

М. Б. ДЕРГАЧЕВА, В. В. ЧАЙКИН

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuInSe}_2$

Выполнены исследования электрохимического поведения ионов селена (IV), меди (II), индия (III) при совместном соосаждении на стеклоуглеродном электроде из сернокислых растворов.

Методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов исследованы процессы восстановления ионов и окисления продуктов соосаждения. Установлены оптимальные режимы электролиза для осаждения соединения  $\text{CuInSe}_2$  стехиометрического состава. Методом рентгенофазового анализа, электронно-зондового анализа поверхности подтверждены структура и состав полученного соединения. Изучены характеристики тонких пленок соединения  $\text{CuInSe}_2$ .

Диселенид индия меди –  $\text{CuInSe}_2$  наиболее перспективный материал для преобразователей солнечной энергии. Благодаря своим уникальным свойствам: высокому коэффициенту поглощения, ширине запрещенной зоны (1,1 эВ), обеспечивающей возможность преобразования солнечного света в фототок,  $\text{CuInSe}_2$  является передовым материалом для изготовления солнечных тонкопленочных элементов.

Индивидуальный диселенид меди используется также в составе гетеродиодов, в каскадных солнечных элементах, в качестве фотокатодов для фотоэлектрохимических процессов и успешно применяется в датчиках.

Тонкие пленки  $\text{CuInSe}_2$  могут быть получены различными методами: химическим распылительным пиролизом, импульсным напылением, методом быстрой термической рекристаллизации, радиочастотным распылением с дозированием кислородом [1–4], но наиболее дешевым и технологичным является метод электроосаждения. Он происходит в одну стадию, осуществляется при низких температурах, не превышающих 90 °С, имеет низкую стоимость.

Одновременное электровосстановление трех компонентов электролита с получением соединения с заданным стехиометрическим составом – сложная задача. Для ее решения необходимо подробное исследование влияния различных условий электролиза на состав получаемого осадка.

Ранее нами исследованы электрохимические процессы при осаждении пленок двойных соединений  $\text{CuSe}_2$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [5–7]. В данной работе рассмотрены условия электроосаждения тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочих электродов были использованы пирографитовый и углеситалловый дисковые электроды с геометрической поверхностью соответственно 0,12 и 0,07 см<sup>2</sup>. Трехэлектродная ячейка содержала исследуемый электрод, вспомогательный платиновый электрод площадью 1,5 см<sup>2</sup> и хлорсеребряный электрод сравнения. Все значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Рабочие электроды зачищали перед каждым опытом с помощью пудры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , промывали спиртом и

водой. Использовали соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  марки «ч.д.а». В качестве фонового электролита использовали  $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,45\text{M Na}_2\text{SO}_4$ . Вольтамперные кривые снимали без перемешивания. Накопление осадка на электроде осуществляли с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Исследования выполнены при комнатной температуре. Осаждение образцов проводилось на стеклоуглеродной подложке площадью  $2 \text{ см}^2$ . Рабочая температура при электроосаждении  $75^\circ\text{C}$ , время осаждения от 30 до 40 мин. После осаждения образцы промывались дистиллированной водой и отжигались при температуре  $410^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Рентгенофазовый анализ осадков селенида меди выполняли с помощью прибора ДРОН-4 с Co-излучением. Электронно-микроскопическое исследование осадка выполняли одновременно со снятием дифрактограмм на приборе ЭМ-125-К методом одноступенчатых реплик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

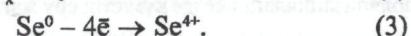
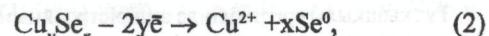
При исследовании совместного осаждения трех компонентов – Cu (II), In(III), Se (IV) – из сернокислых растворов выполнены две серии экспериментов. Первая серия экспериментов проведена при постоянных концентрациях меди и селена и последовательном увеличении концентрации индия. Вторая серия представляла собой электроосаждение из сернокислых электролитов, содержащих постоянную концентрацию ионов индия (III) и селена (IV) с постепенным увеличением концентрации меди (II).

