de CZTS a fost analizat cu utilizarea modelului cu trei faze, discutat mai sus. În aceeași Fig. 4.6, cu linii continue sunt ilustrate dependențele teoretice ale parametrilor  $\Delta_{calc}$  și  $\Psi_{calc}$  de  $E$  obținute în urma utilizării algoritmului SA. Din aceasta se observă o corespundere destul de bună între valorile experimentale și cele calculate, cu o eroare cuprinsă între 2 % și 4 %.

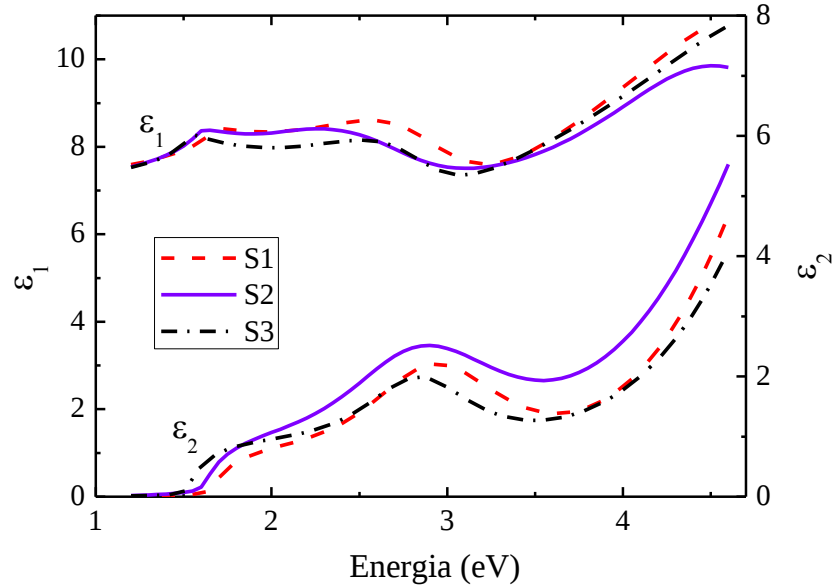
În Tabelul 4.3 sunt colectați parametrii modelului Adachi ai funcției dielectrice pentru cele trei probe [174]. Valorile calculate ale grosimii stratului intermediar  $S$  au fost obținute de  $\sim 6 - 8$  nm, care sunt acceptabile, având în vedere procedura specifică de pregătire a suprafeței probelor pentru măsurătorile elipsometrice. Din procedura de ajustare a datelor experimentale prin minimizarea globală, valoarea  $\varepsilon_{1\infty}$  a fost găsită foarte mică, din care cauză a fost omisă din Tabelul 4.3. De asemenea, s-a observat că introducerea mecanismului de extindere Gaussiană descris de Ec. (4.34) pentru tranzițiile  $E_0$  nu are nici o influență asupra funcției  $F$  din Ec. (4.35), în contrast cu tranzițiile  $E_{1A}$  și  $E_{1B}$ .

**Tabelul 4.3. Parametrii modelului Adachi ai funcției dielectrice**

| <i>Parametri</i><br><i>Proba</i> | $A$ (eV <sup>1.5</sup> ) | $E_0$ (eV) | $\Gamma_0$ (eV) | $B_{1A}$ | $E_{1A}$ (eV) | $\Gamma_{1A}$ (eV) | $s_{1A}$ | $B_{1B}$ | $E_{1B}$ (eV) | $\Gamma_{1B}$ (eV) | $s_{1B}$ |
|----------------------------------|--------------------------|------------|-----------------|----------|---------------|--------------------|----------|----------|---------------|--------------------|----------|
| S1                               | 4,9                      | 1,67       | 0,02            | 0,4      | 2,97          | 0,29               | 0,07     | 6,2      | 4,93          | 0,55               | 0,17     |
| S2                               | 5,8                      | 1,62       | 0,03            | 0,5      | 2,92          | 0,34               | 0,10     | 5,9      | 4,80          | 0,62               | 0,15     |
| S3                               | 4,9                      | 1,53       | 0,02            | 0,3      | 2,86          | 0,26               | 0,05     | 6,1      | 5,02          | 0,55               | 0,11     |

Figura 4.8 ilustrează părțile reală și imaginară ale funcției dielectrice  $\varepsilon$  pentru cele trei probe. Din aceasta se vede că forma dependențelor  $\varepsilon(E)$  pentru proba S1 și S3 sunt asemănătoare însă deplasate cu aproximativ 0,1 eV pe scara de energii. Partea imaginară  $\varepsilon_2(E)$  a probei S2 seamănă cu cea a probelor S1 și S3, însă este compusă din caracteristici mai extinse. Similaritatea

între probele de CZTS analizate, poate fi observată cantitativ în valorile parametrilor modelului Adachi ai funcției dielectrice din Tabelul 4.3.



**Fig. 4.8. Funcția dielectrică  $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$  calculată numeric pentru cele trei probe de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .**

Constanta dielectrică la frecvențe înalte,  $\varepsilon_\infty$  poate fi definită analitic, dezvoltând Ec. (4.31) cu  $E \approx 0$  și  $\varepsilon_{1\infty} \approx 0$ . Astfel obținem  $\varepsilon_\infty \approx A/(4E_0^{1.5}) + B_{1A} + B_{1B}$ , a cărei valoare numerică se află în intervalul 7,0 – 7,2 pentru probele analizate. Trebuie de menționat, că calculele teoretice anterioare dădeau o valoare de 6,5 – 6,8, în dependență de funcționalul utilizat pentru calcule [34].

Dacă e să analizăm valorile energetice ale tranzițiilor din Tabelul 4.3, atunci observăm că pentru tranziția  $E_0$ , care poate fi atribuită tranziției între maximumul BV și minimumul BC în punctul  $\Gamma(0,0,0)$  al zonei Brillouin [34,35], 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 CZTS [34,36], însă sunt mai mari față de valoarea 1,30 eV raportată anterior [37]. Este notabil faptul, că descreșterea valorii  $E_0$  (Tabelul 4.2) corelează cu micșorarea ratei  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$  (Tabelul 4.2). Totuși, această tendință este opusă celei observate în CZTSe, unde banda interzisă crește cu creșterea deficitului de Cu [184]. Pe de altă parte, dezordinea structurală determinată de atomii de Cu-Zn în CZTS poate induce o schimbare a benzii interzise de aproximativ 0,2 eV [185]. Conform acestui concept, creșterea energiei benzii interzise este legată de creșterea gradului de ordine structurală a probelor. Din păcate, gradul de dezordine structurală între Cu-Zn nu este cunoscut în policristalele cercetate și, deci, mecanismul răspunzător de variațiile lui  $E_0$  nu poate fi determinat la această etapă.

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 [34]. Pentru comparație, din derivata a doua a spectrului elipsometric, la temperatura camerei, a fost obținută valoarea 3,09 eV [34], pe când din studiul termoreflectanței la 25 K a rezultat o tranziție dominantă la 3,3 eV [35]. 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 multiplelor 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 [35], întrucât din spectrele de termoreflectanță la 25 K, energia acestei tranziții s-a obținut de 4,8 eV [35]. Totuși, 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.

Din punct de vedere aplicativ, al elaborării și optimizării celulelor solare pe bază de CZTS, din spectrele elipsometrice pot fi determinate constantele optice așa ca indicele de refracție și coeficientul de extincție, precum și coeficienții de reflexie și absorbție care caracterizează materialul respectiv.

Astfel, dependențele spectrale ale indicelui de refracție  $n(E)$ , ale coeficientului de extincție  $k(E)$  și ale coeficientului de reflexie  $R(E)$  pot fi determinate din funcția complexă a permitivității dielectrice exprimată prin expresia (4.25) în dependență de  $E$ . Relația dintre permitivitatea dielectrică complexă și indicele de refracție complex  $N''(E) = n(E) - ik(E)$  are forma:

$$n(E) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(E)^2 + \varepsilon_2(E)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(E)}{2}}, \quad (4.36)$$

$$k(E) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(E)^2 + \varepsilon_2(E)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(E)}{2}}, \quad (4.37)$$

Coeficientul de reflexie  $R(E)$ , pentru un unghi de incidență normal și coeficientul de absorbție  $\alpha(E)$ , pot fi determinate din expresia pentru indicele de refracție complex:

$$R(E) = \frac{(n(E) - 1)^2 + k(E)^2}{(n(E) + 1)^2 + k(E)^2}, \quad (4.38)$$

$$\alpha(E) = (4\pi / \lambda) \cdot k(E), \quad (4.39)$$

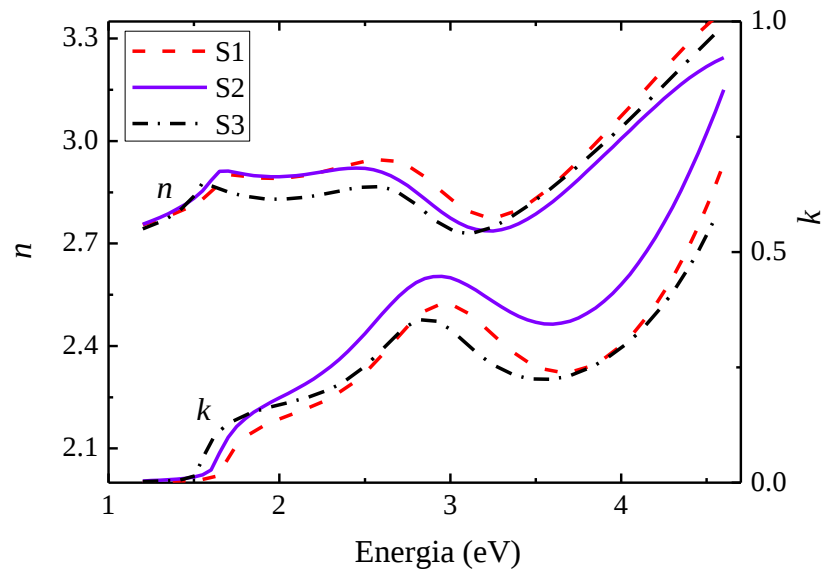
unde  $\lambda$  este lungimea de undă în vid.

Pentru analiza indicelui de refracție  $n$  în regiunea de transitanță, poate fi utilizată egalitatea lui Selmeyer de ordinul întâi [186]:

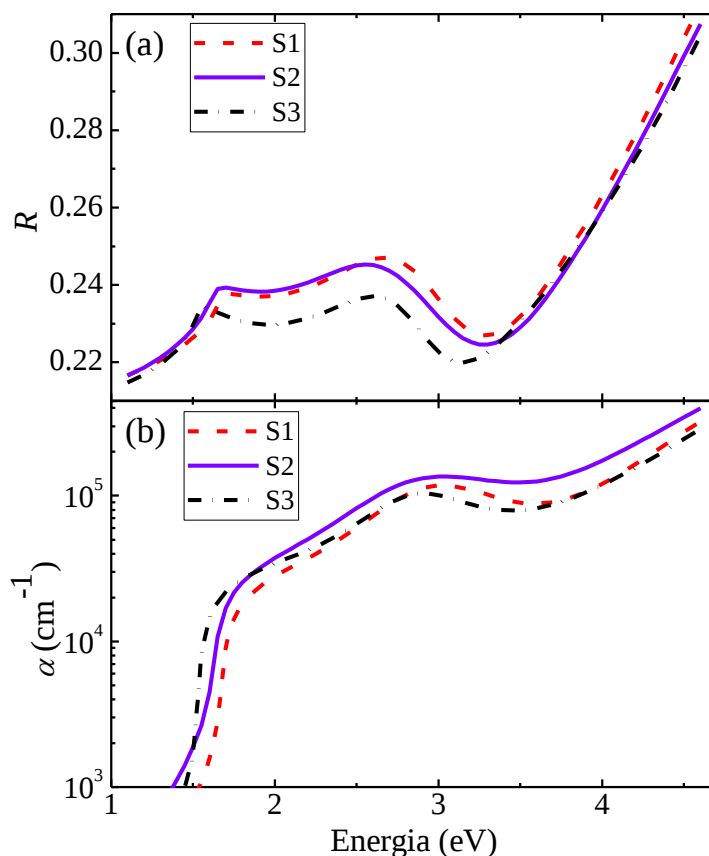
$$n^2(\lambda) = C + \left[ \frac{\lambda}{\lambda^2 - E} \right], \quad (4.40)$$

unde  $C$  și  $E$  sunt parametri ajustabili. Când  $\lambda \rightarrow 0$ , contribuția electronică în funcția dielectrică se apropie de valoarea permeabilității dielectrice la frecvențe înalte  $\varepsilon_\infty$ , care în acest caz se determină ca  $\varepsilon_\infty = n^2(\lambda \rightarrow \infty) = C + 1$ .

