

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$

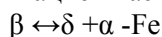
Р.Дж.МИРЗОЕВА, Н.М.АЛЛАЗОВА, М.Б.БАБАНЛЫ

Методами ДТА, РФА, МСА и измерения микротвердости изучен характер физико-химического взаимодействия компонентов системы $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ и построена ее фазовая диаграмма, которая относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью. Эвтектика системы кристаллизуется при 880°C и 77 мол% FeSe. Область α -твердых растворов на основе халькопиритной фазы CuInSe_2 простирается до 19 мол% FeSe при комнатной температуре. Переход α -твердых растворов на высокотемпературные β -твердые растворы происходит с минимумом при 20 мол% FeSe.

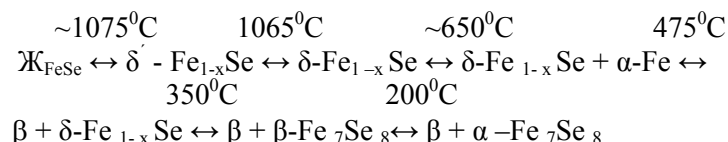
CuInSe_2 - полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,96 эв.- относится к группам алмазоподобных полупроводников типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ и характерно для них наличие халькопиритной структуры. Большой интерес к CuInSe_2 и твердым растворам на его основе обусловлен тем, что они являются перспективными веществами для изготовления световых диодов Вагнера, солнечных элементов и приборов для нелинейной оптики [1-4]. Внедрение переходных элементов в структуры CuInSe_2 могут интенсивно влиять на свойства материалов.

Однако, литературные данные о совместимости переходных металлов с CuInSe_2 скудны [5-7]. Известно, что структурные позиции индия в халькопирите могут легко замещаться ионами железа и поэтому вероятность образования твердых растворов в системе $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ большая.

Соединение FeSe образуется по дистектической реакции и дистектическая точка в ликвидусе соответствует 1075°C и 52,8 ат.%Se. Образующаяся непосредственно из расплава δ -фаза при 1065°C превращается в δ -фазу, которая при 350°C эвтектоидно распадается на β - и γ - фазы [8]. Состав γ -фазы по данным [9] соответствует к Fe_7Se_8 , а по данным [10] к Fe_3Se_4 . Тетрагональная β -фаза (Fe_{1+x}Se) имеет область гомогенности от 48 до 49 мол%Se и по перитектоидной реакции при 457°C переходит в гексагональную $\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$ фазу с ликвацией части связанного железа :



Таким образом, согласно фазовой диаграмме Fe - Se [9] сплав, соответствующий стехиометрическому составу FeSe должен подвергаться следующим превращениям :



Следовательно, все эти переходы должны найти свои отражения в фазовой диаграмме $\text{CuInSe}_2 - \text{FeSe}$ со стороны селенида железа.

Для получения соединения CuInSe_2 и твердых сплавов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ в качестве исходных элементов были использованы: индий марки Ин-000, железо карбонильной квалификации ТУ-6-09-3000-78 и селен марки ОСЧ 17-3.

Синтез сплавов проводили в вертикальной печи в эвакуированных ($\sim 0,1$ Па) двойных кварцевых ампулах следующим путем: температура печи была медленно повышена до 700°C и ампулы держались при этой температуре на 2 часа, затем температура была повышена до $1050 - 1100^{\circ}\text{C}$. Процесс синтеза продолжался 8 ч. и в этот период содержимые ампул перемешивались несколько раз путем механического вибрирования в жидком состоянии. Затем расплав был охлажден до комнатной температуры. При этом растрескивание внутренней ампулы наблюдается только в тех сплавах, где содержание FeSe больше 90 мол%. Для достижения равновесия в сплавах был проведен их отжиг при 450°C в течение 1 мес.

