

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE ALE NATURII

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 537.311.322:539.26:535.84:535.37:621.383.51(043.3)

BATÎR VALENTIN

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

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific:



ARUȘANOV Ernest
academician, doctor habilitat
în științe fizico-matematice,
profesor universitar

Autorul:



BATÎR Valentin

CHIȘINĂU 2026

© Batîr Valentin, 2026

CUPRINS

INTRODUCERE	14
1. Proprietățile compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$	19
1.1. Aplicații ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$	19
1.1.1. Fabricarea celulelor solare	19
1.1.2. Descompunerea fotocatalitică a apei	22
1.2. Proprietățile fizico-chimice principale ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$	24
1.2.1. Originea structurii cristaline a compușilor cuaternari. Adamantinele.	24
1.2.2. Tipuri de structuri cristaline în compușii cuaternari.....	27
1.2.3. Defecte structurale în compușii CZTS și rolul stoichiometriei	29
1.2.4. Substituția zincului (Zn) cu cadmiu (Cd)	31
1.3. Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$	33
1.4. Proprietățile vibraționale ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$	38
1.4.1. Spectroscopia Raman.....	38
1.4.2. Spectrele Raman ale compușilor cuaternari	38
1.4.3. Comportamentul modelor Raman în soluții solide de tip kesterit	44
1.4.4. Detectarea fazelor secundare în kesterite.....	45
1.5. Proprietățile optice ale compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$	47
1.5.1. Spectrele de absorbție și transmitanță ale compușilor CZCTS.	47
1.5.2. Estimarea lățimii benzii interzise a compușilor CZCTS	48
1.5.3. Spectrele de fotoluminescență ale compușilor cuaternari.....	49
1.5.4. Structura de benzi și masele efective ale compușilor $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$	54
1.5.5. Excitonii Wannier-Mott.....	56
1.6. Concluzii la capitolul 1.....	58
2. Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$	59
2.1. Detalii experimentale.....	59
2.1.1. Fabricarea probelor	59
2.1.2. Efectuarea măsurărilor	59

2.2. Determinarea compoziției chimice a probelor.....	60
2.3. Investigarea mecanismelor de conducție	60
2.3.1. Conductivitatea de tip NNH	62
2.3.2. Conductivitatea de tip Mott VRH.....	62
2.4. Concluzii la capitolul 2.....	67
3. Proprietățile vibraționale ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$..	68
3.1. Soluțiile solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$	68
3.1.1. Detalii experimentale	68
3.1.2. Determinarea compoziției chimice a probelor.....	69
3.1.3. Analiza spectrelor Raman excitate cu lungimea de undă 532 nm	70
3.1.4. Analiza spectrelor Raman excitate cu lungimea de undă 785 nm	75
3.2. Soluțiile solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$	80
3.2.1. Detalii experimentale	80
3.2.2. Determinarea compoziției chimice a probelor.....	81
3.2.3. Analiza structurală a soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$	82
3.2.4. Spectrele Raman ale probelor tratate termic: proprietățile vibraționale ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$	85
3.2.5. Spectrele Raman ale probelor obținute până la tratarea termică: fazele secundare și procesul de formare.....	90
3.3. Concluzii la capitolul 3.....	91
4. Proprietățile optice ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	93
4.1. Materiale și metode de studiu	93
4.1.1. Fabricarea probelor	93
4.1.2. Efectuarea măsurărilor	93
4.1.3. Analiza compoziției chimice	94
4.2. Spectrele de reflectanță și transmitanță ale compusului CZTS	94
4.3. Spectrele de reflectanță și fotoluminescență ale compusului CCTS	98
4.4. Concluzii la capitolul 4.....	101
Concluzii generale și recomandări.....	102
Bibliografie	107

ADNOTARE

Batîr Valentin

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SUMMARY

Batîr Valentin

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

Батыр Валентин

„Транспортные, колебательные и оптические свойства твердых растворов $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ ”

Кандидатская диссертация по физическим наукам, Кишинев, 2026 год

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

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

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

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

Научная новизна и оригинальность диссертации заключается в исследовании транспортных свойств твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$, которые впервые были измерены во всем интервале значений $0 \leq x \leq 1$. Впервые была предложена линейная модель для быстрой оценки состава твердых растворов $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$ исходя из характерных Рамановских спектров. Также, впервые были проанализированы экситоны типа А и В, в спектрах фотолюминесценции и отражения соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$.

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

Теоретическая значимость и прикладная ценность полученных результатов заключаются в расширении базы знаний о фундаментальных свойствах соединений $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ и применении этих знаний для производства доступных, экономичных фотоэлектрических устройств на основе тонких слоев этих соединений.

Применение научных результатов: Результаты, полученные в рамках докторской диссертации, были использованы для выполнения нескольких исследовательских проектов и могут применяться при проектировании различных фотоэлектрических и оптоэлектронных устройств на основе материалов $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1. Adamantinele	24
Tabelul 1.2. Energia totală (meV/atom) a diferitor tipuri de structuri considerată față	28
Tabelul 1.3. Valoarea teoretică a energiei de formare (eV) a defectelor intrinseci în CZTS,	29
Tabelul 1.4. Reprezentarea ireductibilă pentru modele fononice în centrul zonei (punctul Γ) și clasificarea modelor în compușii cuaternari	39
Tabelul 1.5. Principalele peak-uri Raman ale compușilor cuaternari cristalizați în rețele Bravais tetragonale și ortorombice	43
Tabelul 1.6. Fazele secundare observate în compușii cuaternari de tip kesterit, cele	46
Tabelul 1.7. Valoarea parametrilor din Eq. (1.21) utilizați pentru aproximarea dependenței.....	51
Tabelul 1.8. Parametrii caracteristici spectrelor de fotoluminescență ale probei CCTS tratate termic la diferite valori ale temperaturii: $h\nu_{max}$ -poziția maximului principal, E_T – energia termică de activare și $FWHM$ – lățimea la semi-înălțimea maximului principal	54
Tabelul 1.9. Masa efectivă a electronilor și golurilor în structurile de tip kesterit și stanit	55
Tabelul 2.1. Compoziția chimică a probelor CZCTS măsurată prin metoda XRF.....	60
Tabelul 2.2. Lățimea intervalului termic (ΔT_n) și energia de activare (E_n) specifică mecanismului NNH. Lățimea intervalului termic (ΔT_M) și temperatura caracteristică Mott VRH (T_{04}) specifică mecanismului Mott VRH; semi-lățimea benzii acceptoare (W), concentrația relativă a acceptorilor (N/N_c) și raza de localizare a acceptorilor departe de tranziția metal-izolator (a/a_0) calculate din analiza mecanismului de transport de tip Mott VRH.....	64
Tabelul 3.1. Compoziția chimică a soluțiilor solide CZCTS.....	70
Tabelul 3.2. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCTS,	73
Tabelul 3.3. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCTS,	76
Tabelul 3.4. Compoziția chimică a straturilor subțiri CZCGS: până la tratarea termică (non) și după aceasta (ann).	81
Tabelul 3.5. Rezultatele analizei structurale a compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	83
Tabelul 3.6. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCGS.....	88
Tabelul 4.1. Compoziția chimică a probelor măsurată prin metoda XRF.	94

LISTA FIGURILOR

Figura 1.1. Randamentul teoretic maxim al celulelor solare fabricate pe baza compușilor CZTSe, CZTS și CZTSSe	19
Figura 1.2. a) - structura schematică a celulei solare pe baza straturilor subțiri din CZTS și b) - imaginea SEM, în secțiune transversală, a stratului absorbant fabricat din CZTS	20
Figura 1.3. Caracteristica volt-amperică cu indicarea celor mai importanți parametri ai celulelor solare	21
Figura 1.4. a) – structura schematică a dispozitivului FEC și b) – evoluția în timp a producției de hidrogen (H ₂) și oxigen (O ₂)	22
Figura 1.5. a) – reprezentarea schematică a procesului de descompunere fotocatalitică a apei și b) – diagrama de benzi a semiconductorului utilizat în dispozitivele FEC	23
Figura 1.6. Tipurile de structuri în care se cristalizează compuși adamantini	26
Figura 1.7. Structurile cristaline de tip stanit și kesterit	27
Figura 1.8. Structurile de tip wurtz-stanit și wurtz-kesterite	28
Figura 1.9. Vizualizarea planelor a-b pentru structurile de tip kesterit, stanit și kesterit dezordonat. Numerele indică valoarea coordonatei z de-a lungul axei c a rețelei cristaline	30
Figura 1.10. Stânga: reprezentarea generală a tipurilor de substituție cationică propuse de Choubrac în CZTS pe diagrama de fază Cu ₂ S – SnS ₂ – ZnS. Punctul indică compusul CZTS stoichiometric. Dreapta: tipurile de substituție cationică reieșind din raporturile cantitative Cu/(Zn+Sn) și Zn/Sn. Prin simboluri (cercuri, triunghiuri, ...) sunt indicate probele CZTS cu compoziție stoichiometrică și probele sub formă de pulberi	31
Figura 1.11. Energia de formare a defectelor în CCTS: a) ca funcție de poziția nivelului Fermi în punctul P al potențialului chimic și b) ca funcție de potențialele chimice ale elementelor constituate	32
Figura 1.12. Caracteristicile volt-amperice ale celulelor solare pe baza straturilor subțiri Cu ₂ Zn _{1-x} Cd _x SnS ₄ (x = 0–1.0)	33
Figura 1.13. Reprezentarea schematică a dependenței rezistivității de temperatură într-un semiconductor slab dopat: A - regiunea conductibilității intrinsece; B - regiunea de epuizare a conductibilității impuritare; C – regiunea de imobilizare; D - regiunea conductibilității prin salturi	34
Figura 1.14. Distribuția schematică a densității de stări în apropierea nivelului Fermi: a) conductibilitatea prin salturi de tip Mott; b) conductibilitatea prin salturi de tip Shklovskii-Efros	35

Figura 1.15. Imaginea schematică a DOS în banda acceptoare, în care stările localizate sunt separate de cele nelocalizate de către pragurile de mobilitate $-E_c$ și E_c . Cu linii întrerupte este reprezentată aproximarea dreptunghiulară a DOS .	37
Figura 1.16. a) - spectrele de împrăștiere Raman ale diferitor compuși de tip kesterit, măsurate în condiții non-rezonante , b) - spectrul Raman al compusului CZTS măsurat la 300 K .	40
Figura 1.17. a) - spectrul Raman al compusului stanit $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, b) - spectrul Raman al cristalelor de pulbere monogranulară CCTS .	41
Figura 1.18. Spectrele Raman ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ la temperatura de 300 K .	42
Figura 1.19. Reprezentarea schematică a comportamentului peak-urilor Raman în soluții solide .	44
Figura 1.20. Proprietățile optice ale soluțiilor solide CZCTS: a) – dependența coeficientului de absorbție de lungimea de undă, b) – spectrele de transmitanță ale probelor .	47
Figura 1.21. Dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, construită pentru determinarea lățimii benzii interzise a soluțiilor solide CCZTS. Imaginea inserată reprezintă dependența lățimii benzii interzise de valoarea concentrației de Cd în probe .	49
Figura 1.22. Spectrele de fotoluminescență ale probelor CZTS măsurate pentru diferite valori ale: a) puterii de excitare; b) temperaturii. Spectrele au fost excitate cu lungimea de undă 488 nm a laserului cu argon (Ar^+) .	50
Figura 1.23. Dependența poziției și intensității maximului principal de puterea laserului și temperatura probelor .	50
Figura 1.24. Spectrele de fotoluminescență normalizate ale probei CCTS, tratate termic în intervalul de temperaturi de la 100 °C până la 400 °C, măsurate la temperatura de 10 K. Imaginea inserată din dreapta-sus prezintă descreșterea intensității fotoluminescenței odată cu micșorarea temperaturii tratării termice. În imaginea inserată din dreapta-jos este reprezentată dependența lățimii maximului principal (FWHM) de temperatura tratării termice .	52
Figura 1.25. Aproximarea spectrului de fotoluminescență al probei CCTS tratate termic la 100 °C, măsurat la temperatura de 10 K. Imaginea inserată reprezintă graficul Arrhenius ale celor două benzi de fotoluminescență identificate .	53
Figura 1.26. Diagramele de benzi ale compușilor cuaternari de tip kesterit și stanit .	55
Figura 1.27. Generarea perechii electron-gol prin absorbția fotonului incident .	56
Figura 1.28. Diagrama nivelelor excitonice și tranzițiile optice ale electronilor din banda de valență .	57

Figura 2.1. Dependența rezistivității de temperatură în soluțiile solide CZCTS investigate.	61
Figura 2.2. Dependențele rezistivității de temperatură în compușii CZCTS, construite în forma $\ln(\rho/T) = f(T^{-1})$. Pentru comoditate, curbele au fost deplasate de-a lungul axei ordonatelor cu valorile indicate în paranteze. Cu linii drepte este indicată aproximarea liniară.	62
Figura 2.3. Dependențele rezistivității de temperatură în compușii CZCTS, construite în forma $\ln(\rho/T^{1/4}) = f(T^{-1/4})$. Pentru comoditate, curbele au fost deplasate de-a lungul axei ordonatelor cu valorile indicate în paranteze. Cu linii drepte este indicată aproximarea liniară.	64
Figura 2.4. Dependențele parametrilor W și E_n în funcție de raportul $Cd/(Zn+Cd)$.	65
Figura 2.5. Dependențele parametrilor N/N_c și a/a_0 în funcție de raportul $Cd/(Zn+Cd)$.	66
Figura 3.1. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS excitate cu lungimea de undă 532 nm.	72
Figura 3.2. a) - deplasarea Raman și b) - lățimea la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal în funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCTS. Banda gri indică tranziția kesterit–stanit.	74
Figura 3.3. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS excitate cu lungimea de undă 785 nm.	77
Figura 3.4. a) - deplasarea Raman și b) - lățimea la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal în funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCTS. Banda gri indică tranziția kesterit–stanit.	79
Figura 3.5. Difractogramele de raze X ale soluțiilor solide $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xGeS_4$ ($x = 0.00, x = 0.25, x = 0.50, x = 0.75, x = 1.00$) înregistrate până la (a) și după tratarea termică (b).	82
Figura 3.6. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCGS după tratarea termică.	87
Figura 3.7. Aproximarea (curba roșie) spectrelor Raman experimentale (curbele negre) prin curbe Lorentziene (verde): a) - proba Cd 0.00 ann (CZGS) și b) - proba Cd 1.00 ann (CCGS). Imaginea inserată indică regiunea mărită a peak-urilor corespunzătoare structurii de tip wurtzstanit în proba Cd 0.00 ann.	88
Figura 3.8. a) - Deplasarea Raman și b) - lățimea benzii (FWHM) amplasate în regiunea $280 - 300 \text{ cm}^{-1}$, ca funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCGS.	89
Figura 3.9. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCGS până la tratarea termică, măsurate la temperatura de 300 K.	90
Figura 4.1. Imaginea monocristalelor obținute prin metoda transportului chimic de vapori:	93

Figura 4.2. Spectrele de reflectanță și transmitanță ale probei CZTS, măsurate la temperatura de 300 K.	95
Figura 4.3. Spectrul de absorbție al probei CZTS, măsurat la temperatura de 300 K.	95
Figura 4.4. Dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru proba CZTS și estimarea lății benzii interzise prin metoda Tauc	96
Figura 4.5. a) - spectrele de reflectanță ale probei monocristaline CZTS, măsurate la diferite temperaturi și b) – dependența poziției maximelor A_1 și B_1 de temperatură.	97
Figura 4.6. a) - spectrele de reflectanță ale probei monocristaline CCTS, măsurate la diferite temperaturi și b) – dependența poziției maximelor A_1 și C_1 de temperatură.	98
Figura 4.7. Spectrele de reflectanță (R) și fotoluminescență (PL) măsurate la temperatura de 15 K, în regiunea marginii benzii de absorbție a probei CCTS.	99
Figura 4.8. Diagrama de benzi a compusului CCTS	100

LISTA ABREVIERILOR

AZO	- oxid de zinc dopat cu aluminiu
CCTS	- $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$
CIGS	- $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$
CIS	- CuInSe_2
CZCTS	- $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$
CZTS	- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CZTSSe	- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$
DOS	- densitatea de stări (density of states)
FEC	- dispozitiv fotoelectrochimic
FF	- factorul de umplere (<i>fill factor</i> -ul)
FWHM	- lăţimea peak-ului la semi-înălţime
IR	- infra-roşu
KS	- kesterit
NNH	- conductibilitate prin salt pe stările apropiate (<i>Nearest Neighbor Hopping Conduction</i>)
SEM	- imagine obţinută cu ajutorul microscopului electronic (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
ST	- stanit
TMI	- tranziţia metal-izolator
TT	- tratarea termică
VRH	- conductibilitatea prin salturi cu lungime variabilă (<i>variable range hopping</i>)
XRD	- difracţia razelor X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
XRF	- fluorescenţa razelor X (<i>X-Ray Fluorescence</i>)

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate

În ultimii 20 de ani, consumul energetic global a crescut cu aproximativ 2 % anual, iar în ultimii 10 ani cu 1,5 %. Conform IEA (*International Energy Agency*), cererea globală de electricitate va crește cu o rată medie anuală de 3,6 % între 2026–2030, ajungând de la 28200 TWh în 2025 la 33600 TWh până în 2030 [1], față de doar 700 TWh/an în 2015–2025. Reieșind din premisele enunțate, devine evident că cererea energetică a populației este în continuă creștere, în timp ce producerea energiei necesare se bazează în mare parte pe combustibilii fosili (petrol, gaze naturale și cărbune), ale căror rezerve sunt limitate și conform estimărilor ar putea fi epuizate în următorii 50-100 de ani. În același timp, arderea acestora contribuie semnificativ la poluarea mediului, prin emisia de gaze nocive precum CO₂, NO₂, CO, SO₂ etc.

În acest context, o provocare majoră reprezintă identificarea și valorificarea surselor de energie regenerabilă care, alături de cele convenționale, ar putea contribui la reducerea deficitului energetic global. Dintre numeroasele surse regenerabile cunoscute, energia solară se remarcă drept una dintre cele mai abundente și prietenoase mediului, cantitatea de energie solară primită de planeta noastră depășind cu mult necesarul populației secolului XXI.

În prezent, peste 80 % din industria fotovoltaică utilizează siliciul pentru fabricarea celulelor solare. Această tehnologie este bine consolidată, extrem de eficientă și, datorită producției în serie, a permis poziționarea conversiei energiei solare drept una dintre principalele surse de energie electrică în diferite țări. Cu toate acestea, există câteva limitări ale tehnologiei bazate pe siliciu legate de proprietățile fundamentale ale acestui semiconductor. În primul rând, banda interzisă indirectă a siliciului impune necesitatea unei grosimi mari a stratului absorbant ($>40\text{ }\mu\text{m}$), care și așa este suficient de mare din cauza limitărilor tehnologice care apar la tăierea plachetelor de siliciu. În plus, producția în serie, care permite reducerea semnificativă a prețului panourilor fotovoltaice, se concentrează pe variații foarte limitate ale procesului tehnologic, adaptat mai mult pentru centralele energetice cu producție mare de energie. Acest lucru creează dificultăți în utilizarea modulelor solare în aplicații precum ar fi panourile fotovoltaice integrate în clădiri și vehicule, agrivoltaică etc. Prin urmare, necesitatea unor dispozitive fotovoltaice extrem de flexibile și integrabile, poate fi soluționată prin intermediul tehnologiilor bazate pe fabricarea și utilizarea straturilor subțiri.

Aceste tehnologii presupun straturi cu grosimea de aproximativ 1-2 μm , realizate din semiconductori cu bandă interzisă directă și un coeficient înalt de absorbție. Cele mai dezvoltate

tehnologii de acest tip se bazează pe materialele Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), CuInSe_2 (CIS) și CdTe . Modulele solare fabricate în baza acestor materiale au atins deja nivelul de producție industrială. Totuși, costul ridicat al indiului (In) și telurului (Te) (Figura 1), precum și complexitatea procesului de producție [2], sugerează necesitatea dezvoltării și analizei unor noi materiale, care ar putea fi utilizate pentru fabricarea dispozitivelor fotovoltaice cu strat subțire.

În acest context, unul dintre materialele cele mai promițătoare care a atras atenția cercetătorilor, este familia compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$, unde $\text{B} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$, Hg , $\text{C} = \text{Si, Ge, Sn}$, iar $\text{X} = \text{S, Se, Te}$.

Dintre aceștia, un interes deosebit prezintă compusul cuaternar $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), întrucât nu conține elemente toxice sau scumpe (Figura 1) și posedă o lățime optimă a benzii interzise, cuprinsă între 1,4 – 1,5 eV, precum și un coeficient înalt de absorbție, de ordinul $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Datorită avantajelor enumerate mai sus, celulele solare fabricate pe baza acestui material au înregistrat un randament record de aproximativ 13.2 %, pentru un dispozitiv dopat cu litu [3].

Totuși, creșterea în continuare a randamentului este împiedicată de o serie de dificultăți legate de structura materialului în sine, precum ar fi formarea fazelor secundare și defectelor anti-site Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , din cauza valorilor apropiate ale razelor ionice și proprietăților electrochimice similare ale cationilor Cu^+ și Zn^{2+} [4].

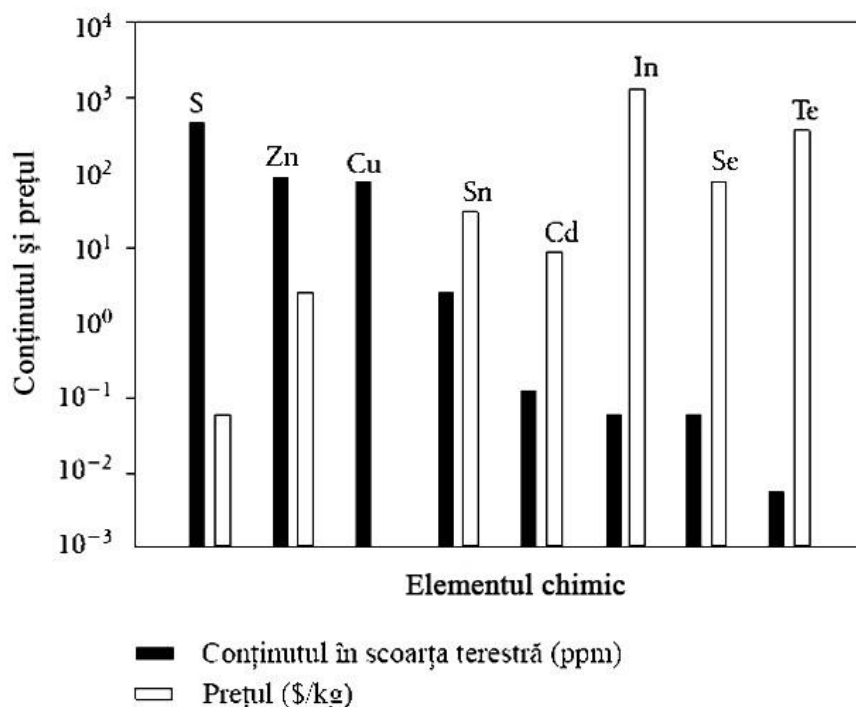


Figura 1. Conținutul și prețul mondial al elementelor folosite la fabricarea straturilor subțiri de CdTe , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și CuInSe_2 [2].

Pentru depășirea dificultăților menționate mai sus, a fost propusă înlocuirea totală sau parțială a constituenților compusului CZTS cu elemente similare din tabelul periodic, care posedă proprietăți asemănătoare [5]. Astfel, studiile ulterioare au indicat faptul că înlocuirea S cu Se și formarea soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe), va permite obținerea unei valori optime a lății benzii interzise cuprinse în intervalul 1,0 - 1,5 eV [6, 7]. Această substituție a permis fabricarea convertoarelor cu un randament record de 14.9% [8]. Totuși, din cauza volatilității diferite a sulfului (S) și selenului (Se), controlul precis al raportului anionic S/Se în timpul tratării termice este dificil de realizat, ceea ce limitează utilizarea acestor compuși pentru producția dispozitivelor fotovoltaice la scară industrială.

Printre dificultățile de bază care limitează majorarea în continuare a randamentului celulelor solare fabricate pe baza compușilor cuaternari se numără formarea defectelor anti-site Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , prezența fazelor secundare și a defectelor structurale, existența neomogenităților la interfața dintre stratul absorbant și contactul inferior al celulei fotovoltaice. În cazul defectelor structurale, impactul detrimental al acestora se manifestă prin faptul că activează în calitate de centre de recombinare ducând la reducerea tensiunii circuitului deschis, iar prezența neomogenităților la interfața dintre materialul activ și contactul inferior diminuează suprafața de contact dintre acestea, sporind astfel rezistența în serie a dispozitivului final [9].

Pentru majorarea în continuare a randamentului celulelor solare pe baza materialelor cuaternare a fost propusă substituția zincului (Zn) cu cadmiu (Cd), element din aceeași grupă a sistemului periodic, dar cu o rază ionică mult mai mare decât cea a Zn [4, 10]. Prin urmare, această abordare are la bază ipoteza că substituția cu Cd oferă diverse avantaje importante pentru depășirea obstacolelor care împiedică majorarea randamentului dispozitivelor fotovoltaice. În primul rând, datorită faptului că lățimea benzii interzise a compusului CCTS constituie 1,06 eV, ajustarea benzii interzise a soluțiilor solide CZCTS poate fi realizată în intervalul de valori 1,1 – 1,5 eV [11, 12]. În al doilea rând, din cauza valorii negative mari a entalpiei fazei secundare ZnS, formarea fazei cuaternare are loc într-un domeniu îngust de stabilitate și implică apariția fazelor secundare în structura compusului CZTS [13]. De aceea, utilizarea altor sulfizi cu entalpie negativă mai mică, cum ar fi de exemplu CdS, poate extinde domeniul de stabilitate al fazei cuaternare principale și reduce formarea fazelor secundare.

O altă abordare pentru depășirea factorilor limitativi care împiedică sporirea în continuare a randamentului celulelor solare, constă în substituirea staniului (Sn) cu germaniu (Ge). În acest context, Giraldo et al. [5] a raportat o îmbunătățire semnificativă a randamentului dispozitivelor fotovoltaice fabricate pe baza compușilor $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, dopați cu o cantitate mică de Ge (< 0.5 %), care a dus la creșterea valorii tensiunii circuitului deschis și a *fill factor*-ului. De asemenea,

Hages et al. [14] a obținut un randament egal cu 9,4 %, în cazul celulelor solare cu strat subțire de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-y})(\text{S}_x\text{Se}_{4-x})$, care s-a dovedit a fi mai mare decât randamentul dispozitivelor bazate pe compușii $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{4-x})$, pentru care randamentul obținut a fost egal cu 8,4%. Toate aceste rezultate, evidențiază impactul pozitiv al Ge în creșterea dimensiunilor cristalitelor, suprimarea fazelor secundare, minimizarea defectelor adânci și diminuarea recombinării la interfața dintre granule în materialul activ [15–17].

Abordările propuse vor permite atât soluționarea dificultăților tehnologice care limitează randamentul, cât și extinderea domeniului de aplicabilitate al compușilor cuaternari, prin ajustarea benzii interzise a materialului absorbant pentru utilizarea acestuia în celule solare de tip tandem. În aceste structuri, soluțiile solide cu conținut de Cd ar putea servi pentru fabricarea joncțiunii inferioare, iar cele cu conținut de Ge, pentru fabricarea joncțiunii superioare.

Astfel, se impune necesitatea extinderii fondului de cunoștințe privind proprietățile fundamentale ale compușilor cuaternari, comunitatea științifică manifestând interes pentru investigarea sistematică a acestor materiale și elucidarea corelației dintre structura microscopică și comportamentul electric, vibrațional și optic al acestora. Prin urmare, datele experimentale coerente vor oferi premise pentru optimizarea compoziției și valorificarea acestor compuși la fabricarea dispozitivelor optoelectronice.

Scopul tezei constă în studiul proprietăților de transport, vibraționale și optice ale compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$, având ca obiecte de studiu probe cristaline și straturi subțiri, precum și completarea datelor lipsă din literatura de specialitate privind proprietățile fundamentale ale acestora și evaluarea potențialului de utilizare practică.

Pentru realizarea scopului propus au fost stabilite următoarele **obiective**:

1. Studiul literaturii de specialitate privind proprietățile fizico-chimice, de transport, vibraționale și optice ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$, în vederea identificării lacunelor existente în cunoștințele actuale și a stabilirii direcțiilor de cercetare necesare atingerii scopului propus.
2. Determinarea mecanismelor predominante de conducție electrică (NNH și Mott VRH) în compușii cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$, prin analiza dependențelor de temperatură ale rezistivității și stabilirea parametrilor de transport caracteristici în funcție de compoziția chimică a soluțiilor solide.
3. Înregistrarea și analiza spectrelor Raman ale compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ și $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$, în vederea identificării structurii cristaline și a modelelor vibraționale caracteristice, precum și elaborarea unui model pentru evaluarea rapidă a compoziției acestor soluții solide pe baza spectrelor Raman.

4. Determinarea parametrilor și tranzițiilor optice ale compușilor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ pe baza spectrelor de reflectanță, transmitanță și fotoluminescență, inclusiv estimarea lății benzii interzise și identificarea naturii excitonice a tranzițiilor observate.

Problema științifică principală soluționată constă în stabilirea corelației dintre compoziția chimică și proprietățile de transport, vibraționale și optice ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$, prin identificarea mecanismelor de conducție electrică (NNH și Mott VRH), a comportamentului modelor Raman, determinarea lății benzii interzise și naturii excitonice a tranzițiilor optice în aceste materiale. Completarea acestor date lipsă va permite optimizarea compușilor cuaternari investigați pentru fabricarea dispozitivelor fotovoltaice cu strat subțire de nouă generație.

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

1. Proprietățile compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$

1.1. Aplicații ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$

1.1.1. Fabricarea celulelor solare

Datorită valorii optime a lărimii benzii interzise (1 - 1,5 eV) [18–20] și coeficientului înalt de absorbție, de $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [21], compușii cuaternari au cunoscut o dezvoltare rapidă în domeniul fotovoltaic, atingându-se o eficiență record de 12,6 % pentru convertoarele fabricate pe baza $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) [22]. Totodată, randamentul celulelor solare pe baza compușilor CZTSe și CZTS constituie 11,6 % [23] și respectiv 9,2 % [24].

Randamentul maxim teoretic al celulelor solare cu o singură joncțiune, în conformitate cu limita Shockley – Queisser[25–27], constituie $\eta = 32,4\%$ pentru CZTS și $\eta = 31\%$ pentru compusul CZTSe [26] (Figura 1.1).

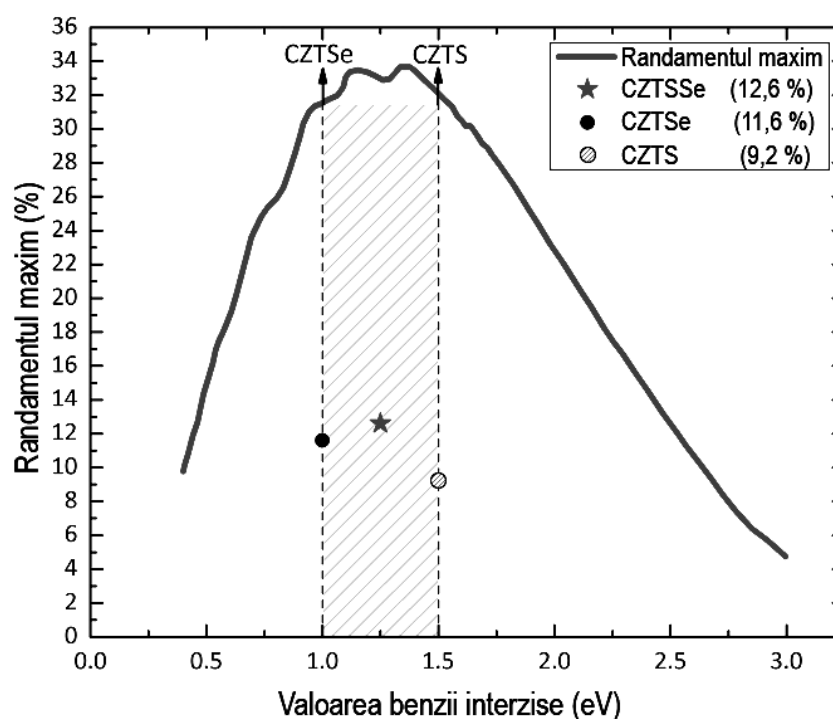


Figura 1.1. Randamentul teoretic maxim al celulelor solare fabricate pe baza compușilor CZTSe, CZTS și CZTSSe [26, 28].

Din cantitatea totală a energiei solare, incidente pe suprafața dispozitivelor fotovoltaice, doar 1/3 poate fi transformată în energie electrică, restul se pierde prin diverse procese disipative cum ar fi:

1. trecerea fără absorbție a fotonilor cu energia mai mică decât lățimea benzii interzise a materialului absorbant (37,5%);
2. termalizarea purtătorilor de sarcină (18,6%);
3. pierderile termodinamice (10,5%);
4. recombinarea radiativă (1%) [26];

În celulele solare, pe baza compușilor calcogenizi, aplicarea straturilor funcționale se realizează pe un substrat din sticlă sau metal. La etapa următoare, formarea contactului din spate, are loc prin depunerea pe substrat a unei pelicule metalice de molibden. Contactul din spate este, de asemenea, o parte importantă a dispozitivului fotovoltaic întrucât acesta, în afara de colectarea purtătorilor de sarcină, determină aderența materialului absorbant la substrat și durabilitatea în timp a celulei solare. Depunerea materialului absorbant CZTS, poate fi realizată atât în condiții de vid cât și la presiune atmosferică normală [29, 30]. Între contactul frontal ZnO:Al (AZO) și stratul absorbant de tip p este necesară depunerea unui strat cu conductibilitate de tip n , pentru formarea joncțiunii $p-n$. În caz general, se utilizează compusul CdS, dar din cauza toxicității cadmiului (Cd), se încearcă înlocuirea acestuia prin soluție solidă Zn(O,S) [31]. La etapa finală, se aplică un strat transparent dintr-un oxid conductiv (AZO în Figura 1.2), pentru colectarea mai eficientă a purtătorilor de sarcină și reducerea pierderilor de reflexie, sporind astfel cantitatea radiației solare ajunse până la stratul absorbant.

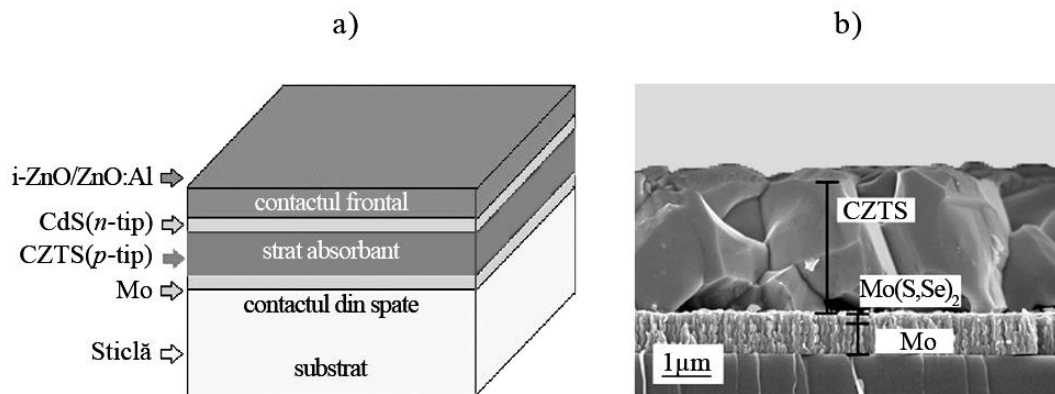


Figura 1.2. a) - structura schematică a celulei solare pe baza straturilor subțiri din CZTS [27] și b) - imaginea SEM, în secțiune transversală, a stratului absorbant fabricat din CZTS [22].

În Figura 1.3 este prezentată caracteristica volt-amperică a unei celule solare ordinare [32], din care pot fi extrași următorii parametri:

I_{SC} - curentul de scurt-circuit, reprezintă curentul maxim când tensiunea este zero.

U_{CD} - tensiunea circuitului deschis, reprezintă tensiunea maximă atunci când curentul este zero.

FF - factorul de umplere (*fill factor*-ul), determină puterea maximă a celulei solare.

η - randamentul celulei solare, definit ca raportul dintre puterea electrică generată de aceasta și puterea radiației solare incidente (P_{in}).

După cum reiese din expresia (1.9), I_{SC} și U_{CD} sunt necesare pentru calcularea factorului de umplere, care din punct de vedere geometric reprezintă raportul ariei dreptunghiului cu laturile I_{max} , U_{max} și ariei dreptunghiului cu laturile I_{SC} și U_{CD} .

$$FF = \frac{I_{max} \cdot U_{max}}{I_{SC} \cdot U_{CD}} = \frac{\text{aria A}}{\text{aria B}} \quad (1.1)$$

unde I_{max} și U_{max} sunt curentul și tensiunea corespunzătoare puterii maxime a celulei solare.

Prin urmare, puterea maximă P_{max} și randamentul η pot fi calculate utilizând parametrii I_{SC} , U_{CD} și FF.

$$P_{max} = I_{SC} \cdot U_{CD} \cdot FF \quad (1.2)$$

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot U_{CD} \cdot FF}{P_{in}} \quad (1.3)$$

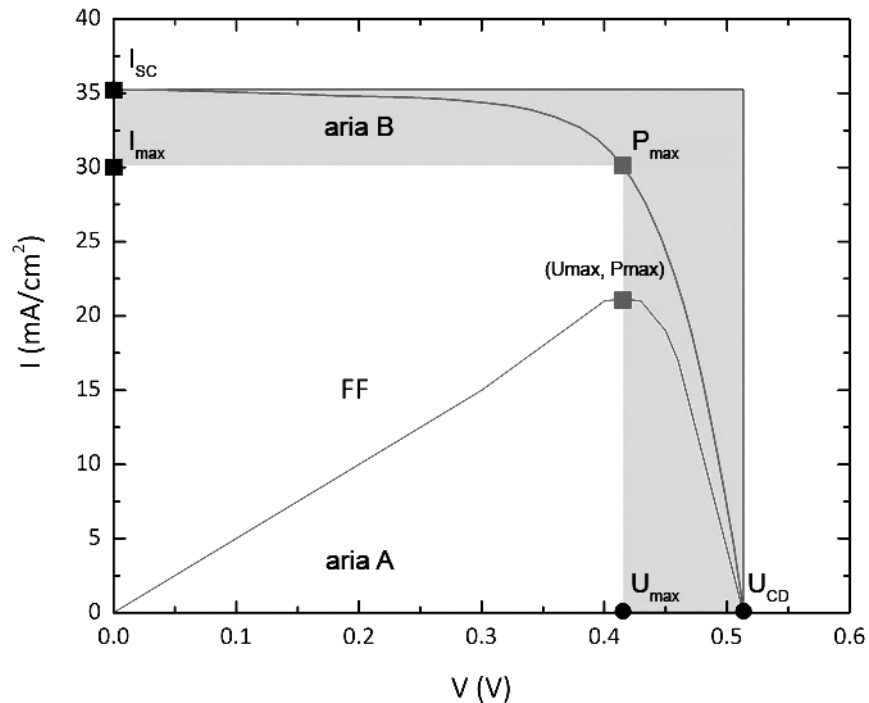


Figura 1.3. Caracteristica volt-amperică cu indicarea celor mai importanți parametri ai celulelor solare [22, 32].

1.1.2. Descompunerea fotocatalitică a apei

Datorită valorii optime a lăţimii benzii interzise şi capacităţii înalte de absorbţie în regiunea vizibilă a spectrului solar, compuşi calcogenizi sunt de asemenea utilizaţi la fabricarea dispozitivelor fotoelectrochimice (FEC) [33, 34]. De obicei, pentru fabricarea fotocatodului FEC se foloseşte compusul CuInS_2 [35, 36]. Totuşi, din cauza costului înalt al indiului (In), posibilităţile de utilizare ale compusului respectiv sunt limitate. Prin urmare, cercetările în domeniu s-au axat pe studiul compusului cuaternar CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), care reprezintă un derivat al semiconductorului CuInS_2 (CIS_2), obţinut prin înlocuirea atomilor de In cu atomii de Zn şi Sn. Fiind un compus cuaternar, CZTS posedă un aranjament mai complex al cationilor, decât predecesorul său ternar [37]. În dependenţă de poziţionarea atomilor de Cu şi Zn, CZTS se cristalizează în două tipuri de structuri: stanit şi kesterit [38, 39]. Dintre acestea, structura de tip kesterit este mai stabilă şi de aceea se utilizează mai des în celulele solare şi dispozitivele FEC [37, 40]. Prin urmare, compusul respectiv s-a dovedit a fi un material foarte promiţător pentru aplicaţii practice în domeniul energiei renovabile [41, 42].

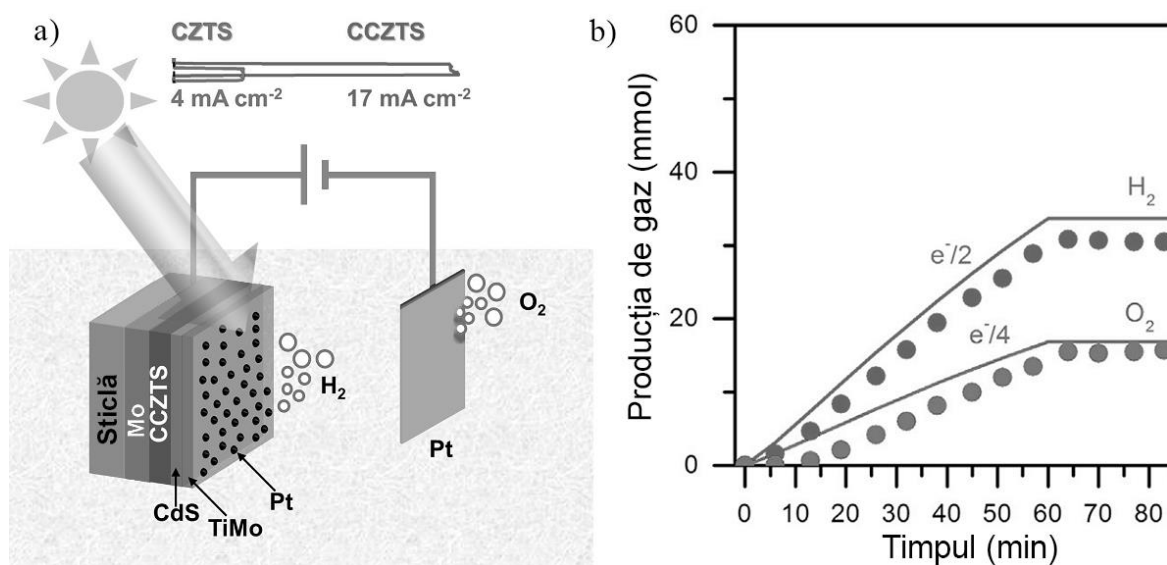


Figura 1.4. a) – structura schematică a dispozitivului FEC şi b) – evoluţia în timp a producţiei de hidrogen (H_2) şi oxigen (O_2) [34]

Cu toate acestea, de la prima aplicare în calitate de fotocatod, de către Yokoyama et al. [43] în 2010, compusul respectiv a înregistrat o valoare maximă a fotocurentului de 11 mA/cm^2 [44]. Totuşi, cercetătorii în domeniu au recurs la unele modificări în compoziţia chimică a semiconductorului pentru a îmbunătăţi proprietăţile fotocatalitice ale acestuia. Recent, a fost stabilit că substituţia parţială a zincului (Zn) cu cadmiu (Cd) suprimă formarea fazei secundare

ZnS și reduce cantitatea defectelor Cu_{Zn} . Acest lucru face ca semiconductorul CZTS, în care zincul (Zn) este înlocuit parțial cu cadmiu (Cd), să devină foarte atractiv pentru utilizarea în calitate de fotocatod în dispozitivele FEC cu eficiență înaltă. În Figura 1.4 este prezentată structura schematică a celulei FEC pe baza compusului $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{SnS}_4$ (CCZTS), în calitate de fotocatod acoperit cu un strat conducător de TiMo și evoluția în timp a producției de hidrogen (H_2) și oxigen (O_2). Respectiv, prin optimizarea procesului de depunere a straturilor de CdS, Ti, Mo și Pt, a fost obținută o îmbunătățire semnificativă a fotocurentului de 17 mA/cm^2 [45–47].

Procesul de descompunere a apei este descris pe scurt în Figura 1.5 a) [48]. Inițial perechile electron-gol sunt generate prin absorbția fotonilor cu energia mai mare sau egală cu lățimea benzii interzise a materialului semiconductor, etapa (1). Apoi are loc separarea și transferul acestora, sub acțiunea câmpului electric al sursei de curent, la interfața semiconductor/electrolit, etapa (2). În rezultatul reacției de oxido-reducere, apa este descompusă în hidrogen și oxigen, etapa (3).