Вольтамперные кривые, полученные в первой серии экспериментов, представлены на рис. 1. Вольтамперная кривая одновременного восстановления двух элементов Cu(II) ( $C_{\text{Cu(II)}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ) и Se(IV) ( $C_{\text{Se(IV)}} = 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) на рис. 1, а согласуется с данными, описанными в [6], и представляет собой кривую восстановления двухкомпонентной системы Cu – Se, снятую со скоростью развертки потенциала  $20 \text{ мВ/с}$ .

Как видно из рис. 1, а, на катодной кривой в области потенциалов от  $+0,15$  до  $-0,2 \text{ В}$  происходит основной процесс совместного восстановления меди и селена, который приводит к образованию соединения  $\text{CuSe}_x$ . При более отрицательных потенциалах, порядка  $-0,4 \text{ В}$ , на катодной кривой присутствует пик тока, предположительно относящийся к образованию соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и выделению селенид-ионов:

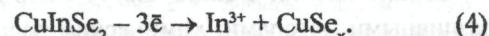


На анодной части вольтамперной кривой наблюдаются два пика: первый при потенциале  $+0,25 \text{ В}$  и второй при потенциале  $1,1 \text{ В}$ . Первый пик обусловлен окислением меди из двухкомпонентного соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Второй соответствует окислению элементарного селена, оставшегося на электроде, до Se(IV):



При добавлении и последующем увеличении концентрации ионов индия (III) в электролите (рис 1, б-е) катодная часть вольтамперной кривой практически не изменяется. Катодный процесс характеризуется двумя пиками восстановления, которые свойственны бинарной системе Cu–Se. Собственная волна восстановления индия (III) отсутствует.

Напротив, анодная часть вольтамперных кривых обнаруживает появление дополнительных пиков окисления, присущих только тройной системе и отсутствующих на вольтамперограмме двойной системы медь–селен. В соответствии с рис. 1, б уже при небольших концентрациях ( $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ) ионов индия (III) в растворе наблюдается дополнительный пик окисления при потенциале  $+0,7 \text{ В}$ , относящийся к растворению тройного соединения. Ток этого пика растет с увеличением концентрации индия (III). При концентрации индия (III) в растворе  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$  и более на вольтамперограмме появляются еще два дополнительных пика окисления. Сравнение вольтамперограмм с данными для двойной системы индий–селен [7] позволяет сделать вывод, что пик, наблюдаемый при потенциале  $+0,3 \text{ В}$  и больших концентрациях индия, относится к окислению двойного соединения In–Se. Пик окисления ( $E = -0,375 \text{ В}$ ) не является характерным для двойных систем медь–селен, индий–селен и появляется только при совместном осаждении селена (IV), меди (II) и индия (III) в условиях большого избытка ионов индия (рис. 1, д, е). Мы относим этот пик к окислению индия из тройного соединения



Вторая серия экспериментов основана на совместном электроосаждении из сернокислых электролитов, содержащих постоянную концентрацию ионов индия (III) и селена (IV), с постепенным увеличением концентрации меди (II). Полученные вольтамперограммы (рис. 2) имеют много общих элементов с вольтамперными кривыми первой серии экспериментов. При сложных соотношениях концентраций вольт-

