

### Заключение

Таким образом, нам удалось синтезировать кестерит  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и провести рентгенофазовый анализ, подтверждающий результаты синтеза. В настоящей работе были исследованы температурные зависимости электропроводности поликристаллических образцов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Анализ этих зависимостей показывает, что поведение сопротивления образца  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  в температурном интервале 60-180 К подчиняется механизму прыжковой проводимости Мотта с переменной длиной прыжка.

Часть результатов приведенных в настоящей работе была получена в рамках выполнения Государственного задания 2.3309.2011.

### Список литературы

- Lewerenz, H.-J.; Jungblut, H. Photovoltaik – Grundlagen und Anwendungen. Springer-Verlag, 1995.
- Плеханов С.И., Наумов А.В. Оценка возможностей роста производства солнечных элементов на основе CdTe, CIGS и GaAs/Ge в период 2010-2025 гг. ОАО НПП «Квант», 2010.
- Photovolt / I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi Prog. // Res. Appl. – 2008. – № 16. – 235с.
- Tsujii I., Shimodaira Y., Kato H., Kobayashi H., and Kudo A. // Chem. Mater. 22, 1402, 2010.
- Ikeda S., Nakamura T., Harada T., and Matsumura M., Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 13943, 2010.
- Влияние различного упорядочения в слоях металлов на электронную энергетическую структуру  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / Б.В. Габрельян, А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров. – 2012.
- Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu(I), Zn(II), and Sn(II) chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films / J. Madarasz, P. Bombicz, M. Okuya, S. Kaneko. // Solid State Ionics. – 2001.
- Tanaka K., Moritake N., Uchiki H. Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2007. – № 91. – С. 1199–1201.
- Mott N. and Davies E.A. Electron Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon, Oxford, 1979; Mott N.F., Metal-Insulator Transitions, Taylor and Francis, London, 1990.
- Shklovskii B.I. and Efros A.L. Electronic Properties of Doped Semiconductors, Springer, Berlin, 1984.
- Transport Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Moldavian Journal of the Physical Sciences / M. Guc, K.G. Lisunov, A. Nateprov, S. Levchenko, V. Tezlevan, and E. Arushanov, V. 11, № 1-2, (2012), pp. 41-51.
- Laiho R., Lisunov K.G., L'ahderanta E., Petrenko P.A., Salmiinen J., Shakhov M.A., Safontchik M.O., Stamo V.N., Shubnikov M.L., Zakhvalinskii V.S. J. Phys.: Cond. Matter 14, 8043 (2002).

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $(\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y)_3\text{As}_2$

<sup>1</sup>Захвалинский В.С., <sup>1</sup>Бу Ван Туан, <sup>1</sup>Пиллюк Е.А., <sup>2</sup>Петренко П.А.

<sup>1</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu;

<sup>2</sup>Institute of Applied Physics, Academy of Science of Moldova, Kishinev

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП), представляя собой неупорядоченные магнитные системы, обнаруживают переход в фазу спинового стекла, образование антиферромагнитных кластеров, демонстрируют интересные фотомагнитные, магнитооптические эффекты и особенности в явлениях переноса. Многокомпонентность этих соединений позволяет варьировать их основные параметры в широких пределах путем изменения состава твердых растворов [1-3].

Монокристаллы  $(\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y)_3\text{As}_2$  ( $x + y = 0,4$ ,  $0 \geq y \geq 0,08$ ) были получены модифицированным методом Бриджмена. Методом рентгенофазового анали-

за установлено, что все исследованные образцы были однофазными и имели тетрагональную сингонию, пр.гр.  $P4_1/nmc$ .

На основании результатов исследования температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла нами были рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда для всех исследованных образцов в магнитном поле 1 Тл.

При температуре 77 К, в магнитном поле 1 Тл, наблюдается смена знака коэффициента Холла, что указывает на переход от дырочной к электронной проводимости уже при содержании Mn  $y = 0,02$ , а увеличение его дальнейшей концентрации приводит к росту концентрации свободных электронов  $n$  от  $1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ( $y = 0,04$ ) до  $1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ( $y = 0,08$ ).