După cum se arată în Figura 1.5 b) [49], pentru asigurarea transferului perechilor electron-gol în reacțiile de oxido-reducere, marginile benzii de conducție/valență trebuie să depășească potențialul de oxidare/reducere a apei. La etapa (2) din Figura 1.5 a), o parte din electronii și golurile generate sunt transferate cu succes la interfața semiconductor/electrolit, restul recombina în volumul materialului. Prin urmare, stabilitatea semiconductorului la acțiunea electrolitului reprezintă un alt criteriu necesar pentru alegerea materialului în calitate de fotocatalizator al reacției. Așa cum, stabilitatea redusă a acestuia întotdeauna conduce la scăderea fotocurentului, ceea ce limitează aplicarea practică în procesele fotocatalitice [50].

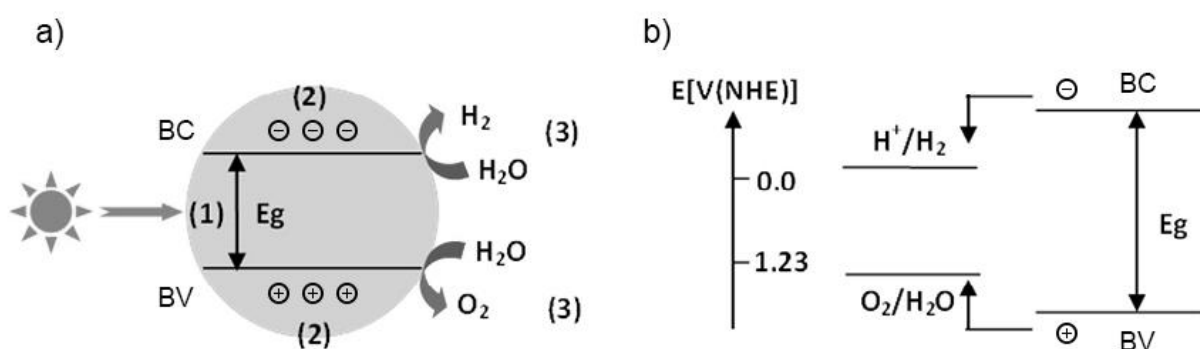


Figura 1.5. a) – reprezentarea schematică a procesului de descompunere fotocatalitică a apei și b) – diagrama de benzi a semiconductorului utilizat în dispozitivele FEC [33].

1.2. Proprietățile fizico-chimice principale ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Cd})(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_4$

1.2.1. Originea structurii cristaline a compușilor cuaternari. Adamantinele.

Există două modificări ale carbonului în care fiecare atom este legat tetraedric cu alți patru atomi învecinați. Prima este diamantul, de la care provine numele structurii de tip diamant și constă din două rețele Bravais cubice cu fețe centrate, aparținând grupului spațial $Fd\bar{3}m$. Cealaltă modificare mai puțin cunoscută este lonsdaleita, de la care provine numele structurii de tip lonsdaleită și care este constituită din două rețele hexagonale centrate, deplasate una față de alta, aparținând grupului spațial $P6_3/mmc$. Aceste două structuri cristaline reprezintă punctul de plecare al compușilor, care se bazează pe coordonarea tetraedrică a atomilor și poziționarea acestora în nodurile celor două tipuri de rețele descrise mai sus. Fazele chimice care se cristalizează în structuri derivate din structura de tip diamant sau din cea de tip lonsdaleită se numesc Adamantine [51].

Pentru a obține structurile cristaline ale Adamantinelor (Tabelul 1.1), trebuie respectată regula octetului din chimia clasică, care asigură existența celor patru electroni de valență pentru fiecare atom. Cu toate acestea, există compuși care conțin poziții cationice vacante și perechi singulare de electroni pe anionii corespunzători, de exemplu, așa-numiții compuși cu vacanțe ordonate $\text{CuIn}_3(\text{S}, \text{Se})_5$ și CuIn_5Se_8 (compusul CuIn_5S_8 se cristalizează în structură de tip spinel; aici indiul este poziționat în coordonare tetraedrică și octaedrică).

Tabelul 1.1. Adamantinele [25].

	N=2 (calcogenide)	N=3 (pnictide)
Compuși binari	$A^{II}X^{VI}$	$A^{III}X^V$
Compuși ternari	$A^I B^{III} X_2^{VI}$	$A^{II} B^{IV} X_2^V$
Compuși cuaternari	$A_2^I B^{II} C^{IV} X_4^{VI}$	$A_2^{II} B^{IV} C^V X_4^V$

În rezultatul cercetărilor, Pamplin [51] a obținut câteva legități empirice de bază, valabile pentru compușii adamantini. Acesta afirmă că cele două rețele Bravais, din care este constituită structura, trebuie să fie ambele populate cu cationi și anioni. Prin urmare, întotdeauna există o substructură cationică și una anionică. Aici, metalele sunt repartizate pe pozițiile definite de cationi, cuprinzând una sau mai multe celule elementare ale structurilor inițiale (structura de diamant sau de lonsdaleită). Respectiv, unele elemente (de ex. Cu, Zn, Si, Ge, Ga, Ag, S, Se și Te) pot servi drept constituenți ai compușilor Adamantini, datorită tendinței lor de hibridizare sp^3 .

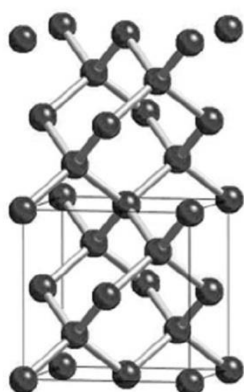
Compușii binari, din familia Adamantinilor, au formula generală $A^N X^{8-N}$, unde N este numărul grupei în tabelul periodic al elementelor. Aceștia se cristalizează, în funcție de electronegativitatea legăturilor chimice dintre elementele A și X , în structură de tip sfalerit, care aparține sistemului cubic sau în structura de tip wurtzit care aparține sistemului hexagonal. Atât cationii A cât și anionii X ocupă una dintre cele două rețele Bravais din componența structurii. Tranziția de la structura de tip sfalerit la cea de tip wurtzit, are loc doar prin modificarea tipului de împachetare a atomilor.

În compușii ternari, din familia Adamantinilor, pozițiile cationilor din rețeaua Bravais, sunt ocupate de două tipuri diferite de cationi A și B , după cum rezultă din formula generală $A^{N-1} B^{N+1} X_2^{8-N}$. Doi dintre cei mai importanți reprezentanți sunt compușii $A^I B^{III} X_2^{VI}$ ($N = 2$) și $A^{II} B^{IV} X_2^V$ ($N = 3$). În funcție de electronegativitatea legăturilor chimice dintre $A - X$ și $B - X$, aceștia se cristalizează în structură de tip calcopirit sau adoptă structura de tip β -NaFeO₂ (Figura 1.6). Structura de tip calcopirit aparține sistemului tetragonal, în timp ce structura de tip β -NaFeO₂ este specifică sistemului ortorombic.

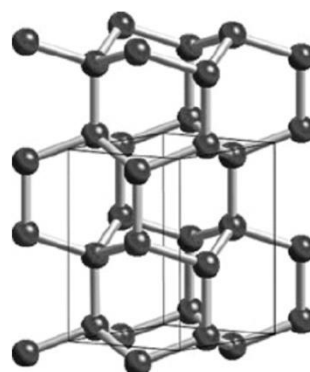
Prin urmare, compușii ternari posedă un grad mai redus de simetrie comparativ cu cei binari, aceasta fiind un aspect general pentru structurile cristaline respective.

Compușii cuaternari, din familia Adamantinilor, pot fi reprezentați prin formula generală $A_2^{N-1} B^{2N-2} C^{N+2} X_4^{8-N}$. Cei mai importanți dintre ei sunt compușii $A_2^I B^{II} C^{IV} X_4^{VI}$ ($N = 2$). Aceștia se cristalizează în structura de tip kesterit sau stanit, care aparține sistemului tetragonal [52], precum și în structura de tip wurtz-kesterit sau wurtz-stanit, corespunzătoare sistemelor monoclinic și ortorombic.

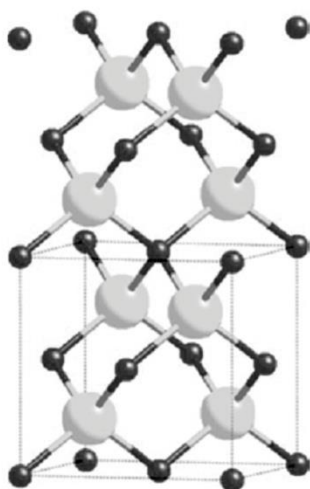
Structura de tip diamant



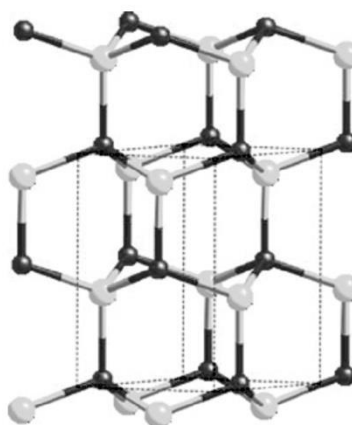
Structura de tip lonsdaleită



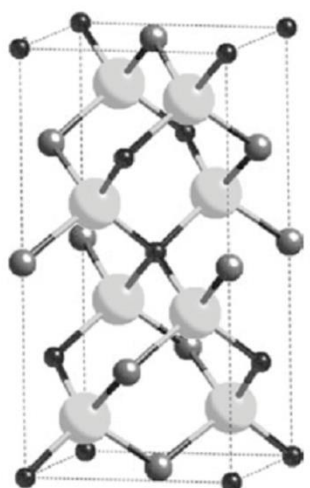
Structura de tip sfalerit



Structura de tip wurtzit



Structura de tip calcopirit



Structura de tip β -NaFeO₂

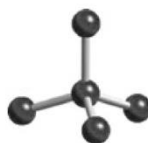
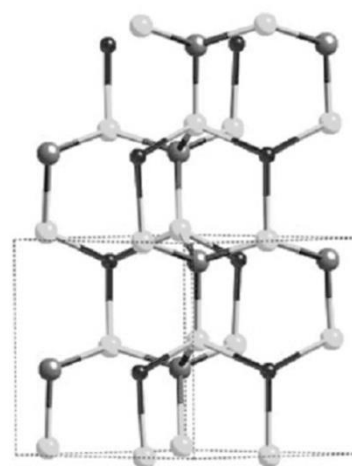


Figura 1.6. Tipurile de structuri în care se cristalizează compușii adamantini [25].

1.2.2. Tipuri de structuri cristaline în compușii cuaternari

Denumirea structurii cristaline a compusul cuaternar $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ provine de la numele mineralului natural, kesterit. În mod analog, structura de tip stanit este denumită astfel după numele mineralului $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Ambele structuri au aspect asemănător, dar prezintă o distribuție cationică diferită și din această cauză fac parte din grupuri spațiale diferite. Structura de tip kesterit se caracterizează prin alternarea planelor cationice CuSn , CuZn , CuSn și CuZn pentru $z = 0, 1/4, 1/2$ și $3/4$ (Figura 1.7). Pe de altă parte, în structura de tip stanit planele ZnSn alternează cu planele atomilor de Cu (Figura 1.7). Totuși, în ambele structuri, Sn este localizat în aceleași noduri ale rețelei cristaline [53].

O altă diferență structurală constă în poziționarea diferită a anionilor. În structura de tip stanit, anionul se află pe planul (110) pe poziția (x, x, z) . În structura de tip kesterit anionul ocupă poziția (x, y, z) , ceea ce conduce la dispariția simetriei reflexive a structurii. Însă, pentru compusul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ cu structură de tip kesterit, poziția anionilor determinată prin metoda XRD, pe probele monocristaline, este $(0.7560, 0.7566, 0.8722)$ [53]. Prin urmare, putem observa că diferența dintre x și y , în acest compus de tip kesterit, este foarte mică și poate fi determinată numai din măsurări cu o precizie înaltă.

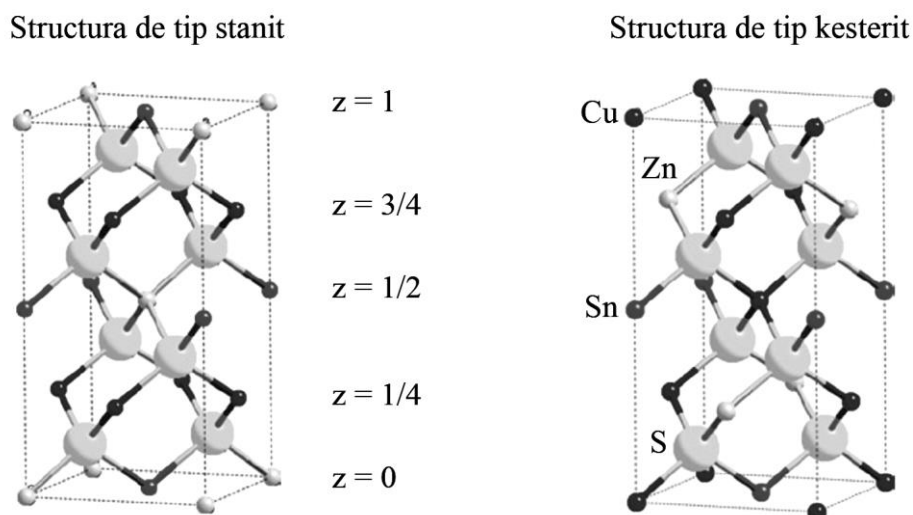


Figura 1.7. Structurile cristaline de tip stanit și kesterit [25].

Pentru probele sub formă de pulberi, și mai mult ca atât, pentru probele sub formă de straturi subțiri, care sunt mai des utilizate în cazul compușilor cuaternari, această diferență este aproape imposibil de determinat, de unde și apare dificultatea distingării celor două tipuri de structuri - stanit și kesterit.

Spre deosebire de structurile menționate mai sus, structurile de tip wurtz-kesterit și wurtz-stanit, sunt derivate din structura de tip wurtzit. În mod analog modului în care structurile de tip kesterit și stanit se obțin din structura de tip sfalerit, aceste structuri se formează prin dublarea celulei elementare a rețelei wurtzit de-a lungul axei cristalografice c și prin introducerea a trei tipuri diferite de cationi (Cu, Zn și Sn) în nodurile rețelei cristaline (Figura 1.8).

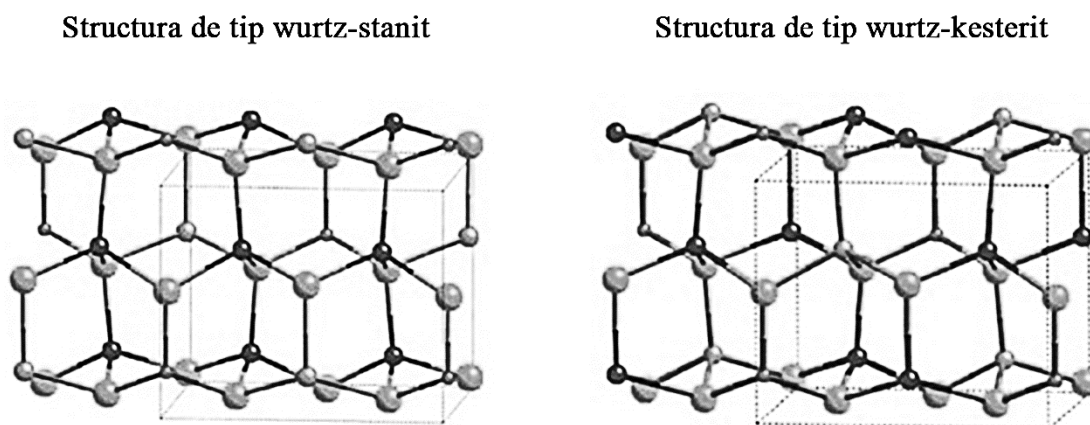


Figura 1.8. Structurile de tip wurtz-stanit și wurtz-kesterite [25].

Majoritatea structurilor de tip wurtz-stanit raportate în literatură posedă simetrie ortorombică derivată din structura wurtzit și au următoarele dimensiuni aproximative ale celulei elementare: $a_{or} \sim 2a_w$, $b_{or} \sim \sqrt{3}a_w$ și $c_{or} \sim c_w$, unde indicii or și w se referă la rețeaua ortorombică și, respectiv la cea de tip wurtzit. În aceste structuri se păstrează coordonarea tetraedrică a metalelor, fiecare atom de sulf fiind înconjurat de doi atomi de Cu, un atom de Zn și un atom de Sn.

Aceste tipuri de structuri sunt caracteristice compușilor $A_2^I B^{II} C^{IV} X_4^{VI}$ cu conținut de Si, precum ar fi compusul cuaternar $Cu_2ZnSiS_4(Se_4)$, pentru care în literatura de specialitate este raportată structura de tip wurtz-stanit [54, 55]. De asemenea, același tip de structură a fost raportat pentru probele cristaline ale compușilor CZTSe [56] și CZTS, iar valorile energiei totale ale acestor structuri, luând ca punct de reper energia structurii de tip kesterit, sunt prezentate în Tabelul 1.2

Tabelul 1.2. Energia totală (meV/atom) a diferitor tipuri de structuri considerată față de energia structurii de tip kesterit [57].

	Kesterit	Stanit	Wurtz-kesterite	Wurtz-stanit
CZTS	0,0	2,8	6,0	7,2

1.2.3. Defecte structurale în compușii CZTS și rolul stoichiometriei

În literatura de specialitate, randamentul celulelor solare pe baza straturilor subțiri din CZTSSe, depășește 8% doar în cazul când raporturile cationice $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \approx 0.8$ și $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1,2$ [58–63]. Prin urmare, condițiile de obținere a probelor, cu deficit de Cu și surplus de Zn, favorizează majorarea eficienței dispozitivelor fotovoltaice. Aceste raporturi compoziționale indică o abatere puternică de la stoichiometrie și cel mai probabil denotă existența fazelor secundare, cum ar fi ZnS, sau a unei populații înalte a defectelor intrinseci. Chiar dacă, în ambele cazuri devierea de la stoichiometrie are un impact detrimental asupra randamentului, datorită complexității defectelor structurale din CZTS, eficiența convertoarelor solare rămâne în continuare promițătoare.

Tabelul 1.3. Valoarea teoretică a energiei de formare (eV) a defectelor intrinseci în CZTS, pentru diferite condiții de obținere a probelor [64, 65].

Tipul defectului	Surplus de Zn și deficit de Cu și Sn	Deficit de Cu/surplus de Zn
V_{Cu}	0,590	0,21–0,67
Zn_{Cu}	–0,064 până la –0,318	2,43–2,60
Cu_{Zn}	0,378–0,632	–0,16 până la 0,01
V_{Zn}	0,631–0,885	0,39–1,02
Sn_{Zn}	0,158–0,599	4,11–4,44
Sn_{Cu}	0,170–0,732	6,54–7,05

Calcularea energiei de formare a defectelor și a clusterilor acestora în compusul CZTS a fost raportată de mai mulți autori [41, 64–66]. Prin urmare, s-a demonstrat că vacanțele de cupru (V_{Cu}) și unele perechi de defecte, cum ar fi ($V_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$) și ($\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$), se formează ușor în condițiile deficitului de Cu și surplusului de Zn [41]. Defectul antisite Zn_{Cu} are chiar și o energie de formare negativă [66]. Astfel, a fost stabilit că vacanțele de cupru V_{Cu} , dar și defectele Cu_{Zn} sunt defecte acceptoare dominante în CZTS [65, 67], care determină conductibilitatea de tip *p* a compusului. O prezentare generală a energiilor de formare a defectelor în CZTS pentru diferite condiții de obținere a probelor este prezentată în Tabelul 1.3.

Existența defectelor structurale Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , în structura de tip kesterit dezordonat, a fost demonstrată experimental prin difracția cu neutroni pe probe stoichiometrice sub formă de pulberi [53, 68], precum și prin spectroscopia de transmisie optică in-situ în timpul tratării termice [69]. Prin urmare, defectele respective sunt localizate pe pozițiile Wyckoff *2c* și *2d*, în planurile cu $z = \frac{1}{4}$ și $\frac{3}{4}$, în timp ce poziția Wyckoff *2a* este identică cu cea a tipului structural kesterit (Figura 1.9). Dacă nu se ia în considerație diferența mică în poziția anionului, kesteritul dezordonat poate fi atribuit grupului spațial $I\bar{4}2m$, cu o distribuție statistică a cuprului și zincului

pe poziția $4d$. Cu toate acestea, nu putem atribui această distribuție cationică structurii de tip stanit, deoarece există o diferență semnificativă, în poziționarea cationilor, între structurile de tip kesterit dezordonat și stanit.

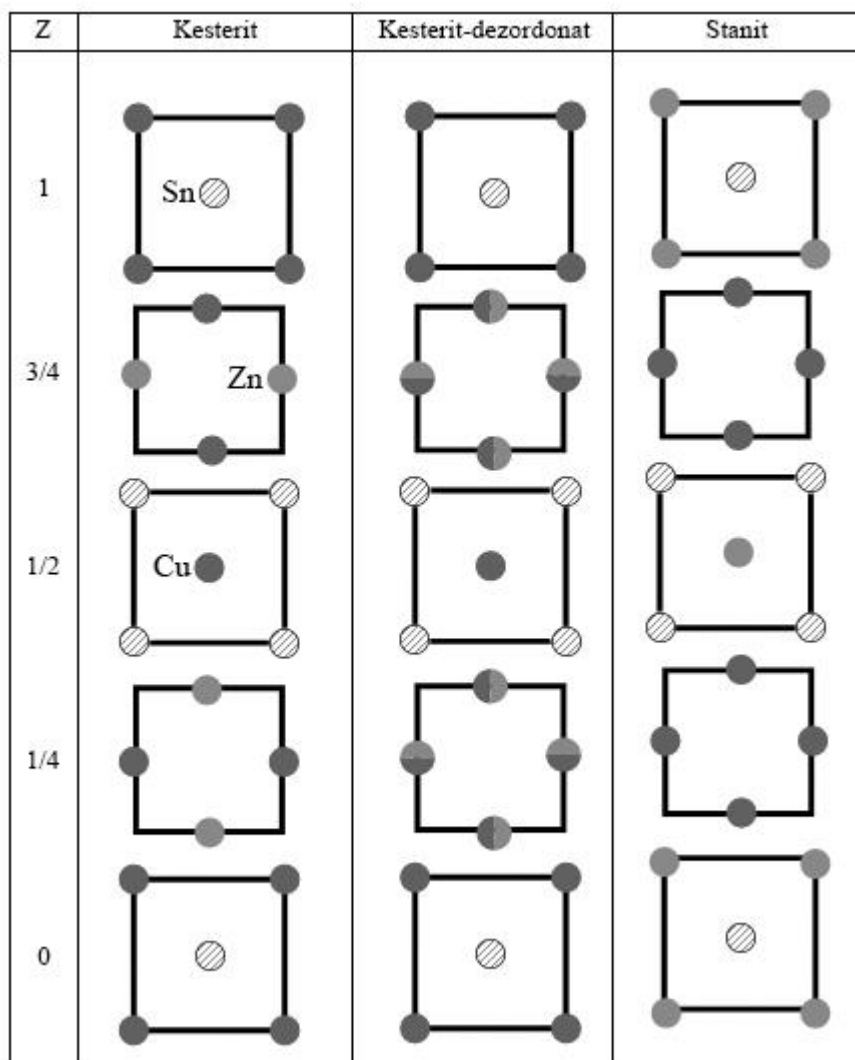


Figura 1.9. Vizualizarea planelor a-b pentru structurile de tip kesterit, stanit și kesterit dezordonat. Numerele indică valoarea coordonatei z de-a lungul axei c a rețelei cristaline [25].

În acest context, Choubrac et.al. [70] și Lafond et.al. [71] au presupus că defectele structurale, sub formă de substituții cationice [72], sunt determinate de abaterea de la stoichiometrie din CZTS. Prin urmare, substituțiile cationice au fost clasificate în patru grupuri: pentru CZTS cu deficit de Cu și surplus de Zn, tipul A - unde Cu este substituit formându-se vacanțe de Cu (V_{Cu}) și delocațiuni de Cu (Zn_{Cu}), tipul B - unde atomii de Cu și Sn sunt substituiți de către atomii de Zn formând delocațiunile Zn_{Cu} și Zn_{Sn} , tipul C - pentru CZTS cu surplus de Cu și deficit de Zn, care determină substituirea atomilor de Zn cu cei de Cu și Sn, formând defectele

antisite Cu_{Zn} și Sn_{Zn} și tipul D - în care se formează delocațiuni de Zn (Cu_{Zn}) și interstiții de Cu (Cu_{i}). În Figura 1.10 aceste tipuri de substituție cationică sunt reprezentate pe diagrama de fază ternară $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{ZnS}$, precum și pe diagrama raporturilor cationice $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ și Zn/Sn , în care cele patru cadrane corespund cazurilor: deficit de Cu/surplus de Zn, surplus de Cu/surplus de Zn, deficit de Cu/deficit de Zn și surplus de Cu/deficit de Zn. Liniile pentru abaterea de la stoichiometrie de tip A și B, se găsesc în cadranul „deficit de Cu/surplus de Zn”, iar pentru devierea de tip C și D - în cadranul „surplus de Cu/deficit de Zn”. Prin urmare, condițiile experimentale, pentru celulele solare pe baza straturilor subțiri din CZTS de înaltă eficiență (deficit de Cu și surplus de Zn) corespund cazurilor când are loc substituția de tip A sau B. Pentru probele CZTS sub formă de pulberi, care se găsesc în cadranul „deficit de Cu/deficit de Zn”, a fost introdusă devierea de la stoichiometrie de tip E, care determină formarea defectelor V_{Cu} și Sn_{Zn} .

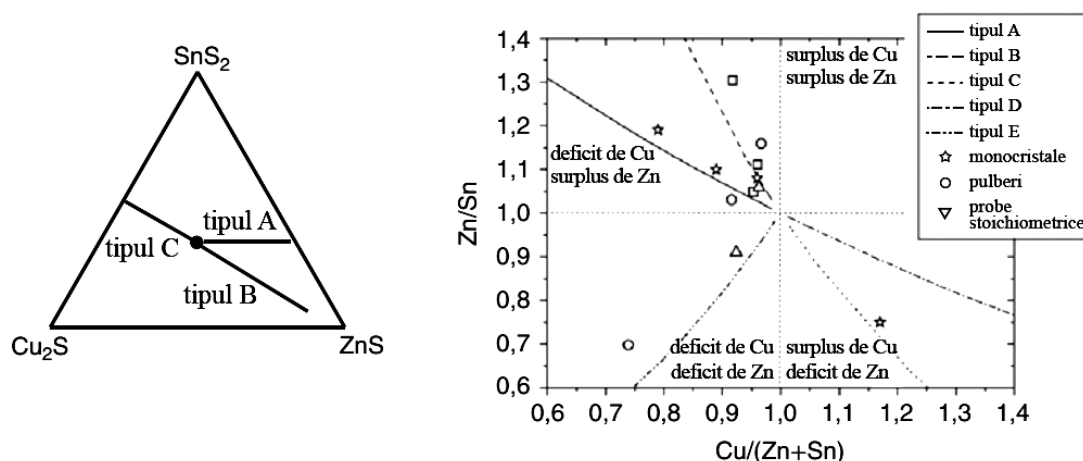


Figura 1.10. Stânga: reprezentarea generală a tipurilor de substituție cationică propuse de Choubrac în CZTS pe diagrama de fază $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{ZnS}$. Punctul indică compusul CZTS stoichiometric. Dreapta: tipurile de substituție cationică reieșind din raporturile cantitative $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ și Zn/Sn . Prin simboluri (cercuri, triunghiuri, ...) sunt indicate probele CZTS cu compoziție stoichiometrică și probele sub formă de pulberi [25].

1.2.4. Substituția zincului (Zn) cu cadmiu (Cd)

În prezent, comercializarea celulelor solare confecționate pe baza materialului CZTS este limitată, deoarece nu a fost atinsă eficiența minimă necesară de 15%, și cu atât mai mult valoarea de 35%, calculată teoretic [73]. Acest impediment se datorează în primul rând, valorii reduse a tensiunii circuitului deschis (V_{OC}), care a fost atribuit unei serii de limitări ale materialului de tip kesterit. Dintre acestea, o contribuție semnificativă revine formării ușoare a defectelor antisite

Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , datorită dimensiunilor și proprietăților chimico-electronice similare ale cationilor Cu^+ și Zn^{2+} [4, 74].

Pentru depășirea problemei, s-a propus substituția zincului cu elemente de rază atomică mai mare [4, 10, 75]. Deoarece cadmiul (Cd) și zincul (Zn) se află în aceeași grupă, în sistemul periodic, primul a fost ales pentru a înlocui zincul în materialul CZTS, obținându-se compusul cuaternar $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (CCTS).

Până la moment, compusul CCTS a fost studiat relativ superficial și a atras atenția în calitate de material optic nelinier pentru dispozitivele infraroșii [76]. De asemenea, s-a presupus că formarea defectelor antisite Cu_{Cd} și Cd_{Cu} va reduce dezordinea structurală, datorită razei ionice mai mari a atomului de cadmiu (Cd) egală cu 0,94 Å, comparativ cu cea a cationilor Cu^+ și Zn^{2+} , cu o rază ionică de 0,74 Å [10, 77].

Totuși, rezultatele calculelor teoretice au infirmat ipoteza enunțată mai sus. După cum se arată în Figura 1.11, energia de formare a defectelor Cu_{Cd} în cadrul compusului CCTS, rămâne în continuare cea mai mică pentru orice valoare a potențialului chimic, fiind doar cu puțin mai mare decât energia de formare a defectelor Cu_{Zn} (cu aproximativ 0,2 eV). În același timp, formarea complexelor de defecte $\text{Cu}_{\text{Cd}}+\text{Cd}_{\text{Cu}}$ și $2\text{Cu}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Cd}}$, are loc de asemenea pentru valori mici ale energiei [10].

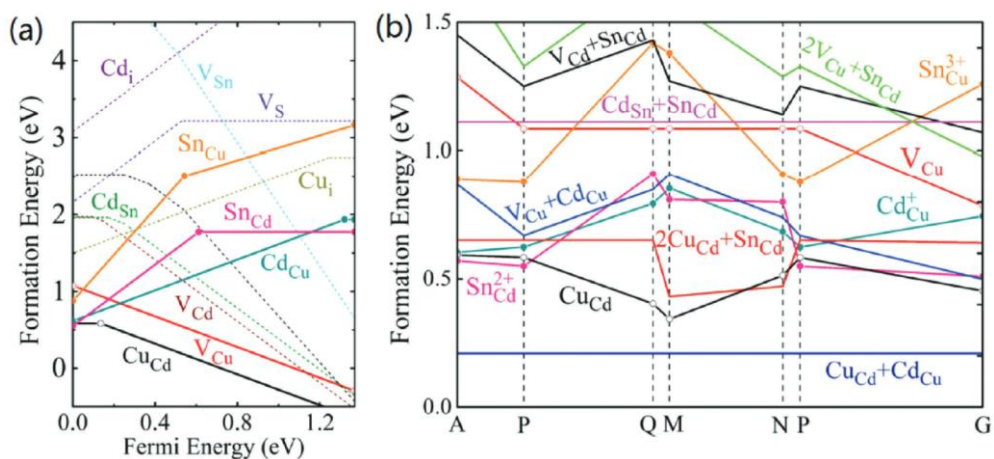


Figura 1.11. Energia de formare a defectelor în CCTS: a) ca funcție de poziția nivelului Fermi în punctul P al potențialului chimic și b) ca funcție de potențialele chimice ale elementelor constituyente [10].

Astfel, din punct de vedere teoretic, substituția zincului (Zn) cu cadmiu (Cd) nu este o metodă eficientă pentru reducerea dezordinii cationice în probe.

Pe de altă parte, studiile experimentale recente privind substituția cu cadmiu (Cd) au oferit o concluzie consilientă referitor la faptul că incorporarea Cd aduce beneficii evidente

pentru îmbunătățirea performanței dispozitivelor fotovoltaice pe baza straturilor subțiri. Prin ajustarea fină a raportului Zn/Cd, folosind metoda soluției-gel, Su et al. [78] au îmbunătățit semnificativ performanța dispozitivelor fotovoltaice de la 5,3% până la 9,24% pentru o valoare a concentrației cadmiului egală cu 40% (Figura 1.12). Adicional, s-a constatat că pentru o cantitate mai mare de cadmiu, performanța dispozitivelor degradează dramatic.

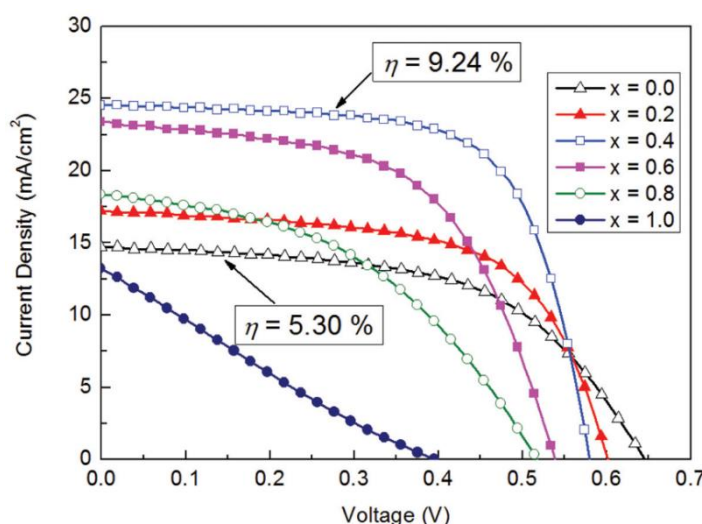


Figura 1.12. Caracteristicile volt-amperice ale celulelor solare pe baza straturilor subțiri $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ ($x = 0-1.0$) [78].

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

Conductibilitatea electrică în compușii cuaternari poartă un caracter activațional, întrucât odată cu micșorarea temperaturii, activarea purtătorilor de sarcină în banda de conducție are loc sub acțiunea diferitor mecanisme de conducție.

În domeniul temperaturilor înalte, datorită energiei termice de activare a electronilor din banda de valență în banda de conducție, semiconductorii posedă conductibilitate electrică intrinsecă. Drept urmare, energia de activare mare, determinată de lățimea benzii interzise E_g , pentru valori mici ale temperaturii, conduce la scăderea rapidă a concentrației purtătorilor liberi, în banda de conducție, până când aceasta nu va deveni mai mică decât cea a purtătorilor activați din benzile impuritate. Pentru o scădere suplimentară a temperaturii, conductibilitatea va fi determinată complet de concentrația și proprietățile impurităților.

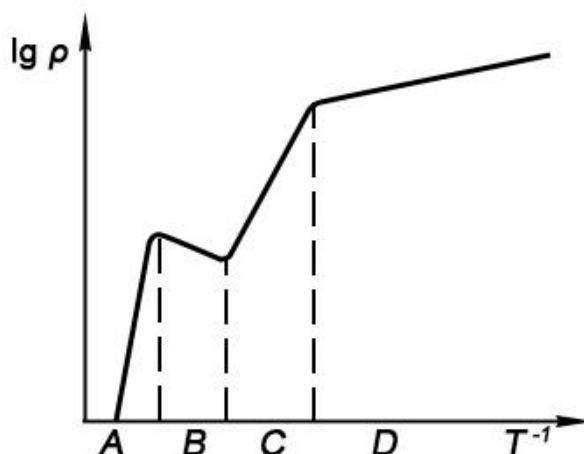


Figura 1.13. Reprezentarea schematică a dependenței rezistivității de temperatură într-un semiconductor slab dopat: A - regiunea conductibilității intrinsece; B - regiunea de epuizare a conductibilității impuritate; C - regiunea de imobilizare; D - regiunea conductibilității prin salturi [79].

În Figura 1.13 este reprezentată schematic dependența logaritmului rezistivității de mărimea inversă temperaturii. Regiunea A cu o pantă aproape verticală corespunde conductibilității intrinseci a semiconductorului, iar regiunile B-D corespund conductibilității impuritate. Dacă energia de ionizare a impurităților este mult mai mică decât lățimea benzii interzise, atunci există un domeniu de temperaturi B în care impuritățile vor fi complet ionizate și, prin urmare, conductibilitatea nu va depinde doar de concentrația purtătorilor majoritari. În această regiune, dependența de temperatură a rezistenței este determinată de mobilitatea purtătorilor de sarcină.

Reducerea, în continuare, a temperaturii duce la imobilizarea purtătorilor de sarcină de pe nivelele principale. În acest interval de temperaturi, rezistența poate fi determinată din următoarea expresie:

$$\rho(T) = \rho_1 \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) \quad (1.1)$$

unde E_1 este o valoare apropiată de energia de ionizare a stării impuritate izolate.

Imobilizarea treptată a purtătorilor de sarcină din banda de valență, odată cu scăderea temperaturii, conduce la majorarea contribuției, în procesele de conducție, a salturilor purtătorilor de sarcină pe stările impuritate, fără activarea în banda de conducție, așa-numita conductibilitate prin salturi. În acest caz, purtătorul de sarcină “sare” dintr-o stare impuritară ocupată pe una liberă, astfel încât condiția principală pentru realizarea acestui tip de conductibilitate este prezența stărilor impuritate libere, ceea ce poate fi realizat prin compensarea parțială a semiconductorului.

Conductibilității prin salturi îi corespunde o mobilitate foarte redusă, deoarece salturile purtătorilor de sarcină sunt determinate de suprapunerile slabe ale “cozilor” funcțiilor de undă corespunzătoare stărilor impuritate învecinate. Cu toate acestea, conducția prin salturi prevalează substanțial, în domeniul temperaturilor joase, datorită implicării tuturor purtătorilor de sarcină de pe nivele impuritate. Întrucât, spre deosebire de cazul activării de pe nivelele impuritate în banda de conducție, la temperaturi joase, este angajată o cantitate exponențial de mică a purtătorilor de sarcină.

În 1960, Fritzsche și Keyvas investigând dependențele de temperatură ale *p*-Ge pentru diferite valori ale concentrației golurilor, au indicat posibilitatea aproximării curbelor experimentale obținute prin următoarea formulă:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(\frac{E_3}{kT}\right) \quad (1.2)$$

Primul termen corespunde activării nivel impuritar - bandă, iar cel de-al doilea – conductibilității prin salturi cu lungime constantă (NNH – nearest-neighbor hopping). Respectiv, în cazul intervalului de temperaturi joase, rezistivitatea poate fi determinată din expresia:

$$\rho(T) = \rho_3 \exp\left(\frac{E_3}{kT}\right) \quad (1.3)$$

unde ρ_3 , în conformitate cu [80]:

$$\rho_3(T) = \rho_{03} \exp[f(N_A)] \quad (1.4)$$

ρ_{03} și $f(N_A)$ – funcții de putere ale concentrației impurităților.

E_3 – energia de activare a conductibilității prin salt [80], care se calculează, din formula:

$$E_3 = F(K) e^2 \chi^{-1} N_A^{\frac{1}{3}} \quad (1.5)$$

aici $F(K)$ este o funcție universală a gradului de compensare, iar χ - constanta dielectrică.

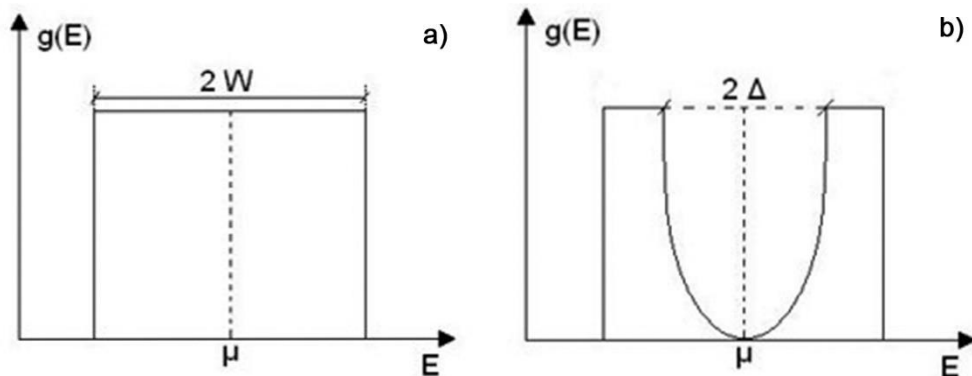


Figura 1.14. Distribuția schematică a densității de stări în apropierea nivelului Fermi: a) conductibilitatea prin salturi de tip Mott; b) conductibilitatea prin salturi de tip Shklovskii-Efros [79].

Un alt mecanism care determină deplasarea purtătorilor de sarcină prin salt, observat în semiconductori, este conductibilitatea prin salturi cu lungime variabilă (VRH - variable range hopping). Acest mecanism de conductibilitate a fost observat pentru prima dată de către Mott în 1968. Mai târziu, Shklovskii și Efros au arătat că la temperaturi și mai joase, conductibilitatea prin salturi cu lungime variabilă are o natură diferită.

În caz general, conductibilitatea de tip Mott, are loc pe stările din apropierea nivelului Fermi (Figura 1.14 a), condiția obligatorie, pentru aceasta, fiind invarianța densității stărilor în vecinătatea nivelului Fermi și diferența de zero a acesteia. În timp ce conductibilitatea tipică Shklovskii-Efros se realizează doar în cazul când densitatea de stări conține o fantă parabolică cu lățimea 2Δ (Figura 1.14 b), formată în rezultatul acțiunii forțelor Coulombiene, între electronii localizați în domeniul energetic $(\mu - \Delta)$ și $(\mu + \Delta)$ (μ - energia nivelului Fermi) [80].

Ambele tipuri de conductibilitate prin salturi cu lungime variabilă, în conformitate cu [80], pot fi descrise prin relația universală:

$$\rho(T) = \rho_{0p} \exp \left[\left(\frac{T_{0p}}{T} \right)^{\frac{1}{p}} \right] \quad (1.6)$$

unde $p = 4$ corespunde conductibilității de tip Mott, iar $p = 2$ - tipului Shklovskii-Efros. $\rho_{0p} = A_p T^{1/p}$ (A_p nu depinde de T). T_{0p} - temperatura caracteristică a conductibilității prin salturi cu lungime variabilă [80], care poate fi definită ca:

$$T_{04} = \frac{\beta_4}{k_B g(\mu) \alpha^3} \quad T_{02} = \frac{\beta_2 e^2}{k k_B \alpha} \quad (1.7)$$

aici β_4 și β_2 - constante numerice ($\beta_4 = 21$ și $\beta_2 = 2.8$), $g(\mu)$ - densitatea de stări în vecinătatea nivelului Fermi, k - permitivitatea dielectrică și α - raza de localizare a purtătorilor de sarcină.

Semi-lățimea benzii acceptoare W , în cazul conductibilității de tip Mott și fanta Coulomb - în cazul conductibilității de tip Shklovskii-Efros [80], pot fi descrise prin expresiile:

$$W = k_B (T_{v4}^3 T_{04})^{\frac{1}{4}} \quad \Delta = 0.5 k_B (T_{02} T_{v2})^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

unde T_{02} și T_{04} - temperaturile caracteristice, iar T_{v2} și T_{v4} - temperaturile inițiale pentru activarea celor două mecanisme de conducție: Shklovskii-Efros și Mott.

În practică, precizia cu care sunt determinați parametrii enumerați mai sus este afectată și de utilizarea diferitor aproximări și simplificări. În cazul modelului Mott, de exemplu, se utilizează o formă dreptunghiulară a DOS, cu semi-lățimea W , în care regiunile cu stări localizate

sunt separate de cele cu stări delocalizate de către pragurile de mobilitate $-E_c$ și E_c (Figura 1.15) [81, 82].

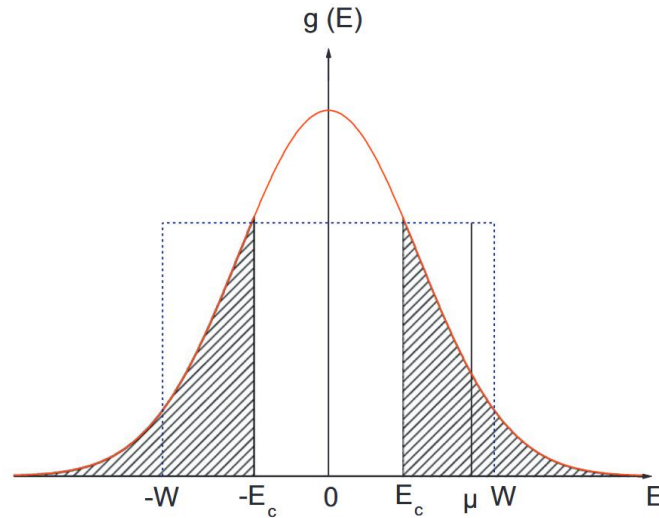


Figura 1.15. Imaginea schematică a DOS în banda acceptoare, în care stările localizate sunt separate de cele nelocalizate de către pragurile de mobilitate $-E_c$ și E_c . Cu linii întrerupte este reprezentată aproximarea dreptunghiulară a DOS [82].

În cadrul acestui model al benzii acceptoare, poziționarea nivelului Fermi μ determină proprietățile electrice ale materialului. De exemplu, dacă nivelului Fermi μ nimerește în regiunea energiilor corespunzătoare stărilor localizate, atunci materialul reprezintă un dielectric, conductibilitatea fiind posibilă doar prin intermediul saltului purtătorilor de sarcină în limitele benzii acceptoare. În caz contrar, când nivelului Fermi μ nimerește în regiunea stărilor delocalizate, materialul investigat posedă conductibilitate metalică. Tranziția între cele două tipuri de conductibilitate poartă numele de tranziție metal-izolator (TMI) sau tranziție Anderson.

