INFLUENȚA TRATĂRII TERMICE ASUPRA OMOGENITĂȚII DE FAZĂ ȘI PROPRIETĂȚILOR DE TRANSPORT ÎN COMPUȘII $Cu_2Zn(Sn_xSi_{1-x})Se_4$, $Cu_2ZnGeTe_4$ și $Cu_2ZnSiTe_4$

Valentin BATÎR

CZU: 537.3 + 621.365.05 ***valentinbatir@yahoo.com***

In the frame of this study the main attention was put on investigation of phase homogeneity and electrical properties of different quaternary compounds, which are considered perspective for photovoltaics, before and after thermal annealing. As the result, it was found that the number of kesterite phases is much smaller in the annealed samples compared to the non-annealed ones, while no significant influence was found to the electrical conductivity.

Actualmente, producția energiei necesare la nivel mondial este asigurată, în mare parte, prin arderea combustibililor fosili (petrol, gaze naturale, cărbune), care conduce la poluarea mediului ambiant. Totuși din multitudinea surselor de energie renovabilă cunoscute în prezent, energia solară este una dintre cele mai abundente și ecologice, de aceea cercetările recente în domeniu, au fost axate pe studiul compușilor de tip $Cu_2B^{II}C^{IV}X_4$, în care B = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg; C = Si, Ge, Sn și X = S, Se, Te. Prin urmare, scopul principal al acestei lucrări constă în studiul influenței tratării termice asupra omogenității de fază și proprietăților de transport în compușii calcogenizi $Cu_2Zn(Sn_xSi_{1-x})Se_4$, $Cu_2ZnGeTe_4$ și $Cu_2ZnSiTe_4$, care pot fi utilizați cu succes la fabricarea celulelor solare [1].

Obținerea și omogenizarea probelor. Lingourile compușilor $Cu_2ZnSn_{0.5}Si_{0.5}Se_4$, $Cu_2ZnSn_{0.7}Si_{0.3}Se_4$, $Cu_2ZnSn_{0.9}Si_{0.1}Se_4$, $Cu_2ZnSiTe_4$ și $Cu_2ZnGeTe_4$ au fost obținute prin sinteza preventivă, a cantităților stoichiometrice de Cu, Zn, Sn, Si, Ge, Se și Te, utilizând metoda Bridgman modificată. Omogenizarea probelor a început prin mărunțirea separată, cu pistilul, a lingourilor compușilor cuaternari întrun mojar din agat. Apoi a avut loc presarea pulberilor obținute sub forma unor pastile cu greutatea cuprinsă între 3-5 g. După aceasta probele au fost introduse în fiole din cuarț, fiind vidate la o presiune a aerului din interior $\sim 5\times10^{-3}$ Pa, pentru ca ulterior să fie supuse tratării

termice. Inițial, probele au fost încălzite, în incinta unui cuptor electric, de la temperatura camerei până la 650°C cu o viteza de 50°C/h. Apoi a avut loc tratarea probelor la această temperatură în decursul unei perioade de 387 ore pentru a asigura omogenizarea compușilor calcogenizi. În final, probele au fost răcite, în mod natural, până la temperatura camerei.

Determinarea compoziției chimice a probelor. Stabilirea compoziției chimice a probelor a fost realizată prin dispersia razelor X după lungimea de undă sau metoda WDX (*Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Respectiv, rezultatele măsurărilor în ansamblu sunt indicate în Tabelul 1, de unde putem observa că tratarea termică a avut un impact pozitiv asupra omogenității de fază a probelor, întrucât aceasta a contribuit la suprimarea fazelor secundare. Totuși, în majoritatea probelor, este prezentă o deviere nesemnificativă de la compoziția stoichiometrică – surplus de Cu, surplus de Zn, deficit de IV (unde IV poate fi Si, Sn sau Ge).

Tabelul 1

Conținutul fazelor primare și secundare în probele studiate

Denumirea probei	**Tratarea termică**	**Faze secundare**	**Faza primară (kesterit)**	**Faze multiple (kesterit)**
CZGeTe	×	$ZnTe+Cu_2GeTe_3$	-	-
	✓	$ZnTe+Cu_2GeTe_3$	-	-
CZSiTe	×	$ZnTe+Cu_2SiTe_3$	$Cu_{2.14}Zn_{1.0}Si_{0.96}Te_4$	prezente
	✓	-	$\mathbf{Cu_{2.13}Zn_{1.04}Si_{0.09}Te_4}$	prezente
CZ($Sn_{0.9}Si_{0.1}$)Se	×	ZnSe	$Cu_{2.08}Zn_{1.04}Si_{0.09}Sn_{0.87}Se_4$	prezente
	✓	ZnSe	$\mathbf{Cu_{2.07}Zn_{1.04}Si_{0.07}Sn_{0.89}Se_4}$	-
CZ($Sn_{0.7}Si_{0.3}$)Se	×	ZnSe	$Cu_{2.48}Zn_{0.53}Si_{0.22}Sn_{0.90}Se_4$	prezente
	✓	ZnSe	$\mathbf{Cu_{2.08}Zn_{1.04}Si_{0.23}Sn_{0.73}Se_4}$	-
CZ($Sn_{0.5}Si_{0.5}$)Se	×	ZnSe	$Cu_{2.11}Zn_{1.0}Si_{0.53}Sn_{0.44}Se_4$	prezente
	✓	CuSe+ZnSe	$\mathbf{Cu_{2.08}Zn_{1.03}Si_{0.37}Sn_{0.59}Se_4}$	prezente

