



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică



Angel Theodor Buruiană

MATERIALE FUNCȚIONALE ȘI HETEROSTRUCTURI BIDIMENSIONALE
PENTRU APLICAȚII MEMRISTIV-SPINTRONICE

Rezumatul Tezei de Doctorat

Conducător științific
Dr. C.S I Victor Kuncser

București, 2026

Mulțumiri

Această teză reprezintă rezultatul unei munci susținute de-a lungul ultimilor șase ani, o perioadă de aprofundare, descoperire și dezvoltare academică. Finalizarea acestui proiect nu ar fi fost posibilă fără sprijinul, îndrumarea și încurajările primite de la numeroase persoane. În această secțiune, doresc să-mi exprim recunoștința față de toți cei care au contribuit la realizarea acestei lucrări.

În primul rând, doresc să-mi exprim profunda recunoștință față de coordonatorul științific al acestei lucrări, domnul Dr. C.S. I Victor Kuncser, pentru ghidarea sa neîntreruptă, pentru sfaturile valoroase și pentru încrederea acordată pe tot parcursul acestui proiect de cercetare. Sprijinul și încurajările constante acordate au fost esențiale pentru finalizarea acestei teze.

Sincere mulțumiri doresc să adresez domnului Dr. Alin Velea pentru răbdarea, îndrumarea și sprijinul științific pe care mi le-a acordat. De asemenea, discuțiile pe baza problemelor științifice întâmpinate în cadrul acestui studiu au fost de mare ajutor, toate acestea având o contribuție majoră la finalizarea acestei teze de doctorat și la formarea mea cercetător.

Aș dori, de asemenea, să-mi exprim recunoștința față de toți colegii împreună cu care am colaborat pentru elaborarea lucrărilor științifice. Ajutorul acestora, împreună cu discuțiile și dezbaterile științifice, s-a dovedit a fi de neprețuit în redactarea acestei teze. În particular, doresc să le mulțumesc: Dr. Florinel Sava, Dr. Daniel Șimandan, Dr. Claudia Mihai, Dr. Mihai Secu, Dr. Amelia Bocîrnea, Dr. Aurelian Gâlcă, Dr. Teddy Tite.

În mod special aș dori să mulțumesc familiei pentru sprijinul, susținere și încrederea constantă pe care mi-au oferit-o de-a lungul anilor. Fără de aceste lucruri acest drum ar fi fost mai greu de parcurs. De asemenea, prietenei mele îi sunt recunoscător pentru sprijinul emoțional, încurajările neconținute și răbdarea de care a dat dovadă pe parcursul acestei călătorii.

Mulțumesc tuturor celor care au contribuit la realizarea acestei teze!

Cuprins

I. Introducere în problematica tezei	7
II. Sisteme bidimensionale de tip film subțire pentru aplicații fotovoltaice	9
2.1 Introducere	9
2.2 Rezultate și discuții în urma caracterizărilor probelor CZTS	11
2.3 Rezultate și discuții în urma caracterizărilor probelor CZTSe	27
2.4 Concluzii	34
3. Sisteme bidimensionale de tip nanoplachete pentru aplicații memristive	36
3.1. Introducere	36
3.2. Rezultate și discuții	38
3.3 Concluzii	62
IV. Heterostructuri bidimensionale pe bază de grafenă	64
4.1 Introducere	64
4.2 Rezultate și discuții	65
4.3 Concluzii	70
V. Concluzii și elemente de originalitate	72
IX. Bibliografie parțială	75
X. Lista contribuțiilor proprii	77
10.1 Lucrări publicate în reviste	77
10.1.1 Lucrări publicate în reviste cotate ISI	77
10.2 Brevete de invenție, lucrări și postere prezentate la conferințe	80
10.2.1 Prezentări la conferințe internaționale	80
10.2.2 Postere prezentate la conferințe internaționale	81
10.2.3 Brevete de invenție	82

I. Introducere în problematica tezei

Această teză explorează direcții actuale din cercetarea materialelor cu dimensionalitate redusă, cu accent pe sisteme bidimensionale (2D) relevante pentru aplicații energetice și electronice emergente. Obiectivele principale au vizat investigarea relației dintre procesele de sinteză, structura materialelor și proprietățile funcționale ale acestora, în vederea dezvoltării unor soluții eficiente energetic, scalabile și sustenabile. În acest context, au fost studiate filme subțiri pentru celule solare de tip kesterită, nanoplăchete de seleniură de staniu, structuri Cr–Se cu aplicații senzoristice și filme subțiri de MoS₂ pentru heterostructuri 2D.

Prima temă de interes a acestei teze vizează sistemele bidimensionale de tip film subțire destinate aplicațiilor fotovoltaice. În acest context, au fost investigate filme subțiri de tip kesterită, CZTS și CZTSSe, materiale care prezintă o bandă interzisă directă adecvată conversiei fotovoltaice și coeficienți de absorbție ridicați, caracteristici ce le recomandă ca straturi absorbante în celulele solare.

Deși aceste materiale au demonstrat eficiențe promițătoare, performanța dispozitivelor bazate pe kesterite rămâne limitată de densitatea ridicată a defectelor, prezența fazelor secundare și arhitecturi de dispozitiv neoptimizate. Complexitatea diagramei de fază și calitatea insuficientă a interfețelor, în special la contactul dintre CdS și CZTS, favorizează procesele de recombinare, afectând transportul purtătorilor de sarcină. În acest context, devine esențială dezvoltarea unor strategii de sinteză îmbunătățite și a unor straturi tampon alternative, care să optimizeze transportul de sarcină și să elimine utilizarea materialelor toxice.

A doua temă de interes a acestei teze vizează provocările actuale ale electronicii moderne, generate de limitările arhitecturii von Neumann și de cerințele tot mai ridicate

impuse de dezvoltarea inteligenței artificiale. Separarea fizică dintre unitățile de procesare și cele de memorie conduce la un consum energetic crescut și la constrângeri de performanță, fenomen cunoscut sub denumirea de blocaj von Neumann, ceea ce impune explorarea unor arhitecturi hardware alternative. În acest context, calculul neuromorfic, inspirat de principiile de funcționare ale creierului uman, reprezintă o direcție promițătoare, iar memristorii sunt considerați elemente esențiale pentru implementarea acestei paradigme.

Memristorii sunt dispozitive nevolatile cu două terminale, caracterizate prin comutare rezistivă, care permit integrarea funcțiilor de memorie și procesare într-un singur element hardware. Această capacitate reduce semnificativ transferul de date și consumul energetic al sistemelor de calcul. Recent, seleniura de staniu a demonstrat un comportament memristiv stabil, fiind totodată un material cu proprietăți termoelectrice remarcabile și transport electric anisotrop, caracteristici care o recomandă pentru dezvoltarea de dispozitive neuromorfice eficiente energetic.

A treia temă de interes a acestei teze este determinată de limitările progresului impus de legea lui Moore și de dificultățile tehnologice asociate miniaturizării continue a tranzistorilor, care au condus la explorarea unor paradigme alternative de procesare a informației. Spintronica, bazată pe manipularea gradului de libertate al spinului electronic, oferă perspective promițătoare pentru realizarea unor dispozitive cu consum energetic redus și pentru integrarea funcțiilor de memorie direct în unitățile de procesare. Controlul injecției, transportului și detecției spinului reprezintă elemente fundamentale în dezvoltarea dispozitivelor spintronice moderne, precum joncțiunile magnetice, tranzistorii cu efect de câmp cu spin și diodele emițătoare de lumină dependente de spin.

Dicalcogenurile metalelor de tranziție prezintă un cuplaj spin-orbită pronunțat, care permite generarea și manipularea curenților polarizați în spin chiar și la temperatura camerei. Dintre acestea, MoS₂ se remarcă prin stabilitatea structurii sale stratificate, proprietățile electronice dependente de numărul de straturi și compatibilitatea cu realizarea de heterostructuri bidimensionale. Cu toate acestea, obținerea de filme și monocristale de MoS₂ cu dimensiuni laterale mari și proprietăți electrice bine controlate rămâne o provocare tehnologică majoră, limitând în prezent implementarea lor în dispozitive spintronice scalabile..

II. Sisteme bidimensionale de tip film subțire pentru aplicații fotovoltaice

2.1 Introducere

Creșterea cererii globale de energie, concomitent cu dependența de resurse fosile, impune tranziția către soluții energetice durabile. Combustibilii fosili rămân dominanți în industrie, transport și producția de energie electrică, însă contribuie semnificativ la degradarea mediului, schimbările climatice și epuizarea resurselor. În consecință, sursele regenerabile (solară, eoliană, geotermală) devin tot mai relevante, oferind opțiuni mai curate și sustenabile, iar reducerea costurilor tehnologice susține accelerarea investițiilor pentru diminuarea emisiilor de carbon și creșterea securității energetice. Dintre acestea, energia solară reprezintă cea mai abundentă resursă energetică disponibilă.

În piața actuală, celulele fotovoltaice sunt realizate preponderent din semiconductori pe bază de siliciu (Si), iar într-o măsură mai redusă din tehnologii cu filme subțiri precum CIGS și CdTe. Eficiența de conversie a energiei atinge aproximativ 27% pentru celulele pe bază de Si, respectiv ~21% pentru CIGS și ~23% pentru CdTe. Totuși, considerațiile legate de stabilitate și protecția mediului au orientat cercetarea către materiale alternative, dintre care kesteritele CZT(S,Se) se disting printr-un potențial promițător. Familia kesteritelor include compuși cuaternari și cvinary precum CZTS, CZTSe și CZTSSe, materiale de tip p bazate pe elemente abundente (Cu, Zn, Sn), cu proprietăți optoelectronice adecvate: coeficient de absorbție ridicat ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) și bandă interzisă ajustabilă prin raportul S/Se. CZTS prezintă o bandă interzisă în intervalul 1.4–1.6 eV, iar înlocuirea sulfurului cu seleniu conduce la valori mai mici, de ordinul 0.8–1.0 eV.

Obținerea unor celule solare CZTS cu eficiență ridicată necesită îndeplinirea unor condiții structurale, morfologice și compoziționale specifice: material monofazic, fără faze secundare, cu o compoziție ușor îmbogățită în Zn și săracă în Cu și Sn. În practică, filmele CZTS pot conține faze secundare precum ZnS, Cu_xS , Sn_xSy și Cu_xSnSy , care afectează proprietățile optoelectronice și performanța dispozitivului. Pentru reducerea acestor compuși nedorți a fost propusă o rută secvențială bazată pe CTS/ZnS urmată de tratament termic, cu scopul obținerii unor filme CZTS monofazice. Prin incorporarea Se în CZTS se obține CZTSe și se permite reglarea benzii interzise între 0.8 și 1.6 eV, iar sistemele CZTS și CZTSe au raportat cele mai ridicate eficiențe în familia kesteritelor, asociate cu banda interzisă relativ redusă.

În acest capitol este prezentată o metodă secvențială de sinteză a filmelor subțiri de tip kesterită (CZTS și CZTSe) prin depunere magnetron sputtering, urmată de tratamente termice controlate. În prima etapă au fost depuse straturi de CTS și CTSe în configurații diferite, peste care au fost depuse straturi de ZnS și ZnSe cu grosimi variabile. Depunerile inițiale au fost optimizate pentru controlul compoziției și limitarea formării fazelor secundare (ZnS , Cu_xS , Sn_xSy).

Pentru CTS, filmele au fost sintetizate pe substraturi SLG utilizând ținte de Cu și SnS_2 în două configurații stratificate: $\text{SLG}\backslash\text{Cu}\backslash\text{SnS}_2$ și $\text{SLG}\backslash\text{SnS}_2\backslash\text{Cu}$, urmate de tratamente termice în atmosfere de S și Sn+S la temperaturi variate. S-a observat un caracter polimorf al filmelor, iar temperaturile mai ridicate favorizează formarea fazei CTS monoclinice. Morfologia este dependentă de ordinea straturilor: un strat superior de SnS_2 conduce la apariția golurilor la suprafață prin evaporarea SnS, în timp ce un strat superior de Cu conduce la suprafețe uniforme. Filmele cu strat superior de Cu, tratate în atmosferă de Sn+S, au prezentat cele mai bune proprietăți structurale, morfologice, compoziționale și optice, cu valori ale benzii interzise în intervalul 1.18–1.37 eV. Pentru probele tratate la temperaturi ridicate, fazele secundare au fost reduse la niveluri sub 3.5%. Caracterizarea detaliată a acestor configurații este prezentată în contribuția proprie [1].

Pentru CTSe, au fost investigate patru configurații ($\text{Sn}\backslash\text{Cu}$, $\text{SnSe}_2\backslash\text{Cu}$, $\text{Sn}\backslash\text{Cu}_2\text{Se}$ și $\text{SnSe}_2\backslash\text{Cu}_2\text{Se}$), depuse prin magnetron sputtering pe SLG și pe SLG acoperit cu Mo, urmate de tratament termic la 550 °C în atmosferă Sn+Se. Difracția de raze X și spectroscopia Raman au confirmat formarea predominantă a unei singure faze CTSe pentru majoritatea structurilor, pe ambele tipuri de substraturi. Analiza SEM a evidențiat filme compacte cu granule mari pe substratul Mo, în timp ce pe SLG apar mai multe goluri la suprafață. Analiza EDX a indicat filme stoichiometrice pe Mo, iar pe SLG compozițiile au fost bogate în Cu și Sn. Valorile benzii interzise determinate prin spectroscopie au variat între 0.81 și 1.95 eV. Dintre configurațiile studiate, $\text{SnSe}_2\backslash\text{Cu}$ și $\text{Sn}\backslash\text{Cu}_2\text{Se}$ au fost identificate ca fiind cele mai favorabile pentru obținerea fazei unice CTSe, prezentând morfologie densă, compoziție stoichiometrică și bandă interzisă adecvată stratului absorbant. O caracterizare completă este prezentată în [2]

2.2 Rezultate și discuții în urma caracterizărilor probelor CZTS

Al doilea pas în obținerea filmelor de CZTS a fost depunerea, prin pulverizare catodică cu magnetron, a straturilor de ZnS cu grosimi de 150 nm și 200 nm peste straturile de CTS tratate termic. Structurile $\text{SLG}\backslash\text{CTS}\backslash\text{ZnS-150}$ și $\text{SLG}\backslash\text{CTS}\backslash\text{ZnS-200}$ au fost apoi tratate termic în atmosferă de Sn+S și în atmosferă de S, la 550 °C, timp de 30, 45 și 60 min, pentru formarea fazei CZTS.

Grosimea filmelor a fost evaluată prin SEM în secțiune transversală. Pentru proba $\text{SLG}\backslash\text{CTS}\backslash\text{ZnS-200}$ tratată termic în atmosferă de S timp de 30 min, grosimea rezultată este cuprinsă între 900 și 1100 nm, iar filmul prezintă granule mari și o morfologie omogenă, Figura 1 a). În cazul probei $\text{SLG}\backslash\text{CTS}\backslash\text{ZnS-200}$ tratate în atmosferă de Sn+S timp de 30 min, grosimea se situează între 850 și 1100 nm, Figura .1 b). În general, grosimea medie a tuturor filmelor se află între 700 și 1000 nm, interval considerat optim pentru straturile absorbante din celule solare cu film subțire, Figura 1 c), d).

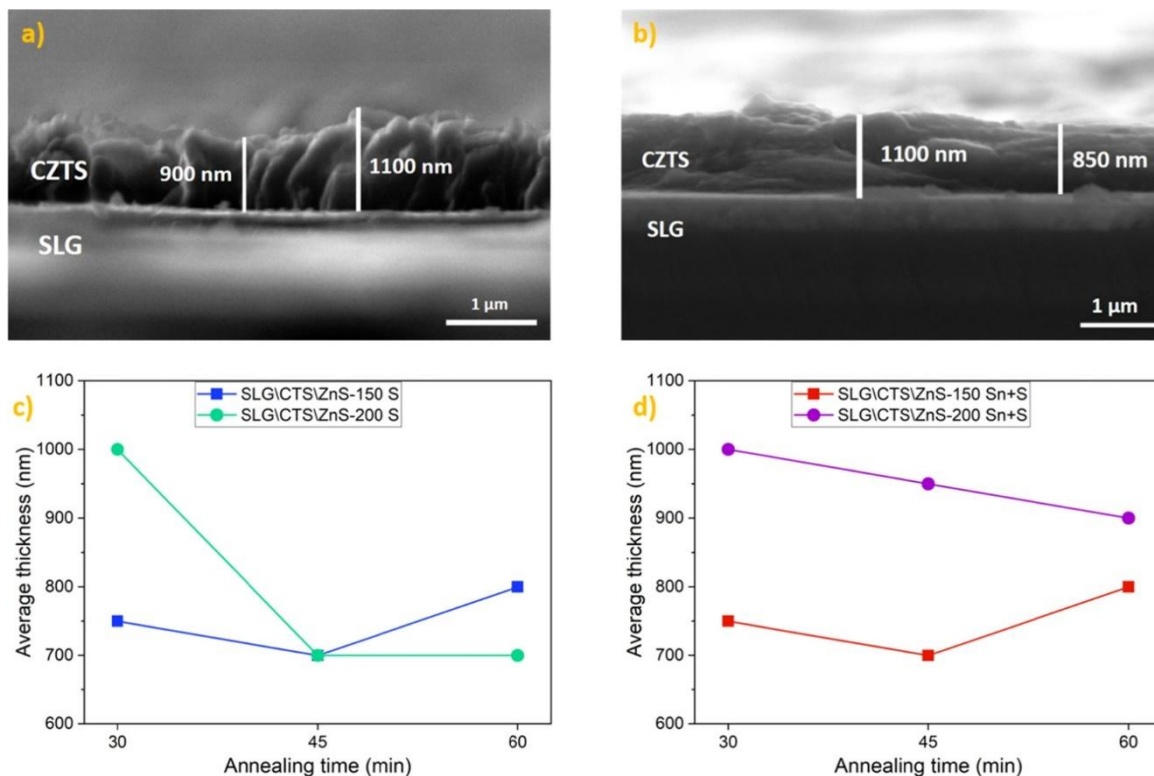


Figura 1 Imagine SEM a secțiunii transversale pentru (a) proba SLG\CZTS\ZnS-200 tratată termic în atmosferă de S timp de 30 de minute și (b) proba SLG\CZTS\ZnS-200 tratată termic în atmosferă de Sn + S timp de 30 de minute. Grosimea medie a filmelor tratate termic timp de 30, 45 și 60 de minute în (c) atmosferă de S și (d) atmosferă de Sn+S. Selecție din contribuție proprie [3].

Morfologia suprafeței filmelor CZTS tratate în atmosferă de S este prezentată în Figura 2. Pentru structura SLG\CZTS\ZnS-150, filmul tratat 30 min prezintă o morfologie uniformă cu granule rotunde mici ($<1 \mu\text{m}$), Figura 2 a); la 45 min granulele cresc până la $\sim 1 \mu\text{m}$, Figura 2 b), iar la 60 min se observă o suprafață mai omogenă și mai densă Figura 2 c). Pentru structura SLG\CZTS\ZnS-200, filmul sulfurizat 30 min este caracterizat de granule mici neuniforme, Figura 2 d); la 45 min suprafața devine mai rugoasă și granulele cresc, Figura 2 e), iar la 60 min distribuția particulelor devine mai uniformă, conglomeratele sunt dense, iar granulele ating $\sim 2 \mu\text{m}$, Figura 2 f). Creșterea dimensiunii granulelor cu timpul de tratament este de așteptat, iar straturile CZTS cu granule mari pot îmbunătăți performanța dispozitivelor fotovoltaice.

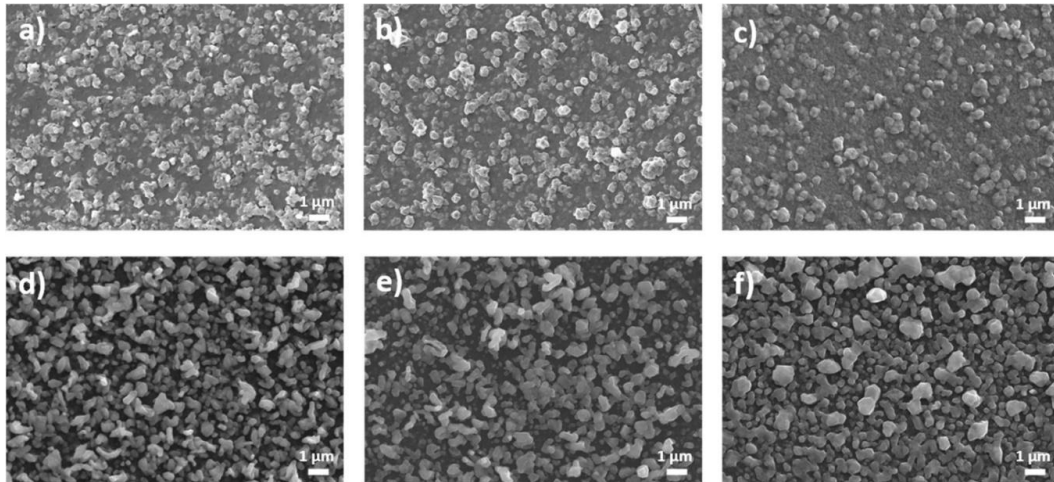


Figura 2 Imagini SEM ale filmelor CZTS cu structura de tip SLG\CTS\ZnS-150 sulfurizată timp de (a) 30, (b) 45 și (c) 60 de minute, respectiv, și de tip SLG\CTS\ZnS-200 sulfurizată timp de (d) 30, (e) 45 și (f) 60 de minute, respectiv. Selecție din contribuție proprie [3].

Imaginile SEM ale filmelor tratate în atmosferă de Sn+S sunt prezentate în Figura 3. Pentru SLG\CTS\ZnS-150, dimensiunea granulelor crește odată cu prelungirea tratamentului, Figura 4.3 a)–c): de la $<1 \mu\text{m}$ la 30 min, Figura 3 a), la $\sim 1 \mu\text{m}$ la 45 min, Figura 3 b), și la $>1 \mu\text{m}$, cu tendință de aglomerare, la 60 min, Figura 3 c). Pentru SLG\CTS\ZnS-200, filmele sunt în general mai omogene și mai dense, Figura 3 d)–f), iar creșterea timpului conduce la creșterea dimensiunii granulelor: conglomerate compacte până la $\sim 1 \mu\text{m}$ la 30–45 min, Figura 3 d), e) și granule $>1 \mu\text{m}$ la 60 min, Figura 3 f). În aproape toate probele au fost observate granule albe, mai mari decât granulele CZTS, atribuite fazei secundare SnS_2 , confirmată prin EDS, Figura 3; inserția din Figura 3 a).

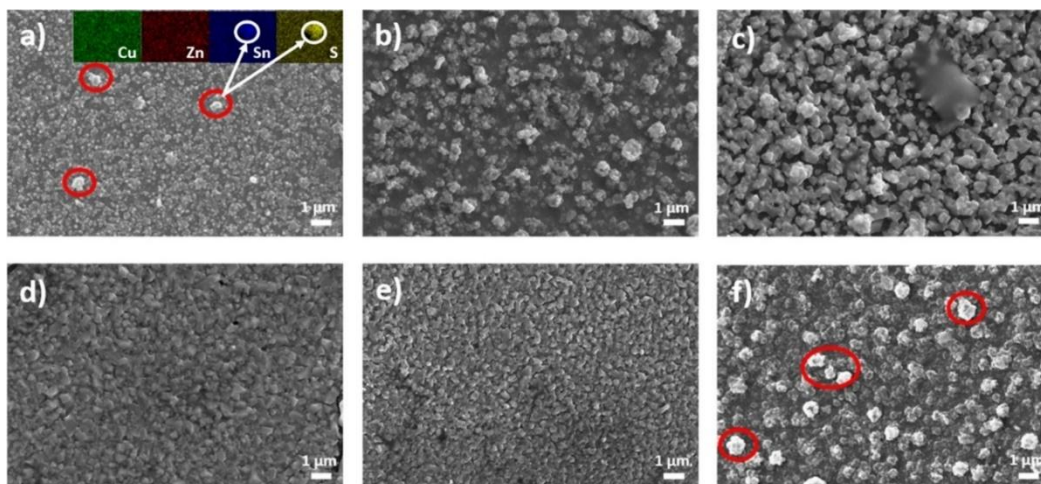


Figura 3 Imagini SEM ale filmelor CZTS, cu structura de tip SLG\CTS\ZnS-150 tratată termic într-o atmosferă de Sn + S timp de (a) 30, (b) 45 și (c) 60 de minute, respectiv, și structura de tip SLG\CTS\ZnS-200 sulfurizată timp de (d) 30, (e) 45 și (f) 60 de minute, respectiv. Cercurile roșii indică granulele fazei secundare SnS₂; inserția din (a) prezintă granulele SnS₂ observate prin cartografiere EDS. Selecție din contribuția proprie [3].

Compozițiile elementale ale structurilor tratate în atmosferă de S sunt sintetizate în diagrama ternară din Figura 4 a). Pentru ZnS 150 nm, filmul sulfurizat 30 min este aproape stoichiometric, cu deficit ușor de Zn și conținut crescut de Sn; la 45–60 min se observă pierdere de Sn și creșterea relativă a Cu și Zn, proba de 60 min fiind cea mai apropiată de stoichiometrie, dar ușor deficitară în Sn și bogată în Cu și Zn. Pentru ZnS 200 nm, proba tratată 30 min corespunde practic stoichiometriei CZTS, în timp ce probele de 45–60 min deviază ușor, având Cu și Zn mai ridicate, iar Sn apropiat de cel stoichiometric. Pentru ambele structuri, creșterea timpului de tratament deplasează compoziția spre regiuni deficitare în Sn și bogate în Zn, efect atribuit evaporării SnS, Figura 4 a). Compozițiile și rapoartele elementare sunt prezentate în Tabelul 1, unde se observă că toate filmele au Zn/Sn \geq 1, indicând compoziții bogate în Zn (mai pronunțat pentru ZnS 200 nm). Rapoartele Cu/(Zn+Sn) și S/metal sunt apropiate de 1 doar pentru probele tratate 30 min, iar la 45–60 min scad prin evaporarea parțială a Sn și S. Stoichiometrii apropiate de Cu₂ZnSnS₄ a fost atinsă în ambele probe SLG\CTS\ZnS-150 (Cu_{2.05}Zn_{0.99}Sn_{1.07}S_{3.89}) și SLG\CTS\ZnS-200 (Cu_{1.99}Zn_{1.01}Sn_{1.00}S_{4.00}) sulfurizate timp de 30 de minute.

