

УДК 541.123.2

**ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CuInSe_2
С СЕЛЕНИДАМИ MeSe (где $\text{Me}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)****Н.М.АЛЛАЗОВА***Институт Катализа и Неорганической Химии им ак. М.Ф.Назиева
Ilkin_m@mail.ru*

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов измерением микротвердости исследован характер взаимодействия CuInSe_2 с моноселенидами кремния, германия, олова и свинца. Установлено, что системы $\text{CuInSe}_2\text{-SiSe}$ и $\text{CuInSe}_2\text{-GeSe}$ неквазибинарные и кристаллизации в них завершается по четырехфазным перитектическим реакциям образования SiSe и GeSe . Фазовые диаграммы систем с участием олова и свинца относятся к эвтектическим типам с ограниченной растворимости. Эвтектика системы $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}$ кристаллизуется при 720°C и 82 мол. % SnSe , а системы $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$ при 735°C и 72 мол. % PbSe .

Ключевые слова: системы, фазовые равновесие, халькопиритная фаза,

Халькопиритная фаза соединения CuInSe_2 относится к одним из перспективных материалов в области фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии [1-3]. КПД фотоэлектрической преобразование твердых раствор состава ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$). Одним из перспективных направлений исследования является получение пленочных монокристаллов CuInSe_2 из расплава-растворителя [4-7]. Непосредственное выращивание халькопиритной фазы CuInSe_2 из стехиометрического состава методами направленной кристаллизации или зонной плавки не увенчается успехом, т.к. при этом из-за различия коэффициентов теплового расширения кристаллов, а также вследствие фазового перехода сфалерит-халькопирит происходит превращение кристаллической структуры, которое приводит к двойникованию кристаллов, появление многочисленных дефектов и расстрескиванию [7].

Более совершенные кристаллы халькопиритной фазы соединения CuInSe_2 можно получить низкотемпературными методами, в которых рост кристаллов происходит в результате охлаждения из растворов. В случае использования неводных растворителя, выращивания происходит из раствора в расплаве.

Метод требует знание фазовых диаграмм системы основная вещества–растворитель и кристаллизации поводят из участка кривых ликвидуса системы, где первично кристаллизуется основная вещества, данном случае низкотемпературная модификации соединения CuInSe_2 .

В настоящей работе выясняется возможность использования моноселенидов элементов подгруппы германия и кремния в качестве растворителя для первичной кристаллизация низкотемпературной халькопиритной фазы соединения CuInSe_2 . Для этой цели выясняется характер взаимодействия в системах $\text{CuInSe}_2\text{-SiSe}$, $\text{CuInSe}_2\text{-GeSe}$, $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}$ и $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$.

Необходимые образцы для исследования были приготовлены сплавлением особо чистых элементов (медь–электролитическая марки М0, индий марки Ин-000, кремний, германием, олово и свинец с содержанием примесей менее $10^{-3}\%$, селен ОСЧ 19-4). Сплавление осуществлены в эвакуированных ($\sim 0,1\text{Па}$) кварцевых ампулах при механической вибрации в жидком состоянии. После синтеза сплавы подвергались термической обработки при 600°C в течение 200 часов. Достижение равновесие в сплавах контролировались периодическим исследованием их микроструктуры.

Термограммы снимали с помощью хромель-алюмелевый термопары на двухкоординатной потенциометре марки Н307/1. Эталонном служила прокаленная окись алюминия. Значения полученных термических эффектов отражены на фазовых диаграммах (рис. 1, 2).

Рентгенограммы некоторых сплавов системы снимали на дифрактометре D2 PHASER на $\text{CuK}\alpha$ излучении с никелевым фильтром. Результаты для системы $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$ приводится на рис. 3.

Микроструктуры полированных образцов рассмотрены на металлографическом микроскопе МЕТАМ-Р1, а измерения микротвердости осуществляли на микротвердомере ПМТ-3 под нагрузкой 20Г.

Фазовые диаграммы были построены по совокупности данных ДТА, РФА, МСА и измерения микротвердости.

