

СИСТЕМА $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$

Р.ДЖ.МИРЗОЕВА, М.Р.АЛЛАЗОВ, М.Б.БАБАНЛЫ
Бакинский Государственный Университет
allazov m.@mail.ru

Методами физико-химического анализа исследован характер взаимодействия компонентов в системе $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$ и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что она квазибинарна и относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами на основе обоих исходных соединений. При комнатной температуре граница α -твердых растворов на основе CuInSe_2 простирается до 32 мол% MnIn_2Se_4 , а растворимость CuInSe_2 в MnIn_2Se_4 составляет 16 мол % CuInSe_2 соответственно.

С семидесятых годов значительно возрос интерес к трехкомпонентным халькогенидам меди со структурой халькопирита. Эти соединения признаны перспективными фотоэлектрическими материалами и среди них особое место занимает CuInSe_2 . Низкотемпературная халькопиритная модификация CuInSe_2 и твердые растворы на его основе широко применяются в современной фотоэлектрической энергетике для изготовления солнечных элементов и различных приборов нелинейной оптики [1-3].

Введение 3d- переходных металлов в структуру CuInSe_2 сильно изменяет электрофизические и оптические свойства маточного соединения, так например, его электропроводность может увеличиться на несколько порядков.

Ранее нами были исследованы взаимодействия CuInSe_2 с моноселенидами 3d - элементов (Mn, Fe, Co, Ni), а также с FeIn_2Se_4 . В этих системах обнаружены значительные области твердых растворов на основе $\alpha\text{-CuInSe}_2$ [4-6].

В настоящей работе изложены результаты физико-химического исследования системы $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$.

CuInSe_2 плавится конгруэнтно при 986°C . При 810°C в этом соединении происходит фазовый переход сфалерит \leftrightarrow халькопирит. Низкотемпературная халькопиритная модификация CuInSe_2 кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами $a = 0,5782$; $c = 1,1621\text{нм}$ [7].

Тройное соединение MnIn_2Se_4 кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,419$; $c = 0,129\text{ нм}$ и конгруэнтно плавится при 905°C [8].

Эксперименты и их результаты

Исходными веществами для синтеза сплавов служили: индий марки In-000, селен – ОСЧ -17-4, медь и марганец электролитические с содержанием

примесей менее 0,001%. Исходные соединения и сплавы синтезировались в вакуированных кварцевых ампулах при температуре 1100⁰С. Для приведения сплавов в состояние максимально близкое к равновесному, их подвергали гомогенизирующему отжигу при 600⁰С в течение 500 ч.

Исследования проводили комплексом методов физико-химического анализа - ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости.

По совокупности полученных экспериментальных данных построена фазовая диаграмма системы CuInSe₂ - MnIn₂Se₄ (рис.1а). Как видно, она квазибинарна и относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью с обеих сторон. Эвтектика кристаллизуется при 810⁰С и имеет состав 65 мол% MnIn₂Se₄. Переход высокотемпературных β-твердых растворов в α-твердые растворы осуществляется эвтектоидно. Эвтектоидный распад происходит при 590⁰С. При этой температуре область α-твердых растворов составляет 38 мол%, а при 400⁰С сужается до 32 мол% MnIn₂Se₄.

