

**ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
CuInSe₂ С МОНОСЕЛЕНИДОМ КОБАЛЬТА****Р.Дж.МИРЗОЕВА, М.Р.АЛЛАЗОВ**
Бакинский Государственный Университет
allazov-m@mail.ru

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов и измерением микротвердости исследован характер физико-химического взаимодействия в системе CuInSe₂-CoSe и построена ее фазовая диаграмма. Она относится к эвтектическим системам с ограниченной растворимостью на основе исходных компонентов.

Интерес к халькопиритной фазе CuInSe₂ связан с тем, что данное соединение и некоторые фазы на его основе обладают фотопроводимостью с высокой КПД [1]. Для варьирования электрофизических параметров, ширины запрещенной зоны, а также для создания у них стабильных мелких примесных уровней важное значение имеет получение однородных сплавов на основе CuInSe₂ с участием 3d-переходных металлов. Например, в [2-4] на основе системы Cu-In-Cr-Se (Te) получены некоторые сложные фазы, обладающими магнитного упорядочения при высоких температурах. Подобные фазы на основе CuInSe₂ с участием кобальта не известны. Первое сообщение о некоторых фрагментах фазовой диаграммы CuInSe₂-CoSe доложены нами в научной конференции, посвященной 95-летию академика Нагиева М.Ф. [5]. В настоящей работе представлен завершённый вариант фазовой диаграммы данной системы, где уточнены границы твердых растворов со стороны CuInSe₂.

Сплавы системы синтезировались из особо чистых элементов (медь марки Cu-электролитическая с содержанием примесей менее 0,0001%, индий марки –In-000, селен–ОСЧ-17-4, кобальт-карбонильный) в вакуумированных (~0,1Па) кварцевых ампулах с постепенным повышением температуры до 1100⁰С и в некоторых случаях и еще выше. Продолжительность синтеза составляла не менее 8 часов и при этом сплавы периодически перемешивались. Для достижения равновесного состояния сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу при 630⁰С в течение 100 часов .

ДТА сплавов проводили на двухкоординатном потенциометре марки Н-307/1. При этом использовали дифференциально-комбинированный вариант хромель-алюмелевой термопары. Эталонном служила прокаленная Al₂O₃. Количество снимаемого сплава составляла, в основном, 1гр. Однако, в некоторых

случаях для снятия вырождения термических эффектов близлежащих фазовых переходов массы анализируемых образцов уменьшили до 0,2 гр. Следует отметить, что термические эффекты при 507⁰С и 910⁰С, указанные в [6], для сплава 50 ат.%Co+50 ат.% Se нами не установлены. Правда, при синтезе нами были использованы кобальт карбонильный и для выяснения причины данного отличия сплав состава 50ат.%Co+50ат.%Se синтезировали также из электролитического кобальта. В последнем случае эффекты при 910⁰С четко фиксируются на термограммах (рис.1)

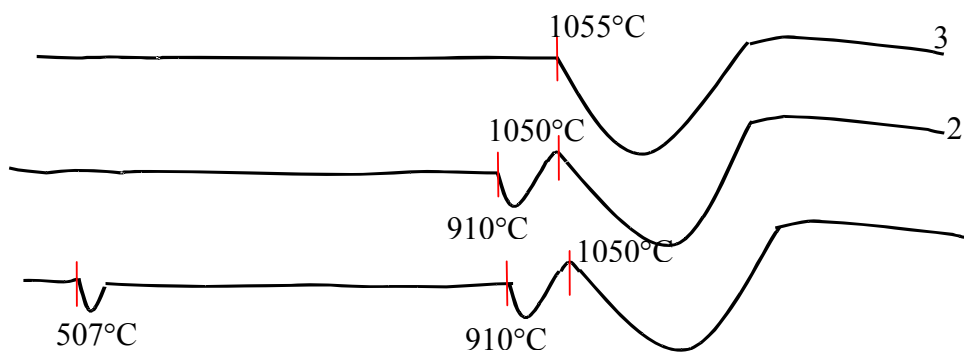


Рис.1 Термограммы сплава состава 50 ат%Co+50 ат%Se :
1-данные [6] , 2- сплава синтезированного из кобальта электролитического, 3-сплава синтезированного из кобальта карбонильного

Таким образом, для состава CoSe определен только один термический эффект при 1055⁰С, соответствующей его плавлению [7,8]. МСА и измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3. Установлено, что сплав состава 50ат.%Co+50ат.%Se однофазный и микротвердость его равна 4850МПа (нагрузка 50(г)).