Фазовая диаграмма системы $\text{CuInSe}_2\text{-SiSe}$. В работе [8] обобщается результаты предыдущих работ по гипотетическим фазовым диаграммам, где установлены существование двух химических соединений: SiSe_2 и SiSe . Первое соединение плавится конгруэнтно при $1243\pm 5\text{K}$, а соединение SiSe плавится инконгруэнтно по реакции: $\text{L}+\text{Si}\leftrightarrow\text{SiSe}$ примерно при 1573K [9]. Оно образуется взаимодействием элементарных Si и Se , взятых в стехиометрических пропорциях при 1023K . Соединение SiSe постепенно гидролизуетея влагами воздуха с выделением селеноводорода.

Для приготовления образцов рассчитанные количество ингредиентов CuInSe_2 , Si и Se постепенно нагревают до 800°C , после часовой выдержки температуры подняли до 1100°C . При этой температуре расплав находится в жидком состоянии и перемешивается в несколько раз. При

охлаждении расплавов, богатых кремнием возможно растрескивание кварцевых ампул.

Термический анализ проводили до 1100°C температуры и по их результатам построена фазовая диаграмма (рис.1а). Оно неквазибинарный. Кристаллизации завершается по четырехфазной перитектической реакции $L+Si \leftrightarrow \alpha-CuInSe_2+SiSe$ при 710°C температуры и 56 мол. % SiSe. Субсолидусе наблюдаются две фазы: $\alpha-CuInSe_2$ и SiSe. Растворимости на основе исходных соединений отсутствует [10,11].

$\alpha \leftrightarrow \beta$ переход соединения $CuInSe_2$ обратимо происходит при 810°C и изотермическая линия данного фазового перехода пересекает кривой ликвидуса при составе 41 мол. % SiSe. От метатектической точки до 54 мол. % SiSe из расплава первично кристаллизуется халькопиритная фаза соединения $CuInSe_2$.

Фазовая диаграмма системы $CuInSe_2-GeSe$ [11-13]. Соединение GeSe образуется по перитектической реакции $L+Ge \leftrightarrow GeSe$ при 675°C и при 666°C имеет полиморфный переход.

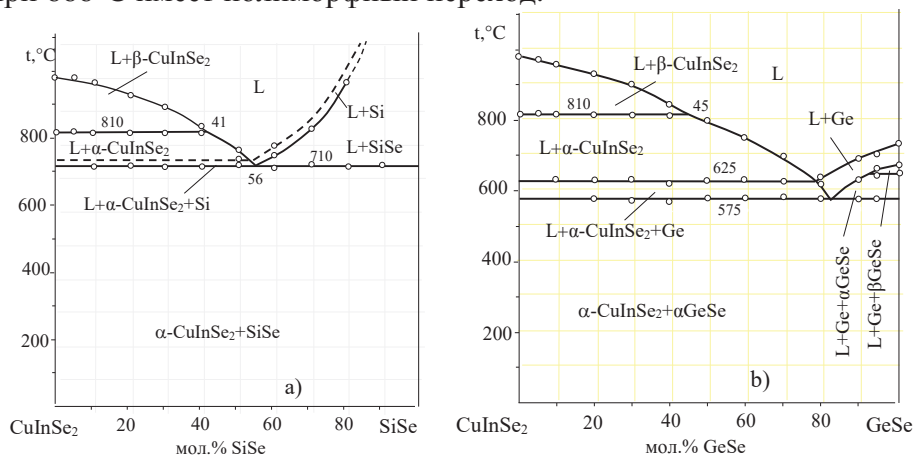


Рис.1. Фазовые диаграммы систем $CuInSe_2-SiSe$ (а) и $CuInSe_2-GeSe$ (б).

Фазовая диаграмма системы $CuInSe_2-GeSe$, построенная по совокупности результатов физико-химических анализов представлена на рисунке 1б. Системе обнаружены четыре изотермические процессы:

- при 810°C – полиморфный переход соединения $CuInSe_2$;
- при 666°C – полиморфный переход соединения GeSe
- при 625°C – вторичное выделение германия из расплава;
- при 575°C – перитектический процесс образования GeSe в расплаве.