Cercetarea mecanismelor de conducție electrică. Măsurarea dependențelor de temperatură a rezistivității probelor a fost efectuată utilizând instalația formată dintr-un criostat cu ciclu închis cu He, un termoregulator de marcă Leybold și un multimetru GWInstek. Contactele au fost aplicate cu utilizarea pastei de argint, după curățarea minuțioasă a suprafeței probelor cu soluție de alcool etilic, pentru minimizarea acțiunii fenomenelor de contact.

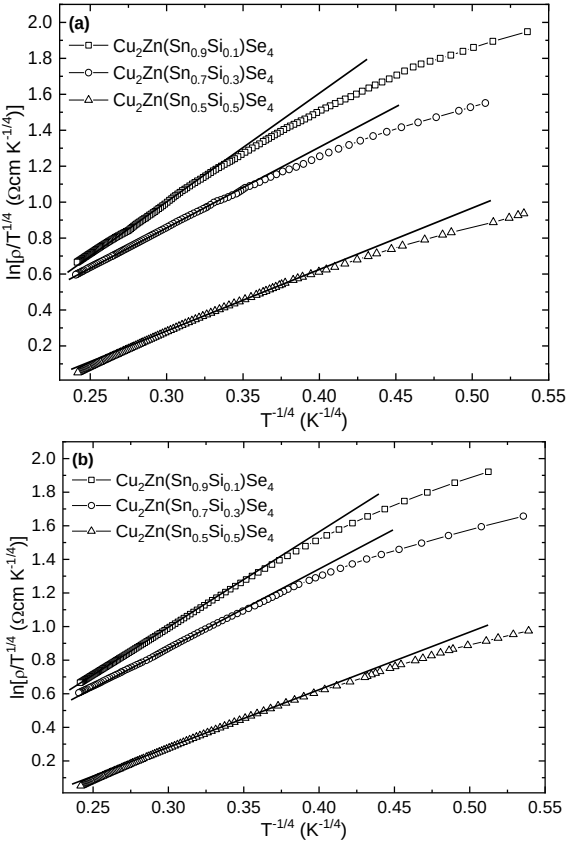


Fig. Dependența rezistivității de temperatură construită în forma $\ln(\rho/T^{1/4}) = f(1/T^{1/4})$ în soluțiile solide cercetate (a) până la și (b) după tratarea termică. Liniile drepte indică regiunile lineare

Pornind de la analiza mecanismelor de conducție NNH, Shklovski-Efros și Mott, s-a constatat că cel mai mare aport în procesele de conducție, în domeniul temperaturilor 10-300 K, îl aduce conductivitatea prin salturi cu lungimea variabilă de tip Mott [2]. Din Figură observăm că regiunea termică, în care dependența rezistivității de temperatură se supune legității Mott, este cuprinsă între ~78-226 K. În particular, pentru fiecare compus studiat, datele sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2

Parametrii specifici mecanismului Mott în probele studiate până la și după tratarea termică

Proba	**CZGeTe**	**CZSiTe**	**CZ($Sn_{0.5}Si_{0.5}$)Se**	**CZ($Sn_{0.7}Si_{0.3}$)Se**	**CZ($Sn_{0.5}Si_{0.5}$)Se**
Până la tratare termică					
ΔT (K)	138-226	78-222	86-154	122-206	47-89
W (meV)	142	17	14	21	12
T_{04} (K)	650253	141	188	398	627
După tratare termică					
ΔT (K)	172-222	98-278	103-143	81-117	85-141
W (meV)	166	21	13	14	20
T_{04} (K)	1268565	175	174	451	1012

Drept rezultat al efectuării acestei lucrări, scopul propus inițial a fost atins. Prin urmare, s-a constatat că tratarea termică a avut un impact pozitiv asupra omogenității de fază a probelor (analiza WDX), contribuind la suprimarea fazelor secundare prezente în acestea. Din analiza mecanismelor de conducție, a fost stabilit că în regiunea temperaturilor ~78-226 K, prevalează conductibilitatea prin salturi de tip Mott, care nu a fost influențată semnificativ de procedeul tratării termice. Respectiv, putem conclude că fazele secundare prezente în probele analizate, până la tratarea termică, nu au participat în procesele de conducție electrică.

Referințe:

1. LI, J., WANG, D., LI, X., ZENG, Y., ZHANG, Y. Cation Substitution in Earth Abundant Kesterite Photovoltaic Materials. In: *Advanced Science*. 2018, vol. 5, no. 4, p. 1700744-21. ISSN 2198-3844
2. MOTT N.F., DAVIES E.A. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford: Oxford University Press, 1979. ISBN 978-0-19-964533-6

Recomandat
Valentina NICORICI, dr., conf. univ.
Maxim GUC, dr., conf. cercet.