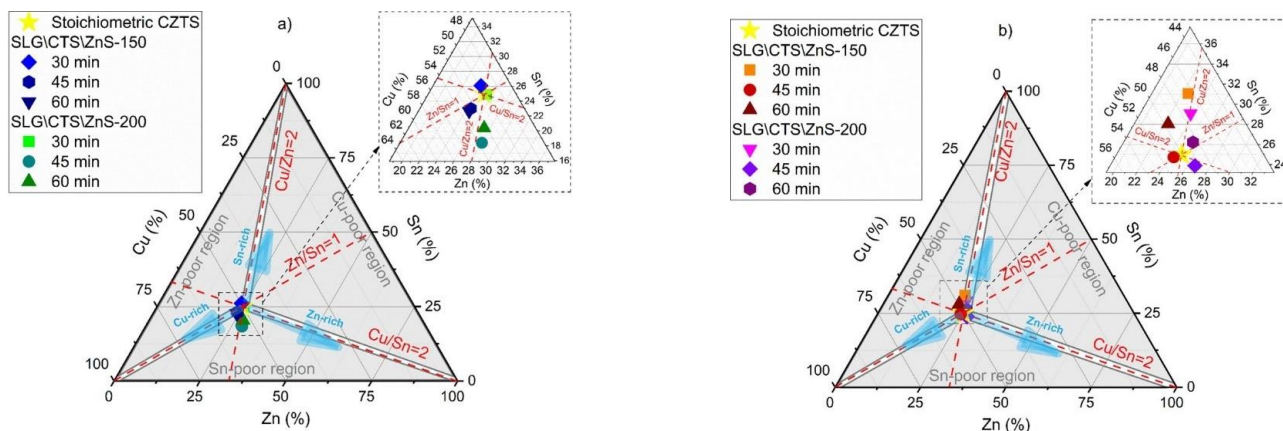


Figura 4 Diagramă ternară a fazelor, ilustrând compoziția elementală metalică a filmelor CZTS tratate termic în atmosfere de sulf (a) și staniu + sulf (b) pentru diferite durate, utilizând două grosimi ale stratului de ZnS. Selecție din contribuția proprie [3].

Tabelul 1 Compoziția chimică (% at) a structurilor SLG\CTS\ZnS-150 și SLG\CTS\ZnS-200 tratate termic într-o atmosferă de S timp (Δt) de 30, 45 și 60 de minute. [3]

Proba	Δt (min)	Cu	Zn	Sn	S	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/meta 1	Stoichiometrie
SLG\C TS\ZnS -150	30	25.6	12.4	13.4	48.7	1	0.92	0.95	$\text{Cu}_{2.05}\text{Zn}_{0.99}\text{Sn}_{1.07}\text{S}_{3.89}$
	45	31.2	14.5	13.7	40.6	1.1	1.06	0.63	$\text{Cu}_{2.65}\text{Zn}_{1.16}\text{Sn}_{1.09}\text{S}_{3.24}$
	60	31.1	14.4	13.3	41.1	1.1	1.08	0.7	$\text{Cu}_{2.49}\text{Zn}_{1.14}\text{Sn}_{1.06}\text{S}_{3.29}$
SLG\C TS\ZnS -200	30	24.8	12.7	12.5	50	0.99	1.02	1.00	$\text{Cu}_{1.99}\text{Zn}_{1.01}\text{Sn}_{1.00}\text{S}_{4.00}$
	45	31.5	16.5	10.8	41.2	1.15	1.52	0.70	$\text{Cu}_{2.51}\text{Zn}_{1.31}\text{Sn}_{0.86}\text{S}_{3.30}$
	60	31.2	16.3	12.2	40.3	1.06	1.33	0.67	$\text{Cu}_{2.49}\text{Zn}_{1.30}\text{Sn}_{0.97}\text{S}_{3.23}$

Pentru atmosfera Sn+S, diagrama ternară din Figura 4 b) arată că, pentru ZnS 150 nm, proba de 30 min este ușor bogată în Sn, iar la 45–60 min pierderea parțială de SnS conduce la apropierea de compoziția dorită (în special la 45 min), deși probele rămân deplasate către regiunea bogată în Sn. Pentru ZnS 200 nm, creșterea timpului de tratament compensează surplusul de Sn, iar probele de 45–60 min se apropie de stoichiometria optimă, Figura 4 b). Majoritatea probelor sunt plasate în regiunea săracă în Zn, ceea ce sugerează o probabilitate redusă de coexistență a fazei secundare ZnS, asociată de regulă compozițiilor bogate în Zn. Compozițiile chimice și rapoartele elementare corespunzătoare sunt prezentate în Tabelul 2, unde se evidențiază îmbogățirea în Sn ($Zn/Sn < 1$ în aproape toate probele), $Cu/(Zn+Sn) \sim 1$ pentru toate filmele și S/metal ușor subunitar, cu excepția probei SLG\CTS\ZnS-200 tratate 60 min, care este cea mai apropiată de stoichiometria ideală ($Cu_{1.92}Zn_{1.00}Sn_{1.03}S_{4.05}$), Tabelul 2.

Pe de altă parte, utilizarea unui strat de ZnS de 200 nm și creșterea timpului de tratament termic par să compenseze surplusul de Sn. Proba tratată timp de 30 de minute este ușor bogată în Sn, dar prin prelungirea duratei tratamentului, SnS se evaporă, iar filmele tratate timp de 45 și 60 de minute se apropie de stoichiometria optimă a CZTS. Este important de menționat că aproape toate probele din ambele structuri sunt situate în regiunea săracă în Zn, ceea ce înseamnă că probabilitatea coexistenței unei faze secundare de ZnS este foarte scăzută, deoarece această fază este cunoscută pentru formarea sa în filmele CZTS cu o compoziție bogată în Zn.

Tabelul 2 prezintă compoziția chimică a structurilor SLG\CTS\ZnS-150 și SLG\CTS\ZnS-200 tratate timp de 30, 45 și 60 de minute în atmosferă de Sn + S. Se observă că toate filmele sunt bogate în Sn, indiferent de timpul de tratament termic sau de grosimea stratului de ZnS, ceea ce face ca raportul Zn/Sn să fie < 1 în aproape toate filmele, acest aspect fiind cauzat de atmosfera de tratament Sn + S. Raportul $Cu/(Zn + Sn)$ este apropiat de 1 în toate filmele, în timp ce raportul S/metal este ușor mai mic decât 1, cu excepția probei SLG\CTS\ZnS-200 tratate timp de 60 de minute ($Cu_{1.92}Zn_{1.00}Sn_{1.03}S_{4.05}$), care este și cea mai apropiată de stoichiometria ideală (i.e., 2:1:1:4).

Tabelul 2 Compoziția chimică (% at) a structurilor SLG\CTS\ZnS-150 și SLG\CTS\ZnS-200 tratate termic într-o atmosferă de Sn + S timp (Δt) de 30, 45 și 60 de minute. [3]

Proba	Δt (min)	Cu	Zn	Sn	S	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/meta 1	Stoichiometrie
SLG\CT S\ZnS- 150	30	24.1	11.7	16.1	48.2	0.87	0.72	0.93	$\text{Cu}_{1.93}\text{Zn}_{0.93}\text{Sn}_{1.28}\text{S}_{3.8}$ 6
	45	30.4	14.6	14.8	40.1	1.03	0.97	0.67	$\text{Cu}_{2.43}\text{Zn}_{1.17}\text{Sn}_{1.18}\text{S}_{3.2}$ 2
	60	27.1	12.1	15.3	45.5	0.98	0.79	0.83	$\text{Cu}_{2.16}\text{Zn}_{0.97}\text{Sn}_{1.22}\text{S}_{3.6}$ 5
SLG\CT S\ZnS- 200	30	24.6	12.3	15.1	47.9	0.89	0.81	0.92	$\text{Cu}_{1.96}\text{Zn}_{0.99}\text{Sn}_{1.21}\text{S}_{3.8}$ 4
	45	29.4	15.9	14.2	40.5	0.92	1.11	0.68	$\text{Cu}_{2.36}\text{Zn}_{1.27}\text{Sn}_{1.13}\text{S}_{3.2}$ 4
	60	23.9	12.5	12.9	50.7	0.94	0.97	1.03	$\text{Cu}_{1.92}\text{Zn}_{1.00}\text{Sn}_{1.03}\text{S}_{4.0}$ 5

Figura 5 prezintă datele XPS pentru probele SLG\CTS\ZnS-200 tratate termic într-o atmosferă de S timp de 30 de minute și într-o atmosferă de Sn + S timp de 60 de minute, acestea fiind cele mai apropiate de stoichiometria ideală. Au fost măsurate spectre de înaltă rezoluție pentru toate nivelele electronice de interes (Cu 2p, Zn 2p_{3/2}, Sn 3d_{5/2} și S 2p), precum și tranziția Auger Cu_{LMM} pentru o identificare mai precisă a stării de oxidare a Cu, alături de O 1s și C 1s. Înainte de măsurare, primele straturi de contaminanți au fost îndepărtate prin bombardament cu ioni de Ar⁺ timp de 10 minute, utilizând o energie de 3 keV și un curent de 10 mA. Semnalul de suprafață, determinat din amplitudinile integrate în XPS, este de

21.3% Cu, 16.4% Zn, 21.9% Sn și 40.4% S pentru proba SLG\CTS\ZnS-200 tratată termic timp de 30 de minute într-o atmosferă de S și de 18.6% Cu, 14.7% Zn, 22.1% Sn și 44.6% S pentru proba SLG\CTS\ZnS-200 tratată termic timp de 60 de minute într-o atmosferă de Sn+S.

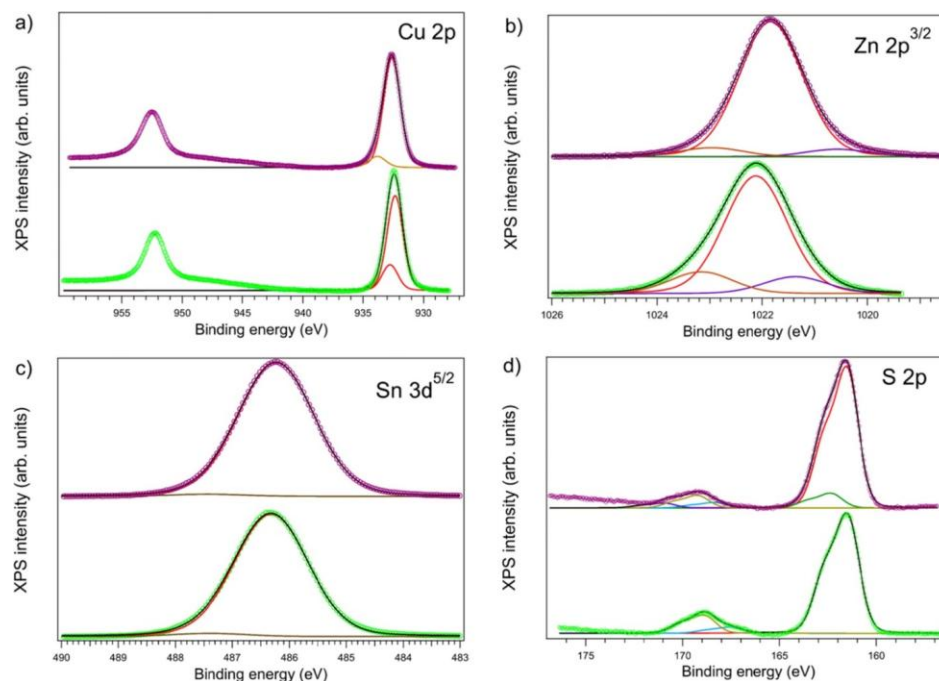


Figura 5 Spectre de înaltă rezoluție pentru (a) Cu 2p, (b) Zn 2p_{3/2}, (c) Sn 3d_{5/2} și (d) S 2p pentru probele SLG\CTS\ZnS-200 sulfurizate timp de 30 de minute (reprezentate cu albastru) și pentru proba SLG\CTS\ZnS-200 tratată termic în atmosferă de Sn + S timp de 60 de minute (reprezentată cu verde). Liniile negre sunt liniile de potrivire, în timp ce liniile colorate reprezintă fiecare componentă individuală. Selecție din contribuția proprie [3].

În Figura 6 sunt prezentate difractogramele GIXRD ale structurilor SLG\CTS\ZnS-150 și SLG\CTS\ZnS-200 tratate termic în atmosfere de S, Figura 6 b), și Sn + S, Figura 6 c) timp de 30, 45 și 60 de minute. Fișierul ICDD care corespunde tuturor liniilor din majoritatea difractogramelor, respectiv PDF 04-015-0223 pentru Cu₂ZnSnS₄ tetragonal, este ilustrat în Figura 6 a), arătând că faza tetragonală CZTS este prezentă în toate probele într-o proporție de peste 95%.

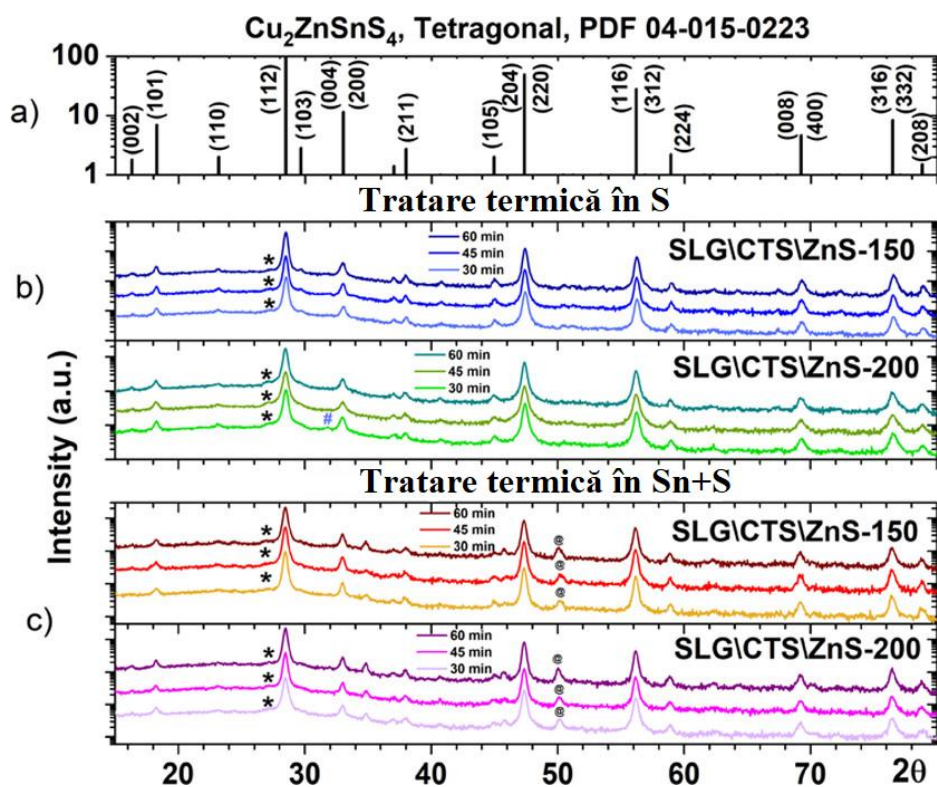


Figura 6 Rezultatele GIXRD. (a) ICDD 04-015-0223 pentru faza tetragonală $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Modelele de difracție de raze X (XRD) ale filmelor CZTS, sintetizate utilizând un strat de ZnS cu grosimi de 150 și 200 nm, depus pe un strat CTS și tratate termic timp de 30, 45 și 60 de minute în atmosfere de (b) sulf și (c) staniu + sulf. Linia 101 ($I = 100$) al fazei ZnS (hexagonală, $P63mc$, ICDD 04-012-8144) este indicat cu „*”, linia 103 ($I = 100$) al fazei CuS (hexagonală, $P63/mmc$ (194), ICDD 04-008-8460) este indicat cu „#”, iar linia 110 ($I = 100$) al fazei SnS_2 (hexagonală, $P63mc$, ICDD 00-021-1231) este indicat cu „@”. Selecție din contribuția proprie [28].

În timpul sintezei CZTS pot apărea mai multe faze secundare binare și ternare, precum Sn_xS_y , Cu_xS , Cu_xSnS_y și ZnS. În toate cele 12 probe există urme (mai puțin de 2.5%) de ZnS hexagonal, iar în probele tratate termic într-o atmosferă de Sn + S se formează suplimentar și SnS_2 hexagonal, tot în cantități sub 2.5%. Prezența ZnS în cantități foarte mici ar putea fi cauzată de atomi nereacționați din stratul superior. Faza secundară SnS_2 apare din cauza atmosferei de tratament termic Sn + S. De fapt, atmosfera de tratare termică Sn + S generează vapori de SnS care reacționează cu straturile CTS și ZnS pentru a forma faza

CZTS. În timpul procesului de răcire, vaporii de SnS se reoxidează, formând SnS₂ care se condensează pe suprafața probelor. Pe de altă parte, nu poate fi exclusă prezența unei faze secundare tetragonale CTS. Modelele XRD pentru pulberi ale fazelor CTS, ZnS și CZTS sunt foarte asemănătoare. În acest sens a fost folosită spectroscopia Raman ca metodă complementară pentru a investiga în detaliu proprietățile structurale ale probelor și pentru a identifica prezența posibilă a acestor faze secundare.

Tablelul 3 Dimensiunea medie a cristalitelor (*D*) și parametrii celulei unitare (*a* și *c*) ai fazei tetragonale CZTS în probele SLG\CTS\ZnS-150 și SLG\CTS\ZnS-200 tratate termic în atmosfere de S și Sn + S timp de 30, 45 și 60 de minute. [3]

	Atmosferă de S					
	SLG\CTS\ZnS-150			SLG\CTS\ZnS-200		
Δt (min)	30	45	60	30	45	60
D(nm)	23	23	24	18	15	19
a (Å)	5.427	5.426	5.431	5.434	5.434	5.437
b (Å)	10.834	10.855	10.837	10.831	10.852	10.872
	Atmosfera de Sn + S					
	SLG\CTS\ZnS-150			SLG\CTS\ZnS-200		
Δt (min)	30	45	60	30	45	60
D(nm)	22	20	19	17	21	20
a (Å)	5.431	5.432	5.430	5.430	5.430	5.430
b (Å)	10.868	10.864	10.864	10.863	10.870	10.861

Dimensiunea medie a cristalitelor CZTS din fiecare probă, prezentată în Tabelul 3, a fost estimată utilizând ecuația Scherrer pe baza celei mai intense linii, 112, luând în considerare și factorul instrumental. Aceasta variază între 15 și 24 nm. Parametrii celulei unitare (a și c) ai fazelor tetragonale CZTS, calculați din pozițiile liniilor 002, 110, 112 și 200 pentru cele șase probe tratate termic în atmosfera de S și din pozițiile liniilor 112 și 200 pentru celelalte șase filme tratate în atmosfera de Sn + S, sunt de asemenea prezentați.

Spectrele Raman ale filmelor CZTS tratate termic într-o atmosferă de S timp de 30, 45 și 60 de minute, utilizând diferite lungimi de undă de excitație (sus, spectre cu $\lambda = 325$ nm și jos, spectre cu $\lambda = 633$ nm), sunt reprezentate în Figura 8. Structura SLG\CTS\ZnS-150 ilustrată în Figura 8 a) și structura SLG\CTS\ZnS-200 în Figura 8 b). Cele patru maxime la 288, 337, 365 și 374 cm^{-1} , observate în spectrele obținute cu lungimea de undă de excitație de 633 nm pentru ambele structuri tratate termic în atmosferă de S pentru diferite perioade, aparțin fazei CZTS. Nu au fost detectate alte maxime asociate cu faze secundare.

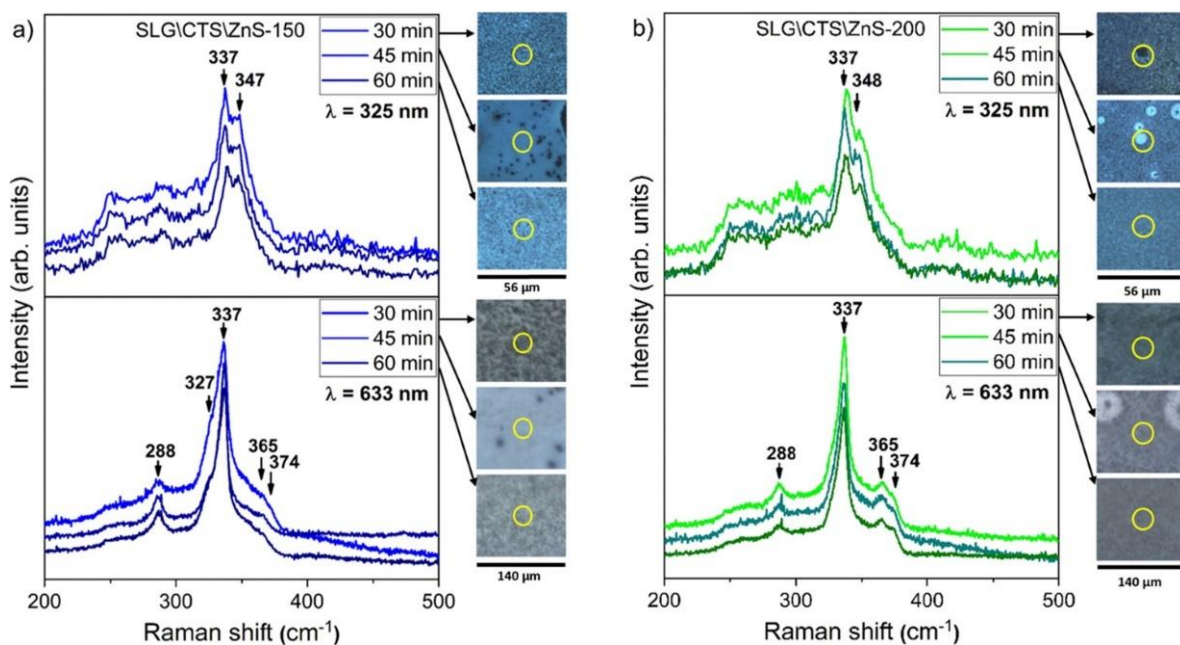


Figura 8 Spectrele Raman ale filmelor CZTS obținute cu un strat superior de ZnS de (a) 150 nm și (b) 200 nm și tratate termic într-o atmosferă de S timp de 30, 45 și 60 de minute, utilizând două lungimi de undă de excitație diferite (325 și 633 nm). Pe partea dreaptă sunt

prezentate imaginile optice relative, cu punctul de măsurare pentru fiecare probă. Selecție din contribuția proprie [3].

Pe de altă parte, se știe că faza ZnS prezintă un maxim de rezonanță în jur de 350 cm^{-1} în spectrele Raman atunci când este utilizată o lungime de undă de excitație de 325 nm . Două linii principale au fost observate în ambele structuri, indiferent de timpul de tratament termic. Maximul cel mai intens, la 337 cm^{-1} , este atribuit fazei kesterită CZTS, în timp ce al doilea mod Raman, la $347\sim 348\text{ cm}^{-1}$, poate fi asociat fie cu CZTS, fie cu faza secundară ZnS, așa cum s-a observat și în GIXRD.

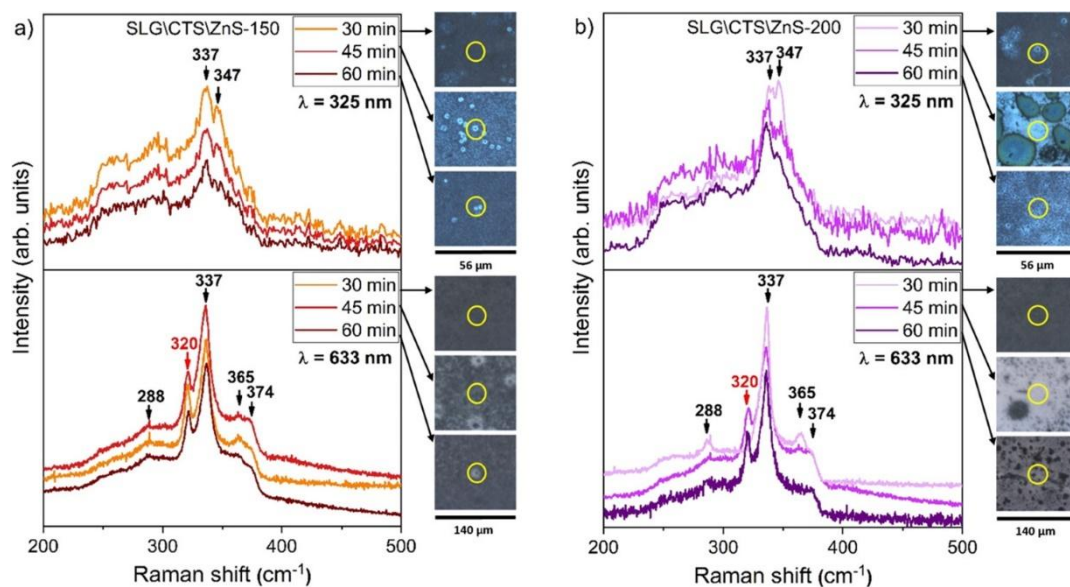


Figura 4.9 Spectrele Raman ale filmelor CZTS obținute cu un strat superior de ZnS de (a) 150 nm și (b) 200 nm și tratate termic într-o atmosferă de Sn + S timp de 30, 45 și 60 de minute, utilizând două lungimi de undă de excitație diferite (325 și 633 nm). Pe partea dreaptă sunt prezentate imaginile optice relative, cu punctul de măsurare pentru fiecare probă. Selecție din contribuția proprie [3].

Figura 9 prezintă spectrele Raman ale filmelor CZTS tratate termic într-o atmosferă de Sn + S timp de 30, 45 și 60 de minute și măsurate la lungimi de undă de excitație de 325 și 633 nm , cu probele având un strat superior de ZnS de 150 nm și 200 nm prezentate în Figura 9 a) și respectiv Figura 9 b). Analizând spectrele obținute cu laserul de 633 nm , maximul la 337 cm^{-1} este asociat cu simetria A, atribuită vibrațiilor atomilor de S în CZTS. Maximul mai puțin intens la 288 cm^{-1} este atribuit simetriei A, caracteristic vibrațiilor

atomilor de Cu, Zn și S în CZTS. Celelalte două maxime CZTS, la 365 și 374 cm^{-1} , sunt asociate simetriilor E și B, respectiv. În plus, faza secundară SnS_2 , observată în GIXRD, este detectată și prin spectroscopie Raman în aproape toate probele, având un maxim la 320 cm^{-1} .

