

CuInSe<sub>2</sub>-PB SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI

N.M.ALLAZOVA, T.M.İLYASLI  
*Bakı Dövlət Universiteti*  
*E-mail: mailfornika@yahoo.com*

*Differensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA) analizləri və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə CuInSe<sub>2</sub>-Pb sistemində faza tarazlığı öyrənilib və onun həl diqramı qurulmuşdur. O, CuInSe<sub>2</sub>-Pb-Se kvaziüçlü sisteminin kvazibinar kəsiyidir. Sistemdə komponentlərin 1:1 nisbətində 325-650 °C temperatur intervalında davamlı olanə CuInPbSe<sub>2</sub> tərkibli birləşmə əmələ gəlir. Sistemdə 49-98 mol.% qatılıq intervalında müşahidə edilən maye fazaların təbəqələşməsi prosesi monotektik olaraq 675 °C-də baş verir. Sistemin evtektikası faktiki olaraq 315 °C-də ~99 mol% Pb tərkibində kristallaşır.*

Son zamanlar fotoelement materialı kimi CuInSe<sub>2</sub> birləşməsi və onun əsasında bəzi bərk məhlullar daha çox diqqəti cəlb edir. Birləşmənin səthinə düşən günəş şüasının 99%-ə qədəri udulur ki, bu da onun effektiv fotomaterial olması üçün ilkin şərtlərdən biridir [1,2]. CuInSe<sub>2</sub>-nin aşağı temperaturu modifikasiyası əsasında hazırlanmış fotoelementlərin qısaqapanma cərəyanı rekord qiymətə – 190 A/m<sup>2</sup>-a bərabərdir [3]. Monokristallik silisium fotoelementlərində bu qiymət 42 A/m<sup>2</sup>-dan yuxarı deyil.

Son illərdə CuInSe<sub>2</sub> əsasında faydalı iş əmsalı 18%-i keçən günəş elementləri alınmışdır. Nəzəri hesablamalar göstərir ki, CuInSe<sub>2</sub> əsasında fotoelementlərin faydalı iş əmsalını 40%-ə çatdırmaq mümkündür [4-12 və s.].

CuInSe<sub>2</sub> birləşməsinin iki polimorf forması məlumdur və ərintidən əvvəlcə onun qeyri-fotohəssas olan sfalerit polimorf forması kristallaşır, 810°C-də o, fotohəssas olan xalkopirit fazasına çevrilir. Sfalerit ⇌ xalkopirit keçidi zamanı güclü həcm dəyişməsi, çartlar, dislokasiyalar və digər defektlər əmələ gəldiyindən aşağı temperaturu α-CuInSe<sub>2</sub>-nin monokristallarını birbaşa ərintidən kristallaşdırmaq lazım gəlir. Belə polimorf keçidi olan birləşmələrin aşağı temperaturu monokristallarını almaq üçün müxtəlif flyüslərdən-həllədicilərdən istifadə edirlər. Ərintihəllədicisi kimi tanınmış bu üsuldən istifadə etmək üçün birləşmə ilə həllədicisi arasında baş verən faza tarazlığı məlum olmalıdır.

Optimal flyüs-həllədicisi axtarışı məqsədi ilə CuInSe<sub>2</sub> iştirakı ilə bir çox sistemlər tədqiq olunmuş və onların faza diaqramları qurulmuşdur [13-17].

İşin məqsədi CuInSe<sub>2</sub>-Pb sistemində CuInSe<sub>2</sub>-nin polimorf formalarının kristallaşmasına qurğusunun təsirini öyrənməklə (CuInSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub> ərintilərindən xalkopirit fazasının monokristallarının alınmasının mümkün olub-olmadığını aydınlaşdırmaq və optimal tərkibləri tapmaqdır.

Sistemi tədqiq etmək üçün 5-10 mol%-dən bir nümunələr sintez edilmişdir.