În caz general, TMI are loc atunci când nivelului Fermi μ traversează pragurile de mobilitate $-E_c$ sau E_c . Prin urmare, panta de înclinare a dependenței rezistivității de temperatură este corelată direct cu apropierea sau depărtarea nivelului Fermi μ de TMI, fiind determinată de distanța energetică dintre μ și unul dintre pragurile de mobilitate prin intermediul relației:

$$E_a = |\mu - E_c| \quad (1.9)$$

unde E_a reprezintă energia de activare a acceptorilor.

De asemenea, poziționarea nivelului Fermi într-una dintre cele două regiuni ale stărilor localizate corespunde diferitor grade de compensare a semiconductorului. Prin urmare, în cazul când nivelului Fermi μ se află în intervalul energetic $(-W, -E_c)$, semiconductorul posedă un grad puternic de compensare, iar în cazul când μ se află în intervalul energetic (E_c, W) acesta este caracterizat de un grad slab de compensare.

1.4. Proprietățile vibraționale ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$

1.4.1. Spectroscopia Raman

Primele observații ale efectului de împrăștiere Raman au fost realizate de către C. V. Raman și studentul său K. S. Krishnan în lichide organice, și independent de către G. S. Landsberg și L. I. Mandelstam în cristale anorganice în 1928 [83, 84]. Împrăștierea Raman reprezintă un proces cauzat de interacțiunea luminii cu mediul (gaz, lichid sau solid) și este legată de împrăștierea neelastică a fotonilor pe oscilațiile moleculelor sau atomilor [85].

Spectrele Raman prezintă intensitatea radiației împrăștiate inelastic dintr-un material ca funcție de frecvența Raman (deplasarea Raman), iar pentru materialele cristaline sunt formate din peak-uri individuale cu formă Lorentziană asociate fononilor individuali. Distribuția spectrală a intensității peak-urilor Raman poate fi exprimată prin expresia:

$$I(\omega) = \frac{2A}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_{ph})^2 + \Gamma^2} \quad (1.10)$$

unde Γ reprezintă lățimea la semi-înălțimea maximă (FWHM) a peak-ului Raman, determinată de timpul de viață al fononilor, ω_{ph} este frecvența fononului, iar A este amplitudinea, corelată cu densitatea de stări a fononilor.

Deoarece spectrele Raman reprezintă superpoziția mai multor mode vibraționale, fiecare dintre acestea poate fi modelată de un peak cu formă Lorentziană, iar deconvoluția spectrelor permite extragerea parametrilor individuali ai peak-urilor, care pot fi direct relaționați cu proprietățile vibraționale ale materialului.

1.4.2. Spectrele Raman ale compușilor cuaternari

Până în prezent, atenția cercetătorilor în domeniu a fost axată pe studiul compușii cuaternari cu structură cristalină tetragonală. La rândul ei structura tetragonală se divizează în mai multe tipuri: kesterit (grupul spațial $I\bar{4}$), stanit (grupul spațial $I\bar{4}2m$), structuri primitive de tip Cu-Au mixt (PMCA, grupul spațial $P\bar{4}2m$), kesterit cu distribuție aleatorie a cationilor (grupul spațial $I\bar{4}2m$) și alte tipuri de structuri cristaline (grupurile spațiale $P\bar{4}2c$, $P\bar{4}2_1$, și $P\bar{4}$) [53]. Toate aceste tipuri de structuri se diferențiază prin poziția cationilor Cu și Zn și au reprezentări ireductibile diferite. Acestea sunt prezentate în Tabelul 1.4 împreună cu clasificarea modelor.

Tabelul 1.4. Reprezentarea ireductibilă pentru modele fononice în centrul zonei (punctul Γ) și clasificarea modelor în compuși cuaternari [86].

Structură cristalină	Grupul spațial	Reprezentarea ireductibilă	Clasificarea modelor	
Rețeaua tetragonală				
Kesterit	$I\bar{4}$ [87]	$3A \oplus 7B \oplus 7E$	Raman IR Acustic Silentios	$3A \oplus 6B \oplus 6E$ $6B \oplus 6E$ $B \oplus E$
Stanit	$I\bar{4}2m$ [87, 88]	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 5B_2 \oplus 7E$	Raman IR Acustic Silentios	$2A_1 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2 \oplus 6E$ $4B_2 \oplus 6E$ $B_2 \oplus E$ A_2
PMCA	$P\bar{4}2m$ [89]	$2A_1 \oplus 2A_2 \oplus B_1 \oplus 5B_2 \oplus 7E$	Raman IR Acustic Silentios	$2A_1 \oplus B_1 \oplus 4B_2 \oplus 6E$ $4B_2 \oplus 6E$ $B_2 \oplus E$ $2A_2$
Kesterit dezordonat	$I\bar{4}2m$ [90]	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 5B_2 \oplus 7E$	Raman IR Acustic Silentios	$2A_1 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2 \oplus 6E$ $4B_2 \oplus 6E$ $B_2 \oplus E$ A_2
–	$P\bar{4}2c$ [89]	$3A_1 \oplus 5A_2 \oplus 5B_1 \oplus 7B_2 \oplus 14E$	Raman IR Acustic Silentios	$3A_1 \oplus 5B_1 \oplus 6B_2 \oplus 13E$ $6B_2 \oplus 13E$ $B_2 \oplus E$ $5A_2$
–	$P\bar{4}2_1$ [86]	$4A_1 \oplus 3A_2 \oplus 5B_1 \oplus 6B_2 \oplus 12E$	Raman IR Acustic Silentios	$4A_1 \oplus 5B_1 \oplus 5B_2 \oplus 11E$ $5B_2 \oplus 11E$ $B_2 \oplus E$ $3A_2$
–	$P\bar{4}$ [91]	$4A \oplus 6B \oplus 7E$	Raman IR Acustic	$3A \oplus 6B \oplus 6E$ $6B \oplus 6E$ $B \oplus E$
Rețeaua ortorombică				
Wurtzstanit	$Pmn2_1$ [88]	$13A_1 \oplus 10A_2 \oplus 9B_1 \oplus 13B_2$	Raman IR	$13A_1 \oplus 10A_2 \oplus 9B_1 \oplus 13B_2$ $13A_1 \oplus 9B_1 \oplus 13B_2$

Compuși de tip kesterit

În cazul compușilor de tip kesterit, proprietățile vibraționale au fost analizate în monocristale, oferind informații nu doar despre frecvența celor mai intense mode Raman, ci și despre atribuirea simetriilor acestor mode [87, 92–95].

Spectrele de împrăștiere Raman ale compușilor de tip kesterit sunt prezentate în Figura 1.16 , cu indicarea poziției celor mai intense peak-uri Raman caracteristice.

În același timp, Figura 1.16 b) prezintă spectrul Raman al compusului CZTS, obținut la 300 K de Altosaar et al. [96]. Acest spectru este caracterizat de prezența unui peak intens la ~ 340 cm^{-1} , două peak-uri proeminente la ~ 290 și ~ 370 cm^{-1} , și câteva peak-uri cu intensitate redusă. Prin analogie cu semiconductorii de tip calcopirită [97], primele două peak-uri dominante la ~ 290 și ~ 340 cm^{-1} au fost atribuite modei A. Aceste peak-uri sunt determinate de mișcarea exclusivă a anionilor în rețeaua kesteritului. Ultimul peak proeminent la ~ 370 cm^{-1} și peak-ul amplasat la ~ 170 cm^{-1} (Figura 1.16 b) au fost atribuite modelor B și E (B/E).

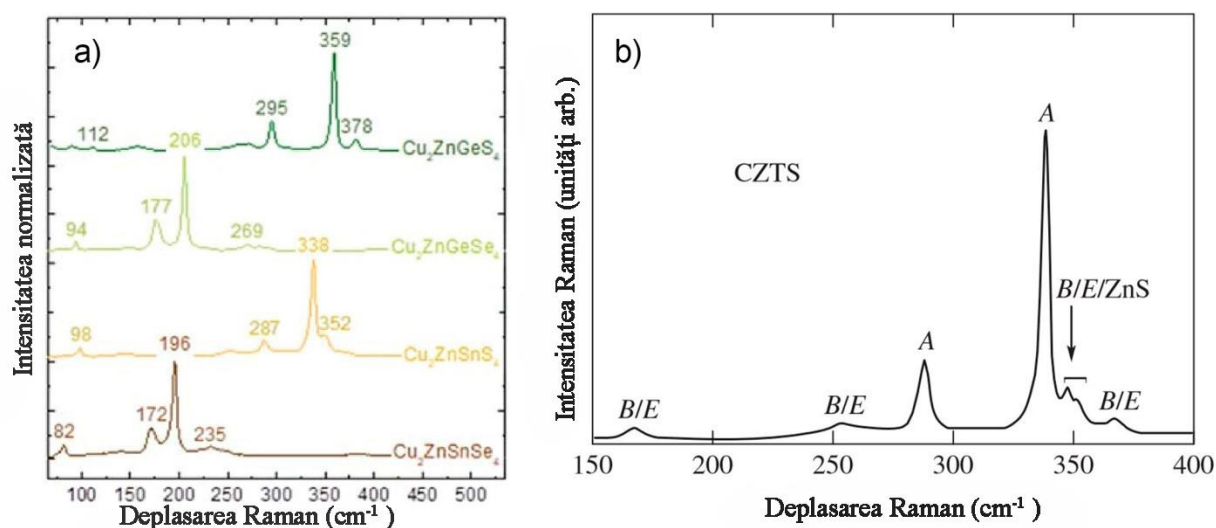


Figura 1.16. a) - spectrele de împrăștiere Raman ale diferitor compuși de tip kesterit, măsurate în condiții non-rezonante [87, 94, 95], b) - spectrul Raman al compusului CZTS măsurat la 300 K [96].

Compuși de tip stanit

Pe de altă parte, compușii cuaternari precum $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ [98] și $\text{Cu}_2\text{CdSn(S,Se)}_4$ [12, 99] sunt caracterizați prin structuri de tip stanit. După cum se arată în Figura 1.17 a), spectrul Raman nepolarizat al compusului $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ la temperatura de 300 K a indicat prezența a două peak-uri intense amplasate la 172 și 192 cm^{-1} , însoțite de câteva peak-uri mai puțin intense.

Pe baza observației generale că aceste două peak-uri proeminente sunt cele mai intense în spectrele Raman ale mai multor compuși cuaternari, ele au fost atribuite modelor stanit de simetrie A_1 . Mai mult ca atât, în conformitate cu predicțiile teoriei grupurilor, aceste peak-uri nu apar în spectrele infraroșu îndepărtat (IR) ale compusului $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$.

Adițional, pentru $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, cele cinci peak-uri Raman și IR la 78 cm^{-1} , 104 cm^{-1} , 155 cm^{-1} , 182 (IR) cm^{-1} și 228 (IR) cm^{-1} pot fi atribuite celor cinci dintre cele șase mode de simetrie E. De asemenea, peak-urile la 92 cm^{-1} , 142 (IR) cm^{-1} , 218 cm^{-1} și 248 (IR) cm^{-1} pot fi atribuite celor patru mode B_2 , caracteristice acestui compus.

În același timp, peak-ul amplasat la 202 cm^{-1} corespunde modei de simetrie B_1 , determinate de oscilația atomilor de Cu, în timp ce peak-urile poziționate la 116 și 130 cm^{-1} , care nu au echivalente în spectrul Raman calculat al compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, ar putea fi cel mai probabil determinate de prezența fazelor secundare minoritare.

Prin urmare, majoritatea modelor Raman anticipate pentru $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ sunt legate de vibrațiile atomilor de Cu, Sn și Se, și doar una dintre modele B_2 și una dintre cele de simetrie E rezultă din vibrația atomului de Cd. Astfel, majoritatea peak-urilor Raman observate în acest compus apar la frecvențe apropiate de cele ale compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Totuși, datorită efectului de masă [88, 100], unele dintre aceste peak-uri în $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ se deplasează către energii mai mici comparativ cu cele ale compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, atunci când atomul de Zn este înlocuit cu atomul mai greu de Cd.

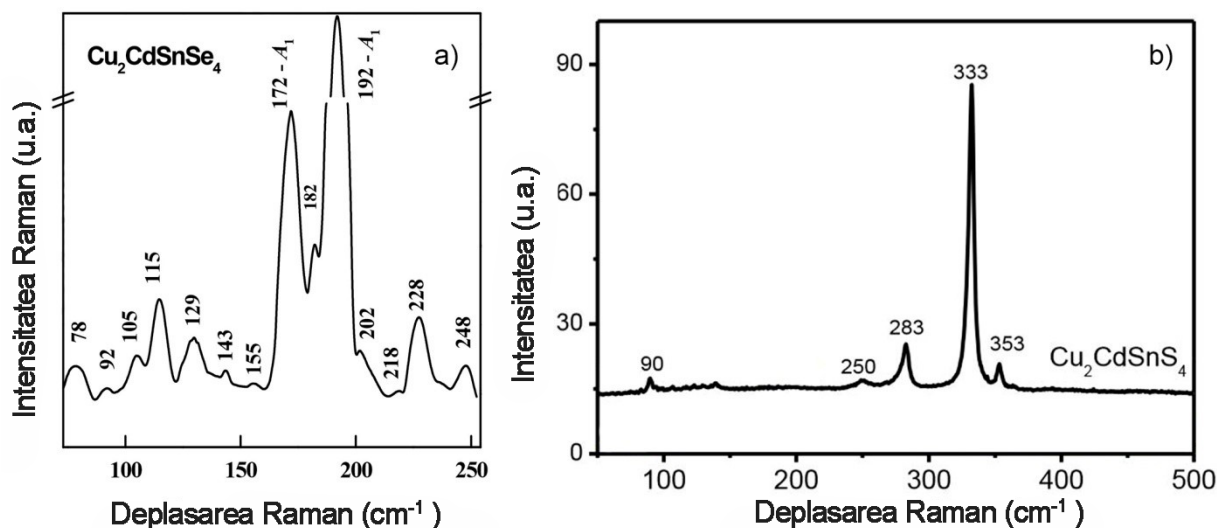


Figura 1.17. a) - spectrul Raman al compusului stanit $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ [99], b) - spectrul Raman al cristalelor de pulbere monogranulară CCTS [101].

Pe de altă parte, în spectrul compusului CCTS (Figura 1.17 b), cele mai intense peak-uri au fost observate pentru frecvențele 333 cm^{-1} și 283 cm^{-1} . Aceste peak-uri corespund modei de simetrie A_1 și rezultă din mișcările exclusive ale anionilor [102]. Alte mode Raman (modele E și B_2) au fost detectate la 90 cm^{-1} , 250 cm^{-1} și 353 cm^{-1} .

Compuși de tip wurtzstanit

Studiile spectrelor de împrăștiere Raman ale compușilor cuaternari de tip wurtzstanit $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ au fost realizate de Levchenko et al. [103].

După cum se arată în Figura 1.18, cele mai intense mode, localizate la 391 și 222 cm^{-1} pentru $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ și respectiv $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, au fost atribuite simetriei A_1 , prin analogie cu

compușii de tip stanit [88] și compușii ternari de tip calcopirită [97], unde mișcările complet simetrice ale anionilor determină cele mai intense mode în spectrele Raman.

În același timp, peak-urile observate la 333 (167) și 340 (178) cm^{-1} de asemenea pot fi atribuite modei A_1 , deoarece pot fi explicate prin aceeași deplasare a numărului de undă cauzată de substituția anionilor, ca și în cazul celei mai intense mode A_1 la 391 (222) cm^{-1} în $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4(\text{Se}_4)$. Peak-ul detectat la 289 cm^{-1} în compusul $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$, poate fi atribuit de asemenea modei A_1 , așa cum a fost observat pentru compușii $\text{Cu}_2\text{HgSiS}_4$ (285 cm^{-1}) și $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ (284 cm^{-1}) [88], în timp ce peak-ul amplasat la 278 cm^{-1} poate fi asociat simetriei A_2 , întrucât nu este vizibil în spectrele IR pentru compușii cu conținut de Si. Modele vibraționale amplasate la frecvențe mai mari de 470 (370) cm^{-1} pentru $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4(\text{Se}_4)$ au fost atribuite vibrațiilor caracteristice ale tetraedrelor $\text{SiS}_4(\text{Se}_4)$, deoarece s-a constatat o corelație puternică între cele mai intense mode IR situate la aceste numere de undă și ionii tetravalenți ai compușilor cuaternari în transmisie IR [88].

Astfel, originea peak-urilor Raman de intensitate redusă, detectate la 178, 213 și 239 cm^{-1} ale compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ este mai puțin evidentă, fiind corelată cu vibrațiile tetraedrelor MS_4 ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$), întrucât peak-uri similare la 175 și 234 cm^{-1} au fost observate în spectrele IR ale $\text{Cu}_2\text{HgSiS}_4$ și la 199 cm^{-1} în spectrele IR ale $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ [88].

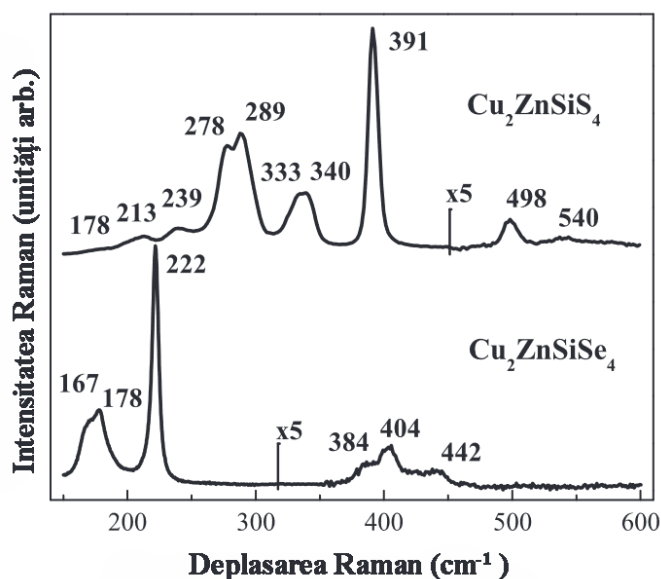


Figura 1.18. Spectrele Raman ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ la temperatura de 300 K [103].

Adițional, detaliile privind poziția celor mai intense peak-uri Raman din spectrele compușilor cuaternari cu diverse structuri cristaline, excitate cu diferite lungimi de undă, sunt prezentate în Tabelul 1.5.

Tabelul 1.5.Principalele peak-uri Raman ale compușilor cuaternari cristalizați în rețele Bravais tetragonale și ortorombice [86].

Compusul	Starea solidă	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	Deplasarea Raman (cm^{-1})	Ref.
Structura de tip kesterit, grupul spațial $I\bar{4}$				
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Monocristal	514.5	285, 334 , 352	[92]
	Monocristal	532	98, 287, 338 , 352	[94]
	Monocristal	785 ²	287, 320, 338 , 366, 374	[94]
	Peliculă subțire	MW ³	287, 302, 338 , 347, 366, 374	[104]
	Pulbere	532	288, 338 , 368	[12]
	Policristal	532	98, 288, 338 , 347, 355, 365	[105]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	Monocristal	785	295, 359 , 378	[95]
	Monocristal	514.5 ²	295, 317, 359 , 400	[95]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	Monocristal	532	82, 170, 174, 196 , 231	[87]
	Monocristal	532	79, 172, 196 , 230	[93]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	Monocristal	532	94, 176, 180, 206 , 269	[87]
Structura de tip stanit, grupul spațial $I\bar{4}2m$				
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	Pulbere	514.5	286, 318 , 350	[88]
	Pulbere	514.5	285, 318 , 352	[98]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Pulbere	514.5	285, 338 , 362	[88]
CCTS	Pulbere	514.5	279, 329 , 356	[88]
	Pulbere	532	282, 332 , 351	[12]
$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	Pulbere	514.5	283, 318	[88]
$\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$	Pulbere	514.5	291, 341 , 377	[88]
	Pulbere	514.5	109, 294, 342 , 378	[100]
$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	Pulbere	514.5	105, 157, 175 , 220	[100]
$\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$	Pulbere	514.5	116, 172, 192 , 228	[100]
	Pulbere	488	115, 172, 192 , 228	[99]
Structura de tip PMCA, grupul spațial $P\bar{4}2m$				
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	—	—	304, 340	[89]
Structura de tip kesterit dezordonat, grupul spațial $I\bar{4}2m$				
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Policristal	514.5	285, 331 , 350	[106]
$\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$	Policristal	785 ²	81, 134, 151	[90]
Grupul spațial $P\bar{4}2c$				
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	—	—	289, 334 , 361	[89]
Grupul spațial $P\bar{4}$				
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	Pulbere	514.5	218, 284, 321 , 400	[91]
Structura de tip wurtzstanit, grupul spațial $Pmn2_1$				
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	Monocristal		274, 279, 288, 294, 394	[107]
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	Monocristal		170, 179, 222	[107]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	Monocristal	785	272, 291, 333, 362	[108]

1.4.3. Comportamentul modelor Raman în soluții solide de tip kesterit

Teoria comportamentului modelor Raman în soluțiile solide se bazează pe modelul MREI (*modified random-element isodisplacement*), propus pentru compușii binari [109]. În termeni simpli, modelul corelează masele molare ale elementelor substituite cu masa lor redusă [109], ceea ce permite predicția comportamentului de tip „uni-modal” sau „bi-modal” pentru fiecare peak în soluțiile solide ale majorității compușilor binari.

Conform acestui model, aliajul $A_xB_{1-x}C$ va prezenta un comportament de tip „bi-modal” dacă îndeplinește condiția:

$$M_A < \mu_{BC} \quad (1.11)$$

unde $\mu_{BC}^{-1} = M_B^{-1} + M_C^{-1}$ reprezintă masa redusă a compusului binar BC. În caz contrar, aliajul va prezenta un comportament de tip „uni-modal”.

Din păcate, acest lucru devine mult mai complex în cazul compușilor constituiți din mai multe elemente, ceea ce face dificilă predicția comportamentului peak-urilor Raman. În general, se disting trei tipuri de comportament al modelor Raman în soluțiile solide, după cum se arată în Figura 1.19.

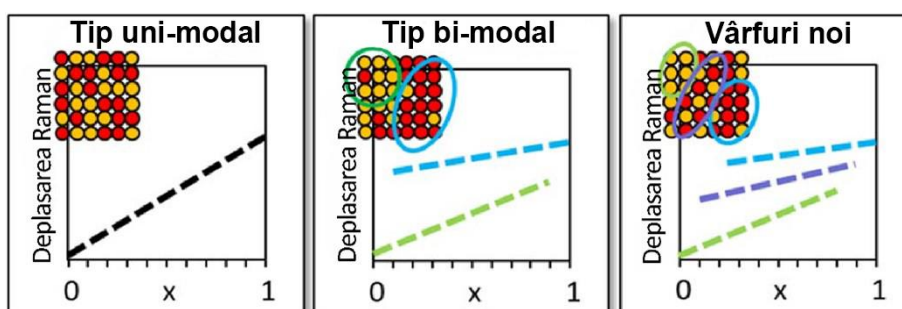


Figura 1.19. Reprezentarea schematică a comportamentului peak-urilor Raman în soluții solide [86].

Comportamentul „uni-modal” constă în deplasarea continuă a peak-ului Raman între pozițiile corespunzătoare punctelor extreme ale soluțiilor solide, asociată distribuției aleatoare a atomilor substituiți. Comportamentul „bi-modal” se manifestă atunci când substituția determină apariția clusterelor sau super-rețelelor distincte, rezultând în două mode ale căror frecvențe converg, dar în final doar una singură este vizibilă la extremitățile soluției solide. Comportamentul „tri-modal” reprezintă o variantă mai complexă, în care formarea unui cluster constituit din cele două tipuri de atomi, duce la apariția unui peak amplasat între cele două mode extreme.

În soluțiile solide de tip kesterit au fost identificate toate trei tipuri de comportament. De regulă, cel mai intens peak prezintă comportament „uni-modal” în majoritatea sistemelor cu substituție cationică – de exemplu, $\text{Cu}_2(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ [110], $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ [111, 112] – în timp ce peak-urile mai puțin intense manifestă comportament „bi-modal” [116]. Această diferență se explică prin atribuirea selectivă a modelor: peak-urile intense corespund modelor de simetrie A, determinate de vibrațiile pure ale anionilor [95, 113–116], în timp ce peak-urile mai puțin intense corespund modelor polare B sau E, care implică vibrații atât ale cationilor, cât și ale anionilor [95, 113–116].

Totuși, această logică a fost infirmată în cazul soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$, pentru care a fost observat un comportament „bi-modal” chiar și în cazul modelor de simetrie A [111, 117, 118]. Explicația propusă în ref. [116] invocă diferența substanțială dintre masele anionilor S și Se față de cationii Sn și Ge, ceea ce determină un comportament diferit al modelor A în soluțiile solide cu sulf față de cele cu selen, în cazul substituției Sn-Ge.

1.4.4. Detectarea fazelor secundare în kesterite

Una dintre primele aplicații ale spectroscopiei Raman pentru detectarea fazelor secundare în kesterite a fost propusă de Fernandes et al. [119–122], iar spectrele majorității fazelor secundare posibile au fost sistematizate în ref. [123]. Studiile ulterioare au evidențiat necesitatea utilizării excitării cu lungimi de undă multiple pentru o detectare mai precisă. Această abordare a fost propusă inițial de Fontané et al. pentru faza secundară ZnS în compusul CZTS, utilizând lungimea de undă 325 nm [126], și dezvoltată ulterior prin demonstrarea că și concentrații extrem de mici de ZnS pot fi detectate prin excitare UV (325 nm), în timp ce excitarea convențională cu lumină verde (514,5 sau 532 nm) nu permite detectarea clară nici a unor cantități semnificative de ZnS în CZTS. Excitarea cu lumină verde s-a dovedit totuși suficient de sensibilă pentru detectarea fazei secundare Cu_2SnS_3 [124], precum și a fazelor binare Cu_xS și SnS_2 .

Această diferență de sensibilitate este determinată de eficiența Raman, care depinde de lungimea de undă a excitației. Compusul ZnS, cu bandă interzisă largă, se află aproape de condițiile de rezonanță la excitarea cu UV [125], generând un semnal Raman intens, în timp ce pentru lumina verde intensitatea semnalului va fi redusă. Fazele secundare Cu_2SnS_3 sau Cu_xS , având o bandă interzisă mai mică decât energia laserului verde determină o împrăștiere suficient de intensă pentru evaluarea unor concentrații reduse.

Pe baza studiilor publicate și a experienței acumulate, fazele secundare ale compușilor cuaternari de tip kesterit, împreună cu cele mai intense peak-uri Raman și lungimile de undă de excitare ($\lambda_{\text{exc.}}$), sunt prezentate în Tabelul 1.6.

Tabelul 1.6. Fazele secundare observate în compușii cuaternari de tip kesterit, cele mai intense peak-uri Raman și lungimea de undă utilizată pentru detectarea acestora [86].

Faza secundară	Deplasarea Raman (cm^{-1})	$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)	Ref.
Cu₂ZnSnS₄			
ZnS	350	325	[124, 126]
Cu ₂ SnS ₃	354, 292	532	[124]
Cu ₃ SnS ₄	317	532	[126]
Cu _x S	475	532	[119]
SnS ₂	314	532	[124]
Sn ₂ S ₃	308	532	[119]
SnS	220, 192, 163	785	[124]
MoS ₂	408	532	[124, 126]
Cu₂ZnSnSe₄			
ZnSe	250	442	[127]
Cu ₂ SnSe ₃	180	785	[15]
Cu _x Se	260	532	[120]
SnSe ₂	314	785	[117]
SnSe	151, 130	785	[117]
MoSe ₂	240	532	[128]

Interpretarea spectrelor Raman ale compusului CZTSe este dificilă din cauza posibilelor suprapuneri spectrale. Astfel, cele mai comune peak-uri Raman ale fazei CZTSe sunt amplasate la 173, 195, 232 și 244 cm^{-1} [129]. Totodată, utilizând nouă lungimi de undă diferite, Dimitrievska et al. [130] au identificat peak-uri Raman suplimentare asociate compusului CZTSe și au demonstrat că variația lungimii de undă influențează intensitățile relative ale peak-urilor.

În acest context, principalele dificultăți de interpretare provin din suprapunerile spectrale. Modele Raman ale compușilor CTSe cubic, CTSe monoclinic și CZTSe prezintă peak-uri cu poziții amplasate foarte aproape, de asemenea peak-ul principal al compusului MoSe₂ detectat la 242 cm^{-1} se suprapune cu peak-urile caracteristice CZTSe, iar cel mai intens peak al ZnSe, poziționat la 250 cm^{-1} , poate fi confundat cu peak-urile altor faze. Totuși, prezența peak-urilor distinctive ale fazelor Cu_{2-x}Se, SnSe și SnSe₂ permit o distincție mai clară față de CZTSe. Astfel, pentru o interpretare mai precisă, examinarea spectrelor Raman trebuie completată cu analiza SEM-EDX, care poate furniza informații structurale și elementale complementare.

1.5. Proprietățile optice ale compuşilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$

1.5.1. Spectrele de absorbție și transitanță ale compuşilor CZCTS.

În Ref. [131], spectrele de absorbție ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ au fost măsurate în intervalul de lungimi de undă 200–1100 nm la temperatura de 300 K, coeficientul de absorbție α fiind calculat cu ajutorul expresiei:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t}, \quad (1.12)$$

În această expresie A reprezintă absorbția materialului semiconductor, iar t este grosimea stratului subțire. Din Figura 1.20 a) se poate observa că spectrele de absorbție prezintă un comportament similar pentru toate probele, înregistrând cea mai mare valoare a coeficientului α pentru lungimile de undă scurte, după care are loc scăderea bruscă a valorii acestuia odată cu apropierea de energia corespunzătoare lărimii benzii interzise a materialului, E_g , situată în intervalul 670-832 nm. Acest lucru indică faptul că absorbția directă a fotonilor a avut loc în paralel cu absorbția indirectă sau cu cea determinată de prezența nivelelor localizate în interiorul benzii interzise, apărute în rezultatul schimbării structurii cristaline odată cu modificarea concentrației de Cd în soluțiile solide. În același timp, mărirea conținutului de Cd în probe a determinat deplasarea marginii benzii de absorbție în regiunea lungimilor de undă mari. Astfel, pentru valoare $x = 0$, a concentrației de Cd, marginea benzii de absorbție este situată la 670 nm, în timp ce pentru valoarea $x = 1$ aceasta a fost detectată la valoarea 832 nm a lungimii de undă.

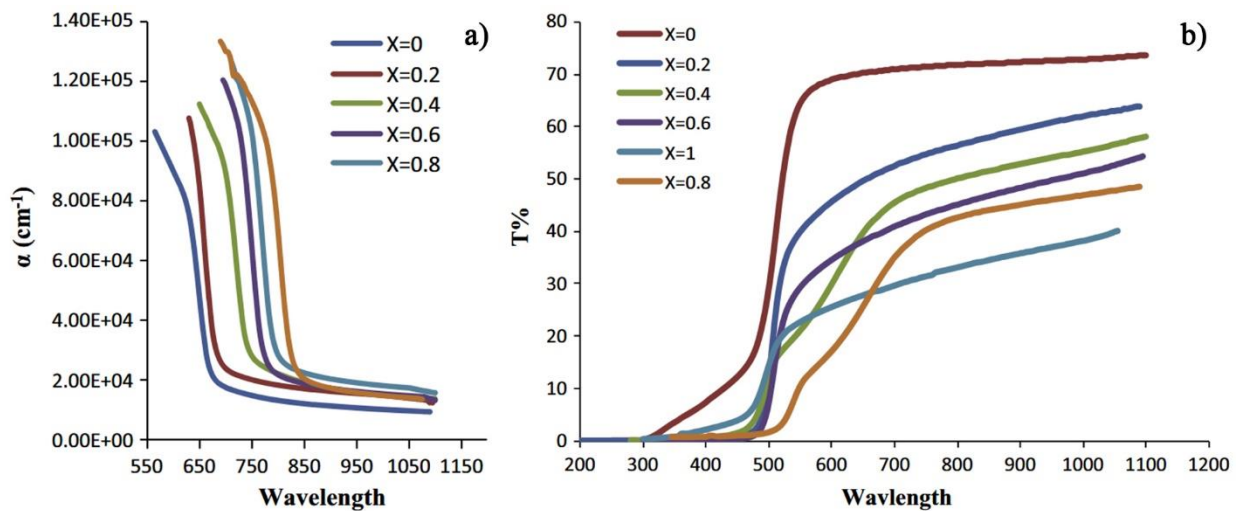


Figura 1.20. Proprietățile optice ale soluțiilor solide CZCTS: a) – dependența coeficientului de absorbție de lungimea de undă, b) – spectrele de transitanță ale probelor [131].

Pe de altă parte, spectrele de transmitanță, măsurate în intervalul de lungimilor de undă 300–1100 nm (Figura 1.20 b), au fost obținute folosind expresia:

$$T = e^{-2.303A}, \quad (1.13)$$

Din Figura 1.20 b) se poate observa că transmitanța probelor a scăzut odată cu mărirea concentrației de Cd. Acest lucru se datorează în caz general creșterii absorbției materialului semiconductor. Prin urmare, cea mai mare valoare a transmitanței egală cu 73% a fost obținută pentru concentrația $x = 0$, iar cea mai mică valoare egală cu 39% a fost înregistrată pentru concentrația $x = 1$.

1.5.2. Estimarea lății benzii interzise a compușilor CZCTS

În cadrul lucrării [132], lățimea optică a benzii interzise a fost obținută din spectrele de transmitanță ale straturilor subțiri $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, coeficientul de absorbție α fiind calculat din relația:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{t}, \quad (1.14)$$

unde T este transmitanța probelor și t este grosimea straturilor subțiri. Lățimea benzii interzise a probelor CCZTS a fost estimată folosind ecuația:

$$(\alpha h\nu) = (E_g - h\nu)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.15)$$

unde α , h și E_g reprezintă coeficientul de absorbție, constanta Planck și lățimea benzii interzise. Folosind metoda Tauc, lățimea benzii interzise poate fi determinată prin extrapolarea regiunii liniare a curbei $(\alpha h\nu)^2$ în funcție de energia fotonilor incidenti, până la intersecția cu axa absciselor, după cum se arată în Figura 1.21. În rezultat, lățimea benzii interzise a compușilor CZTS și CCTS, determinată prin metoda descrisă mai sus, constituie 1,35 și respectiv 1,14 eV. Pentru restul compozițiilor intermediare cu $x = 0.3, 0.5, 0.7$, lățimea benzii interzise determinate constituie 1,2 eV, 1,25 eV și, respectiv, 1,27 eV, ceea ce indică faptul că soluțiile solide CCZTS pot fi utilizate în calitate de material absorbant pentru fabricarea celulele fotovoltaice. De asemenea, lățimea benzii interzise a compusului CCTS, obținute în cadrul Ref. [132] este în concordanță cu valorile raportate în Ref. [12, 78]. În același timp, lățimea benzii interzise, a probei CZTS este semnificativ mai mică decât valoare 1,5 eV, ceea ce se poate datora temperaturii mai mari utilizate în procesul de sinteză comparativ cu valorile obișnuite ale temperaturii utilizate, cuprinse între 500 și 550 °C [133]. Pentru aproximarea dependenței lății benzii interzise a soluțiilor solide de concentrația de Cd a fost utilizată următoarea expresie [134]:

$$E_g^{CCZTS}(x) = (1 - x)E_g^{CZTS} + xE_g^{CTS} - bx(1 - x), \quad (1.16)$$

În această expresie parametrul b reprezintă gradul de curbură al dependenței descrise mai sus. De asemenea, în imaginea inserată din Figura 1.21, se poate observa că dependența lărimii benzii interzise de compoziția probelor este aproape liniară și descrește odată cu majorarea valorii lui x . În rezultatul aproximării, valoarea determinată a parametrului b constituie 0.10 eV - o valoare relativ mică, ceea ce indică un grad înalt de omogenitate a soluțiilor solide CCZTS.

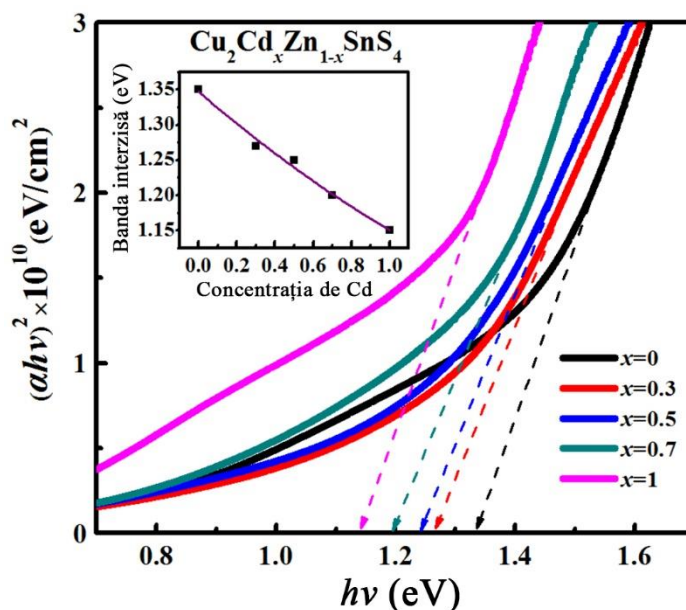


Figura 1.21. Dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, construită pentru determinarea lărimii benzii interzise a soluțiilor solide CCZTS. Imaginea inserată reprezintă dependența lărimii benzii interzise de valoarea concentrației de Cd în probe [132].

1.5.3. Spectrele de fotoluminescență ale compușilor cuaternari

Compusul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Spectrele de fotoluminescență reprezintă una dintre cele mai importante metode optice de caracterizare a materialelor semiconductoare, în special pentru aplicații în fotovoltaică. Astfel, în Ref. [135], spectrele de fotoluminescență ale straturilor subțiri CZTS au fost măsurate în intervalul de temperaturi 5–300 K, utilizând diferite valori ale puterii laserului cu argon (Ar^+) (Figura 1.22 a). Din Figura 1.22 se poate observa că spectrele măsurate posedă un maxim asimetric amplasat la $1,24 \pm 0,01$ eV.

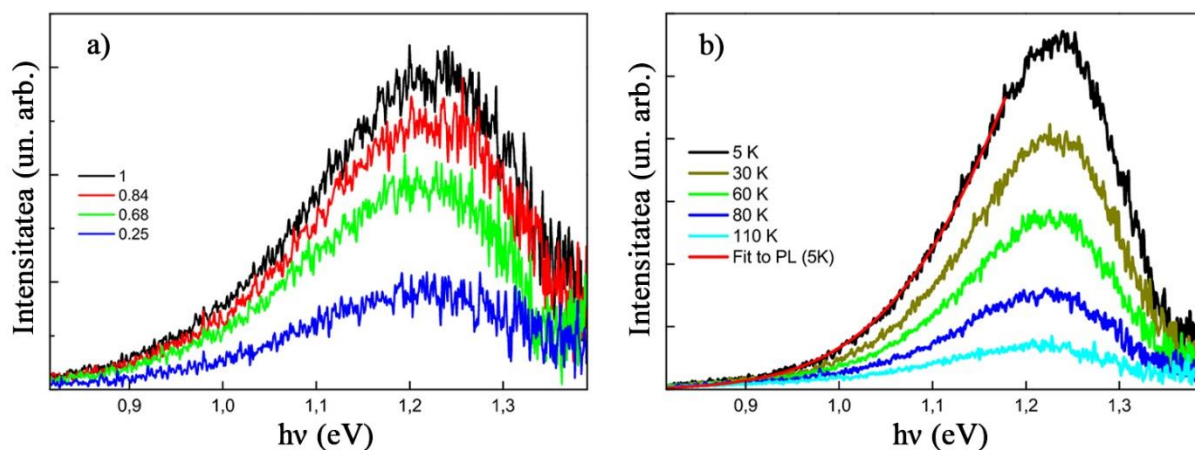


Figura 1.22. Spectrele de fotoluminescență ale probelor CZTS măsurate pentru diferite valori ale: a) puterii de excitare; b) temperaturii. Spectrele au fost excitate cu lungimea de undă 488 nm a laserului cu argon (Ar+) [135].

În același timp, în Figura 1.23 a) și b) este reprezentată dependența poziției și intensității maximului menționat de puterea laserului.

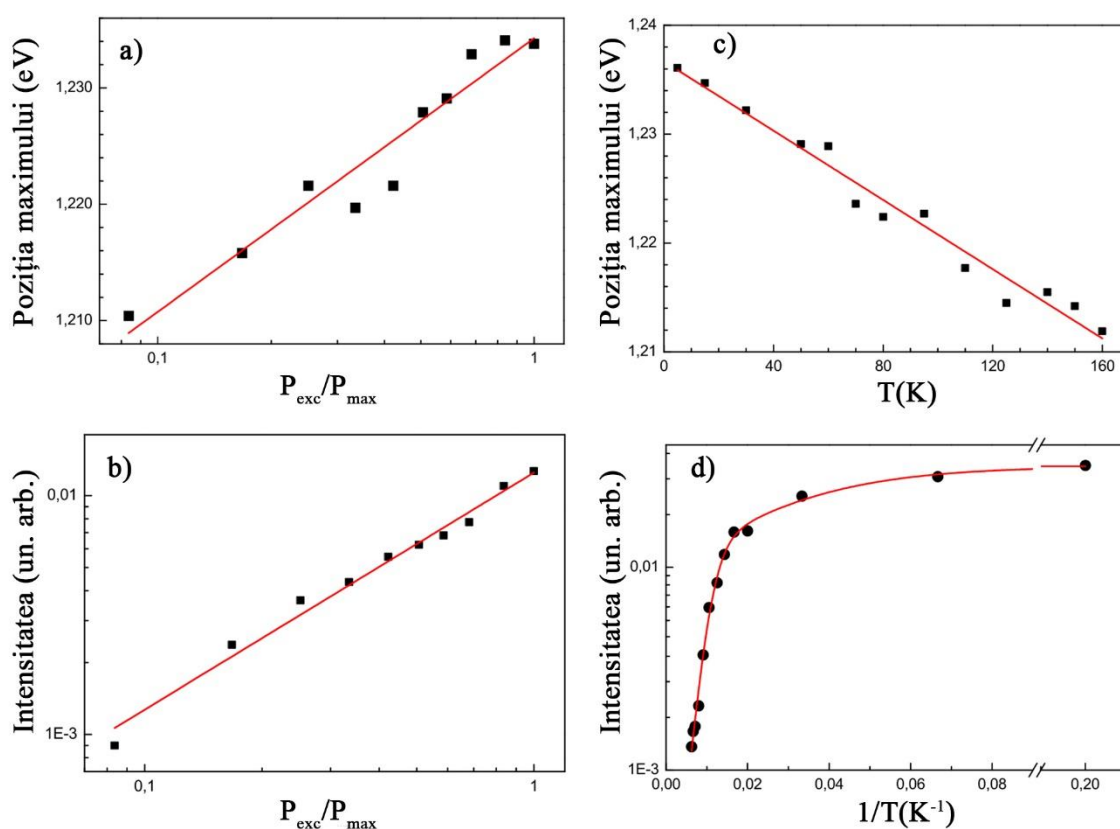


Figura 1.23. Dependența poziției și intensității maximului principal de puterea laserului și temperatura probelor [135].

Astfel, odată cu creșterea puterii laserului, maximul spectrelor de fotoluminescență se deplasează spre regiunea energiilor mari, iar intensitatea integrată a acestuia este descrisă de relația:

$$I \propto P^m \quad (1.17)$$

unde P reprezintă puterea laserului, iar m este un parametru ajustabil. Valorile parametrului $m < 1$ caracterizează mecanismele de recombinare care implică defectele structurale, în timp ce valorile parametrului $m > 1$ caracterizează tranzițiile excitonice [136]. În rezultatul aproximării datelor experimentale din Figura 1.23 cu ajutorul expresiei (1.20), valoarea obținută a parametrului este $m = 0,99 \pm 0,06$.

Pentru investigarea mai detaliată a mecanismelor de recombinare, spectrele de fotoluminescență au fost înregistrate în funcție de temperatura probelor (Figura 1.23 c,d). Creșterea temperaturii a dus la scăderea intensității maximului principal și la deplasarea poziției acestuia în regiunea energiilor mici cu aproximativ 24 meV, în intervalul de temperaturi 5 – 160 K. Pe de altă parte, dependența intensității maximului principal de temperatură este prezentată în graficul Arrhenius din Figura 1.23 d), din care se observă o scădere lentă a intensității până la valoarea temperaturii egală cu 35 K și una mai puternică pentru temperaturi mai înalte. Acest comportament experimental poate fi explicat prin activarea termică a centrelor neradiative.

În rezultatul aplicării diferite modele teoretice, cea mai bună aproximare a datelor experimentale a fost obținută pentru cazul când sunt considerate două centre neradiative, parametrizate prin energiile de activare E_1 și E_2 , în conformitate cu expresia:

$$I(T) = I_0 \left(1 + c_1 e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + c_2 e^{-\frac{E_2}{k_B T}} \right)^{-1} \quad (1.18)$$

unde I_0 reprezintă intensitatea extrapolată pentru valoarea temperaturii egală cu 0 K, iar k_B este constanta Boltzmann.

