

UOT 541.123.3

CuInSe₂ – MnSe -In₂Se₃ KVAZIÜÇLÜ SİSTEMİNİN LİKVIDUSU**R.C.MİRZƏYEVA, M.R.ALLAZOV, M.B.BABANLI***Bakı Dövlət Universiteti**r-mirzoeva@ mail.ru*

CuInSe₂-MnSe, CuInSe₂ - MnIn₂Se₄, MnSe-In₂Se₃ və CuInSe₂-In₂Se₃ sistemlərinin faza diaqramlarının koordinatlarından və nonvariant tərkiblər ətrafında bəzi xəlitələrin termiki, mikroquruluş analizləri nəticələrindən istifadə etməklə CuInSe₂-MnSe-In₂Se₃ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proeksiyası diaqramı qurulmuşdur. Sistemdə baş verən nonvariant proseslərin fiziki-kimyəvi tənlilikləri, nonvariant nöqtələrin koordinatları və mövcud olan 6 fazanın ilkin kristallaşma sahələri müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: likvidus səthi, nonvariant proseslər.

CuInSe₂ birləşməsinin iki polimorf forması məlumdur. 810⁰C-dən aşağı temperaturda davamlı olan aşağıtemperaturlu xalkopirit quruluşlu modifikasiyası və onun əsasında alınan bir çox bərk məhlullar fotoelektronika sahəsində perspektiv maddələr hesab olunur [1-5]. Artıq Almaniyada (Leypsig) [6], ABŞ-da (HelioVolt Corp) [7] firmalar tərəfindən CuInSe₂ əsasında Günəş elementlərinin istehsalı təşkil edilmişdir.

CuInSe₂ - MnSe - In₂Se₃ kvaziüçlü sistemini tədqiq etməkdə məqsəd sistemin bütün qatılıq sahələrində gedən fiziki-kimyəvi proseslərin xarakterini məlum və mövcud ola biləcək fazaların ilkin kristallaşma sahələrini müəyyənləşdirmək və likvidus səthinin proeksiyası diaqramını qurmaq olmuşdur.

Manqan və onun selenidlərinin CuInSe₂-nin fotoelektrik xassələrinə təsiri tədqiq edilməmişdir. Bununla belə əvvəllər bizim tərəfimizdən öyrənilmiş CuInSe₂-MnSe [8], CuInSe₂-MnIn₂Se₄ [9] sistemlərində CuInSe₂ əsasında geniş bərk məhlul sahələri müşahidə edilmişdir.

Burada ilkin məlumat kimi CuInSe₂-MnSe [8], CuInSe₂ - MnIn₂Se₄ [9], In₂Se₃-MnSe [10] və CuInSe₂- In₂Se₃ [11] sistemlərinin faza diaqramlarından, bəzi nümunələrin termiki və mikroquruluş analizləri nəticələrindən istifadə edilmişdir.

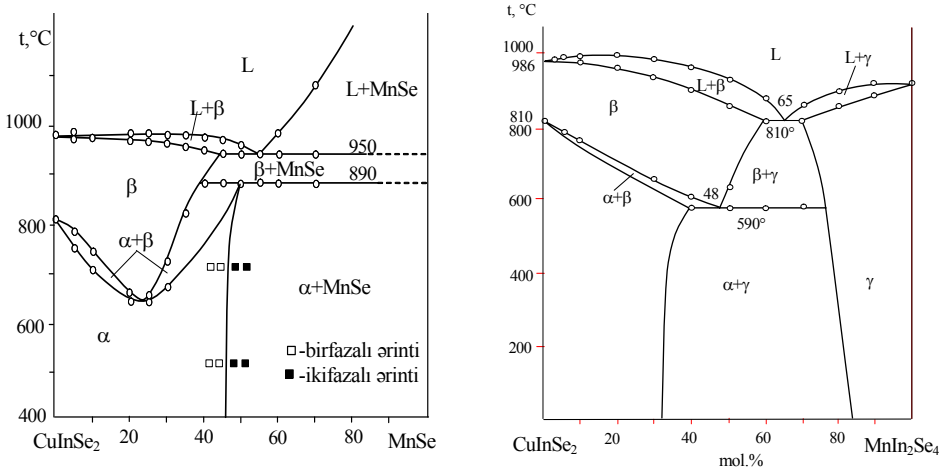
Nümunələr xüsusi təmiz elementlərdən (indium-ИН-000, selen-ОСЧ 17-3, mis -M0 və manqan –elektrolitik rafinə edilmiş) havası sorulmuş kvarts

ampulalarda 1100 °C-də sintez edilmiş, sonra nümunələr 700°C-də 100 saat müddətində termiki tarazlığa gətirilmişdir. Hazırlanmış xəlitələr fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA və mikrobərəkliyin ölçülməsi metodları) ilə tədqiq edilmişdir.

