

Thomas M.F.¹, Болодон В.Н.², к.д.ф.-м.н., доцент, В.П. Дымонт,
к.ф.-м.н., доцент, Б.В.Корзун², к.ф.-м.н., доцент, Т.М.Ткаченко²,
к.ф.-м.н., доцент.

¹*Department of Physics, Oliver Lodge Laboratory, University
of Liverpool, ENGLAND*

²*УО «Белорусский государственный аграрный технический
университет», Минск, Республика Беларусь*

ИССЛЕДОВАНИЕ CuInS_2 , ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ

Ключевые слова: алмазоподобные полупроводники I-III-VI₂, CuInS_2 , эффект Мессбауэра.

Аннотация. В работе методом эффекта Мессбауэра на олове исследованы дефекты структуры алмазоподобного полупроводника CuInS_2 , легированного оловом. Показано, что дефектность материала возникает в случае легирования оловом сверх стехиометрического состава образца в отличие от случая легирования оловом в пределах стехиометрии. Отжигом CuInS_2 можно добиться снижения дефектности структуры.

1. Введение.

Солнце является самым мощным, экологически чистым, естественным и общедоступным источником энергии, которую уже используют в АПК в виде тепловой через применение различных термосистем. Однако более эффективный путь - преобразование солнечной энергии в электрическую в фотоэлементах. Для решения таких задач алмазоподобные полупроводники I-III-VI₂ в том числе CuInS_2 , обладают рядом перспективных особенностей [1-2]. На базе монокристаллических CuInSe_2 , CuGaSe_2 и CuInS_2 уже созданы солнечные элементы с к.п.д., достигающим 15%. Кроме того, возможно их использование для светоизлучающих диодов, инжекционных лазеров, для создания оптических светофильтров.

Однако, при любом практическом использовании этих материалов, необходима воспроизводимость их физических и физико-химических свойств. Эти свойства во многом определяются наличием дефектов в структуре и их состоянием. Поэтому фундаментальные научные задачи по исследованию структуры и дефектно-

сти этих материалов важны с точки зрения будущего практического применения.

В литературе наиболее исследованными материалами этого класса являются $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$, для которых построены фазовые диаграммы, дающие представление об областях существования тройных соединений CuInS_2 , CuInSe_2 и CuInTe_2 , соответственно. Область гомогенности всех этих соединений, как правило, сдвигается в сторону двойных соединений III_2VI_3 . Поскольку в кристаллах сложного состава возможно разное локальное состояние примесных атомов, что сказывается, в частности, на параметрах мессбауэровского спектра, то применение высокоточного метода эффекта Мессбауэра для изучения полупроводниковых материалов может дать сведения о распределении электронной плотности вблизи примесного атома, химических связях и другую ценную информацию.

Так как взаимосвязь между кристаллической структурой и химическим составом тройных полупроводников CuInS_2 точно не изучена, задача работы - применить метод эффекта Мессбауэра для исследования локального и электронного состояния примесных атомов олова в тройном соединении CuInS_2 различных составов и выявить влияние состава и способа получения полупроводника на дефектность его структуры.

2. Эксперимент.

Исследовались поликристаллические образцы полупроводника CuInS_2 трех различных составов. Прямым синтезом из компонент были получены образцы составов: №1 $\text{CuInS}_{1.96}\text{Sn}_{0.04}$ (стехиометрическое соотношение) и №2 $\text{CuInS}_2\text{Sn}_{0.04}$ (сверхстехиометрический). Образец №3 имеет сверхстехиометрический состав $\text{CuInS}_2\text{Sn}_{0.04}$, совпадающий с составом образца №2, но отличается способом получения (в две стадии). Прямым сплавлением исходных компонентов был синтезирован тройной полупроводник CuInS_2 , затем полученный стехиометрический образец был дополнительно отожжен в парах олова. Сплавлялись прессованные порошки исходных компонентов (чистотой осч), взятые в количествах, рассчитанных для получения нужного состава. За сплавлением следовал 120 часовой отжиг с целью гомогенизации раствора с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Часть олова замещали обогащенным изотопом ^{119}Sn .

Все образцы по данным рентгеновского фазового анализа являлись однофазными, кристаллизовавшимися в структуре халькопирита, элементарную ячейку которого можно представить как удвоенную по высоте ячейку сфалерита.

Мессбауэровский эксперимент проведен в обычной геометрии прохождения и режиме постоянных ускорений. Источником мессбауэровского гамма-излучения служил $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Паспортная ширина линии стандартного поглотителя толщиной $0,4 \text{ мг } ^{119}\text{Sn}/\text{см}^2$, составляла $0,92 \text{ мм/с}$. Толщина каждого мессбауэровского образца не превышала допустимой для работы в приближении «тонкого» поглотителя. Для каждого образца измерения проведены при температурах 300K и 77K , экспериментальные спектры обработаны с использованием программ FfitA и FCFCORE 3.

3. Результаты и обсуждение.

