

# **ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН**

Труды  
XV Международного симпозиума  
«Энергоресурсоэффективность и энергосбережение»

1-3 апреля 2015 г.

**Казань  
2015**

УДК  
ББК

*Под общей редакцией директора  
ГАУ «Центр энергосберегающих технологий Республики Татарстан  
при Кабинете Министров Республики Татарстан»  
доктора технических наук, профессора,  
заслуженного энергетика Республики Татарстан,  
лауреата премии Правительства Российской Федерации  
в области науки и техники  
Мартынова Е.В.*

Составители:  
*Мартынов Е.В., Чесноков В.В., Артамонова С.В.*

**Энергоресурсоэффективность и энергосбережение в Республике Татарстан:** тр. / под общ. ред. Мартынова Е.В.; сост.: Мартынов Е.В., Чесноков В.В., Артамонова С.В. // XV Междунар. симп., Казань, 1-3 апреля 2015 г. / - Казань: Издательство: ....., 2015. - ..... с.

ISBN \_\_\_\_\_

Труды XV Международного симпозиума посвящены актуальным проблемам повышения эффективности использования материальных и энергетических ресурсов, разработки и реализации региональных и производственных программ энергоресурсоэффективности.

Предназначены для специалистов, работающих в промышленности, энергетике, финансовых и банковских структурах, работников муниципальных образований, преподавателей учебных заведений, аспирантов и студентов.

*Материалы докладов публикуются в авторской редакции.  
Ответственность за содержание тезисов возлагается на авторов.*

*Все права защищены. Материалы сборника трудов не могут быть воспроизведены в любой форме или любыми средствами, электронными или механическими, включая фотографирование, магнитную запись или иные средства копирования или сохранения информации, без письменного разрешения ГАУ «Центр энергосберегающих технологий Республики Татарстан при Кабинете Министров Республики Татарстан».*

ISBN \_\_\_\_\_

- © ГАУ «Центр энергосберегающих технологий Республики Татарстан при Кабинете Министров Республики Татарстан», 2015 г.
- © Оформление ....., 2015 г.



## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

*Гавриленко А.Н., Матухин В.Л.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань,*

*Корзун Б.В., Соболев В.Р.,*

*Учреждение образования «Белорусский государственный  
педагогический университет имени Максима Танка», г. Минск*

## SEMICONDUCTORS WITH CHALCOPYRITE STRUCTURE IN SOLAR ENERGETICS

*Gavrilenko A.N., Matukhin V.L.,*

*Kazan State Power Engineering University, Kazan,*

*Korzun B.V., Sobol V.R.,*

*Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank, Minsk*

### Аннотация

На сегодняшний день основными полупроводниковыми материалами для производства солнечных элементов являются кремний Si и теллурид кадмия CdTe. В этой связи особый интерес вызывает поиск новых полупроводниковых материалов.

Цель: исследовать фазообразование в бинарной системе Fe-S, выяснить условия образования соединений в центральной части тройной системы Cu-Fe-S (халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , хейкокит  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ ) и разработать методы получения тройного полупроводникового соединения хейкокита.

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) установлены особенности взаимодействия в системе Fe-S. Разработаны два метода синтеза объемных образцов хейкокита: однозонный метод и двухзонный метод. Двухзонным методом впервые получены однородные кристаллические слитки хейкокита массой 15–20 г. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что хейкокит является фазой переменного состава и химический состав кристаллов соответствует атомарному соотношению  $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{S} = 4,13 : 4,85 : 8$ . Методом ДТА определено, что плавление хейкокита сопровождается двумя тепловыми пиками, заканчивается при температуре 1181 К и носит конгруэнтный характер. При температуре 400 К наблюдается тепловой эффект.

### Annotation

In present time the basic semiconductor materials for manufacture of solar cells are Si and CdTe. Solar cells on the basis of these materials have deficiencies. Therefore special interest causes search of new semiconductor materials.

The aim: to explore formation of phases in binary system Fe-S, to find out requirements to formation of compound in the central part of ternary system Cu-Fe-S (chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ , cubanite  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , haycockite  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ ) and to develop methods of synthesis ternary semiconductor compound haycockite.

Peculiarities of interaction in system Fe-S were determined by the method of the differential thermal analysis (DTA). Two methods of synthesis of haycockite volume samples are developed. They are the single-zone method and the dual-zone method. The homogeneous crystalline ingots of haycockite in mass 15 – 20 g have been prepared for the first time. By electron microprobe analysis was determined, that the haycockite is a phase of a variable composition and the chemical compound of crystals corresponds to atomic relation  $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{S} = 4,13 : 4,85 : 8$ . By DTA-method was found, that haycockite melting is accompanied by two thermal peaks, comes to an end at temperature 1181 K and has a congruent behaviour. At temperature 400 K the thermal effect is observed.



