

СИСТЕМА  $\text{CuInSe}_2$  -  $\text{CoSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ 

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

*Методами ДТА РФА МСА и измерением микротвердости изучен характер взаимодействия компонентов системы  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{CoSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$  и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что она неквазибинарна и со стороны  $\text{CuInSe}_2$  существует область твердых растворов простирающихся до 7 мол%  $\text{CoSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ . В интервале концентраций 70-100 мол%.  $\text{CoSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ , определена область несмешиваемости фаз в жидком состоянии.*

$\text{CuInSe}_2$  и твердые растворы на его основе относятся к числу наиболее перспективных материалов в области фотоэлектрических преобразователей с высоким КПД [1-4]. На свойства низкотемпературной халькопиритной фазы  $\text{CuInSe}_2$  сильно влияют примеси различных элементов, а также отклонение состава от стехиометрии. Наиболее существенное влияние на свойства  $\text{CuInSe}_2$  оказывают 3d- переходные элементы.

Ранее нами была установлена большая растворимость моноселенидов марганца и элементов семейства железа в  $\alpha$ -  $\text{CuInSe}_2$  [5-8]. Интересен тот факт, что растворимость моноселенидов в данном объекте резко уменьшается в ряду от Mn к Ni. Например, растворимость  $\text{MnSe}$  в  $\alpha$ -  $\text{CuInSe}_2$  при комнатной температуре составляет 46 мол%  $\text{MnSe}$ , а растворимость  $\text{NiSe}$  всего 1 мол%. Нами также изучены системы  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  [9] и  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  [10], где граница растворимости со стороны  $\alpha$ -  $\text{CuInSe}_2$  простирается до 32 мол%  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  и 25 мол%  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  при комнатной температуре.

Тройные соединения  $\text{CoIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{NiIn}_2\text{Se}_4$  скорее всего не существуют, т.к. они не находят своего отражения в фазовых диаграммах  $\text{CoSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{NiSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$  [11]. Однако, до сих пор в работах некоторых авторов они представляются как индивидуальные соединения [12-14]. Например, в работе [12] приводятся большой экспериментальный материал по электрофизическим и оптическим свойствам твердых растворов, полученных в системе  $\text{CoIn}_2\text{S}_4$ -  $\text{CoIn}_2\text{Se}_4$ , где состав  $\text{CoSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$  представлен как индивидуальная фаза.

В настоящей работе приводятся результаты физико-химического исследования системы  $\text{CuInSe}_2$ -  $\text{CoSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ , целью которого является определение области твердых растворов со стороны  $\text{CuInSe}_2$ , установление формы кристаллизации состава  $\text{CoSe} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$  и следовательно индивидуальности якобы существующего соединения  $\text{CoIn}_2\text{Se}_4$ .

Сплавы системы синтезировались из особо чистых элементов (медь мар-

ки–Cu-электролитическая с содержанием примесей менее 0,0001%, индий марки –In-000, селен–ОСЧ-17-4, кобальт-карбонильный) в вакуумированных (~0,1Па) кварцевых ампулах при постепенном повышении температуры до 1100<sup>0</sup>С 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 600<sup>0</sup>С в течение 500 часов .

ДТА сплавов проводили на двухкоординатном потенциометре марки Н-307/1. При этом использовали дифференциально-комбинированный вариант хромель-алюмелевой термопары. Эталонном служила прокаленная Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CuInSe<sub>2</sub> плавится конгруэнтно при 986<sup>0</sup>С. Низкотемпературная халькопиритная модификация CuInSe<sub>2</sub> кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами a = 0,578 ; c =1,1621нм [15].

Исследование сплавов проводили методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости и по совокупности данных построена фазовая диаграмма системы CuInSe<sub>2</sub>-CoSe·In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, которая представлена на рис.