В ранее исследованных образцах  $(\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y)_3\text{As}_2$  ( $x + y = 0,2$ ,  $0 \geq y \geq 0,08$ ) и ( $x + y = 0,3$ ,  $0 \geq y \geq 0,08$ ) смены знака носителей заряда с увеличением концентрации Mn не наблюдалось [4].

### Список литературы

- Furdyna J.K. Diluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 64, № 4. – p. R29-R64.
- Diluted Magnetic Semiconductors, Ser., Semiconductors and semimetals, Vol. 25, Ed. By J.K.Furdyna and J.Kossut, Academic Press. Inc. (London) LTD, – 1988. p.410.
- Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors, Ed. By Averous M. and Balkanski M., Plenum Press, New York and London, – 1991, p. 274.
- Magnetotransport of  $(\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y)_3\text{As}_2$  under pressure / R. Laiho, K.G. Lisunov, M.L. Shubnikov, V.N. Stamo, and V.S. Zakhvalinskii, phys. stat. sol. (b) 211, (1999), p. 559.

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЕРОВСКИТА



<sup>1</sup>Захвалинский В.С., <sup>1</sup>Та Тху Чанг, <sup>2</sup>Петренко П.А.

<sup>1</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu;

<sup>2</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинёв

Резкое изменение сопротивления  $\rho(T)$ , сопровождающееся переходом парамагнетик-ферромагнетик (ПМ-ФМ), явилось одной из главных причин возобновления интереса к перовскитным магнитам [1, 2], в то время как ранние работы относятся к 1950-м годам [3, 4]. После открытия эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС), различные типы магнитного упорядочения [2, 5-7], переход металл-диэлектрик [1-5], зарядовое упорядочение [8-10], фазовое расслоение [11] интенсивно исследуются в манганитах и родственных материалах. Центральную роль в свойствах перовскитных манганитов играют механизмы двойного объема в комплексе  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  и эффект Яна-Теллера, связанный с присутствием ионов  $\text{Mn}^{3+}$  [3, 4, 12].

Частичное замещение  $\text{La}^{3+}$  на двухвалентные ионы ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) в легированных дырками манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  вызывает отклонение от  $180^\circ$  угла  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  и модификацию длин связи  $\text{Mn}-\text{O}$  в структуре перовскита и соотношение ионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , что влияет на ферромагнитное упорядочение, связанное с механизмом двойного обмена (ДО) [13]. Замещение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  [14-16] с радиусом, близким к радиусу  $\text{Mn}^{3+}$ , воздействует на зарядовое упорядочение и двойное обменное взаимодействие. Считается, что механизм двойного обмена связанный с переносом заряда между ионами в це-

почке  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$  является основным механизмом ответственным за эффект КМС.

Целью настоящей работы было определение влияния 50% замещения ионов Mn ионами Fe на электропроводность и магнетосопротивление манганита перовскита  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ . Выбор объекта исследования обусловлен тем, что кальций замещенный перовскит состава  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  демонстрирует эффект КМС близкий к максимальному [1,2].

**Эксперимент**

Образец  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  был синтезирован с применением стандартной твердотельной керамической технологии [7]. Стехиометрические смеси  $La_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MnO_2$ , и  $Fe_2O_3$  отжигались в воздухе

при температуре 1200°C в течение 3-4 часа (2 раза с промежуточным измельчением) и затем при температуре 1320°C в течение 5-6 часов (2 раза с промежуточным измельчением). Полученные порошки были спрессованы в таблетки под давлением 2000 кг/см<sup>2</sup>. Таблетка отжигалась при температуре 1375°C в течение 22 часов.

Был проведен рентгенофазовый анализ образца на дифрактометре Rigaku IV на порошке, сьемка  $\theta - 2\theta$ , в диапазоне углов 10-100 град., шаг 0,04 град., скорость 2 град./мин., фильтр Ni ( $K_{\beta}$ ), Cu  $K_{\alpha}$   $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , без монохроматора, в геометрии Брен-Брентано. Полученная порошковая дифрактограмма приведена на рис. 1.