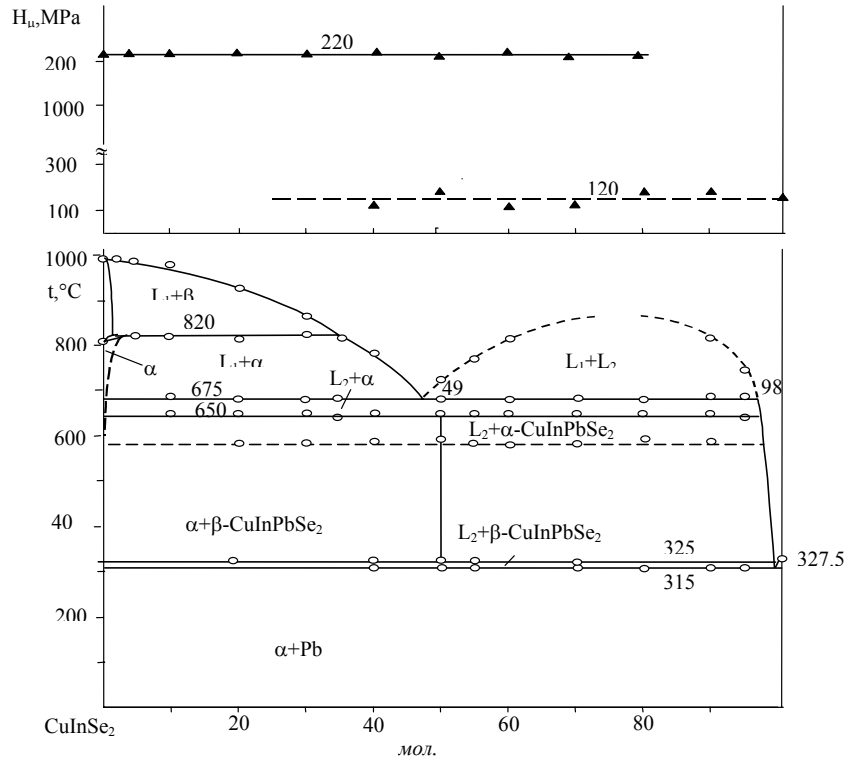
Nümunələrin sintezi əvvəlcədən hazırlanmış CuInSe<sub>2</sub> birləşməsindən və elementar qurğusundan, vakuumlaşdırılmış (~0,1 Pa) kvars am-

pulalarda aparılmışdır. Sintez prosesi müvafiq şixtaların 1 saat ərzində 1100°C-yə qədər qaldırılması, bu temperaturda 3 saat qarışdırılmaqla saxlandıqdan sonra dəqiqədə 10 dərəcə sürətlə 500°C-yə qədər soyudulması və sonra sobanın söndürülməsilə aparılmışdır. Tam soyumuş nümunələr mufel sobasına yerləşdirilmiş və 300°C-də 1 həftə saxlanılmışdır.

Bu qayda ilə hazırlanmış nümunələr iki hissəyə bölünmüşdür. Onların bir hissəsi termiki analiz, digər hissəsi isə mikroquruluş və rentgenfaza analizi üçün ayrılmışdır.

Termiki analiz xromel-alümel termocütlərinin köməylə H 307/1 markalı iki koordinatlı özüyazan potensiometrədə aparılmışdır. Bu zaman etalon kimi içərisinə  $Al_2O_3$  (korund) doldurulmuş eyni ülzğlğ kvars ampulalardan istifadə edilmişdir. Termoqrammalar 8 dərəcə/dəq. sürətilə 1100°C-yə qədər çəkilmişdir.

DTA, RFA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının məlumatlarına əsasən sistemin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil 1). Hal diaqramında monotektik və evtektik tarazlıqla yanaşı müəyyən temperatur intervalında stabil olan dördlü birləşmə əmələ gəlir və bu birləşmə bir polimorf keçidə malikdir.



**Şək. 1.**  $CuInSe_2$ -Pb sisteminin faza diaqramı (a) və mikrobərkliyin tərkibdən asılılığı (b).

Sistem kvazibinardır. Onda altı izotermik proses aşkar edilmişdir. Birinci izotermik effekt 820<sup>0</sup> C-də baş verir və o,  $CuInSe_2$ -yə xas olan polimorf keçidlə bağlıdır. Maraqlıdır ki, qurğuşunun təsirindən bu keçidin temperaturu 10<sup>0</sup> C-yə qədər yuxarı qalxır. Yəni xəlitələrdə keçid pe-