Ecuția de mai sus reflectă distribuția Maxwell-Boltzmann a excitoniilor sau purtătorilor de sarcină între starea fundamentală și nivelele superioare de energie. Parametrii c_1 și c_2 sunt proporționali cu valorile corespunzătoare ale factorului de degenerare între nivelul corespunzător și starea fundamentală (Tabelul 1.7).

Tabelul 1.7. Valoarea parametrilor din Eq. (1.21) utilizați pentru aproximarea dependenței intensității fotoluminescenței de temperatură [135].

I_0	c_1	E_1 (meV)	c_2	E_2 (meV)
$0,0314 \pm 0,0007$	$2,3 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,7$	405 ± 261	40 ± 6

Compusul $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

În Ref. [102], spectrele de fotoluminescență ale pulberilor CCTS tratate termic au fost măsurate la temperatura de 10 K, fiind caracterizate de un maxim asimetric proeminent. În cadrul acestui studiu a fost analizată dependența poziției maximului principal de temperatura tratării termice a probelor. Astfel, pentru proba CCTS tratată termic la 100 °C („proba ordonată”), maximul principal a fost detectat la valoarea 1,22 eV. În același timp, pentru proba CCTS tratată termic la 400 °C („proba dezordonată”), maximul principal a fost detectat la valoarea 1,06 eV.

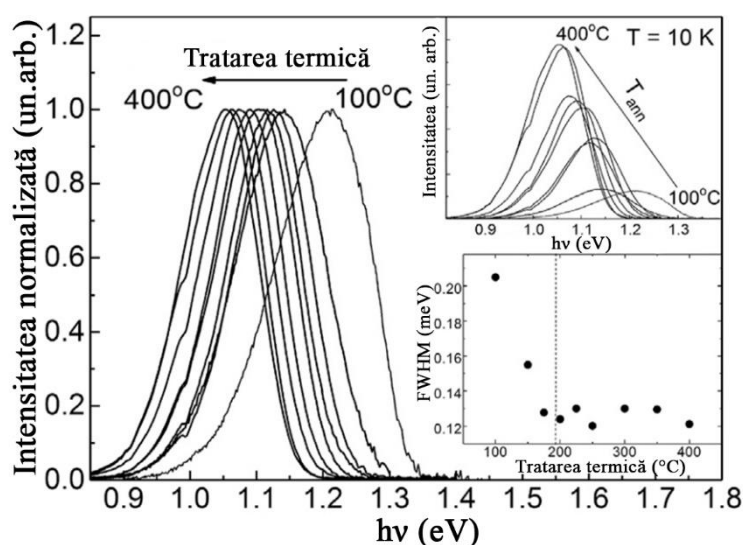


Figura 1.24. Spectrele de fotoluminescență normalizate ale probei CCTS, tratate termic în intervalul de temperaturi de la 100 °C până la 400 °C, măsurate la temperatura de 10 K. Imaginea inserată din dreapta-sus prezintă descreșterea intensității fotoluminescenței odată cu micșorarea temperaturii tratării termice. În imaginea inserată din dreapta-jos este reprezentată dependența lății maximei principale (FWHM) de temperatura tratării termice [102].

După cum se observă în inserțiile din Figura 1.24, intensitatea maximului principal al spectrelor de fotoluminescență scade odată cu reducerea temperaturii tratării termice, iar lățimea acestuia se micșorează pe măsura creșterii temperaturii tratării termice, atingând valoarea maximă pentru $T = 100$ °C. Astfel, în dependența lățimii maximului principal de temperatura tratării termice au fost observate două regiuni: pentru temperaturi peste 200 °C, lățimea maximului este aproape constantă (0,12 - 0,13 meV), iar pentru temperaturi sub 200 °C, aceasta crește până la 0,16 eV, odată cu scăderea temperaturii tratării termice. Totodată, poziția maximului principal se situează cu peste 0,2 eV sub energia benzii interzise a CCTS, care la temperatura de 300 K constituie 1,4 eV și înregistrează valori chiar mai mari la temperaturi joase ($T = 10$ K)

Analiza dependenței de temperatură a poziției maximului principal și a intensității integrate a relevat că, pentru probele tratate termic la temperaturi sub 200 °C, maximul este compus din două benzi de luminescență (#1 și #2 în Figura 1.25), a căror suprapunere explică și creșterea lății acestui maxim la temperaturi reduse de tratare. Energiile de activare termică ale benzilor de fotoluminescență au fost determinate din graficele Arrhenius utilizând expresia:

$$\phi(T) = \frac{\phi_0}{1 + \alpha_1 T^{\frac{3}{2}} + \alpha_2 T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)}, \quad (1.19)$$

unde ϕ reprezintă intensitatea integrată, α_1 și α_2 sunt parametrii ratei de procesare, iar E_T este energia de activare termică.

Valorile E_T , pozițiile benzilor de fotoluminescență și lățimea acestora în funcție de temperatura tratării termice sunt prezentate în Tabelul 1.8. Astfel, pot fi observate cele 2 regiuni termice menționate anterior: pentru probele tratate la temperaturi sub 200 °C au fost identificate două benzi de fotoluminescență cu energiile de activare de aproximativ 60 meV și 110 meV, iar pentru cele tratate la temperaturi mai mari de 200 °C - doar o bandă de fotoluminescență cu energia de activare mai mare de 130 meV.

Similar compusului CZTS, în CCTS se anticipează o concentrație ridicată a complexelor de defecte $\text{Cu}_{\text{Cd}} + \text{Cd}_{\text{Cu}}$ și $2\text{Cu}_{\text{Cd}} + \text{Sn}_{\text{Cd}}$ [137], responsabile pentru dezordinea de tip Cu-Cd.

În conformitate cu rezultatele calculelor teoretice, diferența dintre energiile benzii interzise ale compușilor CCTS dezordonat și ordonat este de aproximativ 100 meV [137]. Prin urmare, se preconizează că și în acest material există un mecanism de recombinare care implică clusterelor de defecte.

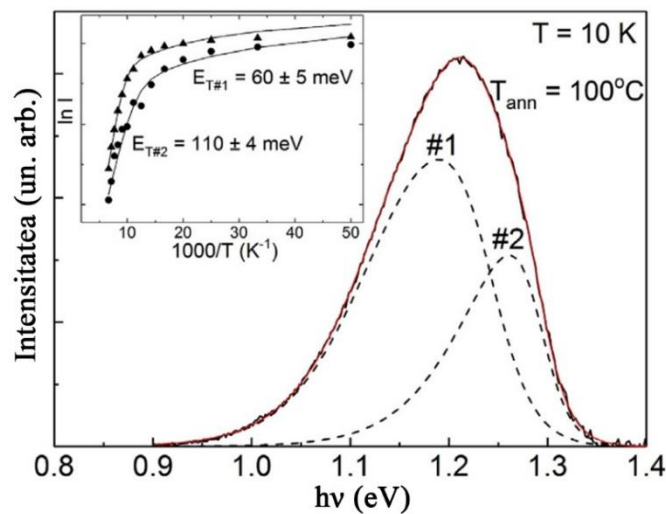


Figura 1.25. Aproximarea spectrului de fotoluminescență al probei CCTS tratate termic la 100 °C, măsurat la temperatura de 10 K. Imaginea inserată reprezintă graficul Arrhenius ale celor două benzi de fotoluminescență identificate [102].

Tabelul 1.8. Parametrii caracteristici spectrelor de fotoluminescență ale probei CCTS tratate termic la diferite valori ale temperaturii: $h\nu_{max}$ -poziția maximului principal, E_T – energia termică de activare și $FWHM$ – lățimea la semi-înălțimea maximului principal [102].

Temperatura TT (°C)	$h\nu_{max\#1}$ (eV)	$E_{T\#1}$ (meV)	$FWHM(\#1)$ (eV)	$h\nu_{max\#2}$ (eV)	$E_{T\#2}$ (meV)	$FWHM(\#2)$ (eV)
100	1,165	110 ± 4	0,13	1,245	60 ± 5	0,10
150	1,123	105 ± 6	0,13	1,189	62 ± 7	0,11
175	1,112	–	0,12	1,161	–	0,11
200	1,116	86 ± 8	0,12			
225	1,106	146 ± 7	0,13			
250	1,093	135 ± 7	0,12			
300	1,079	–	0,13			
350	1,065	151 ± 7	0,13			
400	1,064	133 ± 5	0,12			

Astfel, în cadrul referinței [102], s-a presupus că în compusul CCTS dezordonat predomină complexe de defecte $2Cu_{Cd} + Sn_{Cd}$ care induc fluctuații mari ale energiei benzii interzise (cu adâncime $> 0,4$ eV [137]). În același timp, în materialul ordonat, coexistența complexelor de defecte $2Cu_{Cd} + Sn_{Cd}$ și $Cu_{Cd} + Cd_{Cu}$, rezultă în apariția celor două benzi de fotoluminescență notate prin #1 și #2.

1.5.4. Structura de benzi și masele efective ale compușilor $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$

Datorită faptului că atât Cu_2ZnSnS_4 cât și $Cu_2ZnSnSe_4$ figurează în rândurile celor mai investigați compuși cuaternari [138, 139], a fost stabilit că cea mai mică energie de formare o are structura de tip kesterit [138]. Prin urmare, pentru majoritatea compușilor din clasa $Cu_2(Zn,Cd)(Sn,Ge)S_4$, structura respectivă este și cea mai stabilă. Diagramele de benzi corespunzătoare compușilor Cu_2ZnSnS_4 și $Cu_2ZnSnSe_4$, cu structură de tip stanit și respectiv kesterit, sunt prezentate în Figura 1.26 [139].

După cum se poate observa din aceste diagrame, principalele diferențe dintre structurile stanit și kesterit pentru ambii compuși, în apropierea centrului zonei Brillouin, au loc între benzile situate la energii mici, în timp ce benzile C_1 , V_1 , V_2 și V_3 sunt practic identice. Similitudinea este de asemenea observată între minimul benzii de conducție și maximul benzii de valență a celor doi compuși cu o valoare a benzii interzise de $\sim 1,5$ eV pentru Cu_2ZnSnS_4 și ~ 1 eV pentru $Cu_2ZnSnSe_4$.

Adițional, autorii lucrării [140] au furnizat date referitoare la masa efectivă a electronilor și golurilor pentru o gamă mai largă a compușilor cuaternari $Cu_2(Zn,Cd)(Sn,Ge)S_4$, o parte dintre care fiind pentru regiunile C_1 și V_1 (Tabelul 1.9).

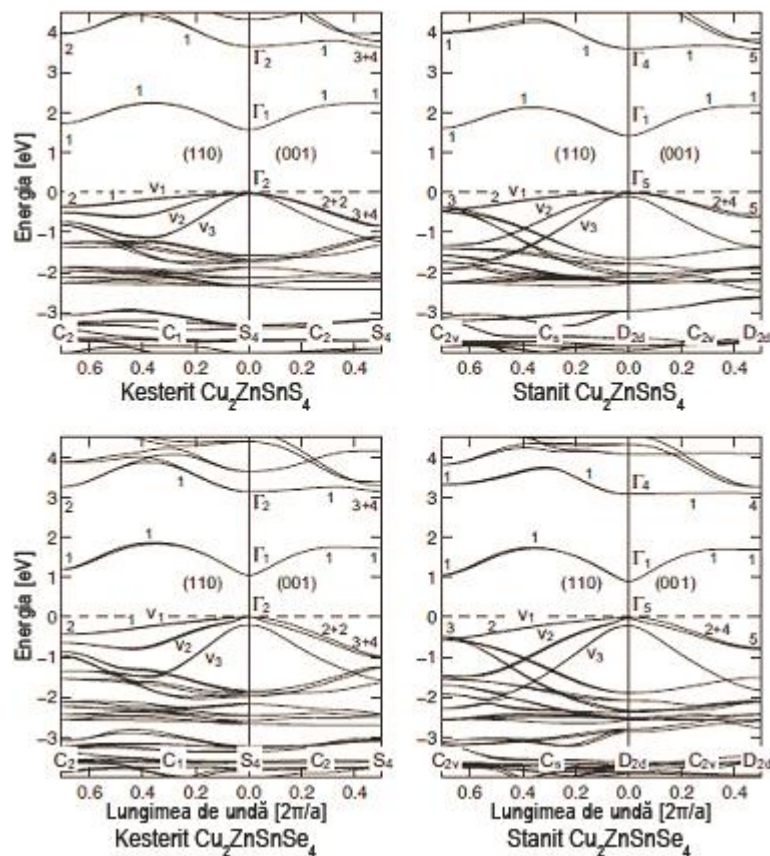


Figura 1.26. Diagramele de benzi ale compușilor cuaternari de tip kesterit și stanit [139]

În Tabelul 1.9 masa efectivă a electronilor (m_c) și golurilor (m_v) a fost calculată din dispersia zonelor energetice în punctul Γ , atât pentru structura de tip kesterit (KS) cât și pentru cea de tip stanit (ST), [140]. Totodată, indicii $\parallel$ reprezintă dispersia pe direcția cristalografică $[1\ 0\ 0]$, iar indicii $\perp$ - dispersia pe direcția perpendiculară direcției $[1\ 1\ 0]$. Toate valorile sunt prezentate în unități ale masei electronice (m_0) [140].

Tabelul 1.9. Masa efectivă a electronilor și golurilor în structurile de tip kesterit și stanit [140].

	Cu ₂ ZnSnS ₄		Cu ₂ ZnGeS ₄		Cu ₂ ZnSiS ₄		Cu ₂ ZnSnSe ₄		Cu ₂ ZnGeSe ₄		Cu ₂ ZnSiSe ₄	
	KS	ST	KS	ST	KS	ST	KS	ST	KS	ST	KS	ST
$m_{c1}^{\parallel}$	0,18	0,18	0,21	0,22	0,26	0,29	0,10	0,09	0,11	0,11	0,15	0,16
$m_{c1}^{\perp}$	0,19	0,19	0,22	0,21	0,24	0,22	0,11	0,10	0,12	0,11	0,15	0,14
$m_{v1}^{\parallel}$	0,22	0,74	0,27	0,67	0,40	0,71	0,12	0,55	0,13	0,50	0,21	0,52
$m_{v1}^{\perp}$	0,74	0,34	0,91	0,41	2,45	0,55	0,32	0,14	0,38	0,17	0,58	0,27

1.5.5. Excitonii Wannier-Mott

În cristalele semiconductorilor anorganici, printre care și cele mai importante substanțe pentru electronica modernă - siliciu, germaniu, arsenură de galiu, nitrură de galiu și multe altele, excitonii de rază mare (Wannier-Mott) se întâlnesc cel mai des și sunt constituiți dintr-o particulă încărcată negativ (electronul) și una încărcată pozitiv (golul), legate între ele prin interacțiune Coulombiană (Figura 1.27).

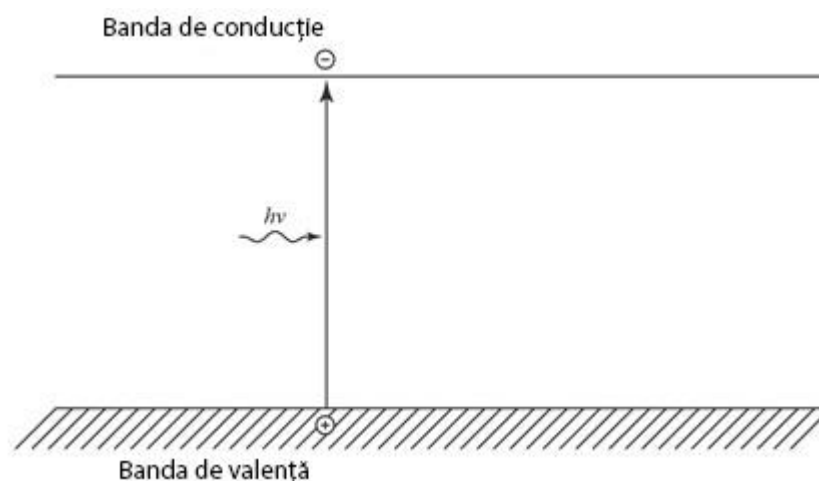


Figura 1.27. Generarea perechii electron-gol prin absorbția fotonului incident [141].

Spectrul energetic al excitonului de rază mare poate fi considerat prin analogie cu spectrul atomului de hidrogen. În ambele cazuri avem două particule cu sarcini de semne opuse, care se atrag reciproc prin intermediul forțelor Coulombiene. Totuși, comparând valorile energiilor de legătură ale electronului cu nucleul în atomul de hidrogen și ale electronului cu golul în exciton, trebuie să luăm în considerație diferențele de masă ale particulelor și permitivitatea dielectrică a mediilor în care se află acestea.

Pentru atomul de hidrogen în starea fundamentală ($n = 1$), energia de legătură a electronului cu nucleul este egală cu constanta Rydberg R și poate fi determinată din relația:

$$E_{leg}(1) = R = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2}, \quad (1.20)$$

unde e - sarcina electronului, $\hbar$ - constanta Planck-Dirac, μ - masa redusă ($1/\mu = 1/m_0 + 1/M$, unde m_0 - masa electronului liber, M - masa nucleului atomului de hidrogen), ε - constanta dielectrică a mediului în care se află particulele. Pentru atomul de hidrogen $\mu \approx m_0$ (deoarece $M \gg m_0$), $\varepsilon = 1$, iar $R = 13,6 \text{ eV} = 109737 \text{ cm}^{-1}$.

Astfel, formula generală pentru determinarea energiei electronului cu numărul cuantic principal $n = 1, 2, 3, \dots$, este următoarea:

$$E_{leg}(n) = \frac{R}{n^2} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}, \quad (1.21)$$

Pentru perechea electron-gol, m_0 și M se înlocuiesc cu masele efective m_e și m_h , care în semiconductorii cristalini sunt de ordinul $0,1m_0$. Deoarece constanta dielectrică ε a semiconductorilor cristalini are valori apropiate de 10, constanta Rydberg a excitonului R_{exc} va fi cu trei ordine de mărime mai mică decât R al atomului de hidrogen [142].

În acest context, raza excitonului poate fi determinată din expresia:

$$r_{exc} = \frac{r_B \varepsilon n^2}{\mu_{exc}} m_0, \quad (1.22)$$

unde $r_B = \hbar^2/m_0 e^2 = 0,053$ nm este raza Bohr. Din relația (1.25) rezultă că și raza excitonului în stare fundamentală ($n = 1$) depășește cu mult constanta rețelei cristaline, ceea ce justifică, în modelul excitonului de rază mare, tratarea cristalului drept mediu continuu în care interacțiunea Coulomb este atenuată de ε ori.

Prin urmare, spectrul de absorbție al unui semiconductor cristalin, în prezența excitonilor, va începe nu cu energia fotonului egală cu E_g , dar cu o serie de linii discrete similar atomului de hidrogen (Figura 1.28), ale căror energii pot fi determinate din expresia următoare:

$$E_n = E_g - \frac{R_{exc}}{n^2}, \quad (1.23)$$

unde $n = 1, 2, 3, \dots$. Din relația (1.26) rezultă că limita seriei excitonice corespunde lășimii benzii interzise (E_g) a cristalului.

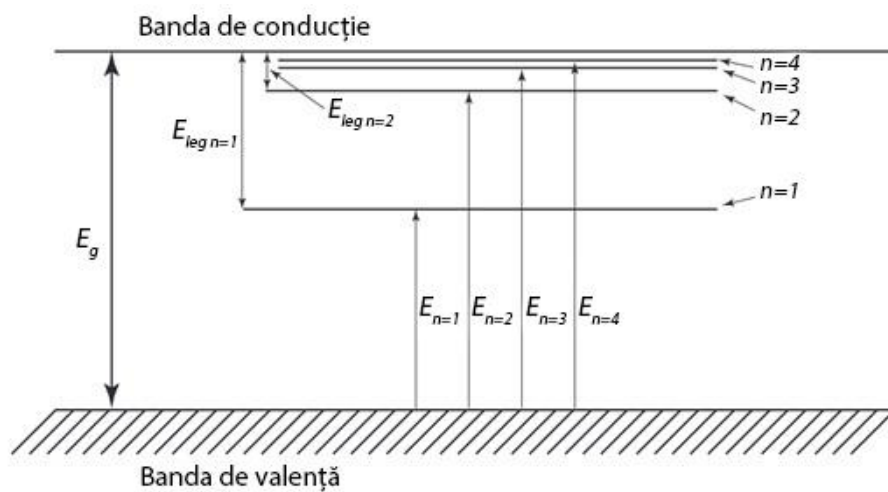


Figura 1.28. Diagrama nivelelor excitonice și tranzițiile optice ale electronilor din banda de valență [141].

1.6. Concluzii la capitolul 1

1. Compușii $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ prezintă o lățime a benzii interzise situată în intervalul optim 1,0 – 1,5 eV și un coeficient de absorbție de ordinul 10^4 cm^{-1} , ceea ce îi califică drept materiale promițătoare pentru fabricarea celulelor fotovoltaice cu strat subțire și a dispozitivelor fotoelectrochimice.
2. Randamentul dispozitivelor fabricate pe baza compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) este limitat în mod semnificativ de prezența defectelor intrinseci Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , determinate de similitudinea razelor ionice ale atomilor de Cu și Zn.
3. În scopul majorării energiei de formare și, respectiv, micșorării concentrației defectelor Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , a fost propusă înlocuirea atomului de Zn cu atomul de Cd în compusul cuaternar CZTS, obținându-se soluțiile solide CZCTS.
4. Studiile referitoare la proprietățile de transport electric au indicat că în funcție de temperatură conductibilitatea în soluțiile solide CZCTS este descrisă de mai multe mecanisme distincte: la temperaturi relativ înalte predomină conductibilitatea impuritară, la temperaturi intermediare transportul are loc prin intermediul mecanismului *nearest-neighbor hopping* (NNH), la temperaturi joase devine dominant mecanismul *variable range hopping* (VRH) de tip Mott, iar la temperaturi foarte joase transportul electric este descris de mecanismul Shklovskii-Efros.
5. Spectroscopia Raman constituie o metodă potrivită pentru investigarea proprietăților vibraționale, a dezordinii cationice și a tranzițiilor structurale în soluțiile solide. Prezența sau absența peak-urilor caracteristice în spectrele Raman permite identificarea tipului structurii cristaline și evaluarea purității de fază a probei, iar comportamentul modelelor Raman furnizează informații referitoare la tranzițiile de fază structurală.
6. Studiile optice, care includ măsurarea spectrelor de reflectanță, transmitanță și fotoluminescență, au confirmat posibilitatea ajustării lățimii benzii interzise prin modificarea compoziției chimice a probelor, ceea ce este esențial pentru optimizarea parametrilor dispozitivelor fotovoltaice.
7. Compușii cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ constituie materiale extrem de promițătoare pentru fabricarea dispozitivelor fotovoltaice cu cost redus de producție, chiar în pofida limitărilor impuse de defectele structurale intrinseci, datorită posibilității de ajustare a proprietăților acestora prin controlul stoichiometriei și al compoziției chimice.

2. Proprietățile de transport ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$

2.1. Detalii experimentale

2.1.1. Fabricarea probelor

Cristalele soluțiilor solide CZCTS au fost obținute în două etape utilizând metoda transportului chimic din faza de vapori (CVT). În procedura de sinteză, au fost utilizate componente elementare de înaltă puritate (99,999%), iar iodul, la o concentrație de 5 mg/cm^3 , a fost utilizat în calitate de mediu de transport.

În prima etapă, componentele elementare cuprul, zincul, cadmiul, staniul și sulful au fost cântărite în proporții stoechiometrice și utilizate pentru sintetiza compușilor policristalini CZCTS prin metoda reacției din stare solidă. Ulterior, lingourile policristaline au fost măcinate și introduse în fiole de cuarț evacuate la o presiune de aproximativ 10^{-3} Pa . Diametrul intern al fiolelor fiind de aproximativ 16-22 mm, iar lungimea lor - de circa 170 mm.

Pentru formarea iodizilor metalici și eliminarea eventualelor centre de cristalizare necontrolate, fiolele au fost plasate într-un cuptor orizontal cu două zone, unde temperaturile zonelor de reacție și cristalizare au fost de 670 K și respectiv 740 K. Fiolele au fost menținute la aceste temperaturi timp de 2-3 zile, după care temperatura a fost uniformizată pe întreaga lungime a fiolelor și menținută la 970 K timp de 24 de ore.

În final, temperatura în zona de reacție a fost crescută treptat la 1070 K pe parcursul a 170 de ore, iar procesul de creștere a continuat timp de 240 de ore.

2.1.2. Efectuarea măsurărilor

Compoziția chimică a probelor investigate a fost determinată din spectrele de fluorescență cu raze X utilizând sistemul „X-Calibur” Xenometrix. Sistemul este echipat cu o sursă de raze X cu țintă de rodium (Rh) și un detector SDD, cu o rezoluție de 135 eV.

Dependența de temperatură a rezistivității probelor a fost măsurată în intervalul $10 \div 300 \text{ K}$ utilizând metoda *dc* (*direct current*) standardă. În acest scop, au fost realizate patru contacte cu pastă de argint, iar fiecare probă a fost fixată pe o platformă circulară pentru a evita deteriorarea contactelor.

Temperatura probelor a fost variată într-un criostat cu ciclu închis cu heliu, conectat la un controler de temperatură Lakeshore 335. În paralel, măsurătorile de rezistivitate au fost efectuate utilizând un multimetru cu dublă măsurare GDM-8261 de la GWInstek.

2.2. Determinarea compoziției chimice a probelor

Compoziția chimică a probelor CZCTS, determinată prin spectroscopie de fluorescență cu raze X (XRF), este prezentată în Tabelul 2.1. În acest tabel, se poate observa un exces de Cu ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cd}+\text{Sn}) > 1$) pentru probele S1, S3 și S6, în timp ce probele S4, S7 și S8 sunt caracterizate printr-un conținut redus de Cu. Un conținut rezonabil de Cu ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cd}+\text{Sn}) \approx 1$) a fost observat numai în probele S2 și S5.

De asemenea, s-a observat un exces de Zn+Cd pentru probele S3 și S5, în timp ce pentru restul probelor suma Zn+Cd indică un deficit al atomilor respectivi.

Totodată, s-a constatat că există unele deviații între valoarea nominală a variabilei x și raportul observat $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ în probele investigate. În special, cele mai semnificative deviații au fost observate pentru probele S2, S3, S4 și S5, variind între 0,08 și 0,12.

Restul probelor au indicat o concordanță bună între raportul de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ și compoziția nominală a eșantioanelor.

Tabelul 2.1. Compoziția chimică a probelor CZCTS măsurată prin metoda XRF.

Proba	Cu (at, %)	Zn (at, %)	Cd (at, %)	Sn (at, %)	S (at, %)	Cd/ (Zn+Cd)	Cu/ (Zn+Cd+Sn)	(Zn+Cd) /Sn
S1	18,4±0,07	8,6±0,05	0,0±0,01	9,1±0,1	63,9±0,1	0,00	1,04	0,95
S2	18,4±0,09	7,2±0,06	1,7±0,1	9,4±0,1	63±1	0,19	1,00	0,94
S3	18,3±0,09	6,2±0,05	2,9±0,06	9,0±0,1	64±1	0,32	1,01	1,01
S4	22,4±0,2	8,6±0,1	5,3±0,1	15,8±0,3	48±1	0,38	0,75	0,88
S5	17,5±0,08	5,1±0,05	3,7±0,06	8,5±0,1	65±1	0,42	1,00	1,04
S6	19,9±0,1	2,8±0,09	6,2±0,07	10,7±0,2	60 ±2	0,69	1,01	0,84
S7	17,9±0,2	1,9±0,08	6,9±0,2	9,8±0,3	64±2	0,78	0,96	0,91
S8	19,1±0,1	0,0±0,03	11,0±0,1	12,0±0,2	57,6±0,9	1,00	0,83	0,92

2.3. Investigarea mecanismelor de conducție

Dependențele de temperatură ale rezistivității, $\rho(T)$, sunt prezentate în Figura 2.1. În probele investigate a fost observat că toate dependențele experimentale posedă un caracter activational (acest aspect va fi mai evident în graficele $\ln \rho/T$ în funcție de $1/T$). De asemenea, comportamentul diferit al curbelor $\rho(T)$ la scăderea temperaturii este determinat, probabil, de proximitatea diferită față de tranziția metal-izolator (TMI), care a fost observată frecvent în kesterite [81, 82, 143–145].

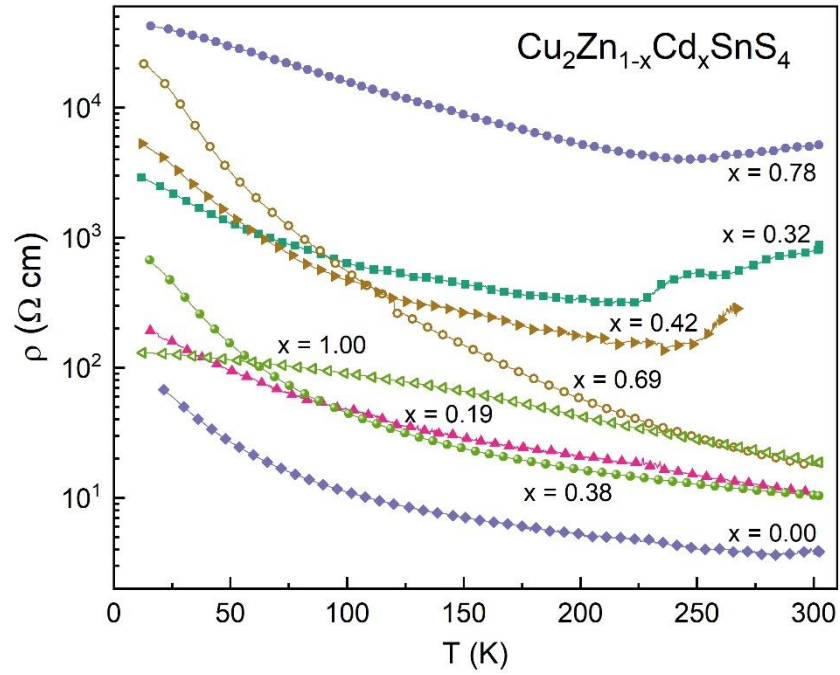


Figura 2.1. Dependența rezistivității de temperatură în soluțiile solide CZCTS investigate.

Dependența de temperatură a rezistivității pentru semiconductorii cristalini slab dopați poate fi descrisă prin următoarea expresie [79],

$$\rho(T) = A_p T^m \exp \left[\left(\frac{T_{0p}}{T} \right)^{\frac{1}{p}} \right] \quad (2.1)$$

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

Ecuția menționată mai sus descrie existența mai multor mecanisme de conducție în compușii cuaternari, după cum a fost raportat în literatura de specialitate [82, 144, 146, 147]. Pentru compușii de tip kesterit, cele mai des-întâlnite mecanisme de conducție sunt regimul NNH în intervalul de temperatură ΔT_n și regimul Mott VRH, asociat cu intervalul ΔT_M . Aceste mecanisme de conducție de asemenea au fost observate în probele investigate și vor fi analizate în continuare. Scopul principal al studiului este acela de a determina astfel de parametri macroscopici cum sunt ΔT_n , ΔT_M , energia de activare $\Delta E_n = k_B T_{01}$ și temperatura caracteristică T_{04} . Aceste date vor permite determinarea parametrilor microscopici a/a_0 , unde a este raza de localizare și a_0 este valoarea sa departe de TMI, raportului N/N_c (unde N este concentrația

acceptorilor, iar N_c este valoarea concentrație în apropierea de TMI), precum și valoarea lățimii benzii acceptoare (AB), W .

2.3.1. Conductivitatea de tip NNH

Analiza dependenței rezistivității de temperatură $\rho(T)$ a fost realizată utilizând ecuația (2.1), pentru cazul în care $p = 1$ și corespunde conducției prin salturi pe vecinul cel mai apropiat (NNH). După aproximarea curbelor $\rho(T)$ prin reprezentarea grafică în coordonatele $\ln(\rho/T)$ vs. T^{-1} (Figura 2.2), au fost obținute datele pentru ΔT_n și E_n (Tabelul 2.2). Aceste valori sunt în bună concordanță cu valorile raportate în Ref. [148] pentru soluțiile solide CZCTS, într-un interval mai mic al variabilei x .

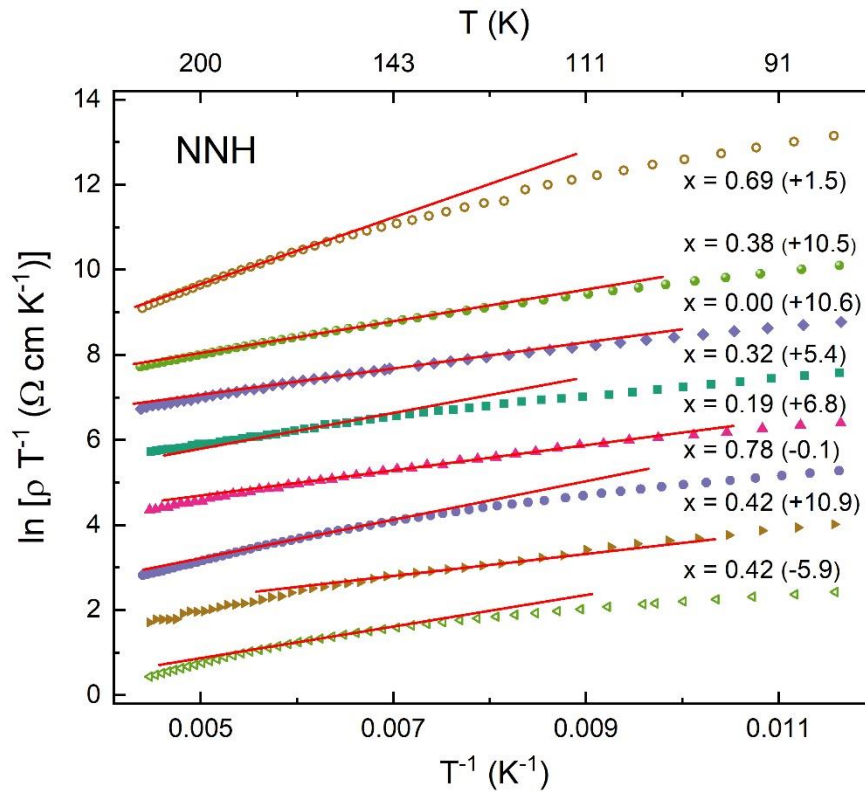


Figura 2.2. Dependentele rezistivității de temperatură în compușii CZCTS, construite în forma $\ln(\rho/T) = f(T^{-1})$. Pentru comoditate, curbele au fost deplasate de-a lungul axei ordonatelor cu valorile indicate în paranteze. Cu linii drepte este indicată aproximarea liniară.

2.3.2. Conductivitatea de tip Mott VRH

Cea mai bună aproximare a curbelor $\rho(T)$ fost obținută pentru cazul în care $p = 4$, corespunzător conducției prin salturi cu interval variabil de tip Mott VRH. În acest caz, regiunile liniare au fost identificate în intervalul termic $\sim 56\text{-}142$ K, ceea ce este în concordanță cu intervalele raportate pentru aceeași familie de compuși în literatură [82, 143, 149].

Pentru acest tip de conducție, temperatura caracteristică T_{04} este determinată de expresia

$$T_{04} = \frac{\beta_4}{k_B g(\mu) a^3} \quad (2.2)$$

unde $\beta_4 \approx 21$ este o constantă numerică, k_B este constanta Boltzmann, $g(\mu)$ reprezintă densitatea stărilor localizate (DOS) la nivelul Fermi, μ .

Parametrul a este dat de următoarea ecuație,

$$a = a_0 \left(1 - \frac{N}{N_c}\right)^{-\nu} \quad (2.3)$$

Aici $\nu \approx 1$ este un exponent critic al lungimii de corelație [79, 150, 151].

Parametrii a_0 și N_c sunt interconectați prin criteriul Mott:

$$N_c^{\frac{1}{3}} a_0 \approx 0.25, \quad (2.4)$$

Folosind ecuațiile (2.2) - (2.4) și considerând că $g(\mu) \approx \frac{N}{2W}$, unde $W \approx 0.5k_B(T_v^3 T_{04})^{\frac{1}{4}}$ și T_v este temperatura la care începe conducția VRH, se poate obține următoarea ecuație:

$$\left(\frac{T_{04}}{T_v}\right)^{\frac{1}{4}} \approx 4\beta_4^{\frac{1}{3}} \left(\frac{N_c}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{N}{N_c}\right)^{\nu}. \quad (2.5)$$

Soluția numerică a ecuației (2.5) furnizează valorile pentru N/N_c , după care a/a_0 poate fi obținut din ecuația (2.3). Toate datele obținute sunt colectate în Tabelul 2.2.

Comparând valorile intervalului ΔT_n cu cele ale intervalului ΔT_M (Tabelul 2.2), se observă clar că ΔT_n se poziționează complet deasupra ΔT_M , ceea ce îndeplinește prima cerință propusă în Ref. [148] pentru observarea conducției NNH.

A doua cerință necesară pentru observarea conducției NNH stipulează că valorile parametrilor E_n și W trebuie să fie comparabile, iar aceasta condiție se îndeplinește pentru toate probele, cu excepția probei S8, așa cum se poate observa din Tabelul 2.2. O diferență atât de mare între valorile parametrilor E_n și W poate sugera că în această probă transportul de sarcină nu este asigurat doar de conducția NNH, dar mai degrabă de o tranziție între conducțiile Mott VRH și NNH sau de un alt mecanism care nu este legat de salturile purtătorilor de sarcină [148].

Prin urmare, datele obținute sugerează că nivelul Fermi μ se află în apropierea marginii benzii acceptoare. În particular, acest lucru permite observarea ambelor regimuri de conducție prin salturi, precum și comparabilitatea dintre E_n și W .

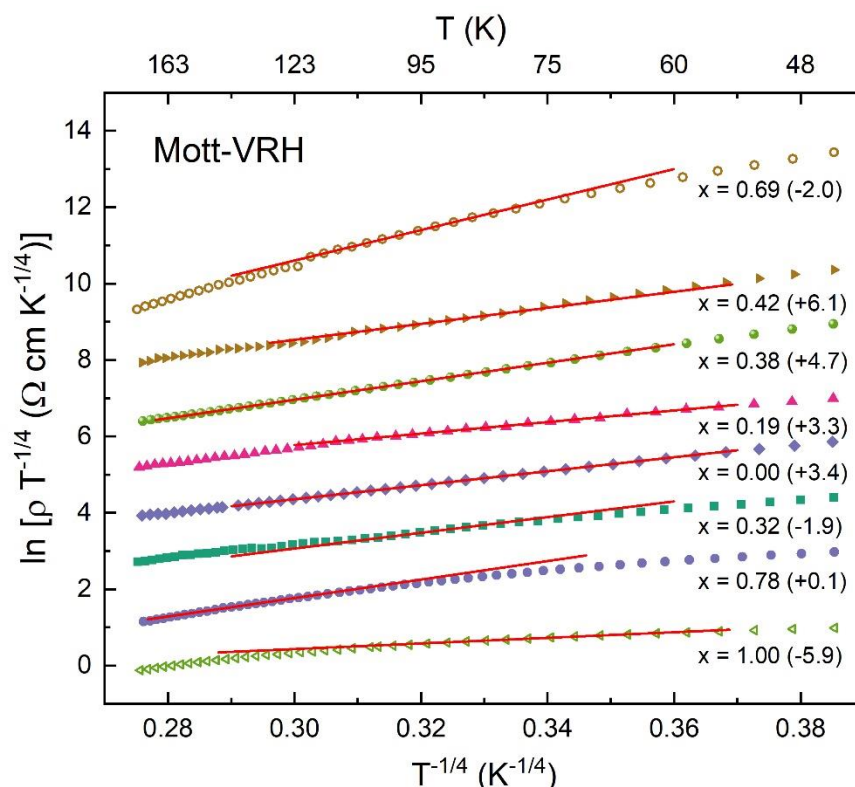


Figura 2.3. Dependențele rezistivității de temperatură în compușii CZCTS, construite în forma $\ln(\rho/T^{1/4}) = f(T^{-1/4})$. Pentru comoditate, curbele au fost deplasate de-a lungul axei ordonatelor cu valorile indicate în paranteze. Cu linii drepte este indicată aproximarea liniară.

Tabelul 2.2. Lățimea intervalului termic (ΔT_n) și energia de activare (E_n) specifică mecanismului NNH. Lățimea intervalului termic (ΔT_M) și temperatura caracteristică Mott VRH (T_{04}) specifică mecanismului Mott VRH; semi-lățimea benzii acceptoare (W), concentrația relativă a acceptorilor (N/N_c) și raza de localizare a acceptorilor departe de tranziția metal-izolator (a/a_0) calculate din analiza mecanismului de transport de tip Mott VRH.

Proba	ΔT_n (K)	E_n (meV)	ΔT_M (K)	$T_{04} 10^3$ (K)	W (meV)	N/N_c	a/a_0
S1	145-165	27	72-139	112,9	32	0,59	2,5
S2	109-151	25	56-95	52,08	20	0,63	2,7
S3	158-172	36	88-100	178,8	28	0,52	2,1
S4	150-167	32	100-135	342,2	41	0,49	2,0
S5	119-148	22	77-92	193,2	27	0,51	2,0
S6	170-192	68	84-110	2533	58	0,27	1,4
S7	159-175	39	123-142	341,7	43	0,50	2,0
S8	157-163	32	75-86	2,894	9	0,80	4,9

Valorile obținute pentru intervalul de temperatură ΔT_M , pentru toate probele investigate, sunt comesurabile cu cele raportate în Ref. [82, 148, 152].

În cazul temperaturii caracteristice T_{04} , valorile obținute sunt de același ordin de mărime cu cele prezentate în Ref. [148], cu excepția probei S6, pentru care valoarea este semnificativ mai mare decât pentru restul probelor. Această deosebire poate fi cauzată de prezența unei faze secundare în această probă.

De asemenea, pentru proba S8 (Tabelul 2.2), toate valorile obținute ale parametrilor diferă semnificativ de parametrii celorlalte probe datorită dependenței mai slabe a rezistivității de temperatură, așa cum se arată în Figura 2.3. Acest comportament poate fi determinat de proximitatea acestei probe de tranziția metal-izolator (TMI), așa cum este raportat în Ref. [81]. Cu toate acestea, influența unei faze secundare nu poate fi exclusă nici în acest caz.

Dependențele parametrilor W și E_n în funcție de raportul $Cd/(Zn+Cd)$ sunt prezentate în Figura 2.4. Din această figură se poate observa că aceste valori prezintă un comportament nemonoton, atingând un maxim în jurul valorii de ~ 0.69 a raportului $Cd/(Zn+Cd)$. Existența acestui maxim poate fi legată de creșterea dezordinii intrinsece în proba S6, datorită valorii crescute a $W \sim 58$ meV, comparativ cu valorile $W \sim 11-25$ meV raportate pentru monocristalele de CZTS [82, 144].

În plus, din Figura 2.4 se poate observa că, odată cu creșterea conținutului de Cd în probe, valoarea lui W scade până la 9 meV, ceea ce poate fi asociat cu reducerea defectelor antisite Cu_{Zn} în proba S8. Aceasta se datorează faptului că formarea benzii acceptoare în majoritatea compușilor cuaternari este determinată de prezența defectelor antisite Cu_{Zn} [13, 41].

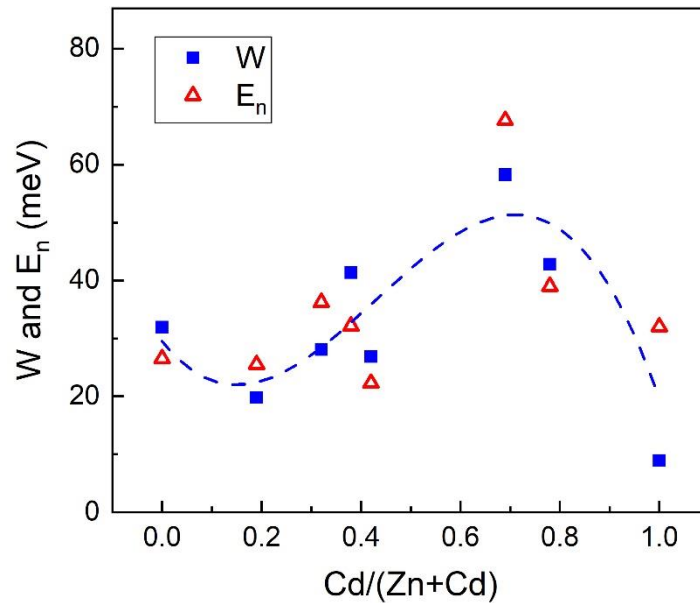


Figura 2.4. Dependențele parametrilor W și E_n în funcție de raportul $Cd/(Zn+Cd)$.

Valorile obținute pentru N/N_c și a/a_0 sunt prezentate în Tabelul 2.2 și corelează bine cu datele raportate în Ref. [153]. Valorile N/N_c corespunzătoare tuturor probelor, cu excepția probei S6, sunt relativ mari, fiind cuprinse în intervalul $\sim 0.49-0.80$, în timp ce valorile corespunzătoare raportului a/a_0 pentru aceleași probe, sunt considerabil mai mari decât unitatea. Toate acestea sugerează apropierea acestor probe de tranziția metal-izolator (TMI) [82].