Şəkil 1-də bu sistemlərin faza diaqramları verilmişdir. Göründüyü kimi, hər iki sistem kvazibinardır və faza diaqramları evtektik tiplidir. Onlarda ilkin maddələr əsasında geniş həllolma sahələri mövcuddur. CuInSe_2 - MnSe sistemində α - CuInSe_2 əsasında həllolma otaq temperaturunda 46 mol% MnSe təşkil edir (şəkil 1a). Sistemin evtektikası 950°C-də 55 mol% MnSe tərkibdə kristallaşır. CuInSe_2 -nin yüksəktemperaturlu β -modifikasiyası əsasında bərk məhlulun sərhədi evtektika temperaturunda 45 mol % MnSe -ə kimi davam edir. Bərk məhlullarda $\alpha \leftrightarrow \beta$ keçidi 23,5 mol % MnSe tərkibli nümunədə minimumla baş verir.

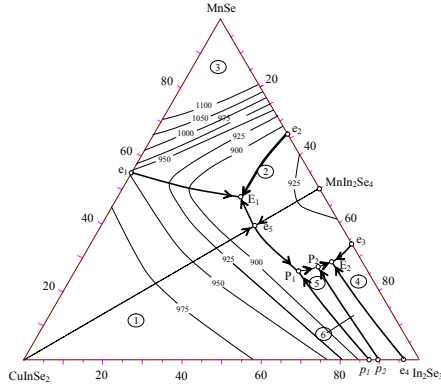
CuInSe_2 - MnSe sistemindən fərqli olaraq CuInSe_2 - MnIn_2Se_4 [8] sistemində hər iki ilkin komponent əsasında həllolma sahələrinin varlığı aşkar edilmişdir (şəkil 1b). Faza diaqramı hər iki tərəfdən məhdud bərk məhlul sahəsi olan evtektik tiplidir. CuInSe_2 əsasında həllolma otaq temperaturunda 32 mol % MnIn_2Se_4 , MnIn_2Se_4 əsasında isə 16 mol % CuInSe_2 təşkil edir. Sistemin evtektikası 65 mol% MnIn_2Se_4 tərkibində 810°C-də kristallaşır. Yüksəktemperaturlu β -bərk məhlulun α -bərk məhlulə evtektoid keçidi 590°C-də başa çatır.

MnSe - In_2Se_3 sistemində başlanğıc komponentlərin 1:1 nisbətində distektik reaksiya ilə MnIn_2Se_4 birləşməsi əmələ gəlir [10]. [10]-un müəllifləri tərəfindən bu birləşmənin ərimə temperaturu 905°C təyin edilmişdir. Lakin biz bu birləşmənin 920°C-də konqruent əridiyini müəyyən etmişik [9]. MnIn_2Se_4 həm MnSe , həm də In_2Se_3 -lə evtektika əmələ gətirir. Birinci evtektikanın koordinatları 890°C və 34 mol% MnSe -ə, ikinci evtektikanın koordinatları isə müvafiq olaraq 790°C və 66 mol% MnSe -ə uyğun gəlir.



Şəkil 1. CuInSe_2 - MnSe (a) və CuInSe_2 - MnIn_2Se_4 (b) sistemlərinin hal diaqramı.

Tədqiq edilmiş $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe}$, $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$, $\text{MnSe-In}_2\text{Se}_3$, $\text{CuInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$ kəşiklərinin məlumatları və üçlü sistemin daxili ərintilərinin analizinə əsaslanaraq $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proeksiyası diaqramı qurulmuşdur (şəkil 2).



Şəkil 2. $\text{CuInSe}_2 - \text{MnSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$ sisteminin likvidus səthinin proeksiyası diaqramı.