Образцы исследовали методами физико-химического анализа. Фазовые переходы были установлены методом дифференциально-термического анализа на двухкоординатном потенциометре Н 307/-1 с точностью ± 2 . Нагрев образцов (со скоростью 8 К/мин.) проводили до 1100°C . Снимали термограммы нагрева и охлаждения. По результатам ДТА построена фазовая диаграмма системы $\text{CuInSe}_2 - \text{FeSe}$ (рис. 1а). Как видно из рисунка она относится к эвтектическим типам с ограниченной растворимостью. Эвтектика системы кристаллизуется при 880°C и 77 мол% FeSe . Состояния сплавов в субсолидусной части исследованы микроструктурными (с помощью микротвердомера ПМТ-3) и рентгенофазовыми (ДРОН-2, $\text{Cu K}\alpha$ -излучении) анализами.

Значения микротвердости представлены на рис. 1б. В области α – твердых растворов с ростом концентрации FeSe до 20 мол% оно увеличивается от 2200 до 2750 МПа и остается неизменным и в следующих сплавах. Микротвердость FeSe фазы во всех двухфазных сплавах равна 700 МПа [11]. Исследованием сплавов в области концентрации 18-25 мол% FeSe установлено, что граница α - твердых растворов на основе низко-температурной халькопиритной фазы CuInSe_2

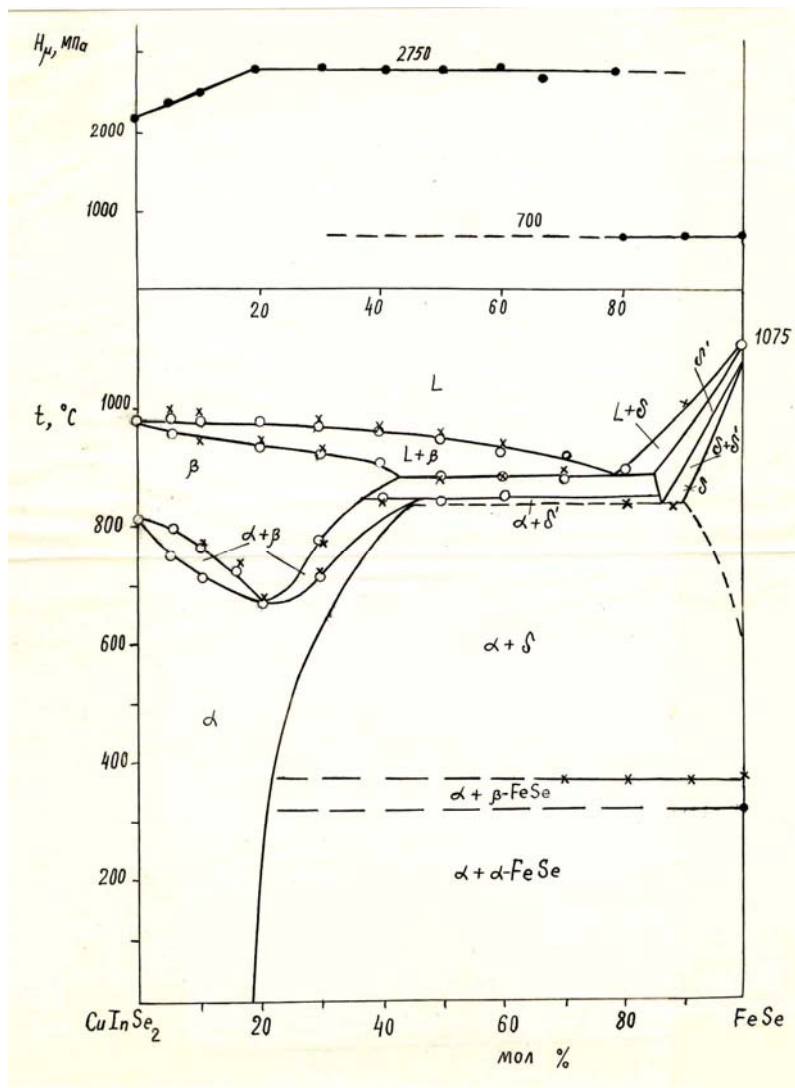


Рис.1.Фазовая диаграмма (а) и значения микротвердости фаз (б) системы CuInSe₂ – FeSe.