Pe de altă parte, pentru proba S6, raportul N/N_c prezintă o valoare de 0.27, în timp ce valoarea corespunzătoare a raportului a/a_0 este egală cu 1,4, fiind mai apropiată de unitate decât pentru celelalte probe. Prin urmare, proba S6 se situează relativ departe de TMI, datorită valorii raportului N/N_c incluse în intervalul $\sim 0.2\text{--}0.4$ [154] și valorii raportului a/a_0 care depășește unitatea, fiind cuprinsă în intervalul $\sim 1,3\text{--}1,7$ [154].

În plus, proba S6 înregistrează un minim în dependențele neliniare ale N/N_c și a/a_0 în funcție de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$, prezentate în Figura 2.5. Acest minim este corelat cu cea mai mare valoare a lui $W \sim 58$ meV, ceea ce sugerează un nivel ridicat al dezordinii structurale în această probă.

Ipoteza formulată mai sus cu privire la proba S6 este susținută și de compoziția chimică, unde pentru această probă raportul $(\text{Zn}+\text{Cd})/\text{Sn} = 0.84$. Acest deficit de Zn stimulează formarea vacanțelor de Zn, care pot fi ocupate de atomii de Cu, formând defecte antisite Cu_{Zn} [64, 66]. Prin urmare, valoarea ridicată a parametrului W pentru proba S6 se datorează defectelor antisite Cu_{Zn} , care acționează în calitate de acceptori.

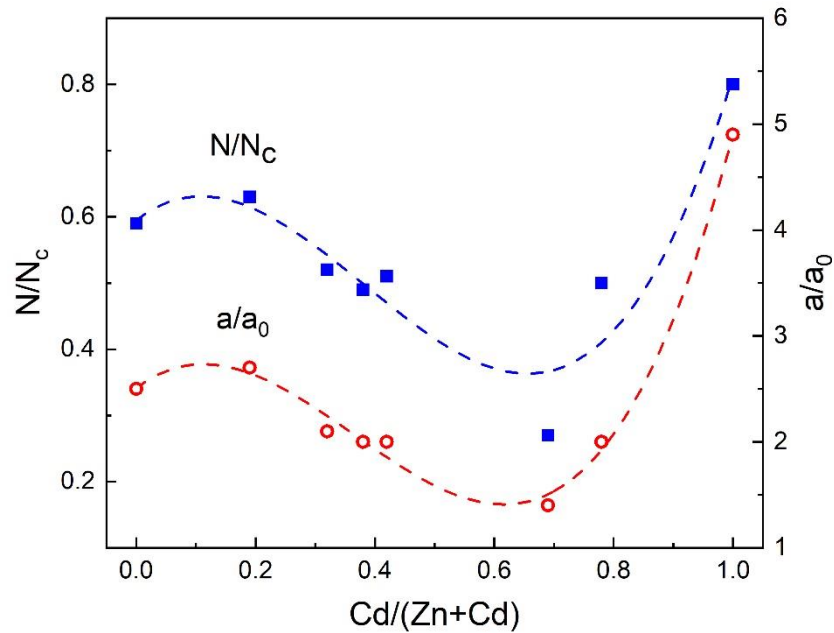


Figura 2.5. Dependențele parametrilor N/N_c și a/a_0 în funcție de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$.

Aceste observări aduc la concluziile că proprietățile electrice în soluțiile solide de CCZTS depind mai mult de concentrația defectelor și dezordinea structurală decât de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$. Situația similară a fost observată și în alte soluțiile solide de compuși cuaternari [152, 153], indicând o tendință de influența majoră a defectelor și dezordinii structurale asupra proprietăților electrice în aceste materiale.

2.4. Concluzii la capitolul 2

1. Rezistivitatea soluțiilor solide CZCTS a fost investigată în intervalul de temperaturi 10 – 300 K, ceea ce a permis o analiză detaliată a mecanismelor dominante de transport electric la diferite temperaturi. Prin aproximarea dependenței $\rho(T)$ a fost posibilă identificarea prezenței a două mecanisme distincte de conducție electrică: conducția prin salturi pe vecinii apropiați (*Nearest Neighbor Hopping*, NNH) și conducția prin salturi cu interval variabil de tip Mott (*Variable Range Hopping*, VRH).
2. Mecanismul NNH a fost observat în intervalul de temperaturi de aproximativ 110 – 190 K, în timp ce mecanismul Mott VRH a fost detectat în intervalul 55 – 140 K. Suprapunerea parțială a acestor intervale de temperatură sugerează existența unei tranziții graduale între cele două mecanisme de conducție, determinată de modificările structurale și electronice induse de majorarea concentrației de Cd în soluțiile solide CZCTS.
3. Prezența mecanismului NNH pentru majoritatea probelor este susținută de apropierea valorilor energiei de activare E_a de semi-lățimea benzii acceptoare W . Această corelație indică faptul că nivelul Fermi μ este poziționat în vecinătatea marginii benzii acceptoare, favorizând saltul între stările localizate apropiate energetic.
4. Din analiza detaliată a rezistivității în intervalul de temperaturi corespunzător mecanismului Mott VRH au fost determinați parametri: concentrația relativă a acceptorilor (N/N_c) și raza de localizare a acceptorilor departe de tranziția metal-izolator (a/a_0). Acești parametri furnizează informații referitoare la caracteristicile de bază ale benzii acceptoare și la gradul de dezordine a sistemului în probele investigate.
5. Analiza dependenței tuturor parametrilor calculați (W , E_n , N/N_c și a/a_0) de raportul cationic $Cd/(Zn+Cd)$ a evidențiat un comportament nemonoton, cu un punct de extremum amplasat în jurul valorii $\sim 0,69$. Acest maxim poate fi asociat cu abaterea substanțială a probei S6 de la compoziția stoichiometrică și cu un nivel relativ înalt al dezordinii structurale intrinseci, determinat de distribuția neuniformă a cationilor și de fluctuațiile potențialului electrostatic.
6. Ansamblul rezultatelor obținute confirmă faptul că proba S6 prezintă cel mai înalt nivel de dezordine structurală din seria investigată, situată relativ departe de tranziția metal-izolator (TMI), în timp ce pentru restul probelor analiza datelor experimentale a indicat proximitatea față de TMI.

3. Proprietățile vibraționale ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$

3.1. Soluțiile solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$

3.1.1. Detalii experimentale

Fabricarea probelor cristaline

Probele cristaline ale soluțiilor solide CZCTS au fost obținute prin metoda transportului chimic de vapori (CVT) utilizând componente elementare de puritate înaltă (99,999%) și iod în concentrație de 5 mg/cm^3 ca agent de transport.

Inițial, componentele elementare – cupru, zinc, cadmiu, staniu și sulf – au fost cântărite în cantități corespunzătoare compoziției stoechiometrice, pentru sinteza compușilor cuaternari policristalini prin reacție în stare solidă. Ulterior, lingourile policristaline au fost măcinate și introduse în fiole din cuarț, care au fost plasate într-un cuptor orizontal cu două zone termice. Fiolele au fost vidate până la o presiune reziduală de aproximativ 10^{-3} Pa . Diametrul interior al fiolelor constituia între 16 și 22 mm, iar lungimea acestora a fost de aproximativ 170 mm.

Pentru sintetiza iodizilor metalici și eliminarea eventualelor centre de cristalizare necontrolată din interiorul fiolelor, zona de reacție a fost menținută la temperatura de 670 K, în timp ce zona de cristalizare a fost încălzită până la 740 K. Fiolele au fost menținute în aceste condiții timp de 2–3 zile. Ulterior, temperatura pe întreaga lungime a fiolei a fost uniformizată și menținută la 970 K timp de 24 de ore.

În final, temperatura în zona de reacție a fost crescută treptat până la 1070 K timp de 170 de ore, procesul de creștere continuând încă 240 de ore.

Efectuarea măsurărilor

Compoziția chimică a probelor a fost determinată prin metoda XRF, utilizând sistemul „X-Calibur” de la Xenometrix. Acest sistem este echipat cu o sursă de raze X cu țintă de rodium (Rh) și un detector Silicon Drift Detector (SDD) cu rezoluție de 135 eV. Calculul compoziției a fost realizat cu ajutorul software-ului integrat al sistemului.

Măsurătorile Raman au fost efectuate utilizând sistemul Raman elaborat în cadrul Catalanian Institute for Energy Research (IREC). Pentru acest studiu a fost folosit un sistem optimizat pentru regiunea spectrală UV–Vizibil, bazat pe un monocromator Horiba Jobin Yvon FHR640 cuplat cu un detector CCD cu electrod deschis, răcit până la -75°C . Măsurătorile au fost realizate în configurație de retrodifuzie utilizând o sondă specială proiectată la IREC și un

obiectiv cu distanță focală lungă și mărire de 20 de ori. În calitate de sursă de excitație a fost utilizat un laser cu corp solid cu lungimea de undă de 532 nm. Studiul a fost efectuat cu o densitate a puterii laser de aproximativ 30 W/cm^2 , utilizând un fascicul cu diametru de aproximativ $70 \text{ }\mu\text{m}$. Acest lucru a permis colectarea spectrelor Raman direct de la mai multe granule cu dimensiuni sub $10 \text{ }\mu\text{m}$ și obținerea spectrului pentru fiecare probă, fără influența semnificativă din partea orientării cristaline a granulelor. În plus, pentru fiecare probă s-au măsurat spectre în cel puțin 3 puncte diferite, permițând excluderea eventualelor neomogenități. În final, utilizarea unui fascicul laser nepolarizat a minimizat impactul orientării cristaline asupra spectrelor Raman. Folosirea rețelelor de difracție cu 1800 l/mm pentru dispersia luminii a permis optimizarea rezoluției spectrelor, obținându-se o lățime la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal al siliciului monocristalin la 520 cm^{-1} de aproximativ 6 cm^{-1} . Peak-ul principal al siliciului monocristalin la 520 cm^{-1} a fost utilizat și pentru calibrarea poziției spectrale pentru toate probele.

3.1.2. Determinarea compoziției chimice a probelor

Compoziția chimică a monocristalelor CZCTS a fost determinată prin spectroscopia de fluorescență cu raze X (XRF) și este prezentată în Tabelul 3.1. Din acest tabel se observă un surplus de Cu ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cd}+\text{Sn}) > 1$) pentru probele Cd 0.0, Cd 0.4 și Cd 0.7. În același timp, pentru probele Cd 0.5, Cd 0.6 și pentru cele cu raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ mai mare de 0.7, a fost identificat un deficit de Cu. Singurele probe pentru care raportul $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cd}+\text{Sn})$ este comparabil cu unitatea ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cd}+\text{Sn}) \approx 1$) și conținutul de Cu este apropiat de stoichiometrie sunt Cd 0.3 și Cd 0.5_1.

Pe de altă parte, suma Zn+Cd prezintă un surplus pentru probele Cd 0.4 și Cd 0.5_1, în timp ce pentru restul probelor se înregistrează un deficit ($(\text{Zn}+\text{Cd})/\text{S} < 1$).

De asemenea, au fost identificate anumite deviații între valoarea nominală a lui x și valoarea experimentală a raportului $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$, pentru probele Cd 0.3, Cd 0.4, Cd 0.5, Cd 0.5_1 și Cd 0.6.

Totodată, pentru restul probelor a fost confirmată o corelație bună între valoarea experimentală a raportului $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ și valoarea nominală a lui x , ceea ce poate indica o calitate relativ superioară a acestor probe în comparație cu cele menționate anterior.

Tabelul 3.1. Compoziția chimică a soluțiilor solide CZCTS.

Proba	Cu (at. %)	Zn (at. %)	Cd (at. %)	Sn (at. %)	S (at. %)	Cd/ (Zn+Cd)	Cu/ (Zn+Cd+Sn)	(Zn+Cd) /Sn
Cd 0.0	18,4±0,07	8,6±0,05	0,0±0,01	9,1±0,1	63,9±0,1	0,00	1,04	0,95
Cd 0.3	18,4±0,09	7,2±0,06	1,7±0,1	9,4±0,1	63±1	0,19	1,00	0,94
Cd 0.4	18,3±0,09	6,2±0,05	2,9±0,06	9,0±0,1	64±1	0,32	1,01	1,01
Cd 0.5	22,4±0,2	8,6±0,1	5,3±0,1	15,8±0,3	48±1	0,38	0,75	0,88
Cd 0.5_1	17,5±0,08	5,1±0,05	3,7±0,06	8,5±0,1	65±1	0,42	1,00	1,04
Cd 0.6	18,3±0,1	4,4±0,06	4,8±0,1	10,0±0,2	63±1	0,52	0,95	0,92
Cd 0.7	19,9±0,1	2,8±0,09	6,2±0,07	10,7±0,2	60±2	0,69	1,01	0,84
Cd 0.8	18,3±0,1	2,4±0,04	7,6±0,3	10,6±0,2	61±1	0,76	0,89	0,94
Cd 0.8_1	17,9±0,2	1,9±0,08	6,9±0,2	9,8±0,3	64±2	0,78	0,96	0,91
Cd 1.0	20,3±0,1	0,0±0,04	14,6±0,2	16,3±0,2	49±1	1,00	0,66	0,90
Cd 1.0_1	19,1±0,1	0,0±0,03	11,0±0,1	12,0±0,2	57,6±0,9	1,00	0,83	0,92
Cd 1.0_2	17,2±0,07	0,0±0,02	9,1±0,08	9,6±0,1	64±0,8	1,00	0,92	0,96

3.1.3. Analiza spectrelor Raman excitate cu lungimea de undă 532 nm

Analiza spectrelor Raman

Spectrele Raman la temperatura de 300 K ale soluțiilor solide CZCTS, măsurate cu lungimea de undă 532 nm, sunt prezentate în Figura 3.1. În plus, pentru fiecare valoare a raportului Cd/(Zn+Cd) în soluțiile solide CZCTS, pozițiile celor mai proeminente peak-uri sunt prezentate în Tabelul 3.2.

Conform Ref [94] compusul CZTS (Cd/(Zn+Cd) = 0.00 în Figura 3.1 se cristalizează în structura de tip kesterit cu grupul spațial $I\bar{4}$. Pentru acest tip de structură, din teoria grupurilor se obține următoarea reprezentare ireductibilă în centrul zonei Brillouin:

$$\Gamma = 3A \oplus 7B \oplus 7E, \quad (3.1)$$

În această expresie, modele $3A \oplus 6B \oplus 6E$ sunt active în spectrele Raman, modele $6B \oplus 6E$ de asemenea, sunt active în spectrele IR, ceea ce duce la separare LO-TO, iar modele E sunt dublu degenerate. Modele rămase $B \oplus E$ sunt clasificate drept acustice.

Din Figura 3.1 se observă că spectrul experimental al probei CZTS este caracterizat de un peak foarte intens amplasat la 338 cm^{-1} , două peak-uri proeminente identificate la 287 și 351 cm^{-1} și un peak cu intensitate mică situat la 250 cm^{-1} . Aceste poziții ale peak-urilor sunt în bună concordanță cu valorile raportate anterior în Ref. [94]. Prin analogie cu compușii de tip calcopirit, primele două peak-uri dominante la 287 și 338 cm^{-1} pot fi atribuite modei de simetrie A [97]. Aceste peak-uri provin în principal din mișcarea atomilor de sulf în rețeaua structurii de tip kesterit. În același timp, celelalte două peak-uri situate la 250 și 351 cm^{-1} pot fi atribuite modelor de simetrie B și respectiv E, conform Ref. [98].

Pe de altă parte, compusul CCTS ($\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 1,00$) se cristalizează în structura de tip stanit cu grupul spațial tetragonal $I\bar{4}2m$ (D_{2d}^{11}) [88]. Reprezentarea ireductibilă a modelelor fononice în centrul zonei Brillouin (punctul Γ) pentru structura de tip stanit este următoarea:

$$\Gamma = 2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2 \oplus 6E, \quad (3.2)$$

În această expresie, modele A_1 , B_1 , B_2 și E (14 vibrații), sunt active în spectrele Raman, în timp ce modele B_2 și E (în total 10 vibrații) sunt totodată active în spectrele IR. Moda A_2 este considerată silențioasă.

După cum se observă în Figura 3.1, cele mai intense peak-uri în spectrul compusului CCTS sunt amplasate la 332, 284, 239, 344 și 364 cm^{-1} . Toate pozițiile peak-urilor sunt în bună concordanță cu valorile raportate de Pilvet et al. [102]. De asemenea, conform aceluiași studiu, peak-urile situate la 332 și 284 cm^{-1} pot fi atribuite modei de simetrie A_1 , rezultând exclusiv din mișcarea anionilor. În același timp, peak-urile detectate la 239, 344 și 364 cm^{-1} pot fi atribuite modelelor de simetrie E și respectiv B_2 , conform Ref. [102].

Pe de altă parte, spectrele Raman ale soluțiilor solide cu compoziție intermediară, au indicat prezența mai multor faze secundare, după cum se observă în Figura 3.1. În particular, în spectrele probelor corespunzătoare valorilor raportului de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.32$ și 0.38 a fost identificat un peak cu intensitate relativ redusă amplasat la 304 cm^{-1} . În conformitate cu datele prezentate în Ref. [123], detectarea acestui peak în spectre cel mai probabil poate fi asociată cu prezența fazei secundare Cu_2SnS_3 cu structură cubică, pentru care peak-ul principal caracteristic este situat la 303 cm^{-1} . De asemenea, în spectrul corespunzător probei cu valoarea raportului de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.69$, a fost identificat un peak relativ intens amplasat la 314 cm^{-1} . În conformitate cu valorile raportate în Ref. [123], acest peak poate fi asociat cu prezența fazei secundare SnS_2 , întrucât peak-ul principal al acestui compus este amplasat la 314 cm^{-1} .

Prezența fazelor secundare în spectrele probelor cu valoarea raportului de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ egală cu 0.32, 0.38 și 0.69, indică faptul că aceste probe manifestă un comportament similar cu cel caracteristic probelor policristaline, conținând regiuni constituite exclusiv din faze secundare. Aceste observații sugerează faptul că probele investigate prezintă un anumit grad de neomogenitate compozițională, determinată de abaterea de la condițiile tehnologice optime.

De asemenea, se observă că odată cu creșterea raportului $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ (Figura 3.1), poziția peak-ului Raman principal situat inițial la 338 cm^{-1} se deplasează spre regiunea numerelor de undă mai mici, până la valoarea de aproximativ 332 cm^{-1} .

Acest comportament este în bună concordanță cu dependența poziției peak-ului principal de conținutul de Cd raportată în Ref. [12], și va fi analizat mai detaliat în paragraful următor.

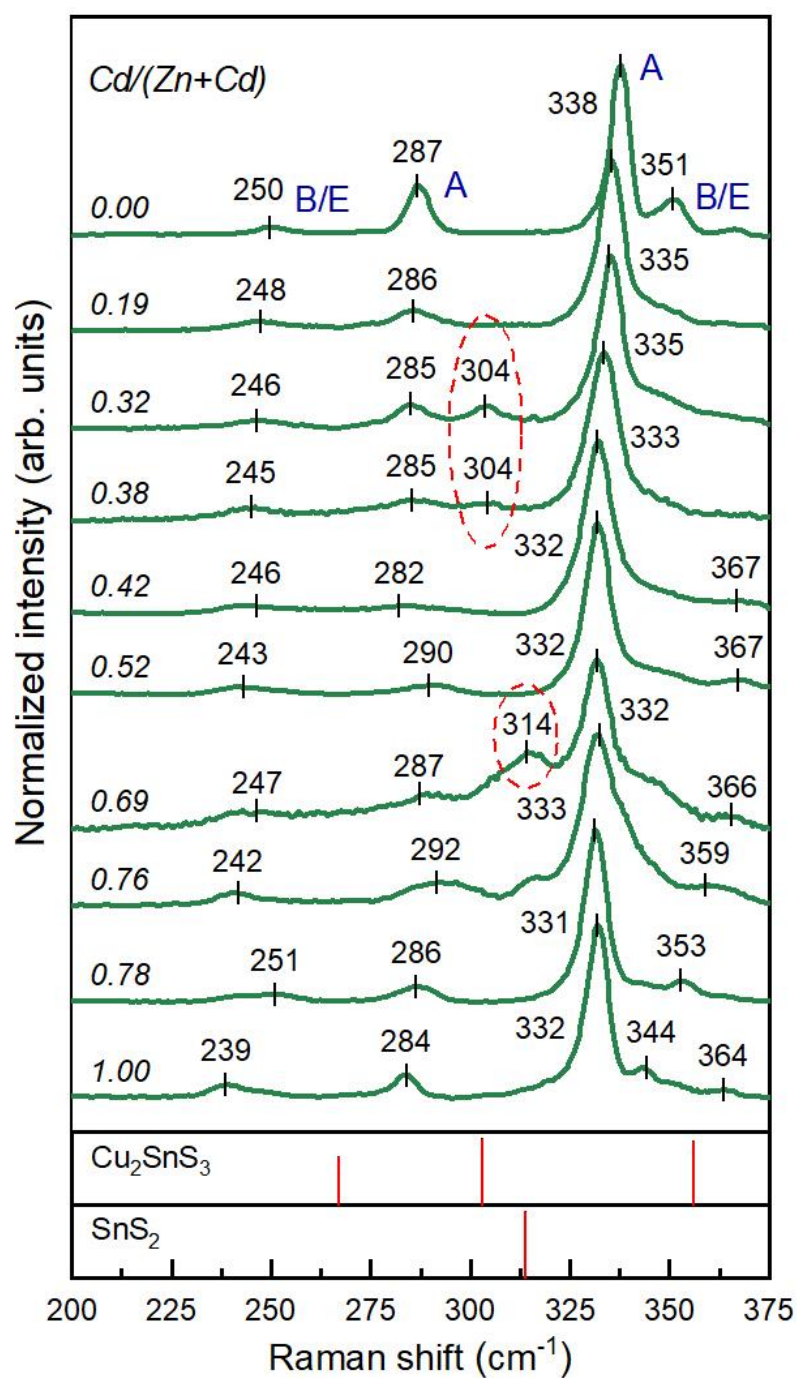


Figura 3.1. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS excitate cu lungimea de undă 532 nm.

Tabelul 3.2. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCTS, excitate cu lungimea de undă 532 nm. Peak-urile principale sunt evidențiate cu aldin.

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

Dependența poziției peak-ului principal de valoarea raportul Cd/(Zn+Cd)

Un comportament mai detaliat al peak-ului Raman principal în soluțiile solide CZCTS este prezentat în Figura 3.2a. Din această figură se observă că, în intervalul de valori 0–0.6 ale raportului Cd/(Zn+Cd), deplasarea peak-ului principal odată cu creșterea conținutului de Cd este liniară. Creșterea ulterioară a concentrației de Cd nu mai produce modificări semnificative ale poziției peak-ului principal - comportament similar cu cel raportat de M. Pilvet et al.[12].

Din Figura 3.2a, se vede că dependența poziției peak-ului principal în soluțiile solide CZCTS, de raportul Cd/(Zn+Cd) poate fi împărțită în două intervale. Primul interval, cuprins între 0 și 0.6, a fost aproximat cu expresia (3.3), iar cel de-al doilea interval, situat între 0.6 și 1.0 - cu ajutorul expresiei (3.4):

$$\omega[cm^{-1}] = 338 - 11.1 \cdot \left(\frac{Cd}{Zn + Cd} \right), \quad (3.3)$$

$$\omega[cm^{-1}] = 332 + 0.335 \cdot \left(\frac{Cd}{Zn + Cd} \right), \quad (3.4)$$

Prezența acestor două intervale indică existența unui punct de tranziție de la structura de tip kesterit la structura de tip stanit în soluțiile solide CZCTS. Deși în unele studii tranziția structurală a fost raportată la Cd/(Zn+Cd) $\approx$ 0.4 [12, 155], în studiul curent tranziția kesterit–stanit are loc pentru valoarea raportului Cd/(Zn+Cd) $\approx$ 0.6, ceea ce este în concordanță cu rezultatele raportate în Ref. [78, 132].

Conform rezultatelor măsurărilor XRD efectuate pe aceleași soluții solide și raportate în Ref. [12, 155, 132], tranziția kesterit–stanit este în principal legată de modificarea structurii cristaline a compușilor investigați și poate fi explicată prin diferența forțelor de interacțiune interatomică în legăturile chimice Zn–S și Cd–S, determinată de substituția Zn cu Cd [132]. În acest context, deplasarea spre roșu (*red shift*) a peak-ului Raman principal odată cu creșterea conținutului de Cd poate fi atribuită forței de legătură mai slabe a legăturii Cd–S comparativ cu

cea a legăturii Zn–S, ca urmare a razei ionice mai mari a Cd (0.94 Å) față de cea a Zn (0.74 Å) [10, 77].

Pe de altă parte, dependența lășimii la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal de raportul cationic (Figura 3.2b), prezintă un comportament neliniar, variind între 5.3 și 12.5 cm⁻¹ – valori foarte apropiate de cele din Ref. [12] – și indică un nivel relativ înalt de cristalinitate al probelor investigate.

În plus, această dependență înregistrează un maxim pentru valoarea raportului Cd/(Zn+Cd) $\approx$ 0.5, care poate fi atribuit unui nivel mai ridicat de dezordine structurală pentru acest conținut de Cd. Conform Ref. [155], apariția acestui maxim este cel mai probabil determinată de rearanjarea straturilor cationice în rețeaua cristalină a soluțiilor solide CZCTS.

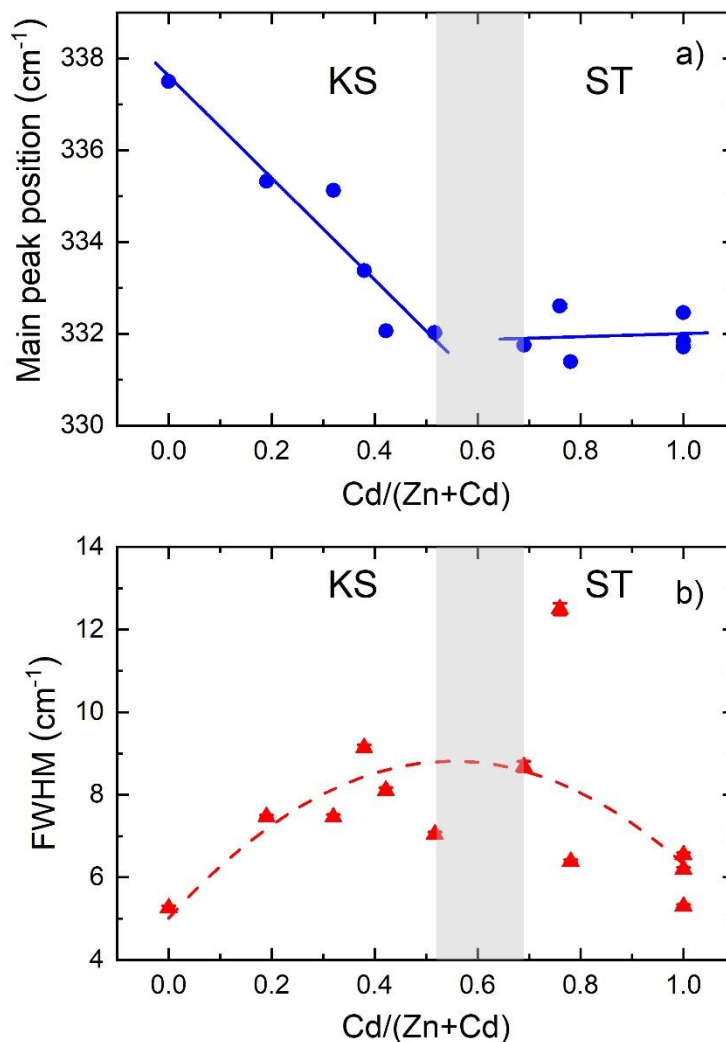


Figura 3.2. a) - deplasarea Raman și b) - lățimea la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal în funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCTS. Banda gri indică tranziția kesterit–stanit.

În același timp, scăderea lățimii la semi-înălțime a peak-ului principal pentru valori ale raportului $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) > 0.5$, poate fi explicată prin introducerea unui număr mai mare de atomi de Cd în rețeaua cristalină, ceea ce conduce la o îmbunătățire a „omogenității” structurii în ceea ce privește variațiile dimensiunii cationilor [155].

3.1.4. Analiza spectrelor Raman excitate cu lungimea de undă 785 nm

Analiza spectrelor Raman

Figura 3.3 prezintă spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS, măsurate la temperatura de 300 K, utilizând laserul cu lungimea de undă 785 nm. La fel ca în cazul măsurătorilor efectuate cu utilizarea lungimii de undă 532 nm, spectrul experimental al probei CZTS ($\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.00$) este caracterizat prin poziții similare ale peak-urilor. Din Figura 3.3, se observă că cele mai intense peak-uri sunt situate la 285, 336, 366 și 374 cm^{-1} și se află în bună concordanță cu valorile raportate în literatură [94]. Comparativ cu spectrul măsurat la 532 nm, pozițiile primelor două peak-uri sunt deplasate cu 2 cm^{-1} spre regiunea numerelor de undă mici, deplasare care cel mai probabil este determinată de dezordinea structurală existentă în proba CZTS, așa cum a fost discutat în Ref. [156]. Totodată, peak-urile respective pot fi atribuite modei de simetrie A în structura de tip kesterit [94].

Peak-urile situate la 366 și 374 cm^{-1} sunt în excelentă concordanță cu valorile prezentate în [94], și pot fi atribuite modelor polare de simetrie E și respectiv B. Pe lângă aceasta, după cum se observă în Figura 3.3, aceste peak-uri înregistrează o mărire a intensității datorită interacțiunii electron-fonon de tip Fröhlich [157].

Pe de altă parte, în spectrul experimental al compusului CCTS cele mai intense peak-uri sunt situate la 285, 313, 333 și 365 cm^{-1} . Pozițiile acestor peak-uri corespund bine modelor vibraționale caracteristice structurii de tip stănit, așa cum a fost stabilit anterior pentru cazul lungimii de undă 532 nm. Astfel, modele detectate la 285 și 333 cm^{-1} sunt în bună concordanță cu datele raportate în Ref. [102], și pot fi atribuite simetriei A_1 în structura de tip stănit. Spre deosebire de peak-urile observate la excitația cu lungimea de undă 532 nm, peak-urile situate la 285, 333 și 365 cm^{-1} sunt deplasate cu 1 cm^{-1} spre regiunea numerelor de undă mari, deplasare care este acceptabilă și care poate fi cauzată de erori minore de calibrare.

În plus, a fost detectat un peak intens la 313 cm^{-1} . În conformitate cu rezultatele prezentate în Ref. [123, 158], identificarea acestui peak în spectre poate fi asociată cu prezența fazei secundare SnS_2 , la fel ca în cazul când măsurările au fost excitate cu ajutorul lungimii de undă 532 nm. O situație asemănătoare poate fi observată și pentru alte valori ale raportului de

cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.69, 0.76$ și 0.78 (Figura 3.3), unde în spectrele Raman corespunzătoare au fost detectate peak-uri la $314, 313$ și 315 cm^{-1} . După cum a fost deja menționat, identificarea acestor peak-uri în spectre poate fi asociată cu prezența fazei secundare SnS_2 , indicând faptul că probele investigate conțin regiuni în care formarea fazelor secundare a fost determinată de abaterea de la compoziția stoichiometrică nominală. Această observație este în concordanță cu comportamentul raportat al sistemelor cuaternare [13], care se caracterizează printr-o regiune relativ îngustă corespunzătoare fazei cuaternare și determină formarea fazelor secundare chiar și în cazul unor abateri nesemnificative de la stoichiometrie.

De asemenea, au fost identificate alte 2 peak-uri intense amplasate la 320 și 316 cm^{-1} , în spectrele corespunzătoare probelor cu valorile raportului de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) = 0.32$ și 0.38 . Observarea acestor două peak-uri în spectre poate fi corelată cu prezența fazei secundare Cu_3SnS_4 cu structură ortorombică, care posedă un peak intens amplasat la 318 cm^{-1} [123]. Deplasarea dintre cele două peak-uri situate la 320 și 316 cm^{-1} și peak-ul principal amplasat la 318 cm^{-1} , poate fi determinată de prezența defectelor structurale și calitatea cristalină redusă a probelor investigate.

Peak-uri similare au fost identificate în cazul excitării cu lungimea de undă 532 nm , ceea ce confirmă prezența neomogenității de fază în probele cu valoarea raportului de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ egală cu 0.32 și 0.38 . Astfel, formarea fazei secundare Cu_3SnS_4 cu structură ortorombică, poate fi determinată adițional și de introducerea atomilor de Cd, ceea ce a condus la creșterea dezordinii cationice și reducerea stabilității structurale a compușilor de capăt în cadrul tranziției kesterit-stanit. În acest context, chiar și abaterile compoziționale minore pot declanșa formarea fazelor secundare, în defavoare fazei cuaternare [155].

Pentru comoditate, pozițiile celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCTS, sunt prezentate în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCTS, obținute pentru lungimea de undă 785 nm . Peak-urile principale sunt evidențiate cu aldin.

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

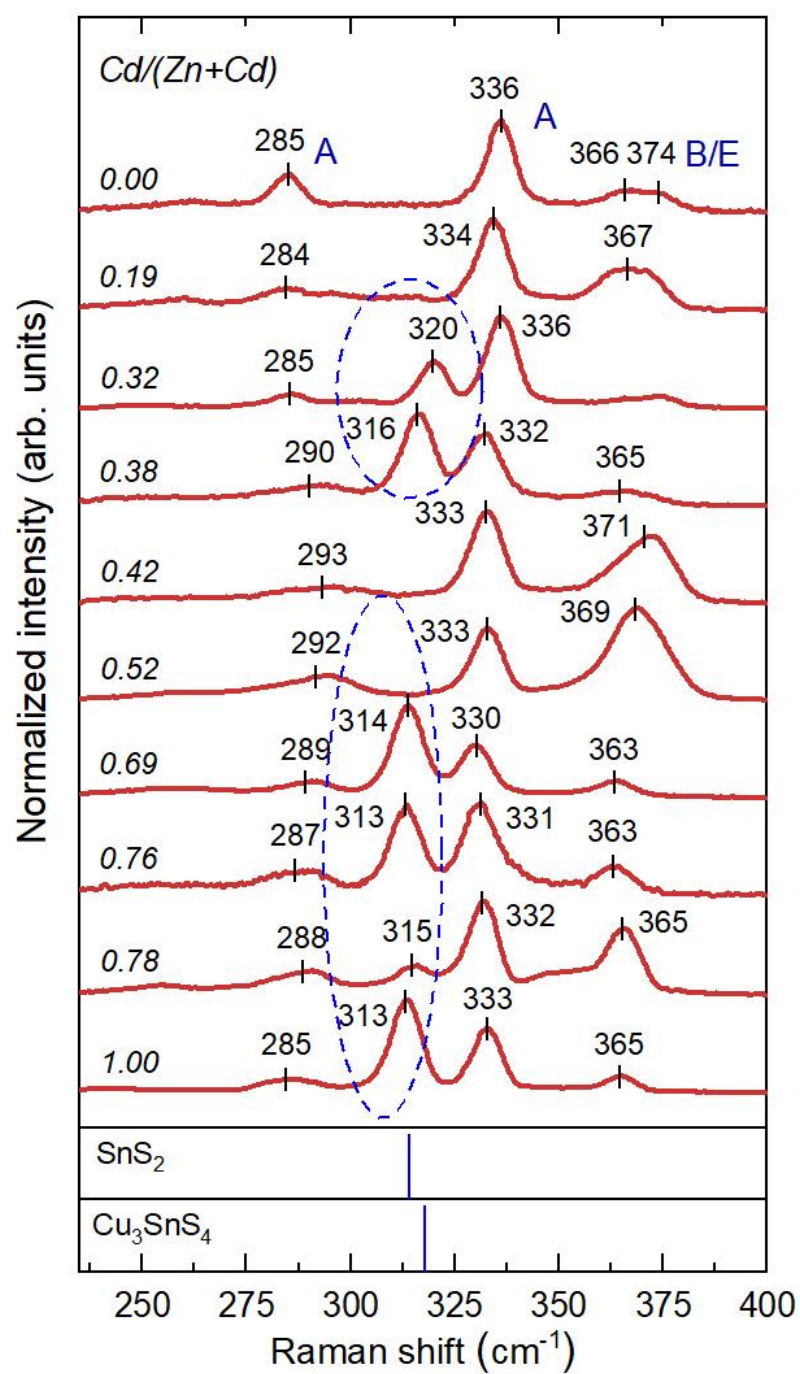


Figura 3.3. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCTS excitate cu lungimea de undă 785 nm.

Dependența poziției peak-ului principal de valoarea raportul Cd/(Zn+Cd)

La fel ca în cazul măsurărilor efectuate cu ajutorul lungimii de undă 532 nm, dependența poziției peak-ului principal de raportul Cd/(Zn+Cd) (Figura 3.4 a), poate fi împărțită în două regiuni distincte. Prima regiune cuprinde valorile între 0 și 0.7 ale raportului Cd/(Zn+Cd) și a fost aproximată cu expresia (3.5), în timp ce a doua regiune include valorile cuprinse între 0.7 și 1.0, fiind aproximată cu expresia (3.6):

$$\omega[cm^{-1}] = 336 - 7.93 \cdot \left(\frac{Cd}{Zn + Cd} \right), \quad (3.5)$$

$$\omega[cm^{-1}] = 326 - 6.29 \cdot \left(\frac{Cd}{Zn + Cd} \right), \quad (3.6)$$

După cum s-a discutat anterior, existența celor două regiuni evidențiază prezența unei tranziții de fază kesterit–stanit în probele investigate. Din Figura 3.4 a se observă că această tranziție are loc la valoarea raportului Cd/(Zn+Cd) ≈ 0.7 , valoare semnificativ mai mare decât cele raportate în Ref. [159, 12]. Discrepanța dintre valorile din literatură și cea obținută în lucrarea curentă este prezumată a fi legată de o dezordine parțială existentă în probe [155].

Intervalul definit de valorile raportului Cd/(Zn+Cd) < 0.7 , este caracterizat printr-o scădere a frecvenței peak-ului Raman principal în soluțiile solide CZCTS, așa cum se observă în Figura 3.4a. Prin analogie cu compușii de tip stanit [100], se poate concluziona că această deplasare a peak-ului principal odată cu creșterea conținutului de Cd este determinată de efectul de masă și de forțele interatomice ale legăturilor Zn–S și Cd–S. Astfel, încorporarea atomilor Cd de dimensiuni mai mari comparativ cu atomii de Zn, conduce la forțe interatomice mai slabe în legăturile Zn/Cd–S, ceea ce are ca rezultat scăderea frecvenței peak-ului principal (Figura 3.4 a).

Spre deosebire de cazul excitării cu lungimea de undă 532 nm, în regiunea Cd/(Zn+Cd) > 0.7 frecvența peak-ului Raman principal înregistrează o deplasare spre numere de undă mai mari (*upshift*). Conform Ref. [155], această deplasare spre albastru a modei A_1 odată cu apropierea de regiunea stanit (Figura 3.4a), este determinată în principal de distorsiunea unghiulară a unităților tetraedrice metal–sulf, similar cu soluția solidă $Cu_2Fe_xZn_{1-x}SnS_4$ [160].

Pe de altă parte, dependența lățimii la semi-înălțime a peak-ului principal de raportul cationic (Figura 3.4b), prezintă un comportament similar cu cel observat pentru cazul lungimii de undă 532 nm, cu un maxim pentru valoarea raportului Cd/(Zn+Cd) ≈ 0.5 . Acest maxim este asociat cu creșterea dezordinii structurale induse în rețeaua cristalină de diferența semnificativă între dimensiunile cationilor Zn^{2+} și Cd^{2+} [155]. Scăderea ulterioară a lățimii la semi-înălțime a

peak-ului principal în regiunea $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) > 0.5$, este legată de ordonarea structurii cristaline, determinată de reducerea variațiilor dimensiunii cationilor, așa cum s-a menționat anterior.

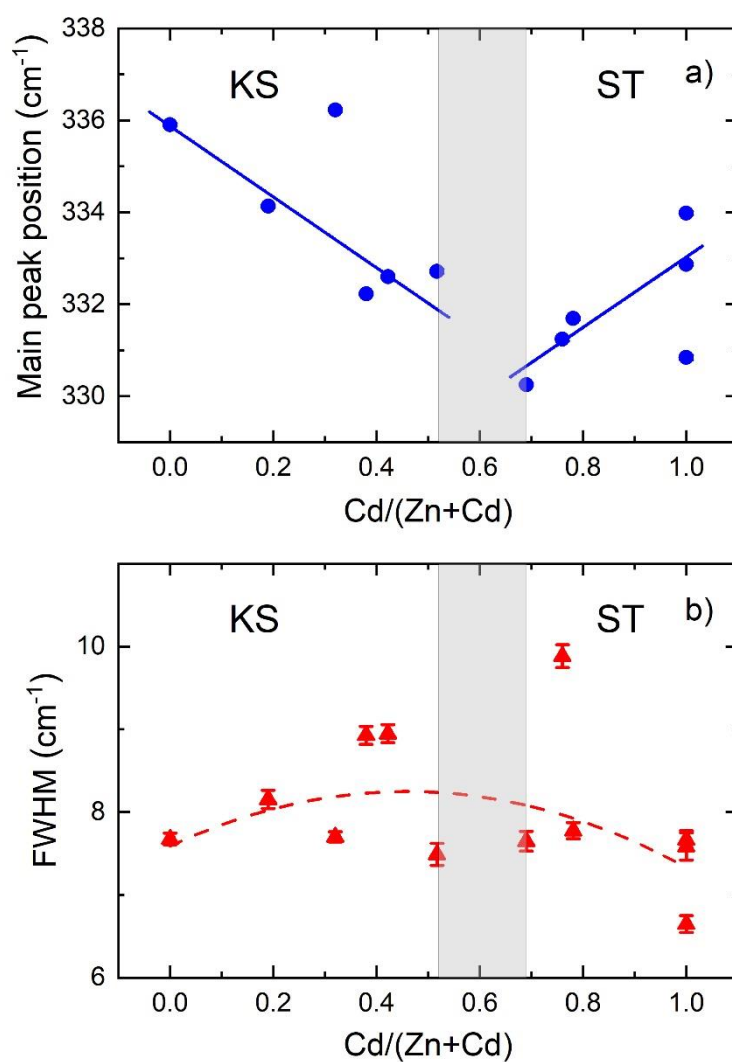


Figura 3.4. a) - deplasarea Raman și b) - lățimea la semi-înălțime (FWHM) a peak-ului principal în funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCTS. Banda gri indică tranziția kesterit–stanit.

3.2. Soluțiile solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$

3.2.1. Detalii experimentale

Depunerea straturilor subțiri și descrierea probelor

Depunerea peliculelor subțiri a compuşilor $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ a fost realizată prin metoda *spray pyrolysis*. Instalația utilizată în procesul de depunere era formată dintr-un pulverizator și un încălzitor electric amplasate într-o incintă ermetică (glow-box), echipată cu un sistem de evacuare a gazelor cu sens unic, așa cum se indică în Ref. [161].

În scopul stabilizării soluției folosite la depunerea pirolitică, au fost preparate trei soluții ale precursorilor, în conformitate cu procedura descrisă în Ref. [161]. Astfel, în calitate de surse de cationi au fost utilizate următoarele săruri: CuCl , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ și GeO_2 , cu concentrațiile 0.03M, 0.05M, 0.05M, și respectiv 0.05M. În acest context, soluția nr. 1 a servit drept sursă de Cu și S, soluția nr. 2 - ca sursă de Zn, Ge și S, iar soluția nr. 3 – în calitate de sursă de Cd, Ge și S. Prin urmare, obținerea diferitor valori ale raportului de cationi Zn/Cd, a fost realizată prin amestecarea soluțiilor nr. 2 și nr. 3 în proporții stoichiometrice.

Soluția finală a fost compusă din soluțiile inițiale, cu următoarele raporturi Cu: (Zn+Cd): Ge: S = 2: 1: 1: 10. Totodată, concentrația sulfului a fost mărită în mod intenționat pentru a reduce oxidarea straturilor subțiri în timpul procesului de depunere.

În procesul de sinteză, tioureea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) a servit drept ligand, dar și ca sursă de sulf, în timp ce apa distilată a fost utilizată în calitate de solvent. Pentru obținerea complexului Ge-tioureea, a fost utilizată forma solubilă în apă a oxidului de germaniu GeO_2 .

Depunerea straturilor subțiri de CZCGS a avut loc prin pulverizare în atmosfera dioxidului de carbon, pe un substrat din sticlă sodocalcică, la temperatura de 270-280 °C. Prezența atmosferei de CO_2 a fost necesară pentru a exclude oxidarea componentelor în timpul pirolizei. De asemenea, pentru a îmbunătăți calitatea probelor obținute, a fost realizată tratarea termică în atmosfera de S_2 , la temperatura de 525 °C, timp de 30 de minute.

Efectuarea măsurărilor

Compoziția chimică a probelor a fost determinată prin metoda XRF, utilizând sistemul „X-Calibur” Xenometrix. Sistemul respectiv este echipat cu o sursă de raze X cu țintă din Rh și un detector SDD cu o rezoluție de 135 eV. Calculul compoziției a fost realizat utilizând un software încorporat.