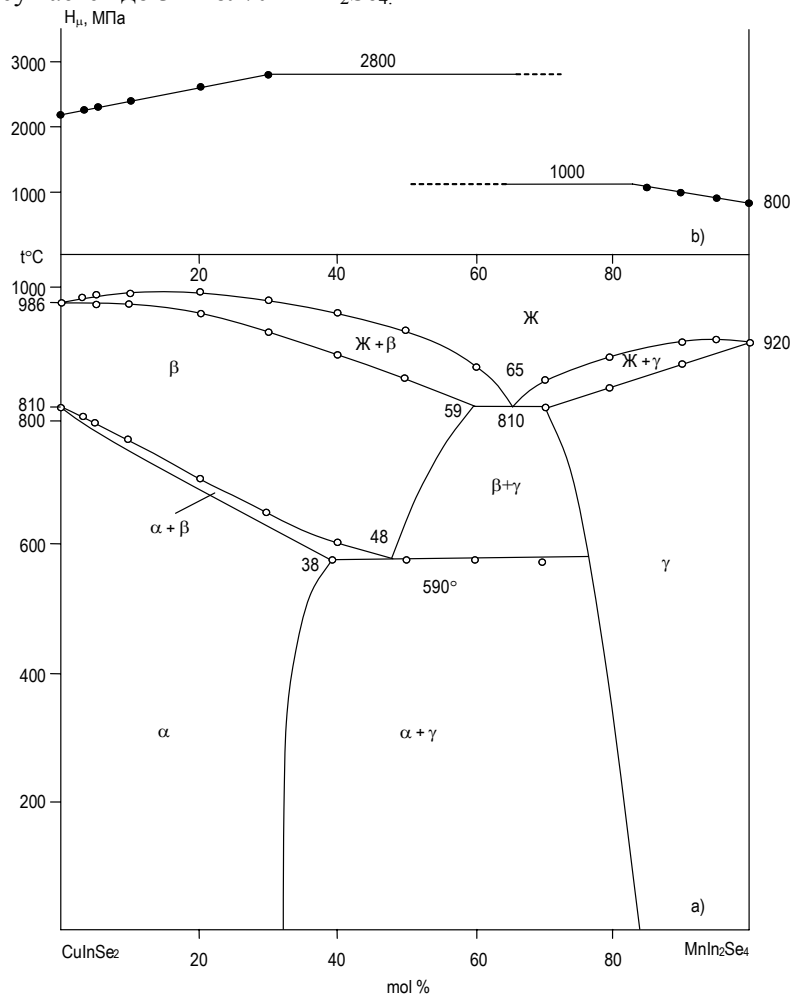


Рис.1. Фазовая диаграмма системы CuInSe₂ - MnIn₂Se₄ (а);
Зависимость микротвердости от состава (б).

По результатам наших экспериментов MnIn_2Se_4 плавится конгруэнтно при 920°C , что несколько отличаются от данных приведенных в работе [8] (905°C).

Исследования микроструктуры и измерение микротвердости проводили на микротвердомере типа ПМТ-3 при нагрузках 10 и 20 г на хорошо протравленных шлифах. В качестве травителя использовали разбавленную (1:3) хромовую смесь. На рис.16 представлена зависимость микротвердости от состава. Определенные нами значения микротвердости для MnIn_2Se_4 (800МПа) и CuInSe_2 (2200МПа) соответствуют данным [8] и [9]. В области твердых растворов обнаружено увеличение микротвердости: со стороны CuInSe_2 от 2200 до 2800 МПа (32мол% MnIn_2Se_4) и со стороны MnIn_2Se_4 от 800 до 1000 МПа (16 мол% CuInSe_2).

