

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ CuInS<sub>2</sub>-Bi(I) И CuInS<sub>2</sub>-BiI<sub>3</sub>

Г.Т.Мамедова, Я.Н.Бабаев

*Нахчыванский государственный университет*

*Изучено фазовое равновесие в системах CuInS<sub>2</sub>-Bi, CuInS<sub>2</sub>-I, CuInS<sub>2</sub>-BiI<sub>3</sub> с построением диаграмм состояний. Показано, что взаимодействие носит эвтектический характер с сохранением модификационных переходов, присущих CuInS<sub>2</sub>. На основе тройного соединения образуются узкие области твёрдых растворов.*

Тройные соединения CuInX<sub>2</sub> (X - S, Se, Te) являются прямозонными, радиационно-стойкими полупроводниками с большим коэффициентом оптического поглощения, что определяет их перспективы как материалов, конкурирующих с кремниевыми фотоэлементами [1,2]. Соединения CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub> образуются в соответствующих тройных системах Cu-In-X по двойным внутренним разрезам Cu<sub>2</sub>X-In<sub>2</sub>X<sub>3</sub> или CuX-InX при соотношении компонентов 1:1. В CuInX<sub>2</sub>, благодаря присутствию трёхвалентного индия, атомы меди прочно связаны в решетке халькопирита, что предотвращает миграцию атомов меди и обуславливает стабильность тройных соединений. Благодаря области гомогенности вблизи стехиометрического состава, соединения CuInS<sub>2</sub> и CuInSe<sub>2</sub> могут быть получены в виде материалов как *n*-, так и *p*-типов проводимости, что позволяет создавать на их основе гомо- и гетеропереходы различных типов.

Для тонкоплёночных солнечных элементов на основе гетероструктур CdS/CuInS<sub>2</sub> была получена эффективность преобразования 17-19.2% при хорошей радиационной стойкости [3,4]. Однако наличие токсичного кадмия и некоторые другие факторы в этих гетероструктурах стимулирует исследование двойных систем с участием CuInS<sub>2</sub>.

Целью настоящей работы является изучение фазового равновесия в двойных системах CuInS<sub>2</sub>-Bi(I) и CuInS<sub>2</sub>-BiI<sub>3</sub>.

При проведении синтеза и исследований в указанных системах использовали висмут марки «В4», медь - «В3», серу - «В5», йод - не менее 99.99% основного вещества. Синтез исходных соединений и сплавов систем проводили в эвакуированных до 0.14 Па остаточного давления кварцевых ампулах прямым методом. При синтезе тройного соединения CuInS<sub>2</sub> использовали Cu<sub>2</sub>S и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (1:1). В связи с высоким давлением паров элементарного йода [5] синтез соединения BiI<sub>3</sub> проводили в наклонной двухзонной печи [6]. Температуры выбирали для нижней «горячей» зоны 330<sup>0</sup>С, для верхней «холодной» зоны -210<sup>0</sup>С. После синтеза, т.е. полного расхода элементарного йода, печь приводили в вертикальное положение и температуру поднимали до 480<sup>0</sup>С (температура плавления BiI<sub>3</sub>-408<sup>0</sup>С), выдерживая в течение двух часов. Охлаждение проводили при выключенной печи.

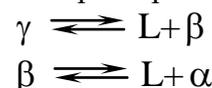
Исследование синтезированных и отожжённых сплавов проводили методами дифференциально-термического (ДТА, пирометр НТР-73, хромель-алюмелевые термомпары), рентгенофазового (РФА, рентгенодифрактометр ДРОН-2, CuK<sub>α</sub>-излучение), микроструктурного анализов (МСА, металлографический микроскоп МИМ-7), также пикнометрическим измерением плотности сплавов и микротвёрдости фаз (микротвёрдомер ПМТ-3).

По результатам исследований методами физико-химического анализа построены диаграммы состояния систем CuInS<sub>2</sub>-Bi, CuInS<sub>2</sub>-I и CuInS<sub>2</sub>-BiI<sub>3</sub>.

Фазовая диаграмма системы  **$\text{CuInS}_2\text{-Bi}$**  характеризуется (рис.1) эвтектическим взаимодействием компонентов и сохранением на сплавах полиморфных модификаций, присущих тройному соединению  $\text{CuInS}_2$ . Ликвидус диаграммы состоит из двух ветвей, пересекающихся в эвтектической точке. Эвтектика имеет координаты 3 мол%  $\text{CuInS}_2$  и  $225^\circ\text{C}$ .