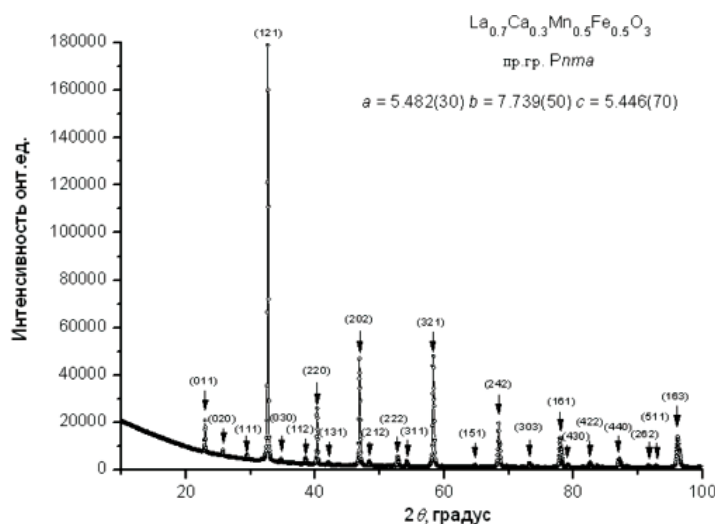


Рис. 1. Спектр порошковой дифракции образца  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$

Определение индексов Миллера и уточнение параметров элементарной ячейки проведено на базе данных о кристаллической структуре  $La_{0.69}Ca_{0.31}Mn_{0.96}Fe_{0.04}O_3$  (пр. гр. *Pnma*,  $a = 5,447(2)$ ,  $b = 7,709(3)$ ,  $c = 5,467(3)$ ). [ICSD Database, Version 2009-1, Ref. code 157976]. Параметры элементарной ячейки уточнялись в комплексе программ PDP-11 [C. Segre, IIT Physics Dept., 3301 S. Dearborn St., Chicago, IL 60161, USA]. Образец  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  имел орторомбическую сингонию, пр. гр. *Pnma* с параметрами  $a = 5,482(30)$ ,  $b = 7,739(50)$ ,  $c = 5,446(70)$ .

Исследования температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  были сделаны традиционным четырехзондовым методом в диапазоне температур  $10 < T < 320 \text{ K}$  в режимах нагрева и охлаждения образца, в нулевом магнитном поле и в поле  $B = 1 \text{ Тл}$ . Температурный гистерезис и магнетосопротивление в исследованном интервале температур и магнитных полей обнаружены не были. Результаты исследования сопротивления образца при охлаждении в нулевом магнитном поле приведены на рис. 2.

**Обсуждение результатов**

Методом традиционной твердофазной технологии нами был получен керамический образец перовскита  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ . Качество полученного материала контролировалось методом порошковой дифрактометрии. Было установлено, что полученный образец  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  был однофазным, имел орторомбическую сингонию, пр. гр. *Pnma* с параметрами  $a = 5,482(30)$ ,  $b = 7,739(50)$ ,  $c = 5,446(70)$ . Исследование температурной зависимости удельной электропроводности показали отсутствие отрицательного магнетосопротивления в диапазоне температур  $10 < T < 320 \text{ K}$  и магнитных полях до 1 Тл. В то время как в легированном железом  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  [1, 2] и в слабо легированных  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  твердых растворах [17, 18] эффект колоссального магнетосопротивления выраженный в уменьшении удельного сопротивления с увеличением внешнего магнитного поля наблюдается. Уменьшение сопротивления связано с ростом ферромагнитного упорядочения и уменьшения рассеяния при прыжках носителей за-

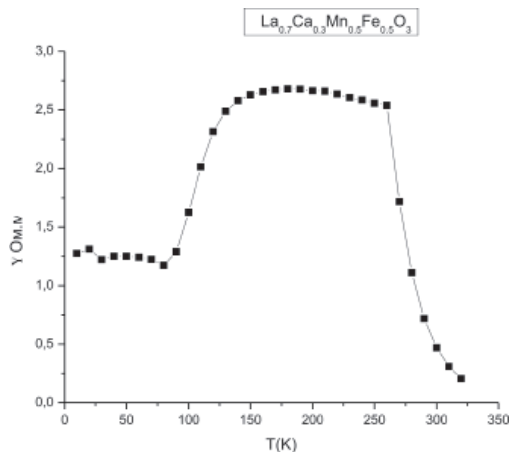


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления образца  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  в диапазоне температур 10-320 K

