

УДК 541.123.3

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

Мирзоева Р.Д., Аллазов М.Р., Шихалибейли Ш.Ш., Бабанлы М.Б.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: r-mirzoeva@mail.ru

Методами термического, рентгенфазового, микроструктурного анализа и измерением микротвердости исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$, построены проекция поверхности ликвидуса тройной системы и изотермическое сечение при 300К. Установлено, что в системе образуется широкая область твердых растворов на основе халькопиритной фазы соединения CuInSe_2 .

Ключевые слова: фазовая диаграмма, халькопирит, твердые растворы, поверхность ликвидуса

THE $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$ SYSTEM

Mirzayeva R.J., Allazov M.R., Shikhalibeyli S.S., Babanly M.B.

Baku State University, Baku, e-mail: r-mirzoeva@mail.ru

Phase equilibria in the $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$ system was studied by methods of differential thermal, X-ray diffraction, microstructural analysis and measurement of microhardness. The projection of liquidus of the ternary system and its isothermal section at 300 K. It was obtained that the system is characterized by formation of wide areas of solid solutions based on chalcopyrite phase CuInSe_2 .

Keywords: phase diagram, chalcopyrite, solid solutions, liquidus surface

Низкотемпературная фаза CuInSe_2 является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,96 эВ и обладает высокой фоточувствительностью. Легированные кристаллы CuInSe_2 и твердые растворы на его основе считаются перспективными материалами для изготовления световых диодов Вагнера, фотоэлементов и приборов нелинейной оптики [4, 7-9].

Электросопротивление CuInSe_2 сильно зависит как от наличия собственных дефектов, так и от природы растворенных элементов и соединений. Так как родоначальником соединения CuInSe_2 является природный минерал халькопирит, имеющий химическую формулу CuFeS_2 , то предполагается большая растворимость селенидов железа в CuInSe_2 .

Известно, что переходные элементы, сильно

влияют на электрофизические параметры маточного соединения и могут стабилизировать эти свойства.

Целью данной работы является исследование квазитройной системы $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$ и определение границ твердых растворов на основе α – и β - CuInSe_2 .

Ранее нами были установлена большая растворимость FeSe [2] и FeIn_2Se_4 [3] на основе α - CuInSe_2 . Показано, что растворимость по разрезу $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ при комнатной температуре достигает 19 мол % FeSe , а по разрезу $\text{CuInSe}_2\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ 25 мол % FeIn_2Se_4 соответственно (рис. 1).

В работе [5] указывается на наличие новой фазы $(\text{CuIn})_2\text{FeSe}_5$ в системе $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$. Однако индивидуальность этого соединения не подтверждена нами в [2].

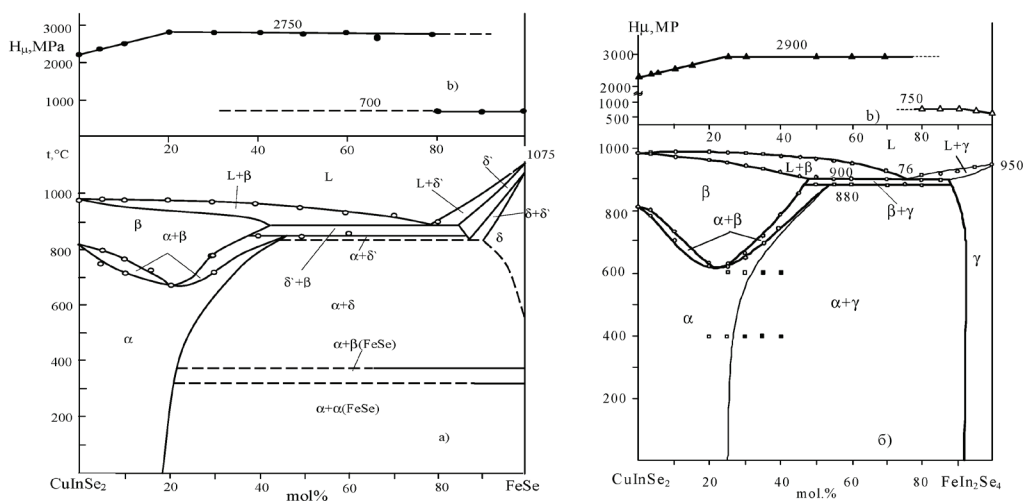


Рис. 1. Фазовые диаграммы разрезов $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ (а) [2] и $\text{CuInSe}_2\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ (б) [3]

Экспериментальная часть. Образцы синтезированы из особо чистых элементов следующих марок: медь-МО, индий-Ин-000, железо восстановленное, селен-ОСЧ-17-3. Поверхность железа очищалась восстановленным водородом при 500 °С.