În Fig. 4.9 sunt ilustrate dependențele spectrale ale indicelui de refracție și coeficientului de extincție, iar în Fig. 4.10 – cele ale coeficientului de reflexie și absorbție.



**Fig. 4.9. Dependentele spectrale ale indicelui de refracție,  $n$  și a coeficientului de extincție,  $k$ , pentru cele trei probe de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .**



**Fig. 4.10. Dependentele spectrale (a) ale coeficientului de reflexie,  $R$  și (b) ale coeficientului de absorbție,  $\alpha$ , pentru cele trei probe de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .**

Similar spectrelor  $\varepsilon(E)$ , constantele optice arată structuri distincte în apropierea punctelor critice  $E_0$ ,  $E_{1A}$  și  $E_{1B}$  analizate.

#### **4.5. Analiza spectrelor de elipsometrie ale policristalelor soluțiilor solide de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$**

##### **4.5.1. Detalii experimentale**

Probele policristaline ale soluțiilor solide de CZTSSe cu  $x = 0,27 - 0,88$ , obținute prin metoda Bridgman au fost pregătite în prealabil conform procedurii descrise în §4.1.

Compoziția probelor a fost măsurată cu ajutorul EDX, iar datele corespunzătoare sunt colectate în Tabelul 4.4. Din acesta se vede că în toate probele există o ușoară abatere de la stoechiometrie (ultimele două coloane ale Tabelului 4.4).

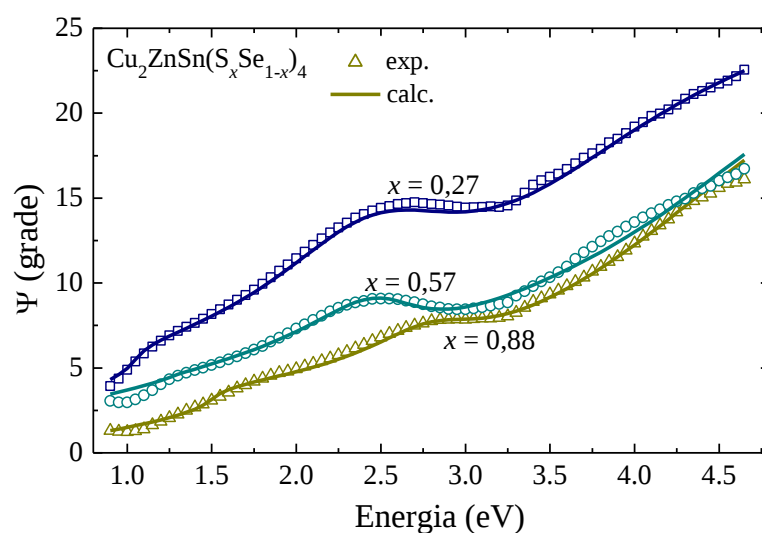
**Tabelul 4.4. Compoziția chimică a probelor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$** 

| $x$  | Cu (at.%) | Zn (at.%) | Sn (at.%) | S (at.%) | Se (at.%) | Cu/(Zn+Sn) | Zn/Sn |
|------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|------------|-------|
| 0,27 | 24,0      | 14,5      | 12,7      | 13,1     | 35,7      | 0,88       | 1,14  |
| 0,57 | 25,4      | 11,8      | 12,7      | 28,8     | 21,3      | 1,04       | 0,93  |
| 0,88 | 26,3      | 10,3      | 12,9      | 44,6     | 5,9       | 1,13       | 0,80  |

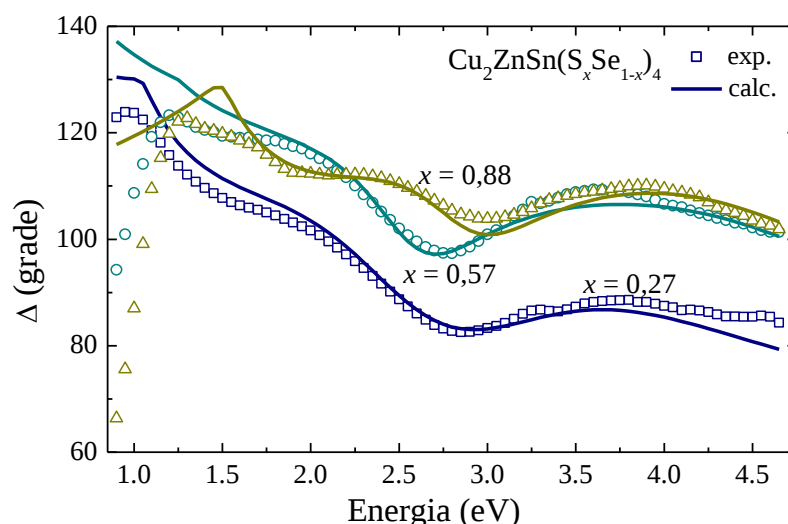
Măsurătorile spectrelor elipsometrice au fost efectuate în intervalul de energii ale radiației incidente 0,73 – 4,7 eV.

#### 4.5.2. Analiza datelor experimentale

În Fig. 4.11 și 4.12 sunt ilustrate dependențele spectrale experimentale (puncte)  $\Psi$  și  $\Delta$  pentru probele policristaline ale soluțiilor solide CZTSSe.



**Fig. 4.11. Spectrele  $\Psi$  experimentale (puncte) și calculate (liniile continue) pentru policristalele de CZTSSe cu  $x = 0,27$ ;  $0,57$ ;  $0,88$ .**



**Fig. 4.12. Spectrele  $\Delta$  experimentale (puncte) și calculate (liniile continue) pentru policristalele de CZTSSe cu  $x = 0,27$ ;  $0,57$ ;  $0,88$ .**

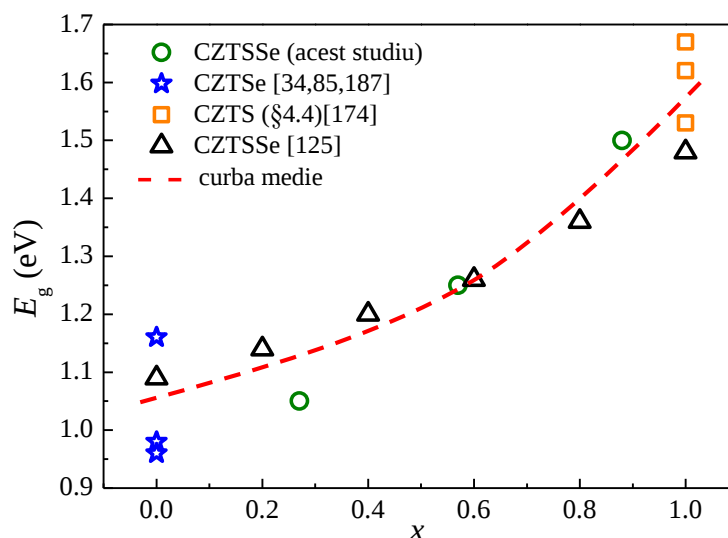
Răspunsul optic de la policristalele soluțiilor solide de CZTSSe, ca și în cazul probelor de CZTS [174], a fost analizat prin utilizarea modelului cu trei faze [176-178]. Astfel, dependențele spectrale ale parametrilor  $\Delta_{calc}$  și  $\Psi_{calc}$  calculați (ilustrați în Fig. 4.11 și 4.12 prin linii continue) au fost obținute în urma utilizării algoritmului SA [182], cu obținerea parametrilor modelului Adachi ai funcției dielectrice, colectați în Tabelul 4.5. Din Fig. 4.12, se observă, în general, o corespundere bună între punctele experimentale și cele calculate în cazul celor trei probe analizate.

**Tabelul 4.5. Parametrii modelului Adachi ai funcției dielectrice**

| Parametri<br>$x$ | $A(\text{eV}^{1.5})$ | $E_0(\text{eV})$ | $\Gamma_0(\text{eV})$ | $B_{1A}$ | $E_{1A}(\text{eV})$ | $\Gamma_{1A}(\text{eV})$ | $S_{1A}$ | $B_{1B}$ | $E_{1B}(\text{eV})$ | $\Gamma_{1B}(\text{eV})$ | $S_{1B}$ |
|------------------|----------------------|------------------|-----------------------|----------|---------------------|--------------------------|----------|----------|---------------------|--------------------------|----------|
| 0,27             | 3,2                  | 1,05             | 0,04                  | 1,6      | 2,42                | 0,5                      | 0,00     | 6,2      | 3,74                | 0,79                     | 0,00     |
| 0,57             | 0,5                  | 1,25             | 0,02                  | 0,5      | 2,50                | 0,29                     | 0,00     | 8,1      | 4,81                | 0,28                     | 0,10     |
| 0,88             | 4,2                  | 1,5              | 0,04                  | 0,25     | 2,82                | 0,26                     | 0,04     | 6,8      | 4,47                | 0,66                     | 0,10     |

Din Tabelul 4.5 se observă că valoarea energetică a tranziției  $E_0$ , care este atribuită (la fel ca și în cazul compușilor CZTS studiați în §4.4 [174] și care reprezintă, de fapt, compusul de capăt al seriei soluțiilor solide CZTSSe cu  $x = 1,0$ ), tranzițiilor dintre maximumul BV și minimumul BC în punctul  $\Gamma(0,0,0)$  al zonei Brillouin (pragul fundamental de absorbție) [34,35], crește odată cu majorarea conținutului de S de la 1,05 la 1,5 eV (Fig. 4.13). Acest fapt vine în acord cu creșterea valorilor benzii interzise de la 1,16 la 1,55 eV [34], 0,78 la 1,53 eV [86] observată din spectrele

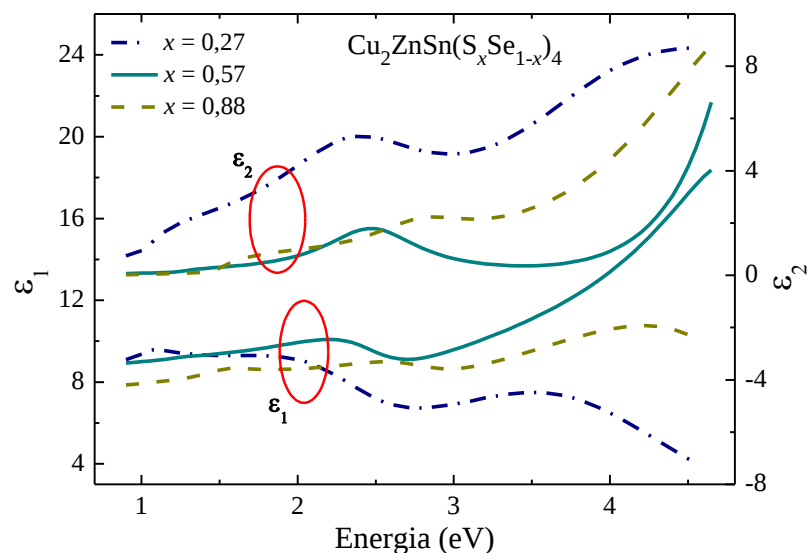
de elipsometrie ale straturilor subțiri de CZTSSe și de la 1,09 la 1,48 – din spectrele de absorbție ale policristalelor aceluiași material obținute la temperatura camerei [125].



