

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$

Н.М.АЛЛАЗОВА

Бакинский Государственный Университет

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов и измерением микротвердости исследован характер физико-химического взаимодействия в системе $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$ и построена ее фазовая диаграмма. Она относится к эвтектическим системам с ограниченной растворимостью со стороны CuInSe_2 протяженностью до 2 мол% PbSe при комнатной температуре и до 8 мол% PbSe при 800 °С. Эвтектика невариантно кристаллизуется при 72 мол% PbSe и 735 °С.

Известны две полиморфные формы соединения CuInSe_2 : низкотемпературная $\alpha\text{-CuInSe}_2$, кристаллизующаяся в тетрагональной сингонии с халькопиритной структурой, и высокотемпературная $\beta\text{-CuInSe}_2$ со сфалеритной структурой. Халькопиритная фаза $\alpha\text{-CuInSe}_2$ имеет высокий к.п.д. преобразования солнечной энергии в электрическую в наземных условиях. Особенно большие значения к.п.д. получены на монокристаллических образцах халькопиритной фазы [1-3]. Однако, невозможно получить совершенные монокристаллы $\alpha\text{-CuInSe}_2$ общеизвестными методами направленной кристаллизации из чистого CuInSe_2 , так как при рекристаллизации первично полученных монокристаллов $\beta\text{-CuInSe}_2$ образуется множество дефектов, значительно влияющих на фотоэлектрические свойства. Монокристаллы $\alpha\text{-CuInSe}_2$ могут быть получены методом выращивания из раствора в расплаве [4,5]. В работах [6,7] в качестве растворителя CuInSe_2 использованы халькогениды олова, индия и висмута. Халькогениды свинца, особенно глет (PbO), широко используются в роли флюса при выращивании монокристаллов сложных окислов [5]. Следовательно, для выращивания монокристаллов халькогенидных фаз, а также для предотвращения внедрения инородных атомов (кислорода) при выращивании монокристаллов $\alpha\text{-CuInSe}_2$ в качестве флюса необходимо использовать селенидные соединения свинца. Для определения оптимальных условий выращивания монокристаллов важно знать фазовые диаграммы между основным веществом и растворителем. Однако, система $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$ не изучена. PbSe плавится конгруэнтно при 1080,7°С [8].

Целью настоящей работы является исследование системы $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$ и построение ее фазовой диаграммы.

Образцы системы приготовили прямым сплавлением рассчитанных количеств особо чистых элементов в вакуумированных (~0,1Па) кварцевых ампулах. В качестве элементов брали индий марки Ин-000, свинец Pb-000, селен

ос.ч.17-3 и медь электролитическую, содержащий примесей менее 10^{-3} %. Ампулы нагревали со скоростью 200 град/час до 1100°C . При этой температуре периодически перемешивали расплав. Затем охлаждали расплав до 600°C и при этой температуре выдерживали в течение 3 часов. Дальнейшее охлаждение уже затвердевших сплавов проводили при выключенной печи. При этом получают компактные образцы черного цвета с блеском.

ДТА сплавов проводили на двухкоординатном потенциометре Н307/1 с помощью хромель-алюмеловой термопары. Эталонем служила прокаленная окись алюминия.

РФА осуществляли снятием дифрактограммы заранее приготовленных порошкообразных образцов на дифрактометре ДРОН-2 с CuK_{α} излучением, монохроматизированных с помощью никелевых фильтров. Установлено, что все рентгенофлекссы промежуточных сплавов состоят из рентгенофлекссов исходных соединений. Рентгенограмма соединения CuInSe_2 соответствует его халькопиритной фазе [9] с параметрами тетрагональной решетки $a = 0,578$; $c = 1,1621$ nm.

Только рентгенофлекссы CuInSe_2 в сплавах несколько смещены в сторону больших углов, что указывает на растворимость PbSe в CuInSe_2 . При этом параметры тетрагональной решетки CuInSe_2 меняются до $a = 0,582$; $c = 1,167$ nm для твердого раствора с содержащим 2 мол% PbSe .