Синтез проводили сплавлением рассчитанных количеств элементов в вакуумированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах при 1000-1100 °С с последующим медленным охлаждением. Были приготовлены образцы через 5-10 мол%. Как известно, сплавы с большим содержанием селенида железа имеют высокий коэффициент расширения при полиморфном переходе, в результате чего кварцевые ампулы растрескиваются [2]. Поэтому сплавы с содержанием больше 50 мол% FeSe синтезированы в двойных и толстостенных кварцевых ампулах с последующей закалкой образцов от 600 °С в холодной воде. Продолжительность синтеза составляла около 8 ч. Сплавы с содержанием < 50 мол% FeSe отжигались при 500-550 °С в течение 300 ч.

Исследование проводили методами ДТА (двухкоординатный потенциометр Н-307/1), РФА (дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker на CuK_α -излучение), МСА и измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3).

Результаты и их обсуждение. Боковые составляющие квазитройной системы CuInSe_2 -FeSe- In_2Se_3 являются квазибинарными [1,2,6]. Квазибинарной оказалась и система CuInSe_2 - FeIn_2Se_4 [3], которая триангулирует квазитройную систему на две подсистемы: CuInSe_2 -FeSe- FeIn_2Se_4 и CuInSe_2 - FeIn_2Se_4 - In_2Se_3 . Ниже приведено краткое описание изученных разрезов.

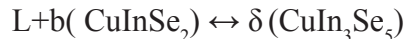
Разрез CuInSe_2 - In_2Se_3 . Согласно [6] по разрезу образуются три тройных соединения: конгруэнтно плавящаяся при 1002 °С d-фаза (высокотемпературная модификация CuInSe_2), переходящая при 818 °С в а-фазу (низкотемпературная модификация CuInSe_2), а также инконгруэнтно плавящаяся при

CuIn_3Se_5 (910 °С) и CuIn_2Se_8 (900 °С). Растворимость со стороны In_2Se_3 не отмечена.

Разрез CuInSe_2 -FeSe. Фазовая диаграмма, построенная нами [2], представлена на рис. 1а. Как видно из рисунка, диаграмма системы относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью. Эвтектика системы кристаллизуется при 880 °С и 77 мол% FeSe. Область а-твердых растворов на основе халькопиритной фазы CuInSe_2 простирается до 19 мол% FeSe при комнатной температуре. Переход а-твердых растворов в высокотемпературные β -твердые растворы происходит с минимумом при 20 мол% FeSe. Результаты микроструктурного анализа и измерения микротвердости подтверждают наличие твердых растворов на основе халькопиритной фазы CuInSe_2 (рис. 1а).

Разрез CuInSe_2 - FeIn_2Se_4 относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе обоих исходных компонентов (рис. 1б). Эвтектика системы кристаллизуется при 900 °С и 77 мол% FeIn_2Se_4 . Область твердых растворов на основе халькопиритной фазы CuInSe_2 простирается до 25 мол% FeIn_2Se_4 при комнатной температуре. Фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ происходит с минимумом при температуре 615 °С и 23 мол% FeIn_2Se_4 . Область твердых растворов на основе FeIn_2Se_4 простирается до 8 мол% CuInSe_2 при комнатной температуре.

Разрез $[0.5\text{CuInSe}_2 \cdot 0.5\text{In}_2\text{Se}_3]$ - FeIn_2Se_4 . Исходный состав $[0.5\text{CuInSe}_2 \cdot 0.5\text{In}_2\text{Se}_3]$ соответствует соединению CuIn_3Se_5 , образуемому по перитектической реакции:



при 910 °С на разрезе CuInSe_2 - In_2Se_3 [6] (рис. 2а).

Разрез проходит через подсистему CuInSe_2 - In_2Se_3 - FeIn_2Se_4 , где пересекает монотектические кривые первичной кристаллизации $\beta(\text{CuInSe}_2)$ и $\gamma(\text{FeIn}_2\text{Se}_4)$ фаз при 35 мол% FeIn_2Se_4 . Кристаллизация всех фаз завершается при 800 °С по реакции $L + d + b \ll d + \gamma$