Faptul că SnS_2 nu a fost detectat în proba SLG\CTS\ZnS-200 tratată timp de 30 de minute poate fi explicat prin limitele de detecție ale spectroscopiei Raman, care este o tehnică sensibilă la suprafață. De asemenea, contrastul imaginii nu permite distingerea granulelor mari de SnS_2 , ceea ce a condus la efectuarea spectroscopiei Raman pe aglomerări aleatorii. Maximul la 337 cm^{-1} din spectrele obținute cu laserul de 325 nm confirmă, de asemenea, formarea fazei CZTS în toate filmele. În plus, un al doilea mod Raman la 347 cm^{-1} este observat în toate probele.

În figura 10 sunt reprezentate diagramele Tauc ale celor două structuri tratate termic într-o atmosferă de S timp de 30, 45 și 60 de minute. Energiile benzii interzise optice au fost deduse din datele de transmitanță și estimate utilizând ecuațiile 1 și 2:

$$\alpha = -\ln(T)/d = Abs/d \quad (1)$$

$$\alpha E = A\sqrt{E - E_g} \quad (2)$$

unde α reprezintă coeficientul de absorbție, E este energia fotonului, A este o constantă de proporționalitate, d este grosimea filmului, E_g este banda interzisă optică, T este transmitanța, iar Abs este absorbția. Valoarea E_g a fost determinată utilizând graficul Tauc, care implică reprezentarea $(Abs \times E)^2$ în funcție de E . Benzile interzise optice pentru structura CZTS cu un strat superior de ZnS de 150 nm și tratată termic timp de 30, 45 și 60 de minute (Figura 10 a)) sunt de 1.42 eV, 1.49 eV și 1.48 eV, respectiv. Pe de altă parte, pentru structura SLG\CTS\ZnS-200 din Figura 10 b), benzile interzise optice sunt de 1.47 eV, 1.46 eV și 1.50 eV, respectiv. Toate valorile calculate sunt în concordanță cu valorile raportate pentru banda interzisă a CZTS (1.40–1.50 eV).

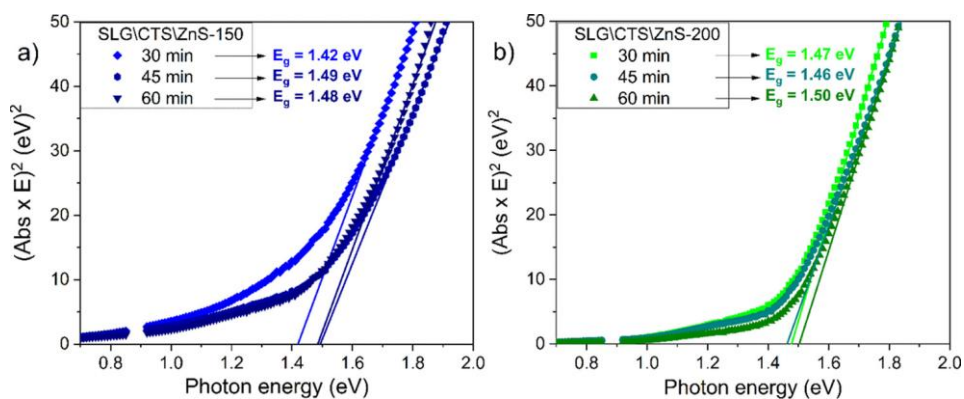


Figura 10 *Diagramele Tauc ale filmelor CZTS tratate termic într-o atmosferă de S timp de 30, 45 și 60 de minute, cu (a) probe preparate utilizând un strat superior de ZnS de 150 nm și (b) probe preparate utilizând un strat superior de ZnS de 200 nm. Selecție din contribuția proprie [3].*

Diagramele Tauc ale structurilor SLG\CTS\ZnS-150 și SLG\CTS\ZnS-200 tratate termic într-o atmosferă de Sn + S timp de 30, 45 și 60 de minute sunt ilustrate în Figura 11.

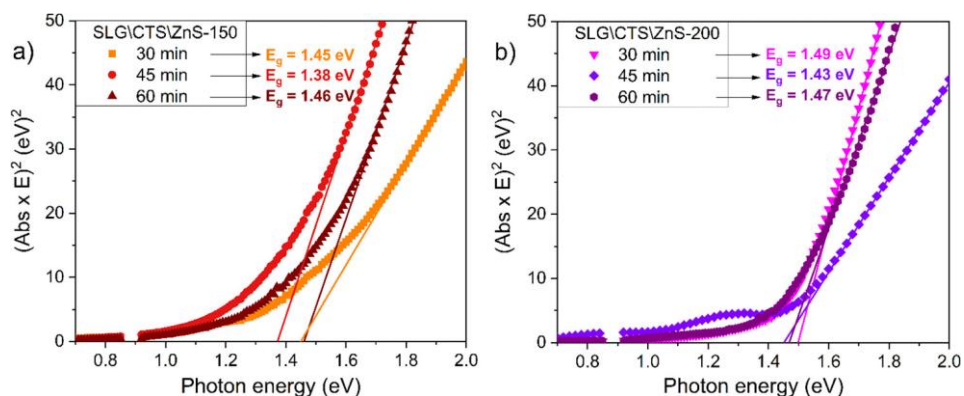


Figura 11 *Diagramele Tauc ale filmelor CZTS tratate termic într-o atmosferă de Sn + S timp de 30, 45 și 60 de minute, cu (a) probe preparate utilizând un strat superior de ZnS de 150 nm și (b) probe preparate utilizând un strat superior de ZnS de 200 nm. Selecție din contribuția proprie [3].*

Benzile interzise optice ale filmelor CZTS, obținute pentru filmele cu un strat superior de ZnS de 150 nm tratate termic timp de 30, 45 și 60 de minute, sunt de 1.45 eV, 1.38 eV și 1.46 eV, respectiv. În ceea ce privește structura cu un strat de ZnS de 200 nm, valorile E_g

sunt de 1.49 eV, 1.43 eV și 1.47 eV pentru probele tratate termic timp de 30, 45 și 60 de minute, respectiv. Fluctuațiile observate în benzile interzise calculate pot fi atribuite diferențelor de compoziție elementală ale filmelor.

Cu toate acestea, valorile experimentale ale E_g se încadrează în domeniul ideal pentru stratul absorbant al celulelor solare cu eficiență ridicată. Se remarcă faptul că banda interzisă optică a tuturor filmelor nu pare a fi afectată de prezența fazei secundare SnS_2 observată în toate probele, deși aceasta ar putea crește valoarea E_g a filmelor CZTS datorită benzii sale interzise mari (≈ 2.2 eV). Acest aspect confirmă că SnS_2 este prezent într-o cantitate redusă în probe.

Rezultatele măsurătorilor Hall efectuate la temperatura camerei, prezentate în Tabelul 4, indică pentru toate probele un comportament de conductivitate de tip p. Contactele ohmice au fost asigurate prin depunerea electrozilor de molibden, iar măsurătorile au fost realizate în configurație van der Pauw, prin variația câmpului magnetic în intervalul $-2 \div 2$ T.

Filmele acoperite cu SnS_2 au prezentat goluri și cavități la suprafață, ca urmare a evaporării SnS în timpul tratamentului termic, în timp ce filmele acoperite cu Cu au prezentat o morfologie compactă și omogenă. Compoziția filmelor CTS a fost apropiată de stochiometrie, unele probe fiind ușor bogate în Cu și Sn. Din acest motiv, s-a utilizat o atmosferă de tratament termic $\text{Sn} + \text{S}$, care permite atât consumarea excesului de Cu prin formarea suplimentară de Cu_2SnS_3 , cât și reacția eficientă cu stratul superior de ZnS.

Depunerea stratului de ZnS în două grosimi diferite a asigurat cantitatea necesară de Zn pentru reacția finală dintre CTS și ZnS, etapă esențială în formarea fazei CZTS. Deși excesul de ZnS segregat la suprafață poate fi detrimental performanței celulelor solare, prin reducerea dimensiunii granulelor și apariția curenților de scurtcircuit, un control adecvat al cantității și dimensiunii clusterilor de ZnS poate reduce recombinarea la interfață și poate contribui la creșterea tensiunii de circuit deschis și a eficienței celulelor solare CZTS.

Tabelul 4 Rezultatele măsurătorilor efectului Hall obținute la temperatura camerei.

[3]

Proba	Timp tratament termic (min)	Tip cond.	Rezistivitate la 25° (Ωm)	Concentrație purtători (cm^{-3})	Mobilitate ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
SLG\CTS\ZnS-150, S	30	p	1.3×10^{-2}	2.45×10^{18}	1.91
	45		10^{-3}	9.65×10^{19}	6.2×10^{-1}
	60		4.97×10^{-4}	2.13×10^{20}	5.8×10^{-1}
SLG\CTS\ZnS-200, S	30	p	5.70×10^{-4}	1.26×10^{20}	8.6×10^{-2}
	45		5.9×10^{-2}	1.09×10^{18}	9.6×10^{-2}
	60		8.2×10^{-2}	3.15×10^{17}	2.39
SLG\CTS\ZnS-150, Sn+S	30	p	7.4×10^{-2}	3.48×10^{17}	2.39
	45		4.8×10^{-2}	1.25×10^{18}	1.03
	60		8.1×10^{-2}	8.57×10^{16}	8.98
SLG\CTS\ZnS-200, Sn+S	30	p	3.7×10^{-1}	3.17×10^{16}	5.23
	45		3.34	8.36×10^{15}	2.23
	60		1.8×10^{-1}	5.34×10^{17}	6.4×10^{-1}

În filmele CZTS obținute, cantitatea fazei secundare ZnS este redusă ($\approx 1-2.5\%$), independent de durata sau atmosfera tratamentului termic, clusterelor fiind localizate predominant la suprafață, conform analizelor XPS. Faza secundară SnS_2 , cunoscută pentru impactul negativ asupra performanței fotovoltaice, a fost identificată exclusiv în probele

tratate în atmosferă de Sn + S. Aceasta indică faptul că atmosfera Sn + S este eficientă în eliminarea fazei CuS, prezentă inițial în filmele CTS, însă poate conduce la o saturație excesivă de Sn atunci când precursorul CTS este deja stoichiometric sau ușor bogat în Sn, favorizând formarea SnS₂. În aceste condiții, tratamentul termic în atmosferă de S este suficient pentru obținerea fazei CZTS fără apariția SnS₂.

Procesul secvențial de depunere, combinat cu două etape de tratament termic, a condus la o morfologie de suprafață omogenă, cu granule mari ($\approx 1-2 \mu\text{m}$), favorabilă pentru aplicații fotovoltaice. Prezența inițială a golurilor în filmele CTS cu SnS₂ la suprafață a fost complet compensată prin depunerea stratului superior de ZnS. Compozițiile elementale ale tuturor probelor au fost apropiate de stoichiometrie, iar variația grosimii stratului de ZnS și a atmosferei de tratament termic a permis un control fin al raporturilor elementare.

Tratamentul termic de 45 de minute în atmosferă de S, utilizând un strat superior de ZnS de 200 nm, a condus la obținerea unor filme CZTS ușor îmbogățite în Zn, considerate optime pentru celule solare cu eficiență ridicată. Banda interzisă optică a tuturor probelor se situează în intervalul optim (1.4–1.5 eV) și nu este influențată semnificativ de grosimea stratului de ZnS, atmosfera sau durata tratamentului termic.

2.3 Rezultate și discuții în urma caracterizărilor probelor CZTSe

Filmele de CZTSe au fost obținute prin depunerea unui strat de ZnSe de 150 nm peste filmele de CTSe tratate termic, utilizând pulverizare catodică cu magnetron, urmată de un al doilea tratament termic la 550 °C timp de 30 de minute, într-o atmosferă de Sn + Se, pentru a facilita reacția dintre straturi.

Analiza GIXRD, Fig. 12 a), confirmă formarea structurii kesterită CZTSe, cu simetrie tetragonală (grup spațial I-4), fără evidențe clare ale unor faze secundare. Totuși, datorită suprapunerii modelelor de difracție pentru CZTSe, ZnSe și Cu_xSe, prezența unor faze secundare în cantități foarte mici nu poate fi complet exclusă pe baza GIXRD.

Spectroscopia Raman, Fig. 12 b), evidențiază maximele caracteristice CZTSe la $\sim 195 \text{ cm}^{-1}$, împreună cu moduri secundare la 173, 232 și 242 cm^{-1} . Un mod suplimentar slab la $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$, atribuit ZnSe, a fost observat doar în filmele SLG\Sn\Cu\ZnSe și SLG\Sn\2Se\ZnSe, indicând un posibil exces de Zn. Nu au fost detectate semnale Raman corespunzătoare fazelor Cu_2Se sau SnSe_2 , ceea ce sugerează obținerea predominantă a unei faze unice CZTSe, în special pentru configurațiile SLG\SnSe\2\Cu\ZnSe și SLG\SnSe\2\Cu\2Se\ZnSe.

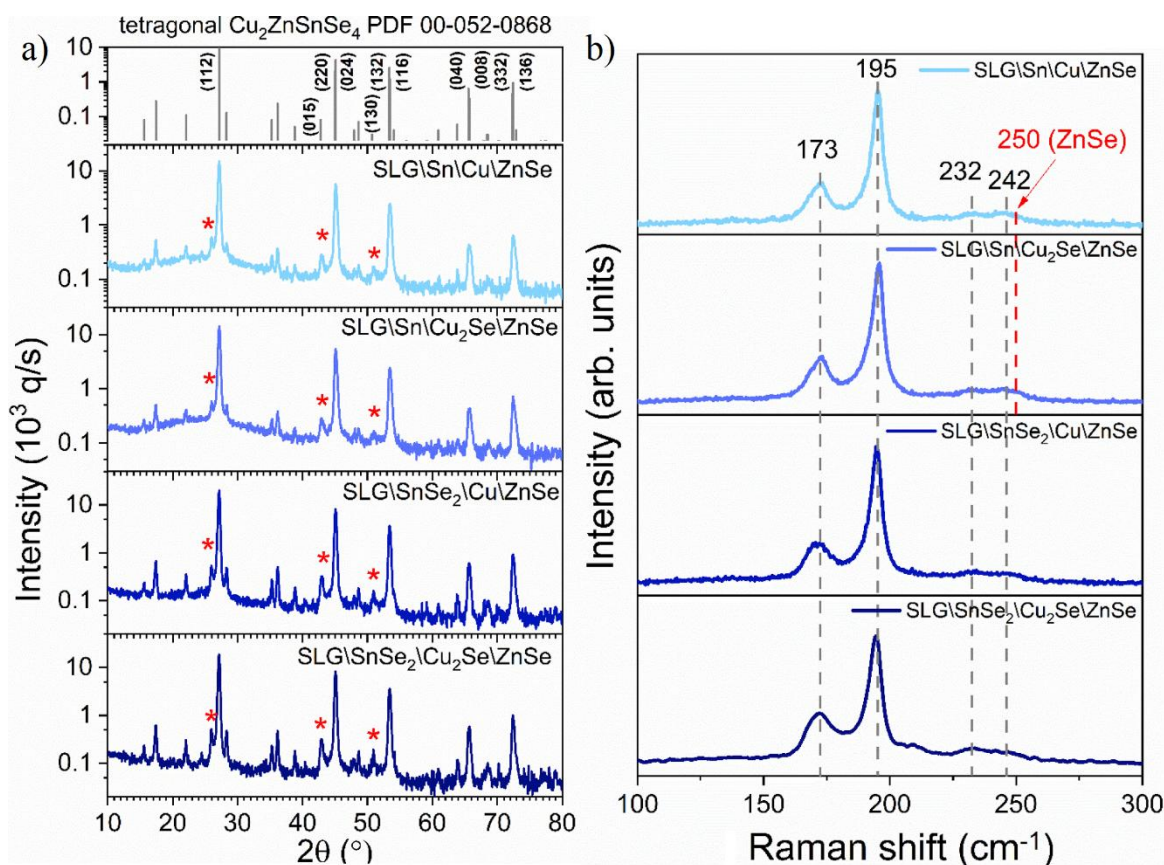


Figura 12 a) Difractogramele filmelor SLG\Sn\Cu\ZnSe, SLG\Sn\Cu₂Se\ZnSe, SLG\SnSe₂\Cu\ZnSe și SLG\SnSe₂\Cu₂Se\ZnSe depuse pe substraturi SLG și tratate termic în atmosferă de Sn + Se la 550 °C timp de 30 de minute. Liniile marcate cu (*) sunt linii parazitare generate de radiația $W L_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.47473 \text{ \AA}$) și, prin urmare, nu trebuie luate în considerare. b) Spectrele Raman ale celor patru probe tratate termic în atmosferă de Sn + Se la 550 °C timp de 30 de minute. Liniile punctate gri reprezintă maximele caracteristice fazei CZTSe, iar liniile punctate roșii indică faza secundară ZnSe. Selecție din contribuția proprie [4].

Analiza SEM, Figura 13, evidențiază diferențe semnificative de morfologie între cele patru filme CZTSe. Filmele $SLG\backslash Sn\backslash Cu\backslash ZnSe$ și $SLG\backslash Sn\backslash Cu_2Se\backslash ZnSe$ prezintă granule mici ($\approx 0.3\text{--}1\ \mu\text{m}$), cu porozitate și neomogenități la suprafață, în timp ce filmele obținute din precursori $SnSe_2$ ($SLG\backslash SnSe_2\backslash Cu\backslash ZnSe$ și $SLG\backslash SnSe_2\backslash Cu_2Se\backslash ZnSe$) prezintă granule mai mari ($1\text{--}3\ \mu\text{m}$) și o suprafață mai compactă și omogenă. Această evoluție este atribuită tratamentului termic în două etape, care favorizează difuzia și creșterea granulelor.

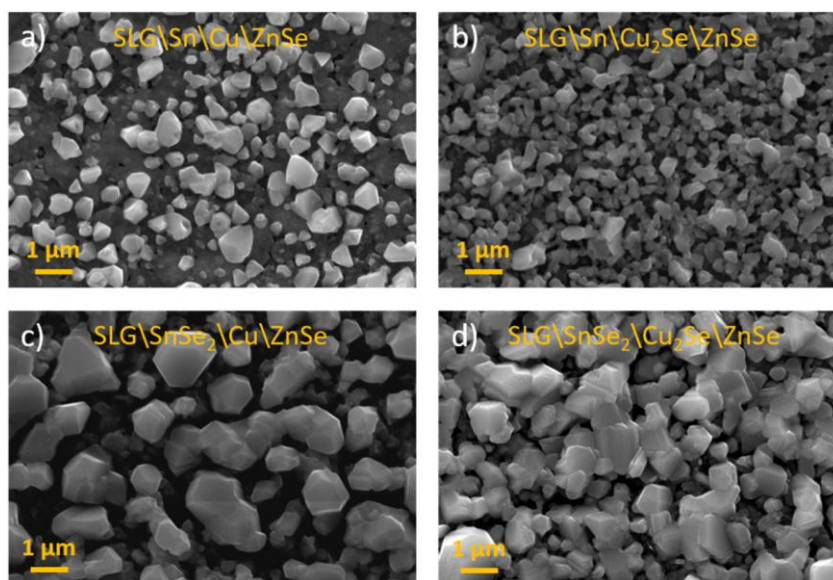


Figura 13 Imaginile SEM ale probelor CZTSe pentru configurațiile a) $SLG\backslash Sn\backslash Cu\backslash ZnSe$, b) $SLG\backslash Sn\backslash Cu_2Se\backslash ZnSe$, c) $SLG\backslash SnSe_2\backslash Cu\backslash ZnSe$ și d) $SLG\backslash SnSe_2\backslash Cu_2Se\backslash ZnSe$. Selecție din contribuția proprie [4].

Imaginile SEM în secțiune transversală, Figura 14, arată grosimi mai mici pentru filmele obținute din Sn ($\approx 800\text{--}1000\ \text{nm}$), ca urmare a evaporării Sn în timpul tratamentului

termic. În contrast, filmele obținute din SnSe_2 prezintă grosimi mai mari ($\approx 1200\text{--}1600\text{ nm}$), datorită stabilității termice superioare a precursorului SnSe_2 .

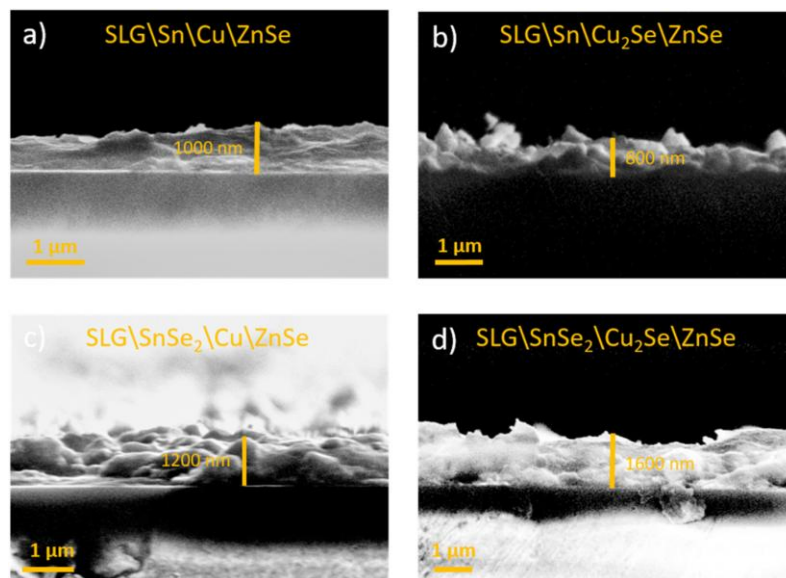


Figura 14 Imagini SEM în secțiune transversală ale filmelor CZTSe obținute din probele a) $\text{SLG}\backslash\text{Sn}\backslash\text{Cu}\backslash\text{ZnSe}$, b) $\text{SLG}\backslash\text{Sn}\backslash\text{Cu}_2\text{Se}\backslash\text{ZnSe}$, c) $\text{SLG}\backslash\text{SnSe}_2\backslash\text{Cu}\backslash\text{ZnSe}$ și d) $\text{SLG}\backslash\text{SnSe}_2\backslash\text{Cu}_2\text{Se}\backslash\text{ZnSe}$. Selecție din contribuția proprie [4].

Analiza EDS, Figura 15, indică faptul că filmele $\text{SLG}\backslash\text{Sn}\backslash\text{Cu}\backslash\text{ZnSe}$ și $\text{SLG}\backslash\text{Sn}\backslash\text{Cu}_2\text{Se}\backslash\text{ZnSe}$ sunt nestoichiometrice, cu deficit de Cu și Se și exces de Zn, explicând prezența fazei secundare ZnSe observate prin Raman. În schimb, filmele $\text{SLG}\backslash\text{SnSe}_2\backslash\text{Cu}\backslash\text{ZnSe}$ și $\text{SLG}\backslash\text{SnSe}_2\backslash\text{Cu}_2\text{Se}\backslash\text{ZnSe}$ prezintă compoziții apropiate de stoichiometria CZTSe (raport 2:1:1:4), ușor îmbogățite în Zn, condiție favorabilă pentru performanțe fotovoltaice ridicate. Prin urmare, aceste două configurații sunt considerate cele mai promițătoare pentru utilizarea ca strat absorbant în celule solare cu film subțire.

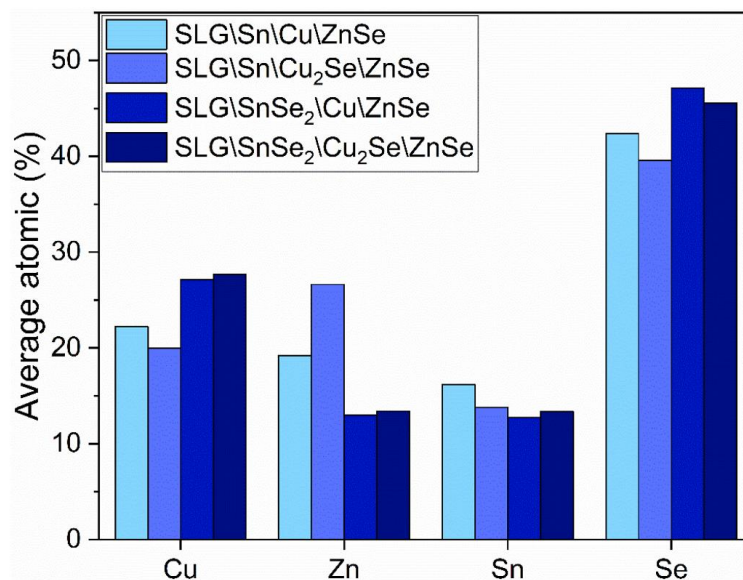


Figura 15 Rezultatele EDS ale probelor CZTSe tratate termic în atmosferă de Sn + Se la 550 °C timp de 30 de minute, provenite din probele SLG\Sn\Cu\ZnSe, SLG\Sn\Cu₂Se\ZnSe, SLG\SnSe₂\Cu\ZnSe și SLG\SnSe₂\Cu₂Se\ZnSe. Selecție din contribuția proprie [4].

Spectrele XPS ale celor patru filme CZTSe, Figura 16, obținute după pulverizare in-situ cu ioni Ar⁺, indică o chimie de suprafață similară pentru toate probele. Analiza nivelurilor de bază Cu 2p, Zn 2p_{3/2} și Sn 3d_{5/2} evidențiază trei contribuții distincte: componentele principale, asociate legăturilor Me–Se (Me = Cu, Zn, Sn), care reprezintă aproximativ 90% din semnal, componente la energii mai mici atribuite atomilor din vecinătatea defectelor de Se și componente la energii mai mari asociate oxidării de suprafață.

Defectele de Se sunt evidențiate și în spectrele Se 3d, cu o contribuție de aproximativ 14 - 19%, mai ridicată în cazul depunerii Cu ca precursor. Analiza arată că depunerea Cu₂Se favorizează o contribuție mai mare a legăturilor Cu–Se (~50%) față de depunerea Cu (~40%), în timp ce componenta Zn–Se este mai pronunțată în cazul depunerii Cu (~40%), indicând o suprafață relativ îmbogățită în Zn, dependentă de secvența de creștere.

