

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ А. Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ

Сборник трудов
российской конференции

11–14 ноября 2013 года
Санкт-Петербург

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2013

ББК 31.252
Ф50

Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики : сборник трудов российской конференции. 11–14 ноября 2013 года. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 292 с.

Сборник представляет доклады российской конференции “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики” (Санкт-Петербург, 11–14 ноября 2013 года).

Материалы сборника могут быть полезны широкому кругу научных работников, преподавателей и специалистов, работающих над проблемами повышения эффективности устройств фотовольтаики, химических источников тока, а также могут быть интересны аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов и высших учебных заведений для ознакомления с современным состоянием исследований и разработок и для подготовки квалифицированных молодых кадров в области возобновляемых источников энергии.

ISBN 978-5-7422-4144-7

- © Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, РАН, 2013
- © Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2013

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЙКОКИТА $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$

Б.В. Корзун¹, А.Н. Гавриленко², В.Р. Соболев³, В.Л. Матухин², S. Schott^{4,5}

¹Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной Академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск

²ФГБОУ ВПО “Казанский государственный энергетический университет”, Казань

³Учреждение образования “Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка”, Минск

⁴Freie Universität Berlin, Berlin

⁵Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin

тел: (817) 930-4246, эл. почта: ang_2000@mail.ru

Введение

Изучение полупроводниковых материалов со структурой халькопирита (CuFeS_2) имеет интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с их применением в солнечной энергетике и полупроводниковой электронике поскольку, в частности, на основе полупроводниковых соединений со структурой халькопирита I-III-VI₂ (I – Cu, Ag; III – Al, Ga, In; VI- S, Se, Te) уже созданы солнечные элементы с к.п.д. 19,9% [1]. Хотя структуру и свойства халькопирита CuFeS_2 изучали довольно широко [2], но в силу того, что в системе Cu-Fe-S образуется ряд медно-железных сульфидов с химическим составом и структурой, близкими к халькопириту (моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, хайкоцит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, кубанит CuFe_2S_3 , борнит Cu_5FeS_4 [3-5]), всё еще актуальными являются вопросы улучшения технологии этих материалов и уточнения параметров их фундаментальных свойств. Целью данной работы является получение синтетического хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ и исследование его физико-химических свойств.

Эксперимент и основные результаты

7. Разработаны 2 метода получения кристаллов хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, основанные на сплавлении элементарных компонентов - однозонный метод и двухзонный метод. Двухзонный метод позволил получить однородные объемные кристаллические слитки хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ массой 15–20 г с размерами отдельных кристаллических блоков, достигающими $5 \times 5 \times 3$ мм³ (рис.1). Морфология кристаллических блоков указывает на то, что при выращивании кристаллов хайкоцита из расплава имеют место ступенчатые формы роста. Тонкие пленки были получены на кварцевых подложках методом термической выпевки, при этом использовали порошок с размерами зерен хайкоцита в интервале (100–300) мкм, что обеспечивало равновесные условия осаждения.
8. Измерены спектры пропускания тонких пленок хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ в оптическом диапазоне от 200 до 3000 нм и установлены спектральные особенности поглощения (рис.2). Рассчитана зависимость коэффициента поглощения от длины волны и энергии фотона, оценена ширина запрещенной зоны хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, составившая при комнатной температуре $(1,15 \pm 0,01)$ эВ.

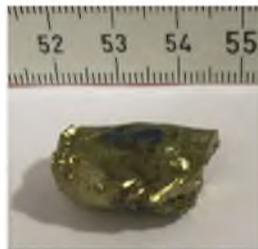


Рис. 1. Кристаллический слиток хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, полученный двухзонным методом.

9. Установлено, что хайкоцит является фазой переменного состава и кристаллизуется в тетрагональной структуре. Для образцов с атомарным соотношением $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{S} = 4.13 : 4.85 : 8$ параметры решетки равны $a = b = 5.322(1) \text{ \AA}$ и $c = 10.629(2) \text{ \AA}$.
10. Впервые исследовано тепловое расширение и установлено, что в области температур 200 и 400 К наблюдаются 2 скачкообразных изменения коэффициента теплового расширения α_L , указывающие на происходящие при этих температурах фазовые переходы (Рис. 3). Величина коэффициента α_L при комнатной температуре составляет $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в области осуществления фазового перехода при 400 К достигает $65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в области температур 550 – 800 К практически не изменяется, составляя $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

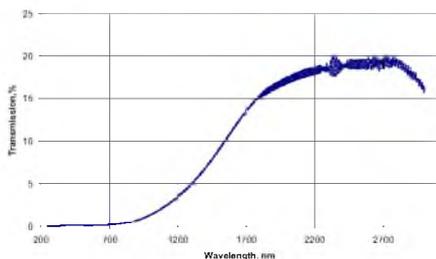


Рис. 2. Спектр пропускания тонкой пленки хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$ при комнатной температуре.

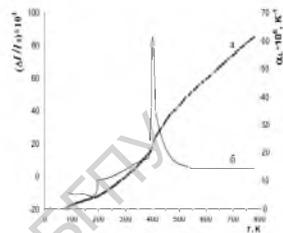


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения (а) и коэффициента теплового расширения (б) образца хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$, полученного двухзонным методом.

Благодарности

Авторы благодарны Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за частичное финансирование работы в рамках проекта Ф13МС-033.

Литература

- [1] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi *19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor* Progr. Photovolt.: Res. Appl., **16** p. 235–239 (2008)
- [2] Y. Tanaka, N. Akema, T. Morishita, D. Okumura, K. Kushiya *Proceedings of the 17th EU-PVSEC*, Munich, Germany p. 989 (2001)
- [3] L. J. Cabri, S. R. Hall *Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcocopyrite and talnakhite* American Mineralogist, **57** p. 689–708 (1972)
- [4] L.J. Cabri *New data on phase relations in the Cu-Fe-S system* Econ. Geol. **68** p. 443–454 (1973)
- [5] J. F. Rowland, S. R. Hall *Haycockite, Cu₄Fe₃S₈: a superstructure in the chalcocopyrite series* Acta Cryst. **B31** p. 2105–2112 (1975)