**Fig. 4.13. Dependenta  $E_g$  de compoziția soluțiilor solide CZTSSe,  $x$ . Aceasta a fost completată cu datele obținute pentru compușii de capăt CZTS analizați în §4.4 [174] și CZTSe (date preluate din Ref. [34,85,187]). Pentru comparație a fost trasată dependența  $E_g(x)$  obținută în Ref. [125] pentru o serie de soluții solide CZTSSe din spectrele de absorbție.**

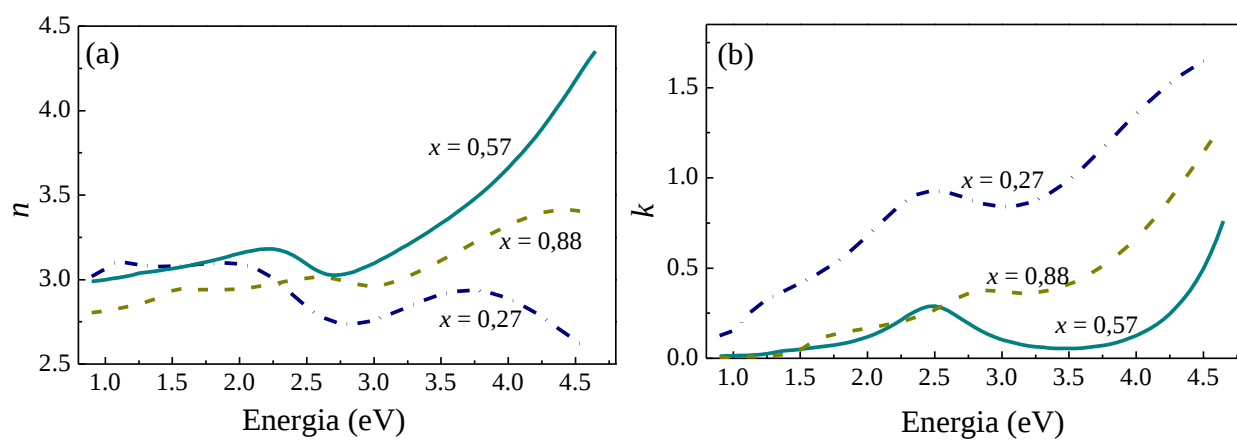
În particular, din Fig. 4.13 se observă o creștere neliniară a benzii interzise cu schimbarea  $x$  a soluțiilor solide CZTSSe, similară celeia observate din spectrele de absorbție și transmisie de către autorii Ref. [125], însă diferită de dependența liniară observată de autorii Ref. [34].

Figura 4.14 ilustrează părțile reală și imaginară calculate ale funcției dielectrice  $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$  pentru cele trei probe ale soluțiilor solide de CZTSSe. Din aceasta se vede că forma dependențelor  $\varepsilon(E)$  pentru probele cercetate se diferențiază semnificativ, în dependență de compoziția acestora.

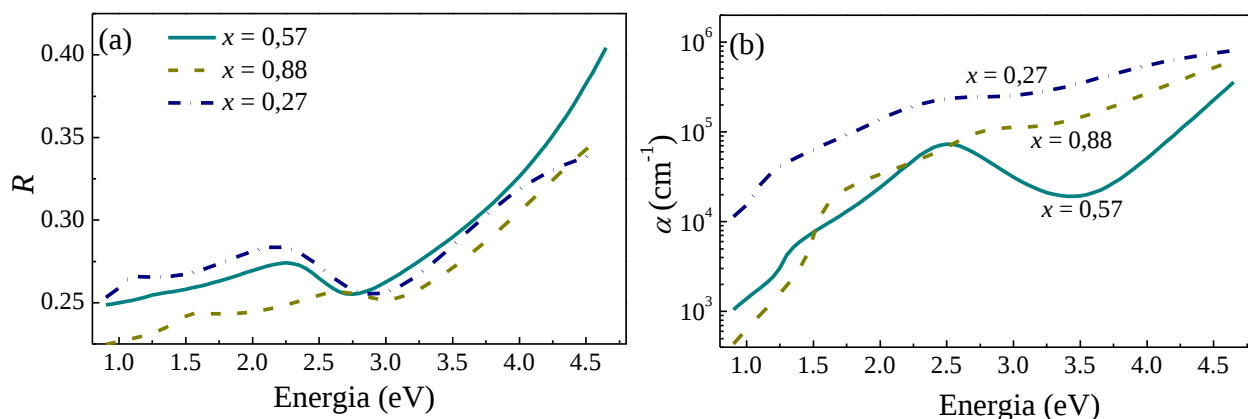


**Fig. 4.14. Funcția dielectrică  $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$  calculată numeric pentru cele trei probe de CZTSSe.**

În Fig. 4.15 sunt ilustrate dependențele spectrale ale indicelui de refracție și a coeficientului de extincție, iar în Fig. 4.16 – cele ale coeficientului de reflexie și absorbție.



**Fig. 4.15. Dependențele spectrale ale (a) indicelui de refracție,  $n$  și ale (b) coeficientului de extincție,  $k$ , pentru cele trei probe de CZTSSe.**



**Fig. 4.16. Dependentele spectrale ale (a) coeficientului de reflexie,  $R$  și ale (b) celui de absorbție,  $\alpha$ , pentru cele trei probe de CZTSSe.**

#### 4.6. Concluzii la capitolul 4

Din analiza spectrelor de elipsometrie ale policristalelor de CZTS și ale soluțiilor solide de CZTSSe crescute prin metoda Bridgman, au fost determinate funcțiile spectrale ale coeficientului de extincție, de absorbție, de reflexie și ale indicelui de refracție în intervalul de energii 0,73 – 4,7 eV. Pentru aprecierea preventivă a calității probelor, au fost efectuate măsurători ale compoziției probelor cu ajutorul EDX iar din analiza spectrelor Raman nu au fost observate careva faze secundare și a fost confirmată prezența fazei cuaternare pe aria cercetată.

Datele experimentale elipsometrice ale compușilor CZTS și ale soluțiilor solide CZTSSe cu  $x = 0,27 - 0,88$ , au fost analizate utilizând modelul cu trei faze, cu aplicarea modelului Adachi și al algoritmului de tratare termică simulată, din care au fost obținute și descrise principalele tranziții între benzi  $E_0$ ,  $E_{1A}$  și  $E_{1B}$ . Corespunzător, dependențele spectrale ale constantelor optice arată structuri distincte în apropierea punctelor critice respective.

Pentru compușii CZTS s-a observat o creștere a pargului fundamental de absorbție odată cu micșorarea deficitului de Cu în aceștia, iar în cazul soluțiilor solide de CZTSSe, s-a obținut o creștere neliniară a acestuia, odată cu majorarea conținutului de S în acestea.

Descrierea analitică a funcției dielectrice va fi utilă pentru proiectarea dispozitivelor optoelectronice și pentru analiza proprietăților optice măsurate pentru structurile multistratificate pe baza compușilor cuaternari de CZTS și CZTSSe. Iar posibilitatea de ajustare a benzii interzise a soluțiilor solide cu mix de anioni este utilă pentru alegerea celei mai optime valori a acesteia în dependență de necesitățile tehnologice.

## Concluzii generale și recomandări

### Concluzii generale:

Conform scopului și obiectivelor stabilite inițial, au fost investigate proprietățile de transport și optice ale semiconductorilor cuaternari  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ . În rezultat, au fost obținute date referitoare la mecanismele de conductibilitate ale acestora, principalele tranziții optice și alte particularități fundamentale importante. De asemenea, au fost apreciate cantitativ și calitativ valorile parametrilor electronici și optici caracteristici și a fost stabilită dependența acestora de compoziția și structura materialelor respective. Astfel:

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  $E_n \sim 30 - 90$  meV [130,159,162,188-193].
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 compuși  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ , respectiv (suprapunerea aparentă a intervalelor  $\Delta T_{v4}$  cu cel  $\Delta T_n$  menționat, este nesemnificativă (în limitele erorilor) sau lipsește dacă se analizează fiecare probă separat) [129-132,139,140,159,160,162,188-199].
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 din 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,  $\Delta T_{v4}$ , cu o energie de activare  $E_a \approx 7 - 27$  meV, iar în monocristalele de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  la  $\Delta T_a \approx 215 - 255$  K, mai sus de intervalul  $\Delta T_{v4}$ , cu  $E_a \approx 78$  meV [132,139,140,162,199].
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 [129].
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 [129,130,139,140,159,162,188-191,193,199].

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 [129-132,139,140,159,160,162,188-199].

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  $E_A \sim 120 - 140 \text{ meV}$ , apropiate de cele prezise anterior cu ajutorul calculelor în prima aproximație pentru defectele de delocațiune  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  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  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  [129-132,139,140,159,160,162,188-199].

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 [129-132,139,140,159,160,162,188-199].

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  $E_{1B}$  [174].

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 [174].

Deci, proprietățile de transport și optice ale semiconductorilor cuaternari  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$  au o natură complicată datorită complexității acestor materiale. Acestea sunt direct influențate de gradul de stoichiometrie, de compensare, de dezordine structurală, de starea macroscopică, de tipul principalelor defecte structurale, etc., ceea ce confirmă ipoteza de cercetare stabilită la începutul tezei.

***Contribuția personală*** a autorului în partea originală a lucrării se reflectă în procesul de pregătire a probelor pentru măsurători (selectarea, tăierea, curățirea, șlefuirea și depunerea contactelor), măsurătorile propriu-zise (EDX, electrice și optice) 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. Importanța, atât teoretică, cât și aplicativă a acestora din urmă, 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 practice de nouă generație, ieftine și eficiente, la scară industrială.

***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 compuşilor 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 electrice 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.

**Limitele rezultatelor obținute** constau în informațiile insuficiente despre natura și efectul principalelor defecte profunde în compușii cuaternari  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Ge})(\text{S,Se})_4$ . Acestea rămân a fi problema-cheie a materialelor respective, făcând dificilă interpretarea unor aspecte ale fenomenelor de transport și optice observate experimental și întârzie, într-o mare măsură, utilizarea pe larg a lor în industrie.

De asemenea, rezultatele referitoare la efectul Hall observat în compusul  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ , diferit de efectul Hall clasic, pot fi considerate doar o tentativă primitivă de cercetare a acestuia, întrucât, cel puțin în intervalul de până la 20 T (cercetat în cadrul tezei), ele nu sunt relevante din cauza mobilității reduse a purtătorilor de sarcină, caracteristică compușilor cuaternari din clasa  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Acest fapt a determinat obținerea unor date experimentale inhibitate de un grad mare de zgomot și, deci, puțin informative. În consecință, pe viitor, este necesară efectuarea unor măsurători mai amănunțite a efectului Hall, în câmpuri mai mari de 20 T, pentru materialele respective pentru înțelegerea naturii acestuia în condițiile conductibilității prin salt a purtătorilor.

### **Recomandări**

1. 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. 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.

2. Creșterea concentrației defectelor  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  (indicată prin  $N_A$ ) ar trebui să stimuleze creșterea concentrației clusterilor  $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$  [18]. Din acest punct de vedere, maximumul concentrației  $N_A$  în apropierea lui  $x_0$  nu favorizează eficiența celulelor solare. În schimb se așteaptă creșterea acestora pentru punctele de capăt ale seriei  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  datorită valorilor

mici ale lui  $N_A$  obținute în acest studiu. În același timp, descreșterea lui  $N_A$  de  $\sim 2,5 - 5$  ori este acompaniată de creșterea puternică a rezistivității cu  $\sim 2 - 3$  ordine de magnitudine în soluțiile solide de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ , cu schimbarea compoziției de la  $x \sim 0,47 - 0,64$  la  $x = 1,0$  sau  $0,0$  respectiv, ceea ce ar putea reduce beneficiul general al unui dispozitiv. Spre deosebire de acestea, în soluțiile solide de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  descreșterea  $N_A$  este acompaniată și de descreșterea rezistivității cu schimbarea compoziției de la  $x = 0,51 - 0,7$  la  $x = 0,0 - 0,13$ .

3. Condițiile de creștere ale straturilor subțiri absorbante de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$  și  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  pentru celulele solare ar trebui optimizate în așa fel încât să fie prevenită sau, cel puțin, minimizată formarea defectelor acceptoare adânci, cu energia de până la  $\sim 140$  meV confirmată în acest studiu.

4. 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.

5. Proprietățile de transport și optice ale compușilor de tipul  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  și ale soluțiilor solide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  cu mix de cationi și anioni, au o natură complicată, însă combinarea acestora, cu luarea în considerație a datelor obținute în acest studiu, permite ajustarea parametrilor, astfel încât să poată fi utilizate în dispozitive eficiente și calitative.

## Bibliografie

- [1] SCHNEIDER, S. H. The Greenhouse Effect: Science and Policy. În: *Science*, 1989, vol. 243 pp. 771–781. ISSN 1095-9203.
- [2] BECQUEREL, A. E. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. În: *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1839, vol. 9, pp. 561–567.
- [3] ADAMS, W. G., DAY, R. E. The action of light on selenium. În: *Proc. R. Soc.*, 1877, vol. 167 pp. 313–349. ISSN 0370-1662.
- [4] CHAPIN, D. M., FULLER, C. S., PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. În: *J. Appl. Phys.*, 1954, vol. 25(5), pp. 676-677. ISSN 1089-7550.
- [5] CHAPIN, D. M., FULLER, C. S., PEARSON, G. L. *Solar energy converting apparatus*. Nokia Bell Labs, 05 February 1957. Appl: 05 March 1954. US patent: 2780765 A.
- [6] FRAAS, L. M. *Low-cost solar electric power*. Springer International Publishing Switzerland, 2014, pp. 31-43. ISBN 978-3319-0753-0-3.
- [7] 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>
- [8] GUȚU-CHETRUȘCA, C. Caracteristicile radiației solare pe teritoriul Republicii Moldova. În: *Problemele Energeticii Regionale*, 2008, vol. 1, p. 1-11. ISSN 1857-0070.
- [9] LÂNGSTRÖM, 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.
- [10] 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.
- [11] GREEN, M. A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y., WARTA, W., DUNLOP, E. D., LEVI, D. H., HO-BAILLIE A. W. Y., Solar cell efficiency tables (version 49). În: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2017, pp. 25/3-13. ISSN 1099159X.
- [12] YABLONOVITCH, E., MILLER, O. D., KURTZ, S. R. The opto-electronic physics that broke the efficiency limit in solar cells. În: 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference., 3 – 8 June 2012, Austin, TX, USA. IEEE 2012, pp. 1556-1559. ISBN 978-1-4673-0066-7.