Мессбауэровский спектр стехиометрического образца №1 при температуре 77K представляет собой одиночный дублет с параметрами, характерными для двухвалентного олова в соединениях со смешанной ионно-ковалентной химической связью. ($\text{ИС} \approx 2,4 \text{ мм/с}$ и $\text{КР} \approx 1,00 \text{ мм/с}$). Отсутствие сложной структуры спектра образца №1 отличает его от спектра, приведенного в [4] для стехиометрического образца CuAlS_2 . Ширина линии поглощения при $T=77\text{K}$ больше паспортной ширины линии при комнатной температуре, что соответствует известному соотношению для интегрального поглощения на олове:

$$A_{\text{exp.}} = A_0 (2 + 0,27 t_a), \text{ где } t_a = y_0 f' n_a.$$

В спектре этого образца при температуре 300K присутствуют два подспектра, — одиночная и квадрупольно расщепленная ($\text{КР}=0,68 \text{ мм/с}$) линии. Очевидно, что олово, кроме расчетных позиций серы, может частично попадать в позиции индия.

Спектры образца сверхстехиометрического состава №2 при обеих температурах представляют собой сложную картину, которая описывается тремя дублетами с различными величинами изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений.

Параметры первого подспектра в спектре образца соответствуют двухвалентному состоянию олова, параметры второго подспектра — соответствуют четырехвалентному состоянию олова в позициях индия, аналогичному состоянию олова в стехиометрическом

образце. Параметры третьего подспектра соответствуют олову в составе фазы SnS.

В этом случае, месбауэровские данные позволяют предположить, что олово может занимать те же позиции атомов серы и индия основной структуры, так как параметры двух дублетов близки. Разброс говорит о большом числе возможных вариантов заполнения различными атомами ближайших к резонансному атому позиций.

Спектры образца №3 при $T=77\text{K}$ и $T=300\text{K}$ также обработаны в модели 3-х подспектров. Одинокная линия, шириной 1.32мм/с, имеет изомерный сдвиг существенно отличающийся от ИС одинокной линии в образце №2. Параметры дублетов подобны. Однако относительные интенсивности дублетов в спектрах образцов №2 и №3 существенно различаются. В спектре сверхстехиометрического образца, полученного из компонентов, преобладают подспектры, которые мы связываем с оловом в позициях индия и фазой SnS. В образце, полученном через промежуточное образование CuInS_2 , преобладает подспектр, соответствующий двухвалентному олову в тройном соединении.

Заключение.

Показано, что дефектность структуры CuInS_2 с примесью олова определяется составом образца, а не наличием олова в составе. В $\text{CuInS}_2\text{Sn}_{0.04}$ (сверхстехиометрический состав) атомы олова создают дополнительные дефекты в решетке халькопирита по сравнению с полупроводником $\text{CuInS}_{1.96}\text{Sn}_{0.04}$ (стехиометрическое соотношение), содержащим примесь олова в пределах стехиометрического состава. Вторым важным фактором, определяющим совершенство структуры полупроводника в случае сверхстехиометрического содержания олова, является технология его получения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lev I. Berger. Semiconductor materials / Lev I. Berger - CRC Press, 1997 - 449p.
2. Shay J.L. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications / Shay J.L., Wernick J.H. - New York: Pergamon Press, 1975. – 244 p.
3. Brent Fultz. “Mössbauer Spectrometry” [электронный ресурс] / in Characterization of Materials: John Wiley & Sons, New York, 2011. DOI: 10.1002/0471266965.com069.pub2

4. B.V.Korzun. ^{57}Fe and ^{119}Sn Mossbauer spectroscopy of the CuAlS_2 chalcopyrite semiconductor / B.V.Korzun, V.A.Virchenko, V.N.Yakimovich. // J. Cryst Growth. -1999. -V.198-199 - P.821-824.

**Халимов Г.Г., к.ф.-м.н., доцент,
Садыков Ж.Д., ст. преподаватель, Захирова Ш.М., преподаватель.
«Каршинский государственный университет», г. Карши,
Узбекистан**

ТЕПЛООБМЕН И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ СООРУЖЕНИЯХ С ПОДПОЧВЕННЫМ АККУМУЛЯТОРОМ ТЕПЛА

Ключевые слова: математическая модель, сельскохозяйственное сооружение, теплообмен, аккумулятор тепла.

Аннотация: В статье рассмотрены теплообменные процессы в сельскохозяйственных сооружениях с подпочвенным аккумулятором тепла и математическая модель с учётом температуры и влажности воздуха.

В зимний период с низкими наружными температурами сельскохозяйственные сооружения необходимо оборудовать системами комбинированных энергосберегающих подпочвенных гелиобиологических обогревов [4].

Целью работы является определение оптимальных, конструктивных и технологических параметров помещений с гелио- и биогазовым отоплением для фермерских хозяйств посредством проведения математического моделирования с учётом температуры и влажности воздуха. В работе [1] расчёт температурных режимов в помещениях проводится путем моделирования процесса теплообмена по звеньям (с разбивкой объёма помещения на зоны). Это приводит к достаточно большому расхождению теоретических расчётных данных от экспериментально наблюдаемых. Поэтому нами решается задача о взаимосвязи между температурой в объёме животноводческих и птицеводческих помещений с количеством теплоты, накопленным аккумулятором и потоком теплого воздуха,