ряда задействованных в механизме двойного обмена. Можно предположить, что замена ионов  $Mn^{3+}$  на ионы  $Fe^{3+}$  полностью нарушила перенос носителей заряда в цепочке  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , поскольку ионы  $Fe^{3+}$  в механизме двойного обмена не участвуют.

#### Список литературы

- Schiffer P., Ramirez A.P., Bao W., Cheong S.-W. Phys. Rev. Lett. 75, 3336 (1995).
- Chahara K., Ohno T., Kasai M., Kozono Y. Appl. Phys. Lett. 63, 1990 (1993).
- Zener C. Phys. Rev. 82, 403 (1951).
- Goodenough J.B. Phys. Rev. 100, 564 (1955).
- Ramirez A.P., Phys. J.: Condens. Matter 9, 8171 (1997).
- Laiho R., Lahderanta E., Saiminen J., Lisunov K.G., Zakhvalinskii V.S. Phys. Rev. B 63, 094405 (2001).
- Laiho R., Lisunov K.G., Lahderanta E., Petrenko P., Salminen J., Stamov V.N., Zakhvalinskii V.S. J. Phys.: Condens. Matter 12, 5751 (2000).
- Chen C.H., Cheong S.-W. Phys. Rev. Lett. 76, 4042 (1996).
- Roy M., Mitchell J.F., Ramirez A.P., Schiffer P. J. Phys.: Condens. Matter 11, 4843 (1999).
- Moritomo Y. Phys. Rev. B 60, 10 374 (1999).
- Hennion M., Moussa F., Biotteau G., Rodriguez-Carvajal J., Pinsard L., Revcolleschi A. Phys. Rev. Lett. 81, 1957 (1998).
- Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I. Phys. Rev. Lett. 74, 5144 (1995).
- Hwang H.Y., Cheong S.-W., Radaelli P.G., Marezio M., Batlogg B. Phys. Rev. Lett. 75, 914 (1995).
- Righi L., Gorria P., Insausti M., Gutierrez J., Barandiaran J.M. an. J. Appl. Phys. 81, 5767 (1997).
- Ahn K.H., Wu X.W., Liu K., Chien C.L. Phys. Rev. B 54, 15 299 (1996).
- Chen X., Wang Z., Li R., Shen B., Zhan W., Sun J., Chen J., Yan Ch. J. Appl. Phys. 87, 5594 (2000).
- Laiho R., Lisunov K.G., Lahderanta E., Salminen J., Shakhov M.A., Stamov V.N., Petrenko P.A., Zakhvalinskii V.S. J. Phys. Chem. Solids 64, 1573 (2003).
- Laiho R., Lisunov K.G., Lahderanta E., Petrenko P.A., Salminen J., Shakhov M.A., Safontchik M.O., Stamov V.N., Shubnikov M.L., Zakhvalinskii V.S. J. Phys.: Condens. Matter 14, 8043 (2002).

#### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ $Cu_2SnS_3$

Захвалинский В.С., Фам Тхи Тхао, Нгуен Тхи Тхам Хонг,  
Хмара А.Н.

Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет, Белгород,  
e-mail: thaopham.bel@gmail.com

В настоящее время, энергичной проблемой является глобальная проблема. Поэтому задача, которая стоит перед людьми, это поиск новых экологически

чистых источников энергий в качестве традиционных топлив. Среди наиболее перспективных источников экологически чистой энергии важное место занимают фотоэлектрические полупроводниковые преобразователи (ФЭПП) солнечной энергии. Достоинством этих устройств является безотходность технологии преобразования энергии и относительно простая конструкция, что позволяет использовать их в самых различных климатических условиях, включая работу на космических аппаратах. К недостаткам ФЭПП, следует отнести низкие значения коэффициента полезного действия и высокую стоимость получаемой энергии.

