INFLUENȚA ABATERII DE LA STOICHIOMETRIE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ȘI VIBRAȚIONALE ÎN COMPUȘII $Cu_2ZnSnSe_4$

Victoria ROTARU

CZU: 537.311.322 ***vicarotaru1998@gmail.com***

This article's principle aim is to observe the effect of deviations from the stoichiometry in $Cu_2ZnSnSe_4$ compounds on their electrical and vibrational properties. Temperature dependences of resistivity and Raman spectra of a set of $Cu_2ZnSnSe_4$ samples with different elemental compositions were examined. Obtained results not only enrich the fundamental knowledge about complex quaternary compounds, but are also useful for further efficient implementation of these compounds in different optoelectronic devices.

$Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) este un semiconductor cu structura cristalină de tip kesterit care face parte din clasa de compuși cuaternari calcogenizi cu formula chimică generală $Cu_2A^{II}B^{IV}X_4$ (unde A^{II} = Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba, sau Hg, B^{IV} = Si, Ge, sau Sn, X = S, Se, sau Te) [1]. Unii din compușii dați, datorită faptului că conțin doar elemente cu grad scăzut de toxicitate, abundente în scoarța terestră și au o bandă interzisă directă între 1 și 2,3 eV ușor ajustabilă cu un coeficient de absorbție înalt (~ 10^4 cm^{-1}) [2], sunt promițători pentru utilizare în tehnologiile fotovoltaice, în calitate de straturi absorbante. Însă, la moment, există relativ puține date despre proprietățile de transport și vibraționale ale semiconductorilor cuaternari calcogenizi, ceea ce limitează eficiența celulelor solare pe baza lor. Mai mult ca atât, cele mai eficiente celule solare bazate pe materialele respective au fost construite în baza probelor care prezentau abatere de la stoichiometrie [3], ceea ce a determinat creșterea interesului pentru studierea proprietăților compușilor cuaternari cu compoziție chimică diferită. În acest context, lucrarea de față prezintă rezultatele cercetării modului în care devierea de la compoziția stoichiometrică influențează proprietățile electrice și vibraționale ale probelor-pulbere de CZTSe.

Eșantioanele au fost obținute prin metoda reacției chimice din stare solidă, iar compoziția lor, conform analizei dispersiei razelor X, s-a

dovedit a fi stoichiometrică pentru proba P3 și să prezinte abatere de la stoichiometrie de până la 11% în cazul celorlalte probe.

Pentru cercetarea proprietăților electrice ale probelor date, au fost măsurate dependențele rezistivității de temperatură, $\rho(T)$, într-un interval de 10-300 K pentru 7 probe-pulbere de CZTSe (Fig.1(a)). Pe fiecare probă au fost depuse câte patru contacte cu pastă de argint.

Ținând cont că în semiconductorii de tip kesterit, la temperaturi joase, a fost observat cu preponderență mecanismul de conductibilitate prin salturi cu lungimea variabilă de tip Mott (VRH-Mott), dependențele $\rho(T)$ au fost trasate în coordonatele specifice acestui mecanism de conductibilitate în conformitate cu [4].

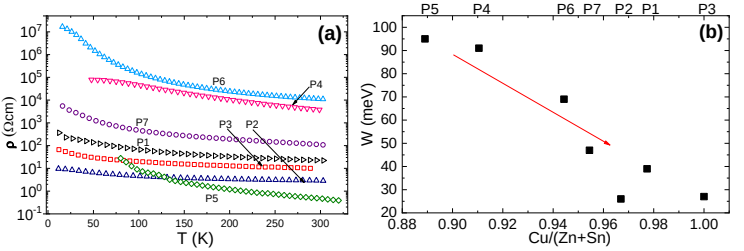


Fig. 1. (a) Dependențele rezistivității de temperatură ale probelor-pulbere de $Cu_2ZnSnSe_4$; (b) Dependența semilățimii benzii acceptoare, W, de compoziția probelor-pulbere de $Cu_2ZnSnSe_4$

Utilizând dependențele respective, a fost stabilit că în eșantioanele cercetate se realizează mecanismul de conductibilitate VRH-Mott întrun interval de temperatură ~ 55-300 K. La fel, au fost determinați parametrii microscopici legați cu conductibilitatea de tip Mott, concentrația relativă a acceptorilor N_A/N_C ~ 0,25-0,80, raza de localizare relativă a acceptorilor a/a_0 ~ 1,38-4,91, și a fost calculată semilățimea benzii acceptoare W ~ 26-95 eV, valorile căreia determină prezența unei benzi acceptoare înguste în banda interzisă a compusului CZTSe. Din analiza dependențelor parametrului W de gradul de stoichiometrie al probelor-pulbere de CZTSe, a fost obținută o descreștere a acestuia odată cu aproprierea raportului Cu/(Zn+Sn) de stoichiometrie (Fig. 1(b)). Valoarea semilățimii benzii acceptoare este strict legată cu dezordinea structurală a compușilor cuaternari, de unde rezultă că această dezordine tinde să crească cu creșterea abaterii de la stoichiometrie.