Правая ветвь кривой ликвидуса соответствует первичному выделению из расплава висмута, левая ветвь – поэтапно  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -  $\text{CuInS}_2$ . Изотермы на фазовой диаграмме при 1000, 900 и  $225^\circ\text{C}$  отражают невариантные равновесия. Область твёрдых растворов на основе  $\text{CuInS}_2$  незначительная.

**Система  $\text{CuInS}_2\text{-I}$**  характеризуется аналогичным взаимодействием (рис.2). Диаграмма состояния системы состоит из кривой ликвидуса и из трёх изотерм с температурами 1025, 945 и  $113^\circ\text{C}$ . По кривой ликвидуса из жидкости первично выделяются  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -  $\text{CuInS}_2$ . Эвтектика системы вырожденная. Под влиянием йода температуры модификационных переходов  $\text{CuInS}_2$  незначительно уменьшаются, и эти превращения носят метатектический характер:



В системе на основе  $\text{CuInS}_2$  имеется незначительная область гомогенности.

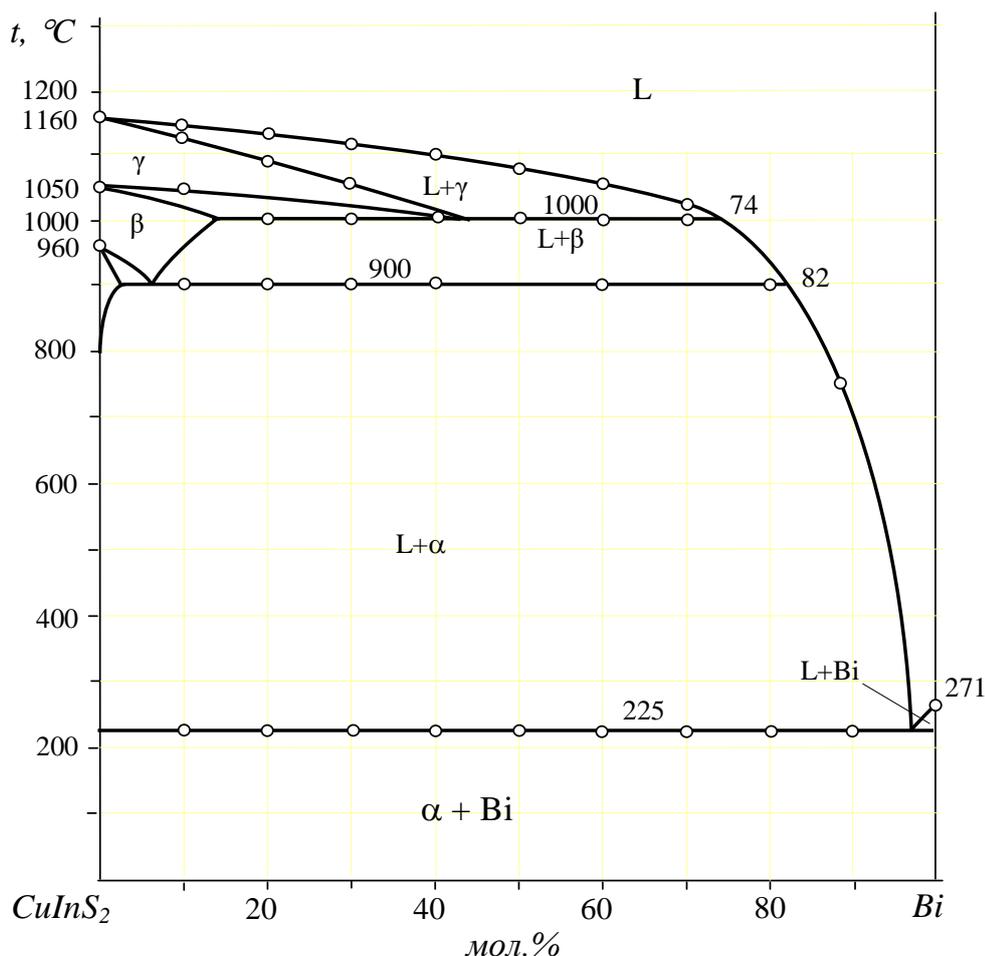


Рис.1. Диаграмма состояния системы  $\text{CuInS}_2\text{-Bi}$

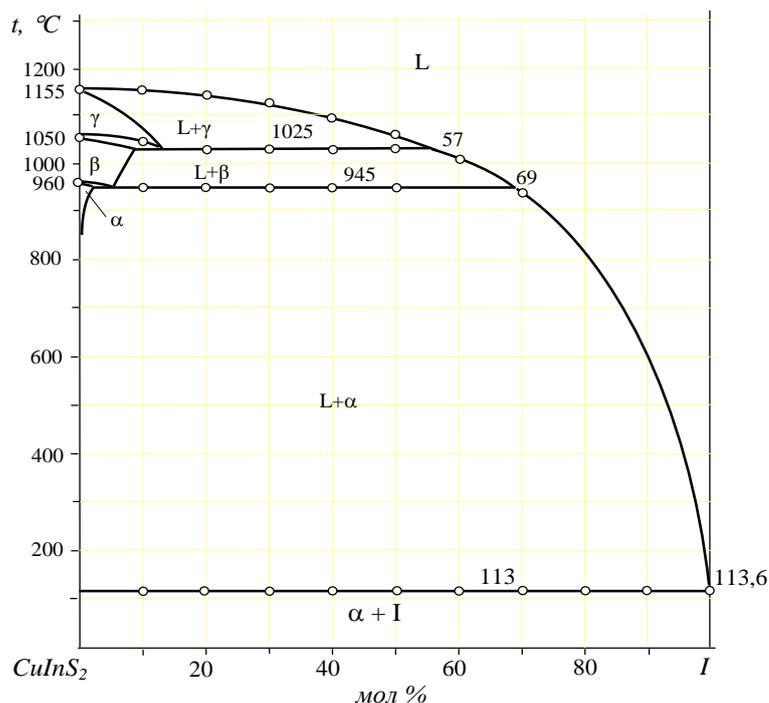


Рис.2. Диаграмма состояния системы  $\text{CuInS}_2\text{-I}$