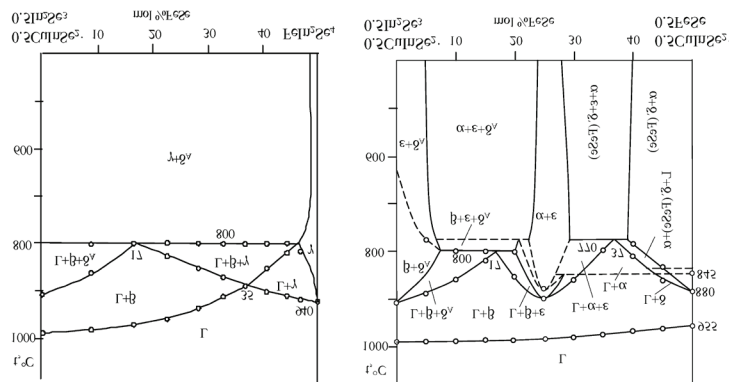


Рис. 2. Фазовые диаграммы политемпературных разрезов: $[0.5\text{CuInSe}_2 \cdot 0.5\text{In}_2\text{Se}_3]$ - FeIn_2Se_4 (а), $[0.5\text{CuInSe}_2 \cdot 0.5\text{In}_2\text{Se}_3]$ - $[0.5\text{CuInSe}_2 \cdot 0.5\text{FeSe}]$ (б)

Разрез $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{In}_2\text{Se}_3] - [0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{FeSe}]$ характеризуется наличием одной кривой ликвидуса, которая во всем концентрационном интервале проходит через область первичной кристаллизации β -фазы. При составе 25 мол% FeSe разрез пересекает квазибинарную систему $\text{CuInSe}_2 - \text{FeIn}_2\text{Se}_4$. В субсолидусной части разреза определены поля кристаллизации фаз при комнатной температуре.

Разрез $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{FeSe}] - \text{FeIn}_2\text{Se}_4$ (рис. 3). На разрезе наблюдается три изотермических процесса. Первый процесс связан с совместной кристаллизацией трех фаз (δ' -, γ - и β -). При 755°C происходит переход $\beta \leftrightarrow \alpha$. Третий процесс отражает равновесие $\delta' - \text{FeSe} \leftrightarrow \delta - \text{FeSe}$.

Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации β - и γ - фаз. Эти кривые пересекаются при 36 мол% In_2Se_3 и 870°C .

Определены границы кристаллизации фаз в субсолидусной части разреза. Таким образом, изученный разрез неквазибинарный, проходит через подсистемы $\text{CuInSe}_2 - \text{FeSe} - \text{FeIn}_2\text{Se}_4$, где пересекает монотектические кривые первичной кристаллизации FeSe и γ -фазы.

На основании данных по боковым системам $\text{CuInSe}_2 - \text{FeSe}$, $\text{FeSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$, $\text{CuInSe}_2 - \text{In}_2\text{Se}_3$ и внутренним $\text{CuInSe}_2 - \text{FeIn}_2\text{Se}_4$, $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{FeSe}] - \text{FeIn}_2\text{Se}_4$, $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{In}_2\text{Se}_3] - [0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{FeSe}]$ и $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{In}_2\text{Se}_3] - \text{FeIn}_2\text{Se}_4$, а также по результатам термического, микроструктурного анализ некоторых сплавов построены изотермическое сечение фазовой диаграммы при комнатной температуре и проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{CuInSe}_2 - \text{FeSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$ (рис. 4, 5).

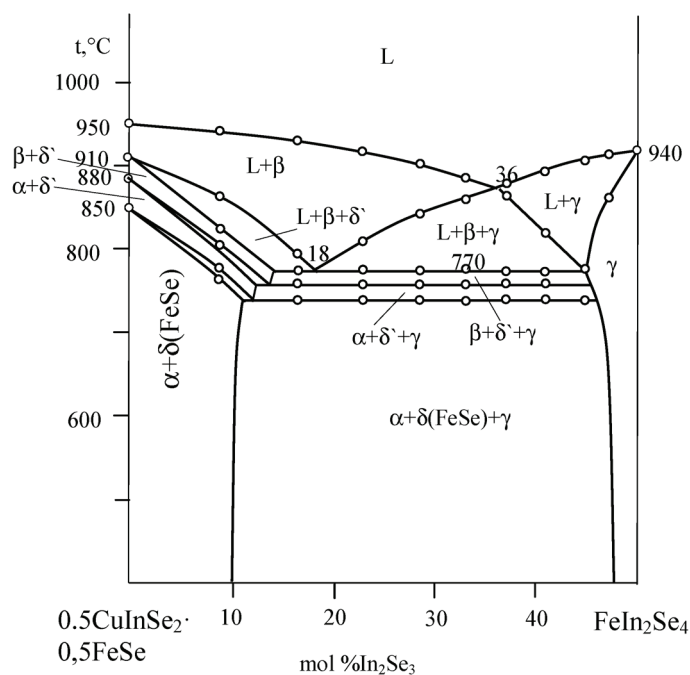


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{FeSe}] - \text{FeIn}_2\text{Se}_4$

Установлены уравнения физико-химических процессов, происходящих в нон-

вариантных точках и их координаты (табл. 1, 2).