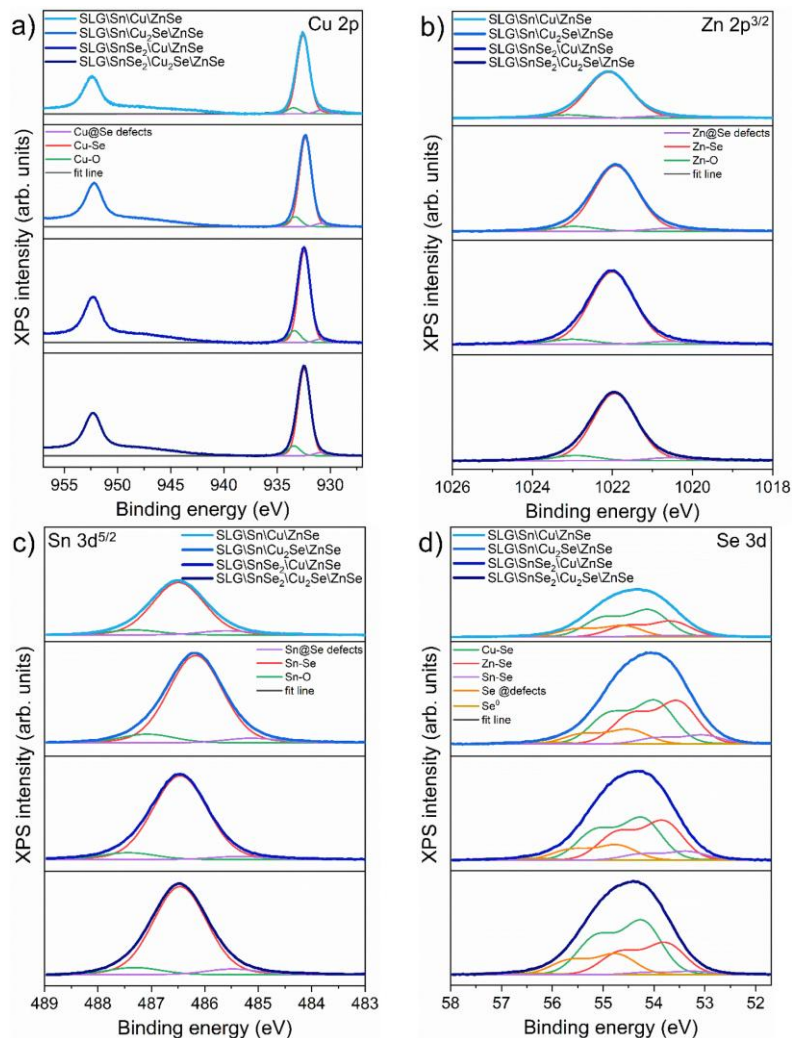


Figura 16 Spectrele XPS pentru nivelurile de bază de interes: a) Cu 2p; b) Zn 2p_{3/2}; c) Sn 3d_{5/2}; d) Se 3d pentru cele patru filme CZTSe. Selecție din contribuția proprie [4].

Componenta Cu–Se este mai semnificativă atunci când Cu₂Se este depus, reprezentând aproximativ 50% din totalul elementului Se din probă, comparativ cu aproximativ 40% pentru Cu. O variație similară de 10% se observă și în componenta Zn–Se, cu o contribuție de aproximativ 30% atunci când Cu₂Se este depus și de aproximativ 40% atunci când Cu este depus, indicând o suprafață relativ bogată în Zn datorită secvenței de creștere.

În ansamblu, rezultatele XPS confirmă formarea eficientă a fazei CZTSe în toate probele, tratamentul termic în atmosferă de Sn + Se fiind esențial pentru obținerea legăturilor

metal–seleniu. Energiile de legătură determinate sunt în bun acord cu valorile raportate în literatură, susținând calitatea chimică și structurală a filmelor obținute.

Diagramele Tauc ale filmelor CZTSe sunt prezentate în Fig. 17. Banda interzisă a fost calculată pe baza măsurărilor de transmisie utilizând ecuațiile 1 și 2.

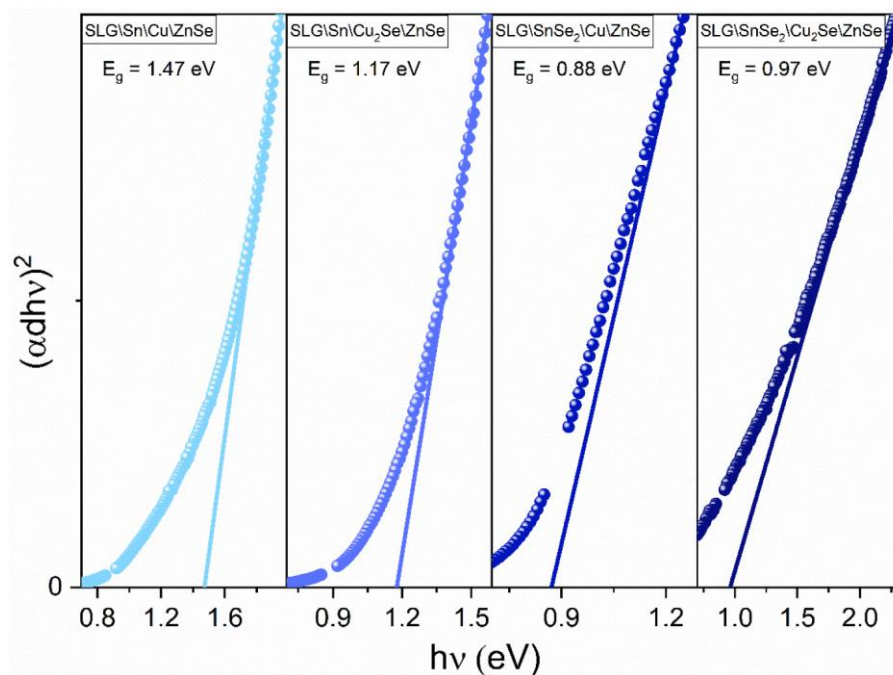


Figura 17 Diagramele Tauc ale filmelor CZTSe tratate termic în atmosferă de Sn + Se la 550 °C timp de 30 de minute. Selecție din contribuția proprie [4].

Benzile interzise determinate pentru cele patru filme CZTSe variază între 0.88 și 1.47 eV, valorile de 1.47 eV și 1.17 eV obținute pentru probele SLG\Sn\Cu\ZnSe și SLG\Sn\Cu₂Se\ZnSe fiind mai mari decât intervalul tipic al fazei CZTSe (0.8–1.0 eV), ca urmare a deviațiilor de compoziție. În schimb, probele SLG\SnSe₂\Cu\ZnSe și SLG\SnSe₂\Cu₂Se\ZnSe prezintă valori ale benzii interzise (0.88 și 0.97 eV) în acord cu literatura, indicând formarea predominantă a unei singure faze CZTSe. Aceste rezultate subliniază importanța controlului compozițional, deoarece banda optică interzisă influențează direct absorbția luminii și eficiența potențială a materialului în aplicații fotovoltaice.

Proprietățile electrice ale filmelor CZTSe au fost analizate prin măsurători Hall, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 7 respectând metodologia descrisă în cazul filmelor de CZTS.

Tabelul 7 Rezultatele măsurătorilor efectului Hall obținute la temperatura camerei. [4]

Probă	Tip conductivitate	Rezistivitate (Ωcm)	Concentrație purtători (cm^{-3})	Mobilitate ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
SLG\Sn\Cu\ZnSe	p	65.80	6.51×10^{16}	1.45
SLG\Sn\Cu ₂ Se\ZnSe	p	90.51	1.38×10^{16}	4.99
SLG\SnSe ₂ \Cu\ZnSe	p	0.121	7.40×10^{19}	0.69
SLG\SnSe ₂ \Cu ₂ Se\ZnSe	p	0.064	1.45×10^{20}	0.66

Toate filmele CZTSe prezintă conductivitate de tip p, cu golurile ca purtători majoritari, și concentrații ridicate de purtători de sarcină, ceea ce conduce la o conductivitate electrică mare și rezistivități scăzute. Filmele obținute din precursori SnSe₂, SLG\SnSe₂\Cu\ZnSe și SLG\SnSe₂\Cu₂Se\ZnSe, prezintă cele mai mari concentrații de goluri ($\approx 7.4 \times 10^{19} - 1.45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). În ansamblu, conductivitatea de tip p și densitatea mare de purtători confirmă potențialul filmelor CZTSe pentru aplicații fotovoltaice, iar diferențele de mobilitate și rezistivitate evidențiază rolul esențial al compoziției și microstructurii în controlul proprietăților electrice.

2.4 Concluzii

În aceste studii, am sintetizat cu succes filme de CZTS și CZTSe de înaltă calitate utilizând un proces secvențial de pulverizare catodică cu magnetron, urmat de un tratament termic controlat în atmosfere de S, Sn + S și Sn + Se. Proprietățile structurale, compoziționale,

morfologice, optice și electrice ale filmelor au fost investigate, demonstrând posibilitatea obținerii structurilor kesterită monofazice, cu doar urme minore de faze secundare, precum SnS_2 , ZnS și ZnSe cubic.

Atât filmele de CZTS, cât și cele de CZTSe au prezentat suprafețe compacte și omogene, cu granule mari, ceea ce le face potrivite pentru utilizarea în celule solare cu film subțire. Condițiile de tratament termic și configurațiile straturilor au influențat compoziția elementară, obținându-se filme bogate în Sn în atmosfera Sn + S și filme bogate în Zn în atmosfera S pentru CZTS, în timp ce compoziții stoichiometrice au fost atinse în filmele CZTSe din structurile $\text{SLG}/\text{SnSe}_2/\text{Cu}/\text{ZnSe}$ și $\text{SLG}/\text{SnSe}_2/\text{Cu}_2\text{Se}/\text{ZnSe}$. Analiza XPS a confirmat concentrații ridicate de Zn și Sn la suprafață, în timp ce Cu și raportul S/Se au fost ușor mai scăzute.

Valorile benzii interzise pentru CZTS (1.38–1.50 eV) și CZTSe (0.81–1.95 eV) s-au încadrat în intervalul optim pentru straturi active în celulele solare cu film subțire, asigurând o absorbție eficientă a luminii. Măsurătorile Hall au arătat că toate filmele prezintă conductivitate de tip p, cu concentrații de purtători între 10^{15} și 10^{20} cm^{-3} și mobilități cuprinse între 0.6 și $9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pentru CZTS și 0.66 – $1.45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pentru CZTSe.

Aceste rezultate demonstrează că ambele metode de sinteză permit obținerea de filme CZTS și CZTSe bine cristalizate și aproape stoichiometrice, ceea ce le face candidați excelenți pentru celule solare cu film subțire. Procesul de tratament termic în două etape în Sn + Se pentru filmele de CZTSe a reușit să compenseze pierderile de Sn și Se, în timp ce stratul superior de ZnSe a facilitat formarea completă a fazei CZTSe. Similar, filmele de CZTS tratate termic în Sn + S au prezentat o calitate superioară, cu rapoarte controlate Zn/Sn.

În concluzie, aceste rezultate evidențiază potențialul de a obține filme de CZTS și CZTSe pentru îmbunătățirea eficienței și performanței celulelor solare, demonstrând, totodată, o metodă scalabilă de sinteză pentru producția la scară largă.

3. Sisteme bidimensionale de tip nanoplachete pentru aplicații memristive

3.1. Introducere

În ultimele două decenii, interesul pentru nanomaterialele bidimensionale, precum grafena, calcogenurile metalelor și fosforena, a crescut semnificativ datorită aplicațiilor lor în tranzistori cu efect de câmp, dispozitive optoelectronice, sisteme de stocare a energiei și senzori. Dintre materialele de tip van der Waals, seleniura de staniu (SnSe) a atras o atenție deosebită datorită eficienței sale ridicate de conversie termoelectrică, cuantificată prin figura de merit, precum și datorită proprietăților sale electronice și structurale anisotrope.

SnSe este un semiconductor de tip p cu structură cristalină ortorombică (grup spațial Pnma), caracterizat prin straturi duble de atomi de Sn și Se legați prin interacțiuni van der Waals. Materialul prezintă aplicații potențiale în dispozitive de memorie, fotovoltaice, optoelectronice și ca material anodic pentru baterii Li-ion, având o bandă interzisă indirectă de ~ 0.9 eV și directă de ~ 1.3 eV. Miniaturizarea la scară nanometrică permite obținerea de structuri bi- și monostrat, ceea ce conferă SnSe un potențial ridicat pentru viitoarele generații de dispozitive semiconductoare. Printre metodele de sinteză, depunerea chimică din faza de vapori (PVT) s-a dovedit capabilă să producă cristale 2D de înaltă calitate, cu stabilitate structurală ridicată, fiind considerată o tehnică promițătoare pentru aplicații optoelectronice

Transportul termic și electric reprezintă un aspect esențial în proiectarea dispozitivelor bazate pe SnSe. Deoarece fononii sunt principalii purtători de căldură în semiconductori, înțelegerea comportamentului lor în funcție de temperatură este crucială pentru corelarea conductivității termice cu efectele anarmonice ale rețelei cristaline. Conductivitatea termică scăzută a SnSe (≈ 0.7 W m⁻¹ K⁻¹ la 300 K pe direcțiile b și c și < 0.5 W m⁻¹ K⁻¹ pe direcția a) și conductivitatea electrică anizotropă (≈ 10 S cm⁻¹ pe axele b și c și ≈ 1 S cm⁻¹ pe axa a) îl recomandă pentru aplicații termoelectrice. Cu toate acestea, studiile detaliate asupra comportamentului fononilor în SnSe obținut prin PVT sunt încă limitate.

Spectroscopia Raman, metodă nedistructivă de înaltă rezoluție, este utilizată pe scară largă pentru investigarea structurii cristaline, vibrațiilor rețelei, dispersiei fononilor și interacțiunilor electron–fonon în nanomateriale. Dependența de temperatură a poziției și lărgimii maximelor Raman (FWHM) oferă informații asupra numărului de straturi, defectelor și efectelor anarmonice ale potențialului rețelei, fiind un instrument eficient pentru corelarea proprietăților structurale cu transportul termic.

Memristorii sunt elemente pasive cu două terminale, capabile să stocheze informația sub forma mai multor stări de rezistență, mimând comportamentul sinapselor biologice. Memristorii bazați pe materiale 2D prezintă avantaje semnificative, precum tensiuni operaționale reduse și integrare facilă în heterostructuri. În configurațiile laterale, similare tranzistorilor cu efect de câmp, efectele memristive pot fi induse de migrarea defectelor sau de tranziții de fază locale de-a lungul canalului bidimensional.

În acest capitol sunt prezentate sinteza nanoplăchetelor de SnSe prin depunere chimică din faza de vapori (PVT) și investigarea comportamentului fononilor optici prin spectroscopie micro-Raman în intervalul de temperatură 5–300 K. Au fost analizate modurile Raman A_g^1 , B_{3g}^1 , A_g^2 , B_{3g}^2 , A_g^3 și A_g^4 , iar datele experimentale au fost interpretate utilizând un model de cuplare anarmonică a fononilor.

În plus, a fost realizat un memristor lateral SnSe prin transferul nanoplăchetelor pe electrozi Ti/Au, iar performanțele electrice ale dispozitivului au fost evaluate și comparate cu cele raportate în literatură. De asemenea, au fost investigate metodele de obținere și proprietățile nanoplăchetelor de SnSe dopate cu Fe, cu scopul de a analiza influența dopajului asupra proprietăților structurale și morfologice ale materialului.

3.2. Rezultate și discuții

Nanoplachete de SnSe și SnSe:Fe au fost sintetizate utilizând o instalație CVD/PVT. Morfologia nanoplachetelor a fost investigată prin microscopie optică și AFM, evidențiind forma dreptunghiulară specifică structurii cristaline ortorombice. Microscopia optică indică un contrast uniform, sugerând o grosime constantă a nanoplachetelor, Figura 18 a). Analiza AFM, Figura 18 b), relevă grosimi sub 100 nm, controlabile prin parametrii de creștere utilizați în procesul de sinteză. Imaginea SEM, Figura 18 c), împreună cu cartografierea elementală EDX, confirmă o distribuție uniformă a elementelor pe întreaga nanoplachetă, cu o compoziție apropiată de stoichiometria ideală, de 48% Sn și 52% Se. Analiza HR-TEM, Figura 18 d), evidențiază o rețea cristalină bine definită, cu o constantă de rețea de aproximativ 3.04 Å, corespunzătoare planurilor (011), iar modelul SAED, Figura 18 e), observat de-a lungul axei [100], confirmă faza ortorombică a SnSe (COD ID: 1537675).

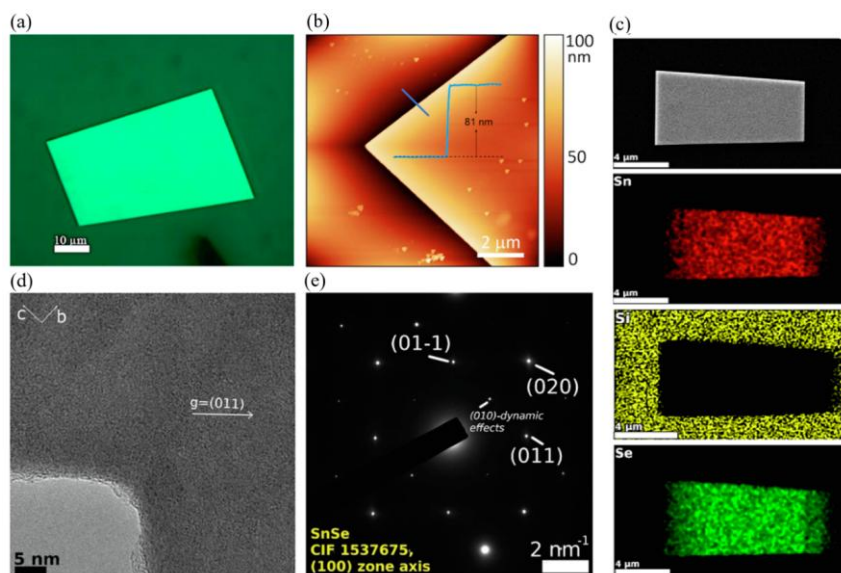


Figura 18 Sinteza și caracterizarea nanoplachetelor de SnSe. (a) Imagine optică a unei nanoplachete. (b) Imaginea AFM a nanoplachetei de SnSe care prezintă o grosime sub 100 nm (c) Imaginea SEM și distribuția elementală EDX (d) HR-TEM al unei nanoplachete de SnSe (e) Modelul SAED corespunzător observat de-a lungul axei [100], confirmând natura ortorombic monocristalină. Selecție din contribuția proprie [5].

Rezultatele XPS sunt prezentate în Figura 19, spectrele fiind analizate utilizând dublete Voigt pentru nivelele Sn 3d și Se 3d. Spectrul Sn 3d indică prezența predominantă a fazei SnSe, cu stări Sn²⁺ la ~485 eV și Se²⁻ la ~52.7 eV. Componenta Sn⁴⁺, asociată SnO₂, apare la energii de legare peste 486.5 eV și este atribuită oxidării de suprafață, ca urmare a expunerii probei la aer. Alte componente din spectrul Se 3d sunt asociate defectelor de tip SnSe_x, vacanțelor de Sn sau legăturilor Se–Se, precum și Se⁰ și adsorbanților de suprafață, în acord cu literatura de specialitate.

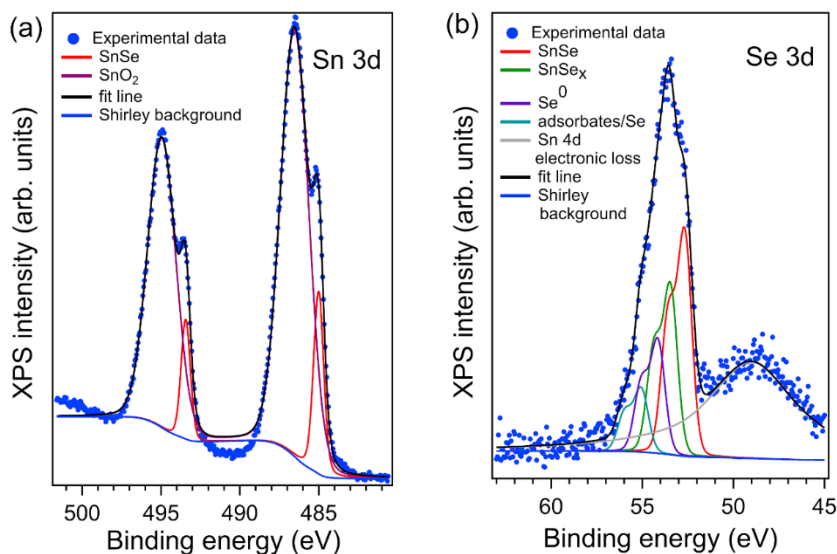


Figura 19 Datele experimentale obținute din analiza XPS împreună cu deconvoluțiile spectrelor și atribuirea componentelor pentru (a) Sn 3d și (b) Se 3d. Selecție din contribuția proprie [5].

SnSe cristalizează în structura ortorombică Pnma (D_{2h}^{16}), cu opt atomi în celula elementară. Analiza simetriei fononice în punctul Γ conduce la 12 moduri Raman active, 7 moduri IR active și 2 moduri inactive. Conform regulilor de selecție Raman pentru grupul spațial Pnma, patru moduri A_g și două B_{3g} sunt așteptate în geometria de retroîmprăștiere de-a lungul direcției Z. Spectrul Raman măsurat la 5 K prezintă șase moduri Raman distincte, A_g^1 , B_{3g}^1 , A_g^2 , B_{3g}^2 , A_g^3 și A_g^4 , localizate la aproximativ 35.9, 39.3, 72.8, 118.3, 142.0 și 154.1 cm^{-1} , Figura 20, în bun acord cu raportările anterioare. Detectarea modurilor A_g^1 și B_{3g}^1 , cu

energie joasă, a fost posibilă datorită calității cristaline ridicate a nanoplăchetelor și rezoluției spectrale a configurației experimentale.

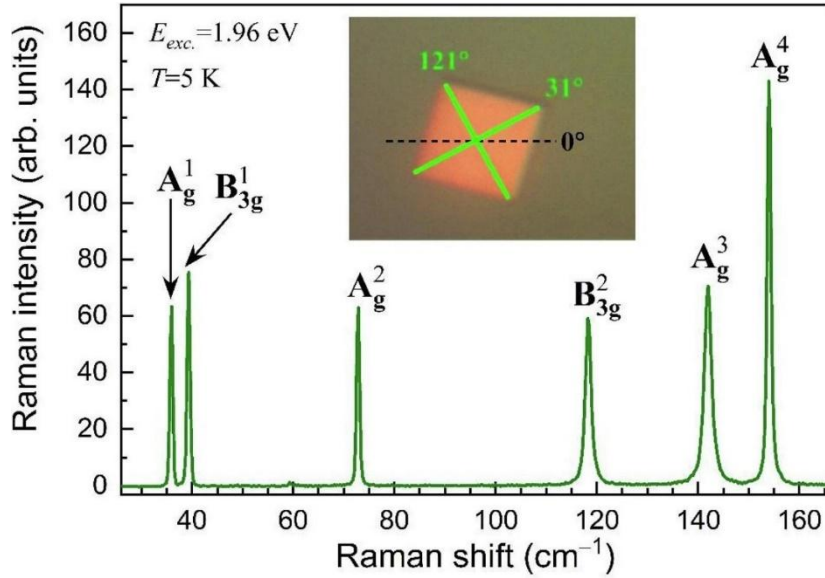


Figura 20 Spectru Raman măsurat pe o nanoplăchetă de SnSe la 5 K. Insetul arată nanoplăcheta măsurată. Selecție din contribuție proprie [5].

Pentru investigarea anizotropiei structurale, au fost efectuate măsurători Raman polarizate. Imaginea optică a nanoplăchetei, cu orientarea diagonalelor definită, este prezentată în Figura 20. Diagramele polare ale intensităților Raman, obținute în configurațiile coliniară (XX) și încrucișată (XY), sunt prezentate în Figurile 21 și 22. Analiza a fost realizată prin rotația controlată a polarizării utilizând o placă $\lambda/2$ motorizată, iar intensitățile au fost ajustate folosind relația $I(\theta)$, descrisă de ecuația 3. Axele de polarizare ale tuturor modurilor A_g sunt aliniate la $\sim 37^\circ$, în timp ce modurile B_{3g} sunt orientate la $\sim 81^\circ$, fiind decalate cu aproximativ 45° . Modurile A_g prezintă o simetrie de tip „2-fold”, iar modurile B_{3g} o simetrie „4-fold”. În configurația XY, Fig. 22, axele de polarizare sunt rotite cu $\sim 45^\circ$ față de configurația XX, iar pentru modul A_g^4 este observată o simetrie aparent „3-fold”.

$$I(\theta) = (|a|\sin^2(\theta - \varphi) + |c|\cos\xi\cos^2(\theta - \varphi))^2 + |c|^2\sin^2\xi\cos^4(\theta - \varphi) \quad (3)$$

unde $|a|$ și $|c|$ sunt amplitudinile modurilor fononului, φ reprezintă faza, ξ reprezintă diferența de fază.

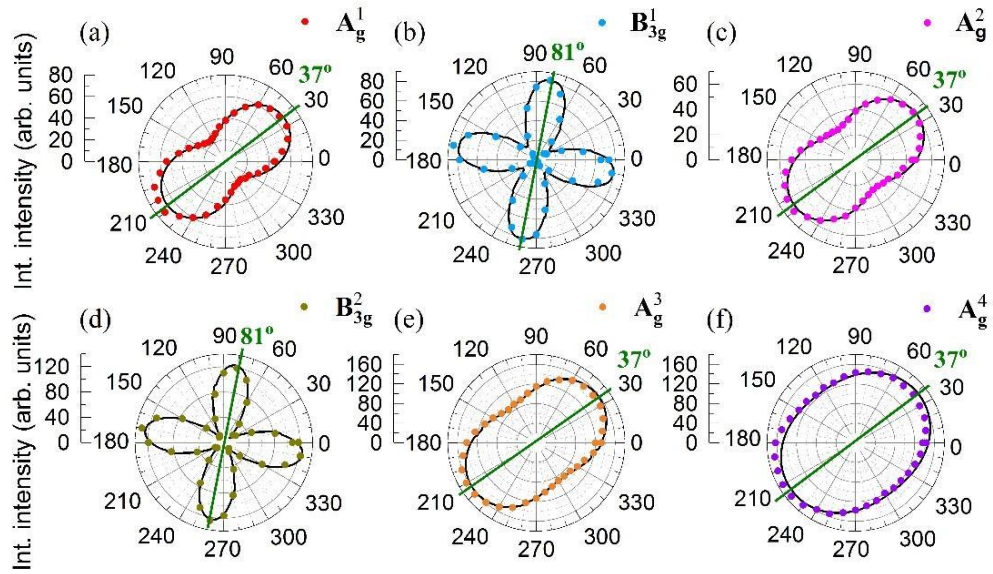


Figura 21 Grafice polare ale intensităților modurilor fononice: (a) A_g^1 , (b) B_{3g}^1 , (c) A_g^2 , (d) B_{3g}^2 , (e) A_g^3 , (f) A_g^4 , măsurate pe nanoplacheta de SnSe în configurația XX la $T=5$ K sub excitație de 1.96 eV. Liniile continue verzi de pe diagramele polare sunt de-a lungul axelor de polarizare ale modurilor. Selecție din contribuția proprie [5].