- [13] ZSW achieves record lab CIGS cell efficiency of 22.6% [online]. *Centre for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg (ZSW)*, 2016. [citat 19 noiembrie 2018]. Disponibil: <https://www.zsw-bw.de/en/newsroom/news/news-detail/news/detail/News/zsw-sets-new-world-record-for-thin-film-solar-cells.html>
- [14] First Solar pushes CdTe cell efficiency to record 22.1% [online]. *Newport Corporation's Technology and Applications Center (TAC) PV Lab*, 2016. [citat 19 noiembrie 2018]. Disponibil: <https://www.pv-tech.org/news/first-solar-pushes-cdte-cell-efficiency-to-record-22.1>
- [15] TAYLOR, S. R., McLENNAN, S. M. The continental crust: Its composition and evolution. În: *Blackwell Scientific Pub.*, Palo Alto, CA, USA, 1985, 312 p. ISBN 978-0632-0114-8-3.
- [16] 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.
- [17] 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. 1301-1365. ISSN 1614-6840.
- [18] CHEN, S., WALSH, A., GONG, X. -G., Wei, S. I. Classification of lattice defects in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  earth-abundant solar cell absorbers. În: *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 1522-1539. ISSN 1521-4095.
- [19] GUO, Q., FORD, G. M., YANG, W. -C., HAGES, C. J., HILLHOUSE, H. W., AGRAWAL, R. Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying. În: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, vol. 105, pp. 132-136. ISSN 0927-0248.
- [20] INHYUK, K., KYUJIN, K., YUNJUNG, O., KYOOHEE, W., GUOZHONG, C., SUNHO, J., JOOHO, M. Bandgap-graded  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  thin-film solar cells derived from metal chalcogenide complex ligand capped nanocrystals. În: *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 3957-3965. ISSN 1520-5002.
- [21] 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.
- [22] GIRALDO, S., THERSLEFF, T., LARRAMONA, G., NEUSCHITZER, M., PISTOR, P., LEIFER, K., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., MOISAN, C., DENNLER, G., SAUCEDO, E.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells with 10.6% efficiency through innovative absorber engineering with Ge superficial nanolayer. În: *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2016, vol. 24, pp. 1359-1367. ISSN 1099-159X.

- [23] WHITE, T. P., LAL, N. N., CATCHPOLE, K. R. Tandem solar cells based on high-efficiency c-Si bottom cells: top cell requirements for >30% efficiency. *În: IEEE J. Photovoltaics*, 2014, vol. 4, pp. 208-214. ISSN 2156-3381.
- [24] TODOROV, T., GERSHON, T., GUNAWAN, O., STURDEVANT, C., GUHA, S. Perovskite-kesterite monolithic tandem solar cells with high open-circuit voltage. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, pp. 173902/1-4. ISSN 1077-3118.
- [25] UMEHARA, M., TAJIMA, S., TAKEDA, Y., MOTOHIRO, T. Wide bandgap  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  fabricated on transparent conductive oxide-coated substrates for top-cells of multi-junction solar cells. *În: J. Alloy Compd.*, 2016, vol. 689, pp. 713-717. ISSN 0925-8388.
- [26] LISUNOV, K. G., BRUC, L., RUSU, M., GURIEVA, G., GUC, M., LEVCENKO, S., DERMENJI, L., CURMEI, N., SHERBAN, D. A., SIMASHKEVICH, A. V., SCHORR, S., ARUSHANOV, E. Variable-range hopping versus inter-grain tunneling in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  thin-films prepared by spray pyrolysis. *În: 32<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EUPVSEC-16)*, 20 - 24 June 2016, Munich, Germany. *EUPVSEC Proceedings*, 2016, pp. 1186-1189. ISBN 3-936338-41-8.
- [27] KOSYAK, V., KARMARKAR, M. A., SCARPULLA, M. A. Temperature dependent conductivity of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 100, pp. 263903/1-5. ISSN 1077-3118.
- [28] LISUNOV, K. G., GUK, M., NATEPROV, A., LEVCENKO, S., TEZLEVAN, V., ARUSHANOV, E. Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-range hopping conduction in single crystals of p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *În: Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 2013, vol. 112, pp. 127 -133. ISSN 0927-0248.
- [29] GARCIA-LLAMAS, E., MERINO, J. M., SERNA, R., FONTANÉ, X., VICTOROV, I. A., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., LEÓN, M., BODNAR I. V., IZQUERDO-ROCA, V., CABALLERO, R. Wide band-gap tuning  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals: Optical and vibrational properties. *În: Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 2016, vol. 158(2), pp. 147-153. ISSN 0927-0248.
- [30] SHEN, K., JIA, G., ZHANG, X., JIAO, Z. The electronic structure, elastic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$  alloys: density functional calculations. *În: Mol. Phys.*, 2016, vol. 114:20, pp. 2948-2957. ISSN 1362-3028.
- [31] LEÓN, M., LEVCENKO, S., SERNA, R., GURIEVA, G., NATEPROV, A., MERINO, J. M., FRIEDRICH, E. J., FILLAT, U., SCHORR, S., ARUSHANOV, E. Optical constants of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  bulk crystals. *În: J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, pp. 093502/1-5. ISSN 1089-7550.

- [32] LEÓN, M., LEVCENKO, S., SERNA, R., NATEPROV, A., GURIEVA, G., MERINO, J. M., SCHORR, S., ARUSHANOV, E. Spectroscopic ellipsometry study of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  poly-crystals. *În: Mater. Chem. Phys.*, 2013, vol. 141, pp. 58-62. ISSN 0254-0584.
- [33] LEÓN, M., LEVCENKO, S., SERNA, R., BODNAR, I. V., NATEPROV, A., GUC, M., GURIEVA, G., LOPEZ, N., MERINO, J. M., CABALLERO, R., SCHORR, S., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., ARUSHANOV, E., Spectroscopic ellipsometry study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  bulk crystals. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, pp. 061909/1-4. ISSN 1077-3118.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] LI, J., DU, H., YARBROUGH, J., NORMAN, A., JONES, K., TEETER, G., LEWIS, TERRY, F., LEVI, D. Spectral optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film between 0.73 and 6.5 eV. *În: Opt. Express*, 2012, vol. 20(S2), pp. A327-A332. ISSN 1094-4087.
- [38] SCHORR, S. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *În: Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 2011, vol. 95, pp. 1482-1488. ISSN 0927-0248.
- [39] NATEPROV, A., KRAVTSOV, V. C., GURIEVA, G., SCHORR, S. Single crystal X-ray structure investigation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *În: Электронная обработка материалов*, 2013, vol. 49(5), pp. 70-73. ISSN 2345-1718.
- [40] SCHORR, S., HOEBLER, H. J., TOVAR, M. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *În: Eur. J. Mineral*, 2007, vol. 19(1), pp. 65-73. ISSN 0935-1221.
- [41] LAFOND, A., CHOUBRAC, L., GUILLOT-DEUDON, C., FERTEY, P., EVAIN, M., JOBIC, S. X-ray resonant single-crystal diffraction technique, a powerful tool to investigate the kesterite structure of the photovoltaic  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  compound. *În: Acta Cryst.*, 2014, vol. B70, pp. 390–394. ISSN 2053-2733.

- [42] CHEN, S., WALSH, A., LUO, Y., YANG, Ji-H., GONG, X. G., WEI S.-H. Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors. *În: Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, pp. 195203/1-8. ISSN 1550-235X.
- [43] SCHÄFER, W., NITSCHKE, R., Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ . *În: Mat. Res. Bull.*, 1974, vol. 9, pp. 645-654. ISSN 0025-5408.
- [44] DOVERSPIKE, K., DWIGHT, K., WOLD, A. Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_{4-y}\text{Se}_y$ , *În: Chem. Mater.*, 1990, vol. 2(2), pp. 194-197. ISSN 1520-5002.
- [45] BERNET, T., ZABEL, M., PFITZNER, A. Mixed crystals in the system  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$ . Phase analytical investigations and inspection of tetrahedra volumes. *În: J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, pp. 849–854. ISSN 0022-4596.
- [46] HONIG, E., SHEN, H. S., YAO, G. Q., DOVERSPIKE, K., KERSHAW, R., DWIGHT, K., WOLD, A. Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$ . *În: Mat. Res. Bull.*, 1988, vol. 23, pp. 307–312. ISSN 0025-5408.
- [47] SCHORR, S., TOVAR, M., HOEBLER, H. J., SCHOCK, H. W. Structure and phase relations in the  $2(\text{CuInS}_2)\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solid solution system. *În: Thin Solid Films*, 2009, vol. 517(7), pp. 2508-2510. ISSN 0040-6090.
- [48] GUC, M., LEVCENKO, S., BODNAR, I. V., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANÉ, X., VOLKOVA, L. V., ARUSHANOV, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., Polarized Raman scattering study of kesterite type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals. *În: Sci. Rep.*, 2016, vol. 6, pp. 19414/1-7. ISSN 2045-2322.
- [49] DIMITRIEVSKA, M., FAIRBROTHER, A., FONTANÉ, X., JAWHARI, T., IZQUIERDO-ROCA, V., SAUCEDO, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, pp. 021901/1-5. ISSN 1077-3118.
- [50] SARSWAT, P. K., FREE, M. L., TIWARI, A. Temperature-dependent study of the Raman A mode of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *În: Phys. Status Solidi B*, 2011, vol. 248(9), pp. 2170–2174. ISSN 1521-3951.
- [51] CHEN, S, GONG, X. G., WALSH, A., WEI, S.-H. Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, pp. 041903/1-3. ISSN 1077-3118.
- [52] PERSSON, C. Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *În: J. Appl Phys.*, 2010, vol. 107, pp. 053710/1-8. ISSN 1089-7550.

- [53] ZOPPI, G., FORBES, I., MILES, R. W., DALE, P. J., SCRAGG, J. J., PETER, L. M.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors. *În: Prog. Photovoltaics*, 2009, vol. 17, pp. 315-319. ISSN 1099-159X.
- [54] VALLE RIOS, L. E., NELDER, K., GURIEVA, G., SCHORR, S. Existence of off-stoichiometric single phase kesterite. *În: J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 657, pp. 408-413. ISSN 0925-8388.
- [55] MAEDA, T., NAKAMURA, S., KOU, H., WADA, T., INOUE, K., OHYAMA, K., YAMAGUCHI, Y. Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic materials  $\text{Cu}_2\text{IIISnSe}_4$  (II: Zn, Cd, Hg). *În: Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 50(5), pp. 05FF01/1-6. ISSN 1347-4065.
- [56] WIBOWO, R. A., LEE, E. S., MUNIR, B., KIM, K. H. Pulsed laser deposition of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films. *În: Phys. Status Solidi A*, 2007, vol. 204, pp. 3373-3379. ISSN 1610-1642.
- [57] BABU, G. S., KUMAR, Y. B. K., BHASKAR, P. U., RAJA, V. S. Effect of post-deposition annealing on the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films for a solar cell absorber layer. *În: Semicond. Sci. Technol.*, 2008, vol. 23(8), pp. 085023/1-12. ISSN 1361-6641.
- [58] OLEKSEYUK, I. D., GULAY, L. D., DYDCHAK, I. V., PISKACH, L. V., PARASYUK, O. V., MARCHUK, O. V. Single crystal preparation and crystal structure of the  $\text{Cu}_2\text{Zn/Cd,Hg/SnSe}_4$  compounds. *În: J. Alloys Compd.*, 2002, vol. 340, pp. 141-145. ISSN 0925-8388.
- [59] GUREL, T., SEVIK, C., CAGIN, T. Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  in kesterite and stannite structures. *În: Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, pp. 205201/1-7. ISSN 1550-235X.
- [60] DUMCENCO, D., HUANG, Y.-S. The vibrational properties study of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy. *În: Opt. Mater.*, 2013, vol. 35, pp. 419-425. ISSN 0925-3467.
- [61] GUC, M., LEVCENKO, S., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANÉ, X., ARUSHANOV, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., Polarized Raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  single crystals. *În: J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 114, pp. 193514/1-9. ISSN 1089-7550.
- [62] GUC, M., LITVINCHUK, A. P., LEVCENKO, S., VALAKH, M. Ya., BODNAR, I. V., DZHAGAN, V. M., IZQUIERDO-ROCA, V., ARUSHANOV, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. Optical phonons in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  semiconductor: polarized Raman spectroscopy and first-principle calculations. *În: RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 13278-13285. ISSN 2046-2069.
- [63] PARASYUK, O. V., PISKACH, L. V., ROMANYUK, Y. E., OLEKSEYUK, I. D., ZAREMBA, V. I., PEKHNYO, V. I. Phase relations in the quasi-binary  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--ZnS}$  and quasi-