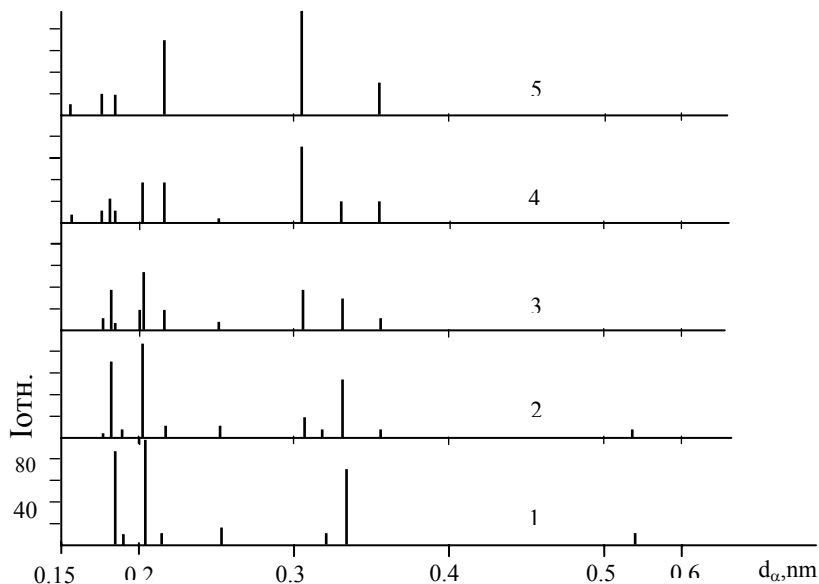


Рис.1. Штрихрентгенограмма некоторых сплавов системы CuInSe_2 - PbSe . Состав, мол.% PbSe : 1- CuInSe_2 ; 2-10; 3-50; 4-90; 5- PbSe .

Микроструктурный анализ и измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3.МСА подтверждает наличие твердых растворов со стороны CuInSe_2 , простирающиеся до 2 мол%. Остальные сплавы в субсолидусе двухфазные и состоят из механической смеси α - твердых рас-

творов и селенида свинца. На рис.2б. представлена зависимость микротвердости фаз от состава. В области α -твердых растворов значения микротвердости меняются от 2200 [10] до 2400МПа. Со стороны PbSe микротвердость (450МПа) не меняется, что свидетельствует об отсутствии растворимости $CuInSe_2$ в PbSe.

Диаграмма состояния системы, построенных по совокупности данных вышеуказанных методов физико-химического анализа, представлена на рис2а.