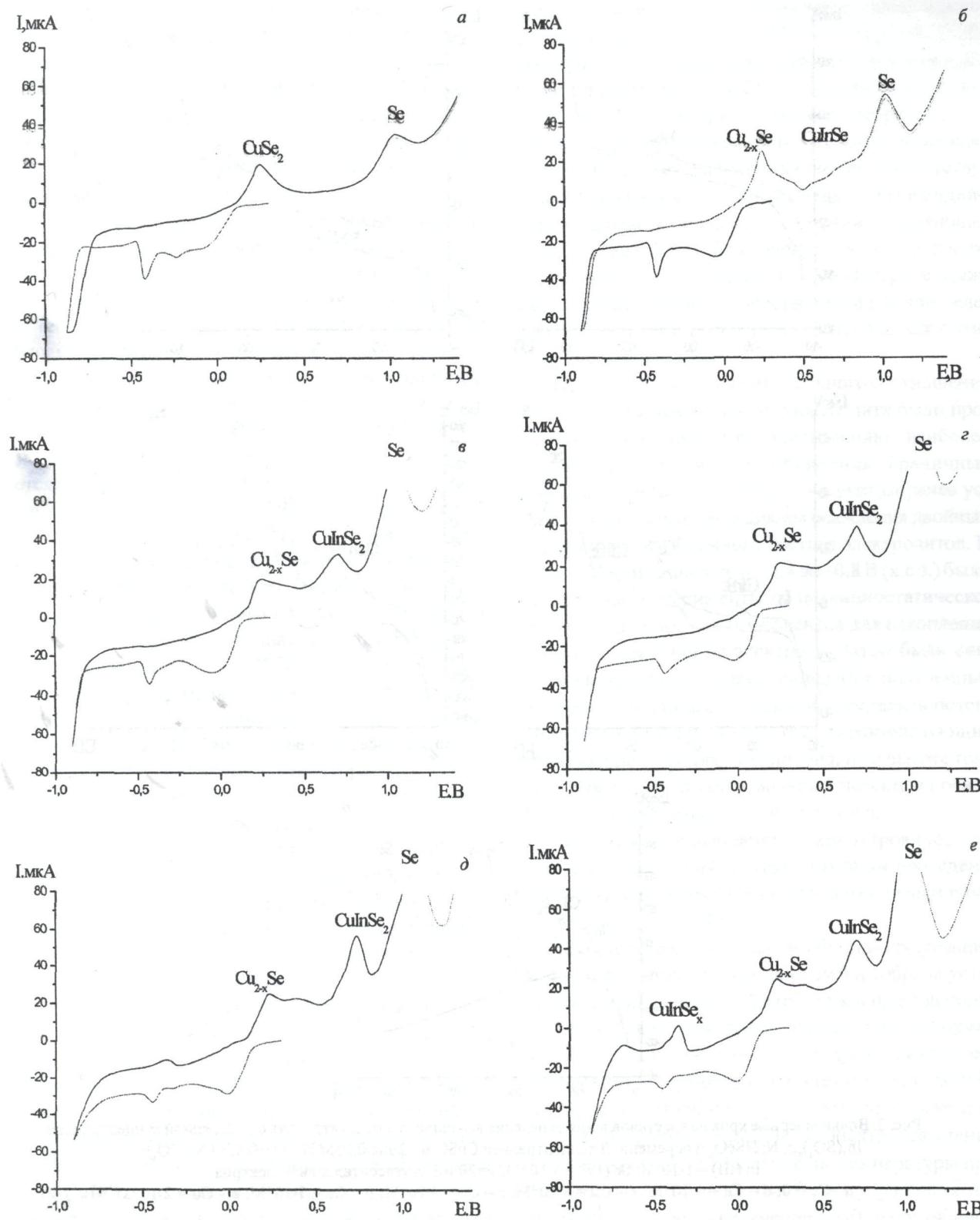


Рис. 1. Вольтамперные кривые восстановления окисления компонентов из электролита ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaHSeO}_3$  на фоне  $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,45\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ).  
 $\text{Cu}(\text{II}) - 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $\text{Se}(\text{IV}) - 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ .  $\text{In}(\text{III})$ : а –  $0\text{M}$ ; б –  $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ; в –  $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ; г –  $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ; д –  $-1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; е –  $-2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; углеситалловый электрод;  $v = 20\text{ mV/c}$