ritektoid xarakterlidir.  $\text{CuInSe}_2$ -nin polimorf keçidinin temperaturunun ətraf xəlitələrdə dəyişməsi həllolma sahəsinin varlığı ilə bağlıdır. Lakin subsolidus hissədə analiz olunan nümunələr bunu təkzib edir. Belə ki, otaq temperaturunda  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  əsasında bərk məhlul sahəsi aşkar edilməmişdir. Yəqin ki,  $\text{CuInSe}_2$  əsasında həllolma yalnız yuxarı temperaturalarda mövcuddur və  $\alpha$ -,  $\beta$ - bərk məhlul sahələri 1%-dən çox deyil. Aşağı temperaturalarda  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  əsasında bərk məhlul sahəsinin olmadığını nümunələrdə difraksiya xətlərinin dəyişməməsi də təsdiqləyir. Belə ki, yaxın xəlitələrdə xalkopritə xas olan rengenografik reflekslərin bucağa görə sürüşməsi müşahidə edilmir.

$\alpha\text{-CuInSe}_2$ -də qurğuşunun həll olub-olmadığını dəqiqləşdirmək üçün tərkibində 0,10,3, 0,5, 0,7, 1,0, 1,3 mol% Pb olan nümunələr sintez edilmiş, 300°C temperaturda uzun müddətli dəmə qoyulmuşdur. Bu nümunələrdə mikrobərkliyin qiyməti dəyişməz qalmışdır. Yəni mikrobərkliyin qiymətlərinin müxtəlif ətraf xəlitələrdə dəyişməməsi də həllolmanın olmadığını göstərir.

Sistemdə müşahidə etdiyimiz ikinci izotermik xətt 675°C-dən keçir. Bu monotektik tarazlıq prosesini göstərir. Burada iki maye fazanın bir-birində qarışmaması 49-98 mol% Pb qatılıq intervalında qeydə alınmışdır. Maraqlıdır ki, bu təbəqələşmənin binodol əyrisini zəif də olsa müşahidə etdiyimiz termiki effektlərə görə qurmaq mümkün olmuşdur. Adətən binodol əyriyə müvafiq gələn faza keçidlərinin termiki effektləri zəif olduqlarından diferensial termiki analizlə qeydə alınmırlar.

Sistemin evtektikasına aid izotermik kristallaşma prosesi 315°C-dən keçir. Sistemin evtektikası praktiki olaraq qurğuşun ətrafında cır-laşır. Lakin təmiz qurğuşunun ərimə temperaturuna nisbətə qeyd olunmuş evtektika temperaturu aşağı olduğundan hal diaqramında evtektik nonvariant nöqtənin tərkibi 99 mol% Pb kimi göstərilmişdir. Qeyd edək ki, 315°C-də müşahidə edilən termiki effektlər böyükdürlər. Onlar əsasında qurulmuş Tamman üçbucağı da evtektikanan qurğuşun ətrafında kristallaşdığını göstərir.

Nəhayət, 650°C-də müşahidə edilən izotermik faza keçidləri peritektik reaksiya ilə yeni birləşmənin əmələ gəlməsini göstərir. Burada müşahidə edilən termiki effektlər zəif olsalar da onların ən intensivini 50 mol% Pb olan tərkibə uyğun gəlir. Bu tərkibə uyğun gələn birləşmənin rasiyal kimyəvi formulu  $\text{CuInPbSe}_2$  kimidir. Qeyd edək ki, ədəbiyyatda bu formulaya yaxın  $\text{CuInB}^{\text{II}}(\text{B}^{\text{IV}})\text{X}_{3\pm x}$  tipli birləşmələr mövcuddur. Qeyd edək ki,  $\text{CuInSe}_2$  –Sn sistemində analoji birləşmə  $\text{CuInSnSe}_2$  aşkar edilmişdir [17]. Bunları da nəzərə alaraq  $\text{CuInPbSe}_2$  formulalı kimyəvi birləşmənin mövcud olduğu fikrinə gəldik. Lakin tədricən soyudulmuş nümunələrdə nə MQA, nə də RFA-nın köməyi ilə bu birləşməni təyin etmək olmur. Bunun səbəbi həmin birləşmənin yalnız müəyyən temperatur intervalında mövcud olmasıdır. Hal diaqramında 325°C-də müşahidə edilən izotermik proses yəqin ki, bu birləşmənin aşağı davamlılıq həddini göstərir. Beləliklə, bizim tərəfimizdən ilk dəfə kəşf edilmiş  $\text{CuInPbSe}_2$  formulalı kimyəvi birləşmə 325-650°C temperatur intervalında davamlıdır. Bu intervalda daha bir izotermik proses qeydə alınmışdır. 575°C-də müşahidə olunan bu proses fiziki-kimyəvi analizin diaqramlarına görə birləşmənin polimorf keçidi ilə bağlı ola bilər.