Изотермическая линия при 810°C пересекает кривой ликвидуса при 44 мол.% GeSe и до 78 мол.% GeSe происходит первичное выделение халькопиритной фазы соединения $CuInSe_2$.

Кристаллизации в системе завершается по перитектической реакции:

L+Ge + α -GeSe при 575°C

С помощью рентгенофазового анализа двухфазность сплавов в суб-солидусной части системы. Все сплавы состоят из α -CuInSe₂ и α -GeSe. Растворимость на основе практически отсутствует.

Фазовая диаграмма системы CuInSe₂-SnSe, представленное на рисунке 2а, относится к эвтектическим диаграммам с монотектикой и ограниченной растворимости со стороны тройного халькогенида меди [14,15]. Эвтектика системы кристаллизуется при 715⁰С и 82 мол. % SnSe.

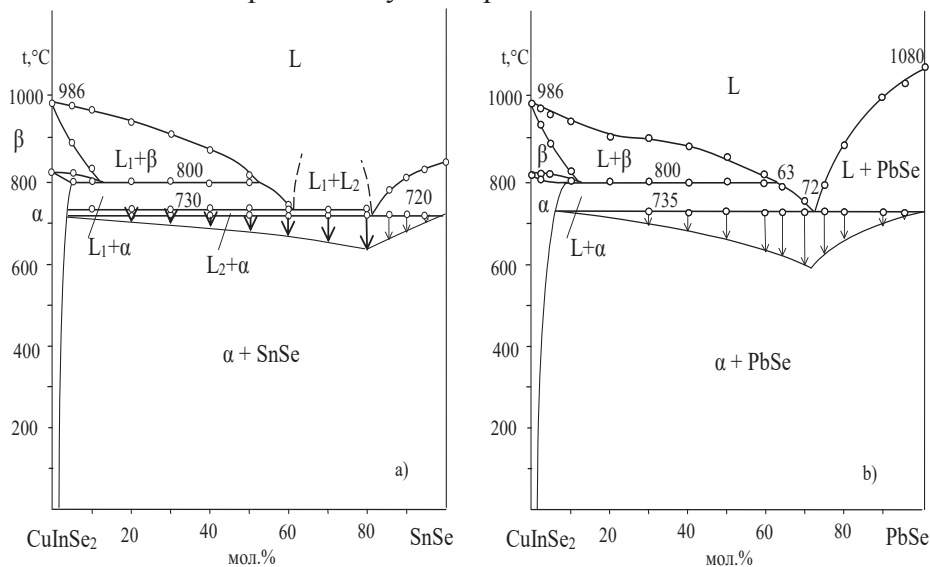


Рис.2. Фазовые диаграммы систем CuInSe₂-SnSe (а) [15] и CuInSe₂-PbSe (b) [17].

Монотектический процесс происходит при 730⁰С, причем область рас-слаивания в жидких расплавах охватывает интервал концентраций от 63 до 81 мол. % SnSe. Еще одна изотермическая линия при 800⁰С связана полиморфным переходом сфалерит-халькопирит в сплавах. При этой температуре область твердых растворов достигает до 5 мол. % SnSe и сужается с понижением температуры до 2 мол. % SnSe (при комнатной температуре).

Таким образом, в системе CuInSe₂-SnSe в области концентраций 52-63 мол. % SnSe происходит непосредственно кристаллизация халькопиритной фазы соединения CuInSe₂ из жидкого расплава.

Фазовая диаграмма системы CuInSe₂-PbSe. PbSe единственное соединение в системе Pb-Se и плавится конгруентно при 1080⁰С. Система CuInSe₂-PbSe – квазибинарная и фазовая диаграмма ее относится к эвтектическим типам с ограниченной растворимости со стороны CuInSe₂ (рис. 2b) [16,17]. Граница твердых растворов простирается до 2 мол% PbSe при комнатной т-ре. Остальные сплавы двухфазные (рис.3).