Măsurarea difractogramelor soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ a fost efectuată prin metoda difracției cu raze X (XRD), utilizând în proporție de 1:1 radiația monocromatică $\text{Cu K}\alpha_1$: 1,5406 Å și $\text{Cu K}\alpha_2$: 1,5444 Å. Analiza structurală și identificarea fazelor secundare a fost realizată prin compararea spectrelor experimentale cu cele prezentate în baza cristalografică de date ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Măsurătorile Raman au fost efectuate utilizând spectrometrul Horiba LabRam ARAMIS echipat cu un sistem de detectare CCD multicanal în configurație de retro-împrăștiere. Spectrele Raman la temperatura de 300 K au fost excitate cu ajutorul unui laser cu corp solid, cu lungimea de undă 785 nm.

3.2.2. Determinarea compoziției chimice a probelor

În rezultatul măsurării compoziției chimice prin metoda XRF, atât până la tratarea termică cât și după aceasta (Tabelul 3.4), a fost stabilit că toate probele prezintă un deficit de Cu și un exces al sumei Zn+Cd. De asemenea, a fost observată o bună concordanță între valoarea nominală a lui x și raportul experimental $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$, fără modificări semnificative determinate de procesul tratării termice.

În plus, datorită prezenței atmosferei de sulf în timpul tratării termice, concentrația sulfurului din probe a înregistrat o valoare mai apropiată de stoichiometrie, după cum se poate vedea din Tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Compoziția chimică a straturilor subțiri CZCGS: până la tratarea termică (non) și după aceasta (ann).

Proba	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Cd (at.%)	Ge (at.%)	S (at.%)	Cu/ (Zn+Cd+Ge)	(Zn+Cd)/ Ge	Cd/ (Zn+Cd)
<i>până la tratarea termică</i>								
Cd 0.00 non	21,6±0,2	14,7±0,2	0,0±0,0	13,7±0,2	50,1±0,8	0,76	1,08	0,00
Cd 0.10 non	25,3±0,2	15,7±0,1	3,2±0,6	17,7±0,2	38,1±0,6	0,69	1,07	0,17
Cd 0.25 non	26,7±0,3	13,2±0,2	3,7±0,9	16,3±0,2	40,2±0,9	0,81	1,04	0,22
Cd 0.50 non	29,8±0,2	10,7±0,1	11,2±0,7	19,6±0,2	28,7±0,5	0,72	1,12	0,51
Cd 0.75 non	29,8±0,2	5,6±0,1	18,2±0,8	18,6±0,2	27,8±0,5	0,70	1,28	0,76
Cd 0.90 non	25,8±0,2	2,0±0,08	18±1	16,4±0,2	37,5±0,6	0,71	1,23	0,90
Cd 1.00 non	26,4±0,2	0,0±0,06	21±1	16,7±0,2	36,3±0,6	0,71	1,23	1,00
<i>după tratarea termică</i>								
Cd 0.00 ann	21,4±0,2	14,6±0,1	0,0±0,0	13,3±0,1	50,6±0,7	0,77	1,10	0,00
Cd 0.10 ann	24,1±0,2	15,1±0,1	3,2±0,5	16,8±0,1	40,8±0,5	0,69	1,09	0,17
Cd 0.25 ann	22,7±0,2	11,4±0,1	3,4±0,6	13,8±0,1	48,8±0,6	0,79	1,07	0,23
Cd 0.50 ann	20,4±0,1	7,3±0,09	8,5±0,6	13,8±0,1	49,9±0,6	0,69	1,14	0,54
Cd 0.75 ann	20,8±0,1	3,8±0,07	13,5±0,6	12,5±0,1	49,4±0,6	0,70	1,38	0,78
Cd 0.90 ann	21,5±0,2	1,6±0,08	15±1	11,7±0,1	50,2±0,6	0,76	1,41	0,90
Cd 1.00 ann	20,9±0,1	0,0±0,04	17,2±0,7	11,7±0,1	50,2±0,7	0,72	1,47	1,00

3.2.3. Analiza structurală a soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$

Baza fizică a metodei o constituie legea Bragg [162], conform căreia radiația X incidentă pe sistemul de plane cristaline cu indicii Miller (hkl) generează maxime de interferență constructivă la unghiurile de difracție 2θ ce satisfac condiția:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (3.7)$$

unde n este ordinul reflexiei, d – distanța interplanară dintre planele atomice, iar θ – unghiul de difracție. Măsurând pozițiile 2θ ale reflexelor și aplicând relația Bragg, pot fi determinate distanțele interplanare și constantele rețelei cristaline.

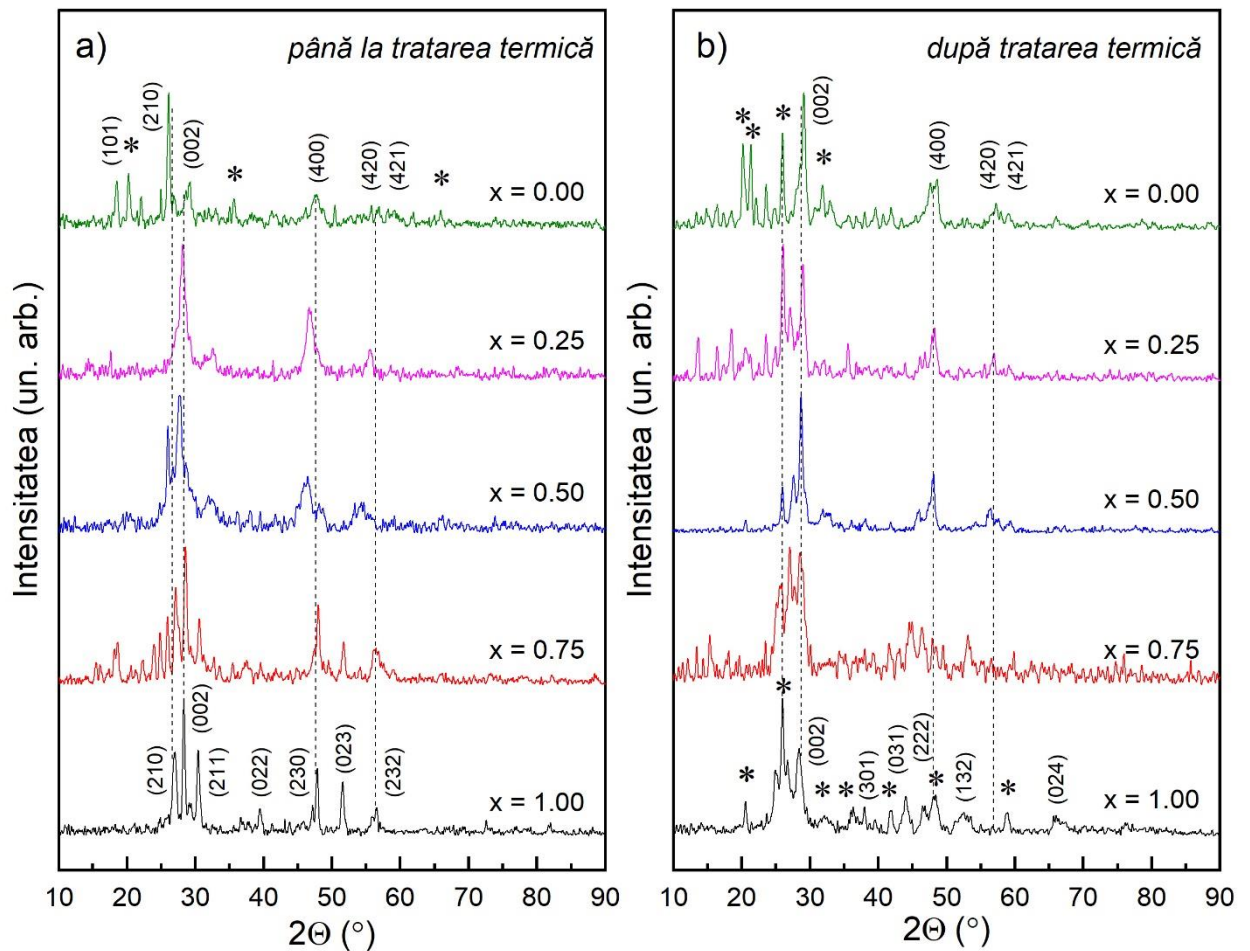


Figura 3.5. Difractogramele de raze X ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ ($x = 0.00$, $x = 0.25$, $x = 0.50$, $x = 0.75$, $x = 1.00$) înregistrate până la (a) și după tratarea termică (b).

Difractogramele soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$, înregistrate până la tratarea termică a probelor și după aceasta, sunt prezentate în Figura 3.5. Identificarea fazelor structurale a fost realizată prin compararea pozițiilor 2θ experimentale cu datele din fișele ICDD-PDF 00-026-0572 pentru compusul $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și 04-012-8069 pentru compusul $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$. Analiza a

indicat că soluțiile solide investigate $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) posedă structură cristalină de tip wurtz-stanit, grupul spațial $Pmn2_1$ în sistemul ortorombic. Această structură este caracterizată de distribuția uniformă a cationilor Cu, Zn/Cd și Ge pe pozițiile Wyckoff 4b și 2a ale rețelei ortorombice [54, 163]. Esențial este faptul că în rezultatul măsurărilor, structura wurtz-stanit a fost observată în întreg intervalul compozițional investigat, indiferent de raportul Zn/Cd.

După cum se poate observa din Figura 3.5, difractograma compusului $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ($x = 0.00$) conține reflexiile (101), (210), (002), (400), (420) și (421) amplasate la următoarele valori ale unghiului 2θ : $18,5^\circ$, $26,1^\circ$, $28,9^\circ$, $47,6^\circ$, $56,7^\circ$ și $58,9^\circ$, respectiv. Pe de altă parte, difractograma compusului $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ ($x = 1.00$), prezintă reflexiile structurii wurtz-stanit (210), (002), (211), (022), (230), (023) și (232) situate la valorile unghiului 2θ egale cu: $26,8^\circ$, $28,3^\circ$, $30,4^\circ$, $39,5^\circ$, $47,8^\circ$, $51,6^\circ$ și $56,5^\circ$. Adicional, atât în difractograma probei $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ netratate termic, cât și în cele ale probelor $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ tratate termic au fost observate reflexii care nu au putut fi atribuite fazei cuaternare. În Figura 3.5, aceste reflexii au fost marcate cu (*) și pot fi asociate cel mai probabil cu prezența fazelor secundare GeS_2 sau CdS . Reflexiile principale identificate în compușii $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ sunt colectate în Tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Rezultatele analizei structurale a compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$.

$2\theta_{\text{exp.}} (^\circ)$	$2\theta_{\text{ref.}} (^\circ)$	I (%)	(hkl)	Faza atribuită	Card PDF (ICDD)
<i>$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ($x = 0.00$)</i>					
$18,5^\circ$	18,055	2	(101)	$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	00-026-0572
$26,1^\circ$	27,446	100	(210)	$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	00-026-0572
$28,9^\circ$	28,880	45	(002)	$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	00-026-0572
$47,6^\circ$	31,070	85	(400)	$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	00-026-0572
$56,7^\circ$	48,623	65	(420)	$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	00-026-0572
$58,9^\circ$	52,584	30	(421)	$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	00-026-0572
<i>$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ ($x = 1.00$)</i>					
$26,8^\circ$	26,834	79,9	(210)	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	04-012-8069
$28,3^\circ$	28,342	84,6	(002)	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	04-012-8069
$30,4^\circ$	30,418	100	(211)	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	04-012-8069
$39,5^\circ$	36,858	3,3	(022)	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	04-012-8069
$47,8^\circ$	47,159	29,1	(230)	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	04-012-8069
$51,6^\circ$	51,492	56,8	(023)	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	04-012-8069
$56,5^\circ$	26,834	79,9	(232)	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	04-012-8069

Pentru compozițiile intermediare ($x = 0.25, 0.50, 0.75$), difractogramele din Figura 3.5 indică calitativ același set de reflexii caracteristice structurii wurtz-stanit, cu o deplasare sistematică spre unghiuri 2θ mai mici odată cu creșterea conținutului de Cd. Această tendință este în concordanță cu legea Vegard [164], conform căreia constantele rețelei variază liniar odată cu creșterea valorii lui x . În cazul soluțiilor solide CZCGS variația parametrilor structurii

cristaline are loc în rezultatul substituției $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$, întrucât raza ionică a Cd^{2+} ($r = 0,78 \text{ \AA}$) depășește cu ~30% raza Zn^{2+} ($r = 0,60 \text{ \AA}$) [165]. De asemenea, din Figura 3.5 se poate observa că difractograma probei $x = 0.75$ prezintă peak-uri cu o lățime semnificativ mai mare comparativ cu proba $x = 0.25$, indicând o dezordine structurală mai pronunțată pentru acest conținut de Cd.

Comparând difractogramele probelor până la și după tratare termică (Figura 3.5), se poate constata că aceasta contribuie la îmbunătățire cristalinității probelor - peak-urile prezente în difractograme devin mai înguste și mai intense, indicând creșterea dimensiunii medii a cristalitelor.

În cazul probei $x = 0.00$, tratarea termică a determinat apariția a trei reflexii suplimentare în intervalul $20 - 26^\circ$, care pot fi atribuite cel mai probabil fazelor secundare ZnS sau CuS. În același timp, reflexiile caracteristice fazei cuaternare (002), (400), (420) și (421) se îngustează semnificativ, confirmând creșterea nivelului de cristalinitate. Pentru proba $x = 1.00$, tratarea termică relevă reflexiile suplimentare ale fazei cuaternare wurtz-stanit (301), (031), (222), (132) și (024), absente până la tratarea termică din cauza cristalinității insuficiente. Totuși, identificarea fazelor secundare care prezintă reflexiile $2\theta \approx 20^\circ, 31^\circ, 47^\circ$ și 56° , este dificil de realizat doar prin utilizarea metodei XRD din cauza suprapunerii reflexiilor sulfizilor binari cu cele ale fazei cuaternare.

În acest context, formarea fazelor secundare având reflexii situate la $2\theta \approx 20^\circ$ (proba $x = 1.00$) și în intervalul $2\theta \approx 20 - 26^\circ$ (proba $x = 0.00$), poate fi determinată de abaterea de la stoichiometrie a compoziției probelor în rezultatul depunerii peliculelor prin pulverizare, volatilizarea diferențiată a constituenților (S, Ge) după tratarea termică sau segregarea unor faze binare/ternare [166]. Confirmarea mai exactă a fazelor secundare prezente în probe impune caracterizare complementară prin metoda Raman.

Pozițiile experimentale ale reflexiilor în probelor investigate prezintă devieri de câteva zecimi de grad comparativ cu valorile indicate în fișele PDF 00-026-0572 și 04-012-8069. Aceste abateri de la pozițiile raportate pot fi determinate de prezența defectelor structurale (vacanțe cationice, dislocații, interfețele dintre granule) apărute în rezultatul depunerii peliculelor prin metoda *spray pyrolysis*.

3.2.4. Spectrele Raman ale probelor tratate termic: proprietățile vibraționale ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$

Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCGS măsurate la temperatura de 300 K, utilizând radiația cu lungimea de undă 785 nm, sunt prezentate în Figura 3.6. Dat fiind faptul că datele referitoare la proprietățile vibraționale ale compușilor de capăt sunt mai numeroase decât cele prezentate pentru valorile intermediare ale soluțiilor solide CZCGS, în continuare atenția principală a fost îndreptată asupra studiului compușilor cuaternari CZGS și CCGS.

În baza datelor raportate în Ref. [167], compusul CZGS se poate cristaliza atât în structura de tip stănit, cât și în cea de tip wurtzstănit, cu rețea cristalină tetragonală sau ortorombică. Totodată, calculele energetice efectuate în Ref. [108, 168] indică o valoare a energiei de formare mai mică pentru structura de tip wurtzstănit și la fel ca în compușii cu acest tip de structură [169], în spectrul probei Cd 0.00 poate fi observată prezența benzilor amplasate la 255, 264, 275 și 289 cm^{-1} , după cum se arată în imaginea inserată din Figura 3.7a [170]. Prin urmare, având în vedere raționamentul de mai sus, se poate concluziona că straturile subțiri CZGS, din studiul curent, posedă o structură de tip wurtzstănit.

Pentru acest tip de structură (grupul spațial $Pmn2_1$), în centrul zonei Brillouin, din teoria grupurilor se obține următoarea reprezentare ireductibilă [88]:

$$\Gamma = 13A_1 \oplus 10A_2 \oplus 9B_1 \oplus 13B_2, \quad (3.8)$$

În expresia (3.8) toate tipurile de mode sunt active în spectrele Raman (în total 45 de mode), iar cele corespunzătoare simetriei A_1 , B_1 și B_2 (35 de mode), sunt active și în spectrele IR, ceea ce duce la divizarea longitudinală (LO) și transversală (TO) a acestora.

După cum se poate observa din Figura 3.6 și Tabelul 3.6, cele mai intense peak-uri identificate în spectrul Raman al probei CZGS, sunt situate la 360, 289 și 264 cm^{-1} . În conformitate cu valorile raportate în Ref. [108], peak-urile situate la 360 și 289 cm^{-1} pot fi asociate cu moda de simetrie A_1 . Acesta modă corespunde oscilației atomilor de sulf în jurul celor de germaniu sau deformării legăturilor chimice Ge-S. În același timp, peak-ul situat la 264 cm^{-1} ar putea fi cauzat de prezența defectelor structurale, dacă se ia în considerare faptul că măsurătorile au fost realizate pe o probă policristalină [108].

Compusul CCGS (Cd 1.00 ann), de asemenea se cristalizează în structura de tip wurtzstănit cu rețea ortorombică, grupul spațial $Pmn2_1$ [88, 171]. Așa cum se arată în Figura 3.6 și Tabelul 3.6, spectrul Raman al compusului CCGS este caracterizat de trei benzi proeminente în regiunea 230-370 cm^{-1} , având o formă tipică spectrelor corespunzătoare structurii de tip wurtzstănit (Figura 3.7).

În concordanță cu valorile raportate în Ref. [171], peak-urile situate la 358 și 283 cm^{-1} pot fi atribuite modei de simetrie A_1 . Aceste peak-uri implică oscilația în fază a tetraedrelor GeS_4 în cadrul celulei unitare primitive, ionii de Ge fiind statici în vibrațiile acestei mode. Intensitatea înaltă a modei respective în spectrele experimentale se datorează modulării simultane a tuturor legăturilor chimice Ge-S. În același timp, peak-ul detectat la 252 cm^{-1} poate fi atribuit modei A_2 , dacă se compară poziția acestuia cu valorile indicate în Ref. [171]. În acest context, deoarece sulful este cel mai ușor dintre toți atomii constituenți, se așteaptă ca acesta să contribuie cel mai mult la apariția în spectre a modei A_2 .

Comparând benzile Raman caracteristice celor doi compuși de capăt, se poate observa că nu există schimbări semnificative în poziția peak-urilor principale ale acestora, în timp ce banda amplasată în intervalul 280–300 cm^{-1} , se deplasează mai mult în regiunea numerelor de undă mici, odată cu substituția Zn cu Cd (Figura 3.6). Acest lucru este în concordanță cu discuțiile anterioare despre natura peak-urilor care sunt principalii constituenți ai acestor benzi. Prin urmare, oscilația legăturilor Ge-S, care determină cele mai intense peak-uri în ambii compuși, nu este influențată de substituția Zn-Cd. De aceea, corelația respectivă se dovedește a fi mai puternică pentru banda amplasată în intervalul 280–300 cm^{-1} , datorită unei creșteri nesemnificative a parametrilor rețelei. Aceasta presupune mărirea distanței dintre atomii vibranți și drept rezultat scăderea energiei fononilor.

Având în vedere modificările minore în spectrele Raman ale celor doi compuși de capăt, din Figura 3.6 se poate observa că și pentru valorile intermediare ale soluțiilor solide situația este similară. Totuși, unele dintre aceste schimbări pot fi menționate. În primul rând, în straturile subțiri ale soluțiilor solide CZCGS, se observă o ușoară deplasare a peak-urilor Raman principale în regiunea numerelor de undă mici, care se manifestă mai pronunțat pentru probele cu deficit de Cd și nu se observă în probele cu surplus de Cd ($x \geq 0,75$). Această deplasare este însoțită și de creșterea lățimii (FWHM) acestei benzi pentru probele cu deficit de Cd. Toate acestea sugerează o concentrație mai mare a defectelor structurale în soluțiile solide cu conținut redus de Cd, similar cu ceea ce s-a constatat în cazul compusului cuaternar $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [106]. În plus, studiile ulterioare ale soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ [172], au arătat că reducerea intuitivă a defectelor structurale Cu_{Zn} prin substituția Zn cu Cd, nu are loc în probele cu deficit de Cd și este mai probabilă pentru cazul surplusului de Cd. Totodată, concentrația raportată a defectelor structurale în probele cu deficit de Cd s-a dovedit a fi chiar mai mare decât în cazul compusului $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Un comportament similar poate fi așteptat și în cazul soluțiilor solide CZCGS, de aceea studii adiționale sunt necesare pentru a suplini aceste informații lipsă.

Una dintre proprietățile interesante ale spectroscopiei Raman în cazul soluțiilor solide, este posibilitatea de evaluare rapidă a compoziției chimice. Acest lucru a fost demonstrat anterior pentru diverși compuși semiconductori, cum ar fi compușii binari [173], ternari [174, 175] și cuaternari [175–177], utilizând diferite caracteristici ale spectrelor Raman (de exemplu, poziția peak-ului, distanța dintre peak-uri, intensitatea relativă-integrată a peak-urilor). În cazul soluțiilor solide CZCGS, absența unor modificări semnificative în spectrele Raman complică stabilirea unei astfel de metodologii. După cum a fost deja discutat anterior, deplasarea poziției peak-ului principal în probele acestui studiu, este mai degrabă determinată de modificarea concentrației defectelor, decât de creșterea concentrației de Cd.

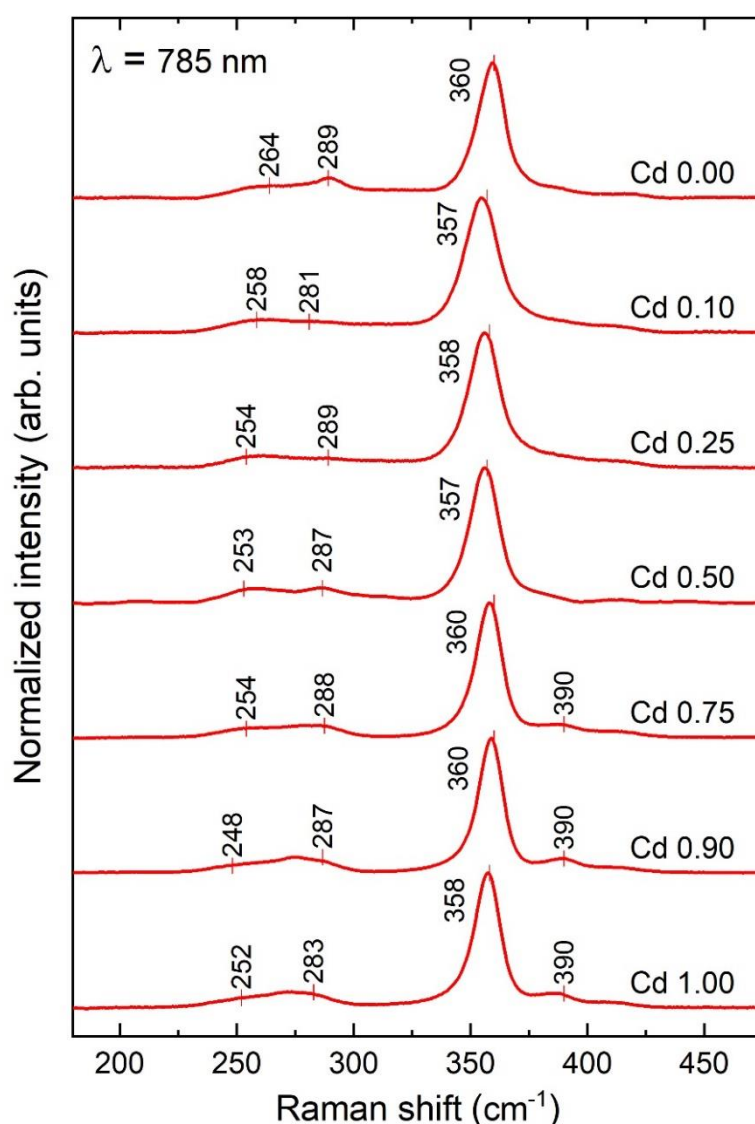


Figura 3.6. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCGS după tratarea termică.

Tabelul 3.6. Poziția celor mai intense peak-uri Raman în soluțiile solide CZCGS.

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

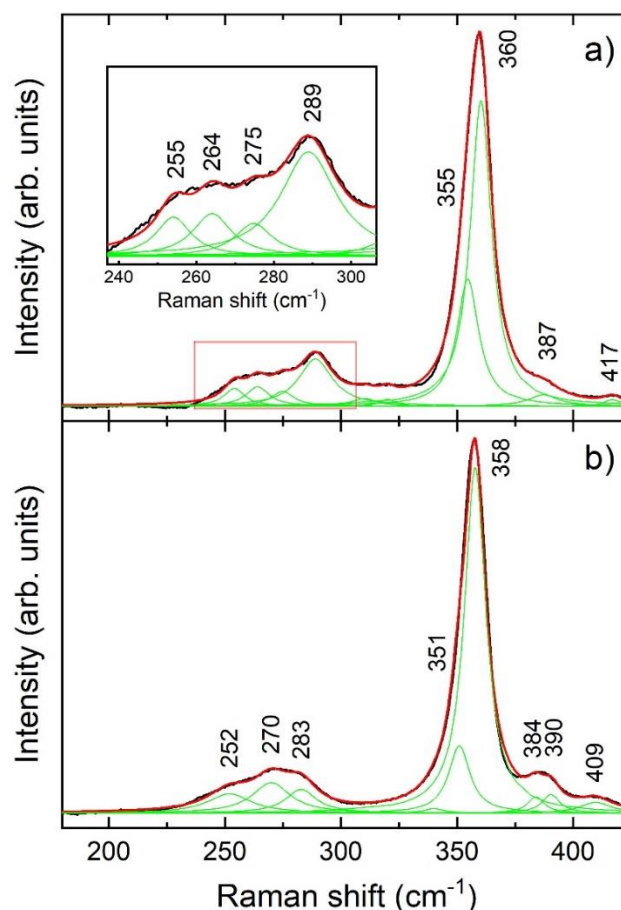


Figura 3.7. Aproximarea (curba roșie) spectrelor Raman experimentale (curbele negre) prin curbe Lorentziene (verde): a) - proba Cd 0.00 ann (CZGS) și b) - proba Cd 1.00 ann (CCGS). Imaginea inserată indică regiunea mărită a peak-urilor corespunzătoare structurii de tip wurtzstanit în proba Cd 0.00 ann.

Prin urmare, pentru aplicarea metodologiei de evaluare rapidă a compoziției chimice va fi mai convenabil de considerat banda amplasată în regiunea $280 - 300 \text{ cm}^{-1}$, poziția căreia se schimbă mai semnificativ odată cu modificarea raportului $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$. În rezultatul aproximării lineare a acestei benzi, pentru toate probele, se poate observa clar evoluția maximului benzii în dependență de valoarea raportului $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ Figura 3.8a), iar expresia obținută este următoarea:

$$\omega[cm^{-1}] = 289 - 3.97 \cdot \left(\frac{Cd}{Zn + Cd} \right), \quad (3.9)$$

Ecuția (3.9) poate fi utilizată pentru aprecierea rapidă a concentrației de Cd în soluțiile solide CZCGS. Totuși, din cauza diferitor factori, cum ar fi defectele structurale și calitatea cristalină redusă a probelor, poziția benzii considerate poate fi afectată, de aceea metoda sugerată este una aproximativă și poate necesita o calibrare suplimentară.

În plus, a fost obținută dependența lățimii benzii (FWHM) menționate mai sus, de raportul Cd/(Zn+Cd) (Figura 3.8b). După cum se poate observa din Figura 3.8b, lățimea acestei benzi înregistrează un maxim pentru valoarea raportului Cd/(Zn+Cd) $\approx 0,3$, urmat de o scădere a lățimii pentru creșterea ulterioară a concentrației de Cd. Un astfel de comportament este similar cu cel observat anterior pentru banda principală în soluțiile solide CZCGS și ar putea fi de asemenea determinat de nivelul înalt al dezordinii structurale în soluțiile solide cu conținut redus de Cd, în special în cazul probelor Cd 0.10 și Cd 0.25. Scăderea în continuare a lățimii benzii (FWHM), indică o îmbunătățire a calității cristaline în conformitate cu așteptările referitoare la probele cu conținut înalt de Cd [172].

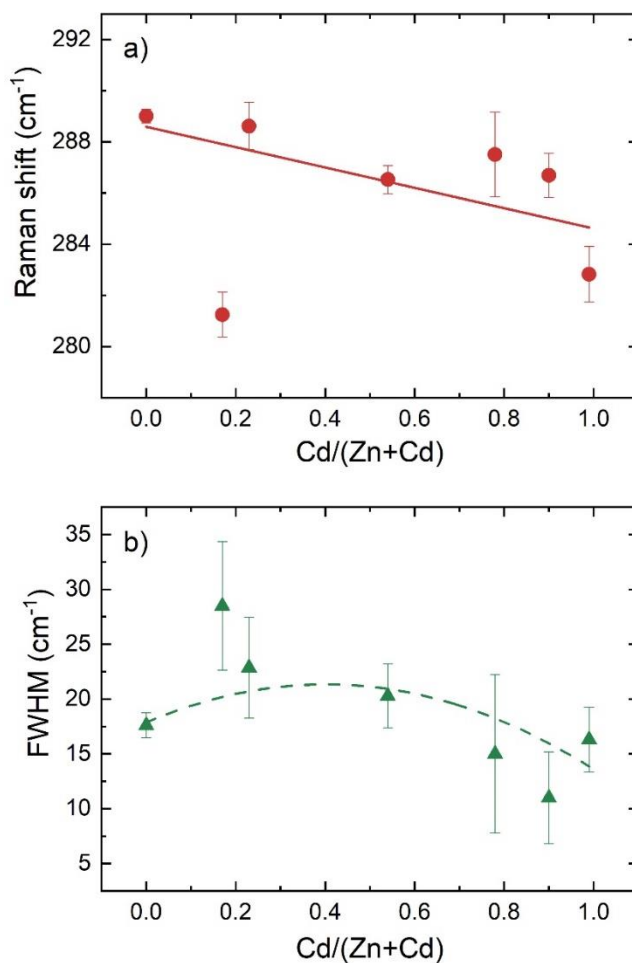


Figura 3.8. a) - Deplasarea Raman și b) – lățimea benzii (FWHM) amplasate în regiunea 280 – 300 cm⁻¹, ca funcție de conținutul de Cd în soluțiile solide CZCGS.

3.2.5. Spectrele Raman ale probelor obținute până la tratarea termică: fazele secundare și procesul de formare

După cum era de așteptat, calitatea straturilor subțiri obținute până la tratarea termică nu a fost foarte înaltă, atât din punct de vedere al purității de fază, cât și al cristalinității. Totuși, acest lucru nu a împiedicat realizarea unui studiu calitativ al fazelor secundare prezente și al influenței acestora asupra spectrelor Raman specifice soluțiilor solide investigate.

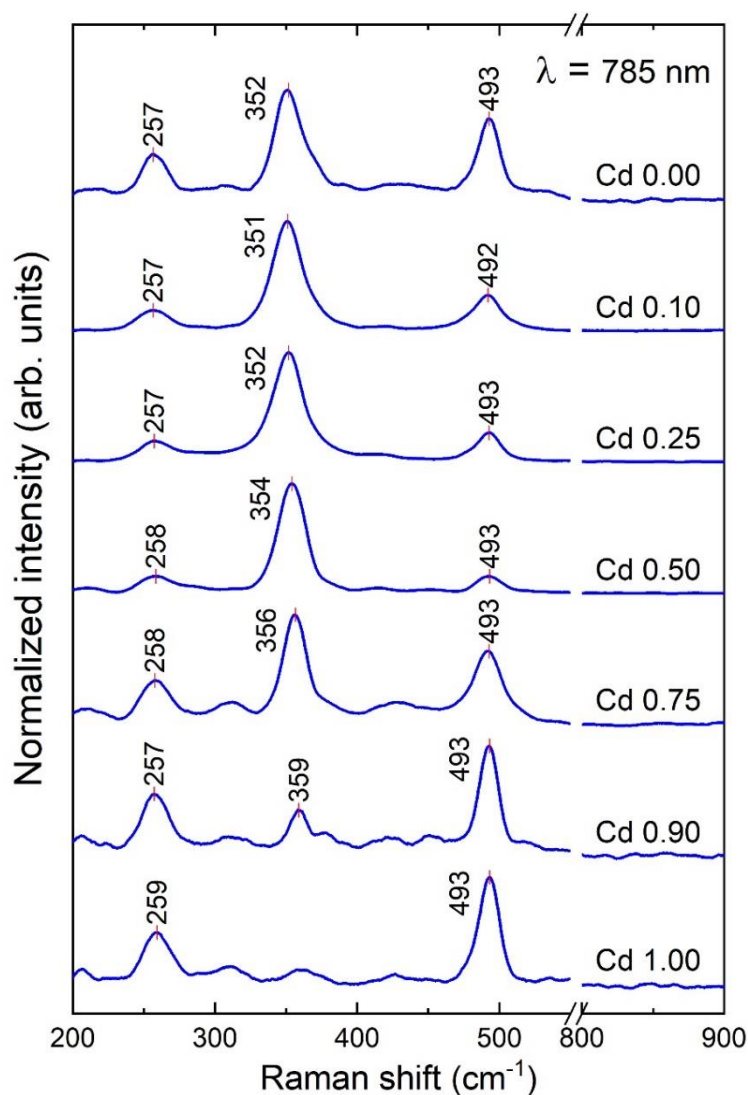


Figura 3.9. Spectrele Raman ale soluțiilor solide CZCGS până la tratarea termică, măsurate la temperatura de 300 K.

După cum se poate vedea din Figura 3.9, în spectrele soluțiilor solide CZCGS au fost identificate trei benzi intense. Prin analogie cu spectrele probelor tratate termic, banda amplasată în intervalul 351–359 cm^{-1} poate fi atribuită peak-ului Raman principal în soluțiile solide

CZCGS și prezintă o deplasare în regiunea numerelor de undă mici din cauza cristalinității reduse și a concentrației înalte a defectelor. După cum a fost deja menționat, acest comportament este în concordanță cu deplasarea similară a peak-ului principal, constatată în straturile subțiri ale soluțiilor solide tratate termic, cu conținut redus de Cd.

Următoarele două benzi intense, observate în spectrele Raman ale straturilor subțiri CZCGS, au fost detectate la ~ 258 și 493 cm^{-1} și nu pot fi atribuite fazei cuaternare principale. Analiza profundă a literaturii de specialitate nu a permis găsirea unei corelații directe între poziția acestor benzi și fazele secundare observate de obicei în soluțiile solide, cum ar fi fazele binare (Cu_xS , CdS , GeS_x , etc.) sau ternare (Cu_2GeS_3 , CuZnS , etc.). Totodată, caracterul invariant al poziției acestor benzi odată cu variația concentrației de Cd, sugerează idea că benzile respective ar putea corespunde unor săruri reziduale utilizate în procesul de pulverizare, cum ar fi de exemplu tiourea și CuCl , sau unor compuși mai complecși formați în timpul procesului de sinteză. Cu toate acestea, absența acestor benzi în spectrele probelor tratate termic indică dizolvarea completă a compușilor menționați și formarea fazei cuaternare. Astfel, se poate concluziona că soluțiile solide CZCGS s-au format direct în timpul pulverizării, iar tratarea termică ulterioară a dus la îmbunătățirea calității cristaline a acestora.

3.3. Concluzii la capitolul 3

1. Probele cristaline ale soluțiilor solide CZCTS au fost investigate la temperatura de 300 K cu ajutorul spectroscopiei Raman, utilizând pentru excitare laserul cu lungimile de undă 532 nm și 785 nm, în vederea identificării fazelor cristaline prezente, a caracterizării modelor vibraționale specifice fiecărei compoziții și a detectării eventualelor faze secundare.
2. Spectrul Raman al probei CZTS, excitat cu lungimea de undă 532 nm, evidențiază prezența modelor vibraționale caracteristice compusului CZTS, în concordanță cu datele prezentate în literatura de specialitate. În același timp, spectrul probei CCTS, măsurat cu aceeași lungime de undă, prezintă mode similare celor observate în compusul CCTS, confirmând prezența fazei cuaternare în aceste probe.
3. La excitația cu lungimea de undă 785 nm, spectrul probei CZTS rămâne în continuare similar celui obținut pentru compusul CZTS, indicând o bună concordanță cu rezultatele din literatura de specialitate, în timp ce spectrul probei CCTS prezintă un peak adițional amplasat la 313 cm^{-1} , atribuit prezenței fazei secundare SnS_2 .

4. Creșterea concentrației de Cd în soluțiile solide CZCTS a permis identificarea tranziției structurale kesterit-stanit în spectrele Raman excitate cu ambele lungimi de undă, tranziție caracterizată prin schimbul brusc al dependenței poziției peak-ului Raman principal de raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$. Astfel, frecvența peak-ului principal se micșorează pentru $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) < 0.6$, unde predomină structura de tip kesterit, și practic nu se schimbă pentru $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) > 0.7$, unde predomină structura de tip stanit, tranziția kesterit-stanit având loc în intervalul $0.6 \leq \text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) \leq 0.7$, unde cele două structuri cristaline coexistă.
5. Straturile subțiri ale soluțiilor solide CZCGS au fost investigate în paragraful 3.2 cu ajutorul spectroscopiei Raman, utilizând laserul cu lungimea de undă 785 nm, atât înainte cât și după tratarea termică, pentru a urmări evoluția fazelor cristaline în funcție de compoziție.
6. Spectrele probelor obținute până la tratarea termică au indicat prezența a trei benzi predominante: banda principală situată în intervalul $351\text{-}359\text{ cm}^{-1}$, a fost atribuită vibrațiilor caracteristice fazei cuaternare, iar benzile amplasate în jurul valorilor 258 și 493 cm^{-1} au fost atribuite unor săruri reziduale, precum tioureea și CuCl , sau unor compuși mai complecși formați în timpul procesului de sinteză.
7. Spectrele Raman ale straturilor subțiri tratate termic au indicat formarea structurii de tip wurtzstanit pentru proba CZGS, caracterizată de peak-urile amplasate la 264 , 289 cm^{-1} și peak-ul principal situat în jurul valorii 360 cm^{-1} . Acesta din urmă a fost atribuit vibrațiilor atomilor de sulf în jurul atomilor de Ge sau deformării legăturilor chimice Ge-S.
8. În mod similar, spectrul Raman al probei CCGS tratate termic, a fost caracterizat de prezența peak-urilor amplasate la 358 , 283 și 252 cm^{-1} . Peak-ul principal, situat la 358 cm^{-1} , este determinat de vibrațiile în fază ale tetraedrelor GeS_4 în structura cristalină a acestui compus.
9. Deși poziția peak-ului principal nu a fost influențată semnificativ de substituția Zn-Cd, peak-ul amplasat în intervalul $280\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ a prezentat o deplasare sistemică în regiunea numerelor de undă mici odată cu creșterea concentrației de Cd, efect atribuit expansiunii rețelei cristaline și reducerii energiei fononice asociate substituției atomice.
10. Pentru descrierea comportamentului peak-ului amplasat în intervalul $280\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, a fost propus un model liniar de corelare între raportul $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ și deplasarea Raman. În plus, acest model poate fi utilizat și pentru estimarea aproximativă a compoziției soluțiilor solide CZCGS.

4. Proprietățile optice ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

4.1. Materiale și metode de studiu

4.1.1. Fabricarea probelor

Probele monocristaline au fost obținute prin metoda transportului chimic de vapori (CVT) din componente elementare de înaltă puritate (99,999%), folosind 5 mg/cm^3 de iod în calitate de agent de transport. Creșterea monocristalelor a fost realizată într-un cuptor orizontal cu două zone, în care temperatura în zona de reacție a fost inițial cu 100 K mai mică decât în zona de cristalizare. În continuare, temperatura din ambele zone a fost egalată în întreaga fiolă și stabilită la valoarea de 990 K. Ulterior, temperatura din zona de reacție a fost crescută treptat până la 1070-1100 K pe parcursul a 170 h.

Cristalele obținute aveau dimensiuni relativ mici, de aproximativ 1-2 mm pe 3-5 mm, cu o suprafață netedă de calitate optică înaltă (Figura 4.1). Partea opusă a cristalelor avea o suprafață neuniformă, ceea ce a făcut anevoioasă măsurarea spectrelor de transmitanță din cauza împrăștierii luminii.

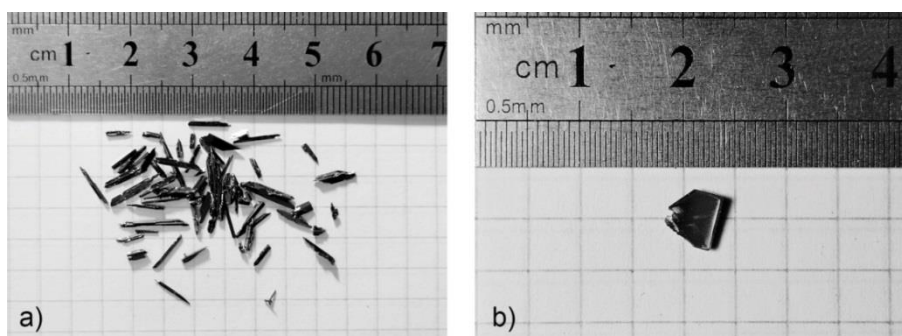


Figura 4.1. Imaginea monocristalelor obținute prin metoda transportului chimic de vapori: a) - CCTS și b) - CZTS.

4.1.2. Efectuarea măsurărilor

Compoziția chimică a probelor studiate a fost determinată din spectrele de fluorescență cu raze X utilizând sistemul „X-Calibur” Xenometrix. Sistemul este echipat cu o sursă de raze X cu țintă de rodiiu (Rh) și un detector SDD, cu o rezoluție de 135 eV, iar compoziția probelor a fost obținută prin utilizarea unui program integrat în instalația experimentală.

Spectrele de reflectanță și transmitanță, la temperatura de 300 K, au fost măsurate cu ajutorul spectrofotometrului cu fascicul dublu Jasco V670, care a permis obținerea valorilor

absolute ale coeficienților de reflectanță și de transmitanță. La temperaturi scăzute, spectrele au fost înregistrate folosind un sistem criogenic cu heliu LTS-22 C 330 și un monocromator standard MDR-2 (cu o dispersie liniară de 7 Å/mm).

Spectrele de fotoluminescență au fost măsurate cu ajutorul unui spectrometru cu fascicul dublu SDL-1, cu apertură 1/2 și dispersia liniară 7 Å/mm, fiind excitate cu laserul He-Cd ($\lambda = 325$ nm). Lățimea diafragmei de intrare și ieșire, în timpul efectuării măsurătorilor, nu a depășit 50 μ m, iar rezoluția a constituit $\sim 0,5$ meV.

4.1.3. Analiza compoziției chimice

Valorile compoziției chimice obținute pentru probele CZTS și CCTS, măsurate prin metoda XRF, sunt prezentate în Tabelul 4.1. Din acest tabel se poate observa că proba CZTS are un conținut deficitar de Cu, Zn și Sn și un surplus de S. Aceeași situație poate fi observată și pentru proba CCTS, care posedă un deficit de Cu, Cd și Sn, iar conținutul de S este relativ înalt.

Tabelul 4.1. Compoziția chimică a probelor măsurată prin metoda XRF.

Notă: II=Zn sau Cd, M= Cu+II+Sn.

Proba	Cu (at,%)	Zn (at,%)	Cd (at,%)	Sn (at,%)	S (at,%)	Cu/ (II+Sn)	II/ Sn	M/ S
CZTS	18,4 $\pm$ 0,07	8,6 $\pm$ 0,05	–	9,1 $\pm$ 0,1	63,9 $\pm$ 0,1	1,04	0,95	0,57
CCTS	17,2 $\pm$ 0,07	–	9,1 $\pm$ 0,08	9,6 $\pm$ 0,1	64,0 $\pm$ 0,8	0,92	0,96	0,56

4.2. Spectrele de reflectanță și transmitanță ale compusului CZTS

Figura 4.2 ilustrează spectrele de reflectanță și transmitanță ale probei CZTS. În spectrele de reflectanță, se observă două maxime notate A₁ și B₁, situate la 1,38 și respectiv 1,70 eV. Aceste maxime sunt atribuite tranzițiilor directe între minimele benzii de conducție și maximele benzii de valență, fiind foarte probabil ca tranzițiile respective să aibă loc în centrul zonei Brillouin.

Astfel, în spectrul de transmitanță, proba CZTS nu mai este transparentă începând cu valoarea 1,47 eV a energiei luminii incidente. Totodată, din cauza calității scăzute a suprafeței posterioare a cristalului, coeficientul de transmitanță al probei nu depășește 1,5%.