Дифрактограммы некоторых образцов снимали на аппарате ДРОН-2 при СиK_α-излучении с никелевым фильтром. Рентгенограммы исходных соединений сопоставлены с литературными данными [10-12].

Рентгенограмма соединения CuInSe₂ соответствует его халькопиритной модификации [10] с параметрами тетрагональной решетки $a=0,578$; $c= 1,1621$ нм.

Однако рентгенографические данные, полученные нами для CoSe, не согласуются с [10], а также не содержит рефлексы присущих для Co₉Se₈ [11]. В таблице представлены межплоскостные расстояния и интенсивности рентгено-рефлексов соединения CoSe, в сравнение с данными [6, 10] CoSe .

Фазовая диаграмма системы CuInSe₂-CoSe, построенная по совокупности данных вышеуказанных методов физико-химического анализа, представлена на рис.2. Как видно, фазовая диаграмма относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью. Известно, что фазовый переход сфалерит-халькопирит для соединения CuInSe₂ составляет 810⁰С. Высокотемпературная модификация β- CuInSe₂ образует с CoSe эвтектику. Эвтектика кристаллизуется в 950⁰С, 68мол.% CoSe. С повышением концентрации CoSe температура полиморфного

эвтектоидного превращения α -CuInSe₂ \leftrightarrow β - CuInSe₂ монотонно понижается от 810 до 660⁰С.

Таблица

Значения d_{α} и $I_{\text{отн}}$ соединения CoSe

Наши данные		Данные [6]		Данные [10].	
d_{α}, A^0	$I_{\text{отн.}}$	d_{α}, A^0	$I_{\text{отн}}$	d_{α}, A^0	$I_{\text{отн}}$
5,08	13	3,62	11	2,05	100
3,00	46	3,10	11	2,40	50
2,68	100	2,65	94	1,71	50
2,38	12	2,30	17	1,07	100
2,02	62	2,10	14	0,96	100
1,84	15	1,98	100	1,08	50
1,80	46	1,78	50	0,99	50
1,74	9	1,50	22		
1,45	22				
1,33	17				

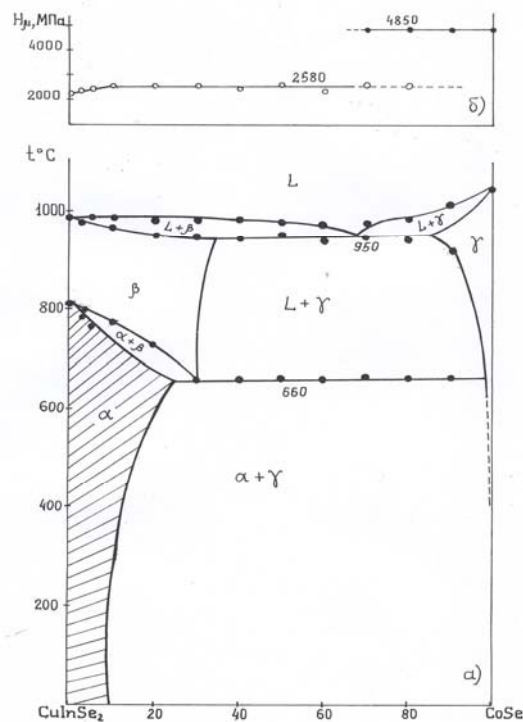


Рис.2.а). Фазовая диаграмма системы CuInSe₂-CoSe.
б). Зависимость микротвердости от состава.

Растворимость на основе CuInSe₂ простирается до 22мол% при температуре 660⁰С и сужается до ~10мол% CoSe при комнатной температуре. В субсо-

лидусе сплавы состоят из механической смеси α - и γ -фазы. На рис.2б. представлена зависимость микротвердости от состава халькопиритных фаз в системе $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe}$. В области α -твердых растворов значения микротвердости меняются от 2200 до 2580МПа. Со стороны CoSe микротвердость (4850МПа) не меняется, что свидетельствует отсутствия растворимости CuInSe_2 в CoSe при комнатной температуре.