Proprietățile vibraționale ale compusului CZTSe au fost cercetate în cadrul spectroscopiei Raman, care a arătat un potențial mare în cercetarea compușilor de tip kesterit, atât pentru o analiză superficială, cât și pentru una mai profundă [5]. În lucrarea dată, au fost măsurate spectrele Raman pentru 12 probe-pulbere de CZTSe (Fig. 2(a)) în condițiile unei lungimi de undă de excitare 532 nm. Spectrele Raman obținute au fost ulterior descompuse în maximuri individuale cu forma de tip Lorentz (Fig. 2b) pentru o analiză mai detaliată a variațiilor parametrilor maximurilor Raman care au loc odată cu modificarea compoziției eșantioanelor.

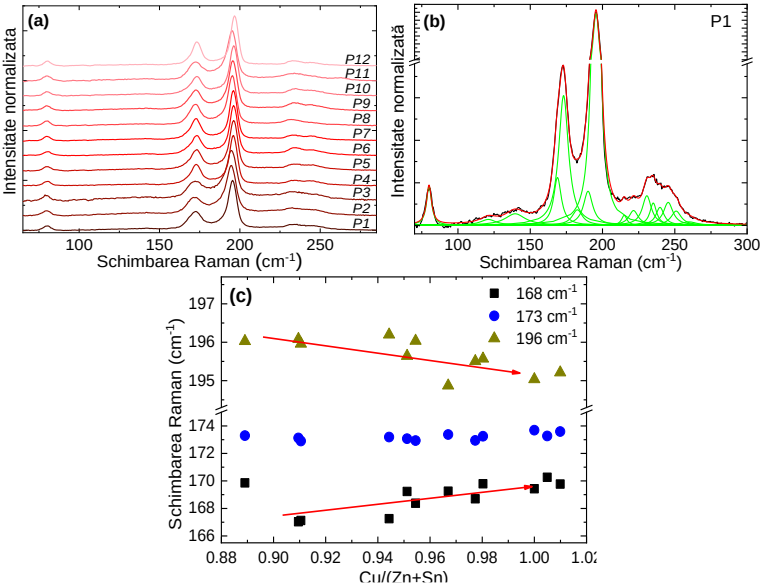


Fig. 2. (a) Spectrele Raman ale probelor-pulbere $Cu_2ZnSnSe_4$ cu devieri de la stoichiometrie; (b) Descompunerea spectrului Raman al probei P1 de $Cu_2ZnSnSe_4$ pe maximuri individuale cu forma de tip Lorentz; (c) Poziția maximurilor Raman în funcție de raportul Cu/(Zn + Sn) în $Cu_2ZnSnSe_4$

Astfel, a fost stabilit că pentru toate probele spectrele Raman păstrează forma întreagă, dar prezintă modificări de la o probă la alta în ceea ce ține de intensitatea relativă a maximurilor Raman, lățimea

completă la jumătate de maxim și pozițiile lor. În special, au fost analizate dependențele parametrilor menționați de devierile de la stoichiometrie a compoziției probelor pentru maximurile în apropiere de 168, 173 și 196 cm^{-1}, fiind observată o dependență destulă pentru a influența spectrele Raman (Fig. 2(c)), și deci proprietățile vibraționale ale compusului. Această deviere arată sensibilitatea spectrelor Raman la variația compoziției compusului CZTSe și poate fi folosită ulterior ca metodă rapidă și nedestructivă de control al calității dispozitivelor pe baza materialelor cuaternare.

În concluzie, modificarea atât a proprietăților de transport, cât și a celor vibraționale odată cu variația compoziției chimice a probelor de CZTSe, observată în lucrarea de față, poate fi informativă pentru alegerea unei compoziții chimice optime pentru utilizarea acestui material în aplicațiile practice.

Referințe:

1. SCHAFER, W., NITSCHE, R. Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type Cu_2-II-IV-S_4(Se_4). In: *Materials Research Bulletin,* 1974, vol. 9, pp.645-654. ISSN 0025-5408
2. 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, pp. 1700744-21. ISSN 2198-3844
3. LI, X., ZHUANG, D., ZHANG, N., ZHAO, M., YU, X., LIU, P., WEI, Y., REN, G. Achieving 11.95% efficient $Cu_2ZnSnSe_4$ solar cells fabricated by sputtering a Cu–Zn–Sn–Se quaternary compound target with a selenization process. In: *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, pp. 9948-9957. ISSN 2050-7496
4. MOTT, N. F., DAVIES, E.A. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford: Oxford University Press, 1979. ISBN 978-0-19-964533-6
5. ADACHI, S. *Earth-abundant materials for solar cells: Cu_2-II-IV-VI_4 semiconductors.* West Sussex: John Willey & Sons, Ltd., 2015. ISBN 978-1-11-905277-7

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