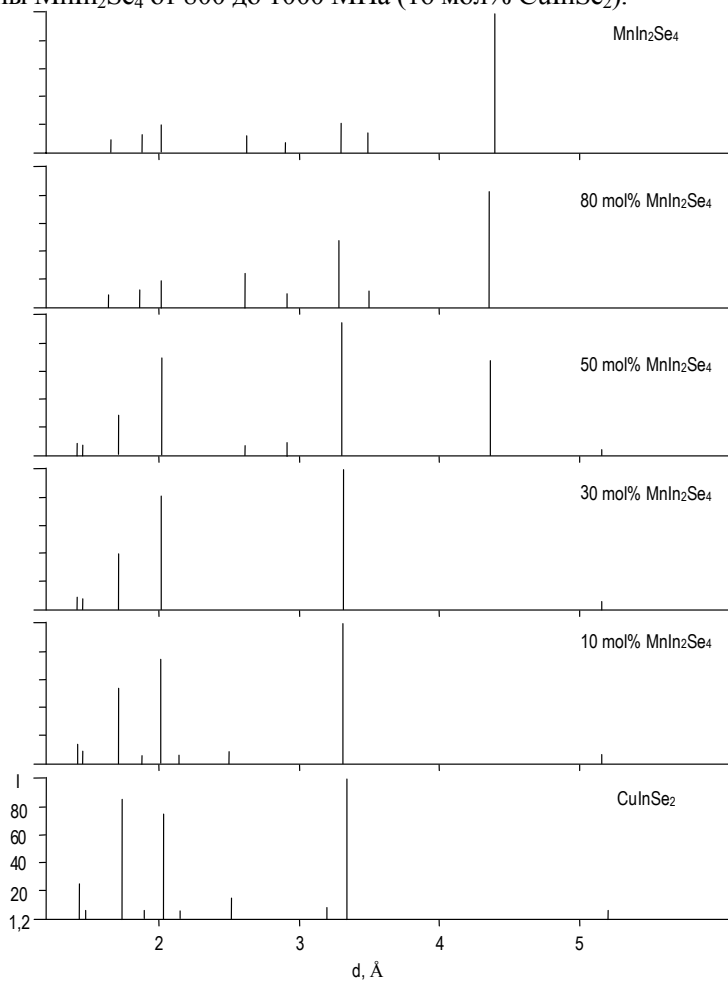


Рис.2. Штрихдиаграмма системы CuInSe_2 - MnIn_2Se_4 .

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 при Cu K_α -излучении с никелевым фильтром. Результаты РФА представлены в виде штрихдиаграммы (рис.2). На рентгенограммах сплавов, где обнаружена область твердых растворов, наблюдается небольшое смещение рентгенорефлексов. Па-

раметры тетрагональной решетки α -твердых растворов состава 32 мол % MnIn_2Se_4 изменяются незначительно и имеют значения $a = 0,581$; $c = 1,157$ нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики: Пер.с англ./Фонаш С., Ротворф А., Казмерски Л. и др.; Под ред.Т. Коутса, Дж. Микина./- М.: Мир, 1988. 307 с.
2. Bodnar I V.,Bologa A P.,Lukomski A. I. Invstigation of the $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. Solid Solitions // Crys. Res. and Technol. 1982, 17, N11, k 109- k111.
3. Kawata,H.Kinoshita and T.Wada.Preparation of chalcopyrite-type CuInSe_2 and CuGaSe_2 by non-heating process. E-MRS. Spring Meeting June 18-21, 2002.
4. Мирзоева Р.Дж., Аллазова Н.М., Бабанлы М.Б. Исследование системы $\text{CuInSe}_2 - \text{FeSe}$.// Вестник БГУ. Серия естеств.наук, 2005, №1, с.20-25.
5. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р. Характер взаимодействия CuInSe_2 с моноселенидом кобальта. // Вестник БГУ. Серия естеств. наук , 2007, №1, с. 37-41.
6. Мирзоева Р Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы $\text{CuInSe}_2\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$. // Научные труды Азерб. Техн. Ун-та. Сер. Фунд. наук. 2007, №4, Т.VI(24), с.71-72.
7. Powder difraction file, 23-209.
8. Бабаева Б.К., Аллазов М.Р. Диаграмма состояния системы $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$. / Сб. Исследования в области неорг. и физ. химии. Баку, Элм. 1977, с. 70-73.
9. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Металлургия. 1969. 248 с.

$\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$ SISTEMİ

R.C.MIRZƏYEVA, M.R.ALLAZOV, M.B.BABANLI

XÜLASƏ

Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$ sistemində qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və sistemin faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistem kvazibinardır, ilkin komponentlər əsasında məhdud həllolma sahələrinə malik evtektik tiplidir. CuInSe_2 əsasında həllolma otaq temperaturunda 32 mol % MnIn_2Se_4 , MnIn_2Se_4 əsasında həllolma isə otaq temperaturunda 16 mol % CuInSe_2 təşkil edir.

THE SYSTEM OF $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$

R.C.MIRZOYEVA, M.R.ALLAZOV, M.B.BABANLY

SUMMARY

Character of interaction of $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$ system was studied by methods of physical-chemical analysis. Eutectic phase diaqram of this system was constructed. α - solid solition based on CuInSe_2 reaches 32 mol% MnIn_2Se_4 and γ - solid solition based on MnIn_2Se_4 reaches 16mol% CuInSe_2 at room temperature.