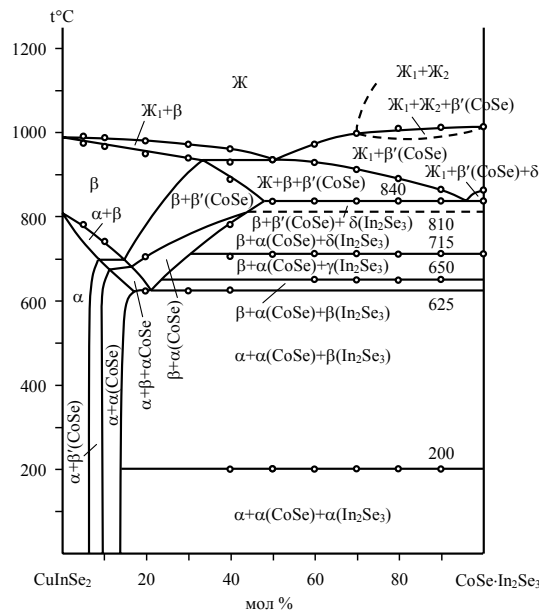


Рис. Фазовая диаграмма системы CuInSe<sub>2</sub>-CoSe·In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

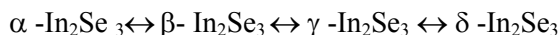
Как видно из рисунка, она неквазибинарна, относится к диаграммам с монотектикой и ограниченной растворимостью со стороны CuInSe<sub>2</sub>.

Область α-твердых растворов простирается до ~7 мол% CoSe·In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при комнатной температуре. При 810<sup>0</sup>С в CuInSe<sub>2</sub> происходит фазовый переход сфалерит ↔ халькопирит. С растворением CoSe·In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> температура фазового перехода понижается до 625<sup>0</sup>С. При этой температуре область α-твердых растворов составляет 13 мол % CoSe·In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Отражение тройной эвтектики данной системы имеет координаты : температуры 840<sup>0</sup>С и состав 96 мол% CoSe· .

В системе наблюдаются некоторые изотермические эффекты, часть кото-

рых связана с полиморфными переходами  $\text{In}_2\text{Se}_3$ :

$$200^{\circ}\text{C} \quad 650^{\circ}\text{C} \quad 750^{\circ}\text{C}$$



Термические эффекты полиморфного перехода  $\beta\text{-CoSe} \leftrightarrow \alpha\text{-CoSe}$  в сплавах не обнаружены, и поэтому на диаграммах фазовый переход представлен пунктирной линией, ориентировочно при  $810^{\circ}\text{C}$ . В системе отражена область несмешиваемости двух жидких фаз характерный для системы  $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$  [11]. Установлено, что область расслаивания проникает в систему  $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$  до 30 мол%  $\text{CuInSe}_2$ .

Микроструктурный анализ и измерение микротвердости осуществляли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 10 и 20 гр. на протравленных шлифах. В качестве травителя использовали разбавленную (1:3) хромовую смесь. При изучении микротвердости сплавов получено три ряда значений: 2200-2300 МПа соответствует  $\alpha$ - твердым растворам на основе  $\text{CuInSe}_2$ ; 4800 МПа и 440 МПа соответствует соединениям  $\alpha\text{-CoSe}$  и  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ , соответственно.

В сплаве 90 мол%  $\text{CuInSe}_2$  + 10 мол%  $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$  наблюдаются только рентгенорефлексы халькопиритной фазы  $\text{CuInSe}_2$ .