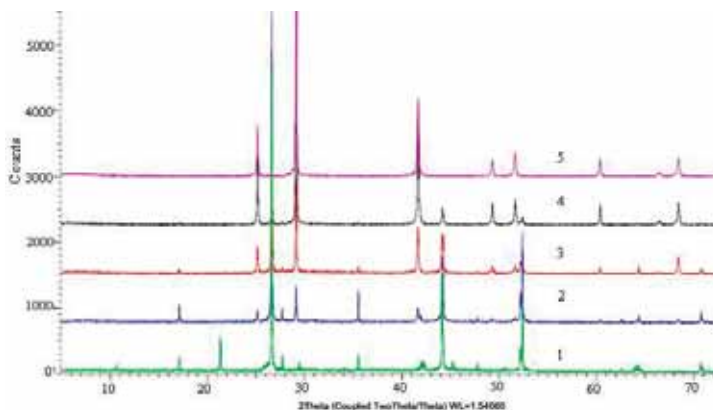


Рис.3. Дифрактограммы некоторых образцов системы $\text{CuInSe}_2 - \text{PbSe}$. Состав, моль% PbSe : 1- CuInSe_2 ; 2-10; 3-50; 4-90; 5- PbSe

В дифрактограмме наблюдается только рентгеноотражения α -фазы (твёрдого раствора на основе $\alpha\text{-CuInSe}_2$) и селенида свинца. В области α твёрдых растворов незначительно смещается в стороны больших углов. Полиморфный переход CuInSe_2 в сплавах происходит при 800°C . $\alpha\text{-CuInSe}_2$ первично кристаллизуется в интервале концентраций 63-72 мол. % PbSe .

Эвтектика системы кристаллизуется при 735°C и 72 мол. % PbSe . Здесь эвтектика имеет полосатую структуры.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. Перевод с англ. Фонаш С. и др. Под ред. Т.Каутса, Дж.Мирнина. М.: Мир, 1988, 307с.
- 2.Медведкин Г.А., Теруков Е.И., Сато К.и др. Фотолуминисцентные свойства поликристаллических солнечных элементов $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$ при низкой температуре. // Ж.физика и техника полупроводников. 2001, т.35, №11, с.138
- 3.Esman A.K. Kuleshov V.K., Potachits V.A., Zukov G.L. Simulation of Tandem Thin-Film Solar Cell on the Basis of CuInSe_2 //Energetika.Proc. CIS Higher Educ. Inst. And Power Eng. Assoc.2018, V.61, No5, pp.385-395.
4. Заргарова М. И., Бабаева П. К., Аждарова Д. С. и др. Исследование систем $\text{CuInSe}_2\text{-InSe}_2$ (SnSe_2 , Bi_2Se_3) // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1995, т.31, №2, с.282-283.
5. Аждарова Д.С., Мехтиев И Г., Мамедов А.Н., Заргарова М.И. Ликвидус тройной системы $\text{CuInSe}_2\text{-InSe}_2\text{-SnSe}_2$ //Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1999, т. 35, №8, с.923-926.
- 6.Витинг Л.М. Физико-химические основы поиска растворителей для выращивания монокристаллов ферритов из растворов-расплавов, Автореферат дис. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
- 7.Препаративные методы в химии твёрдого тела/Под ред. П. Хагенмюллера, М.: Мир, 1976, с.208.
8. Bletskan D. I. Phase Equilibrium in the binary systems AlVBVI . Part. I. The systems Silicon -Chalcogen //Journal of Ovonic Research 2005, V. 1, No. 5, p. 47 - 52
9. Hillel R., Cueilleron J. Preparation et etude du seleniure de silicium: SiSe_2 //Bull. Soc. Chim. France 1971, V.15(2), p.394.
10. Аллазова Н.М., Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М. Характер кристаллизации фаз в системах $\text{CuInSe}_2\text{-SiSe}$ и $\text{CuInSe}_2\text{-GeSe}$ / Тез. докл. IX Междунар. Курнаковская совещ. по физ.-хим. анализу. 5-9 июля, 2010, Пермь, с.126.
- 11.Аллазова Н.М., Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М. Влияние селенидов Si, Ge и Pb на кри-