- ternary  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}$ – $\text{GeS}_2$  systems and crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ . *În: J. Alloys Compd.*, 2005, vol. 397, pp. 85-94. ISSN 0925-8388.
- [64] GUC, M., LITVINCHUK, A. P., LEVCENKO, S., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANÉ, X., VALAKH, M. Ya., ARUSHANOV, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. Optical phonons in the wurtzstannite  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  semiconductor: Polarized Raman spectroscopy and first-principle calculations. *În: Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, pp. 205205/1-7. ISSN 1550-235X.
- [65] VALAKH, M. Ya., LITVINCHUK, A. P., DZHAGAN, V. M., YUKHYMCHUK, V. O., YAREMKO, A. M., ROMANYUK, Yu. A., GUC, M., BODNAR, I. V., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., ZAHN, D. R. T. Fermi resonance in the phonon spectra of quaternary chalcogenides of the type  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ . *În: J. Phys.: Condens. Matter.*, 2016, vol. 28, pp. 065401/1-7. ISSN 1361-648X.
- [66] HIMMRICH, M., HAEUSELER, H. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds. *În: Spectrochim. Acta A*, 1991, vol. 47(7), pp. 933-942. ISSN 1386-1425.
- [67] GUC, M., IZQUIERDO-ROCA, V., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., GURIEVA, G., LEVCENKO, S., SCHORR, S., ARUSHANOV, E. Raman spectra of wurtzstannite quaternary compounds. *În: Phys. Status Solidi C*, 2013, vol. 10(7–8), pp. 1075–1078. ISSN 1610-1642.
- [68] LEVCENKO, S., GUC, M., MERSCHJANN, C., GURIEVA, G., SCHORR, S., LUX-STEINER, M., ARUSHANOV, E., Photoluminescence characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals. *În: Phys. Status Solidi C*, 2013, vol. 10(7-8), pp. 1079-1081. ISSN 1610-1642.
- [69] PARASYUK, O. V., GULAY, L. D., ROMANYUK, Y. E., PRISKACH, L. V. Phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ – $\text{ZnSe}$  system and crystal structure of the  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  compound. *În: J. Alloys Compd.*, 2001, vol. 329, pp. 202-207. ISSN 0925-8388.
- [70] MATSUSHITA, H., MAEDA, T., KATSUI, A., TAKIZAWA, T. Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds  $\text{Cu-III-IV-VI}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (II=Zn, Cd; III=Ga, In; IV=Ge, Sn; VI=Se). *În: J. Cryst. Growth*, 2000, vol. 208(1-4), pp. 416-422. ISSN 0022-0248.
- [71] NAKAMURA, S., MAEDA, T., WADA, T. Phase Stability and Electronic Structure of In-Free Photovoltaic Materials:  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ , and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *În: Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 49, pp. 121203/1-6. ISSN 1347-4065.
- [72] CHEN, D., RAVINDRA, N. M., Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeX}_4$  (X=S, Se and Te) quaternary semiconductors. *În: J. Alloy Compd.* 2013, vol. 579 (2013), pp. 468–472. ISSN 0925-8388.
- [73] KHARE, A., HIMMETOGLU, B., JOHNSON, M., NORRIS, D. J., COCOCCIONI, M., AYDIL, E. S. Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin

chalcogenides and comparison to experiments. *În: J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 111, pp. 083707/1-9. ISSN 1089-7550.

[74] LIU, H.-R., CHEN, S., ZHAI, Y.-T., XIANG, H. J., GONG, X. G., WEI, S.-H. First-principles study on the effective masses of zinc-blend-derived  $\text{Cu}_2\text{Zn} - \text{IV} - \text{VI}_4$  (IV = Sn, Ge, Si and VI = S, Se). *În: J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, pp. 093717/1-14. ISSN 1089-7550.

[75] 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.

[76] FORD, G. M., GUO, Q., AGRAWAL, R., WILLHOUSE, H. W. Earth abundant element  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% efficient device fabrication. *În: Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, pp. 2626-2629. ISSN 1520-5002.

[77] GURIEVA, G., DIMITRIEVSKA, M., ZANDER, S., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., IZQUIERDO-ROCA, V., SCHORR, S. Structural characterisation of  $\text{Cu}_{2.04}\text{Zn}_{0.91}\text{Sn}_{1.05}\text{S}_{2.08}\text{Se}_{1.92}$ . *În: Phys. Status Solidi C*, 2015, vol. 12(6), pp. 588–591. ISSN 1610-1642.

[78] KHARE, A., HIMMETOGLU, B., COCCIONI, M., AYDIL, E. S. First principles calculation of the electronic properties and lattice dynamics of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ . *În: J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 111, pp. 123704/1-8. ISSN 1089-7550.

[79] DIMITRIEVSKA, M., XIE, H., FAIRBROTHER, A., FONTANÉ, X., GURIEVA, G., SAUCEDO, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., SCHORR, S., IZQUIERDO-ROCA, V. Multiwavelength excitation Raman scattering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) polycrystalline thin films: Vibrational properties of sulfoselenide solid solutions. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, pp. 031913/1-5. ISSN 1077-3118.

[80] CABALLERO, R., VICTOROV, I., SERNA, R., CANO-TORRES, J. M., MAFFIOTE, C., GARCIA-LLAMAS, E., MERINO, J. M., VALAKH, M., BODNAR, I., LEÓN, M. Band-gap engineering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals and influence of the surface properties. *În: Acta Mater.*, 2014, vol. 79, pp. 181–187. ISSN 1359-6454.

[81] GARCIA-LLAMAS, E., GUC, M., BODNAR, I. V., FONTANÉ, X., CABALLERO, R., MERINO, J. M., LEÓN, M., IZQUIERDO-ROCA, V. Multiwavelength excitation Raman scattering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{S,Se})_4$  single crystals for earth abundant photovoltaic applications. *În: J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 692, pp. 249-256. ISSN 0925-8388.

[82] MORIHAMA, M., GAO, F., MAEDA, T., WADA, T. Crystallographic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$  solid solution. *În: Jpn. J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 53, pp. 04ER09. ISSN 1347-4065.

- [83] SHU, Q., YANG, J.-H., CHEN, S., HUANG, B., XIANG, H., GONG, X.-G., WEI, S.-H.  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{Se}_4$  alloys as photovoltaic materials: Structural and electronic properties. *In: Phys. Rev. B*, 2013, vol. 87, pp. 115208/1-6. ISSN 1550-235X.
- [84] ZONG, K., LU, S.-H., WANG, H., SUN, Y.X., ZHENG, H.J., LIU, J.B., YAN, H. The synthesis of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{Se}_4$  nanocrystals with tunable band gaps. *In: CrystEngComm*, 2013, vol. 15(35), pp. 6942-6947. ISSN 1466-8033.
- [85] He, J., SUN, L., CHEN, S., CHEN, Y., YANG, P., CHU, J. Composition dependence of structure and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solid solutions: An experimental study. *In: J. Alloys Compd.*, 2012, vol. 511, pp. 129-132. ISSN 0925-8388.
- [86] ZHAO, Z.-Y., LIU, Q.-L., ZHAO, X. DFT calculations study of structural, electronic, and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  alloys. *In: J. Alloys Compd*, 2015, vol. 618, pp. 248–253. ISSN 0925-8388.
- [87] LAFOND, A., CHOUBRAC, L., GUILLOT-DEUDON, C., DENIARD, P., JOBIC, S., Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials. *In: Z. Anorg. Allg. Chem*, 2012, vol. 638(15), pp. 2571–2577. ISSN 1521-3749.
- [88] CHOUBRAC, L., LAFOND, A., GUILLOT-DEUDON, C., MOËLO, Y., JOBIC, S. *In: Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51, pp. 3346–3348. ISSN 1520-510X.
- [89] CHEN, S., WANG, L.-W., WALSH, A., GONG, X. G., WEI, S.-H. Abundance of  $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$  and  $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$  defect clusters in kesterite solar cells. *In: Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 101, pp. 223901/1-4. ISSN 1077-3118.
- [90] CHEN, S., YANG, J.-H., GONG, X. G., WALSH, A., WEI, S.-H. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *In: Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, pp. 245204/1-10. ISSN 1550-235X.
- [91] SARKER, P., AL-JASSIM, M. M., HUDA, M. N. Theoretical limits on the stability of single-phase kesterite- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *In: J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, pp. 035702/1-40. ISSN 1089-7550.
- [92] HEINRICH, C. P., DAY, T. W., ZEIER, W. G., SNYDER, G. J., TREMEL, W. Effect of isovalent substitution on the thermoelectric properties of the  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_{4-x}\text{S}_x$  series of solid solutions. *In: J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, pp. 442–448. ISSN 1520-5126.
- [93] GUEN, L., GLAUNSINGER, W. S. Electrical, magnetic and EPR studies of the quaternary chalcogenides  $\text{Cu}_2\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_4$  prepared by iodine transport. *In: J. Solid State Chem.*, 1980, vol. 35, pp. 10-21. ISSN 0022-4596.
- [94] SCHLEICH, D. M., WOLD, A. Optical and electrical properties of quaternary chalcogenides. *In: Mat. Res. Bul.*, 1977, vol. 12, pp. 111-114. ISSN 0025-5408.

- [95] YAO, G.-Q., SHEN, H.-S., HONIG, E. D., KERSHAW, R., DWIGHT, K., WOLD, A. Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides  $\text{Cu}_2\text{B(II)C(IV)X}_4$  (B(II) = Zn, Cd; C(IV) = Si, Ge; X = S, Se). *Solid State Ionics*, 1987, vol. 24, pp. 249-252. ISSN 0167-2738.
- [96] MATSUSHITA, H., OCHIAI, T., KATSUI, A., Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  thin films by selenization method using the Cu–Zn–Ge evaporated layer precursors. *În: J. Cryst. Growth*, 2005, vol. 275(1-2), pp. e995–e999. ISSN 0022-0248.
- [97] LEITAO, J. P., SANTOS, N. M., FERNANDES, P. A., SALOME, P. M. P., DA CUNHA, A. F., GONZALEZ, J. C., RIBEIRO, G. M., MATINAGA, F. M. Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin films. *În: Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, pp. 024120/1-8. ISSN 1550-235X.
- [98] ANSARI, M. Z., KHARE, N. Thermally activated band conduction and variable range hopping conduction in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *În: J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, pp. 025706/1-7. ISSN 1089-7550.
- [99] MAJEED KHAN, M. A., KUMAR, S., ALHOSHAN, M., AL DWAYYAN, A. S. Spray pyrolysed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorbing layer: A potential candidate for photovoltaic applications. *În: Opt. Laser Technol.*, 2013, vol. 49, pp. 196-201. ISSN 0030-3992.
- [100] GONZALEZ, J. C., RIBEIRO, G. M., VIANA, E. R., FERNANDES, P. A., SALOME, P. M. P., GUTIERREZ, K., ABELENDA, A., MATINAGA, F. M., LEITAO, J. P., DA CUNHA, A. F. Hopping conduction and persistent photoconductivity in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *În: J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, pp. 155107/1-7. ISSN 1361-6463.
- [101] GUC, M., ESPÍNDOLA RODRÍGUEZ, M., BRUC, L. I., LISUNOV, K. G., DERMENJI, L., CURMEI, N., SHERBAN, D. A., SIMASHKEVICH, A. V., SAUCEDO, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., ARUSHANOV, E. K., Transport properties of kesterite thin films of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  obtained by spray pyrolysis. *În: 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC)*, 30 September – 4 October 2013, Paris, France. *Proceedings of 28<sup>th</sup> EU PVSEC*, 2013, p. 2449-2452. ISBN 3-936338-33-7.
- [102] GUC, M., CABALLERO, R., LISUNOV, K. G., LÓPEZ, N., ARUSHANOV, E., MERINO, J. M., LEÓN, M. Disorder and variable-range hopping conductivity in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by flash evaporation and post-thermal treatment. *În: J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 596, pp. 140-144. ISSN 0925-8388.
- [103] GONZÁLEZ, J. C., FERNANDES, P. A., RIBEIRO, G. M., ABELENDA, A., VIANA, E. R., SALOMÉ, P. M. P., DA CUNHA, A. F. Influence of the sulphurization time on the morphological, chemical, structural and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  polycrystalline thin films. *În: Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 2014, vol. 123, pp. 58-64. ISSN 0927-0248.