Таблица 1

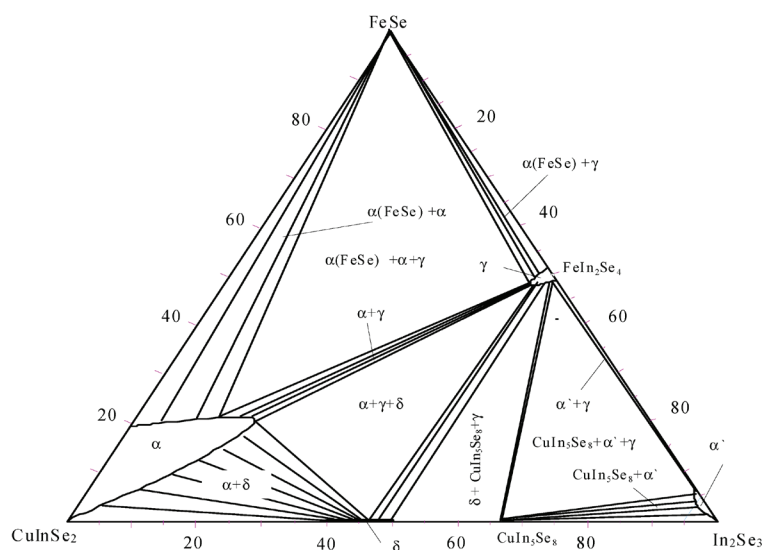
Нонвариантные реакции в системе CuInSe_2 -FeSe- In_2Se_3

Нонвар.-ные точки (рис. 5)	Равновесие	Состав, мол%			Температура, °C
		CuInSe_2	FeSe	In_2Se_3	
D	$L \leftrightarrow \text{FeIn}_2\text{Se}_4$	-	50	50	950
e_1	$L \leftrightarrow b(\text{CuInSe}_2) + \delta'(\text{FeSe})$	23	77	-	880
e_2	$L \leftrightarrow \gamma(\text{FeIn}_2\text{Se}_4) + \delta'$	-	69	31	830
e_3	$L \leftrightarrow \alpha'(\text{In}_2\text{Se}_3) + \gamma$	-	32	68	800
e_4	$L \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \alpha'$	3	-	97	870
e_5	$L \leftrightarrow b + \gamma$	15	43	42	900
E_1	$L \leftrightarrow b + \gamma + \delta'$	15	63	22	770
E_2	$L \leftrightarrow \alpha' + \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	5	24	71	775
p_1	$L + \beta \leftrightarrow \delta(\text{CuIn}_3\text{Se}_5)$	20,6	-	79,4	910
p_2	$L + \delta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	18	-	82	900
P_1	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \delta$	11	20	69	800
P_2	$L + \delta \leftrightarrow \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	7	22	71	780

Таблица 2

Нонвариантные реакции в системе CuInSe_2 -FeSe- In_2Se_3

Кривая в рис. 5	Равновесие	Температура, °C
$e_1 E_1$	$L \leftrightarrow b(\text{CuInSe}_2) + \delta'(\text{FeSe})$	880-770
$e_2 E_1$	$L \leftrightarrow \gamma(\text{FeIn}_2\text{Se}_4) + \delta'$	830-770
$E_1 e_5 P_1$	$L \leftrightarrow b + \gamma$	770-900-800
$p_1 P_1$	$L + b \leftrightarrow \delta(\text{CuIn}_3\text{Se}_5)$	910-800
$P_1 P_2$	$L \leftrightarrow \gamma + \delta$	800-780
$p_2 P_2$	$L + \delta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	900-780
$P_2 E_2$	$L \leftrightarrow \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	780-775
$e_3 E_2$	$L \leftrightarrow \gamma + \alpha'$	800-775
$e_4 E_2$	$L \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \alpha'$	870-775

Рис. 4. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы CuInSe_2 -FeSe- In_2Se_3 при комнатной температуре

Как видно из рис. 4, система характеризуется широкой областью твердых растворов на основе низкотемпературной мо-

дификации CuInSe_2 . В системе определены области твердых растворов на основе фаз $\delta(\text{CuIn}_3\text{Se}_5)$, $\alpha(\text{In}_2\text{Se}_3)$ и $\gamma(\text{FeIn}_2\text{Se}_4)$.