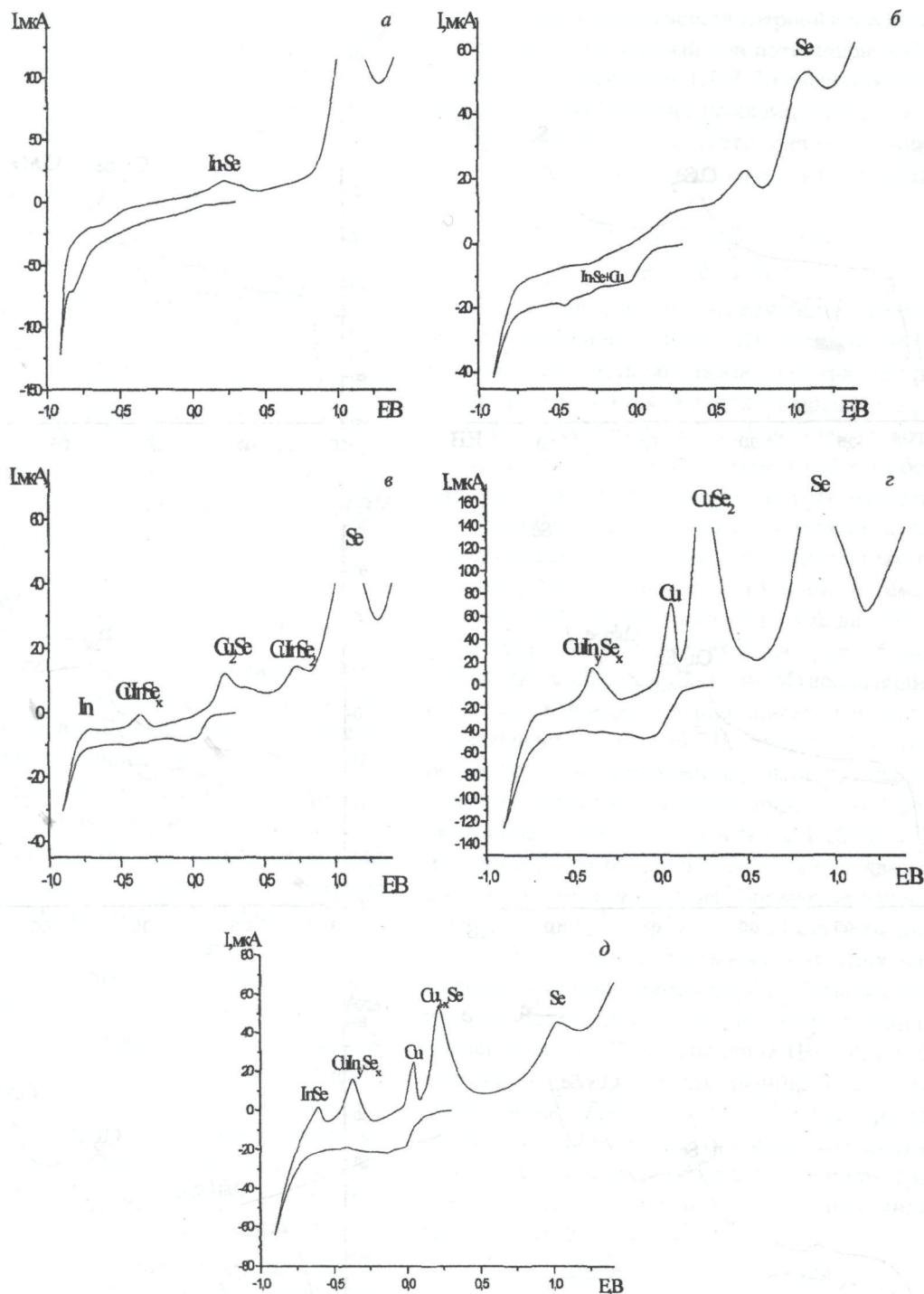


Рис. 2. Вольтамперные кривые восстановления окислений компонентов из электролита с постоянной концентрацией  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NaHSO}_3$ , и переменной концентрацией  $\text{CuSO}_4$  на фоне  $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,45\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ;  
 In (III) –  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; Se (IV) –  $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $v=20 \text{ mB/c}$ ; углеситалловый электрод.  
 а –  $\text{Cu} = 0$ ; б –  $\text{Cu} = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ; в –  $\text{Cu} = 3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ; г –  $\text{Cu} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ; д –  $\text{Cu} = 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; е –  $\text{Cu} = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$

амперные кривые подобны. На рис. 2, а приведена вольтамперограмма совместного восстановления для двухкомпонентной системы индий (III) – селен (IV). Представленная вольтамперная кривая обла-

дает всеми характерными для этой двухкомпонентной системы пиками токов [7], в частности двумя катодными –  $E = +0,1\text{V}$  и  $E = -0,75\text{ V}$  – и двумя анодными, проявляющими себя при потенциалах

$E = +0,2$  В и  $E = +1,1$  В. Отметим лишь, что катодная волна, появляющаяся при потенциале  $+0,1$  В, связана с процессом восстановления селена (IV) до селена (0), первый анодный пик при  $E = +0,2$  В относится к процессу окисления индия из двухкомпонентной системы индий–селен, второй анодный пик ( $E = +1,1$  В) соответствует реакции окисления селена, оставшегося на электроде.