простирается до 19 мол % FeSe при комнатной температуре ,оставаясь почти неизменной до 200⁰С и монотонно увеличиваясь до ~45мол% FeSe при 850⁰С. Верхняя граница α-твердых растворов определена ориентировочно по величине термических эффектов при 850⁰С.

Дифрактограммы сплавов из области α- твердых растворов идентичны, и они кристаллизуются в халкопиритной структуре (простран-

ственная группа 142). Рассчитанные значения параметров решетки для CuInSe_2 : $a=0,5782$; $c=1,1621$ нм хорошо согласуются с данными [2]. В области α – твердых растворов параметры тетрагональной решетки монотонно уменьшаются до: $a=0,575$; $c=1,161$ нм. Отклонение от закона Vegarda составляет меньше 2%. В таблице представлены результаты рентгенограмм некоторых сплавов. Как видно, сплавы с содержанием FeSe 50 и 90 мол.% двухфазны, у них наряду с рентгенофлексами CuInSe_2 (■) наблюдаются и рентгенофлекссы соединения FeSe (□). По данным РФА в системе не образуется новое соединение.

Фазовый переход при 810°C сфалерит \leftrightarrow халькопирит, присущий к CuInSe_2 наблюдается во всех сплавах из области твердых растворов со стороны CuInSe_2 . Следует отметить, что верхняя и нижняя кривые перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$ имеют минимум (655°C) при составе 20 мол % FeSe. В [12] проанализированы случаи изображения пересекающихся кривых ликвидуса и солидуса на фазовых диаграммах бинарных систем, где установлено, что любая частичная диссоциация соединения приводит к отрыву линий ликвидуса и солидуса друг от друга, а их приближение указывает на упорядочение низкотемпературной фазы. При наличии полиморфизма $\alpha_{\text{тв. р-р.}} \leftrightarrow \beta_{\text{тв. р-р.}}$ отклонение ликвидуса и солидуса в экстремальных точках указывает степень упорядоченности низкотемпературных твердых растворов.

Как известно, соединения CuInSe_2 и FeSe образуются с пологими максимумами, что указывают диссоциативный характер их плавления. Однако, в нашем случае верхняя и нижняя кривые в точке минимума практически не пересекаются.

При комнатной температуре растворимость на основе FeSe не обнаружена. Однако, возможно наличие твердых растворов при высоких температурах. На рис. 1а. указаны области δ - и δ' -твердых растворов, образующих на основе соответствующих модификаций Fe_{1-x}Se . При эвтектической температуре область δ' -твердых растворов простирается до 15 мол % CuInSe_2 , а граница δ -твердых растворов при температуре 835°C определена ~ 5 мол% CuInSe_2 . Область δ - твердых растворов быстро сужается и не обнаруживается при низких температурах.

Следует отметить, что в термограммах сплавов стехиометрического FeSe и его близлежащих сплавах обнаружены относительно мало фазовые переходы, чем например, в последнем варианте диаграммы Fe-Se [9]. Наши данные больше соответствуют бинарной диаграмме Fe-Se, представленной в [10].