## Введение

На сегодняшний день основными полупроводниковыми материалами для производства солнечных элементов являются кремний Si (кристаллический, поликристаллический, ленточный и аморфный) и теллурид кадмия CdTe. В общем мировом производстве солнечных модулей за 2009 год доля кремния составила 86 %, а доля теллурида кадмия – 13 % [1]. Однако солнечные элементы на основе этих полупроводниковых материалов имеют ряд недостатков. Основными недостатками солнечных элементов на основе кремния является то, что этот материал является непрямозонным полупроводником и его ширина запрещенной зоны отличается от значения для максимального превращения солнечного излучения в электрическую энергию, а солнечные элементы на основе аморфного кремния подвергаются сильной деградации при облучении их солнечным светом. Основным же недостатком солнечных элементов на основе теллурида кадмия является то, что при их производстве используются токсичные элементы Cd и Te.

В этой связи особый интерес вызывает поиск новых полупроводниковых материалов. Одним из классов таких полупроводников являются соединения I III VI<sub>2</sub> (где I Cu, Ag; III Al, Ga, In; VI S, Se, Te), кристаллизующиеся в тетрагональной структуре халькопирита CuFeS<sub>2</sub>. К настоящему времени на основе гетероперехода n CdS/p Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) в лабораторных условиях реализованы тонкопленочные солнечные элементы с коэффициентом полезного действия 21,7 % [2]. В общем производстве солнечных модулей в 2009 году доля модулей на основе соединений CIGS с к.п.д. около 10 % составила 1 % [1]. Однако сдерживающим фактором для разработки высокоэффективных солнечных элементов на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> является ограниченность запасов входящего в их состав элемента индия.

В настоящее время в качестве альтернативы используемым при создании полупроводниковых солнечных элементов материалам Si, CdTe и CIGS активно изучаются многокомпонентные соединения, к примеру, кестерит Cu<sub>2</sub>(Zn, Fe)SnS<sub>4</sub>, станнит Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>, другие соединения с их структурой и сплавы на их основе [3]. Перспективной является и тройная система Cu Fe S, в которой помимо халькопирита CuFeS<sub>2</sub> кристаллизуется целый ряд тройных соединений – борнит Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>, кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, талнахит Cu<sub>9</sub>Fe<sub>8</sub>S<sub>16</sub>, а также менее изученные соединения моихукит Cu<sub>9</sub>Fe<sub>9</sub>S<sub>16</sub> и хейкокит Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub> [4].

На основании вышесказанного можно утверждать, что поиск новых полупроводниковых материалов для применения в солнечных элементах, разработка методов их получения, исследования их физических свойств являются актуальными. Научная значимость решения проблемы состоит в том, что в результате получена информация о фундаментальных физических параметрах в многокомпонентных полупроводниковых соединениях, что позволяет разработать методы модификации этих соединений открыть новые направления в развитии технологии солнечных элементов.

## Цель работы

Исследовать фазообразование в бинарной системе Fe S, выяснить условия образования соединений в центральной части тройной системы Cu Fe S (халькопирит CuFeS<sub>2</sub>, кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, хейкокит Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub>) и разработать методы получения тройного полупроводникового соединения хейкокита.

## Эксперимент и основные результаты исследований

Для разработки методов получения тройных соединений системы Cu Fe S были исследованы условия образования соединений из исходных элементов в системах Fe S и Cu Fe S. С этой целью осуществляли дифференциально-термический анализ смесей элементов соответствующего состава (рисунок 1).

Аналогичным образом изучено взаимодействие в составах системы Fe S с соотношениями элементов 1 : 2 и 2 : 3. Выявлено, что образование сульфидов железа начинается после расплав-