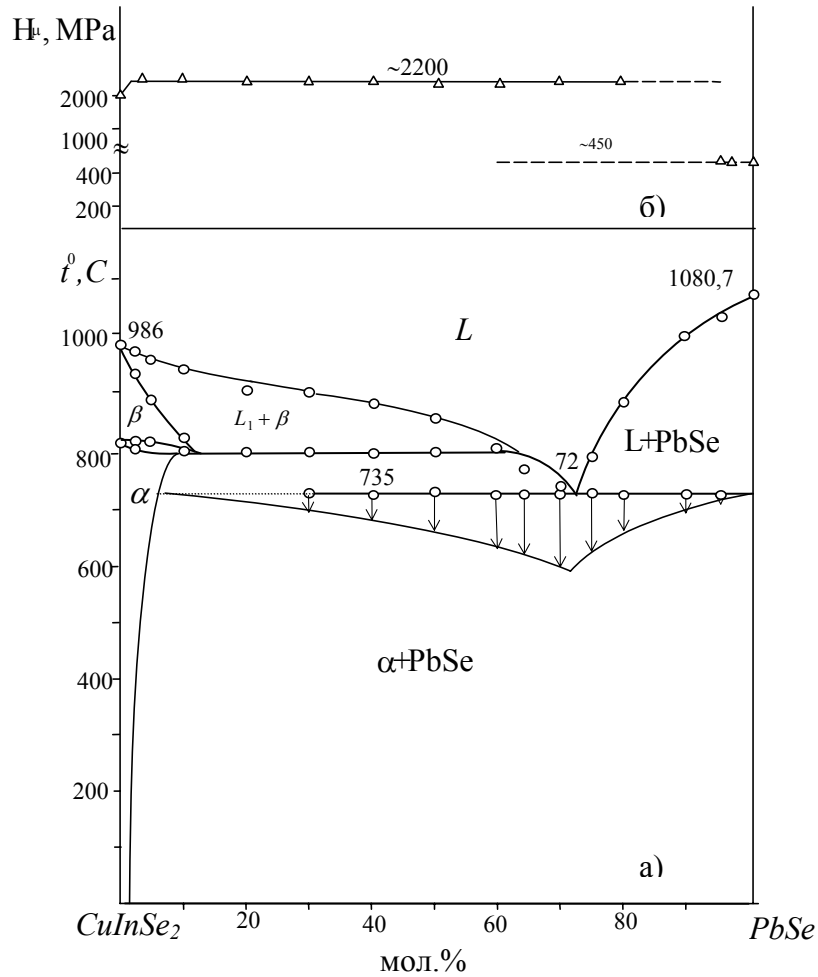


Рис.2. Диаграмма состояния (а) и значения микротвердости (б) сплавов системы $CuInSe_2$ - $PbSe$

Как видно, диаграмма состояния имеет эвтектический вид с ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии. Эвтектика невариантно кристаллизуется при 72 мол% PbSe и 735⁰С.

Таким образом, система CuInSe₂-PbSe квазибинарная, со стороны CuInSe₂ имеется область твердых растворов до 2 мол% PbSe при комнатной температуре и до 8 мол% PbSe при 735⁰С. Область первичной кристаллизации α-CuInSe₂ происходит в концентрационной области от 58 до 72 мол% и температурном интервале 800-735⁰С, что достаточно для получения совершенных монокристаллов α-CuInSe₂. Измерением электропроводности поликристаллических образцов из области твердых растворов установлено, что с ростом концентрации PbSe удельное сопротивление их изменяется незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведкин Г.А., Теруков Е.И., Сато К. и др. Фотолюминесцентные свойства поликристаллических солнечных элементов ZnO / CdS /CuInGaSe₂ при низкой температуре. // Ж. Физика и техника полупроводников. 2001, т.35, №11, с.1385.
2. Negami T., Hasimoto Y., Nishiwakir S.. Proc. 11 – th Inf. PVSEC, 1999, p. 993.
3. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. Перевод с англ. Фонаш С. и др., под ред. Коутса Т., Мирнина Дж. – М.: Мир, 1988, с. 307.
4. Витинг Л.М. Физико-химические основы поиска растворителей для выращивания монокристаллов ферритов из растворов – расплавов. Автореферат дис. Докт. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
5. Препаративные методы в химии твердого тела. Пер. с англ. Высоцкого З.З., под ред. Хагенмюллера П. М.: Мир, 1976, с. 208.
6. Заргарова М.И., Бабаева П.К., Аджарова Д.С. и др. Исследование систем CuInSe₂ - InSe₂ (SnSe₂, Bi₂Se₃). // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1995, т.31, №2, с.282-283.
7. Аджарова Д.С., Мехтиев И.Г., Мамедов А.Н., Заргарова М.И. // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1999, т.35, №8, с.923.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общей ред. Лякишева Н.П. -М.: Машиностроение, 1996.- 992 с.
9. Powder diffraction file 23-209.
10. Constantinidis Ce., Tomlinson R.D., Neumann H. Microhardness of CuInSe₂. // Philes. Mag. Lett. 1988, v. 57, № 2, p. 91-97.

CuInSe₂-PbSe SİSTEMİNİN FAZA DİAQRAMI

N.M.ALLAZOVA

XÜLASƏ

DTA, RFA, MSA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyi ilə CuInSe₂-PbSe sistemində komponentlərin fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirinin xarakteri tədqiq edilmiş və sistemin faza diaqramı qurulmuşdur. Sistemin evtektikası temperaturda və 72mol% PbSe tərkibində kristallaşır. CuInSe₂ əsasında həllolma otaq temperaturunda 2mol% PbSe təşkil edir.

Bərk məhlul sahəsində sfalerit \leftrightarrow xalkopirit keçidi 800⁰C-də baş verir.

PHASE DIAGRAM OF CuInSe₂- PbSe SYSTEM

N.M.ALLAZOVA

SUMMARY

Character of physical-chemical interaction of CuInSe₂- PbSe 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 ⁰C and 77 mol.% PbSe. Temperature of polymorphous transition blende \leftrightarrow chalcopyrite in the region of solid solution is 800 ⁰C.