При добавлении уже незначительных концентраций ионов меди (II) (рис. 2, б) вольтамперограмма претерпевает изменения, происходит существенный рост высоты тока волны, начинающейся при потенциале  $+0,1$  мВ. Это объясняется тем, что при близких потенциалах начинается процесс совместного восстановления меди и селена, что увеличивает высоту тока первой волны восстановления.

На кривых обратного хода при добавлении ионов меди (II) при потенциале  $+0,725$  В (рис. 2, б) появляется пик окисления тройного соединения, который с увеличением в растворе концентрации меди уменьшается, и при концентрации  $C_{\text{Cu}} > 1 \cdot 10^{-3}$  М волна тройного соединения исчезает, сливаясь с пиком анодного растворения  $\text{Se}^0$  до  $\text{Se}^{+4}$ . Вместе с тем вторая волна окисления тройного соединения на кривых обратного хода, наблюдающаяся в первой серии экспериментов при  $E = -0,375$  В, во второй серии экспериментов при малых концентрациях меди (II) ( $< 1 \cdot 10^{-4}$  М) (рис. 2, б) не проявляется, но при достижении  $C_{\text{Cu}} = 3 \cdot 10^{-4}$  М и более при этом потенциале отмечается четкий пик, ток которого растет с увеличением концентрации ионов меди (II) (рис. 2, в–е). Рост тока анодного пика, отнесенный нами к процессу окисления меди из двойного соединения медь–селен ( $E = +0,225$  В), оказался вполне ожидаемым, а при концентрациях меди (II), превышающих  $1 \cdot 10^{-3}$  М, на вольтамперной кривой обратного хода появляется также пик окисления элементарной меди ( $E = +0,045$  В).

При совместном соосаждении трех компонентов в целях получения осадка соединения  $\text{CuInSe}_2$  выбор состава электролита основывался на данных двух описанных серий экспериментов. Основная задача состояла в выборе соотношения концентраций и потенциала осаждения, при котором приоритетным являлся бы процесс осаждения тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$ , а процесс осаждения на электроде бинарных фаз медь–селен и индий–селен не происходил.

Исходя из представленных на рис. 1, 2 вольтамперных кривых можно сделать заключение, что два

пика окисления тройного соединения, появляющиеся при потенциалах  $E_1 = -0,375$  В и  $E_2 = +0,725$  В, наиболее интенсивны при соотношении концентраций  $\text{Cu:In:Se} = 5:20:13$  или  $2,5:10:5$  соответственно, что отвечает вольтамперным кривым на рис. 1, е и рис. 2, в. При отклонении от этого соотношения концентраций растет высота тока пиков, соответствующих бинарным соединениям медь–селен и индий–селен. При значительном отклонении от соотношения  $\text{Cu:In:Se} = 2,5:10:5$  в сторону избытка в растворе ионов меди (II) или селена (IV) на электроде осаждается избыточное количество меди (0) или селена (0). Указанное соотношение выбрано как оптимальное.

После установления оптимального соотношения концентраций компонентов электролита были проведены эксперименты по определению наиболее подходящего потенциала осаждения. Границные области потенциалов выбирали с учетом ранее установленных нами потенциалов осаждения двойных соединений и выбранного состава электролитов. В интервале потенциалов от  $-0,4$  до  $-0,8$  В (х.с.э.) были выполнены эксперименты по потенциостатическому соосаждению трех компонентов для накопления осадка соединения на электроде. Затем были сняты вольтамперные кривые окисления полученных осадков. Эти данные позволили определить потенциал возникновения пиков тока, характеризующих образование тройного соединения, и по высоте тока этих пиков выбрать оптимальный потенциал осаждения, который равнялся  $-0,75$  В (х.с.э.).