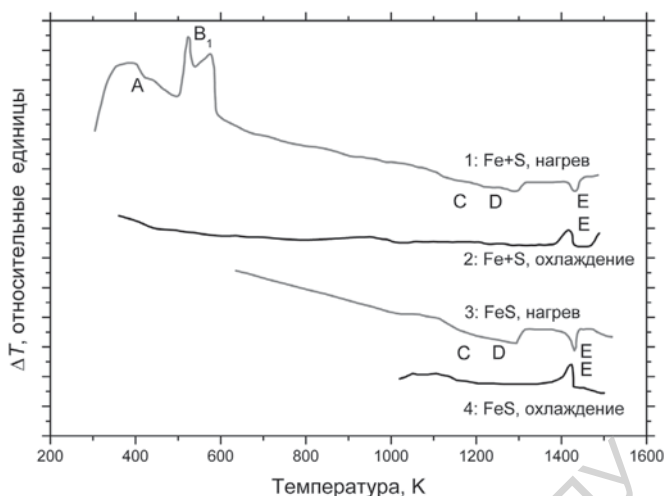


Рис. 1. Термограмма смеси элементов в системе Fe S при атомарном отношении Fe:S = 1:1 (1 - нагрев элементов; 2 - охлаждение нагретой в процессе 1 смеси элементов; 3 - повторный нагрев смеси элементов, использовавшейся в процессах 1 и 2; 4 - охлаждение нагретой в процессе 3 смеси элементов; A - плавление S; B1 - образование соединения FeS; C - перитектоидное превращение  $\gamma\text{-Fe} + \text{FeS} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$ ; D - эвтектическая реакция  $\gamma\text{-Fe} + \text{FeS}$ ; E - плавление/ кристаллизация соединения FeS)

ления серы и происходит в интервале температур 490–620 К. Первоначально при температуре 490–590 К образуется соединение FeS, а при температуре 590–620 К на основе этого соединения происходит образование соединения FeS<sub>2</sub>. Учитывая особенности фазового взаимодействия в системе Fe-S, разработаны два метода получения хейкокита Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub>: однозонный и двухзонный метод. Двухзонный метод позволил получить однородные кристаллические слитки хейкокита Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub> массой 15–20 г с размерами отдельных монокристаллических блоков, достигающими 5x5x3 мм<sup>3</sup> [5]. Морфология кристаллических блоков указывает на то, что при выращивании кристаллов хейкокита из расплава имеют место ступенчатые формы роста. Химический анализ был выполнен методом электронного микропробного анализа с использованием установки JEOL-JXA 8200 EMPA с дисперсией по длине волны. Подтверждены выводы рентгенофазового анализа об однофазности образцов. Микрорентгеноспектральным анализом хейкокита Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub> определено, что химический состав соответствует атомарному соотношению Cu : Fe : S = 4,13 : 4,85 : 8, что близко к стехиометрическому составу хейкокита и свидетельствует о том, что хейкоцит является фазой переменного состава.

Проанализированы результаты исследований физических свойств соединений системы Cu Fe S. По отношению к хейкоkitу Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub> осуществлен дифференциально-термический анализ (рисунки 2, 3).

Дифференциально-термический анализ показал, что процесс плавления хейкокита Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub> сопровождается двумя тепловыми пиками и заканчивается при температуре 1181 К (рисунок 2). Кривая охлаждения термограммы хейкокита Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub> подтверждает наличие двух тепловых эффектов при кристаллизации (рисунок 3). При температуре 400 К наблюдается тепловой эффект, причиной которого может быть как структурное превращение, так и переход из одной фазовой области в другую. Тот факт, что кристаллизация начинается при температуре 1183 К, близкой к температуре плавления 1181 К, свидетельствует, что плавление носит конгруэнтный характер, то есть указывает на термическую стабильность хейкокита Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub>.

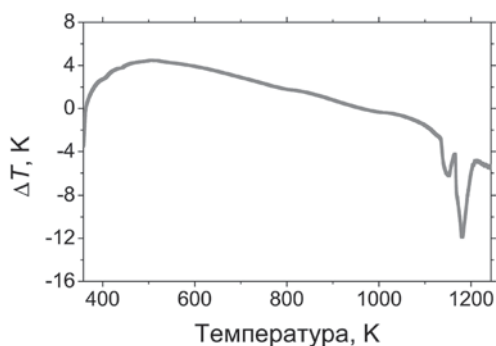


Рис. 2. Кривая нагрева термограммы хейкокита  $Cu_4Fe_5S_8$

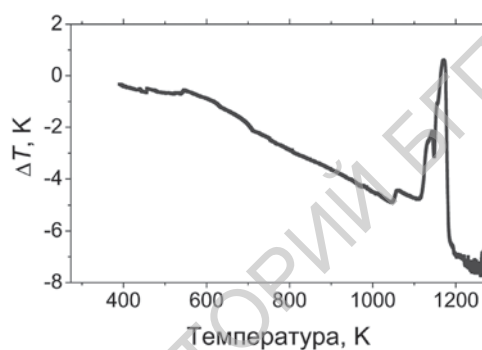


Рис. 3. Кривая охлаждения термограммы хейкокита  $Cu_4Fe_5S_8$

Авторы Б.В. Корзун и В.Р. Соболев благодарны БРФФИ за частичное финансирование работ.