Таблица 1

**Рентгенографические данные некоторых сплавов системы
CuInSe₂ - FeSe**

90% CuInSe ₂ 10% FeSe		50% CuInSe ₂ 50% FeSe		10% CuInSe ₂ 90% FeSe	
d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J
■ 5,18	6	■ 5,18	4		
■ 3,31	70	■ 3,31	60	■ 3,31	40
■ 3,18	4				
		□ 3,14	4	□ 3,14	6
		□ 2,78	14	□ 2,97	50
				□ 2,78	50
■ 2,50	10	■ 2,50	6		
				□ 2,15	30
■ 2,12	4				
■ 2,01	95	■ 2,01	90	■ 2,01	60
■ 1,88	4				
				□ 1,81	30
1,72	80	■ 1,72	50	■ 1,72	30
				□ 1,67	10
				□ 1,54	8
				□ 1,52	10
				□ 1,48	8
■ 1,47	6				
■ 1,44	20	■ 1,44	15		

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики: Пер. с англ. / Фо-наш С., Ротворф А., Казмерски Л. и др.; Под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. /- М.: Мир, 1988.-307с., ил.
2. Bodnar I.V., Bologa A.P., Lukomski A.I. Investigation of the CuGa_xIn_{1-x}Se₂ Solid Solutions // Crys. Res. and Technol. 1982,17, N11, k109- k111.
3. Kawata, H. Kinoshita and T. Wada. preparation of chalcopyrite-type CuInSe₂ and CuGaSe₂ by non-heating process. e-mrs. Spring Meeting 2002 June 18-21, 2002.
4. Konstantin Gartsman, David Cahen, .extended stable junction regions in Cu-InSe₂ thin films by electric field application E-MRS Spring Meeting 2002 June 18-21, 2002.
5. Н.С. Шумилкин. Взаимодействие в системах Cu-In-Cr—Se(Te) в области существования магнитных фаз с высокими температурами магнитного упорядочения (T_c): Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. Институт общей и неорганической химии РАН. Москва, 2002, 23 с., ил. Библ. 5. Рус.

6. Р. Дж. Мирзоева, М. Р. Аллазов. Фазовая диаграмма системы $\text{CuInSe}_2\text{-NiSe}$. Вестник БГУ 2003, N3, с.30-34.
7. M. Allazov, R. Mirzayeva, M. Babanly. Solubility of manganese, iron, cobalt, nickel, monoselenides in CuInSe_2 compound. XVIII Ulusal kimya kongresi, Kars, 2004. s. 410.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2/ Под общ. ред. Н. П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1997. - 1024 с., ил.
9. H. Okamoto // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. N. 3. P. 383-389.
10. Shuster W., Mikler H., Komarek K. L. // Monatsh Chem., 1979, V. 110 P. 1153.
11. М. Р. Аллазов П. К. Бабаева, П. Г. Рустамов. Исследование диаграмм состояния и некоторых физических свойств фаз системы $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-FeSe}$. // Изв. АН СССР" Неорг. мат. 1979, т. 15, № 7, с. 1177.
12. П. П. Федоров. ж. Неорг. химии, 2004, Т. 49, N 4, с. 695-700.

$\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ SİSTEMİNİN FAZA DİAQRAMI

R.C.MİRZƏYEVA, N.M.ALLAZOVA, M.B.BABANLI

ANNOTASIYA

DTA, RFA, MSA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyi ilə $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ sistemində komponentlərin fiziki- kimyəvi qarşılıqlı təsirinin xarakteri tədqiq edilmiş və sistemin faza diaqramı qurulmuşdur. Sistemin evtektikası 880°C temperaturda və 77 mol% FeSe tərkibində kristallaşır. CuInSe_2 əsasında həllolma otaq temperaturunda 19 mol% FeSe təşkil edir.

Bərk məhlul sahəsində sfalerit \leftrightarrow xalkopirit keçidi 20 mol% FeSe tərkibdə minimumla baş verir.

PHASE DIAGRAM OF $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ SYSTEM

R.J.MIRZAYEVA, N.M. ALLAZOV, M.B.BABANLY

ABSTRACT

Character of physical-chemical interaction of $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ system was studied by methods of differential thermal, X-ray diffraction, microstructural analysis and measurement of microhardness. Eutectic phase diagram of this system was constructed. Eutectic of the system is crystallized at 880°C and 77 mol.% FeSe. α -solid solution based on CuInSe_2 reaches 19 mol.% FeSe at room temperature.