Выходом из сложившейся ситуации является применение новых полупроводниковых материалов в качестве поглощающего слоя. В ряде исследований [1, 2] было установлено, что  $Cu_2SnS_3$  является хорошим кандидатом на использование в качестве  $p$ -полупроводникового поглощающего свет слоя.

В настоящей работе описана технология получения и приведены результаты исследования температурных зависимостей электропроводности поликристаллических образцов  $Cu_2SnS_3$ .

#### Эксперимент

Синтез  $Cu_2SnS_3$  был осуществлён методом пиролитического разложения стехиометрической смеси солей  $CuCl_2 \cdot H_2O$  (0,0855 г),  $SuCl_2 \cdot H_2O$  (2,26 г),  $SC(NH_2)_2$  (2,28 г) путём растворения их в 50%-м этиловом спирте при интенсивном перемешивании до однородного раствора. Полученный раствор подвергался сушке при температуре  $75^\circ C$  в течение двух суток. Для гомогенизации, сухой порошок был измельчён в ступке. Затем полученный порошок отжигали в вакуумной печи при  $400^\circ C$  в течение получаса.

Был проведен рентгенофазовый анализ образца на дифрактометре Rigaku IV на порошке, съёмка  $\theta - 2\theta$ , в диапазоне углов  $10-100$  град., шаг  $0,04$  град., скорость  $2$  град./мин., фильтр Ni ( $K_\beta$ ),  $Cu K_\alpha$   $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , без монохроматора, в геометрии Брен-Брентано. Полученная порошковая дифрактограмма приведена на рис. 1.

Электропроводность была исследована на пресованных поликристаллических образцах в форме прямоугольного параллелепипеда  $2,66 \times 8 \times 1,3$  мм. Измерения были проведены четырёхзондовым методом, в диапазоне температур от  $10$  до  $320$  К.

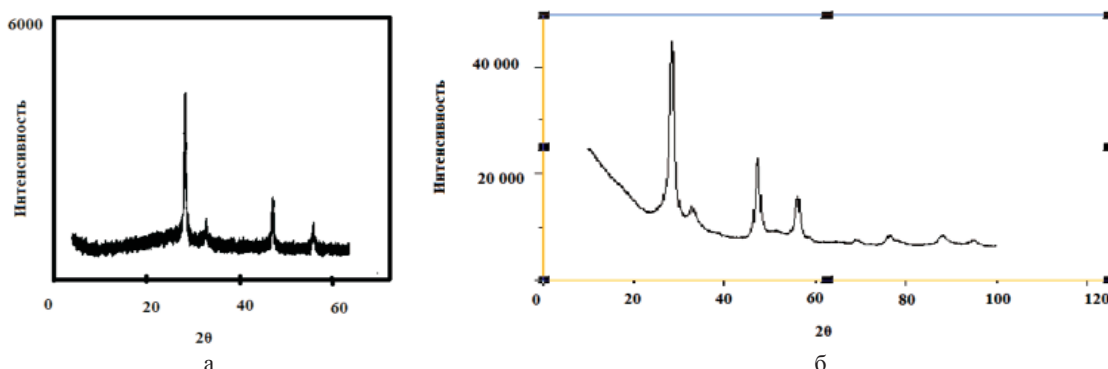


Рис. 1. Спектр порошковой дифракции образца  $Cu_2SnS_3$ :  
а – рентгеновский спектр  $Cu_2SnS_3$  в работе [3]; в – рентгеновский спектр синтезированного материала  $Cu_2SnS_3$

#### Результаты эксперимента и обсуждение

При сравнении графиков представленных на рис. 1 мы видим, что положение основных пиков зависимости полученной в работе [3] (см. рис. 1(а))

и полученной нами (см. рис. 1(в)) полностью совпадают. Этот факт подтверждает факт синтеза  $Cu_2SnS_3$  методом пиролитического разложения стехиометрической смеси хлоридов компонентов и тиомочевины.