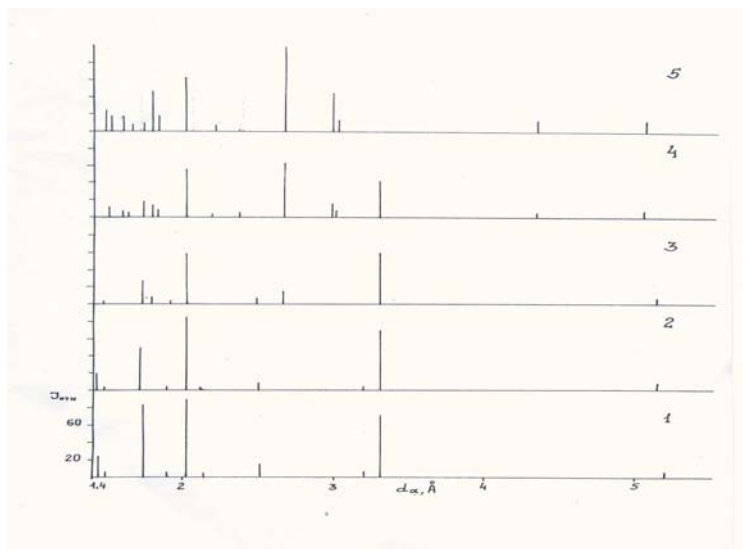


Рис.3. Штрихрентгенограмма некоторых сплавов системы $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe}$. Состав, мол.% CoSe : 1- CuInSe_2 ; 2-10; 3-50; 4-90; 5- CoSe .

Результаты рентгенофазового анализа представлены также на штрихдиаграмме (рис.3). Наличие растворимости подтверждается смешением рентгено-рефлексов в сторону больших углов.

Как отмечено в [6], сплав с 50 ат.%Se гетерогенный и состоит из смеси Co_9Se_8 и γ -фазы. Однако сплав состава 1:1, синтезированный из карбонильного кобальта-гомогенный, состоит из одной γ -фазы. Термограмма этого сплава имеет одного термического эффекта при $1052 \pm 3^\circ\text{C}$. Этот обратимый эффект соответствует температуре плавления CoSe [7]. Гомогенность данного сплава подтверждены методами РФА, МСА и измерением микротвердости.

Таким образом, система $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe}$ квазибинарная, эвтектического типа, со стороны CuInSe_2 имеется значительная область твердых растворов, где с ростом концентрации CoSe электропроводность образцов резко возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. Перевод с англ. Фонаш С., и др., /Под ред. Т. Коутса, Дж. Микина -М.: Мир, 1988,307с.
2. Конешова Т.И., Марушкин К.Н., Шумилкин Н.С.,Эллерт О.Г., Новоторцев В.М. Условия получения и магнитные свойства твердых растворов на основе $\text{CuInCr}_2\text{Se}_5$. //Докл.РАН. 2002, 387, №5, с.651-653.

3. Конешова Т.И., Шумилкин Н.С., Новоторцев В.М.К вопросу о существовании тройных магнитных фаз в системе In-Cr-Te. //Изв. РАН, Неорг.материалы, 2003, т.39, №4. с.422-424.
4. Шумилкин Н.С. 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. Ин-т общ. и неорган. химии РАН, Москва, 2002, 23с.
5. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Гасанлы Ш.М. Фазовая диаграмма $CuInSe_2-CoSe$. / Тез. докл. науч. конф.посв.95 летнему юбилею академика М.Ф.Нагиева. Баку, 2003, С.248-249.
6. Джафаров Я.И., Замани И.С., Бабанлы М.Б. Уточнение диаграммы состояния системы Co-Se. /В сб. ст. III Респ. конф." Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение". Баку, 1997, с.126-129.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах, Т.1. / Под общей ред. Лякишева Н.П./ М.: Машиностроение, 1996, 992 с.
8. Komarek K.L, Wessely K. //Monatsh Chem. 1972, 103, №3, 896-906.
9. Морозова М.П., Владимирова В.А., Грудецкий А.В. / ВИНТИ, № 985-77. Деп. М, 1977, 10с.
10. Powder diffraction file, 23-209.
11. Powder diffraction file, 15-464.
12. Powder diffraction file, 9-233.

SuInSe₂ –İN KOBALT MONOSELENİDLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİNİN XARAKTERİ

R.C.MİRZƏYEVA, M.R.ALLAZOV

XÜLASƏ

DTA, RFA, MSA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyi ilə $CuInSe_2-CoSe$ sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri müəyyənləşdirilmiş və sistemin faza diaqramı qurulmuşdur.

Diaqram evtektik tiplidir, sistemin evtektikası 950°C temperaturda və 68 mol.% CoSe tərkibində kristallaşır.

$CuInSe_2$ əsasında həllolma otaq temperaturunda 10 mol% təşkil edir.

CHARACTER OF INTERACTION IN THE $CuInSe_2-CoSe$ SYSTEM

R.J.MIRZAYEVA, M.R.ALLAZOV

SUMMARY

Character of physical-chemical interaction of $CuInSe_2-CoSe$ 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 950 °C and 68 mol.% CoSe. α -solid solution based on $CuInSe_2$ reaches 10 mol.% CoSe at room temperature.