

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în anii 2022 – 2023 pentru proiectul
22.80013.5007.5BL
”Compuși Cu_2ZnGeS_4 , Cu_2CdGeS_4 și soluțiile solide de $Cu_2Zn_xCd_{1-x}GeS_4$: sinteză, creștere și
proprietăți fizico-chimice”
proiecte comune de cercetare Moldova-Belarus 2022-2023

RO

Pentru întreaga perioadă a proiectului, au fost realizate obiectivele legate de obținerea mai multor serii de probe sub formă de monocristale, policristale și straturi subțiri ale compușilor $Cu_2(Zn_xCd_{1-x})(Ge,Sn)S_4$ și studiul proprietăților compoziționale, structurale, vibraționale, de transport și optice ale acestora. Analiza Raman a compușilor $Cu_2(Zn_xCd_{1-x})GeS_4$ a arătat prezența în principal a fazelor secundare CdS și Cu_xS . Din studiul efectului tratării termice a probelor asupra caracteristicilor vibraționale și optice s-a determinat că tratarea termică duce în special la majorarea calității probelor prin reducerea semnificativă a fazelor secundare în acestea și, respectiv la îmbunătățirea notabilă a caracteristicilor optice. Din rezultatele studiului structural (XRD) s-a observat o tranziție de la structura tetragonală (kesterit sau stanit) la cea ortorombică, începând cu $Cd/(Cd+Zn) = 0,5$. S-a stabilit că tendințele de modificare ale parametrului efectiv al rețelei cristaline, la introducerea parțială a Cd-ului, confirmă ipoteza încorporării în mare parte a Zn/Cd în faza secundară, în timp ce modificările în faza cuaternară sunt mai slabe. Din analiza dependențelor de temperatură și câmp magnetic a rezistivității probelor de $Cu_2(Zn_xCd_{1-x})(Sn,Ge)S_4$ au fost determinate mecanismele de transport, au fost calculați un șir de parametri electronici caracteristici precum și a fost studiată dependența acestora de conținutul de Cd. Ideea încorporării Cd-ului în rețeaua compușilor din seria $Cu_2Zn(Sn,Ge)S_4$ constă în descreșterea concentrației defectelor dăunătoare de Cu_{Zn} , adică a concentrației acceptorilor N_A . Totuși, în urma investigațiilor s-a observat că valoarea N_A este comparabilă cu cea din alte kesterite care nu conțin Cd. Prin urmare, pentru descreșterea concentrației defectelor de delocațiune Cu_{Zn} , este probabil mai important de a minimiza deficitul de Zn. S-a determinat faptul că dezordinea structurală, cantitatea și tipul de defecte structurale, în special a defectelor de delocațiune Cu_{Zn} și a vacanțelor determină, la nivel microscopic, fluctuații consistente ale parametrilor electronici. Devierile datelor experimentale de la cele calculate în cadrul modelelor teoretice pentru studiul proprietăților optice și de transport sunt atribuite fluctuațiilor structurale și compoziționale care pot fi legate de variațiile necontrolate ale condițiilor de pregătire a probelor. La moment, aspectele date sunt dificil de controlat iar acesta este un motiv convingător pentru care studiul și optimizarea proceselor de obținere și control al compoziției și structurii materialului ar trebui continuat și intensificat. Rezultatele obținute în cadrul proiectului au fost publicate în 2 articole în jurnale cu $IF > 3$, un articol cu $IF > 4$, iar un alt articol este în proces de recenzare. Acestea vor contribui la înțelegerea compușilor de tip kesterit, a potențialului de utilizare a acestora în dispozitive noi și eficiente și la progresul științific în general.

EN

For the entire period of the project, the objectives related to the obtaining of several series of single crystalline, polycrystalline samples and thin films of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ compounds and those related to the complex study of their compositional, structural, vibrational, transport and optical properties were achieved. Raman analysis of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{GeS}_4$ compounds exposed the presence of mainly CdS and Cu_xS secondary phases. From the study of the effect of the sample annealing on the vibrational and optical characteristics, it was determined that the thermal treatment leads to the increase of the quality of the samples by significantly reducing the secondary phases and, respectively, to a notable improvement of the optical characteristics. From the results of the structural (XRD) study, a transition from the tetragonal structure (kesterite or stannite) to the orthorhombic one was observed starting with $\text{Cd}/(\text{Cd}+\text{Zn}) = 0.5$. It was established that the trends in effective lattice parameter confirm the hypothesis of most of the Zn/Cd incorporation in the secondary phase, while the changes in the quaternary phase are very subtle. From the analysis of the temperature and magnetic field dependences of the resistivity of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{SnS}_4$ single crystals, the transport mechanisms were determined, a series of characteristic electronic parameters were calculated, and their dependence on the Cd content was studied. The idea of Cd incorporation into the $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{S}_4$ lattice was to decrease the concentration of detrimental Cu_{Zn} defects, i.e., N_A . However, in our investigations we have obtained that N_A is quite comparable with that in other kesterite materials, not containing Cd. Therefore, to decrease the concentration of Cu_{Zn} antisites, it is probably more important to minimize the Zn deficit. Also, it was determined that the structural disorder, the amount and the type of structural defects, especially Cu_{Zn} antisites and vacancies, determine, at the microscopic level, consistent fluctuations of the electronic parameters. The deviations of the experimental data from those calculated within theoretical models for the study of optical and transport properties are related to structural disorder fluctuations that can be related to uncontrolled variations in sample preparation conditions. At the moment, these aspects are difficult to control and this is a convincing reason why the study and optimization of the processes of obtaining and controlling the composition and structure of the material should be continued and intensified.

The results obtained within the project were published in 2 articles in journals with $\text{IF} > 3$, one article in a journal with $\text{IF} > 4$, and another article is in the review process. They will contribute to the understanding of kesterite-type compounds, their potential for use in new and efficient devices, and to scientific progress in general.