- [104] DERMENJI, L., GUC, M., BRUC, L. I., DITTRICH, Th., RUSU, M., LISUNOV, K. G., CURMEI, N., SHERBAN, D. A., SIMASHKEVICH, A. V., LUX-STEINER, M. Ch., ARUSHANOV, E. Influence of the annealing process on transport and photoelectrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  kesterite thin films obtained by spray pyrolysis. În: 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC), 22 – 26 September 2014, Amsterdam, The Netherlands. *Proceedings of 29<sup>th</sup> EU PVSEC*, 2014, pp. 1801-1804. ISBN 3-936338-34-5.
- [105] NAGAOKA, A., MIYAKE, H., TANIYAMA, T., KAKIMOTO, K., YOSHINO, K. Correlation between intrinsic defects and electrical properties in the high-quality  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystal. În: *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 103, pp. 112107/1-4. ISSN 1077-3118.
- [106] NAGAOKA, A., MIYAKE, H., TANIYAMA, T., KAKIMOTO, K., NOSE, Y., SCARPULLA, M. A., YOSHINO, K. Effects of sodium on electrical properties in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystal. În: *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, pp. 152101/1-4. ISSN 1077-3118.
- [107] HAZAMA, H., TAJIMA, S., MASUOKA, Y., ASAH, R. Transport properties of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  bulk systems: Effects of nonstoichiometry and defect formation. În: *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 657, pp. 179-183. ISSN 0925-8388.
- [108] GHEDIYA, P. R., CHAUDHURI, T. K. Temperature dependence electrical conduction of solution-processed CZTS films in dark and under light. În: *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. 149, pp. 012162/1-7. ISSN 1757-899X.
- [109] 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.
- [110] MOTT, N. F. *Metal–Insulator Transitions*. London, Taylor and Francis, 1990, 286 p. ISBN 0-85066-783-6.
- [111] SHKLOVSKII, B. I., EFROS, A. L., *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin, Springer-Verlag, 1984, 388 p. ISBN 978-3-662-02403-4.
- [112] DEMIRCIOĞLU, Ö., LÓPEZ SALAS, J. F., REY, G., WEISS, T., MOUSEL, M., REDINGER, A., SIEBENTRITT, S., PARISI, J., GÜTAY, L. Optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films and identification of secondary phases by spectroscopic ellipsometry. În: *Opt. express*, 2017, vol. 25(5), pp. 5327-5340. ISSN 1094-4087.
- [113] CHOI, S. G., ZHAO, H. Y., PERSSON, C., PERKINS, C. L., DONOHUE, A. L., TO, B., NORMAN, A. G., LI, J., REPINS, I. L. Dielectric function spectra and critical-point energies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from 0.5 to 9.0 eV. În: *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 111, pp. 033506/1-6. ISSN 1089-7550.
- [114] ZHAO, H., PERSSON, C. Optical properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ . În: *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 7508–7512. ISSN 0040-6090.

- [115] GROSSBERG, M., KRUSTOK, J., RAUDOJA, J., RAADIK, T. The role of structural properties on deep defect states in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  studied by photoluminescence spectroscopy. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 101, pp. 102102/1-4. ISSN 1077-3118.
- [116] TANAKA, K., MIYAMOTO, Y., UCHIKI, H., NAKAZAWA, K., ARAKI, H. Donor–acceptor pair recombination luminescence from  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  bulk single crystals. *În: Phys. Status Solidi A*, 2006, vol. 203, pp. 2891–2896. ISSN 1862-6319.
- [117] LEVCENKO, S., TEZLEVAN, V. E., ARUSHANOV, E., SCHORR, S., UNOLD, T., Free-to-bound recombination in near stoichiometric  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals. *În: Phys. Rev B*, 2012, vol. 86, pp. 045206/1-6. ISSN 1550-235X.
- [118] GUNAVAN, O., GOKMEN, T., WARREN, C. W., KOHEN, J. D., TODOROV, T. K., BARKHOUSE, D. A. R., BAG, S., TANG, J., SHIN, B., MITZI, D. B. Electronic properties of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  absorber layer in solar cells as revealed by admittance spectroscopy and related methods. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 100, pp. 253905/1-4. ISSN 1077-3118.
- [119] HÖNES, K., ZSCHERPEL, E., SCRAGG, J., SIEBENTRITT, S. Shallow defects in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *În: Physica B: Condensed Matter.*, 2009, vol. 404(23-24), pp. 4949–4952. ISSN 0921-4526.
- [120] MIYAMOTO, Y., TANAKA, K., OONUKE, M., MORITAKE, N., UCHIKI, H. Optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by sol–gel and sulfurization method. *În: Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 47(1S), pp. 596-597. ISSN 1347-4065.
- [121] GROSSBERG, M., RAADIK, T., RAUDOJA, J., KRUSTOK, J. Photoluminescence study of defect clusters in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  polycrystals. *În: Curr. Appl. Phys.*, 2014, vol. 14(3), pp. 447-450. ISSN 1567-1739.
- [122] GROSSBERG, M., KRUSTOK, J., TIMMO, K., ALTOSAAR, M. Radiative recombination in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  monograins studied by photoluminescence spectroscopy. *În: Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 2489-2492. ISSN 0040-6090.
- [123] LEVCENCO, S., DUMCENCO, D., HUANG, Y. S., TIONG, K. K., DU, C. H. Anisotropy of the spectroscopy properties of the wurtz-stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals. *În: Opt. Mater.*, 2011, vol. 34, pp. 183-188. ISSN 0925-3467.
- [124] LEVCENCO, S., DUMCENCO, D., WANG Y. P., HUANG, Y. S., HO, C. H., ARUSHANOV, E., TEZLEVAN, V., TIONG, K. K. Influence of anionic substitution on the electrolyte electroreflectance study of band edge transitions in single crystal  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  solid solutions. *În: Opt. Mater.*, 2012, vol. 34, pp. 1362–1365. ISSN 0925-3467.
- [125] 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.

- [126] GROSSBERG, M., TIMMO, K., RAADIK, T., KÄRBER, E., MIKLI, V., KRUSTOK, J. Study of structural and optoelectronic properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$  ( $x = 0$  to 1) alloy compounds. *Thin Solid Films*, 2014, vol. 582, pp. 176–179. ISSN 0040-6090.
- [127] VALAKH, M. Ya., LITVINCHUK, A. P., DZHAGAN, V. M., YUKHYMCHUK, V. O., HAVRYLIUK, Ye. O., GUC, M., BODNAR, I. V., IZQUIERDO-ROCA, V., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., ZAHN, D. R. T. Optical properties of quaternary kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  crystalline alloys: Raman scattering, photoluminescence and first-principle calculations. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 67756-67763. ISSN 2046-2069.
- [128] GUO, Q., FORD, G. M., HILLHOUSE, H. W., AGRAWAL, R. A generalized and robust method for efficient thin film photovoltaic devices from multinary sulfide nanocrystal inks. *37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 19 – 24 June, 2011, Washington, USA. Conference proceedings, 2011, pp. 003522-003526. ISBN 978-1-4244-9966-3.
- [129] GUC M., LÄHDERANTA E., SHAKHOV, M. A., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, ARUSHANOV, E., LISUNOV, K. G. Magnetotransport of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals in two regimes of variable-range hopping conduction. *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*, 2017, vol. 53(2), pp. 186–195. ISSN 1934-8002.
- [130] LÄHDERANTA, E., LISUNOV, K., SHAKHOV, M. A., GUC, M., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LEVCENKO, S., ZAKHARCHUK, I., ARUSHANOV, E., High-field hopping magnetotransport in kesterites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018, vol. 459, pp. 246 – 251. ISSN 0304-8853.
- [131] GUC, M., LISUNOV, K.G., **HAJDEU, E.**, LEVCENKO, S., URSAKI, V., ARUSHANOV, E. Variable-range hopping conductivity in  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  single crystals. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, 2014, vol. 127, pp. 87—91. ISSN 0927-0248.
- [132] **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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  powder samples. *J. Alloy Compd.*, 2017, vol. 703, pp. 315—320. ISSN 0925-8388.
- [133] SLADEK, R.J., Magnetically induced impurity banding in n-InSb. *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, vol. 5(3), pp. 157-170. ISSN 0022-3697.
- [134] SHKLOVSKII, B.I. Positive magnetoresistance in the variable range hopping conduction regim. *Физ. Тез. Полупров.*, 1983, vol. 17, pp. 2055. ISSN 0015-3222.
- [135] SHKLOVSKII, B. I., SPIVAK, B. Z. *Scattering and interference effects in variable range hopping conduction in hopping transport in solids*. North-Holland, Amsterdam, Pollak M. & Shklovskii B., 1991, p. 271-349. ISBN 9780444600813.

- [136] LISUNOV, K. G., GUC, M., LEVCENKO, S., DUMCENCO, D., HUANG, Y. S., GURIEVA, G., SCHOR, S., ARUSHANOV, E. Energy spectrum of near-edge holes and conduction mechanisms in  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  single crystals. *În: J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 580, pp. 841 – 846. ISSN 0925-8388.
- [137] CASTNER, T. G. *Hopping conduction in the critical regime approaching the metal-insulator transition in hopping transport in solids*. North-Holland, Amsterdam, Pollak M. & Shklovskii B., 1991, pp. 1-49. ISBN 9780444600813.
- [138] NGUEN, V. L., SPIVAK, B. Z., SHKLOVSKII, B. I. Tunnel hopping in disordered systems. *În: Sov. Phys. JETP*, 1985, vol. 62, pp. 1021-1029. ISSN 0044-4510.
- [139] 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  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  from investigations of the high-field magnetotransport. *În: Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, pp. 10685/1-13. ISSN 2045-2322.
- [140] **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.
- [141] LISUNOV, K. G. GUC, M., LEVCENKO, S., HUANG, Y.S., GURIEVA, G., SCHORR, S., ARUSHANOV, E. Energy spectrum of near-edge holes and conduction mechanisms in  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  single crystals. *În: J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 580, pp. 481–486. ISSN 0925-8388.
- [142] SIVAN, U., ENTIN-WOHLMAN, O., IMRY, Y. Orbital magnetoconductance in the variable-range-hopping regime. *În: Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 60, pp. 1566-1569. ISSN 1079-7114.
- [143] GU, H., GUO, J., SADU, R., HUANG, Y., HALDOLAARACHCHIGE, N., CHEN, D., YOUNG, D. P., WEI, S., GUO, Z. Separating positive and negative magnetoresistance for polyaniline-silicon nanocomposites in variable range hopping regime. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, pp. 212403/1-4. ISSN 1077-3118.
- [144] WANG, Y., SANTIAGO-AVILÉS, J. J. Large negative magnetoresistance and strong localization in highly disordered electrospun pregraphitic carbon nanofiber. *În: Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, pp. 123119/1-3. ISSN 1077-3118.
- [145] SPIVAK, B. Z. Anomalous spin magnetoresistance in the region of variable-range hopping conductivity. *În: Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1984, vol. 87, pp. 1371-1380. ISSN 1090-6509.