На основании выбранных параметров (соотношение концентраций, потенциал) были проведены процессы осаждения в целях получения пленки тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$ .

Были изготовлены большие образцы проводящих подложек из стеклоуглерода ( $2 \text{ см}^2$ ) и собрана установка для проведения электроосаждения с использованием таких электродов. Разработана методика электроосаждения, которая предусматривала использование сернокислого электролита ( $0,05\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), установленного ранее соотношения компонентов, выбранного потенциала электроосаждения и температуры  $75^\circ\text{C}$ . Повышение температуры при осаждении было необходимо для улучшения нескольких факторов: увеличение адгезии полученной пленки с подложкой; получение мелкокристаллического осадка; повышение однородности осаждаемой пленки.

Увеличение температуры выше 75 °С приводит к сдвигу потенциала выделения водорода в сторону менее отрицательных потенциалов, и процесс осаждения тройного соединения затрудняется в связи с началом параллельного процесса выделения водорода, что ухудшает однородность и адгезию получаемой пленки. Осуществление экспериментов по осаждению при температурах ниже 75 °С также ведет к ухудшению качества получаемого осадка. Процесс электроосаждения осуществляли в течение 30–40 мин. Это позволяло получить достаточно толстую пленку тройного соединения для проведения исследования физических и электрофизических свойств.

После электроосаждения образцы промывали дистиллированной водой и отжигали в течение 10 мин на воздухе при температуре 400–450 °С. Фазовый состав полученных пленок определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА в первых пленках кроме соединения CuInSe<sub>2</sub> присутствовало некоторое количество двойной фазы медь–сelen (рис. 3). На спектрограмме (рис. 3) по условиям электроосаждения 1 ясно видно присутствие рефлексов двойного соединения Cu<sub>2</sub>Se и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Проявляется также фаза оксида индия. Это

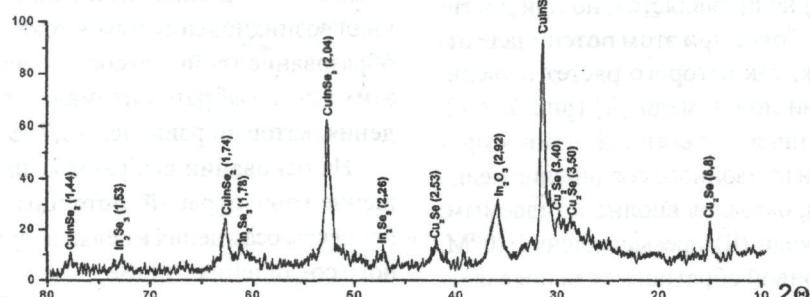


Рис. 3. Спектр РФА для пленок, полученных электроосаждением по условиям 1

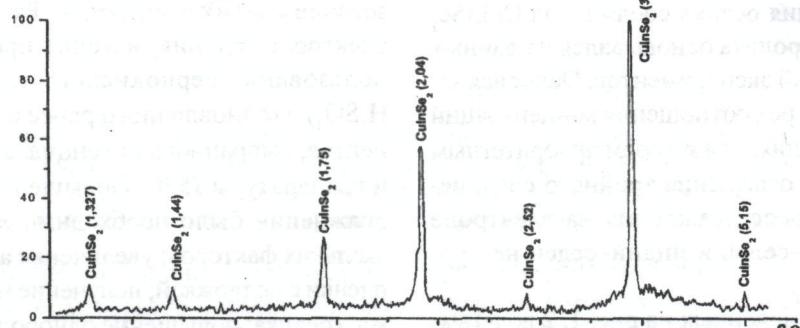


Рис. 4. Спектр РФА для пленок, полученных электроосаждением по условиям 2

позволило сделать предположение, что часть индия на поверхности пленки окисляется кислородом воздуха в процессе отжига.

#### Условия осаждения пленки 1

$C_{Se} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ М	$\Phi_{осажд} = -0,75$ В
$C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-3}$ М	$T_{осажд} = 75^{\circ}\text{C}$
$C_{In} = 2 \cdot 10^{-2}$ М	$t_{осажд} = 40$ мин

#### Условия отжига пленки 1

$T_{отж} = 410^{\circ}\text{C}$	Воздушная атмосфера
$t_{отж} = 10$ мин	

Последующие образцы отжигали в атмосфере аргона для устранения влияния атмосферного кислорода на состав пленки при условиях 2.