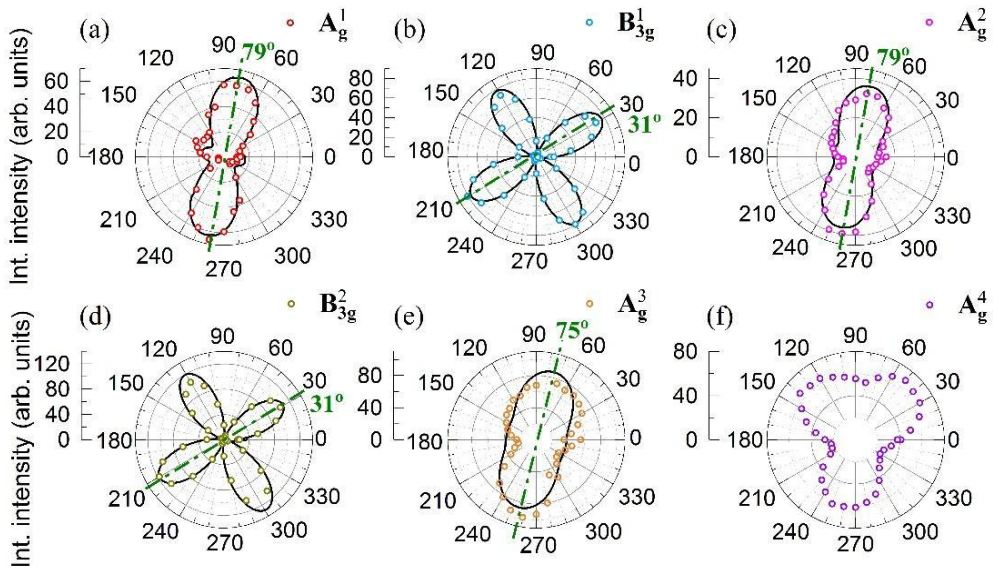


Figura 22 Grafice polare ale intensităților modurilor fononice: (a) A_g^1 , (b) B_{3g}^1 , (c) A_g^2 , (d) B_{3g}^2 , (e) A_g^3 , (f) A_g^4 , măsurate pe nanoplacheta de SnSe în configurația XY la $T=5$ K sub excitație de 1.96 eV. Liniile continue verzi de pe diagramele polare sunt de-a lungul axelor de polarizare ale modurilor. Selecție din contribuția proprie [5].

excitație de 1.96 eV. Liniile continue verzi de pe diagramele polare sunt de-a lungul axelor de polarizare ale modurilor. Selecție din contribuția proprie [5].

Spectrele Raman în funcție de temperatură sunt prezentate în Figura 23. Creșterea temperaturii determină trei efecte principale asupra modurilor Raman: deplasarea maximelor către energii mai joase, lărgirea profilului liniilor și variații ale intensității. Scăderea temperaturii conduce, în schimb, la creșterea energiilor fononilor și la reducerea lărgimii maximelor. Diferențele observate în comportamentul termic al anumitor moduri sunt atribuite termenilor anarmonici ai energiei potențiale vibraționale, a căror analiză oferă informații relevante privind distorsiunile structurale și procesele termice implicate.

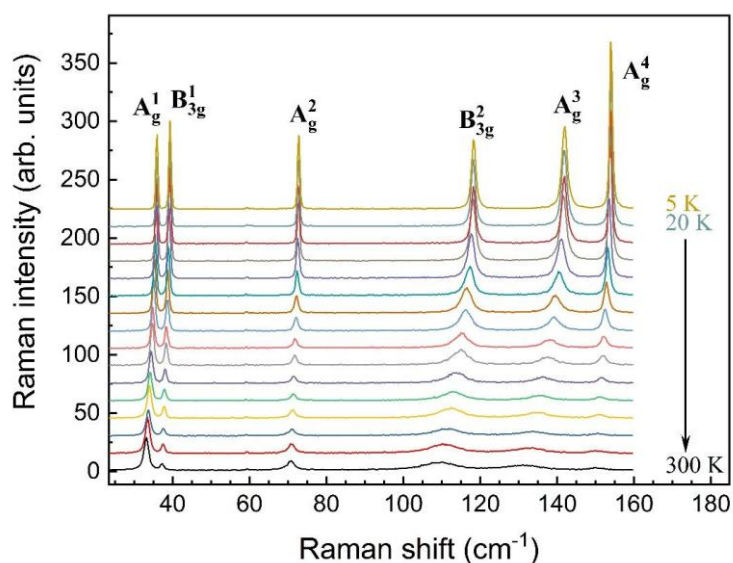


Figura 23 Spectru Raman dependent de temperatura pentru nanoplacheta de SnSe. Selecție din contribuția proprie [5].

Pentru o analiză cantitativă a efectului temperaturii asupra energiilor și lărgimilor modurilor fononice, maximele Raman au fost ajustate cu funcții Lorentz. Evoluțiile în funcție de temperatură ale energiilor fononilor și ale lărgimilor la semiînălțime (FWHM) pentru toate modurile investigate sunt prezentate în figurile 24 și 25.

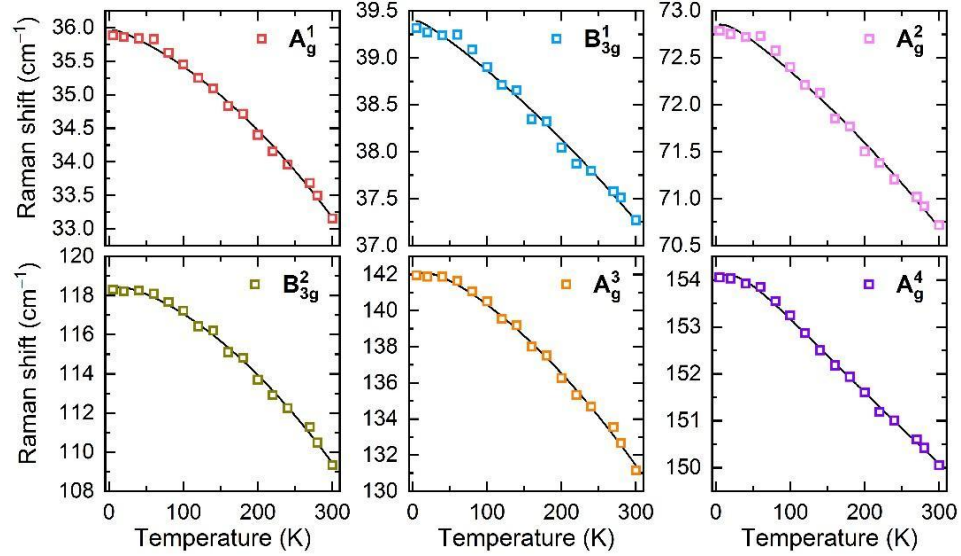


Figura 24 Deplasarea poziției modurilor fononice în funcție de temperatură folosind o excitare de 1.96 eV. Liniile continue sunt fitări ale punctelor experimentale folosind ecuația 5.2. Selecție din contribuția proprie [5].

Pentru o mai bună înțelegere a dependenței de temperatură a energiilor fononilor, prezentată în Fig. 24, modelul dezvoltat de Balkanski et al. [6], care ia în considerare anarmonicitatea fononului datorată interacțiunii fonon-fonon, a fost utilizată. Dependența de temperatură corespunzătoare pentru frecvența fononului, $\omega(T)$ este dată de ecuația 4:

$$\omega(T) = \omega_0 + A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) \quad (4)$$

unde ω_0 este frecvența armonică la $T=0$ K, $x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_bT}$, $y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_bT}$, \hbar este constanta lui Plank redusă și k_B este constanta Boltzmann. A și B sunt coeficienți anarmonici reprezentând contribuțiile individuale ale proceselor anarmonice în care sunt implicați trei și patru fononi. Parametrii de fitare sunt rezumați în Tabelul 5.1. Deoarece parametrii anarmonici sunt mult mai mici în comparație cu frecvențele armonice găsite, energia fononului la $T=0^\circ\text{K}$ corespunzătoare lui $\omega_0 + A + B$, este în mare parte legată de partea armonică. În mod similar, parametrul B ajustat este cu aproximativ un ordin de mărime mai mic decât A, ceea ce sugerează că procesele în care sunt implicați 3 fononi domină în căile de interacție a fononilor

în funcție de temperatură. Expansiunea termică a rețelei în analiza energiilor fononilor a fost neglijată (deoarece parametrul Grüneisen pentru modul B_{3g}^1 nu este raportat în literatură).

Tabelul 8 Parametrii de fitare a dependenței de temperatură a deplasării maximelor modurilor fononice și a lărgimii maximelor. [5]

	A_g^1	B_{3g}^1	A_g^2	B_{3g}^2	A_g^3	A_g^4
ω_0 (cm ⁻¹)	36.023 ±0.048	39.469 ±0.055	73.004 ±0.054	119.01 ±0.21	143.24 ±0.27	155.100 ±0.082
A (cm ⁻¹)	-0.0548 ±0.0096	-0.075 ±0.012	-0.148 ±0.021	-0.49 ±0.12	-1.05 ±0.18	-1.008 ±0.060
B (cm ⁻¹)	-0.00175 ±0.00023	-0.00081 ±0.00031	-0.0027 ±0.0010	-0.0726 ±0.0091	-0.097 ±0.016	0.0095 ±0.0056
γ_0 (cm ⁻¹)	0.427 ±0.023	0.568 ±0.020	0.467 ±0.040	0.665 ±0.149	1.22 ±0.23	0.37 ±0.15
C (cm ⁻¹)	0.0284 ±0.0047	0.0153 ±0.0044	0.084 ±0.016	0.449 ±0.089	0.23 ±0.16	0.32 ±0.11
D (cm ⁻¹)	0.00039 ±0.00011	0.00004 ±0.00012	0.00311 ±0.00075	0.0738 ±0.0067	0.131 ±0.014	0.035 ±0.011

Evoluția în funcție de temperatură a lărgimii liniilor, Fig. 25, pentru modurile fononice poate fi descrisă într-un mod similar cu analiza lor energetică menționată mai sus folosind ecuația 5:

$$\gamma = \gamma_0 + C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) \quad (5)$$

unde γ_0 este largimea maximului legat de limitarea fononului și deformarea neomogenă în timp ce C și D sunt coeficienți anarmonici reprezentând contribuțiile individuale ale împrăștierii anarmonice a trei și patru fononi. În cazul fitării largimii maximelor, s-au utilizat valorile ω_0 obținute din fitarea dependenței de temperatură a energiei fononilor.

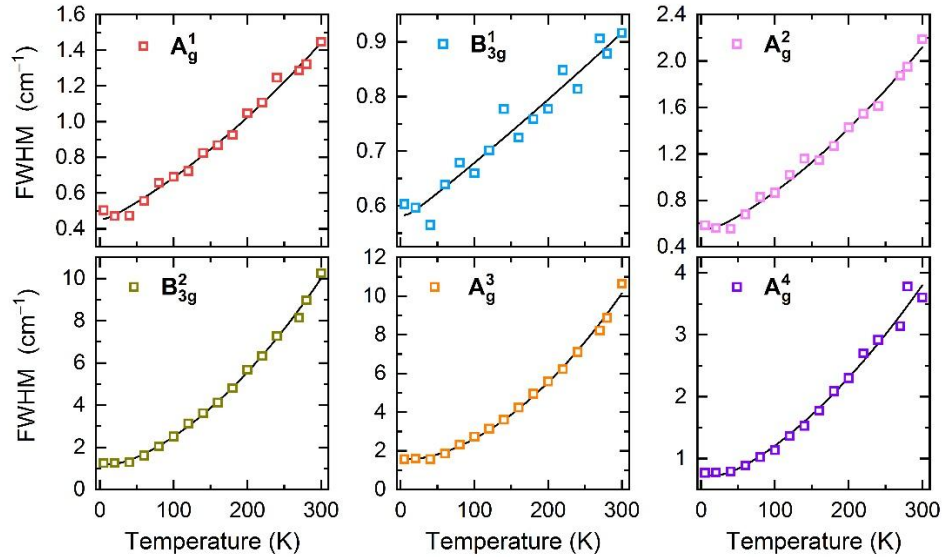


Figura 25 Evoluția în funcție de temperatură a largimii maximelor modurilor fononice folosind o excitare de 1.96 eV. Linile continue sunt fitări ale punctelor experimentale folosind ecuația 3. Selecție din contribuția proprie [5].

Se poate observa că largimea liniei legată de limitare fononului este mult mai mare pentru majoritatea modurilor fononice în comparație cu parametrii C și D. Totuși, pentru modurile B_{3g}^2 și A_g^4 , parametrii γ_0 și C sunt la același nivel, ceea ce sugerează un rol neglijabil al proceselor cu 3 fononi în evoluția termică a modurilor fononice corespunzătoare. Mai mult, cu excepția modului A_g^3 , coeficienții D sunt mult mai mici în comparație cu C, ceea ce sugerează că procesele cu trei fononi sunt procese dominante. Compararea parametrilor calculați pentru modurile B_{3g}^2 , A_g^3 și A_g^4 cu cei raportați în [7] demonstrează că parametrul γ_0 este supraestimat. Cel mai probabil aceasta se întâmplă

probabil pentru că măsurătorile spectrelor Raman au fost efectuate doar până la 80 K, în comparație cu 5 K în experimentul nostru.

Pentru investigarea proprietăților memristive, a fost realizat un dispozitiv pe bază de SnSe prin transferul unei nanoplăchete pe electrozi metalici de Ti/Au. Caracteristica curent-tensiune ($I-V$), care evidențiază un comportament tipic de memorie nevolatilă specific memristorilor, este prezentată în Figura 26. Inițial, dispozitivul se află într-o stare de rezistivitate ridicată. Prin aplicarea unei tensiuni continue pozitive, curentul crește progresiv până la atingerea unei tensiuni de prag, moment în care are loc o creștere bruscă a curentului, corespunzătoare comutării în starea de rezistivitate scăzută. La reducerea tensiunii aplicate, dispozitivul își menține starea de conductivitate ridicată. Aplicarea unei tensiuni negative determină revenirea dispozitivului în starea de rezistivitate ridicată, stare care este păstrată și după anularea tensiunii, confirmând caracterul nevolatil al comutării. Pentru protejarea dispozitivului în timpul măsurătorilor, a fost utilizat un curent de limitare de 100 μA .

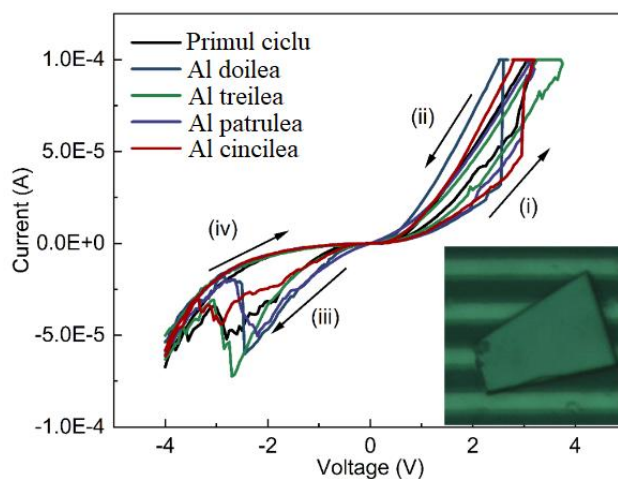


Figura 26 Comutarea memorie nevolatila a memristorului de SnSe. Insetul arată o nanoplăchetă SnSe transferată pe contactele Ti/Au. Selecție din contribuția proprie [5].

O comparație între memristorul investigat și dispozitivele similare găsite în literatură, bazată pe TMD-uri sau monocalcogenuri de grupa IV precum SnSe, este dată în Tabelul 9.

Tablul 9 Comparare a memristorului dezvoltat în această lucrare cu memristori raportați în literatură. [5]

Memristor	Mecanismul de comutare	Tensiune comutare [V]	Curent de operare [A]	Ciclări [Cycle]	Timp de retenție[s]
Au–MoS ₂ –Au	Migrarea defectelor	80	10 ⁻⁴	475	9 × 10 ⁴
Ti/Au–MoS ₂ –Ti/Au	Migrarea defectelor	50	10 ⁻⁴	N/A	N/A
Au–MoS ₂ –Au	Tranziții de fază	3.0	10 ⁻⁵	1000	7 × 10 ³
Ti–TaS ₂ –Ti	Tranziții de fază	3.0	10 ⁻³	N/A	N/A
Ag–MoS ₂ –Pt	Formare de filament	2.0	10 ⁻⁵	N/A	N/A
Ag–SnO _x /SnSe–Ni/Au	Formare de filament	0.4	10 ⁻⁵	4000	10
Cr/Au–NbO _x /NbSe ₂ –Cr/Au	Formare de filament	1.0	10 ⁻⁴	20	3000
Ti/Au–SnSe–Ti/Au	Migrarea defectelor	3.0	10 ⁻⁴	> 10	> 30

Doparea SnSe cu metale de tranziție (TMs) poate îmbunătăți și mai mult proprietățile acestuia prin introducerea unor noi funcționalități, precum comportamentul magnetic, esențial pentru aplicațiile electronice și spintronice avansate. În acest sens, am realizat experimente de dopare a nanoplăchetelor de SnSe cu specii chimice ale metalelor de tranziție: Fe și Cr.

Metoda de sinteză folosită este similară metodei de obținere a nanoplăchetelor de SnSe, adăugându-se în materialul precursor și FeCl₃. Pentru a obține niveluri de dopare cu Fe în SnSe compatibile cu semiconductori magnetici diluați, pulberea higroscopică de FeCl₃ (puritate 99.99%) trebuie cântărită cu precizie în cadrul experimentelor CVD. Astfel, aceasta a fost dizolvată în apă deionizată (la o concentrație de 2 mg FeCl₃/mL), iar soluția rezultată a fost picurată peste pulberea de SnSe plasată în amonte, într-o barcă de cuarț. Având în vedere că FeCl₃ fierbe la 316 °C, iar temperatura de depunere pentru SnSe este mult mai mare (820 °C), s-au utilizat cantități crescătoare de FeCl₃, conform celor prezentate în Tabelul 10 rezultând în 3 tipuri de probe diferite.

Tabelul 10 Cantitățile de material utilizate în experimentele de depunere prin PVT. [8]

Compoziție nr.	SnSe (mg)	FeCl ₃ (mg/mL)	Compoziție teoretică
1	2.3	0.4/0.2	(Sn _{0.83} Fe _{0.17})Se
2	3.9	0.8/0.4	(Sn _{0.80} Fe _{0.20})Se
3	1.4	0.4/0.2	(Sn _{0.74} Fe _{0.26})Se

Utilizând microscopia optică, am observat formarea diferitelor forme, nanoplăchete și fire de SnSe dopat cu Fe (SnSe:Fe) pe suprafața substraturilor de SiO₂/Si, în funcție de cele

trei compoziții diferite ale materialelor sursă (conform figurilor 5.10, 5.11 și 5.12).

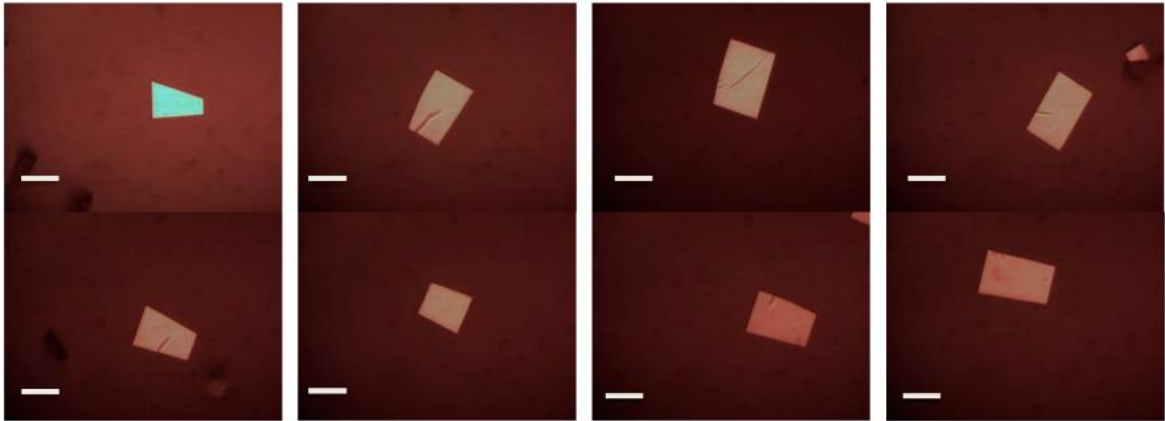


Figura 27 Imagini optice ale plachetelor de SnSe dopat cu Fe (mărire de $800\times$) având forme dreptunghiulare și dimensiuni diferite, obținute utilizând materialele sursă cu compoziția nr. 1. Bara de scală din fiecare imagine reprezintă $20\ \mu\text{m}$. Selecție din contribuția proprie [8].

Forma plachetelor de SnSe:Fe obținuți din materialele sursă cu compoziția nr. 1 (Figura 27) a fost cea mai apropiată de cea a SnSe nedopat. Aceste plachete au prezentat o dimensiune laterală medie de aproximativ $25\ \mu\text{m}$ (distribuția dimensiunilor este prezentată în Figura 30), cu grosimi variabile, inclusiv unele plachete având grosimi sub $150\ \text{nm}$. Figura 27 prezintă o selecție a acestora. După cum se poate observa, plachetele prezintă predominant o formă dreptunghiulară, caracteristică structurii ortorombice a fazei SnSe. Contrastul uniform din imaginile de microscopie optică sugerează că plachetele au o grosime constantă pe întreaga lor dimensiune laterală.

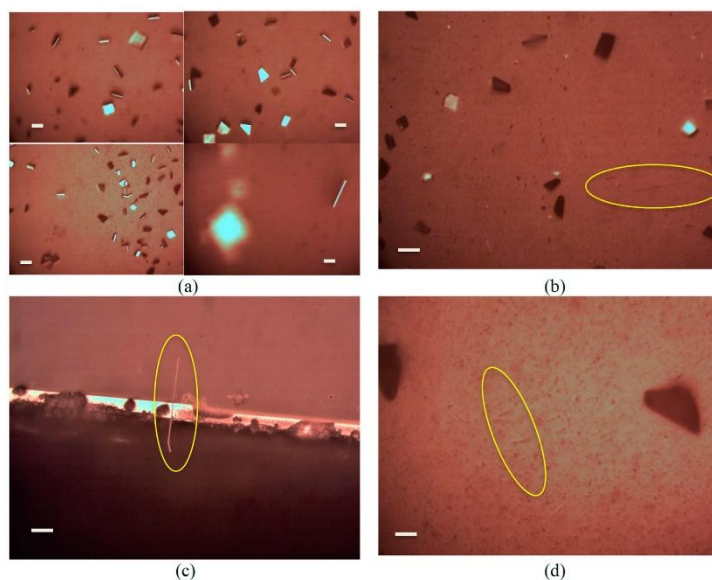


Figura 28 Imagini optice ale obiectelor de SnSe dopat cu Fe (mărire de $400\times$) cu forme și dimensiuni diferite, formate utilizând materialele sursă cu compoziția nr. 2. Plachetele cu forme variate, precum dreptunghiuri, benzi și fire, sunt prezentați în (a–d). Bara de scală din fiecare imagine reprezintă $20\ \mu\text{m}$. Selecție din contribuția proprie [8].

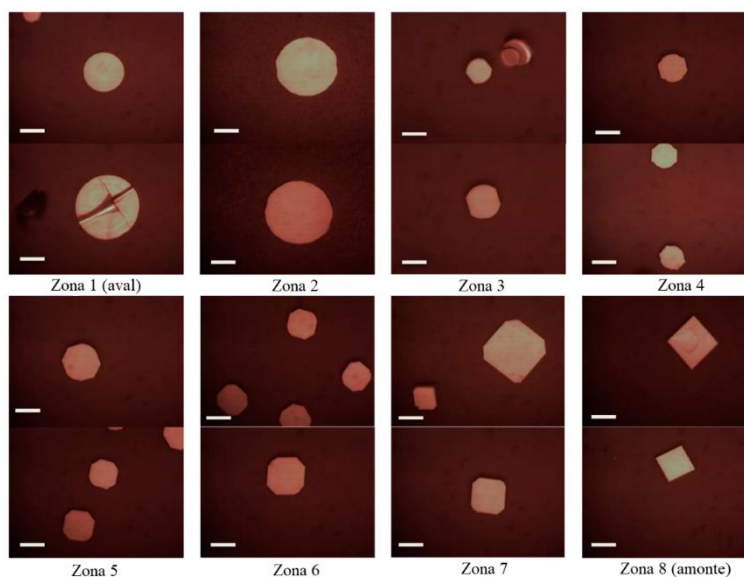


Figura 29 Imagini optice ale plachetelor de SnSe dopat cu Fe (mărire de $800\times$) cu forme și dimensiuni diferite, formați utilizând materialul sursă cu compoziția nr. 3. Bara de scală din fiecare imagine reprezintă $20\ \mu\text{m}$. Selecție din contribuția proprie [8].

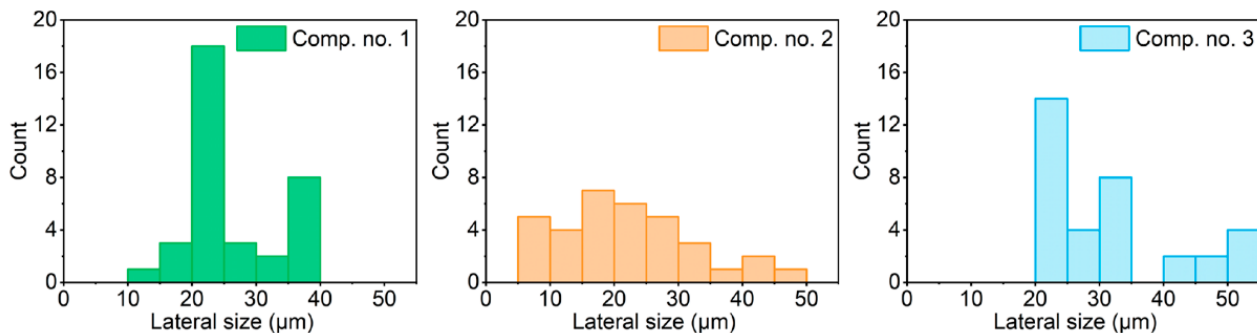


Figura 30 Distribuția dimensiunilor laterale ale plachetelor de SnSe dopat cu Fe obținute din compozițiile nr. 1, nr. 2 și nr. 3. Histograma prezintă numărul de plachete din intervale specifice de dimensiuni laterale pentru fiecare compoziție. Selecție din contribuția proprie [8].