- [146] RAIKH, M. E., WESSELS, G. F. Single-scattering-path approach to the negative magnetoresistance in the variable-range-hopping regime for two-dimensional electron systems. *În: Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, pp. 15609. ISSN 1550-235X.
- [147] LISUNOV, K. G., RAQUET, B., RAKOTO, H., BROTO, J. M., ARUSHANOV, E., XU, X. Z., EL ALAMI, H., DEVILLE CAVELLIN, C. Variable-range hopping conductivity in thin film of the ladder compound  $[\text{Ca}_{1+\delta}\text{Cu}_2\text{O}_3]_4$ . *În: J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 94(9), pp. 5912-5917. ISSN 1089-7550.
- [148] MEDINA, E., KARDAR, M. Quantum interference effects for strongly localized electrons. *În: Phys. Rev. B*, 1992, vol. 46, pp. 9984. ISSN 1550-235X.
- [149] FUKUYAMA, H., YOSHIDA, K. Negative magnetoresistance in the Anderson localized states. *În: J. Phys. Soc. Japan*, 1979, vol. 46, pp. 102–105. ISSN 1347-4073.
- [150] RAIKH, M. E. Incoherent mechanism of negative magnetoresistance in the variable-range-hopping regime. *În: Solid State Commun.*, 1990, vol. 75, pp. 935–938. ISSN 0038-1098.
- [151] KHOSLA, R. P., FISCHER, J. R. Magnetoresistance in degenerate CdS: Localized magnetic moments. *În: Phys. Rev. B*, 1970, vol. 2, pp. 4084-4097. ISSN 1550-235X.
- [152] SHAPIRA, Y., McNIFF, E. J. Jr., OLIVIERA, N. F. Jr., HONIG, E. D., DWIGHT, K., WOLD, A. Magnetic properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$ : Antiferromagnetic interactions in the wurtz-stannite structure. *În: Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, pp. 411–418. ISSN 1550-235X.
- [153] ESSALEH, L., WASIM, S. M., GALIBERT, J. Hall coefficient and Hall mobility in the variable range hopping conduction regime in n-type  $\text{CuInSe}_2$ . *În: Mater. Lett.*, 2006, vol. 60, pp. 1947-1949. ISSN 0167-577X.
- [154] BÖTTGER, H., BRYSKIN, V. V. A theory of the Hall effect in the hopping region in disordered systems. I. Rate equation in presence of electrical and magnetic fields. *În: Phys. Stat. Sol. B*, 1977, vol. 80, pp. 569-578. ISSN 1521-3951.
- [155] FRIEDMAN, L., POLLAK, M. The Hall effect in the variable-range-hopping regime. *În: Philos. Mag. B*, 1981, vol. 44, pp. 487-507. ISSN 1463-6417.
- [156] 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.
- [157] IOFFE, L. B., SPIVAK, B. Z. Giant magnetoresistance in the variable-range hopping regime. *În: Sov. Phys. JETP*, 2013, vol. 117(3), pp. 551–569. ISSN 0044-4510.
- [158] ADAM, O., ALEINER, I. L., SPIVAL, B. Spin-memory effect and negative magnetoresistance in hopping conductivity. *În: Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, pp. 100201(R). ISSN 1550-235X.

- [159] 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  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x})\text{Se}_4$  crystals. *În: J. Phys.: Condens. Matter.*, 2016, vol. 28 (45), pp. 455801/1-8. ISSN 1361-648X.
- [160] **HAJDEU-CHICAROSH E.** Variable-range hopping conduction in the kesterite and wurtzstannite  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals. *În: Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*, 2018, vol. 54(3), pp. 279–285. ISSN 1934-8002.
- [161] XIANCONG, H., JINHONG, P., YUMING, D., XIAOQUAN, L. Elastic and thermophysical properties of stannite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from first-principles calculations. *În: Acta Metall. Sin.*, 2013, vol. 26(3), pp. 285-292. ISSN 2194-1289.
- [162] 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.
- [163] 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.
- [164] ALBORNOZ, J. G., SERNA, R., LEÓN, M., Optical properties and electronic structure of polycrystalline  $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InSe}_2$  alloys. *În: J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97 pp. 103515/1–7. ISSN 1089-7550.
- [165] LAUTENSCHLAGER, P., GARRIGA, M., LOGOTHETIDIS, S., CARDONA, M. Interband critical points of GaAs and their temperature dependence. *În: Phys. Rev. B.*, 1987, vol. 35, pp. 9174–9189. ISSN 1550-235X.
- [166] FAIRBROTHER, A., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANÉ, X., IBÁÑEZ, M., CABOT, A., SAUCEDO, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ZnS grain size effects on near-resonant Raman scattering: optical non-destructive grain size estimation. *În: Cryst. Eng. Comm.*, 2014, vol. 16 (20), pp. 4120-4125. ISSN 1466-8033.
- [167] CHANDRASEKHAR, H. R., HUMPHREYS, R. G., ZWICK, U., CARDONA, M. Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe. *În: Phys. Rev. B*, 1977, vol. 15, pp. 2177-2183. ISSN 1550-235X.
- [168] OLIVA, F., ARQUES, L., ACEBO, L., GUC, M., SANCHEZ, Y., ALCOBE, X., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., SAUCEDO, E., IZQUIERDO-ROCA, V. Characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  polymorphism and its impact on optoelectronic properties. *În: J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 23863-23871. ISSN 2050-7488.

- [169] ISHII, M., SHIBATA, K., NOZAKI, H. Anion distributions and phase transitions in  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0-1$ ) studied by raman spectroscopy. *In: J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 105(2), pp. 504-511. ISSN 0022-4596.
- [170] AZZAM, R. M. A., BASHARA, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*, Amsterdam, New York : North-Holland, 1<sup>st</sup> ed., 1977, 539 p. ISBN 978-0444870162.
- [171] РЖАНОВ, А. В., *Алгоритмы и программы для численного решения некоторых задач эллипсометрии*. Новосибирск: Наука, 1980, 192 с.
- [172] РЖАНОВ А. В., СВИТАШЕВ, К. К., СЕМЕНЕНКО, А. И., СЕМЕНЕНКО, А. И., СОКОЛОВ, В. К. *Основы эллипсометрии*. Ин-т физики полупроводников СО АН СССР, Новосибирск, Наука, 1979, 422 с. В34-О.753 НО.
- [173] МОСС, Т. *Оптические свойства полупроводников*. Москва, М. Изд. Иностран. лит., 1961, 304 с.
- [174] 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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  bulk poly-crystals. *In: Appl. Phys. Lett.*, 2018, vol. 112, pp. 161901/1-5. ISSN 1077-3118.
- [175] ASPNES, D. E., STUDNA, A. A. Precision bounds to ellipsometer systems. *In: Appl. Opt.*, 1975, vol. 14(5), pp. 1131-1136. ISSN 2155-3165.
- [176] HAN, S. H., PERSSON, C., HASOON, F. S., AL-THANI, H. A, HERMANN, A. M., LEVI, D. H., Optical properties and electronic structures of  $(4\text{CuInSe}_2)_y(\text{CuIn}_5\text{Se}_8)_{1-y}$ . *In: Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, pp. 085212-085222. ISSN 1550-235X.
- [177] ASPNES, D. E., THEETEN, J. B., HOTTIER, F. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. *In: Phys. Rev. B*, 1979, vol. 20, pp. 3292-3302. ISSN 1550-235X.
- [178] ERMAN, M., THEETEN, J. B., CHAMBON, P., KELSO, S. M., ASPNES, D. E. Optical properties and damage analysis of GaAs single crystals partly amorphized by ion implantation. *In: J. Appl. Phys.*, 1984, vol. 56, pp. 2664-2671. ISSN 1089-7550.
- [179] KAWASHIMA, T., ADACHI, S., MIYAKE, H., SUGIYAMA, K. Optical constants of  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$ . *In: J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 84, pp. 5202-5209. ISSN 1089-7550.
- [180] ADACHI, S., KIMURA, T., SUZUKI, N. Optical properties of CdTe: Experiment and modeling. *In: J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 74, pp. 3435-3441. ISSN 1089-7550.

- [181] KIM, C. C., GARLAND, J. W., ABAD, H., RACCAH, P. M. Modeling the optical dielectric function of semiconductors: extension of the critical-point parabolic-band approximation. În: *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 45, pp. 11749-11767. ISSN 1550-235X.
- [182] CORANA, A., MARCHESI, M., MARTINI, C., RIDELLA, S. Minimizing multimodal functions of continuous variables with the “simulated annealing” algorithm. În: *ACM Trans. Math. Softw.*, 1987, vol. 13, pp. 262-280. ISSN 1557-7295.
- [183] DJURIŠIĆ, A. B., LI, E. H. Modeling the optical constants of hexagonal GaN, InN, and AlN. În: *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 85, pp. 2848-2853. ISSN 1089-7550.
- [184] YAKUSHEV, M. V., SULIMOV, M. A., MARWUEZ-PRIETO, J., FORBES, I., KRUSTOK, J., EDWARDS, P. R., ZHIVULKO, V. D., BORODAVCHENKO, O. M., MUDRYI, A. V., MARTIN, R. W. Influence of the copper content on the optical properties of CZTSe thin films. În: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017, vol. 168, pp. 69-77. ISSN 0927-0248.
- [185] SCRAGG, J. J., LARSEN, J. K., KUMAR, M., PERSSON, C., SANDLER, J., SIEBENTRITT, S., PLATZER-BJÖRKMANN, C. Cu–Zn disorder and band gap fluctuations in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ : Theoretical and experimental investigations. În: *Phys. Status Solidi B*, 2016, vol. 253(2), pp. 247-254. ISSN 1521-3951.
- [186] KAWASHIMA, T., YOSHIKAWA, H., ADACHI, S., FUKU, S., OHTSUKA, K. Optical properties of hexagonal GaN. În: *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, pp. 3528-3535. ISSN 1089-7550.
- [187] 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.
- [188] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, Hopping conductivity in  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  solid solutions. În: Conferința științifică internațională ”Perspectivele și problemele integrării în spațiul European al cercetării și educației”, Universitatea de Stat ”Bogdan Petriceicu Hasdeu”, 7 Iunie 2016, Cahul, Moldova. Book of abstracts 2016, pp. 409-412. ISBN 978-9975-88-007-7.
- [189] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., SCHORR, S., GURIEVA, G., BODNAR, I. V., SCHORR, S., GUC, M., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K., Hopping conductivity of  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  crystals in magnetic field. În: 20<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC), 05-09 September 2016, Halle, Germany. ICTMC 2016, p. REF121.
- [190] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., LISUNOV, K.G., SHAKHOV, M.A., Hopping conductivity of  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  solid solutions in magnetic field. În: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 12-16 September 2016, Chisinau, Moldova. MSCMP Book of abstracts 2016, p. 101. ISBN 978-9975-9787-1-2.

- [191] LÄHDERANTA, E., LISUNOV, K., SHAKHOV, M., GUK, 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 July 2017, Moscow, Russia. MISM Book of abstracts 2017, p. 86.
- [192] 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: 9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 25-28 September 2018, Chisinau, Moldova. MSCMP Book of abstracts 2018, p. 36.
- [193] **HAJDEU, E.** Electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals. În: 7<sup>th</sup> International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 16-19 September 2014, Chisinau, Moldova. MSCMP Book of abstracts 2014, p. 107.
- [194] **HAJDEU, E.**, Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}(\text{Se})_4$ . În: Conferința științifică internațională ”Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători”. 10 Martie 2015, Chișinău, Moldova. Rezumate, UnASM, 2015, p. 36.
- [195] **HAJDEU-CHICAROSH, E.** Mecanismul de conductibilitate prin salt în probele-pulbere de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . În: Conferința științifică internațională, ed. V, ”Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători”, UnASM, 25 Mai 2016, Chisinau, Moldova. Rezumate, UnASM, 2016, pp. 38-41.
- [196] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., NELDER, K., GURIEVA, G., SCHORR, S., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K. Variable-range hopping conduction of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  powder samples. În: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 12-16 September 2016, Chisinau, Moldova. MSCMP Book of abstracts 2016, p. 270. ISBN 978-9975-9787-1-2.
- [197] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., NELDER, K., GURIEVA, G., SCHORR, S., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K., Transport properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  powder samples. În: 20<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC), 05-09 September 2016, Halle, Germany. ICTMC 2016, p. REF106.
- [198] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, Mecanismul conductibilității prin salt de tip Mott în monocristalele de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  cu structura de tip tetragonală și ortorombică. În: Conferința internațională ”Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători” ediția VI, UnASM, 15 Iunie 2017, Chisinau, Moldova. Rezumate, UnASM, 2017, Vol. I, pp. 62-68.

[199] **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., GUC, M., LISUNOV, K., SHAKHOV, M., ZAKHARCHUK, I., LEVCENKO, S., ARUSHANOV, E. High-field magnetotransport in  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals. In: The 1<sup>st</sup> International Conference on Solar Energy Materials, AEM 11-13 September 2017, Guildford, England. AEM Book of abstracts, p. 121 SEM.