### Литература

1. Wolden C.A. Photovoltaic manufacturing: Present status, future prospects, and research needs / Wolden C.A., Kurtin J., Baxter J.B., Repins I., Shaheen S.E., Torvik J.T., Rockett A.A., Fthenakis V.M., Aydil E.S. // Journal of Vacuum Science and Technology A. - 2011. V. 29. 030801 - 62 p.
2. Jackson P. Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7 % / Jackson P., Hariskos D., Würz R., Kiowski O., Bauer A., Friedlmeier T.M., M. Powalla // Phys. Status Solidi RRL, - 2014. - V.9. - № 1. - P. 28 - 31. / DOI 10.1002/pssr.201409520.
3. Hsu W.-C., Growth mechanism of co-evaporated kesterite: a comparison of Cu-rich and Zn-rich composition paths / Hsu W.-C., Repins I., Beall C. DeHart C., To B., Yang W., Yang Y., Noufi R. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. - 2014. V. 22. - № 1. - P. 35-43.
4. Cabri L.J. New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System / L.J. Cabri // Economic Geology. - 1973. V. 68. - P. 443 - 454.
5. Корзун Б.В. Структурные и тепловые свойства хейкокита  $Cu_4Fe_5S_8$  / Корзун Б.В., Гавриленко А.Н., Соболев В.Р., Матухин В.Л., S. Schorr // Труды 1 Российско-Белорусской научно-технической конференции «Элементная база отечественной радиоэлектроники» (2013, Нижний Новгород, Россия). - Нижний Новгород, 2013. - Том 1. - С. 172-175.



Саиткулов Н.О. ....	416
Салиева Р.Н. ....	231
Салимов Р.И. ....	161
Салихзянова Д.Р. ....	315
Салыхова Р.Р. ....	83
Сапармырадов К.А. ....	215
Сафаров А.М. ....	242
Сафин И.Ш. ....	427
Сафиуллин А.Х. ....	132
Сафиуллин Д.Х. ....	35
Сафиуллин Ф.Ф. ....	465, 502
Севрюгин С.Ю. ....	408, 485
Сираева И.Н. ....	242
Сиразиева Р.Р. ....	275
Смирнова Е.В. ....	301
Соболь В.Р. ....	447
Сорвачев А.В. ....	339, 371
Степанова М.В. ....	154
Степанова С.В. ....	225, 254
Сусликов Э.В. ....	339
Суховая Е.А. ....	275, 398, 475
Тамеев И.М. ....	95, 416
Теляшов Д.А. ....	275, 398, 475
Титов В.А. ....	148
Трачук А.Р. ....	165
Туктаров Э.А. ....	408, 485
Тукшаитов Р.Х. ....	200
Тухватулина Р.З. ....	508
Тюклин Д.С. ....	143
Усманов Ф.Р. ....	461
Успенский Б.В. ....	248, 289
Файзрахманова А.Р. ....	267
Файзуллин И.Э. ....	44
Фаляхов И.В. ....	339
Фатыхова Л.А. ....	296
Федотова А.В. ....	490
Филимонов А.Г. ....	90
Филимонов В.Н. ....	289, 378
Фридланд С.В. ....	322
Хабибрахманова А.И. ....	335
Хабибрахманов В.З. ....	335
Хабибуллина Р.В. ....	315
Хабибуллин Ю.Х. ....	361, 413, 422, 483
Хаертдинова А.А. ....	490
Хакимов И.С. ....	516
Халиулин Р.Р. ....	275, 398
Халиуллин А.Ф. ....	157, 357

**ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ  
И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ  
В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН**

**Сборник докладов  
XV Международного симпозиума  
«Энергоресурсоэффективность и энергосбережение»**

1-3 апреля 2015 г.

С о с т а в и т е л и:

Е.В. Мартынов, В.В. Чесноков, С.В. Артамонова

Компьютерная верстка:

Р.М. Шарафутдинов

Подписано в печать \_\_\_\_\_.2015.

Формат \_\_\_\_ / 16. Усл. печ. л. 16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Тираж \_\_\_\_ экз. Заказ № \_\_\_\_.

Издательство \_\_\_\_\_

420021, г. Казань, ул. \_\_\_\_\_

Отпечатано в типографии \_\_\_\_\_

Адрес \_\_\_\_\_