Începând cu compoziția nr. 2 a materialelor sursă, Figura 28, a fost observată o creștere semnificativă a numărului de structuri cu morfologii diferite față de SnSe nedopat. Au apărut benzi suprapuse într-o manieră stratificată, Figura 28 a), concomitent cu o reducere a dimensiunii laterale a plachetelor la aproximativ 20 μm, Figura 30. De asemenea, s-a remarcat formarea unor structuri de tip fir, care au nucleat din granule aflate pe suprafața substratului. Aceste fire au prezentat lungimi variabile, de la câțiva micrometri până la zeci sau chiar peste o sută de micrometri, și orientări diferite de creștere, atât oblice față de substrat, Figura 28 b), c), cât și aproape verticale, Figura 28 d). Firele sunt marcate cu elipse galbene în imagini. Apariția benzilor și a firelor, în detrimentul plachetelor dreptunghiulare tipice SnSe nedopat, indică o perturbare substanțială a mecanismului de creștere cristalină.

Pentru compoziția nr. 3, morfologia plachetelor Fe:SnSe a prezentat o tranziție clară de la forme dreptunghiulare la forme circulare de-a lungul substratului, Figura 29. Deși condițiile experimentale au fost menținute identice, conținutul crescut de Fe a indus o dinamică distinctă a creșterii. La marginea din amonte, unde concentrația efectivă de Fe este mai redusă, au fost favorizate plachetele dreptunghiulare, în timp ce spre marginea din aval, unde concentrația de Fe este mai mare, densitatea crescută a centrelor de nucleație a condus la o creștere mai izotropă și la formarea plachetelor circulare. Dimensiunea medie a plachetelor este de aproximativ 25 μm, cu valori mai mari la marginile substratului, Figura 30.

Utilizând SEM și EDX, am investigat morfologia și compoziția elementară a plachetelor de formă discoidală prezentate în Figura 29. M-am concentrat asupra acestor plachete deoarece forma lor diferă cel mai mult de cea a SnSe nedopat, sugerând o probabilitate mai mare de concentrație semnificativă de Fe. Rezultatele sunt prezentate în Figura 31. Imaginea SEM demonstrează că suprafața plachetelor de formă discoidală este netedă și omogenă, indicând o creștere uniformă în timpul procesului de depunere.

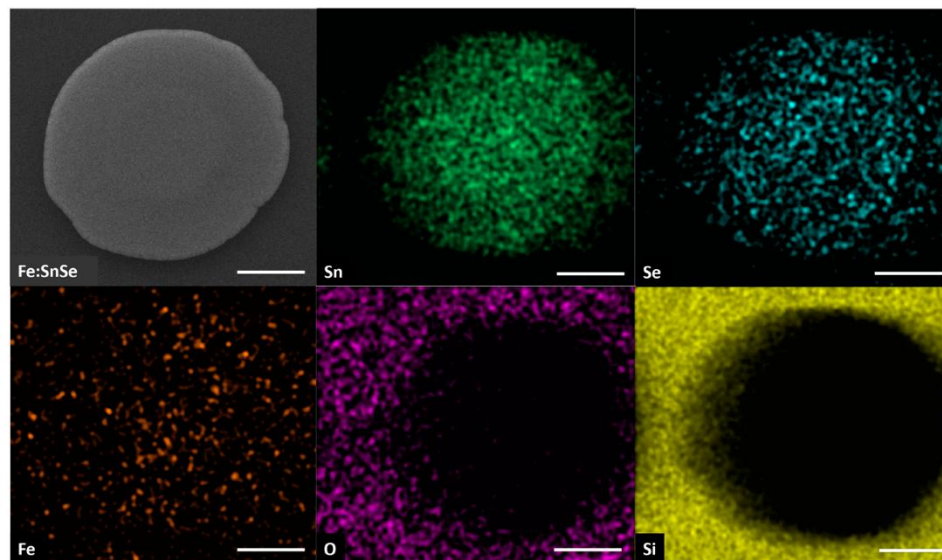


Figura 31 Imagine SEM și distribuția elementală obținută prin EDX pentru o plachetă de SnSe dopat cu Fe, de formă discoidală. Bara de scală reprezintă 8 μm. Selecție din contribuția proprie [8].

Tehnica EDX a fost utilizată pentru analiza distribuției elementale în interiorul plachetelor. Distribuțiile de Sn și Se, prezentate în panoul superior din Figura 31, confirmă compoziția principală a structurilor, în timp ce panoul inferior evidențiază distribuțiile Fe, O și Si, asociate în principal substratului. Concentrația de Fe s-a situat sub limita de detecție a EDX. Raportul atomic determinat pentru proba analizată este $\text{SnSe}_{0.84}$, sugerând o ușoară abatere de la stoichiometria ideală.

Investigația detaliată a plachetelor de SnSe de diferite forme, obținute din materialul sursă cu compoziția nr. 3, a fost realizată utilizând spectroscopie Raman, cu o dimensiune a

punctului laser de câțiva μm^2 și o lungime de undă monocromatică de 632.8 nm, iar spectrele rezultate sunt prezentate în figura 32.

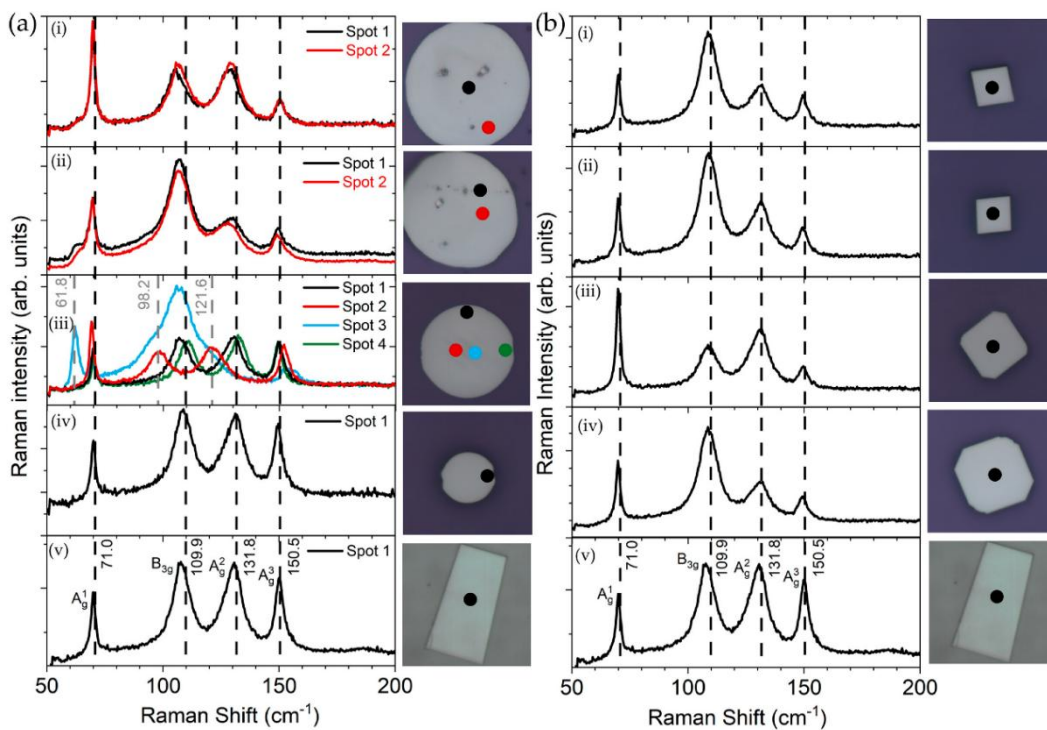


Figura 32 Spectrele micro-Raman înregistrate pe diferite zone ale plachetelor de SnSe dopat cu Fe, (a) de formă discoidală (i–iv) și (b) de formă dreptunghiulară (i–iv), utilizând compoziția nr. 3. Imaginile de microscopie optică ale plachetelor investigate și ale punctelor analizate sunt prezentate lângă fiecare grafic. Spectrul Raman înregistrat pe o plachetă de SnSe nedopat (v) este inclus în fiecare panou pentru comparație. Selecție din contribuția proprie [8].

Analiza spectrelor Raman obținute din diferite regiuni ale plachetelor discoidale, Figura 32 a), arată că, în majoritatea cazurilor, acestea nu diferă semnificativ față de spectrele plachetelor de SnSe nedopat. Diferențele observate constau în principal în variații ale intensității maximelelor și în deplasări minore ale pozițiilor acestora. Totuși, în anumite regiuni ale unor plachete discoidale apar abateri notabile, manifestate prin maxime Raman deplasate la 61.8, 98.2, 121.6 și 156.6 cm^{-1} , așa cum se observă în punctul 2 din Figura 32

a), (iii). În alte regiuni, aceste maxime coexistă cu cele caracteristice majorității plachetelor Fe:SnSe, Figura 32 a), (iii), punctul 3.

Aceste rezultate sugerează apariția unor procese de împrăștiere Raman rezonantă (RRS). Pentru realizarea RRS, energia radiației excitante (1.96 eV) trebuie să fie apropiată de energiile tranzițiilor excitonice permise. Conform literaturii, SnSe prezintă o serie excitonică D situată în jurul valorii de 1.83 eV. La niveluri ridicate de dopare cu metale de tranziție, aceste tranziții pot fi deplasate spre energia laserului excitator, favorizând condițiile de rezonanță. În acest context, modurile Bg1 ($\sim 62 \text{ cm}^{-1}$), Bu2 ($\sim 98 \text{ cm}^{-1}$) și Bu1 ($\sim 122 \text{ cm}^{-1}$), în mod normal inactive Raman, pot deveni Raman-active. Se exclude atribuirea acestor maxime unor faze secundare de FeSe, ale căror moduri Raman apar la energii mai ridicate, în jur de 179.8 cm^{-1} (Ag1) și 193.9 cm^{-1} (Bg1).

Pentru plachetele de formă pătrată, Figura 32 b), pozițiile maximelor Raman rămân neschimbate, fiind observate doar variații ale intensităților relative, comportament similar cu cel întâlnit în plachetele discoideale. Acest fapt indică păstrarea structurii cristaline de bază a SnSe, sugerând că doparea cu Fe nu induce modificări structurale majore detectabile Raman. Variația formei plachetelor indică însă un proces de creștere complex, posibil asociat unei ruperi progresive a simetriei și formării de cristalite multiple cu orientări diferite.

Legăturile chimice dintre Sn, Se și Fe de pe suprafața plachetelor obținute pe substrat SiO_2/Si , utilizând compoziția sursă nr. 3, au fost investigate prin spectroscopie fotoelectronică cu radiație X (XPS). Spectrele experimentale XPS, ajustările și componentele individuale sunt prezentate în Figura 33. Deconvoluția a fost realizată folosind profiluri Voigt, iar fundalul inelastic a fost corectat utilizând metoda Shirley.

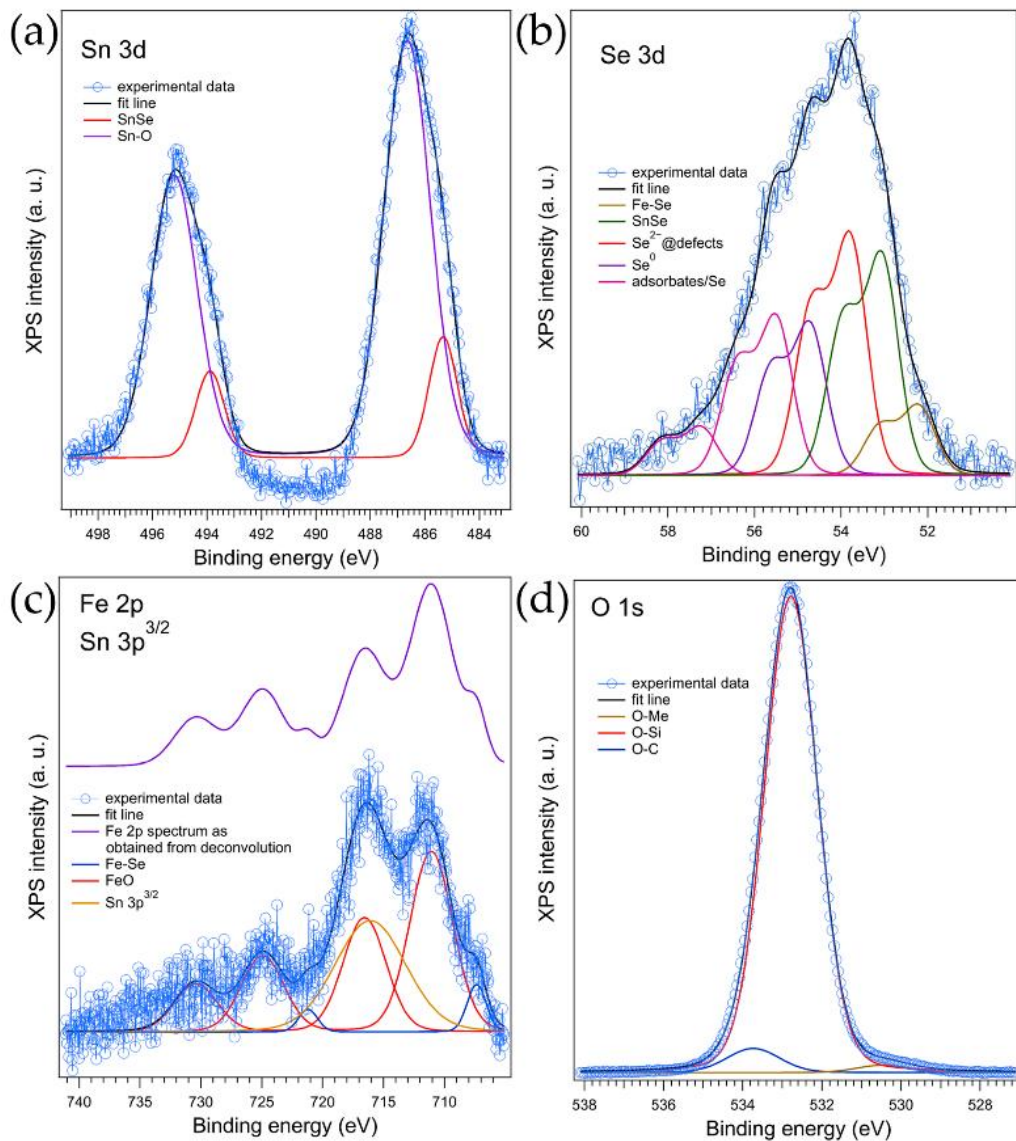


Figura 33 Rezultatele analizei XPS pentru liniile de interes: (a) Sn 3d, (b) Se 3d, (c) Fe 2p (suprapusă cu Sn 3p_{3/2}). Spectrul Fe 2p este, de asemenea, reprezentat în partea de sus, cu culoarea violet, pentru a facilita vizualizarea diferenței dintre linia ajustată și componenta Sn 3p_{3/2} (d) O 1s. Selecție din contribuția proprie [8].

Analiza XPS evidențiază prezența legăturilor Sn–Se și Fe–Se, precum și a legăturilor Sn–O, Fe–O și a seleniului nereacționat la suprafața plachetelor. Concentrațiile relative ale elementelor au fost determinate după corectarea lășimilor componentelor Sn 3d și Fe 2p. În spectrul Sn 3d, Figura 33 a), componenta asociată SnSe apare la 485.3 eV și reprezintă

aproximativ 16% din conținutul de Sn de la suprafață. Linia principală Fe 2p se suprapune cu Sn 3p_{3/2}; prin excluderea acestei contribuții a fost identificat FeO ca singur oxid de fier, recunoscut prin structura satelitară specifică. În plus, o contribuție de aproximativ 7% corespunzătoare legăturilor Fe–Se a fost identificată la 707.3 eV, fiind confirmată și în spectrul Se 3d la 55.2 eV, Figura 33 b). Spectrul Se 3d include șase componente, dintre care Fe–Se reprezintă ~8%, SnSe ~25%, iar Se²⁻ asociat defectelor ~27%, restul de ~40% fiind atribuit Se⁰ și Se adsorbit. Spectrul O 1s, Figura 33 d), este dominat de contribuția O–Si, iar separarea componentelor O–Fe și O–Sn nu a fost posibilă din cauza energiilor de legătură apropiate, acestea totalizând aproximativ 2%.

Identificarea clară a legăturilor Fe–Se constituie o dovadă directă a încorporării Fe în rețeaua cristalină SnSe. Deși concentrația de Fe detectată este redusă, rezultatele confirmă eficiența procesului de dopare și explică modificările morfologice observate în plachetele Fe:SnSe.

Dispozitive memristive au fost realizate utilizând plachete obținute din materialul sursă cu compoziția nr. 3, urmând aceeași procedură descrisă anterior. Caracteristicile electrice ale unui dispozitiv reprezentativ sunt prezentate în Figura 34. Mecanismul de comutare în aceste dispozitive memristive pe bază de SnSe dopat cu Fe este dominat de procese mediate de defecte, similar cu cel al memristorului nedopat.

În plus, SnSe prezintă o conductivitate electrică anizotropă, cu valori maxime de-a lungul direcției zigzag și un maxim secundar pe direcția armchair, în timp ce conductivitatea pe direcția perpendiculară pe planul plachetei este semnificativ mai mică. Din acest motiv, arhitectura laterală a memristorilor este preferabilă celei verticale, asigurând performanțe electrice superioare. Comparativ cu memristorii pe bază de plachete de SnSe nedopat, care prezintă o tensiune de prag de aproximativ 3 V și un curent de funcționare de 0.1 mA, dispozitivele dopate cu Fe se caracterizează printr-o tensiune de prag redusă, de 1.6 V, și un curent de funcționare semnificativ mai mare, de aproximativ 0.7 mA. Aceste diferențe sunt atribuite introducerii de vacanțe de calcogen și distorsiuni locale în rețeaua SnSe prin doparea cu Fe, care facilitează migrarea defectelor și îmbunătățesc stabilitatea proceselor de comutare.

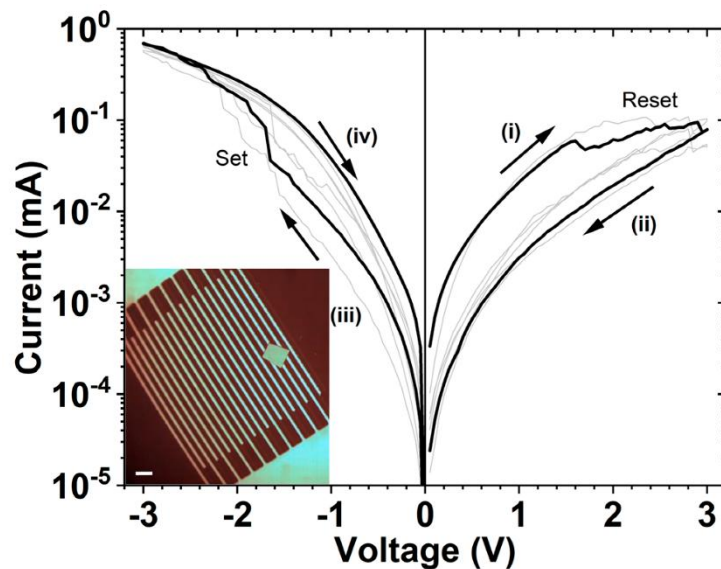


Figura 34 Caracteristicile curenț-tensiune (I - V) ale unuia dintre dispozitivele memristive pe bază de SnSe dopat cu Fe. Curențul este reprezentat în valoare absolută. Starea inițială de rezistență scăzută (i) este urmată de o stare de rezistență ridicată după resetare la 1.6 V (ii) și (iii), iar dispozitivul revine la starea de rezistență scăzută la -1.6 V (iv). Ciclul median este evidențiat cu linie îngroșată. În interiorul graficului este prezentată o imagine optică a dispozitivului memristiv, cu o bară de scală de 20 μm . Selecție din contribuția proprie [8].

Folosind aceeași metodă de sinteză am realizat și experimente de dopare a nanoplăchetelelor de SnSe cu Cr. În urma acestor experimente am obținut plăchete hexagonale de Cr-Se care s-au dovedit a fi foarte buni senzori de temperatură. În continuare voi prezenta rezultatele obținute pe aceste tipuri de sisteme.

Plăchetele obținute în urma acestor experimente sunt prezentate în Figura 35. Morfologia acestora este ilustrată în Figura 35 a) și 35 b), evidențiind forma hexagonală cu o lungime de 9.136 μm pe latură și o grosime de aproximativ 92 nm. Imaginile de distribuție elementală obținute prin EDX (Figura 35c și 35d) arată o distribuție uniformă a atomilor de Se și Cr în întreaga plăchetă. Analiza cantitativă EDX indică proporții atomice de 56% Se și 43% Cr, cu o incertitudine de ordinul procentului

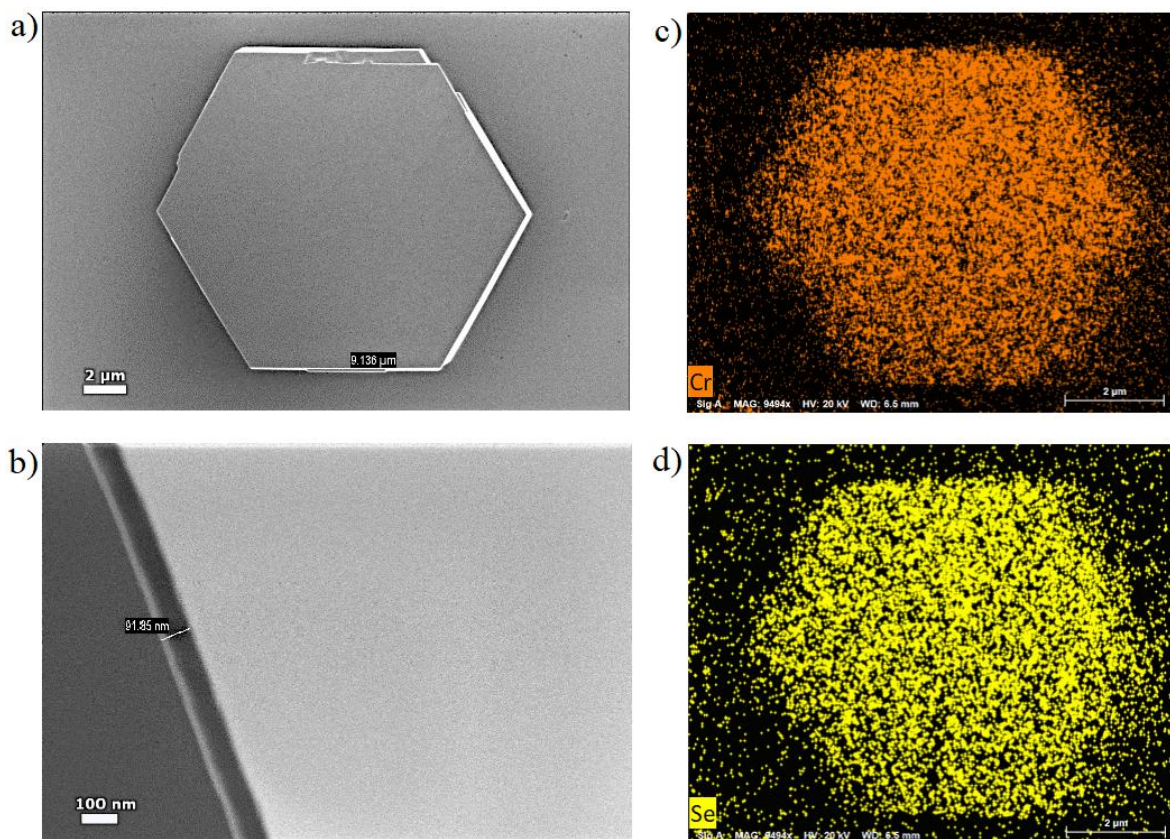


Figura 35 Caracterizare morfologică și compozițională a unei plachete hexagonale de Cr-Se. Imagine SEM a) vedere de sus b) imagine din lateral. Cartografiere elementală EDX c) Cr și d) Se. Selecție din contribuția proprie [9].

Dependența rezistenței de temperatură a unei plachete hexagonale de Cr-Se este prezentată în Figura 36, împreună cu o imagine optică a plachetei transferate pe contacte Ti/Au. Măsurătorile au fost efectuate între temperatura camerei și 7 K, valoare la care stabilitatea controlului termic al dispozitivului este maximă, datorită montării probei pe un puck standard a unui sistem criogenic multifuncțional de tip PPM. Inserția din Figura 36 evidențiază comportamentul în intervalul 100–7 K. Se observă o scădere monotonă a rezistenței odată cu creșterea temperaturii, caracteristică materialelor semiconductoare. Măsurătorile efectuate în condiții variate (rate de baleiere diferite, cicluri de temperatură crescătoare și descrescătoare, schimbarea intervalului de temperatură) au evidențiat o reproductibilitate ridicată, confirmând stabilitatea contactului electric dintre electrozii de Au și placheta de Cr-Se.

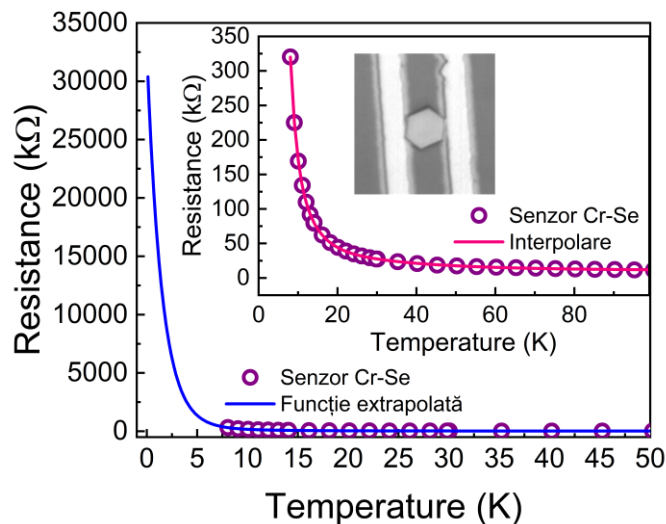


Figura 36 Dependența rezistenței unei plachete de seleniură de crom în funcție de temperatură. Insetul arată fitarea datelor obținute până la 7 K iar outsetul arată extrapolarea datelor până la 0.1 K. Imaginea unei plachete de seleniură de crom între contacte de Ti/Au este de asemenea prezentată. Selecție din contribuția proprie [9].