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 при  $\text{Cu K}_\alpha$ - излучении. Небольшое смещение рентгенорефлексов  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  указывает на наличие твердых растворов на его основе. Была снята дифрактограмма сплава состава 50 мол%  $\text{CoSe}$  и 50 мол%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и 90 мол%  $\text{CuInSe}_2$  + 10 мол%  $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$ . Анализом сплава 50 мол%  $\text{CoSe}$  и 50 мол%  $\text{In}_2\text{Se}_3$  установлено, что обнаруженные рентгенорефлексы в основном относятся к бинарным соединениям  $\alpha\text{-CoSe}$  ( $d=2,36; 2,00; 1,87\text{\AA}$ ) и  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  ( $d=4,78; 3,22; 2,14; 1,88; 1,57\text{\AA}$ ). Обнаружены также некоторые слабые рефлексы, которые могут быть связаны с другими модификациями  $\text{CoSe}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Для второго сплава наблюдаются только рентгенорефлексы, относящиеся к  $\text{CuInSe}_2$  ( $d=5,20; 3,34; 2,52; 2,25; 2,06; 1,74\text{\AA}$  и т.д.). Это указывает на значительную растворимость  $\text{CoSe}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в  $\text{CuInSe}_2$ , то есть подтверждаются результатами МСА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Медведкин Г.В., Теруков Е.И., Само К., Хасегава Ю., Хиросэ К. Фотолуминесцентные свойства солнечных элементов  $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$  при низкой температуре. //Физика и техника полупроводников. 2001. т.35, №11, с.1385.
2. Caballero and C.Guillen. Optical and electrical properties of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  thin films obtained by selenization of sequentially evaporated metallic layers./Symposium B: E-MRS Spring Meeting 2002, Strasbourg, 2002, pp.127-131.
3. J.Abu Shama, S.Johnston, R.Noufi. Electronic properties of  $\text{Cu (In,Ga)Se}_2$  (CIGS) based solar cells./Symposium B: E-MRS Spring Meeting 2002, Strasbourg, 2002,pp.201-203.
4. Kinoshita Atsuki, Fukaya Masahiro, Nakanishi Hisayuki, Sugiyama Mutsumi, Chichibu Shigefusa F. Preparation of high Ga-content  $\text{CuInGaSe}_2$  films by selenization of metal precursors using diethylselenide as a less-hazardous source. //Phys. Status solidi. C. 2006. 3, № 8, с.2539-2542.
5. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р. Фазовая диаграмма системы  $\text{CuInSe}_2\text{-NiSe}$ . Вестник БГУ. Серия естеств.наук, 2003, №3, с.30-35.
6. 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.

7. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р. Характер взаимодействия  $\text{CuInSe}_2$  с моноселенидом кобальта. //Вестник БГУ. Серия естеств. наук, 2007, №1, с. 37-41.
8. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Растворимость  $\text{MnSe}$  в  $\alpha$ -  $\text{CuInSe}_2$ . // Ж. Неорг.матер. 2008, т.44, №11,с.1307-1309.
9. 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, т.VI(24), №4, с.71-72.
10. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М.Р, Бабанлы М.Б. Система  $\text{CuInSe}_2$  -  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$ . //Вестник БГУ. Серия естеств.наук, 2008, №2, с.27-28.
11. Рустамов П.Г., Бабаева Б.К., Аллазов М.Р. Ликвация в системах  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{NiSe}(\text{CoSe})$ .//Ж. неоргани.химии,1978, №8, с.2266 -2268.
12. Мемо А., Kwartenq-Acheamponq W., Haeuseler H. Materials with layered structures. XIII Electrical and optical properties of layered chalcogenides in the system  $\text{CoIn}_2\text{S}_4$ - $\text{CoIn}_2\text{Se}_4$ . //Mater. Res. Bull. 2003, v. 38. № 6, p.1057-1061.
13. Дегтяренко Н.М., Чаус И.С., Щека И.А. Система  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{NiS}$  // Ж. «Неорг. химии», 1970, т.15, №4, с.1127-1130.
14. Johnson R.E. J. //Electrochem. Soc.,110, 593 (1963).
15. Powder diffraction file, 23-209.

### **$\text{CuInSe}_2$ - $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$ SİSTEMİ**

**R.C.MİRZƏYEVA, M.R.ALLAZOV, K.Z.MUSTAFAYEVA, M.B.BABANLI**

#### **XÜLASƏ**

DTA, RFA, MSA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyiylə  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$  sistemində qarşılıqlı təsirin xarakteri öyrənilmiş və sistemin faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, sistem məhdud həllolma sahəsinə malik qeyri-kvazibinar tiplidir. Maye halda 70-100mol%  $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$  tərkibdə təbəqələşmə müşahidə olunur.

### **THE $\text{CuInSe}_2$ - $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$ SYSTEM**

**R.C.MIRZAYEVA, M.R.ALLAZOV, K.Z.MUSTAFAYEVA, M.B.BABANLY**

#### **SUMMARY**

The character of physical-chemical interaction of  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$  system was studied by methods of differential thermal, X-ray diffraction, microstructural analysis and measurement of microhardness. Phase diagram of  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$  system was created. This system is nonquasibinary with limited solubility. Immiscibility in the liquid state exists in an interval of 70-100 mol%  $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$ .