Sistemin likvidusu, demək olar ki, bir əyridən ibarətdir. Bu

CuInSe<sub>2</sub> birləşməsinin ikinci kristallaşma əyrisidir. 49 mol% Pb-ə qədər CuInSe<sub>2</sub> -nin kristallaşması L<sub>1</sub> tərkibli mayedən, sonrakı qatılıqlarda isə L<sub>2</sub> tərkibli mayedən baş verir. ~35 mol% Pb -ə kimi CuInSe<sub>2</sub>-nin sfalerit modifikasiyası, sonra isə evtektikaya qədər xalkopirit modifikasiyası kristallaşır. α- CuInSe<sub>2</sub>-nin ikinci kristallaşmasının bir hissəsi, 49 – 98 mol% Pb qatılıq intervalında təbəqələşmə altında baş verir.

Beləliklə, CuInSe<sub>2</sub> – Pb sisteminin hal diaqramına əsasən 35 mol% Pb-dan sonrakı qatılıqlı (CuInSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub> ərintilərindən xalkopirit fazasının monokristallarının almaq mümkündür və sistemdə təbəqələşmənin olması bu məqsədlə istifadə edilə biləcək ərintilərin optimal tərkibi x-in 0,35 < x < 0,49 qiymətlərinə uyğun gəlir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Niki S., Makita Y., Yamada A., Shibata H., Fons P.J., Obara A., Kurafuji T., Chichibu S., Nakanishi H. "Optical characterization of CuInSe<sub>2</sub> grown by molecular beam epitaxy", 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, Dec.5-9, 1994.
2. Kurafuji T., Niki S., Shibata H., Yamada A., Makita Y., Chichibu S., Nakanishi H. "Near Band-Edge Emissions in CuInSe<sub>2</sub> grown by molecular beam epitaxy", The 10<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-10), Stuttgart, Germany Sep. 18-22, 1995, P.11.
3. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. Перевод с англ. Фонаш С. и др., Под ред. Т.Каутса, Дж.Мирнина. М.: Мир, 1988, с.307.
4. Медведкин Г.А., Теруков Е.И., Само К., Хасегава Ю., Хирозэ К. Фотолюминисцентные свойства солнечных элементов ZnO/CdS/ CuInGaSe<sub>2</sub> при низкой температуре. // Физика и техника полупроводников, 2001, т.35. N 11, с.1385.
5. Caballero C., Guillen C. Optical and electrical properties of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films obtained by selenization of sequentially evaporated metallic layers. /E-MRS Spring Meeting 2002 June 18 - 21, 2002
6. Ishikawa J., Shioda T., Kimura Y., Yamaya K., Chichibu S., Kariya T., Nakanishi H., Endo S., Irie T. "Urbachs Tails in the Absorption Spectra of CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals Grown by Normal Freezing Method". /The 10<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-10), Stuttgart, Germany Sep. 18-22, 1995. P.33.
7. Yamamoto T., Nakamura M., Ishizuki J., Deguchi T., Nakanishi H., Chichibu S.F., Ando S. "Preparation of CuInSe<sub>2</sub> thin films by Thermal Decomposition of Metal-naphthenates and Subsequent Selenization using Diethylselenide" /The 13<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-13), Paris, France Oct.14-16,2002, h.2-39 .
8. Yoshino K., Yamamoto T., Ikary T., Yakushev M., Pilkington R.D., Chichibu S.F. "Photoluminescence of Hydrogen Implanted n-type and p-type CuInSe<sub>2</sub> Single Crystals", /The 13<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-13), Paris, France Oct. 14-16, 2002, p.2-57.
9. Takayama H., Nakanishi H., Chichibu S.F., Ando S. "Preparation of CuInSe<sub>2</sub> Thin Films by Metal-organic Decomposition with Oxidation-reduction and Subsequent Selenization using Diethylselenide" The 14<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-14), Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, January 26-30, 2004, No.OR28/18-6 .
10. Niki S., Kim I., Fons P.J., Shibata H., Yamada A., Oyanagi H., Kurafuji T., Chichibu S., Nakanishi H. "Effects of Annealing on CuInSe<sub>2</sub> Films Grown by Molecular Beam Epitaxy", /The 9<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-9), Miyazaki, Japan, Nov.11-15, 1996, No.A-IX-5, Technical Digest of PVSEC-9, p.607-608.
11. Chichibu S., Mizutani T., Nakanishi H., Niki S., Fons P.J., Yamada A. "Exciton Structures of Single-and Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>" /The 12<sup>th</sup> International Conference