Datele experimentale obținute au fost fitate folosind următoarea funcție exponențială:

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{-x-x_0}{t_1}} + A_2 e^{\frac{-x-x_0}{t_2}} + A_3 e^{\frac{-x-x_0}{t_3}} \quad (6)$$

unde x reprezintă temperatura, x_0 are unități de temperatură, y reprezintă rezistența la temperatura x și y_0 este rezistența în x_0 . Coeficienții de fittare, A_1 , A_2 , A_3 cu dimensiune de rezistență, coeficienții de fitare cu dimensiune de temperatură t_1 , t_2 , și t_3 împreună cu coeficientul de calitate a fittării R^2 sunt prezentați în Tabelul 11. Valoarea foarte apropiată de 1 a lui R^2 arată că diferența între fitare și datele experimentale este foarte mică. Folosind ecuația 6.1 rezistența a fost extrapolată până la 0.1 K, prezentată în Figura 36 outset, pentru a acoperi o plajă cât mai mare de valori ale domeniilor de utilizare a senzorilor de temperatura raportați în literatură. Rezistența extrapolată sub 1 K este cu 4 ordine de mărime mai mare decât cea până la 50 K și cu 2 ordine de mărime mai mare decât cea până la 10 K. Este important de menționat aici ca nu au fost observate efecte magnetorezistive pe aceste plachete la temperaturi criogenice în câmpuri magnetice mai mici de 1 T. Astfel, nu se poate considera

ca o posibilă cauză pentru abaterea comportamentului rezistenței față de cel extrapolat, împrăștierea magnetică a electronilor pe impurități magnetice.

Tabelul 11. Parametri rezultați din fittare a ecuației 6.1. [62]

y_0 (Ω)	x_0 ($^{\circ}\text{K}$)	A_1 (Ω)	t_1 ($^{\circ}\text{K}$)	A_2 (Ω)	t_2 ($^{\circ}\text{K}$)	A_3 (Ω)	t_3 ($^{\circ}\text{K}$)	R^2
11.14	7.74	151.42	4.37	157.22	1.46	40.8	23	0.99998

Mai mult, deoarece rezistivitățile aurului și titanului sunt constante sub 10 K, singura variație pe care o măsurăm la această temperatură, unde sensibilitatea senzorului de Cr-Se este cea mai înaltă, provine din materialul activ și nu din electrozi.

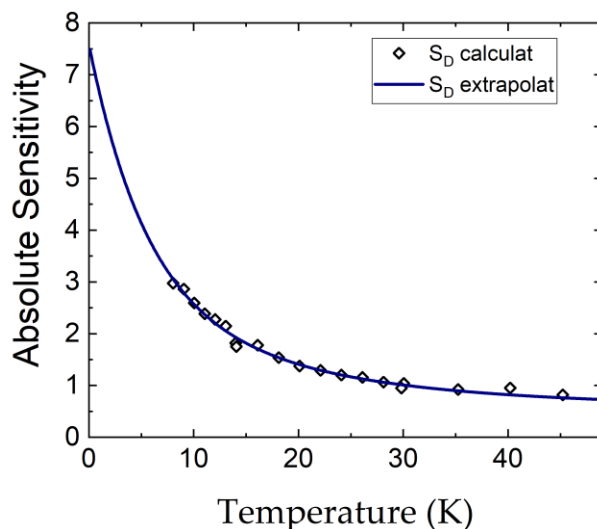


Figura 37 Sensibilitatea logaritmică pentru datele experimentale și extrapolată până la 0.1 K. Selecție din contribuția proprie [9].

Pentru a obține mai multe informații despre senzor, sensibilitatea logaritmică, definită ca $S_D = \left(\frac{T}{R}\right) \left(\frac{dR}{dT}\right) = \frac{d(\log R)}{d(\log T)}$, a fost trasată pentru datele experimentale și extrapolată în Figura 37. Sensibilitatea, S_D , indică sensibilitatea relativă a senzorului la temperatura T. O sensibilitate mai mare permite măsurări mai precise la temperaturi scăzute.

Sensibilitatea senzorului de Cr-Se prezentat este comparată cu sensibilitățile altor senzori de temperatură de ultimă generație găsiți în literatura de specialitate în tabelul 12. Senzorul de Cr-Se are o sensibilitate mai mare decât alte materiale precum RuO₂, CrN, ZrN, Ge-GaAs, NbN, NiCr și o sensibilitate comparabilă cu cele mai performante materiale, cum ar fi InSb și FIB C-Pt. Deși ultimii doi senzori prezintă sensibilități relativ mai bune sub 1 K, senzorul bazat pe seleniură de crom arată sensibilități mai bune în intervalul de temperatură mai comun și experimental realizabil, de la 1 K la 10 K. În plus, spre deosebire de metoda Czochralsky utilizată pentru obținerea materialului InSb sau FIB utilizat pentru materialul C-Pt, metoda PVT folosită pentru Cr-Se oferă o cale mai simplă de producere a termometrelor criogenice.

Tabelul 12. Compararea sensibilității termometrelor rezistive cu film subțire utilizate în aplicații criogenice și a intervalului lor de temperatură. [9]

Material	Sensibilitate	Domeniul de temperatură (K)	Cr-Se
RuO ₂	2.4 – 0.25	0.1 – 1.6	7.49 – 6.16
CrN	2 – 1	1.8 – 300	6.00 – 0.58
ZrN	0.54 – 0.14	2 – 300	5.80 – 0.58
Ge-GaAs	4.3 – 0.1	0.03 – 500	7.56 – 0.58
NbN	3.7 – 0.7	0.1 – 300	7.49 – 0.58
NiCr	4.7 – 0.1	0.4 – 4	7.19 – 4.62
InSb	10 – 0.1	0.01 – 10	7.60 – 2.57
FIB C-Pt.	14.88 – 0.001	0.1 – 8	7.49 – 3.06

3.3 Concluzii

În acest capitol au fost sintetizate și caracterizate nanoplachete de SnSe de înaltă calitate, cu grosimi sub 100 nm, utilizând metoda PVT, precum și nanoplachete de SnSe dopate cu Fe. Caracterizarea structurală, morfologică și electronică a fost realizată prin AFM, TEM/SAED, XPS și spectroscopie Raman la temperaturi joase.

Nanoplachetele de SnSe prezintă orientare preferențială de-a lungul axei a , cu un spațiu interplanar de 3.04 Å, și manifestă o anarmonicitate intrinsecă a rețelei cristaline. Studiile Raman dependente de temperatură și de polarizare au evidențiat o dependență pronunțată a deplasării Raman și a lățimii maximelor pentru modurile fononice Ag și B3g, confirmând caracterul puternic anizotrop al proprietăților vibraționale ale SnSe.

Doparea cu Fe a condus la modificări semnificative ale morfologiei, fiind observate plachete dreptunghiulare, discoidale și structuri unidimensionale. Analiza Raman indică faptul că structura cristalină de bază a SnSe este în mare parte păstrată. Analiza XPS a confirmat încorporarea Fe în matricea SnSe prin identificarea legăturilor Fe–Se, fără apariția unor faze secundare dominante.

Dispozitivele memristive realizate pe bază de nanoplachete de SnSe, cât și pe bază de SnSe dopat cu Fe au demonstrat comutare nevolatilă stabilă între stările de rezistență scăzută și ridicată, mecanismul fiind atribuit migrației defectelor încărcate către granițele cristalitelor. Tensiunile de prag au fost mai mici și curenții de operare mai mari în cazul Fe:SnSe comparativ cu dispozitivele nedopate, datorită introducerii de vacanțe de calcogen și distorsiuni locale care facilitează comutarea.

În ansamblu, rezultatele demonstrează obținerea controlată a nanoplachetelor de SnSe și SnSe dopat cu Fe, cu proprietăți structurale, vibraționale și electrice ajustabile, evidențind potențialul acestora pentru aplicații în dispozitive memristive eficiente energetic și în electronică anizotropă avansată.

În plus, a fost realizată o investigație morfostructurală și a structurii electronice pentru o nouă structură hexagonală de tip Cr–Se. Plachetele au fost obținute prin PVT și transferate

pe contacte de aur fabricate. Dependența rezistenței electrice de temperatură a fost studiată în intervalul 7–300 K utilizând un sistem criogenic de tip PPMS, evidențiind un comportament semiconductor.

A fost propus un model empiric de tip exponențial care descrie cu acuratețe variația rezistenței cu temperatura și permite extrapolarea până la 0.1 K. Sensibilitatea logaritmică calculată arată că senzorul pe bază de Cr–Se prezintă performanțe superioare senzorilor de temperatură raportați în prezent în intervalul 1–300 K, beneficiind totodată de o metodă de fabricație simplă, care nu necesită tehnici avansate de micro- și nanofabricație.

IV. Heterostructuri bidimensionale pe bază de grafenă

4.1 Introducere

Dezvoltarea materialelor bidimensionale cu proprietăți ajustabile reprezintă o direcție majoră în ingineria materialelor. Deși grafena prezintă proprietăți electrice remarcabile, absența unei benzi interzise limitează utilizarea sa în dispozitive electronice, motiv pentru care atenția s-a orientat către alte materiale 2D cu band-gap intrinsec, capabile să înlocuiască sau să completeze tehnologiile bazate pe siliciu.

Dicalcogenurile metalelor de tranziție (TMDs), compuși stratificați MX_2 legați prin interacțiuni van der Waals, oferă proprietăți electronice și optice dependente de numărul de straturi și pot fi ajustate prin dopare sau formarea de heterostructuri. Dintre acestea, MoS_2 este unul dintre cele mai studiate materiale, datorită tranziției de la band-gap indirect în formă masivă (~ 1.29 eV) la band-gap direct în monostrat (~ 1.9 eV), însoțită de o creștere semnificativă a fotoluminescenței, ceea ce îl face atractiv pentru aplicații nano- și optoelectronice.

Exfolierea mecanică permite obținerea de plachete 2D de înaltă calitate, însă este dificil de scalat industrial. Depunerea chimică din vapori (CVD) reprezintă o alternativă viabilă pentru producția pe suprafețe mari, dar este asociată frecvent cu mobilități reduse ale purtătorilor, densitate mare de defecte și temperaturi ridicate de proces, care limitează integrarea directă pe substraturi de dispozitiv.

În această lucrare, filme subțiri de MoS_2 au fost obținute printr-un proces în două etape, constând în depunerea inițială a filmelor de Mo prin pulverizare magnetron, urmată de sulfurizare la temperaturi ridicate. De asemenea, au fost realizate heterostructuri MoS_2/FLG prin sulfurizarea directă a filmelor de Mo depuse pe grafenă cu câteva straturi, grafena fiind obținută prin CVD și transferată printr-o metodă electrochimică. Această abordare permite obținerea controlată a filmelor și heterostructurilor 2D, oferind o platformă promițătoare pentru integrarea materialelor TMD în dispozitive electronice și optoelectronice avansate. În

etapa a doua, filmele subțiri de Mo, poziționate în centrul unui cuptor, au fost tratate termic la 800 °C într-o atmosferă bogată în sulf, folosind o rată de încălzire de 20°C/min. Sulful, în cantitate de 3 g pentru S1 și S2 și 1.5 g pentru S3, plasat în amonte față de probele de Mo, a fost evaporat și transportat de un flux de gaz Ar (50 SCCM pentru S1 și 10 SCCM pentru S2 și S3). După 30 de minute, cuptorul a fost oprit și purjat cu un flux mare de Ar pentru a evacua vaporii reziduali de S, facilitând răcirea rapidă la temperatura camerei.

4.2 Rezultate și discuții

Filmele subțiri de MoS₂ au fost investigate prin XRR și GIXRD pentru a măsura grosimea, densitatea de masă și proprietățile structurale, iar rezultatele sunt prezentate în Fig. 37.

Ajustarea măsurătorilor XRR experimentale cu curbele teoretice, Figura 37 a), indică grosimi de 33.4 ± 0.5 nm pentru filmul gros de MoS₂ (S1), 3.4 ± 0.5 nm pentru proba S2 și 5.8 ± 0.5 nm pentru proba S3, rezultând o grosime a grafenei cu câteva straturi (FLG) de aproximativ 2.4 ± 1.0 nm. Densitățile de masă estimate sunt apropiate de valorile raportate pentru MoS₂ masiv, cu abateri mai mari pentru filmele foarte subțiri, datorită limitărilor metodei XRR la grosimi nanometrice.

Diagramele GIXRD, Figura 37 b), arată că probele subțiri S2 și S3 prezintă o structură similară, dominată de reflexia 002 a fazei hexagonale MoS₂, ceea ce indică o creștere preferențială cu planele (00L) aproape paralele cu substratul. Deplasarea reflexiei 002 către unghiuri mai mici corespunde unei distanțe interplanare extinse (6.702 \AA), sugerând o relaxare structurală față de MoS₂ masiv. Dimensiunea medie a cristalitelor în direcția perpendiculară pe planele (002) este de aproximativ 2 nm.

În cazul filmelor groase (S1), interpretarea difractogramelor este mai complexă din cauza orientărilor preferențiale, dimensiunilor reduse ale cristalitelor și prezenței defectelor. Analiza exclude o contribuție semnificativă a fazei MoO₃, iar datele indică o orientare preferențială a cristalitelor MoS₂ cu planele (100) oblice față de substrat. Dimensiunea medie

a cristalitelor este de aproximativ 4 nm. Difractograma precursorului de Mo evidențiază caracterul amorf al filmelor inițiale.

În ansamblu, filmele foarte subțiri (~3.4 nm) prezintă o creștere direcțională cu planele (00L) paralele cu substratul, în timp ce filmele groase (~33 nm) dezvoltă o morfologie mixtă, cu orientări atât paralele, cât și perpendiculare ale straturilor MoS₂. Această tranziție a orientării cristalitelor în funcție de grosimea precursorului de Mo este în acord cu observațiile raportate anterior în literatură [64].

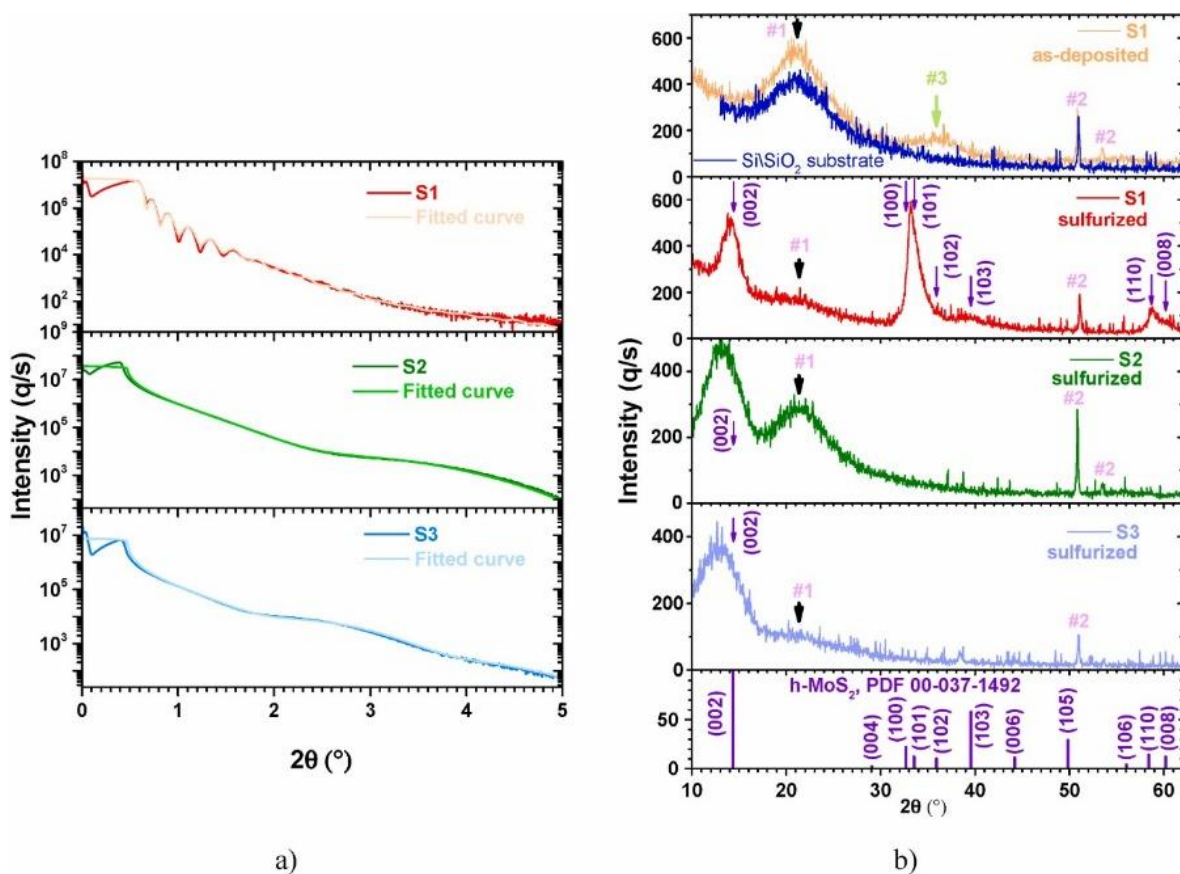


Figura 37 Grosimea și proprietățile structurale ale filmelor subțiri de MoS₂. a) Curbele XRR experimentale și ajustate; b) Diagramele GIXRD: liniile marcate cu #1, #2 și #3 sunt generate de substraturi (SiO₂ amorf și Si cristalin) și de Mo amorf, respectiv. Selecție din contribuția proprie [10].

Imagini SEM pe diferite zone au fost prezentate SEM pe diferite zone ale probelor S3, Figura 38, respectiv pe zona cu doar FLG, Figura 38 a), pe zona în care filmul subțire de MoS₂ este deasupra FLG, Fig. 38 b), și pe zona cu doar film subțire de MoS₂, Fig. 38 c). Proba este compusă din Si/SiO₂ (300 nm)/FLG/MoS₂. Deoarece FLG nu acoperă întregul substrat, o parte din filmul de MoS₂ a fost depus direct pe substrat (Fig. 38 c)). Această imagine arată o suprafață omogenă, fără caracteristici distincte, în timp ce imaginea SEM a zonei FLG/MoS₂ (Fig. 38 b)) arată marcaje distincte în formă de linii, datorate neregularităților FLG de dedesubt.

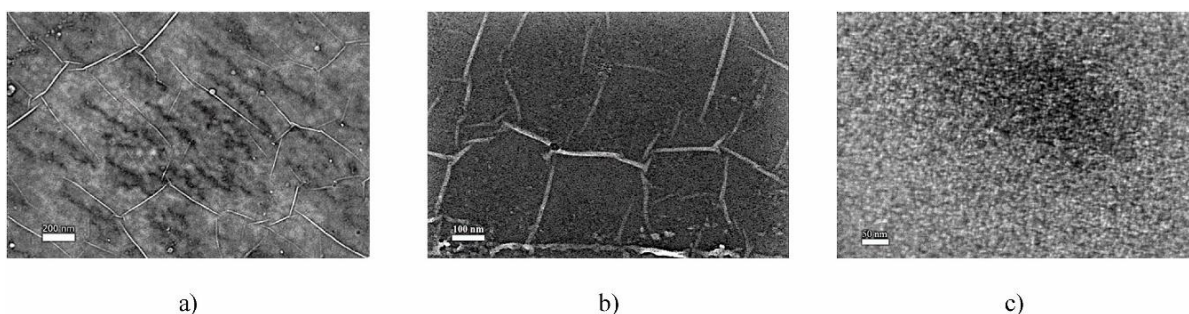


Figura 38 Imagini SEM ale probei S3: a) FLG; b) Film subțire de MoS₂ depus pe FLG; c) Film subțire de MoS₂ depus în afara zonei acoperite cu FLG. Selecție din contribuția proprie [10].

Morfologia suprafeței și rugozitatea probelor au fost investigate suplimentar prin microscopie cu forță atomică (AFM), care a evidențiat caracteristici de suprafață similare pe întreaga probă, rezultatele fiind prezentate în Figura 39. În cazul probei S3, Figura 39 c), imaginea arată marcajele distinctive observate și în imaginile SEM, datorate FLG. Toate probele prezintă o suprafață netedă, rugozitatea măsurată fiind de 3.6 nm pentru S1, 1 nm pentru S2 și 1.8 nm pentru S3.

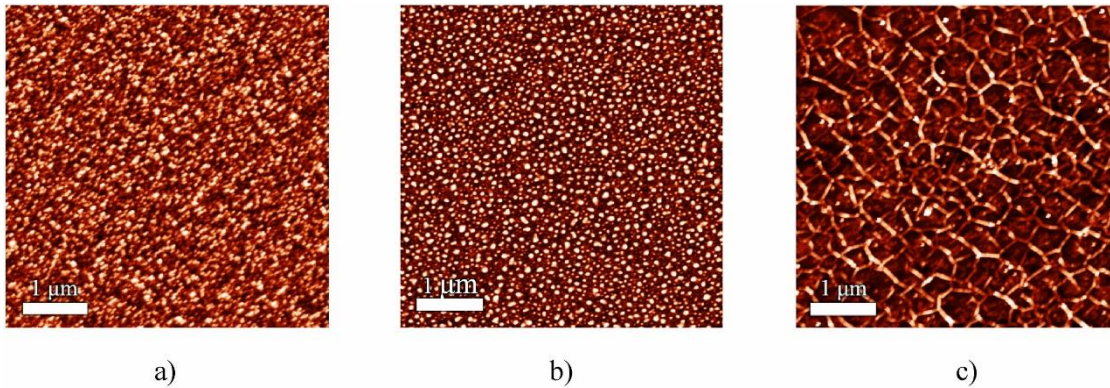


Figura 39 Imagini AFM ale filmelor subțiri de MoS₂ uniforme pe suprafețe mari: a) Filme groase S1; b) Filme subțiri S2; c) Heterostructură S3. Selecție din contribuția proprie [10].

Spectrele Raman în rezonanță ale filmelor subțiri de MoS₂, obținute folosind laserul roșu sunt prezentate în Figura 40 a). Acestea arată maximele de ordin întâi (~383 cm⁻¹ și ~408 cm⁻¹), care sunt moduri caracteristice ale MoS₂, precum și maxime suplimentare la ~178 cm⁻¹, 188 cm⁻¹, 227 cm⁻¹, 416 cm⁻¹ și 454 cm⁻¹, care sunt benzi Raman de ordin secund. Spectrele au fost suprapuse pentru o mai bună vizualizare.

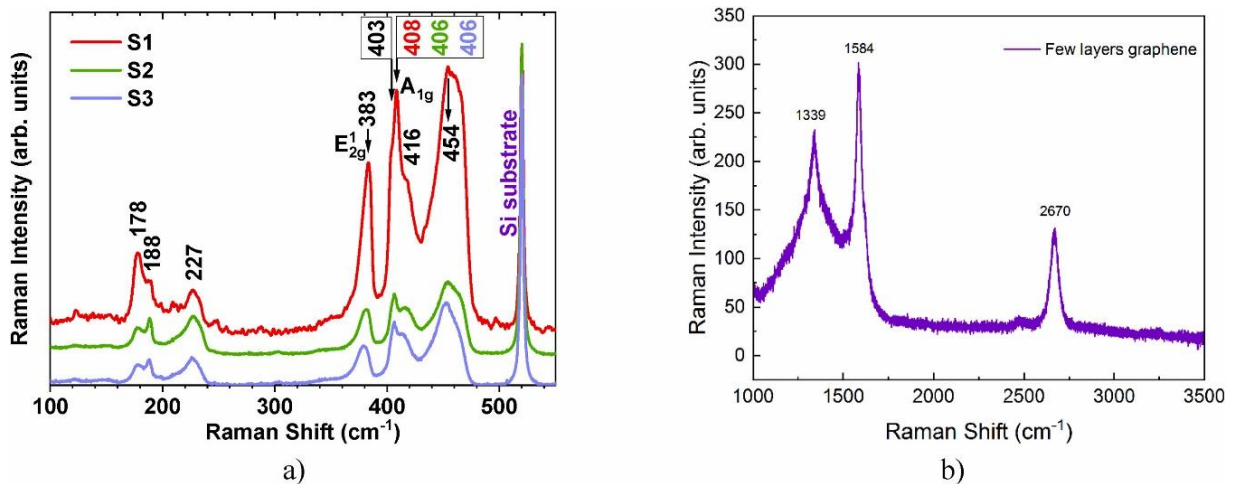


Figura 40 Caracterizarea Raman: a) Filmele de MoS₂; b) FLG. Spectrele sunt suprapuse cu un decalaj pe axa Oy pentru claritate. Selecție din contribuția proprie [10].

Diferența de frecvență (δ) dintre cele două moduri Raman, A_{1g} și E_{2g}, scade odată cu numărul de straturi (n_l) din cristalitele MoS₂, de la 25 cm⁻¹ ($n_l > 5$) la 23, 22, 21 și 19 cm⁻¹

(pentru $n_l = 4, 3, 2, 1$). În cazul probelor noastre, maximul A_{1g} prezintă un umăr, ceea ce indică faptul că, în medie, există 2 categorii de grosimi de cristalite în fiecare probă. Astfel, valorile pentru δ sunt 20 și 25 cm^{-1} pentru S1 ($n_l = 2$ și $i > 4$), 20 și 23 pentru S2 și S3 ($n_l = 2$ și $i > 4$). Originile modurile Raman de ordin secund în cazul MoS_2 este încă un subiect dezbătut în literatura de specialitate.

Maximele caracteristice ale FLG sunt prezentate în Figura 40 b). Linia D la $\sim 1339 \text{ cm}^{-1}$ este puternic influențată de gradul de dezordine din material, linia G la $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$ este cauzată de modul activ Raman E_{2g} în apropierea Γ din structura benzii fononilor și este un mod optic în plan. Maximul la 2670 cm^{-1} este banda D'' și apare datorită unui proces de împrăștiere care implică fononii D și G. În funcție de raportul dintre intensitatea benzilor G și D obținut din Raman, se poate determina numărul de straturi de grafenă. În acest studiu, grafena obținută are câteva straturi.

Pentru evaluarea proprietăților electrice ale filmelor de MoS_2 , au fost realizate contacte Ti/Au (5 nm / 30 nm) prin pulverizare magnetronică, iar măsurătorile I-V au fost efectuate la temperatura camerei, în mediu ambiant, Figura 41. Curbele au fost înregistrate în intervalul $-20 \text{ V} - 20 \text{ V}$.