**Система  $\text{CuInS}_2\text{-BiI}_3$ .** Как видно из рис.3, ликвидус фазовой диаграммы системы состоит из двух пересекающихся ветвей. Правая ветвь отвечает первичному выделению  $\text{BiI}_3$  из жидкости, а левая – выделению соответственно  $\gamma$  –  $\beta$  – и  $\alpha$  – твёрдых растворов. Диаграмма состояния систе-

мы эвтектическая и характеризуется метатектическими превращениями. Эвтектическая точка отвечает составу 85 мол%  $\text{BiI}_3$  и температуре  $300^\circ\text{C}$ . В системе  $\text{CuInS}_2\text{-BiI}_3$  область твёрдых растворов на основе  $\text{CuInS}_2$  незначительная, а на основе трииодида висмута – практически отсутствует.

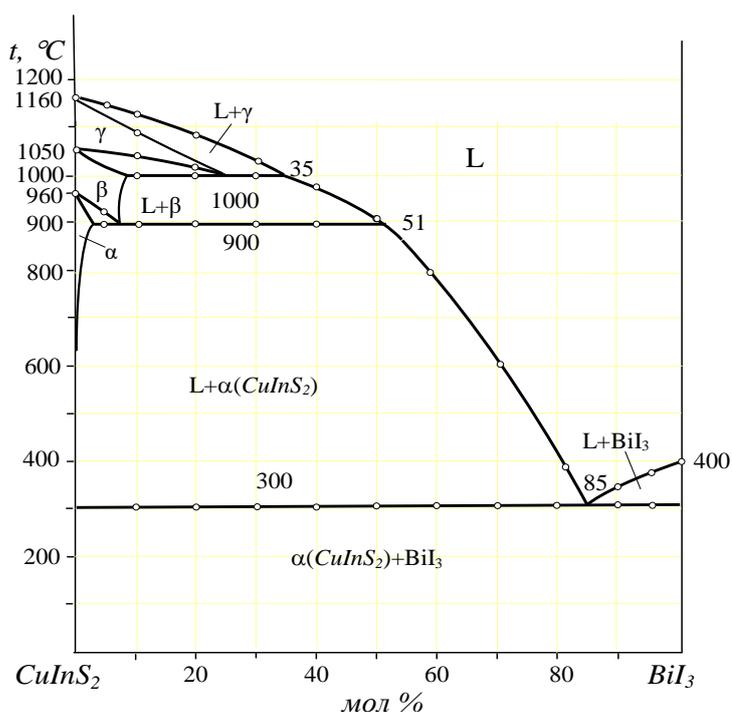
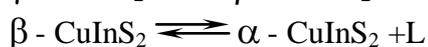


Рис.3. Диаграмма состояния системы  $\text{CuInS}_2\text{-BiI}_3$

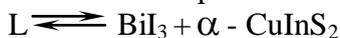
Из фазовой диаграммы  $\text{CuInS}_2\text{-BiI}_3$  видно, что с участием триоксида висмута температуры полиморфных превращений  $\gamma \rightleftharpoons \beta$  и  $\beta \rightleftharpoons \alpha$ , присущих  $\text{CuInS}_2$  понижаются и носят метатектический характер. Другой характерной особенностью рассмотренной фазовой диаграммы является значительный температурный интервал ( $900-300=600^\circ\text{C}$ ) между изотермами метатектики и эвтектики, связанный, по-видимому, с большой разностью температур плавления исходных  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{BiI}_3$  ( $\Delta t=760^\circ\text{C}$ ).