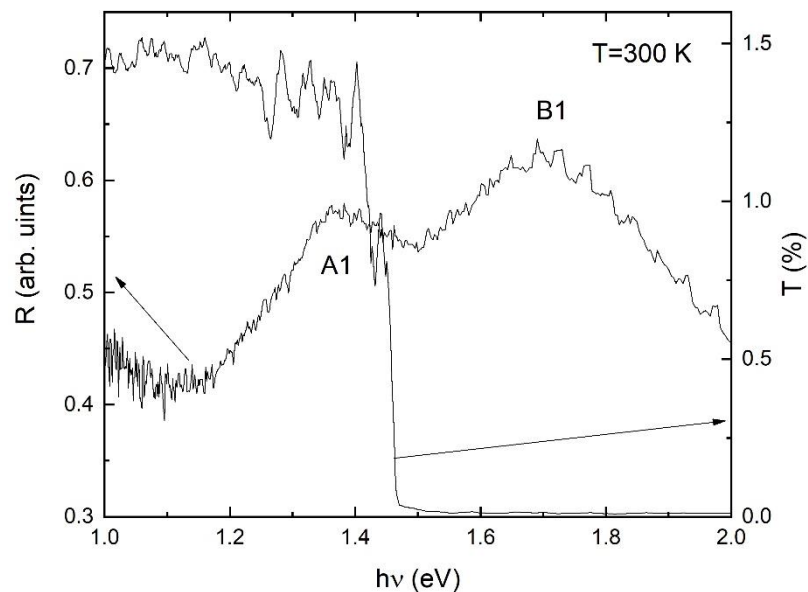


Figura 4.2. Spectrele de reflectanță și transitanță ale probei CZTS, măsurate la temperatura de 300 K.

În lucrarea de față, spectrul de absorbție al probei CZTS (Figura 4.3) a fost calculat cu ajutorul expresiei:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1 - R)^2}{T} \right) \quad (4.1)$$

unde R , T și d reprezintă reflexia, transitanța și respectiv, grosimea probei.

Spectrul de absorbție al probei CZTS, prezentat în Figura 4.3, este caracterizat de o margine bruscă a benzii de absorbție fundamentală, asociată cu grosimea relativ mare a probei. Declanșarea absorbției este observată la valoarea luminii incidente $\sim 1,4$ eV, ceea ce este destul de aproape de lățimea benzii interzise a acestui material [12].

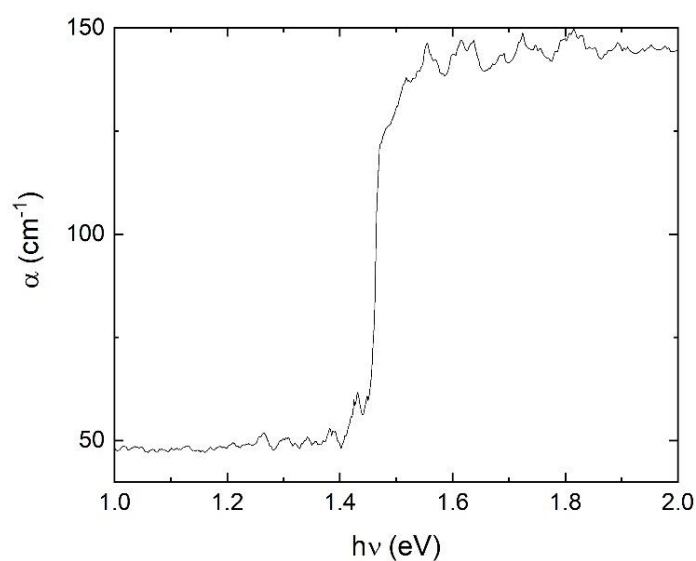


Figura 4.3. Spectrul de absorbție al probei CZTS, măsurat la temperatura de 300 K.

În Figura 4.4 este ilustrată dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ și prezentată aproximarea liniară a regiunii caracteristice a spectrului obținut. Prin urmare, s-a constatat că lățimea benzii interzise a acestui material, la temperatura de 300 K, constituie 1,46 eV. Această valoare este comparabilă cu valorile benzii interzise ale compusului CZTS obținute prin metodele spectroscopiei elipsometrice și spectrofotometrice [178, 179].

La studierea spectrelor de reflectanță ale probei monocristaline CZTS, a fost observat un comportament neobișnuit, odată cu scăderea temperaturii. În Figura 4.5a sunt prezentate spectrele de reflectanță măsurate într-un interval de temperaturi de la 10 - 300 K.

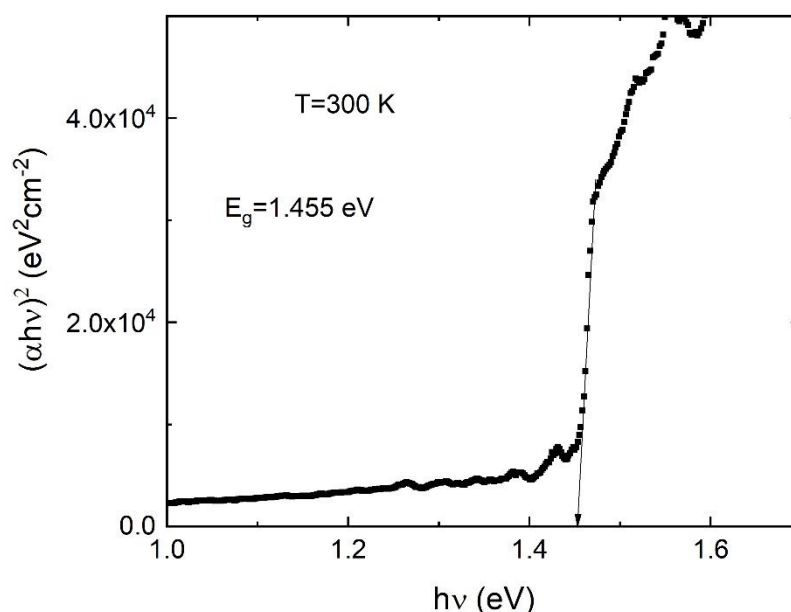


Figura 4.4. Dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru proba CZTS și estimarea lățimii benzii interzise prin metoda Tauc [180].

În aceste spectre identificarea exactă a maximelor a prezentat unele dificultăți din cauza concentrației înalte a purtătorilor intrinseci și impurităților. Totuși, după cum se arată în această figură, maximele notate cu A_1 și B_1 sunt prezente în spectre la toate temperaturile și pot fi asociate cu tranzițiile directe ale purtătorilor de sarcină între benzile de conducție și valență.

Prin urmare, tranziția electronică care determină apariția în spectre a maximului A_1 corespunde cel mai probabil lățimii benzii interzise a compusului CZTS și este egală cu 1,38 eV. Odată cu scăderea temperaturii, aceste maxime se deplasează inițial spre regiunea energiilor mari (până la 150 K) după care se observă o deplasare în direcția opusă. Comportamentul respectiv este ilustrat mai clar în imaginea inserată din Figura 4.5b.

În particular, acest comportament pentru maximul A_1 poate fi atribuit dependenței lății benzii interzise a compusului CZTS de temperatură. În caz teoretic, lăția benzii interzise a acestui compus trebuie să crească odată cu scăderea temperaturii până la atingerea unei valori maxime egale cu 1,64 eV, pentru temperatura 0 K [181, 182]. Totuși, în cazul probei investigate comportamentul respectiv nu se respectă, lăția benzii interzise înregistrând o scădere după atingerea valorii 150 K a temperaturii. Acest lucru ar putea fi determinat de prezența defectelor structurale Cu_{Zn} și Zn_{Cu} , care conduc la micșorarea lății benzii prin formarea nivelelor energetice impuritate în interiorul benzii interzise [183, 184].

De asemenea, din Figura 4.5b poate fi observat că deplasarea maximului B_1 este mai pronunțată decât cea a maximului A_1 , iar faptul că ambele maxime se comportă în mod similar odată cu scăderea temperaturii, sugerează că tranzițiile își au originea în același minim al benzii de conducție, dar se produc în maxime diferite ale benzii de valență.

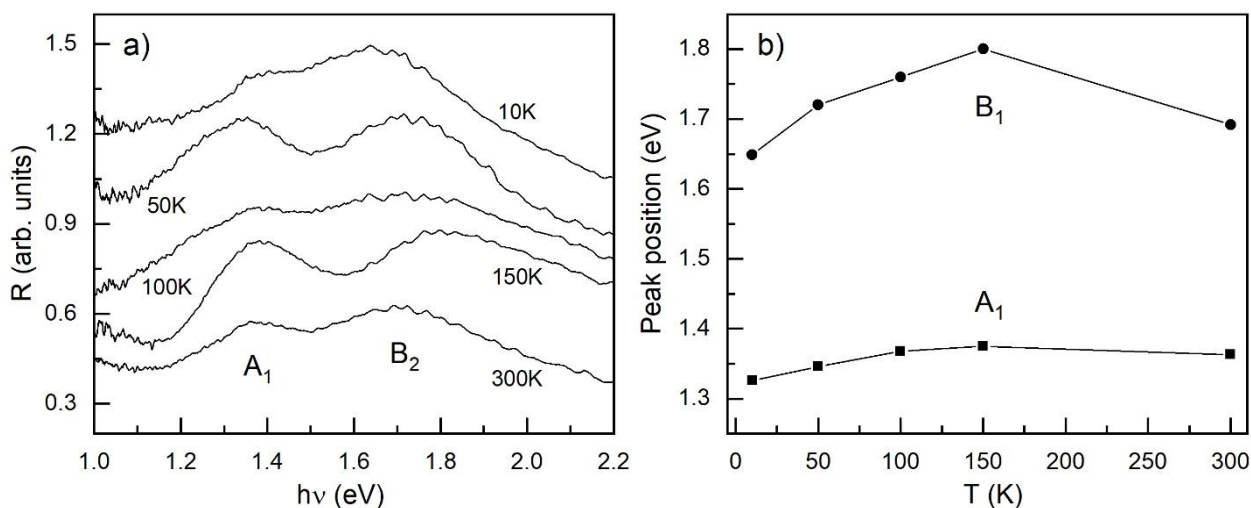


Figura 4.5. a) - spectrele de reflectanță ale probei monocristaline CZTS, măsurate la diferite temperaturi și b) – dependența poziției maximelor A_1 și B_1 de temperatură.

4.3. Spectrele de reflectanță și fotoluminescență ale compusului CCTS

În spectrele de reflectanță ale probei monocristaline CCTS (Figura 4.6), la energii mici ale luminii incidente (1,37 eV), se observă doar maximul A_1 , în tot intervalul de temperaturi. Spre deosebire de proba anterioară, maximul B_1 nu este observat, dar în cazul energiilor mari (2,27 eV la 300 K), un nou maxim - C_1 , este vizibil. Maximul C_1 este relativ larg și asimetric și poate include maximul B_1 . Comportamentul acestui maxim în funcție de temperatură este tipic - acesta se deplasează în regiunea energiilor mari odată cu scăderea temperaturii și cel mai probabil, poate fi asociat cu tranzițiile directe ale purtătorilor de sarcină între benzile de conducție și valență, dar care au loc în puncte diferite ale zonei Brillouin. Maximul A_1 poartă un caracter adițional în spectre, în timp ce maximul C_1 este predominant având o lățime mult mai mare, ceea ce creează unele dificultăți în determinarea exactă a poziției.

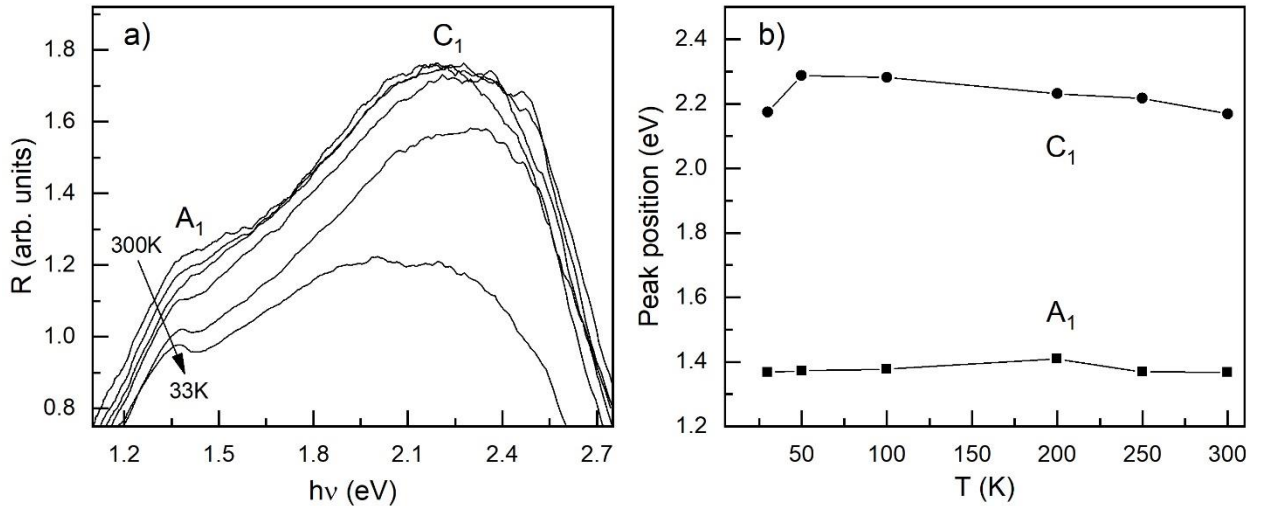


Figura 4.6. a) - spectrele de reflectanță ale probei monocristaline CCTS, măsurate la diferite temperaturi și b) – dependența poziției maximelor A_1 și C_1 de temperatură.

În Figura 4.7 sunt reprezentate spectrele de reflectanță (R) și fotoluminescență (PL), măsurate la temperatura de 15 K. În spectrele de reflectanță, excitonii A și B sunt observați în ambele stări excitonice $n=1$ și $n=2$. Pentru excitonul A , starea $n^A=1$ este situată la 1,33 eV. În spectrul de fotoluminescență, pe lângă starea fundamentală a excitonului A , se observă și starea $n^A=2$ situată la 1,37 eV. De asemenea, se observă un peak îngust amplasat la $\sim 1,36$ eV, care poate fi asociat cu excitonul longitudinal ω_L , în timp ce starea fundamentală ($n^A=1$) observată în spectrul de luminescență corespunde excitonului transversal ω_T .

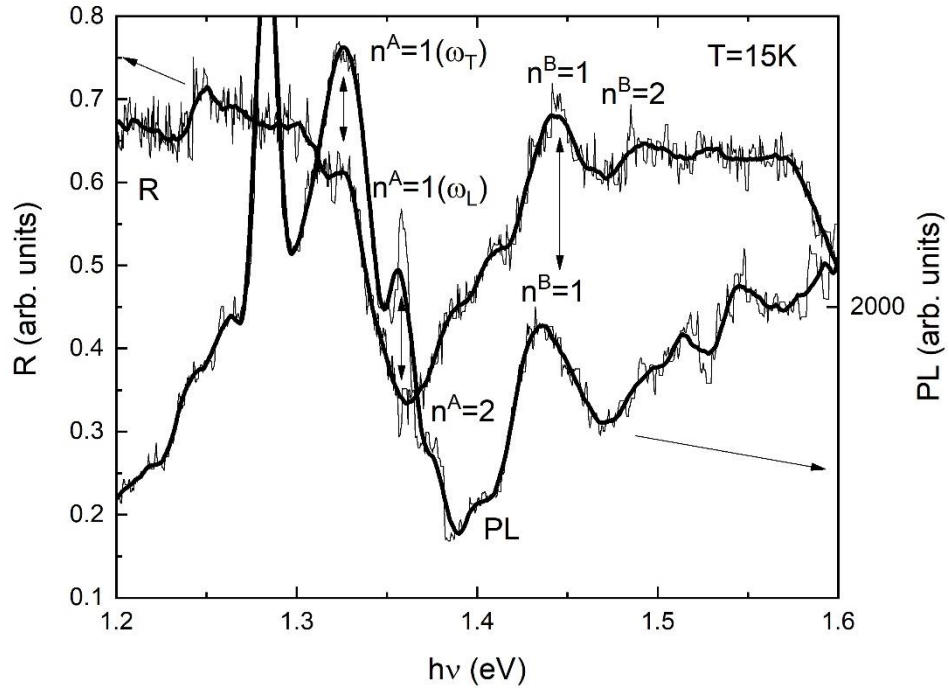


Figura 4.7. Spectrele de reflectanță (R) și fotoluminescență (PL) măsurate la temperatura de 15 K, în regiunea marginii benzii de absorbție a probei CCTS.

Pornind de la pozițiile celor două stări ale excitonului A, constanta Rydberg (Ry) și energia corespunzătoare benzii interzise (E_∞), pot fi estimate cu ajutorul expresiilor următoare:

$$E_n = E_g - \frac{Ry}{n^x} \quad (4.2)$$

$$Ry = \frac{n_2^x(E_2 - E_1)}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^x - 1} \quad (4.3)$$

$$E_\infty = \frac{E_2 \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^x - E_1}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^x - 1} \quad (4.4)$$

unde $n_1=1$ reprezintă starea fundamentală a excitonului cu energia E_1 , $n_2=2$ reprezintă cea de-a doua stare excitonică cu energia E_2 și x este o constantă egală cu 2.

Astfel, pentru excitonul A, Ry constituie 64 meV. Cunoscând constanta Rydberg, putem estima ușor energia corespunzătoare benzii interzise (E_∞), pentru care se obține valoarea 1,39 eV.

Totodată, în spectrele de reflectanță și fotoluminescență la energii mari, se observă maximele corespunzătoare altor două stări ale excitonului B. Starea fundamentală ($n^B=1$) este situată la energia 1,43 eV, iar cealaltă stare energetică ($n^B=2$) este amplasată la 1,49 eV. Reieșind

din poziția acestor maxime, pentru constanta Rydberg (Ry), se obține valoarea 75 meV. Prin urmare, energia corespunzătoare stării excitonice superioare (E_∞) va constitui 1,51 eV.

În Figura 4.8 este prezentată diagrama de benzi calculată în cadrul studiului [185]. Aceasta indică faptul că CCTS reprezintă un semiconductor cu bandă interzisă directă, iar tranzițiile directe minime au loc în punctul Γ al zonei Brillouin. În plus, tranzițiile directe pot avea loc și în alte puncte ale zonei Brillouin (Z , Y și P). Săgețile din Figura 4.8 indică tranzițiile directe posibile.

Analizând diagrama de benzi, în punctul Γ (Figura 4.8), putem observa prezența a trei benzi de valență (V_1 , V_2 și V_3). Aceste benzi sunt obținute sub acțiunea câmpului electric al rețelei cristaline și a interacțiunii spin-orbital. Astfel, din analiza diagramei de benzi, a spectrelor de reflectanță și fotoluminescență, a fost stabilit că excitonul A este format din electronul aflat în banda de conducție inferioară C_1 și golul din banda de valență superioară V_1 . În timp ce, excitonul B este format din electronul aflat în banda de conducție C_1 și golul din a doua bandă de valență V_2 . Din cauza concentrației înalte a purtătorilor liberi, forma spectrelor de reflectanță excitonică diferă considerabil de cea clasică datorită efectului de ecranare.

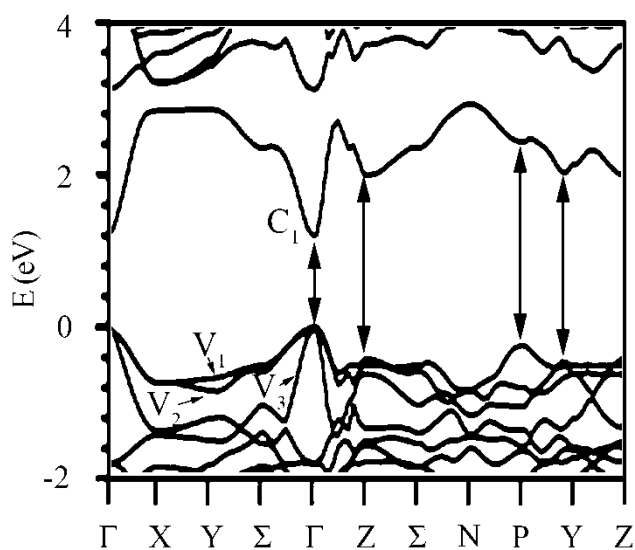


Figura 4.8. Diagrama de benzi a compusului CCTS [185].

4.4. Concluzii la capitolul 4

1. Probele cristaline ale compușilor CZTS și CCTS au fost investigate prin măsurarea spectrelor de reflectanță, transmitanță și fotoluminescență într-un interval larg de temperaturi, cuprins între 10 și 300 K. Aceste măsurări optice au permis analiza detaliată a proprietăților electronice și optice ale compușilor respectivi, evidențiind comportamentul acestora în funcție de temperatură. Compararea datelor experimentale cu structura benzilor energetice calculate a oferit posibilitatea determinării nivelelor energetice care participă în tranzițiile optice observate.
2. În spectrele de reflectanță ale probei CZTS au fost observate două maxime, notate prin A_1 și B_1 , care sunt prezente la toate temperaturile studiate și care pot fi asociate cu tranzițiile directe între benzile de conducție și valență. Odată cu scăderea temperaturii, aceste maxime se deplasează inițial spre regiunea energiilor mari (până la 150 K), după care se observă o deplasare în direcția opusă.
3. În spectrele de reflectanță și fotoluminescență ale compusului CCTS au fost identificați excitonii de rază mare de tip Wannier-Mott, notați prin A și B. Pentru ambele tipuri de excitoni au fost observate atât stările $n = 1$, cât și stările $n = 2$. Astfel, pentru excitonul A, starea $n^A = 1$ a fost identificată la 1,33 eV, iar starea $n^A = 2$ – la 1,37 eV. În același timp, pentru excitonul B, starea $n^B = 1$ a fost observată la energia de 1,43 eV, iar starea $n^B = 2$ – la valoarea energiei fotonilor incidenți egale cu 1,49 eV.
4. Reieșind din pozițiile celor două stări ale excitonilor, au fost determinate constanta Rydberg (R_y) și energia stării excitonice superioare (E_∞) corespunzătoare fiecărui tip de excitoni. Valoarea constantei Rydberg pentru excitonul de tip A constituie ~ 64 meV, în timp ce pentru excitonul de tip B aceasta atinge valoarea de ~ 75 meV, indicând o diferență semnificativă în structura benzilor de valență implicate. De asemenea, valoarea energiei corespunzătoare stării excitonice superioare E_∞ în compusul CCTS, determinată la temperatura 15 K, constituie $\sim 1,39$ eV pentru excitonul A și $\sim 1,51$ eV pentru excitonul B.
5. Analiza detaliată a diagramei de benzi energetice ale compusului CCTS a indicat că excitonii de tip A sunt formați din electronii proveniți din banda de conducție C_1 și golurile din banda de valență V_1 , în timp ce excitonii de tip B implică aceiași electroni și golurile din banda de valență V_2 . De asemenea, ținând cont de valorile energiei de legătură ale excitonilor (constantele Rydberg), a fost estimat că despicarea benzilor de valență V_1 și V_2 constituie aproximativ 125 meV.

Concluzii generale și recomandări

Concluzii generale

În conformitate cu scopul și obiectivele stabilite inițial, în cadrul acestei lucrări a fost determinată influența compoziției chimice a soluțiilor solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ asupra proprietăților de transport, vibraționale și optice. Astfel, au fost obținute date referitoare la principalele mecanisme de transport care determină conductibilitatea electrică odată cu scăderea temperaturii în soluțiile solide $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$. Au fost măsurate și analizate spectrele Raman ale compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ și $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{GeS}_4$, ceea ce a permis identificarea structurii cristaline a probelor și investigarea proprietăților vibraționale ale acestora în dependență de compoziția chimică. De asemenea, în rezultatul măsurării proprietăților optice ale compușilor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ și $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, a fost estimată lățimea benzii interzise a acestora și observată prezența excitonilor în spectrele de reflectanță și fotoluminescență ale probei $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$.

Astfel:

1. În rezultatul analizei datelor experimentale au fost identificate două mecanisme distincte de conducție electrică: conducția prin salturi pe vecinii apropiați (*Nearest Neighbour Hopping* – NNH) și conducția prin salturi cu interval variabil de tip Mott (*Variable Range Hopping* – VRH). Conducția NNH a fost observată în intervalul de temperaturi de aproximativ 110–190 K, în timp ce mecanismul Mott VRH a fost detectat în intervalul de temperaturi 55–140 K.
2. Pentru majoritatea probelor, prezența mecanismului NNH este susținută de valorile apropiate ale energiei de activare E_n și semi-lățimii benzii acceptoare W . Această corelație indică faptul că nivelul Fermi μ este poziționat în vecinătatea marginii benzii acceptoare, favorizând saltul între stările localizate cu valori apropiate ale energiei.
3. Analiza dependenței parametrilor W , E_n , N/N_c și a/a_0 de compoziția chimică a probelor, a evidențiat un comportament nemonoton cu un maxim situat în jurul valorii $\sim 0,69$ a raportului de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$. Acest maxim poate fi asociat cu un nivel relativ înalt al dezordinii intrinseci în proba S6, cel mai probabil cauzat de distribuția neuniformă a cationilor și de fluctuațiile potențialului electrostatic. Acest comportament nemonoton a evidențiat dependență slabă a proprietăților electrice de valoarea raportului de cationi $\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd})$ în soluțiile solide și indică o dependență mai semnificativă de prezența defectelor și dezordinea structurală, ceea ce trebuie

luat în considerație pentru utilizarea eficientă a acestor materiale în diferite dispozitive optoelectronice.

4. Atât în spectrele excitate cu lungimea de undă 532 nm, cât și în cele măsurate cu lungimea de undă 785 nm, a fost observată prezența modelelor vibraționale caracteristice compușilor cuaternari CZTS și CCTS. Prin urmare, spectrele obținute se află într-o concordanță foarte bună cu rezultatele prezentate în literatura de specialitate, indicând prezența fazei cuaternare în probele corespunzătoare compușilor de capăt. Totuși trebuie remarcat faptul că în cazul probei CCTS, măsurate la 785 nm, a fost identificat un peak adițional amplasat la 313 cm^{-1} , care poate fi atribuit cel mai probabil prezenței fazei secundare SnS_2 .

5. Creșterea concentrației de Cd în soluțiile solide CZCTS a permis identificarea tranziției structurale kesterit–stanit în spectrele Raman măsurate cu ambele lungimi de undă. Astfel, independent de lungimea de undă, frecvența peak-ului principal se micșorează în soluțiile solide cu concentrație redusă de Cd ($\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) < 0.6$, unde predomină structura de tip kesterit), și practic nu se schimbă pentru soluțiile solide cu concentrații mai mari de Cd ($\text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) > 0.7$, unde predomină structura de tip stanit). Prin urmare, tranziția kesterit–stanit are loc în intervalul $0.6 \leq \text{Cd}/(\text{Zn}+\text{Cd}) \leq 0.7$, unde cele două structuri cristaline există concomitent.

6. Spectrele Raman ale probelor obținute până la tratarea termică au indicat prezența a trei benzi predominante, dintre care banda principală, situată în intervalul $351\text{--}359\text{ cm}^{-1}$, a fost atribuită vibrațiilor caracteristice fazei cuaternare. Celelalte două benzi, amplasate în jurul valorilor 258 și 493 cm^{-1} , nu au putut fi corelate cu prezența fazelor secundare tipice, întâlnite în compuși cuaternari și cu o probabilitate relativ mare a fost atribuite unor săruri reziduale cum ar fi tiourea și CuCl sau unor compuși mai complecși formați în timpul procesului de sinteză, rămași în probe după pulverizare. Prezența acestor faze secundare devine mai pronunțată cu creșterea concentrației de Cd, ceea ce presupune un proces diferit de formarea a fazei secundare în soluțiile solide cu concentrație mică de Cd, spre deosebire de cazul concentrației mari a cadmiului. Totuși, fazele secundare enumerate mai sus au fost complet eliminate odată cu tratarea termică a probelor.

7. În cazul straturilor subțiri tratate termic, spectrele Raman au indicat formarea structurii de tip wurtzstanit pentru ambele probe - CZGS și CCGS. Totodată, studiul spectrelor Raman a relevat faptul că nu există schimbări semnificative în poziția peak-urilor principale atât ale celor doi compuși de capăt, cât și pentru restul valorilor soluțiilor solide CZCGS. Cu toate acestea, banda

amplasată în intervalul $280\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ s-a dovedit a fi mult mai sensibilă la modificarea compoziției chimice a probelor investigate, deplasându-se în regiunea numerelor de undă mici odată cu substituirea Zn cu Cd.

8. În spectrele de reflectanță și fotoluminescență ale compusului CCTS, au fost identificate două tipuri de excitoni - A și B. Pentru excitonul A, starea $n^A=1$ a fost detectată la 1,33 eV, iar starea $n^A=2$ - la valoarea 1,37 eV. În același timp, pentru excitonul B starea $n^B=1$ a fost observată la energia 1,43 eV, iar starea $n^B=2$ - la valoarea 1,49 eV.

9. Pentru excitonul de tip A valoare constantei Rydberg constituie $\sim 64\text{ meV}$, în timp ce pentru excitonul de tip B aceasta atinge valoarea de $\sim 75\text{ meV}$. De asemenea, valoarea corespunzătoare stării excitonice superioare în compusul CCTS, determinată la temperatura de 15 K, constituie în jur de 1,39 eV - în cazul excitonului A și înregistrează valoarea 1,51 eV - în cazul excitonului B.

10. În cazul probei CZTS, lățimea benzii interzise determinată la temperatura de 300 K, prin intermediul metodei Tauc, constituie $\sim 1,46\text{ eV}$. Totodată, în spectrele de reflectanță ale acestei probe, au fost observate două maxime care odată cu scăderea temperaturii se deplasează inițial spre regiunea energiilor mari (până la 150 K) după care se observă o deplasare în direcția opusă. Acest comportament sugerează faptul că tranzițiile electronice își au originea în același minim al benzii de conducție, dar se produc în maxime diferite ale benzii de valență.

Contribuția personală a autorului constă în pregătirea probelor pentru măsurători (selectarea, curățirea și depunerea contactelor), determinarea compoziției chimice, măsurarea dependențelor experimentale ale rezistivității de temperatură, înregistrarea spectrelor Raman, spectrelor de transmitanță, reflectanță și fotoluminescență ale probelor cristaline și peliculelor subțiri a compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$.

De asemenea, autorul a realizat analiza datelor experimentale obținute în rezultatul măsurării proprietăților vibraționale, de transport și optice, interpretându-le prin intermediul diferitor modele teoretice. Diseminarea rezultatelor obținute a fost realizată de către autor atât prin publicarea articolelor științifice cât și prin participarea la conferințe de nivel internațional.

Importanța rezultatelor obținute rezidă în extinderea fondului de cunoștințe referitoare la proprietățile fundamentale ale compușilor $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$, de perspectivă pentru fabricarea dispozitivelor fotovoltaice și optoelectronice în contextul tranziției către energia regenerabilă.

Limitele rezultatelor obținute constau în dificultățile referitoare la controlul concentrației defectelor anti-site Cu_{Zn} și Zn_{Cu} și complexelor de defecte adiacente, care împiedică majorarea în continuare a randamentului celulelor solare fabricate pe baza compușilor cuaternari, prin micșorarea timpului de viață al purtătorilor de sarcină și reducerea tensiunii circuitului deschis.

În cazul proprietăților vibraționale, calitatea spectrelor Raman obținute a fost limitată de gradul de cristalinitate al straturilor subțiri investigate, ceea ce a determinat suprapunerea peak-urilor caracteristice fazei cuaternare cu cele determinate de prezența fazelor secundare. Acest lucru s-a dovedit a fi chiar mai critic în cazul soluțiilor solide, unde din această cauză, peak-urile corespunzătoare soluțiilor solide puteau fi confundate cu cele apărute din cauza prezenței fazelor secundare.

Pe de altă parte, în cazul proprietăților optice, măsurarea spectrelor de fotoluminescență nu a fost posibilă pentru proba CZTS, întrucât semnalul obținut de la această probă a fost prea slab pentru a fi înregistrat sau se afla în afara intervalului de sensibilitate al spectrometrului. În același timp, măsurarea spectrului de transmitanță al probei CCTS, de asemenea nu a putut fi realizată din cauza grosimii prea mari a probei cristaline, ceea ce a dus la micșorarea intensității luminii incidente suficient de mult încât aceasta să nu mai poată fi înregistrată după trecerea prin probă. Prin urmare, toate aceste dificultăți experimentale, au limitat formularea unor concluzii generale complete referitoare la proprietățile optice ale compușilor cuaternari investigați.

Recomandări

1. Reieșind din caracterul aplicativ al compușilor cuaternari, studiul proprietăților de transport ar putea fi relevant pentru evaluarea concentrației defectelor anti-site Cu_{Zn} și Zn_{Cu} . Totodată, studiul proprietăților vibraționale ar permite identificarea fazelor secundare prezente în probe, aprecierea gradului de cristalinitate și omogenitate al acestora.
2. Condițiile de obținere a straturilor subțiri trebuie ajustate în așa fel încât să fie minimizată formarea defectelor anti-site Cu_{Zn} și Zn_{Cu} . Pentru aceasta poate fi analizată la extremum dependența concentrației defectelor anti-site Cu_{Zn} și Zn_{Cu} de concentrația Cd în compușii $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$, astfel încât să fie găsită valoarea optimă a compoziției probelor pentru care concentrația defectelor este minimă.
3. Datele referitoare la proprietățile optice ale compușilor cuaternari $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})(\text{Sn,Ge})\text{S}_4$ pot servi pentru aprecierea calităților de reflexie, absorbție și transmitanță ale straturilor subțiri

fabricate pe baza acestor compuși. Prin urmare, acest lucru ar permite de asemenea aprecierea lărimii benzii interzise a materialului absorbant, în vederea stabilirii unei valori optime corespunzătoare eficienței maxime a dispozitivelor fotovoltaice.

4. Din cauza caracterului policristalin al probelor sub formă de straturi subțiri, spectrele Raman obținute în rezultatul măsurărilor au fost de o calitate redusă. Astfel, pentru îmbunătățirea calității acestora, se propune efectuarea măsurărilor pe probe cristaline, cu un grad mai înalt de omogenitate și cristalinitate. Acest lucru ar permite reducerea numărului și intensității peak-urilor corespunzătoare fazelor secundare și suprapunerea acestora cu peak-urile caracteristice fazei cuaternare.

5. Pentru investigarea mai profundă a proprietăților vibraționale ale compușilor cuaternari, poate fi recomandată utilizarea altor lungimi de undă la excitarea spectrelor Raman. Această abordare va permite identificarea mai precisă a fazelor secundare prezente în probe și respectiv formularea unor concluzii mai complete referitoare la dependența proprietăților vibraționale ale compușilor cuaternari de compoziția chimică a probelor.

6. Prezența modelor Raman în spectrele experimentale oferă posibilitatea diferențierii între diferite tipuri de structuri cristaline, chiar și atunci când acest lucru este dificil de realizat prin utilizarea difracției cu raze X. Prin urmare, spectroscopia Raman se dovedește a fi o tehnică esențială pentru investigarea proprietăților structurale și identificarea fazelor predominante în compușii cuaternari.

Bibliografie

1. IEA (2026). *Electricity 2026: Analysis and forecast to 2030* [online]. Paris: International Energy Agency, 2026 [citat 2026-05-14]. Disponibil: <https://www.iea.org/reports/electricity-2026/demand>
2. LIU, Y., HWANG, H-L., WANG, Y., ZHANG, J., SHAO, L. Some Essential Issues and Outlook for Industrialization of Cu-III-VI₂ Thin-Film Solar Cells. In: S Ameen, MS Akhtar, H-S Shin, eds. *Emerging Solar Energy Materials*. InTech, 2018, p.145. ISBN 978-1-78923-582-1.
3. ZHOU, J., XU, X., DUAN, B., WU, H., SHI, J., LUO, Y. et al. Regulating crystal growth via organic lithium salt additive for efficient Kesterite solar cells. În: *Nano Energy*, 2021, vol. 89, p. 106405, ISSN 22112855.
4. BOURDAIS, S., CHONÉ, C., DELATOUCHE, B., JACOB, A., LARRAMONA, G., MOISAN, C. et al. Is the Cu/Zn Disorder the Main Culprit for the Voltage Deficit in Kesterite Solar Cells? În: *Advanced Energy Materials*, 2016, vol. 6, p. 1502276, ISSN 1614-6832, 1614-6840.
5. GIRALDO, S., JEHL, Z., PLACIDI, M., IZQUIERDO-ROCA, V., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., SAUCEDO, E. Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review. În: *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, p. 1806692, ISSN 0935-9648, 1521-4095.
6. HIRONIWA, D., MURATA, M., ASHIDA, N., TANG, Z., MINEMOTO, T. Simulation of optimum band-gap grading profile of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells with different optical and defect properties. În: *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 53, p. 071201, ISSN 0021-4922, 1347-4065.
7. ALTAMURA, G., VIDAL, J. Impact of Minor Phases on the Performances of CZTSSe Thin-Film Solar Cells. În: *Chemistry of Materials*, 2016, vol. 28, pp. 3540–3563, ISSN 0897-4756, 1520-5002.
8. WANG, J., MENG, F., LOU, L., YIN, K., XU, X., JIAO, M. et al. Vacancy-enhanced cation ordering via magnesium doping to enable kesterite solar cells with 14.9% certified efficiency. În: *Nature Energy*, 2025, vol. 11, pp. 66–75, ISSN 2058-7546.
9. FONOLL-RUBIO, R., ANDRADE-ARVIZU, J., BLANCO-PORTALS, J., BECERRIL-ROMERO, I., GUC, M., SAUCEDO, E. et al. Insights into interface and bulk defects in a high efficiency kesterite-based device. În: *Energy & Environmental Science*, 2021, vol. 14, pp. 507–523, ISSN 1754-5692, 1754-5706.
10. LI, J., WANG, D., LI, X., ZENG, Y., ZHANG, Y. Cation Substitution in Earth-Abundant Kesterite Photovoltaic Materials. În: *Advanced Science*, 2018, vol. 5, p. 1700744, ISSN 2198-3844, 2198-3844.
11. XIAO, Z-Y., LI, Y-F., YAO, B., DENG, R., DING, Z-H., WU, T. et al. Bandgap engineering of Cu₂CdxZn_{1-x}SnS₄ alloy for photovoltaic applications: A complementary experimental and first-principles study. În: *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 114, p. 183506, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
12. PILVET, M., KAUK-KUUSIK, M., ALTOSAAR, M., GROSSBERG, M., DANILSON, M., TIMMO, K. et al. Compositionally tunable structure and optical properties of Cu_{1.85}(Cd_xZn_{1-x})_{1.1}SnS_{4.1} (0 ≤ x ≤ 1) monograin powders. În: *Thin Solid Films*, 2015, vol. 582, pp. 180–183, ISSN 00406090.

13. CHEN, S., WALSH, A., GONG, X., WEI, S. 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. In: *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, pp. 1522–1539, ISSN 0935-9648, 1521-4095.
14. HAGES, CJ., LEVCENCO, S., MISKIN, CK., ALSMEIER, JH., ABOU-RAS, D., WILKS, RG. et al. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2015, vol. 23, pp. 376–384, ISSN 1062-7995, 1099-159X.
15. GIRALDO, S., SAUCEDO, E., NEUSCHITZER, M., OLIVA, F., PLACIDI, M., ALCOBÉ, X. et al. How small amounts of Ge modify the formation pathways and crystallization of kesterites. In: *Energy & Environmental Science*, 2018, vol. 11, pp. 582–593, ISSN 1754-5692, 1754-5706.
16. NEUSCHITZER, M., RODRIGUEZ, ME., GUC, M., MARQUEZ, JA., GIRALDO, S., FORBES, I. et al. Revealing the beneficial effects of Ge doping on $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells. In: *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, pp. 11759–11772, ISSN 2050-7488, 2050-7496.
17. THERSLEFF, T., GIRALDO, S., NEUSCHITZER, M., PISTOR, P., SAUCEDO, E., LEIFER, K. Chemically and morphologically distinct grain boundaries in Ge-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells revealed with STEM-EELS. In: *Materials & Design*, 2017, vol. 122, pp. 102–109, ISSN 02641275.
18. AHN, S., JUNG, S., GWAK, J., CHO, A., SHIN, K., YOON, K. et al. Determination of band gap energy (E_g) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: On the discrepancies of reported band gap values. In: *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 97, p. 021905, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
19. GROSSBERG, M., KRUSTOK, J., RAUDOJA, J., TIMMO, K., ALTOSAAR, M., RAADIK, T. Photoluminescence and Raman study of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SexS}_{1-x})_4$ monograins for photovoltaic applications. In: *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 7403–7406, ISSN 00406090.
20. LUCKERT, F., HAMILTON, DI., YAKUSHEV, MV., BEATTIE, NS., ZOPPI, G., MOYNIHAN, M. et al. Optical properties of high quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. In: *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 99, p. 062104, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
21. NAKAZAWA, KI. Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films. In: *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, vol. 27, p. 2094, ISSN 0021-4922, 1347-4065.
22. WANG, W., WINKLER, MT., GUNAWAN, O., GOKMEN, T., TODOROV, TK., ZHU, Y. et al. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. In: *Advanced Energy Materials*, 2014, vol. 4, p. 1301465, ISSN 1614-6832, 1614-6840.
23. LEE, YS., GERSHON, T., GUNAWAN, O., TODOROV, TK., GOKMEN, T., VIRGUS, Y. et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length. In: *Advanced Energy Materials*, 2015, vol. 5, p. 1401372, ISSN 1614-6832, 1614-6840.
24. SUGIMOTO, H., LIAO, C., HIROI, H., SAKAI, N., KATO, T. 2013 *IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2013, pp. 3208–3211,
25. ITÔ, K. *Copper zinc tin sulfide-based thin-film solar cells*. Chichester, West Sussex: Wiley, 2015. 421 p. ISBN 978-1-118-43787-2.
26. KI, W., HILLHOUSE, HW. Earth-Abundant Element Photovoltaics Directly from Soluble Precursors with High Yield Using a Non-Toxic Solvent. In: *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, pp. 732–735, ISSN 1614-6832, 1614-6840.

27. KIRCHARTZ, T., ABOU-RAS, D., RAU, U. *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2016. 40 p. ISBN 978-3-527-69901-8.
28. SHOCKLEY, W., QUEISSER, HJ. Detailed Balance Limit of Efficiency of p - n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 1961, vol. 32, pp. 510–519, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
29. HAASS, SG., DIETHELM, M., WERNER, M., BISSIG, B., ROMANYUK, YE., TIWARI, AN. 11.2% Efficient Solution Processed Kesterite Solar Cell with a Low Voltage Deficit. *Advanced Energy Materials*, 2015, vol. 5, p. 1500712, ISSN 1614-6832, 1614-6840.
30. HOSSAIN, MI. PROSPECTS OF CZTS SOLAR CELLS FROM THE PERSPECTIVE OF MATERIAL PROPERTIES, FABRICATION METHODS AND CURRENT RESEARCH CHALLENGES. *Chalcogenide Letters*, 2012, vol. 9, pp. 231–242,
31. HTAY, MT., HASHIMOTO, Y., MOMOSE, N., SASAKI, K., ISHIGUCHI, H., IGARASHI, S. et al. A Cadmium-Free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnO}$ Heterojunction Solar Cell Prepared by Practicable Processes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 50, p. 032301, ISSN 0021-4922, 1347-4065.
32. LINDHOLM, FA., FOSSUM, JG., BURGESS, EL. Application of the superposition principle to solar-cell analysis. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1979, vol. 26, pp. 165–171, ISSN 0018-9383, 1557-9646.
33. WANG, J., YU, N., ZHANG, Y., ZHU, Y., FU, L., ZHANG, P. et al. Synthesis and performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semiconductor as photocathode for solar water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 688, pp. 923–932, ISSN 09258388.
34. TAY, YF., KANEKO, H., CHIAM, SY., LIE, S., ZHENG, Q., WU, B. et al. Solution-Processed Cd-Substituted CZTS Photocathode for Efficient Solar Hydrogen Evolution from Neutral Water. *Joule*, 2018, vol. 2, pp. 537–548, ISSN 25424351.
35. LI, Y., LIU, Z., WANG, Y., LIU, Z., HAN, J., YA, J. $\text{ZnO}/\text{CuInS}_2$ core/shell heterojunction nanoarray for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 15029–15037, ISSN 03603199.
36. GUNAWAN, G., SEPTINA, W., IKEDA, S., HARADA, T., MINEGISHI, T., DOMEN, K. et al. Platinum and indium sulfide-modified CuInS_2 as efficient photocathodes for photoelectrochemical water splitting. *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, pp. 8941–8943, ISSN 1359-7345, 1364-548X.
37. GUO, Q., HILLHOUSE, HW., AGRAWAL, R. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, pp. 11672–11673, ISSN 0002-7863, 1520-5126.
38. CHEN, S., GONG, XG., WALSH, A., WEI, S-H. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds. *Physical Review B*, 2009, vol. 79, p. 165211, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
39. STEINHAGEN, C., PANTHANI, MG., AKHAVAN, V., GOODFELLOW, B., KOO, B., KORGEL, BA. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals for Use in Low-Cost Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, pp. 12554–12555, ISSN 0002-7863, 1520-5126.
40. ZHANG, X., GUO, G., JI, C., HUANG, K., ZHA, C., WANG, Y. et al. Efficient Thermolysis Route to Monodisperse $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals with Controlled Shape and Structure. *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, p. 5086, ISSN 2045-2322.