İlkin kristallaşma sahələri: 1- CuInSe_2 , 2- MnIn_2Se_4 , 3- MnSe , 4- In_2Se_3 , 5- CuIn_3Se_5 , 6- CuIn_5Se_8

Cədvəl 1

$\text{CuInSe}_2\text{-MnSe-In}_2\text{Se}_3$ sistemində nonvariant reaksiyalar

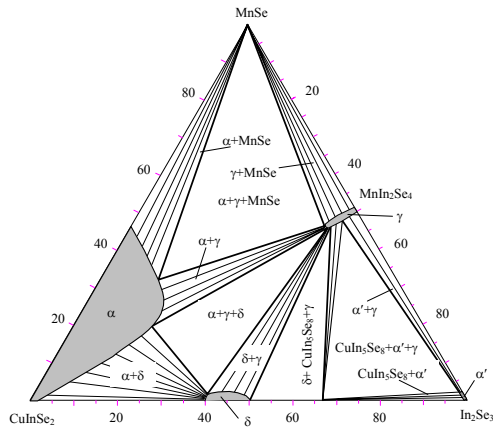
Şəkil 3-də nöqtə	Tarazlıq	Tərkib, mol%		Temperatur, °C
		MnSe	In_2Se_3	
D	$L_D \leftrightarrow \text{MnIn}_2\text{Se}_4$	50	50	920
e_1	$L \leftrightarrow \beta + \text{MnSe}$	55	-	950
e_2	$L \leftrightarrow \gamma + \text{MnSe}$	34	66	890
e_3	$L \leftrightarrow \delta' + \gamma$	66	34	790
e_4	$L \leftrightarrow \delta' + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	-	97	872
e_5	$L \leftrightarrow \beta + \gamma$	39	41	810
E_1	$L \leftrightarrow \beta + \gamma + \text{MnSe}$	47	32	797
E_2	$L \leftrightarrow \delta' + \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	29	63	777
p_1	$L + \beta \leftrightarrow \delta(\text{CuIn}_3\text{Se}_5)$	-	82	910
p_2	$L + \delta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	-	85	900
P_1	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \delta$	33	53	795
P_2	$L + \delta \leftrightarrow \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	32	57	787

Şəkildən görüldüyü kimi $\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4$ kəşiyinin köməyiylə üçlü sistem 2 hissəyə trianqulyasiya edir. Sistemin iki üçlü evtektikası var. $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sistemində üçlü peritektik nonvariant proseslər də qeyd olunub. Onlar $\text{CuInSe}_2 - \text{In}_2\text{Se}_3$ sistemində 900 və 910°C temperaturlarda peritektik reaksiya ilə əmələ gələn CuIn_3Se_5 və CuIn_5Se_8 birləşmələrinə uyğun peritektik nöqtələrdən çıxan monovariant ayrılərin e_5P_1 və P_1P_2

monovariant ayrıları ilə müvafiq kəsişməsi nəticəsində əmələ gəlir. CuInSe_2 - MnSe - In_2Se_3 kvaziüçlü sistemində CuInSe_2 , MnIn_2Se_4 , MnSe , In_2Se_3 , CuIn_3Se_5 və CuIn_5Se_8 fazalarının 6 ilkin kristallaşma sahələri müəyyən edilmişdir. Üçlü nöqtələrin koordinatları: $E_1=47\text{mol}\% \text{MnSe} + 21 \text{ mol} \% \text{CuInSe}_2 + 32\text{mol}\% \text{In}_2\text{Se}_3$; $E_2=29 \text{ mol}\% \text{MnSe} + 8 \text{ mol}\% \text{CuInSe}_2 + 63\text{mol}\% \text{In}_2\text{Se}_3$.

Qeyd: β - və δ' - CuInSe_2 və In_2Se_3 birləşmələrinin yüksəktemperaturlu modifikasiyalari əsasında; γ - MnIn_2Se_4 əsasında; δ - CuIn_3Se_5 əsasında bərk məhlullardır.

Mikroquruluş analizinin nəticələrinə əsasən CuInSe_2 - MnSe - In_2Se_3 sisteminin otaq temperaturunda izotermik kəsiyi müəyyənləşdirilmiş və mövcud fazaların kristallaşma sahələri və sərhədləri təyin edilmişdir (şəkil 3).