По фазовой диаграмме  $\text{CuInS}_2\text{-BiI}_3$  имеются три инвариантные точки; метатектические ( $97 \text{ мол}\% \text{ CuInS}_2$  и  $900^\circ\text{C}$ ;  $84 \text{ мол}\% \text{ CuInS}_2$  и  $1000^\circ\text{C}$ ) и эвтектическая ( $85 \text{ мол}\% \text{ BiI}_3$  и  $300^\circ\text{C}$ ). Этим инвариантным точкам, как и в аналогичных системах  $\text{CuInSe}_2\text{-BiI(BiI}_3)$  соответствуют родственные реакции [7,8].

Метатектические равновесия:



Эвтектическое равновесие:



Диаграммы состояния систем  $\text{CuInS}_2\text{-Bi(I)}$  отличаются от аналогичных фазовых диаграмм  $\text{CuInSe}_2\text{-Bi(I)}$  тем, что под влиянием второго компонента температура модификационного перехода  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  тройного селеноиндата не меняется, т.е. остаётся постоянной, и в обеих системах

имеет место вырожденная эвтектика со стороны легкоплавкого компонента [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гаджиев Т.М., Билалов Б.А., Гаджиева Р.М. и др. Технология получения и рентгеноструктурные исследования монокристаллов и тонких плёнок  $\text{CuInSe}_2$ / Материалы VII Международной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск-Ставрополь. 2007. 510 с.
2. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. /Под редакцией Коутса Т., Микина Дж. Пер. с английского. М.:Мир. 1988. 307с.
3. Вербицкий А.Б., Верцимаха Я.И., Луцик П.Н. и др. // Физика и техника полупроводников. 2006. т.40. вып.2. С.202.
4. Stolt L., Hodstrom J., Kessler J., Ruch M., Velthaus K.-O., H.W.Schock. // Appl. Phys. Lett. 1993. P. 597.
5. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.. Фазовые диаграммы простых веществ. М.:Наука. 1980. 271 с.
6. Роберт Ф. Ролстен. Йодидные металлы и йодиды металлов. / Пер. с английского М.:Металлургия. 1968. 460 с.
7. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. / Перевод с немецкого. М.:Металлургия. 1980. 272 с.
8. Мяммядова Г.Т. // Нахчыван Дювлят Университети. Елми ясарлар. Тябият елмляри вя тибб серийасы. 2009. №1(26). с.145.

#### ***CuInS<sub>2</sub>-Bi(I) ВЯ CuInS<sub>2</sub>-BiI<sub>3</sub> СИСТЕМЛЯРИНДЯ ФАЗА ТАРАЗЛЫБЫНЫН ЮЙРЯНИЛМЯСИ***

***Г.Т.Мяммядова, Й.Н.Бабайев***

*CuInS<sub>2</sub>-Bi, CuInS<sub>2</sub>-BiI, CuInS<sub>2</sub>-BiI<sub>3</sub> системляриндя фаза таразлыбы юйрянилмиши вя шал диаграмлары гурулмуш- дур. Эюстярилмишидир ки, гаршылыгъи тясир евтектик характер дашыйыр вя CuInS<sub>2</sub> бирляшмясиня мяхсус модификация чеврилмяляри яринтилярдя сахланылып. Цилци бирляшмя ясасында енсиз бярк мяцдул сацьяляри ямяля эялир.*

#### ***STUDY OF PHASE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEMS CuInS<sub>2</sub>-Bi(I) and CuInS<sub>2</sub>-BiI<sub>3</sub>***

***G.T.Mamedova, Ya.N.Babayev***

*The phase equilibrium in the systems CuInS<sub>2</sub>-Bi, CuInS<sub>2</sub>-I, CuInS<sub>2</sub>-BiI<sub>3</sub> with building state diagrams has been studied. It revealed that the interaction is of eutectic nature to preserve modification*

*transitions typical for CuInS<sub>2</sub>. Narrow spheres of hard solutions are formed on the basis of triple compound.*