сталлизацию халькопиритной фазы CuInSe_2 // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 25-30 сентября 2011г, т.3., с.19

12. Allazova N.M., İlyaslı T.M., Allazov N.M. CuInSe_2 -GeSe sisteminin tədqiqi //AzTU. Elmi əsərlər. Fundamental elmlər. 2007, №3, cild VI(23), s. 45-47
13. Allazova N.M., İlyaslı T.M., Qurbanova T.R. CuInSe_2 birləşməsinin faza keçidinə germanium selenidlərinin təsiri//Bakı Universiteti xəbərləri №4, 2016, s.11-15.
14. Аббасова Р.Ф., Мусаева Ш.З., Аллазова Н.М., Кулиева У.А., Бабанлы М.Б. Фазовые диаграммы систем CuInSe_2 -SnSe и CuInSe_2 -SnSe₂. //VIII Республиканская научная конференция «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение». Сб. статей. Баку, 2002, с.22-27.
15. Аллазова Н.М., Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М. Область первичной кристаллизации в системе CuInSe_2 – Sn-Se. // Изв. АН СССР. Ж. Неорган. химии, 2011, Т.56, №10, с.1714-1719.
16. Аллазова Н.М. Фазовая диаграмма системы CuInSe_2 -PbSe. //Вестник Бакинского Университета, сер. ест. наук, 2006, №2, с.23-27.
17. Аллазова Н.М., Ильяслы Т.М. Область первичной кристаллизации халькопиритной фазы в системе CuInSe_2 -Pb-Se//Azərbaycan kimya jurnalı, 2015, № 1, s.60-66

CuInSe_2 -NIN MeSe (Me-Si,Ge, Sn,Pb) SELENİDLƏRİ İLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİNİN XARAKTERİ

N.M.ALLAZOVA

XÜLASƏ

Diferensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş analizi (MQA) və mikro-bərkliyin ölçülməsi metodları ilə CuInSe_2 -nin silisium, germanium, qalay və qurğuşun monoselenidlərinin qarşılıqlı təsirinə xarakteri öyrənilib. Müəyyən edilmişdir ki, CuInSe_2 -SiSe və CuInSe_2 -GeSe sistemləri qeyri-kvazibinardır və onlarda kristallaşma SiSe və GeSe birləşmələrinin dördfazlı peritektik reaksiya ilə əmələ gəlməsi ilə tamamlanır. Qalay və qurğuşun monoselenidlərinin iştirakı ilə olan sistemlərin faza diaqramları məhdud həllolmalı evtektik tiplidirlər. CuInSe_2 -SnSe sisteminin evtektikası 720°C və 82 mol. % SnSe, CuInSe_2 -PbSe sisteminin evtektikası isə 735°C və 72 mol. % PbSe tərkibdə kristallaşırlar.

Açar sözlər: sistem. faza tarazlığı, xalkopirit fazası

PHASE EQUILIBRIUM OF CuInSe_2 WITH SILICON, GERMANY, TIN AND LEAD MONOSELENIDES

N.M.ALLAZOVA

SUMMARY

The character of the interaction of CuInSe_2 with monoselenides of silicon, germanium, tin, and lead was studied by the methods of differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), microstructural (MSA) analyzes, by measuring microhardness. The CuInSe_2 -SiSe and CuInSe_2 -GeSe systems are non-quasibinary and crystallization in them is completed by four-phase peritectic reactions of SiSe and GeSe formation. Phase diagrams of tin and lead systems are eutectic types with limited solubility. The eutectics of the CuInSe_2 -SnSe system is crystallized at 720°C and 82 mol. % SnSe, and of the CuInSe_2 -PbSe system – at 735°C and 72 mol. % SnSe.

Key words: systems, phase equilibrium, chalcopyrite phase