- on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-12), Hsinchu, Taiwan, Mar.13-17, 2000, p.1-54, (poster): Japanese Journal of Applied Physics Supplement, 2000, p.162-163
12. Abu Shama J, Johnston S., Noufi R. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) based solar cells. /E-MRS Spring Meeting 2002 June 18 - 21, 2002.
  13. М.И.Заргарова, П.К.Бабаева, Д.С.Аждарова и др. Исследование систем CuInSe<sub>2</sub>-InSe (SnSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>). // Изв. АН СССР. Неорган.мат. т.31, №, 1995, с.282 – 283.
  14. Д.С.Аждарова, И.Г.Мехтиев, А.Н.Мамедов, М.И.Заргарова. Ликвидус тройной системы CuInSe<sub>2</sub>-InSe-SnSe<sub>2</sub> // Изв.АН СССР. Неорган. мат. 1999, т.35, №8, с.923-926.
  15. Аллазов М.Р. Аббасова Р.Ф., Мусаева С.С., Султанова С.Г., Аллазова Н.М. Фазовая диаграмма системы CuInS<sub>2</sub>-PbS. В сб. ст. VII Республ. конф. "Физико-химический анализ и неорган.материаловед". Баку 2001, с.45-49.
  16. Аллазов М.Р.,Abbasova R.F., Аллазова N. M.Характер взаимодействия в системе Cu-InSe<sub>2</sub>-CuI. Вестник БГУ, Серия ест. наук. №2, 2002, с.22-25.
  17. Аллазов М.Р., Мусаева Ш.З., Гасанлы Ш.Г., Исмаилов З.И. Фазовая диаграмма системы CuInSe<sub>2</sub>-Sn. В сб. ст. IX Респ. науч. конф. "Физ-хим.анализ и неорг. материаловед", Баку: 2004, с. 61-66.

### **ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ Cu In Se<sub>2</sub> – Pb**

**Н.М.АЛЛАЗОВА, Т.М.ИЛЬЯСЛЫ**

#### **РЕЗЮМЕ**

Методами дифференциально–термического (ДТА), рентгенофазого (РФА), микроструктурного (РФА) анализа и измерением микротвердости изучены фазовые равновесия в системе CuInSe<sub>2</sub> - Pb и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы CuInSe<sub>2</sub>-Pb-Se. В соотношении компонентов 1:1 образуется соединение состава CuInPbSe<sub>2</sub>, устойчивое в интервале температур 325-650°С. В области от 49 до 98 mol.% Pb происходит расслаивание фаз по монотектической реакции при 675°С. Эвтектика системы кристаллизуется при 315°С и ~99 мол% Pb.

### **PHASE EQUILIBRIUM IN CuInSe<sub>2</sub> - Pb SYSTEM**

**N.M.ALLAZOVA, T.M.ILYASLY**

#### **SUMMARY**

Phase equilibrium in CuInSe<sub>2</sub> - Pb system was studied by methods differential thermal, X - ray, microstructure analysis and measuring of microhardness. Phase diagram of the system was constructed. New compound with composition CuInSnSe<sub>2</sub> which is formed on peritectic reaction at the 650°С and decomposed at 325°С is found out in the CuInSe<sub>2</sub>- Pb system. At 675°С between 49 to 98 mol% Pb occurs aliquation of phases by monotectic reaction. Coordinates of eutectic are ~99mol.% Pb and 315°С.