41. CHEN, S., YANG, J-H., GONG, XG., WALSH, A., WEI, S-H. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, p. 245204, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
42. LI, Z., LUI, ALK., LAM, KH., XI, L., LAM, YM. Phase-Selective Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals using Different Sulfur Precursors. *Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 53, pp. 10874–10880, ISSN 0020-1669, 1520-510X.
43. YOKOYAMA, D., MINEGISHI, T., JIMBO, K., HISATOMI, T., MA, G., KATAYAMA, M. et al. H_2 Evolution from Water on Modified $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photoelectrode under Solar Light. *Applied Physics Express*, 2010, vol. 3, p. 101202, ISSN 1882-0778, 1882-0786.
44. YANG, W., OH, Y., KIM, J., JEONG, MJ., PARK, JH., MOON, J. Molecular Chemistry-Controlled Hybrid Ink-Derived Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Energy Letters*, 2016, vol. 1, pp. 1127–1136, ISSN 2380-8195, 2380-8195.
45. ROVELLI, L., TILLEY, SD., SIVULA, K. Optimization and Stabilization of Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photocathodes for Solar Water Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, vol. 5, pp. 8018–8024, ISSN 1944-8244, 1944-8252.
46. GUIJARRO, N., PRÉVOT, MS., SIVULA, K. Enhancing the Charge Separation in Nanocrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photocathodes for Photoelectrochemical Application: The Role of Surface Modifications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, vol. 5, pp. 3902–3908, ISSN 1948-7185, 1948-7185.
47. RIHA, SC., FREDRICK, SJ., SAMBUR, JB., LIU, Y., PRIETO, AL., PARKINSON, BA. Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Thin-Film $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photocathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, vol. 3, pp. 58–66, ISSN 1944-8244, 1944-8252.
48. HUANG, Q., YE, Z., XIAO, X. Recent progress in photocathodes for hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 15824–15837, ISSN 2050-7488, 2050-7496.
49. WALTER, MG., WARREN, EL., MCKONE, JR., BOETTCHER, SW., MI, Q., SANTORI, EA. et al. Solar Water Splitting Cells. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, pp. 6446–6473, ISSN 0009-2665, 1520-6890.
50. KHASELEV, O., TURNER, JA. A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting. *Science*, 1998, vol. 280, pp. 425–427, ISSN 0036-8075, 1095-9203.
51. PAMPLIN, B. The adamantine family of compounds. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1980, vol. 3, pp. 179–192, ISSN 01463535.
52. ÖZEL, SS., AKAY, S., ÖZEL, F. A facile synthesis of $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ nanorods through colloidal method. *Turkish Journal of Chemistry*, 2022, vol. 46, pp. 1291–1296, ISSN 1300-0527.
53. SCHORR, S. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, vol. 95, pp. 1482–1488, ISSN 09270248.
54. SCHÄFER, W., NITSCHKE, R. Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$. *Materials Research Bulletin*, 1974, vol. 9, pp. 645–654, ISSN 00255408.
55. VALENCIA-GÁLVEZ, P., BARAHONA, P., GALDÁMEZ, A., MORIS, S. $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Six})\text{Se}_4$: Structural Characterization, Vibrational and Physical Properties of CZTSe-Derivatives. *Inorganics*, 2022, vol. 11, p. 7, ISSN 2304-6740.

56. LIN, X., KAVALAKKATT, J., KORNHUBER, K., ABOU-RAS, D., SCHORR, S., LUX-STEINER, MCh. et al. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Se}_{1+x+2y}$ nanocrystals with wurtzite-derived structure. *În: RSC Advances*, 2012, vol. 2, p. 9894, ISSN 2046-2069.
57. WASHIO, T., NOZAKI, H., FUKANO, T., MOTOHIRO, T., JIMBO, K., KATAGIRI, H. Analysis of lattice site occupancy in kesterite structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films using synchrotron radiation x-ray diffraction. *În: Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 110, p. 074511, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
58. TODOROV, TK., REUTER, KB., MITZI, DB. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *În: Advanced Materials*, 2010, vol. 22, pp. E156–E159, ISSN 0935-9648, 1521-4095.
59. BARKHOUSE, DAR., GUNAWAN, O., GOKMEN, T., TODOROV, TK., MITZI, DB. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ solar cell. *În: Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012, vol. 20, pp. 6–11, ISSN 1062-7995, 1099-159X.
60. REPINS, I., BEALL, C., VORA, N., DEHART, C., KUCIAUSKAS, D., DIPPO, P. et al. Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices. *În: Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, vol. 101, pp. 154–159, ISSN 09270248.
61. SHIN, B., GUNAWAN, O., ZHU, Y., BOJARCZUK, NA., CHEY, SJ., GUHA, S. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber. *În: Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2013, vol. 21, pp. 72–76, ISSN 1062-7995, 1099-159X.
62. TODOROV, T., GUNAWAN, O., CHEY, SJ., DE MONSABERT, TG., PRABHAKAR, A., MITZI, DB. Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells. *În: Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 7378–7381, ISSN 00406090.
63. ERICSON, T., SCRAGG, JJ., KUBART, T., TÖRNDÄHL, T., PLATZER-BJÖRKMAN, C. Annealing behavior of reactively sputtered precursor films for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells. *În: Thin Solid Films*, 2013, vol. 535, pp. 22–26, ISSN 00406090.
64. CHEN, S., GONG, XG., WALSH, A., WEI, S-H. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *În: Applied Physics Letters*, 2010, vol. 96, p. 021902, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
65. CHEN, S., WANG, L-W., WALSH, A., GONG, XG., WEI, S-H. Abundance of $\text{Cu Zn} + \text{Sn Zn}$ and $2\text{Cu Zn} + \text{Sn Zn}$ defect clusters in kesterite solar cells. *În: Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, p. 223901, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
66. NAGOYA, A., ASAH, R., WAHL, R., KRESSE, G. Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *În: Physical Review B*, 2010, vol. 81, p. 113202, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
67. RAULOT, JM., DOMAIN, C., GUILLEMOLES, JF. Ab initio investigation of potential indium and gallium free chalcopyrite compounds for photovoltaic application. *În: Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, vol. 66, pp. 2019–2023, ISSN 00223697.
68. SCHORR, S., HOEBLER, H-J., TOVAR, M. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *În: European Journal of Mineralogy*, 2007, vol. 19, pp. 65–73, ISSN 0935-1221.
69. STROTH, C., SAYED, MH., NEERKEN, J., MIKOLAJCZAK, U., REY, G., PARISI, J. et al. In-situ investigation of the order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ by optical transmission spectroscopy. *În: AIP Advances*, 2017, vol. 7, p. 025303, ISSN 2158-3226.

70. CHOUBRAC, L., LAFOND, A., GUILLOT-DEUDON, C., MOËLO, Y., JOBIC, S. Structure Flexibility of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber in Low-Cost Photovoltaic Cells: From the Stoichiometric to the Copper-Poor Compounds. *In: Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 51, pp. 3346–3348, ISSN 0020-1669, 1520-510X.
71. 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: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2012, vol. 638, pp. 2571–2577, ISSN 0044-2313, 1521-3749.
72. KUMAR, J., INGOLE, S. Structural and optical properties of $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$ thin films synthesised via solution route. *In: Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 727, pp. 1089–1094, ISSN 09258388.
73. GIRALDO, S., JEHL, Z., PLACIDI, M., IZQUIERDO-ROCA, V., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., SAUCEDO, E. Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review. *In: Advanced Materials*, 2019, vol. 31, p. 1806692, ISSN 0935-9648, 1521-4095.
74. REIN, C., UHLIG, J., CARRASCO-BUSTURIA, D., KHALILI, K., GERTSEN, AS., MOLTKE, A. et al. Element-specific investigations of ultrafast dynamics in photoexcited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles in solution. *In: Structural Dynamics*, 2021, vol. 8, p. 024501, ISSN 2329-7778.
75. WEXLER, RB., GAUTAM, GS., CARTER, EA. Optimizing kesterite solar cells from $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ to $\text{Cu}_2\text{CdGe}(\text{S},\text{Se})_4$. *In: Journal of Materials Chemistry A*, 2021, vol. 9, pp. 9882–9897, ISSN 2050-7488, 2050-7496.
76. ROSMUS, KA., BRANT, JA., WISNESKI, SD., CLARK, DJ., KIM, YS., JANG, JI. et al. Optical Nonlinearity in $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ and $\alpha/\beta\text{-Cu}_2\text{ZnSiS}_4$: Diamond-like Semiconductors with High Laser-Damage Thresholds. *In: Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 53, pp. 7809–7811, ISSN 0020-1669, 1520-510X.
77. NWAMBAEKWE, KC., JOHN-DENK, VS., DOUMAN, SF., MATHUMBA, P., YUSSUF, ST., UHUO, OV. et al. Crystal engineering and thin-film deposition strategies towards improving the performance of kesterite photovoltaic cell. *In: Journal of Materials Research and Technology*, 2021, vol. 12, pp. 1252–1287, ISSN 22387854.
78. SU, Z., TAN, JMR., LI, X., ZENG, X., BATABYAL, SK., WONG, LH. Cation Substitution of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency. *In: Advanced Energy Materials*, 2015, vol. 5, p. 1500682, ISSN 1614-6832, 1614-6840.
79. SHKLOVSKII, BI., EFROS, AL. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 388 p. ISBN 3-540-12995-2.
80. ШКЛОВСКИЙ, БИ., ЭФРОС, АЛ. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Москва: Наука, 1979. 416 p.
81. GUC, M., CABALLERO, R., LISUNOV, KG., LÓPEZ, N., ARUSHANOV, E., MERINO, JM. et al. Disorder and variable-range hopping conductivity in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by flash evaporation and post-thermal treatment. *In: Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 596, pp. 140–144, ISSN 09258388.
82. LISUNOV, KG., GUC, 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- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *In: Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, vol. 112, pp. 127–133, ISSN 09270248.

83. RAMAN, CV., KRISHNAN, KS. A New Type of Secondary Radiation. *În: Nature*, 1928, vol. 121, pp. 501–502, ISSN 0028-0836, 1476-4687.
84. ЛАНДСБЕРГ, ГС. *Избранные труды*. Москва: Издательство Академий Наук СССР, 1958. 476 p. ISBN 978-0-0000-0000-0.
85. YU, PY., CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. 775 p. ISBN 978-3-642-00709-5.
86. SCHORR, S., GURIEVA, G., GUC, M., DIMITRIEVSKA, M., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., IZQUIERDO-ROCA, V. et al. Point defects, compositional fluctuations, and secondary phases in non-stoichiometric kesterites. *În: Journal of Physics: Energy*, 2020, vol. 2, p. 012002, ISSN 2515-7655.
87. GUC, M., LEVCENKO, S., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANÉ, X., ARUSHANOV, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. Polarized Raman scattering analysis of Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnGeSe₄ single crystals. *În: Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 114, p. 193514, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
88. HIMMIRICH, M., HAEUSELER, H. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds. *În: Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1991, vol. 47, pp. 933–942, ISSN 05848539.
89. DIMITRIEVSKA, M., BOERO, F., LITVINCHUK, AP., DELSANTE, S., BORZONE, G., PEREZ-RODRIGUEZ, A. et al. Structural Polymorphism in “Kesterite” Cu₂ ZnSnS₄: Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations Analysis. *În: Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 56, pp. 3467–3474, ISSN 0020-1669, 1520-510X.
90. LEVCENKO, S., NATEPROV, A., KRAVTSOV, V., GUC, M., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., IZQUIERDO-ROCA, V. et al. Structural study and Raman scattering analysis of Cu₂ZnSiTe₄ bulk crystals. *În: Optics Express*, 2014, vol. 22, p. A1936, ISSN 1094-4087.
91. RINCÓN, C., QUINTERO, M., MORENO, E., POWER, Ch., QUINTERO, E., HENAO, JA. et al. X-ray diffraction, Raman spectrum and magnetic susceptibility of the magnetic semiconductor Cu₂FeSnS₄. *În: Solid State Communications*, 2011, vol. 151, pp. 947–951, ISSN 00381098.
92. DUMCENCO, D., HUANG, Y-S. The vibrational properties study of kesterite Cu₂ZnSnS₄ single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy. *În: Optical Materials*, 2013, vol. 35, pp. 419–425, ISSN 09253467.
93. NAM, D., KIM, J., LEE, J-U., NAGAOKA, A., YOSHINO, K., CHA, W. et al. Polarized Raman spectroscopy of Cu-poor and Zn-rich single-crystal Cu₂ZnSnSe₄. *În: Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, p. 173903, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
94. GUC, M., LEVCENKO, S., BODNAR, IV., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANE, X., VOLKOVA, LV. et al. Polarized Raman scattering study of kesterite type Cu₂ZnSnS₄ single crystals. *În: Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 19414, ISSN 2045-2322.
95. GUC, M., LITVINCHUK, AP., LEVCENKO, S., VALAKH, MYa., BODNAR, IV., DZHAGAN, VM. et al. Optical phonons in the kesterite Cu₂ ZnGeS₄ semiconductor: polarized Raman spectroscopy and first-principle calculations. *În: RSC Advances*, 2016, vol. 6, pp. 13278–13285, ISSN 2046-2069.
96. ALTOSAAR, M., RAUDOJA, J., TIMMO, K., DANILSON, M., GROSSBERG, M., KRUSTOK, J. et al. Cu₂Zn_{1-x}Cd_xSn(Se_{1-y}S_y)₄ solid solutions as absorber materials for solar cells. *În: physica status solidi (a)*, 2008, vol. 205, pp. 167–170, ISSN 1862-6300, 1862-6319.

97. OHRENDORF, FW., HAEUSELER, H. Lattice Dynamics of Chalcopyrite Type Compounds. Part I. Vibrational Frequencies. *În: Crystal Research and Technology*, 1999, vol. 34, pp. 339–349, ISSN 02321300, 15214079.
98. FONTANÉ, X., IZQUIERDO-ROCA, V., SAUCEDO, E., SCHORR, S., YUKHYMCHUK, VO., VALAKH, MYa. et al. Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$. *În: Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 539, pp. 190–194, ISSN 09258388.
99. RINCÓN, C., QUINTERO, M., MORENO, E., POWER, Ch., QUINTERO, E., HENAO, JA. et al. Raman spectrum of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ stannite structure semiconductor compound. *În: Superlattices and Microstructures*, 2015, vol. 88, pp. 99–103, ISSN 07496036.
100. RINCÓN, C., QUINTERO, M., POWER, Ch., MORENO, E., QUINTERO, E., HENAO, JA. et al. Raman spectra of $\text{Cu}_2\text{BiICIVX}_4\text{VI}$ magnetic quaternary semiconductor compounds with tetragonal stannite type structure. *În: Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 117, p. 205701, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
101. TIMMO, K., KAU-KUUSIK, M., ALTOSAAR, M., RAUDOJA, J., RAADIK, T., GROSSBERG, M. et al. NOVEL $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ AND $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ABSORBER MATERIALS FOR MONOGRAN LAYER SOLAR CELL APPLICATION. *În: EU PVSEC proceedings*, 2013pp. 2385–2388,
102. PILVET, M., KAU-KUUSIK, M., GROSSBERG, M., RAADIK, T., MIKLI, V., TRAKSMAA, R. et al. Modification of the optoelectronic properties of $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ through low-temperature annealing. *În: Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 723, pp. 820–825, ISSN 09258388.
103. LEVCENCO, S., DUMCENCO, DO., WANG, YP., WU, JD., HUANG, YS., ARUSHANOV, E. et al. Photoluminescence and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSiQ}_4$ (Q=S, Se) single crystals. *În: Optical Materials*, 2012, vol. 34, pp. 1072–1076, ISSN 09253467.
104. DIMITRIEVSKA, M., FAIRBROTHER, A., FONTANÉ, X., JAWHARI, T., IZQUIERDO-ROCA, V., SAUCEDO, E. et al. Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *În: Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, p. 021901, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
105. 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: Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, p. 102102, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
106. VALAKH, MY., KOLOMYS, OF., PONOMARYOV, SS., YUKHYMCHUK, VO., BABICHUK, IS., IZQUIERDO-ROCA, V. et al. Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *În: physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2013, vol. 7, pp. 258–261, ISSN 1862-6254, 1862-6270.
107. GUC, M., LEVCENKO, S., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANE, X., VALAKH, MYa., ARUSHANOV, E. et al. Polarized Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ single crystals. *În: Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 114, p. 173507, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
108. GUC, M., LITVINCHUK, AP., LEVCENKO, S., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANÉ, X., VALAKH, MYa. et al. Optical phonons in the wurtzstannite $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ semiconductor: Polarized Raman spectroscopy and first-principle calculations. *În: Physical Review B*, 2014, vol. 89, p. 205205, ISSN 1098-0121, 1550-235X.

109. CHANG, IF., MITRA, SS. Application of a Modified Random-Element-Isodisplacement Model to Long-Wavelength Optic Phonons of Mixed Crystals. *În: Physical Review*, 1968, vol. 172, pp. 924–933, ISSN 0031-899X.
110. CHEN, L., DENG, H., CUI, J., TAO, J., ZHOU, W., CAO, H. et al. Composition dependence of the structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ thin films. *În: Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 627, pp. 388–392, ISSN 09258388.
111. GARCIA-LLAMAS, E., GUC, M., BODNAR, IV., FONTANÉ, X., CABALLERO, R., MERINO, JM. et al. Multiwavelength excitation Raman scattering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{S},\text{Se})_4$ single crystals for earth abundant photovoltaic applications. *În: Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 692, pp. 249–256, ISSN 09258388.
112. 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. *În: Thin Solid Films*, 2015, vol. 582, pp. 176–179, ISSN 0040-6090.
113. MORTAZAVI AMIRI, NB., POSTNIKOV, A. Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from first-principles calculations. *În: Physical Review B*, 2010, vol. 82, p. 205204, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
114. GÜREL, T., SEVIK, C., ÇAĞIN, 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: Physical Review B*, 2011, vol. 84, p. 205201, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
115. KHARE, A., HIMMETOGLU, B., JOHNSON, M., NORRIS, DJ., COCOCCIONI, M., AYDIL, ES. Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments. *În: Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, p. 083707, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
116. KHARE, A., HIMMETOGLU, B., COCOCCIONI, M., AYDIL, ES. 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: Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, p. 123704, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
117. GARCIA-LLAMAS, E., MERINO, JM., SERNA, R., FONTANÉ, X., VICTOROV, IA., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. et al. Wide band-gap tuning $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals: Optical and vibrational properties. *În: Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, vol. 158, pp. 147–153, ISSN 09270248.
118. VALAKH, MYa., LITVINCHUK, AP., DZHAGAN, VM., YUKHYMCHUK, VO., HAVRYLIUK, YeO., GUC, M. et al. 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. *În: RSC Advances*, 2016, vol. 6, pp. 67756–67763, ISSN 2046-2069.
119. FERNANDES, PA., SALOMÉ, PMP., DA CUNHA, AF. Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *În: Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 2519–2523, ISSN 00406090.
120. SALOMÉ, PMP., FERNANDES, PA., DA CUNHA, AF. Morphological and structural characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films grown by selenization of elemental precursor layers. *În: Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 2531–2534, ISSN 00406090.
121. HAVRYLIUK, Ye., VALAKH, MYa., DZHAGAN, V., GRESHCHUK, O., YUKHYMCHUK, V., RAEVSKAYA, A. et al. Raman characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: phonon confinement effect and formation of Cu_xS phases. *În: RSC Advances*, 2018, vol. 8, pp. 30736–30746, ISSN 2046-2069.

122. JUST, J., LÜTZENKIRCHEN-HECHT, D., MÜLLER, O., FRAHM, R., UNOLD, T. Depth distribution of secondary phases in kesterite Cu₂ZnSnS₄ by angle-resolved X-ray absorption spectroscopy. In: *APL Materials*, 2017, vol. 5, p. 126106, ISSN 2166-532X.
123. FERNANDES, PA., SALOMÉ, PMP., DA CUNHA, AF. Study of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ films by Raman scattering. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 7600–7606, ISSN 09258388.
124. BERG, DM., ARASIMOWICZ, M., DJEMOUR, R., GÜTAY, L., SIEBENTRITT, S., SCHORR, S. et al. Discrimination and detection limits of secondary phases in Cu₂ZnSnS₄ using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In: *Thin Solid Films*, 2014, vol. 569, pp. 113–123, ISSN 00406090.
125. FAIRBROTHER, A., IZQUIERDO-ROCA, V., FONTANÉ, X., IBÁÑEZ, M., CABOT, A., SAUCEDO, E. et al. ZnS grain size effects on near-resonant Raman scattering: optical non-destructive grain size estimation. In: *CrystEngComm*, 2014, vol. 16, p. 4120, ISSN 1466-8033.
126. FONTANÉ, X., CALVO-BARRIO, L., IZQUIERDO-ROCA, V., SAUCEDO, E., PÉREZ-RODRIGUEZ, A., MORANTE, JR. et al. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of Cu₂ZnSnS₄ layers for solar cell applications. In: *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, p. 181905, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
127. FAIRBROTHER, A., FONTANÉ, X., IZQUIERDO-ROCA, V., PLACIDI, M., SYLLA, D., ESPINDOLA-RODRIGUEZ, M. et al. Secondary phase formation in Zn-rich Cu₂ZnSnSe₄ - based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014, vol. 22, pp. 479–487, ISSN 1062-7995, 1099-159X.
128. ESPINDOLA-RODRIGUEZ, M., SYLLA, D., SÁNCHEZ, Y., OLIVA, F., GRINI, S., NEUSCHITZER, M. et al. Bifacial Kesterite Solar Cells on FTO Substrates. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, vol. 5, pp. 11516–11524, ISSN 2168-0485, 2168-0485.
129. ZAKI, MY., SAVA, F., SIMANDAN, ID., BURUIANA, AT., BOCIRNEA, AE., STAVARACHE, I. et al. From non-stoichiometric CTSe to single phase and stoichiometric CZTSe films by annealing under Sn+Se atmosphere. In: *Ceramics International*, 2023, vol. 49, pp. 33692–33702, ISSN 02728842.
130. DIMITRIEVSKA, M., OLIVA, F., GUC, M., GIRALDO, S., SAUCEDO, E., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. et al. Defect characterisation in Cu₂ZnSnSe₄ kesterites via resonance Raman spectroscopy and the impact on optoelectronic solar cell properties. In: *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, pp. 13293–13304, ISSN 2050-7488, 2050-7496.
131. IBRAHEAM, AS., AL-DOURI, Y., HASHIM, U., GHEZZAR, MR., ADDOU, A., AHMED, WK. Cadmium effect on optical properties of Cu₂Zn_{1-x}Cd_xSnS₄ quaternary alloys nanostructures. In: *Solar Energy*, 2015, vol. 114, pp. 39–50, ISSN 0038092X.
132. ZHANG, Q., DENG, H., CHEN, L., YU, L., TAO, J., SUN, L. et al. Cation substitution induced structural transition, band gap engineering and grain growth of Cu₂Cd_{1-x}Zn_xSnS₄ thin films. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 695, pp. 482–488, ISSN 09258388.
133. CHEN, L., DENG, H., TAO, J., ZHOU, W., SUN, L., YUE, F. et al. Influence of annealing temperature on structural and optical properties of Cu₂MnSnS₄ thin films fabricated by sol-gel technique. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 640, pp. 23–28, ISSN 09258388.
134. ZHANG, X., CHEN, D., DENG, K., LU, R. Band engineering of wurtzite-derived semiconductors Cu₂ZnSiS₄ and Cu₂ZnSiSe₄. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 656, pp. 196–199, ISSN 09258388.

135. LEITÃO, JP., SANTOS, NM., FERNANDES, PA., SALOMÉ, PMP., DA CUNHA, AF., GONZÁLEZ, JC. et al. Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in Cu₂ZnSnS₄-based thin films. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, p. 024120, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
136. SCHMIDT, T., LISCHKA, K., ZULEHNER, W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, pp. 8989–8994, ISSN 0163-1829, 1095-3795.
137. YUAN, Z., CHEN, S., XIANG, H., GONG, X., WALSH, A., PARK, J. et al. Engineering Solar Cell Absorbers by Exploring the Band Alignment and Defect Disparity: The Case of Cu- and Ag-Based Kesterite Compounds. *Advanced Functional Materials*, 2015, vol. 25, pp. 6733–6743, ISSN 1616-301X, 1616-3028.
138. CHEN, S., GONG, XG., WALSH, A., WEI, S-H. Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, p. 041903, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
139. PERSSON, C. Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, p. 053710, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
140. LIU, H-R., CHEN, S., ZHAI, Y-T., XIANG, HJ., GONG, XG., WEI, S-H. First-principles study on the effective masses of zinc-blend-derived Cu₂Zn-IV–VI₄ (IV = Sn, Ge, Si and VI = S, Se). *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, p. 093717, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
141. АГЕКЯН, ВФ., СЕРОВ, АЮ. *Спектр экситона в полупроводниковом кристалле*. Санкт-Петербург: Физический факультет Санкт-Петербургского Государственного Университета, 2018. 12 p.
142. SINGH, N., UBAID, M., NAYAK, PK., HE, J., GHOSH, D., WOLVERTON, C. et al. Data-driven discovery of high-performance quaternary chalcogenide photovoltaics. *Physical Review Applied*, 2026, vol. 25, p. 034073, ISSN 2331-7019.
143. LISUNOV, KG., GUC, M., LEVCENKO, S., DUMCENCO, D., HUANG, YS., GURIEVA, G. et al. Energy spectrum of near-edge holes and conduction mechanisms in Cu₂ZnSiSe₄ single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 580, pp. 481–486, ISSN 09258388.
144. LÄHDERANTA, E., GUC, M., SHAKHOV, MA., ARUSHANOV, E., LISUNOV, KG. Influence of scattering and interference effects on the low-temperature magnetotransport of Cu₂ZnSnS₄ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 120, p. 035704, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
145. LÄHDERANTA, E., HAJDEU-CHICAROSH, E., SHAKHOV, MA., GUC, M., BODNAR, IV., ARUSHANOV, E. et al. Hopping magnetotransport of the band-gap tuning Cu₂Zn(Sn_xGe_{1-x})Se₄ crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, p. 455801, ISSN 0953-8984, 1361-648X.
146. LÄHDERANTA, E., LISUNOV, K., SHAKHOV, MA., GUC, M., HAJDEU-CHICAROSH, E., LEVCENKO, S. et al. High-field hopping magnetotransport in kesterites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, vol. 459, pp. 246–251, ISSN 03048853.
147. ZUBAIR ANSARI, M., KHARE, N. Thermally activated band conduction and variable range hopping conduction in Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 117, p. 025706, ISSN 0021-8979, 1089-7550.
148. LÄHDERANTA, E., HAJDEU-CHICAROSH, E., KRAVTSOV, V., SHAKHOV, MA., STAMOV, VN., BODNAR, IV. et al. Electronic properties of Cu₂(Zn, Cd)SnS₄ determined by

- the high-field magnetotransport. In: *New Journal of Physics*, 2022, vol. 24, p. 093008, ISSN 1367-2630.
149. GUC, M., LISUNOV, KG., HAJDEU, E., LEVCENKO, S., URSAKI, V., ARUSHANOV, E. Variable-range hopping conductivity in $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ single crystals. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, vol. 127, pp. 87–91, ISSN 09270248.
150. MOTT, NF., DAVIS, EA. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon press, 2012. 590 p. ISBN 978-0-19-964533-6.
151. MOTT, NF. *Metal-insulator transitions*. London New York Philadelphia: Taylor & Francis, 1990. 286 p. ISBN 978-0-85066-783-7.
152. LÄHDERANTA, E., HAJDEU-CHICAROSH, E., GUC, M., SHAKHOV, MA., ZAKHARCHUK, I., BODNAR, IV. et al. Magnetotransport and conductivity mechanisms in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ single crystals. In: *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, p. 17507, ISSN 2045-2322.
153. GUC, M., GURIEVA, G., HAJDEU-CHICAROSH, E., SCHORR, S., LISUNOV, KG., ARUSHANOV, E. Conductivity mechanisms and influence of the Cu/Zn disorder on electronic properties of the powder $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ solid solutions. In: *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, vol. 13, pp. 2251–2259, ISSN 22387854.
154. CASTNER, TG. Hopping Conduction in the Critical Regime Approaching the Metal-Insulator Transition. In: eds. *Hopping Transport in Solids*. Amsterdam: North-Holland, 1991, pp.1–47. ISBN 978-0-444-88037-6.
155. HEPPKE, EM., KÜLLMEY, T., EFTHIMIOPOULOS, I., AVCI, FD., APPELT, O., PAULUS, B. et al. Experimental and theoretical investigations on the composition-dependent structural phase transition in $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$. In: *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, p. 125525, ISSN 2053-1591.
156. SCRAGG, JJS., CHOUBRAC, L., LAFOND, A., ERICSON, T., PLATZER-BJÖRKMAN, C. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. In: *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, p. 041911, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
157. CARDONA, M., GÜNTHERODT, G. *Light scattering in solids. 2: Basic concepts and instrumentation*. Berlin Heidelberg: Springer, 1982. 251 p. ISBN 9783540113805 9780387113807.
158. DZHAGAN, V., SELYSHCHEV, O., HAVRYLIUK, Y., MAZUR, N., RAIEVSKA, O., STROYUK, O. et al. Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Aqueous Thiol-Capped Ag-Zn-Sn-S Nanocrystals. In: *Materials*, 2021, vol. 14, p. 3593, ISSN 1996-1944.
159. BHATTACHARYA, A., TKACHUK, DG., MAR, A., MICHAELIS, VK. Mere Anarchy is Loosed: Structural Disorder in $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$. In: *Chemistry of Materials*, 2021, vol. 33, pp. 4709–4722, ISSN 0897-4756, 1520-5002.
160. BONAZZI, P., BINDI, L., BERNARDINI, GP., MENCHETTI, S. A MODEL FOR THE MECHANISM OF INCORPORATION OF Cu, Fe AND Zn IN THE STANNITE - KESTERITE SERIES, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. In: *The Canadian Mineralogist*, 2003, vol. 41, pp. 639–647, ISSN 0008-4476, 1499-1261.
161. DERMENJI, L., CURMEI, N., GUC, M., GURIEVA, G., RUSU, M., FEDOROV, V. et al. Effects of annealing on elemental composition and quality of CZTSSe thin films obtained by spray pyrolysis. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, vol. 52, pp. 509–514, ISSN 1068-3755, 1934-8002.

162. BRAGG, WH., BRAGG, WL. The reflection of X-rays by crystals. *În: Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1913, vol. 88, pp. 428–438, ISSN 0950-1207, 2053-9150.
163. PARASYUK, OV., ROMANYUK, YE., OLEKSEYUK, ID. Single-crystal growth of $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$. *În: Journal of Crystal Growth*, 2005, vol. 275, pp. e159–e162, ISSN 00220248.
164. VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *În: Z. Physik*, 1921, vol. 5, pp. 17–26,
165. SHANNON, RD. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *În: Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, pp. 751–767,
166. JUST, J., SUTTER-FELLA, CM., LÜTZENKIRCHEN-HECHT, D., FRAHM, R., SCHORR, S., UNOLD, T. Secondary phases and their influence on the composition of the kesterite phase in CZTS and CZTSe thin films. *În: Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, pp. 15988–15994, ISSN 1463-9076, 1463-9084.
167. PARASYUK, OV., PISKACH, LV., ROMANYUK, YE., OLEKSEYUK, ID., ZAREMBA, VI., PEKHNYO, VI. Phase relations in the quasi-binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{–ZnS}$ and quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{S–Zn(Cd)S–GeS}_2$ systems and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$. *În: Journal of Alloys and Compounds*, 2005, vol. 397, pp. 85–94, ISSN 09258388.
168. EL HAMDAOUI, J., EL-YADRI, M., FARKOUS, M., KRIA, M., COUREL, M., OJEDA, M. et al. Strain Effects on the Electronic and Optical Properties of Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnGeX}_4$ (X = S, Se): First-Principles Study. *În: Nanomaterials*, 2021, vol. 11, p. 2692, ISSN 2079-4991.
169. GUC, M., IZQUIERDO-ROCA, V., PÉREZ RODRÍGUEZ, A., GURIEVA, G., LEVCENKO, S., SCHORR, S. et al. Raman spectra of wurtzstannite quaternary compounds. *În: physica status solidi c*, 2013, vol. 10, pp. 1075–1078, ISSN 1862-6351, 1610-1642.
170. TSEBERLIDIS, G., TRIFILETTI, V., VITIELLO, E., HUSIEN, AH., FRIONI, L., DA LISCA, M. et al. Band-Gap Tuning Induced by Germanium Introduction in Solution-Processed Kesterite Thin Films. *În: ACS Omega*, 2022, vol. 7, pp. 23445–23456, ISSN 2470-1343, 2470-1343.
171. LITVINCHUK, AP., DZHAGAN, VM., YUKHYMCHUK, VO., VALAKH, MYa., BABICHUK, IS., PARASYUK, OV. et al. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ semiconductors. *În: Physical Review B*, 2014, vol. 90, p. 165201, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
172. HADKE, S., CHEN, W., TAN, JMR., GUC, M., IZQUIERDO-ROCA, V., RIGNANESE, G-M. et al. Effect of Cd on cation redistribution and order-disorder transition in $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$. *În: Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, pp. 26927–26933, ISSN 2050-7488, 2050-7496.
173. GUC, M., NEUSCHITZER, M., HARISKOS, D., BAUER, A., WITTE, W., HEMPEL, W. et al. Raman scattering quantitative assessment of the anion composition ratio in Zn(O,S) layers for Cd-free chalcogenide-based solar cells. *În: RSC Advances*, 2016, vol. 6, pp. 24536–24542, ISSN 2046-2069.
174. INSIGNARES-CUELLO, C., IZQUIERDO-ROCA, V., LÓPEZ-GARCÍA, J., CALVO-BARRIO, L., SAUCEDO, E., KRETZSCHMAR, S. et al. Combined Raman scattering/photoluminescence analysis of Cu(In,Ga)Se_2 electrodeposited layers. *În: Solar Energy*, 2014, vol. 103, pp. 89–95, ISSN 0038092X.
175. INSIGNARES-CUELLO, C., OLIVA, F., NEUSCHITZER, M., X. FONTANÉ, BROUSSILLOU, C., GOISLARD DE MONSABERT, T. et al. Advanced characterization of electrodeposition-based high efficiency solar cells: Non-destructive Raman scattering

- quantitative assessment of the anion chemical composition in Cu(In,Ga)(S,Se)_2 absorbers. *În: Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, vol. 143, pp. 212–217, ISSN 09270248.
176. ANDRADE-ARVIZU, J., RUBIO, RF., IZQUIERDO-ROCA, V., BECERRIL-ROMERO, I., SYLLA, D., VIDAL-FUENTES, P. et al. Controlling the Anionic Ratio and Gradient in Kesterite Technology. *În: ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, vol. 14, pp. 1177–1186, ISSN 1944-8244, 1944-8252.
177. DIMITRIEVSKA, M., GURIEVA, G., XIE, H., CARRETE, A., CABOT, A., SAUCEDO, E. et al. Raman scattering quantitative analysis of the anion chemical composition in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn(SxSe1-x)}_4$ solid solutions. *În: Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 628, pp. 464–470, ISSN 09258388.
178. LEVCENKO, S., HAJDEU-CHICAROSH, E., GARCIA-LLAMAS, E., CABALLERO, R., SERNA, R., BODNAR, IV. et al. Spectroscopic ellipsometry study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk polycrystals. *În: Applied Physics Letters*, 2018, vol. 112, p. 161901, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
179. LI, S-Y., HÄGGLUND, C., REN, Y., SCRAGG, JJS., LARSEN, JK., FRISK, C. et al. Optical properties of reactively sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar absorbers determined by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry. *În: Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, vol. 149, pp. 170–178, ISSN 09270248.
180. TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *În: Materials Research Bulletin*, 1968, vol. 3, pp. 37–46, ISSN 00255408.
181. BODNAR, IV. Temperature dependence of the band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals. *În: Semiconductors*, 2015, vol. 49, pp. 582–585, ISSN 1063-7826, 1090-6479.
182. SARSWAT, PK., FREE, ML. A study of energy band gap versus temperature for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *În: Physica B: Condensed Matter*, 2012, vol. 407, pp. 108–111, ISSN 09214526.
183. SCRAGG, JJS., LARSEN, JK., KUMAR, M., PERSSON, C., SENDLER, J., SIEBENTRITT, S. et al. Cu–Zn disorder and band gap fluctuations in $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$: Theoretical and experimental investigations. *În: physica status solidi (b)*, 2016, vol. 253, pp. 247–254, ISSN 0370-1972, 1521-3951.
184. YIN, L., CHENG, G., FENG, Y., LI, Z., YANG, C., XIAO, X. Limitation factors for the performance of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells studied by defect characterization. *În: RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 40369–40374, ISSN 2046-2069.
185. SARMADIAN, N., SANIZ, R., PARTOENS, B., LAMOEN, D. First-principles study of the optoelectronic properties and photovoltaic absorber layer efficiency of Cu-based chalcogenides. *În: Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 120, p. 085707, ISSN 0021-8979, 1089-7550.

Lista lucrărilor științifice publicate la tema tezei

ale dlui Batîr Valentin,

1. Articole în reviste științifice

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

1. NWAMBAEKWE, Kelechi Chiemezie, **BATIR, Valentin**, DERMENJI, Lazari, CURMEI, Nicolai, ARUSHANOV, Ernest, EMMANUEL, Iwuoha. Spray-pyrolyzed Cd-substituted kesterite thin-films for photovoltaic applications: Post annealing conditions and property studies. În: Materials Chemistry and Physics, 2023, vol. 301, pp. 1-15. ISSN 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127594>
2. **BATIR, Valentin**, ZALAMAI, Victor. Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary compounds. În: Romanian Reports in Physics, 2024, vol. 76, pp. 1-13. ISSN 1221-1451. DOI: <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2024.76.506>
3. **BATIR, Valentin**, LISUNOV, Konstantin, ARUSHANOV, Ernest. Variable-range hopping conduction in the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ single crystals. În: Romanian Reports in Physics, 2026, vol. 78, pp. 1-12. DOI: <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2026.78.502>
4. **BATIR, Valentin**, AAZOU, Safae, DERMENJI, Lazari, CURMEI, Nicolai, SEKKAT, Zouheir, ARUSHANOV, Ernest, GUC, Maxim. Vibrational properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeS}_4$ solid solutions: Raman analysis and effect of thermal annealing. În: Applied Physics Letters, 2026, vol. 128, pp. 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0325060>
5. **BATIR, Valentin**, ARUSHANOV, Ernest. Effect of cadmium substitution on the structural phase transition and Raman vibrational modes of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ solid solutions. În: Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2026. ISSN 1068-3755. (in press).

2. Teze în culegeri științifice

a. În lucrările conferințelor științifice internaționale

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

b. În lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

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

c. În lucrările conferințelor științifice naționale

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

3. Participarea în cadrul târgurilor de invenție

1. **BATÎR Valentin**, NWAMBAEKWE Kelechi, DERMENJI Lazari, CURMEI Nicolai, ARUȘANOV Ernest and IWUOHA Emmanuel. Spray-pyrolyzed Cd-substituted kesterite thin-films for photovoltaic applications. Târgul Internațional de Inovare și Educație Creativă pentru Tineret (ICE-USV) – Ediția a VII-a, Suceava, România, 07.07.2023 - 09.07.2023. Diplomă și medalie de bronz.
2. **BATÎR Valentin**, ZALAMAI Victor, ARUSHANOV Ernest. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary materials for photovoltaic applications. Târgul Internațional de Inovare și Educație Creativă pentru Tineret (ICE-USV) – Ediția a VIII-a, Suceava, România, 31.05.2024 - 2.06.2024. Diplomă și medalie de argint.

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, Batîr Valentin, 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.

6.08.2026

Batîr

Curriculum Vitae

INFORMAȚII PERSONALE

Batîr Valentin



📍 str. Belgrad 19/4, ap. 23, MD-2000 Chișinău, Republica Moldova

☎ +373 69644685

✉ batir.valentin@usm.md

Genul: masculin | Data nașterii: 17/09/1995 | Naționalitatea: moldovean

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

2019 până în prezent

Cercetător științific în Laboratorul Materiale pentru Fotovoltaică și Fotonică
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova.

2016 - 2019

Inginer în Laboratorul Materiale pentru Fotovoltaică și Fotonică
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

2020 - prezent

Studii de doctorat, Universitatea de Stat din Moldova, specialitatea – Fizica și
tehnologia materialelor.

2018 – 2020

Studii masterat, Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie,
Master în Științe Exacte; specialitatea – Fizica Teoretică.

2015 - 2018

Studii licență, Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie,
Licențiat în Științe Exacte; specialitatea – Fizica Teoretică.

2011 - 2015

Studii medii de specialitate, Colegiul de Construcții din Chișinău, specialitatea -
Design Interior.

2005 - 2011

Școala medie № 59, Chișinău.

2002 - 2005

Școala medie generală, satul Delacău.

DOMENII DE INTERES ȘTIINȚIFIC

Sinteza și studiul proprietăților structurale, electrice și optice ale compușilor semiconductori de perspectivă pentru
utilizarea în fotovoltaică și optoelectronică.

CUNOAȘTEREA LIMBILOR STRĂINE

Româna

maternă

Rusa

foarte bine

Engleza

bine

CUNOAȘTEREA SOFTURILOR

Word, Excel, PowerPoint	foarte bine
Origin Pro, Wolfram Mathematica, AutoCAD, LabVIEW	bine

PUBLICAȚII

8.03.2023	K. Nwambaekwe, V. Batir, N. Curmei, L. Dermenji, E. Arushanov and E. Iwuoha. Spray-pyrolyzed Cd-substituted kesterite thin-films for photovoltaic applications: Post annealing conditions and property studies. Materials Chemistry and Physics (2023).
16.04.2024	V. Batir, V. Zalamai. Optical properties of Cu ₂ ZnSnS ₄ and Cu ₂ CdSnS ₄ quaternary compounds. Romanian Reports in Physics (2024).

PARTICIPAREA ÎN PROIECTE DE CERCETARE

2024 - present	Sub-program de cercetare 011201, "Materiale funcționale 2D și 3D oxicalcogenice, metale și polimeri cu proprietăți avansate magnetice, fotoelectrice, optice și bioactive pentru aplicații în spintronică, optoelectronică și biomedicină", executor
2024 - 2025	Proiect 23.70105.5007.14T, "Celule solare pe bază de kesterite ca alternativă pentru sisteme agrovoltaiice", executor
2022 - 2023	Proiect ANCD 22.80013.5007.5BL, "Compuși Cu ₂ ZnGeS ₄ , Cu ₂ CdGeS ₄ și soluțiile solide de Cu ₂ Zn _x Cd _{1-x} GeS ₄ : sinteza, creșterea și proprietăți fizico-chimice", executor
2017 - 2023	Proiect internațional H2020-MSCA-RISE-2017-777968, "Cooperarea internațională pentru dezvoltarea celulelor solare rentabile de nouă generație tandem kesterit/c-Si pe bază de straturi subțiri", executor

PARTICIPAREA ÎN CADRUL CONFERINȚELOR

1.10.2024	10th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2024), Chișinău, Republica Moldova
12.09.2024	Conferința națională cu participare internațională, ediția a VII-a, "Dialogul generațiilor în Științele Naturii -2024", Chișinău, Republica Moldova
20.07.2022	Conferința științifică a doctoranzilor „PhD days 2022”, Rabat, Morocco
23.04.2021	Conferința științifică națională a doctoranzilor „Metodologii contemporane de cercetare și evaluare”, Chișinău, Republica Moldova

STAGII DE PRACTICĂ

20.08.2023 - 26.08.2023	Summer Academy "Clean energy advocacy network towards climate - Neutral Europe - Clean energy roadmap", Vitez, Bosnia și Herțegovina
8.07.2019 – 30.08.2019	Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Germania.

Mulțumiri

- Aș vrea să aduc sincere mulțumiri dlui academician Ernest ARUȘANOV pentru organizarea posibilităților de măsurare a probelor și pentru suportul oferit în procesul de redactare a tezei. De asemenea, doresc să mulțumesc dlui prof. univ. Zouheir SEKKAT pentru oferirea oportunității de a realiza măsurarea probelor utilizând posibilitățile înalte ale Facultății de Științe a Universității Mohammed V din Rabat și Centrului științific *Green Energy Park* din cadrul Universității Politehnice Mohammed VI, Ben Guerir, Maroc;
- Sunt extrem de recunoscător dr. conf. cerc. Maxim GUC și colegiei Victoria ROTARU pentru suportul oferit la realizarea măsurărilor vibraționale folosind posibilitățile avansate ale centrului științific *Catalonia Institute for Energy Research* (IREC) și dnei Safae AAZOU pentru contribuția enormă oferită la realizarea măsurărilor experimentale ale probelor compușilor cuaternari;
- Aduc sincere mulțumiri dr. conf. Vatavu Sergiu din cadrul Centrului Regional Interdisciplinar științifico-educational pentru Studiul Materialelor Avansate (CaRISMA), pentru măsurarea proprietăților structurale ale probelor și oferirea accesului la baza cristalografică de date ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).
- Doresc să mulțumesc dr. conf. Constantin LISUNOV pentru recomandările utile oferite în procesul de analiză și interpretare a datelor experimentale referitoare la proprietățile de transport ale compușilor cuaternari și dr. Victor ZALAMAI pentru suportul acordat la măsurarea proprietăților optice ale acestor compuși, analiza și interpretarea datelor experimentale;
- Aduc mulțumiri colegilor Nicolaie CURMEI, Lazari DERMENJI și dlui I. A. VICTOROV pentru obținerea straturilor subțiri și probelor cristaline ale compușilor cuaternari investigați în cadrul acestei teze;