**Lista lucrărilor științifice publicate la tema tezei**  
ale d-nei. Elena HAJDEU-CHICAROS,

**1. Articole în reviste științifice**

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

1. 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. (IF:4.609).
2. 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. (IF:3.046).
3. **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. (IF: 4.374).
4. 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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  bulk poly-crystals. În: *Appl. Phys. Lett.*, 2018, vol. 112, pp. 161901/1-5. ISSN 1077-3118. (IF: 3.411).
5. 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  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  from investigations of the high-field magnetotransport. În: *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, pp. 10685/1-13. ISSN 2045-2322. (IF: 4.609).
6. **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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  powder samples. În: *J. Alloy Compd.*, 2017, vol. 703, pp. 315—320. ISSN 0925-8388. (IF: 3,014).
7. 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  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x})\text{Se}_4$  crystals. În: *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2016, vol. 28 (45), pp. 455801/1-8. ISSN 1361-648X. (IF: 2,209).

8. GUC, M., LISUNOV, K.G., **HAJDEU, E.**, LEVCENKO, S., URSAKI, V., ARUSHANOV, E. Variable-range hopping conductivity in  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  single crystals. În: *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, 2014, vol. 127, pp. 87—91. ISSN 0927-0248. (IF: 5,03).

*b. În reviste din străinătate recunoscute*

1. **HAJDEU-CHICAROSH E.** Variable-range hopping conduction in the kesterite and wurtzstannite  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals. În: *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*, 2018, vol. 54(3), pp. 279–285. ISSN 1934-8002.

2. GUC M., LÄHDERANTA E., SHAKHOV, M. A., **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, ARUSHANOV, E., LISUNOV, K. G. Magnetotransport of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  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

*a. În lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)*

1. **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., GUC, M., LISUNOV, K., SHAKHOV, M., ZAKHARCHUK, I., LEVCENKO, S., ARUSHANOV, E. *High-field magnetotransport in  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals*. În: The 1<sup>st</sup> International Conference on Solar Energy Materials, AEM 11-13 Sept 2017, Guildford, England. AEM Abstract Book, p. 121 SEM.

2. 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.

3. **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., SCHORR, S., GURIEVA, G., BODNAR, I. V., SCHORR, S., GUC, M., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K., *Hopping conductivity of  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  crystals in magnetic field*. În: 20<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC), 05-09 Sept. 2016, Halle, Germany. p. REF121.

4. **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., NELDER, K., GURIEVA, G., SCHORR, S., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K., *Transport properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  powder samples*. În: 20<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC), 05-09 Sept. 2016, Halle, Germany. p. REF106.

*b. În lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)*

1. 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: 9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 25-28 Sept. 2018, Chisinau, Moldova, Abstracts Book, p. 36.

2. **HAJDEU-CHICAROS, E.**, *Mecanismul conductibilității prin salt de tip Mott în monocristalele de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  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.

3. **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, LÄHDERANTA, E., LISUNOV, K.G., SHAKHOV, M.A., *Hopping conductivity of  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  solid solutions in magnetic field*. În: 8<sup>th</sup> 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.

4. **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, GUC, M., NELDER, K., GURIEVA, G., SCHORR, S., ARUSHANOV, E., LISUNOV, K., *Variable-range hopping conduction of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  powder samples*. În: 8<sup>th</sup> 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.

5. **HAJDEU-CHICAROSH, E.**, *Hopping conductivity in  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  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.

6. **HAJDEU-CHICAROS, E.**, *Mecanismul de conductibilitate prin salt în probele-pulbere de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* . 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.

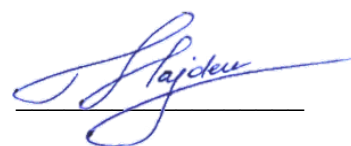
7. **HAJDEU, E.**, *Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}(\text{Se})_4$* . În: Conferința științifică internațională "Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători". 10 mart. 2015, Chișinău, Moldova. Abstracts book, UnASM, p. 36.

8. **HAJDEU, E.** *Electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals*. În: 7<sup>th</sup> International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 16-19 Sept. 2014, Chisinau, Moldova. Abstracts Book, p. 107.

## Declarație

Subsemnata, Hajdeu-Chicaros Elena, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

26 martie 2019

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Hajdeu', is written over a horizontal line.

## Curriculum Vitae

**INFORMAȚII PERSONALE** Nume, prenume: **Hajdeu-Chicaros Elena**



Data, luna, anul nașterii: 11 dec. 1989

📍 str. Academiei 5, bir. 110, Chișinău MD 2028, Rep. Moldova

☎ +373 (22) 73 81 70

📞 +373 (68) 51 12 56

✉ [elenahajdeu@yahoo.com](mailto:elenahajdeu@yahoo.com)

🇲🇩 Cetățenie: Republica Moldova

### EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

- 2014 - prezent** Cercetător științific în Laboratorul Materiale pentru Fotovoltaică și Fonică al Institutului de Fizică Aplicată (IFA)
- 2014 - 2015** Lector de biofizică la Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie "Nicolae Testemițanu"
- 2012 - 2014** Cercetător științific stagiar în Laboratorul Materiale pentru Fotovoltaică și Fonică al Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei

### EDUCAȚIE ȘI FORMARE

- 2014 – 2018** Studii de doctorat, Universitatea de Stat "Dimitrie Cantemir"; specialitatea: 134.01 – Fizica și tehnologia materialelor.
- 2012 – 2014** Studii masterat, Universitatea de Stat a Moldovei, Facultatea de Fizică și Inginerie, Master în Științe Exacte; specialitatea – Fizica și Ingineria Semiconductorilor.
- 2009 – 2012** Studii licență, Universitatea de Stat a Moldovei, Facultatea de Fizică și Inginerie, Licențiat în Științe Exacte; specialitatea – Fizica și Ingineria Semiconductorilor.

### DOMENII DE INTERES ȘTIINȚIFIC

Studiul proprietăților structurale, electrice și optice ale compușilor semiconductori de perspectivă pentru utilizarea în optoelectronică

### CUNOAȘTEREA LIMBILOR STRĂINE

Româna – maternă, engleza – foarte bine, rusa – foarte bine.

### PUBLICAȚII

Rezultatele activității științifice au fost publicate în 10 articole recenzate (inclusiv 8 în reviste cu factor de impact) și în 17 rezumate în comunicările conferințelor naționale și internaționale.

### PARTICIPAREA ÎN PROIECTE DE CERCETARE

- 2017 – 2021** Proiect internațional H2020-MSCA-RISE-2017, 777968, "International cooperation for the development of cost-efficient kesterite/c-Si thin film next generation tandem solar cells" INFINITE-CELL, executant.
- 2018 – 2019** Proiect internațional STCU#6224 "Proprietățile fizice și fotoelectrocatalitice ale compusului  $(Ag,Cu)_2ZnSn(S,Se)_4$  pentru dispozitive fotovoltaice ecologice și fotoelectrocatalitice", executant.
- 2017 – 2018** Proiect național pentru tineri cercetători, 16.80012.02.24F "Studiul proprietăților fizice ale pulberilor de  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  cu abatere de la stoichiometrie cu grad diferit al dezordinii structurale", executant.
- 2016 – 2017** Proiect internațional ERA.Net Rus Plus, CSSDT 16.820.5007.02/ERA.Net, "Sensori TeraHertz pentru protecția sănătății" TERASENS, executant.
- 2014 – 2017** Proiect internațional SCOPES IZ73Z0\_152734 "Spin-liquid and Spin-ice States in Frustrated Rare Earth and Transition Metal Spinels", executant.

- 2015 – 2016** Proiect bilateral STCU#5985 ”*Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> pentru convertoare ecologice a energiei regenerabile*”, executant.
- 2015 – 2016** Proiect național pentru tineri cercetători, 15.819.02.01F ”*Creșterea și cercetarea proprietăților structurale și magnetice a monocristalelor multiferice HgCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> și Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>*”, executant.
- 2014 – 2015** Proiect național pentru tineri cercetători, 14.819.02.17F ”*Studiul proprietăților electrice și optice ale compușilor Cu<sub>2</sub>ZnSi(Se,Te)<sub>4</sub> pentru aplicații în producerea energiei din surse regenerabile*”, executant.
- 2013 - 2014** Proiect bilateral, Moldova – Belarus, 13.820.05.11/BF, ”*Creșterea cristalelor și cercetarea proprietăților fizico-chimice ale compușilor promițatori pentru utilizarea în fotovoltaică Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> și a soluțiilor solide Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4x</sub>Se<sub>4(1-x)</sub>*”, executant.
- 2011 – 2015** Proiect internațional FP7-PEOPLE, 269167, ”*International cooperative programme for photovoltaic kesterite based technologies*”, executant.

#### **PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE**

- 2018** 9<sup>th</sup> International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12 – 16 septembrie, Chișinău, RM.
- 2017** 1<sup>st</sup> International Conference on Solar Energy Materials AEM 2017, 11 – 13 septembrie, University of Surrey, Guildford, Anglia.
- 2017** Conferința Internațională ”Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători”, ediția a VI - a, 15 iunie, UnASM, Chișinău, RM.
- 2016** 8<sup>th</sup> International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12 – 16 septembrie, Chișinău, RM.
- 2016** Conferința științifică internațională ”Perspectivele și problemele integrării în spațiul european al cercetării și educației”, 7 iunie, Universitatea de Stat ”Bogdan Petriceicu Hasdeu”, Cahul, RM.
- 2016** Conferința științifică internațională ”Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători” ediția a V-a, 25 mai, UnASM, Chișinău, RM.
- 2015** Conferința Internațională ”Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători” ediția a IV-a, 10 martie, UnASM, Chișinău, RM.
- 2014** 7<sup>th</sup> International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 16 – 19 septembrie, Chișinău, RM.
- 2012** Conferința internațională ”Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare”, 25-26 septembrie, USM, Chișinău, RM.
- 2012** 7<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials, ROCAM, 28 – 31 august, Brașov, România.

#### **STAGII DE PRACTICĂ**

- 03 mart. – 01 apr. 2018, 30 ian. – 4 mart. 2017, 17 sept. – 18 oct.** Lappeenranta University of Technology, (LUT), *Lappeenranta, Finlanda.*
- 16 oct. – 4 noi. 2016, 14 ian. – 13 feb. 2015** Universidad Autonoma de Madrid (UAM), *Madrid, Spania.*
- 17 oct. – 13 noi. 2014** Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC)), *Barcelona, Spania.*

#### **BURSE ȘI PREMII**

- 2018** Bursa Federației Mondiale a Savanților
- 2018** Premiul anual 2017 al IFA pentru realizări deosebite ale tinerilor cercetători
- 2017** Bursa de cercetare In Memoriam ”Mircea CIUHRIL”, organizată de UnASM
- 2012** Bursa de Merit a Centrului de Informații Universitare organizat sub egida Consiliului Rectorilor din Republica Moldova ”*Bursa de Merit 2012*”.

\*\*\*

Prin prezenta, aduc sincere mulțumiri și o recunoștință profundă conducătorului științific, dr. hab., prof. univ., acad. Ernest ARUȘANOV și colegului dr. Maxim GUC pentru îndrumare științifică fructuoasă, coordonare și ajutor în procesul de realizare al acestei teze.

Mulțumiri deosebite d-lui dr. Constantin LISUNOV și dr. Serghei LEVCENCO pentru suport teoretic și discuții care au contribuit enorm la îndeplinirea cu succes a acestei lucrări; Precum și tuturor colegilor din Laboratorul Materiale pentru Fotovoltaică și Fonică al Institutului de Fizică Aplicată.

De asemenea, țin să mulțumesc d-lui prof. Ivan BODNAR pentru probele care au constituit obiectul de studiu al acestei lucrări; D-lui prof. Erkki LÄHDERANTA și dr. Ivan ZAKHARCHUK pentru suport experimental.

Și nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele pentru susținere.

\*\*\*

Această lucrare a fost realizată cu suportul științifico-tehnic al Institutului de Fizică Aplicată (Republica Moldova), al Universității Tehnice a Moldovei, a Laboratorului de Fizică a Universității Tehnologice din Lappeenranta (Finlanda), a Universității Autonome din Madrid (Spania), al Institutului de optică Daza de Valdés din cadrul Consiliului Național Spaniol de Cercetare (CSIC) (Madrid, Spania), precum și al Institutului Catalan de Cercetare în Energetică (Barcelona, Spania) și al Centrului pentru Materiale și Energie Helmholtz (Berlin, Germania).

\*\*\*

Cercetările din cadrul acestei teze au fost realizate cu suportul proiectelor CSȘDT-STCU#5985, STCU#6224, H2020-MSCA-RISE-2017-777968 INFINITE-CELL și proiectul pentru tineret 16.80012.02.24F KESTPOWDERS.

De asemenea, autoarea este recunoscătoare Federației Mondiale a Savaților pentru bursa de cercetare acordată.