#### Условия осаждения пленки 2

$C_{Se} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ М	$\Phi_{осажд} = -0,75$ В
$C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-3}$ М	$T_{осажд} = 75^{\circ}\text{C}$
$C_{In} = 2 \cdot 10^{-2}$ М	$t_{осажд} = 35$ мин

#### Условия отжига пленки 2

$T_{отж} = 410^{\circ}\text{C}$	Дополнительные условия: отжиг проведен в атмосфере аргона
$t_{отж} = 10$ мин	

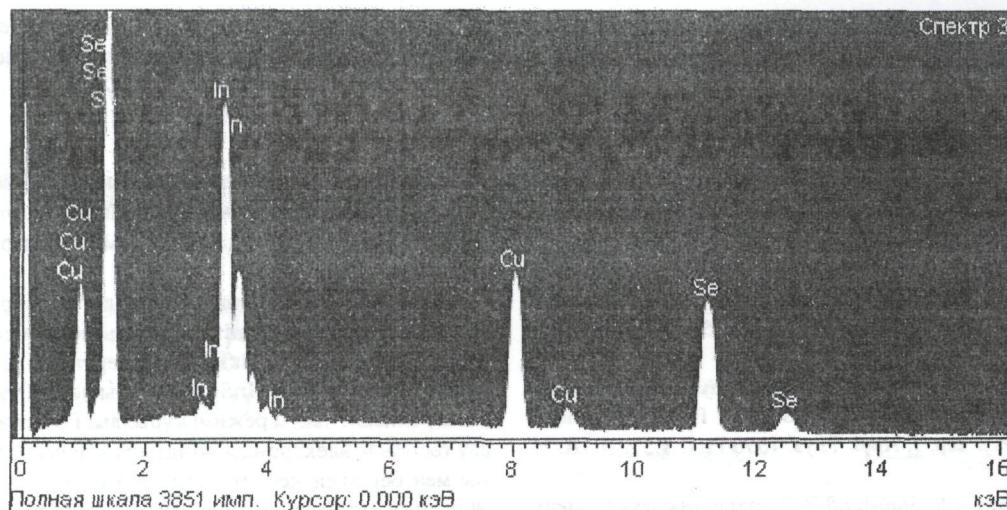
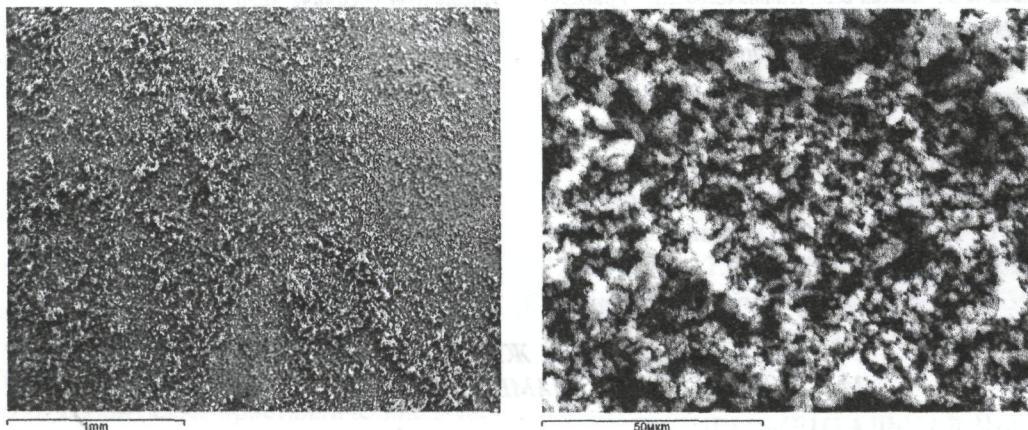
Рис. 5. Энергетический спектр распределения компонентов в соединении  $\text{CuInSe}_2$ 

Рис. 6. Микрофотографии поверхности пленки, осажденной по условиям 2

На рис. 4 приведен спектр РФА для образца пленки, отожженного в атмосфере аргона. Этот спектр содержит только рефлексы тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$  и отвечает данным таблиц ASTM для этой фазы.