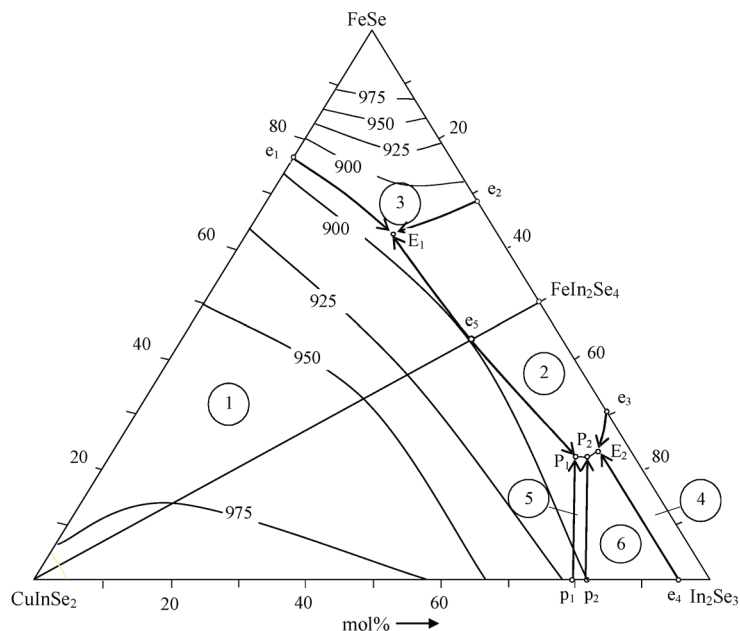


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы CuInSe_2 - FeSe - In_2Se_3

Поверхность ликвидуса в системе CuInSe_2 - FeSe - In_2Se_3 состоит из шести областей первичной кристаллизации соединений $\text{FeSe}(\delta')$, $\text{CuIn}_3\text{Se}_5(\delta)$, $\text{CuInSe}_2(\beta)$, $\text{FeIn}_2\text{Se}_4(\gamma)$, $\text{In}_2\text{Se}_3(\alpha')$, $\text{CuIn}_3\text{Se}_5(\delta)$ (рис. 5). Эти области ограничены 9 кривыми моновариантных равновесий и 12 точками невариантных равновесий. Как видно из рис. 5, в системе самая широкая область первичной кристаллизации принадлежит к твердым растворам на основе высокотемпературной модификации CuInSe_2 .

Список литературы

1. Бабаева Б.К., Рустамов П.Г. Взаимодействие в системе In_2Se_3 - FeSe // Сб. Исследования в области неорг. физ. химии. Баку: «Элм», 1977, С. 264-269.
2. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Исследование системы CuInSe_2 - FeSe // Вестник БГУ, серия естеств. наук, 2005, №1, С. 20-25.
3. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы CuInSe_2 - FeIn_2Se_4 // Научные труды-фундаментальные науки, 2007, № 4, Т. VI (24), С.71-72.

4. Caballero R., Guillén C., Gutiérrez M., and Kaufmann C.A. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based thin-film solar cells by the selenization of sequentially evaporated metallic layers / Prog. Photovolt. Res. Appl., 2006, Vol.14, №2, P.145-15.

5. Grima-Gallardo P., Cardenas K., Molina L. et al. A comparative study of $(\text{Cu-III-Se}_2)_x(\text{FeSe})_{1-x}$ (III: Al, Ga, In) ($0 \leq x \leq 1$) by X-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis and Scanning Electron Microscopy // J. Phys. status solidi, A. 2001, Vol.187, №2, P. 395-406.

6. Godecke T., Haalboom T., Ernst E. Phase equilibria of Cu-In-Se. Stable states and nonequilibrium states of the In_2Se_3 - Cu_2Se subsystem // Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 91, 2000, № 8, P.621-634.

7. Kinoshita Atsuki, Fukaya Masahiro, Nakanishi Hisayuki, et al. Preparation of high Ga-content CuInGaSe_2 films by selenization of metal precursors using diethylselenide as a less-hazardous source // J. Phys. Status solidi. C. 2006, Vol.3, № 8, P.2539-2542.

8. Ramanathan Kannan, Contreras Miguel A., Perkins Craig L., et al. Properties of 19.2% efficiency $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ thin-film solar cells // Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2003, Vol. 11, № 4, P.225-230.

9. Wei Wang, Seung-Yeol Han, Shi-Joon Sung, et al. 8.01% CuInGaSe_2 solar cells fabricated by air-stable low-cost inks // Phys. Chem., 2012, Vol.14, №31, P.11154 -11159.