Probele S1 și S2 prezintă un comportament neliniar, atribuit gradului ridicat de dezordine structurală, defectelor și granițelor de cristalite, confirmate prin XRD și Raman. Acestea conduc la capturarea și dispersia purtătorilor de sarcină, efect accentuat la tensiuni mari. În plus, confinarea cuantică devine relevantă pentru filmele foarte subțiri, modificând structura benzilor și contribuind la neliniaritatea transportului electric. Proba S1 prezintă un histerezis electric pronunțat, Figura 41 a), asociat densității mai mari de defecte, ceea ce o face relevantă pentru aplicații de tip memristiv. În contrast, proba S2 manifestă un comportament neliniar, dar cu histerezis neglijabil, Figura 41 b).

În cazul heterostructurii FLG/ MoS_2 (S3), Figura 41 c), au fost investigate mai multe configurații de contact. Curentul crește progresiv de la configurația FLG-FLG, la FLG- MoS_2 și atinge valoarea maximă pentru MoS_2 - MoS_2 , fiind cu câteva ordine de mărime mai mare decât în probele S1 și S2. Acest comportament este explicat prin mecanisme diferite de

transport: injecție directă și eficientă a purtătorilor în MoS₂ atunci când ambii electrozi sunt pe MoS₂, transport mediat de interfața grafenă–MoS₂ pentru contacte mixte și transport limitat prin grafenă atunci când ambii electrozi sunt pe FLG, stratul de MoS₂ acționând ca o barieră.

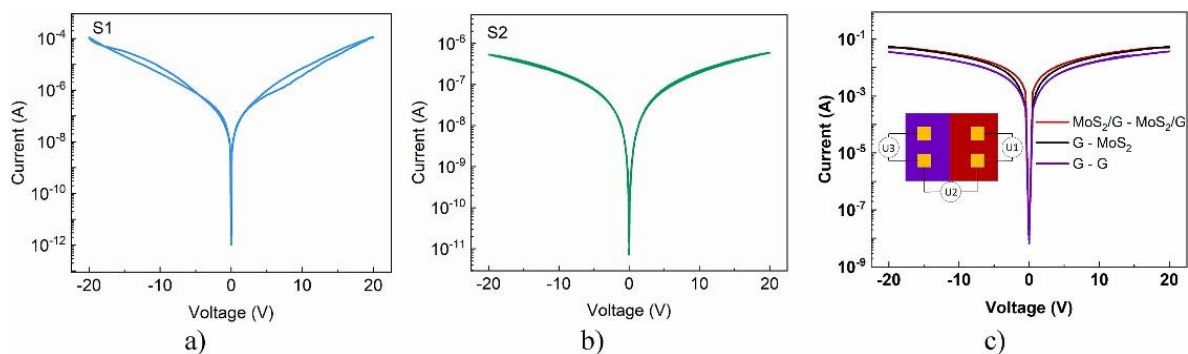


Figura 41 Caracteristicile $I-V$ pentru probele de MoS₂ pregătite: a) S1, b) S2 și c) S3. Inserția prezintă schema probei și poziția electrozilor depuși astfel încât: U_1 este măsurată între FLG\MoS₂ – FLG\MoS₂, U_2 între FLG – MoS₂ și U_3 între FLG – FLG. Selecție din contribuția proprie [10].

4.3 Concluzii

În acest studiu a fost realizată o investigație sistematică asupra fabricării și caracterizării filmelor subțiri de MoS₂ și a heterostructurilor grafenă–MoS₂, utilizând o metodologie în două etape bazată pe pulverizare magnetron și sulfurizare termică. Analiza XRR a permis determinarea precisă a grosimii și densității de masă, evidențiind abateri față de MoS₂ cristalin masiv, atribuite defectelor structurale specifice filmelor subțiri.

Măsurătorile GIXRD au confirmat formarea fazei hexagonale MoS₂ și au arătat că filmele subțiri cresc predominant cu planele (00L) paralele cu substratul, în timp ce filmele groase prezintă o orientare mixtă. Investigațiile SEM și AFM au indicat o morfologie netedă și uniformă pentru probele subțiri, iar spectroscopia Raman a confirmat un număr redus de straturi, de ordinul 2–4, pentru filmele S2 și S3.

Caracterizarea electrică a evidențiat un comportament neliniar al filmelor de MoS₂, asociat defectelor structurale. Histerezisul electric observat, în special pentru filmele mai groase, indică un potențial real pentru aplicații de tip memristiv.

În ansamblu, rezultatele obținute confirmă viabilitatea filmelor de MoS₂ și a heterostructurilor grafenă–MoS₂ pentru aplicații în nanoelectronică și optoelectronică avansată, oferind o bază solidă pentru dezvoltarea de dispozitive funcționale cu proprietăți ajustabile.

V. Concluzii și elemente de originalitate

Concluziile generale ale acestei teze subliniază dezvoltarea mai multor sisteme semiconductoare și nanostructuri bidimensionale, realizate prin metode de sinteză convenționale și analizate prin tehnici de caracterizare structurale, optice, electrice și spectroscopice. Prin rezultatele și discuțiile din cadrul fiecărui capitol, teza demonstrează atât posibilitatea optimizării parametrilor esențiali pentru utilizarea acestor materiale în aplicații fotovoltaice, memristive și criogenice, cât și aportul metodologic original al unor strategii scalabile de sinteză și procesare.

O primă contribuție a acestei lucrări a constat în fabricarea filmelor subțiri de CZTS și CZTSe prin pulverizare catodică cu magnetron urmată de tratare termică în atmosfere controlate pe bază de sulf și seleniu. Au fost obținute filme bine cristalizate, compacte, cu granulație mare și cu o stoichiometrie controlată prin selecția arhitecturii straturilor precursore și a atmosferei de tratare termică. A fost demonstrată posibilitatea realizării fazelor monofazice kesterită, cu urme minore de faze secundare, precum și controlul compoziției prin tratamente în Sn + S sau Sn + Se, care compensează pierderile volatile de Sn și Se. Valorile benzii interzise, concentrația purtătorilor și mobilitățile determinate prin măsurători Hall plasează aceste materiale în intervalul optim pentru celule solare cu film subțire. Rezultatele au fost confirmate prin studii XRD, Raman, SEM, XPS și Hall, constituind baza mai multor publicații [3, 4].

Într-un alt studiu am abordat sinteza prin PVT a nanoplachetelor de SnSe și SnSe dopate cu Fe, sistem caracterizat printr-un grad ridicat de anizotropie structurală și electronică. Caracterizarea prin AFM, TEM/SAED și Raman polarizat a evidențiat anarmonicitatea modurilor fononice și dependența lor de temperatură, precum și comportamentul diferit al modurilor relevante. Doparea cu Fe a generat o diversitate morfologică a plachetelor, iar spectroscopia Raman a arătat variații locale de intensitate și mici deplasări ale maximelor asociate unui posibil efect rezonant. Am demonstrat, de asemenea, realizarea unor dispozitive memristive pe bază de SnSe și SnSe:Fe, în care

comutarea între stări de rezistență este controlată de migrația defectelor. Introducerea Fe a facilitat formarea vacanțelor de calcogen, îmbunătățind stabilitatea comutării și reducând tensiunea de prag. Aceste rezultate, susținute de publicațiile [5] și [8], demonstrează potențialul SnSe ca platformă pentru memristori energetici eficienți și dispozitive 2D emergente.

O contribuție semnificativă este reprezentată și de investigarea unei noi formațiuni de tip Cr–Se, realizată prin PVT și caracterizată prin măsurători XPS și transport electronic efectuate la temperaturi criogenice cu ajutorul unui sistem de tip PPMS. Variația rezistenței în funcție de temperatură, descrisă de o funcție exponențială, a permis extrapolarea comportamentului până la 0.1 K și evaluarea sensibilității logaritmice a senzorului. Performanțele excelente ale plachetei de Cr–Se în intervalul 0.1–300 K depășesc senzorii comerciali utilizați în prezent în domeniul 1–300 K, subliniind relevanța aplicativă a acestui material pentru senzori criogenici simpli și scalabili. Rezultatele sunt prezentate în articolul [10].

În ultima parte a tezei, am investigat fabricarea filmelor subțiri de MoS₂ printr-o metodă în două etape ce combină pulverizarea catodică cu magnetron cu un tratament termic în atmosferă de sulf, tehnică ce a permis formarea fazei hexagonale și controlul orientării plane (00L). Difracția radiației X la incidență razantă a confirmat structura cristalografică, în timp ce XRR a permis determinarea grosimii și a densității de masă, evidențiind deviații față de valorile masive datorate defectelor structurale intrinseci filmelor. Morfologia uniformă și netedă a probelor, numărul de straturi determinat prin Raman și compoziția stoichiometrică confirmată prin XPS demonstrează calitatea ridicată a filmelor. Comportamentul electric neliniar și histerezisul observat au evidențiat potențialul acestor filme și al heterostructurilor grafenă–MoS₂ pentru aplicații de tip memristor și nanoelectronică.

În ansamblu, contribuțiile originale ale acestei teze constau în demonstrarea unor metodologii de sinteză scalabile pentru filme de tip kesterită de înaltă calitate, în investigarea comportamentului anizotrop al nanoplachetelor SnSe și în demonstrarea funcționalităților memristive ale acestora, în caracterizarea unui nou material Cr–Se ca senzor criogenic de o sensibilitate mai bună comparativ cu senzorii „*state-of-the-art*”, precum și în realizarea unor

filme subțiri și heterostructuri MoS₂ cu proprietăți optice și electrice controlate. Teza reunește, prin abordare integrată, evoluții relevante în știința materialelor 2D și în nanostructurile semiconductoare, oferind atât contribuții fundamentale, cât și direcții aplicative pentru fotovoltaică, electronică neuromorfă și senzori criogenici.

IX. Bibliografie parțială

- [1] Zaki, M.Y.; Sava, F.; Simandan, I.D.; Buruiana, A.T.; Mihai, C.; Velea, A.; Galca, A.C. Effect of the Stacking Order, Annealing Temperature and Atmosphere on Crystal Phase and Optical Properties of Cu₂SnS₃. *Sci Rep* **2022**, *12*, 7958, doi:10.1038/s41598-022-12045-3.
- [2] Zaki, M.Y.; Sava, F.; Simandan, I.D.; Buruiana, A.T.; Mihai, C.; Velea, A.; Galca, A.C. Cu₂SnSe₃ Phase Formation from Different Metallic and Binary Chalcogenides Stacks Using Magnetron Sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2023**, *153*, 107195, doi:10.1016/j.mssp.2022.107195.
- [3] Zaki, M.Y.; Sava, F.; Simandan, I.-D.; Buruiana, A.T.; Stavarache, I.; Bocirnea, A.E.; Mihai, C.; Velea, A.; Galca, A.-C. A Two-Step Magnetron Sputtering Approach for the Synthesis of Cu₂ ZnSnS₄ Films from Cu₂ SnS₃ \ ZnS Stacks. *ACS Omega* **2022**, *7*, 23800–23814, doi:10.1021/acsomega.2c02475.
- [4] Zaki, M.Y.; Sava, F.; Simandan, I.D.; Buruiana, A.T.; Bocirnea, A.E.; Stavarache, I.; Velea, A.; Galca, A.C.; Pintilie, L. From Non-Stoichiometric CTSe to Single Phase and Stoichiometric CZTSe Films by Annealing under Sn+Se Atmosphere. *Ceramics International* **2023**, *49*, 33692–33702, doi:10.1016/j.ceramint.2023.08.056.
- [5] Buruiana, A.T.; Bocirnea, A.E.; Kuncser, A.C.; Tite, T.; Matei, E.; Mihai, C.; Zawadzka, N.; Olkowska-Pucko, K.; Kipcza, Ł.; Babiński, A.; et al. Layered SnSe Nanoflakes with Anharmonic Phonon Properties and Memristive Characteristics. *Applied Surface Science* **2022**, *599*, 153983, doi:10.1016/j.apsusc.2022.153983.
- [6] Balkanski, M.; Wallis, R.F.; Haro, E. Anharmonic Effects in Light Scattering Due to Optical Phonons in Silicon. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 1928–1934, doi:10.1103/PhysRevB.28.1928.
- [7] Wu, P.; Fan, F.-R.; Hagihala, M.; Kofu, M.; Peng, K.; Ishikawa, Y.; Lee, S.; Honda, T.; Yonemura, M.; Ikeda, K.; et al. Strong Lattice Anharmonicity Exhibited by the High-Energy

Optical Phonons in Thermoelectric Material. *New J. Phys.* **2020**, *22*, 083083, doi:10.1088/1367-2630/aba98f.

[8] Sava, F.; Mihai, C.; Buruiana, A.-T.; Bocirnea, A.E.; Velea, A. Fabrication and Characterization of Fe-Doped SnSe Flakes Using Chemical Vapor Deposition. *Crystals* **2024**, *14*, 790, doi:10.3390/cryst14090790.

[9] Buruiana, A.-T.; Sava, F.; Iacob, N.; Matei, E.; Bocirnea, A.E.; Onea, M.; Galca, A.-C.; Mihai, C.; Velea, A.; Kuncser, V. Micrometer Sized Hexagonal Chromium Selenide Flakes for Cryogenic Temperature Sensors. *Sensors* **2021**, *21*, 8084, doi:10.3390/s21238084.

[10] Buruiana, A.T.; Bocirnea, A.E.; Sava, F.; Matei, E.; Tite, T.; Mariana, A.; Simandan, I.D.; Galca, A.C.; Velea, A. Two-Step Process for the Fabrication of Direct FLG\MoS₂ Heterostructures. *Materials Chemistry and Physics* **2024**, *322*, 129530, doi:10.1016/j.matchemphys.2024.129530.

X. Lista contribuțiilor proprii

10.1 Lucrări publicate în reviste

10.1.1 Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. Simandan Iosif-Daniel, Sava Florinel, Angel Theodor Buruiana, Burducea Ion, Becherescu Nicu, Mihai Claudia, Velea Alin, Galca Aurelian-Catalin (2021) The Effect of the Deposition Method on the Structural and Optical Properties of ZnS Thin Films, **Coatings** **11**, 1064. <https://doi.org/10.3390/coatings11091064>, IF: 2.8, AIS: 0.433
2. Zaki Mohamed-Yassine, Sava Florinel, Angel Theodor Buruiana, Simandan Iosif-Daniel, Becherescu Nicu, Galca Aurelian-Catalin, Mihai Claudia, Velea Alin (2021) Synthesis and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Obtained by Combined Magnetron Sputtering and Pulsed Laser Deposition, **Nanomaterials** **11**, 2403. <https://doi.org/10.3390/nano11092403>, IF: 4.3, AIS: 0.674
3. Simandan Iosif-Daniel, Sava Florinel, Angel Theodor Buruiana, Galca Aurelian-Catalin, Becherescu Nicu, Burducea Ion, Mihai Claudia, Velea Alin (2021) Influence of Deposition Method on the Structural and Optical Properties of Ge₂Sb₂Te₅, **Materials** **14**, 3663. <https://doi.org/10.3390/ma14133663>, IF: 3.2, AIS: 0.523
4. Buruiana Angel-Theodor, Sava Florinel, Iacob Nicușor, Matei Elena, Bocirnea Amelia Elena, Onea Melania, Galca Aurelian-Cătălin, Mihai Claudia, Velea Alin, Kuncser Victor (2021) Micrometer Sized Hexagonal Chromium Selenide Flakes for Cryogenic Temperature Sensors, **Sensors** **21**, 8084. <https://doi.org/10.3390/s21238084>, IF: 3.5, AIS: 0.618
5. Zaki Mohamed Yassine, Sava Florinel, Simandan Iosif-Daniel, Angel Theodor Buruiana, Mihai Claudia, Velea Alin, Galca Aurelian-Catalin (2022) Effect of the stacking order, annealing temperature and atmosphere on crystal phase and optical properties of Cu₂SnS₃,

Scientific Reports **12**, 7958. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12045-3>, IF: 3.9, AIS: 1.029

6. Zaki Mohamed Yassine, Sava Florinel, Simandan Iosif-Daniel, Angel Theodor Buruiana, Stavarache Ionel, Bocirnea Amelia Elena, Mihai Claudia, Velea Alin, Galca Aurelian-Catalin (2022) A Two-Step Magnetron Sputtering Approach for the Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films from $\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{ZnS}$ Stacks, **ACS Omega** **7**, 23800–23814. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02475>, IF: 4.3, AIS: 0.673

7. Buruiana Angel Theodor, Bocirnea Amelia Elena, Kuncser Andrei Cristian, Tite Teddy, Matei Elena, Mihai Claudia, Zawadzka Natalia, Olkowska-Pucko Katarzyna, Kipczak Łukasz, Babiński Adam, Molas Maciej, Velea Alin, Galca Aurelian-Catalin (2022) Layered SnSe Nanoflakes with Anharmonic Phonon Properties and Memristive Characteristics, **Applied Surface Science** **599**, 153983. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153983>, IF:6.9, AIS: 0.917

8. Velea Alin, Sava Florinel, Badica Petre, Burdusel Mihail, Mihai Claudia, Galca Aurelian-Catalin, Matei Elena, Buruiana Angel Theodor, El Khouja Outman, Calvez L. (2022) New Chalcogenide Glass-Ceramics Based on Ge-Zn-Se for IR Applications, **Materials** **15**, 5002. <https://doi.org/10.3390/ma15145002>, IF: 3.2, AIS: 0.523

9. Catana Diana-Stefania, Zaki Mohamed Yassine, Simandan Iosif-Daniel, Angel-Theodor Buruiana, Sava Florinel, Velea Alin (2023) Understanding the Effects of Post-Deposition Sequential Annealing on the Physical and Chemical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films, **Surfaces** **6**, 466-479. <https://doi.org/10.3390/surfaces6040031>, IF: 2.9, AIS: 0.428

10. Zaki Mohamed Yassine, Sava Florinel, Simandan Iosif-Daniel, Buruiana Angel Theodor, Bocirnea Amelia Elena, Stavarache Ionel, Velea Alin, Galca Aurelian-Catalin, Pintilie Lucian (2023) From non-stoichiometric CTSe to single phase and stoichiometric CZTSe films by annealing under Sn+Se atmosphere, **Ceramics International** **49**, 33692–33702. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.056>, IF: 5.6, AIS: 0.706

11. Zaki Mohamed Yassine, Sava Florinel, Simandan Iosif-Daniel, Buruiana Angel Theodor, Mihai Claudia, Velea Alin, Galca Aurelian-Catalin (2023) Cu₂SnSe₃ phase formation from different metallic and binary chalcogenides stacks using magnetron sputtering, **Materials Science in Semiconductor Processing** **153**, 107195. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107195>, IF: 4.6, AIS: 0.586
12. Catana Diana, Zaki Mohamed Yassine, Buruiana Angel Theodor, , Sava Florinel, Simandan Iosif-Daniel, Velea Alin (2023) Formation and detection of secondary crystalline phases in Cu₂SnS₃ thin films for photovoltaic applications, **Romanian Reports in Physics** **75**, 504. <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2023.75.504>, IF: 2.2, AIS: 0.177
13. Secu M., Matei E., Secu C., Bartha C., Buruiana Angel Theodor, Rostas A.M., Popescu A.D., Boroneanț A., Băjenaru R. (2023) Multi-Analytical Characterization of the White Inlaid Decoration on the Prehistoric Pottery from Southern Romania, **Solid State Sciences** **140**, 107193. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107193>, IF: 3.3, AIS: 0.460
14. Sava Florinel, Mihai Claudia, Buruiana Angel Theodor, Bocirnea Amelia Elena, Velea Alin (2024) Fabrication and Characterization of Fe-Doped SnSe Flakes Using Chemical Vapor Deposition, **Crystals** **14**, 790. <https://doi.org/10.3390/cryst14090790>, IF: 2.4, AIS: 0.394
15. Sava Florinel, Simandan Iosif-Daniel, Buruiana Angel Theodor, Bocirnea Amelia Elena, El Khouja Outman, Tite Teddy, Zaki Mohamed Yassine, Mihai Claudia, Velea Alin (2024) Synthesis of WS₂ Ultrathin Films by Magnetron Sputtering Followed by Sulfurization in a Confined Space, **Surfaces** **7**, 108–119. <https://doi.org/10.3390/surfaces7010008>, IF: 2.9, AIS: 0.428
16. Velea Alin, Buruiana Angel Theodor, Mihai Claudia, Matei Elena, Tite Teddy, Sava Florinel (2024) Abundant Catalytic Edge Sites in Few-Layer Horizontally Aligned MoS₂ Nanosheets Grown by Space-Confined Chemical Vapor Deposition, **Crystals** **14**, 551. <https://doi.org/10.3390/cryst14060551>, IF: 2.4, AIS: 0.394

17. Buruiana Angel Theodor, Bocirnea Amelia Elena, Sava Florinel, Matei Elena, Tite Teddy, Mariana Andreea, Simandan Iosif-Daniel, Galca Aurelian-Catalin, Velea Alin (2024) Two-Step Process for the Fabrication of Direct FLG\MoS₂ Heterostructures, **Materials Chemistry and Physics** **322**, 129530. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129530>, IF: 4.7, AIS: 0.609
18. Mihai Claudia, Simandan Iosif-Daniel, Sava Florinel, Buruiana Angel Theodor, Bocirnea Amelia Elena, Tite Teddy, Zaki Mohamed Yassine, Velea Alin (2024) Synthesis of Wrinkled MoS₂ Thin Films Using a Two-Step Method Consisting of Magnetron Sputtering and Sulfurization in a Confined Space, **Sustainability** **16**, 3819. <https://doi.org/10.3390/su16093819>, IF: 3.3, AIS: 0.538
19. Buruiana Angel Theodor, Zaki Mohamed Yassine, Sava Florinel, Velea Alin et al. (2024) Efflorescent Compounds – Characterization and Interactions with Lithic Material. Insights from the Exterior Wall of the Episcopal Cathedral – Curtea de Argeș, **Romanian Reports in Physics** **76**, 803. <https://doi.org/10.59277/RomRepPhys.2024.76.803>, IF: 2.2, AIS: 0.177
20. Buruiana Angel Theodor, Mihai Claudia, Kuncser Victor, Velea Alin (2025) Advances in 2D Group IV Monochalcogenides: Synthesis, Properties, and Applications, **Materials** **18**, 1530. <https://doi.org/10.3390/ma18071530>, IF: 3.2, AIS: 0.523
21. Opriș Vasile, Velea Alin, Secu Mihai, Rostas Andreea-Maria, Buruiana Angel Theodor, Simion C-A, Matei Elena, Bartha Cristina *et al.* (2022) ‘Put Variety in White’: Multi-Analytical Investigation of the White Pigments Inlaid on Early Chalcolithic Pottery from Southern Romania, **Journal of Archaeological Science: Reports** **42**, 103402. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103402>, IF: 1.4

10.2 Brevete de invenție, lucrări și postere prezentate la conferințe

10.2.1 Prezentări la conferințe internaționale

1. Buruiana Angel Theodor, *Layered SnSe nanoflakes with anharmonic phonon properties and memristive characteristics*, 9th “International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Ghent, Belgia, 1 – 10 iulie 2022
2. Buruiană Angel Theodor, *Optical and structural properties of GST-225*, 12th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Torremolinos, Spania, 16 – 23 iulie 2022
3. Florinel Sava, Angel-Theodor Buruiana, Claudia Mihai, Amelia Elena Bocîrnea, Teddy Tite, Elena Matei, Iosif-Daniel Şimandan, Aurelian-Catalin Gâlcă, Alin Velea, *Advanced synthesis techniques of 2D materials for enhanced functional properties*, 10th International Conference on Advanced Materials, Bucureşti, 15 – 18 Iulie 2024
4. Amelia Elena Bocîrnea , Irina Ion, Liviu Cristian Tanase, Mauricio Prieto , Lucas de Souza Caldas , Thomas Schmidt, Florin Sava, Alin Velea, Angel Theodor Buruiană, Aurelian Catalin Gâlcă, *The effects of ultrahigh vacuum treatments on SnSe flakes transferred on naturally oxidized Si wafers*, 10th International Conference on Advanced Materials, Bucureşti, 15 – 18 Iulie 2024

10.2.2 Postere prezentate la conferințe internaționale

1. Yassine Zaki, Florinel Sava, Daniel Simandan, A. T. Buruiana, Alin Velea, Aurelian Catalin Galca, Lucian Pintilie, “*Synthesis and characterization of stoichiometric and single-phase CZTS and CZTSe thin films via two-step magnetron sputtering of Cu₂SnS₃/ZnS and Cu₂SnSe₃/ZnSe stacks*” 1st International Workshop on Emerging Inorganic Chalcogenides Photovoltaics (RENEW-PV), Tallinn, Estonia, 13–18 Iunie 2023
2. Diana Catana, Yassine Zaki, Daniel Simandan, Angel Theodor Buruiana, Florinel Sava, Alin Velea, *Understanding the effects of post-deposition sequential annealing on the physical and chemical properties of Cu₂ZnSnSe₄ thin films*, The EPS Forum 2024, Berlin, Germany, 25– 27 Martie 2024.

10.2.3 Brevete de invenție

1. Sava Florinel, Buruiană Angel Theodor, Mihai Oana Claudia, Matei Elena, Teddy Tite, Velea Alin, Procedeu pentru producerea de materiale cirstaline cvasi-bidimensionale cu cheltuieli de producție reduse, cerere brevet A/00333 din 29/06/2023 depusă la OSIM
2. Buruiană Angel Theodor, Bocîrnea Elena Amelia, Kuncșer Andrei, Teddy Tite, Matei Elena, Mihai Claudia, Gâlcă Aurelian Cătălin, Velea Alin, Memristor eficient energetic bazat pe plachete micrometrice ortorombice de seleniură de staniu și metoda de obținere, cerere brevet A/00776 din 28/11/2022 depusă la OSIM
3. Buruiană Angel Theodor, Sava Florinel, Iacob Nicușor, Matei Elena, Bocîrnea Elena Amelia, Oanea Melania, Gâlcă Aurelian Cătălin, Mihai Claudia, Velea Alin, Kuncșer Victor, Senzor de temperaturi criogenice bazat pe plachetele micrometrice hexagonale de seleniură de crom și meta de obținere, cerere brevet A/00729 din 03/12/2021 depusă la OSIM
4. Buruiană Angel Theodor, Sava Florinel, Matei Elena, Zgură Irina, Burdușel Mihai, Mihai Claudia, Velea Alin, Suprafețe acoperite cu nanoparticule metalice cu proprietăți hidrofobe și metodă simplă și curată pentru obținerea acestora, cerere brevet A/00631 din 12/10/2020 depusă la OSIM.