Был выполнен электронно-зондовый анализ поверхности этого образца, который подтвердил стехиометрический состав полученной пленки (см. таблицу). Параллельно с электронно-зондовым анализом была проведена съемка поверхности образца электронным микроскопом. Микрофотографии поверхности (рис. 6) показывают наличие достаточно равномерного и плотного покрытия осаждаемой пленкой.

Таким образом, электроосаждение из электролитов, содержащих ионы меди (II), селена (IV), индия (III), на фоне 0,05M серной кислоты при выбранных

Результаты электронно-зондового анализа поверхности пленки, осажденной по условиям 2, ат. %

Спектр	Si	Cu	Se	In
1	0,97	23,11	51,72	24,20
2		27,96	51,87	20,17
3		24,90	52,16	22,94
Макс.	0,97	27,96	52,16	24,20
Мин.	0,00	23,11	51,72	20,17

условиях электролиза и отжига позволяет получать соединение  $\text{CuInSe}_2$  с заданной стехиометрией.

Изучены фотосвойства полученной пленки соединения  $\text{CuInSe}_2$  путем снятия вольтамперных характеристик при дневном рассеянном освещении. Результат показал наличие у испытуемого образца фоточувствительности, максимальный ток короткого замыкания 6 мкА при напряжении холостого хода 0,4 В.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kashyap Preeti, Jain Muresh, Agnihotri O.P., Sehpal H.K. The influence of compound on optic properties and electric characteristics of CuInSe<sub>2</sub> thin films, formed by impuls powder // Phys. Status Solidi. 1989. V.114, N1. P. K29-K31.

2. Yamaguchi T, Matsufusa J, Kabasawa H, Yoshida A. Thin films of CuInSe<sub>2</sub>, prepared by radiofrequency dispersion with O<sub>2</sub>- dosiration // J. Appl. Phys. 1991. V.11, N 11. P. 7714-7719.

3. Moonney G. D., Hermann A.M., Tuttle J.R., Albin D.S., Noufi P. Formation of CuInSe<sub>2</sub> thin films by rapid thermal recrystallization // Appl. Phys. Lett. 1991. V.58, N 23. P. 2678-2680.

4. Shirakata Sho, Murakami Tomonori, Rariye Tetsuya, Isomura Shigehiro. The preparation of CuInSe<sub>2</sub> thin films by chemical powders pirolys // Jap. J. Appl. Phys. 1996 Pt.1. V.35, N 1A. P. 191-199.

5. Дергачева М.Б., Чайкин В.В. Электроосаждение тонких пленок Cu<sub>2</sub>Se на стеклоуглеродном электроде // Вестн. КазНУ. Сер. хим., 2003. №3. С. 103-106.

6. Дергачева М.Б., Чайкин В.В., Пантилгеева Е.П., Григорьева В.П. Электроосаждение соединений CuSe<sub>x</sub> на углеродсодержащих электродах // Прикладная химия. 2004. №8. С. 230-234.

7. Дергачева М.Б., Чайкин В.В., Пантилгеева Е.П. Электрохимические реакции при осаждении пленок соединения In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2004. №3. С.158-164.

## Резюме

Иондардың төртібі селен(IV), мыс(II), индия(III) кезінде құқырткыштың ерітіндісімен бірге әйнеккөміртегі электро- дында бірігу түнбасының электрохимиялық зерттеу жұмыстары жасалған.

Тұзу барлау потенциалды вольтамперометр тәсілі үрдісінде иондардың қайта құрылуы және продукттердің бірігу түнбасының қышқылдануы зерттелді. Стхиометрикалық құрамының CuInSe<sub>2</sub> қосындысының түнбасы үшін электролиздің нақты режимі құрылды. Рентгенофазды талдау тәсілінде электронды-зондты талдаудың бетті құрылымы мен берілген қосындысының құрамы нақты берілді. Жіңішке пленка қоспасының CuInSe<sub>2</sub> мінездемесі зерттелді.

Институт органического катализа

и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы

Поступила 19.12.2005