Şəkl. 3. CuInSe_2 - MnSe - In_2Se_3 sisteminin otaq temperaturunda izotermik kəsiyi.

Şəkil 3-dən görüldüyü kimi CuInSe_2 -nin aşağıtemperaturlu polimorf forması əsasında geniş α - bərk məhlul sahəsi var və bu sahədən götürülmüş bircins maddələrin fiziki xassələrinin, xüsusən elektrooptiki, fotoluminensensiya xassələrinin tədqiqi maraqlı ola bilər.

ƏDƏBİYYAT

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. Медведкин Г.В., Теруков Е.И., Само К., Хасегава Ю., Хиросэ К. Фотолуминесцентные свойства солнечных элементов $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ при низкой температуре. Физика и техника полупроводников. 2001, т.35, №11, с.1385.
3. Bodnar I. V., Bologna A P., Lukomski A. I. Investigation of the $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. Solid Solutions // Crys. Res. and Technol.1982, т.17, №11, p.109- 111.
4. Wilhelm.T., Berenguier B., Aggour M und a.Efficient CuInSe_2 (CIS) solar ceels by photoelectrochemical conditioning//C.r.Chem.Acad.sci., Paris, 2006, т.9, №2, p.294-300.
5. Djellal L., Bouguelia A.,Kadi Hanifi M.Bulk p- CuInSe_2 photoelectrochemical solar ceels// Sol. Energy Mater. And Sol. Cells. 2008, т.92, №5, p.594-600.
6. Schwarz H.G.,Strom aus der Folie// Sonne Wind und Wärme. 2003, №7, p.52-53.

7. Solar cells. (USA). 2003, T.110, №13, p.13.
8. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Растворимость селенида марганца в α -CuInSe₂ // Ж. Неорган. материалы, 2008, т.44, №11, с.1307-1309.
9. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Система CuInSe₂-MnIn₂Se₄ // Вестник БГУ. Серия естеств. наук, 2008, №2, с.27-30.
10. Бабаева Б. К., Аллазов М. Р. Диаграмма состояния системы MnSe-In₂Se₃. Сб. Исследования в области неорг. и физ. химии. Баку: Элм, 1977, с. 70-73.
11. Gödecke T., Naalboom T., Ernst F. Phase equilibria of Cu-In-Se. Stable states and nonequilibrium states of the In₂Se₃-Cu₂Se subsystem // Zeitschrift für Metallkunde 2000, т.91, p.622-634.

ЛИКВИДУС КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ CuInSe₂ - MnSe – In₂Se₃

Р.Дж.МИРЗОЕВА, М.Р.АЛЛАЗОВ, М.Б.БАБАНЛЫ

РЕЗЮМЕ

Обобщением данных систем CuInSe₂-MnSe, CuInSe₂ - MnIn₂Se₄, MnSe-In₂Se₃ и CuInSe₂-In₂Se₃, а также по результатам термического, микроструктурного анализа некоторых сплавов построена диаграмма проекции поверхности ликвидуса квазитройной системы CuInSe₂- MnSe-In₂Se₃. Установлены уравнения физико-химических процессов, происходящих в невариантных точках и их координаты. Определены области первичной кристаллизации 6 известных фаз.

Ключевые слова: поверхность ликвидуса, невариантные процессы.

LIQUIDUS SURFACE OF CuInSe₂ - MnSe – In₂Se₃ QUASI-TERNARY

R.J.MIRZAYEVA, M. R.ALLAZOV, M.B.BABANLY

SUMMARY

Generalizing the data of CuInSe₂-MnSe, CuInSe₂ - MnIn₂Se₄, MnSe-In₂Se₃ and CuInSe₂-In₂Se₃ systems, as well as the results of thermal and microstructural analysis of some alloys the projection diagram of the liquidus surface of CuInSe₂- MnSe -In₂Se₃ quasi-ternary system has been constructed. The physical-chemical processes occurring in nonvariant points and their coordinates have been established. The areas of the primary crystallization of the six known phases have been determined.

Key words: Liquidus surface, nonvariant processes.

Redaksiyaya daxil oldu: 01.10.2011-ci il

Çapa imzalandı: 02.11.2011-ci il