

М.Б. ДЕРГАЧЕВА, К.А. УРАЗОВ, Н.В. ПЕНЬКОВА, В.П. ГРИГОРЬЕВА

## ТОНКИЕ ПЛЕНКИ СУГАСЕ<sub>2</sub> НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Изучено электроосаждение тонких пленок CuGaSe<sub>2</sub> на стеклоуглеродном и медном электродах в различных электролитах. Показана возможность восстановления ионов галлия (III) одновременно с ионами меди(II) и селена (IV) при потенциалах от -400 до -800 мВ. Найдены оптимальные условия электроосаждения соединения на стеклоуглеродном электроде. Рентгенофазовый анализ электроосажденной пленки подтвердил образование фазы CuGaSe<sub>2</sub>. Морфология поверхности пленки изучена с помощью метода силовой атомной микроскопии.

Полупроводниковые соединения CuInSe<sub>2</sub> и CuGaSe<sub>2</sub> обеспечивают возможность преобразования солнечного излучения в фототок с высоким КПД и относятся к ряду соединений, позволяющих получить полное преобразование солнечного излучения уже при толщине тонкой пленки 2-5 мкм [1]. Эти соединения имеют высокий коэффициент поглощения света, до 90% и благоприятную ширину запрещенной зоны 1,1В.

Гетероструктурные тонкопленочные элементы, включающие тройные халькогениды, позволяют повысить КПД преобразования солнечного излучения до 25% [2,3].

Электрохимический метод получения таких соединений является наиболее дешевым и технологически доступным из всех известных. Ранее нами разработаны способы электроосаждения соединения, включающего индий- CuInSe<sub>2</sub> [3-5]. В данной работе ставится задача получить поликристаллическую тонкую пленку медьгаллиевого диселенида- CuGaSe<sub>2</sub> одновременным соосаждением трех компонентов. Исследование электроосаждения этого соединения тем более интересно, что восстановление ионов галлия осуществляется при достаточно отрицательных потенциалах и протекает одновременно с выделением водорода.[6]. Известно также, что возможен каталитический процесс электровосстановления ионов галлия (III) в присутствии салициловой кислоты и ее аналогов, который локализуется на поверхности электрода и протекает с участием электрохимически активных комплексов ионов галлия с адсорбированными лигандами [7].

### Экспериментальная часть

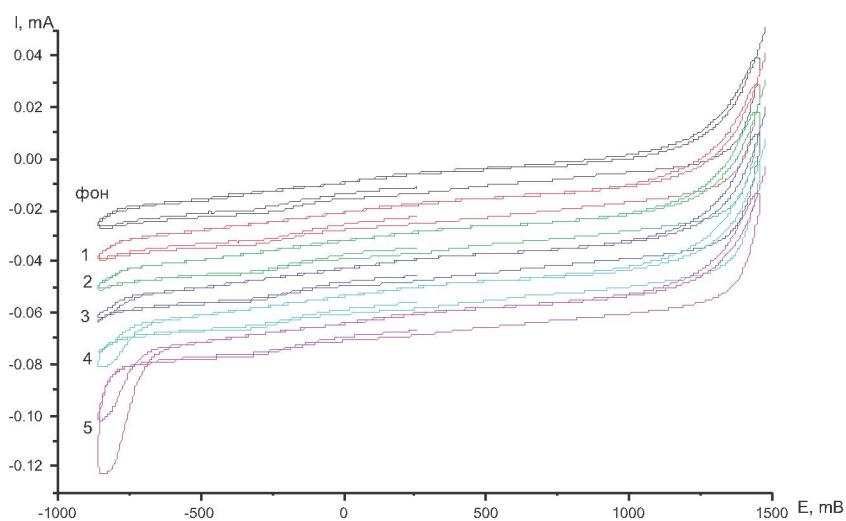
В качестве рабочего электрода был использован дисковый стеклоуглеродный электрод

$S=0.0785 \text{ см}^2$ , ряд экспериментов выполнен на медном электроде  $S=0.3 \text{ см}^2$ . В стандартной трехэлектродной ячейке вспомогательным электродом служил платиновый электрод  $1.5 \text{ см}^2$ . Использован хлорсеребряный электрод сравнения, относительно которого приведены все потенциалы. Поверхность рабочего электрода перед каждым опытом обновляли с помощью пудры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и промывали водой. Исследования выполнены при комнатной температуре с помощью универсального потенциостата-гальваностата Gill AC с компьютерной обработкой данных. Скорость развертки  $V = 20 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ . Электролиты готовили на фоне 0,45M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,1 M сульфосалициловой кислоты (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S·2H<sub>2</sub>O) (pH=1,6) или цитрата натрия (pH=2,92). Использовали соли CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и NaHSeO<sub>3</sub> марки ч.д.а. Раствор солей галлия был приготовлен путем электрохимического растворения металлического галлия (99,9%) в серной кислоте. После осаждения пленки промывали дистиллированной водой и осушали на воздухе. Отжиг осуществляли в атмосфере аргона при 400°C.

Структура осадков изучена методом рентгенофазового анализа с помощью прибора ДРОН-4 с Со-излучением. Элементный состав электроосажденных пленок выполняли методом электронно-зондового анализа с помощью электронного микроскопа JEOL-733 с рентгеновской приставкой. Морфологию поверхности и размер кристаллитов определяли с помощью атомного силового микроскопа JSPM-5200.

### Результаты и обсуждение

Известно, что галлий – коррозионно неустойчивый металл, особенно в кислых растворах [6].



Концентрация ионов галлия(III)  $1-5 \cdot 10^{-4}$ ;  $2-1 \cdot 10^{-3}$ ;  $3-2 \cdot 10^{-3}$ ;  $4-5 \cdot 10^{-3}$ ;  $5-1 \cdot 10^{-2}$  М

Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые восстановления-окисления ионов Ga(III)  
на стеклоуглеродном электроде на фоне  
 $0,45\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$ .

Стандартные потенциалы равны  
 $E^\circ_{\text{Ga}^{+3}/\text{Ga}^0} = -0,530$  В в кислых растворах  
 $E^\circ_{\text{Ga}^+/Ga^0} = -0,406$  В - «» -  
 $E^\circ_{\text{Ga}^{+3}/\text{Ga}^+} = -0,706$  В - «» -  
 $E^\circ_{\text{GaOH}^4/\text{Ga}^0} = -1,326$  В в щелочных растворах

При электровосстановлении ионов Ga<sup>3+</sup> в кислых растворах выход галлия по току весьма низок из-за параллельно протекающей реакции выделения водорода, образования интермедиатов и их взаимодействия с компонентами раствора. Процесс анодного растворения галлия в кислых растворах протекает по одноэлектронным стадиям.



Как видно из рисунка 1, на катодной и анодной ветвях вольт-амперных кривых отсутствуют токи восстановления и окисления галлия в исследованном интервале потенциалов. Отмечен сдвиг потенциала начала выделения водорода в отрицательную сторону при увеличении концентрации ионов галлия.

Совместное электровосстановление ионов меди (II), селена (IV) и галлия (III) из сернокислого электролита на стеклоуглеродном электроде с накоплением осадка при различных потен-

циалах показало, что если осаждение проводится при потенциале -210 мВ, то на анодной части кривой отмечается пик окисления меди и большой пик тока окисления селена ( $E=-1200$  мВ). Восстановление при более отрицательных потенциалах включает стадию восстановления до селенид ионов с четким пиком тока при -400 мВ. При обратном ходе кривой пик окисления (F) сдвигается в область менее положительных потенциалов и ток его уменьшается, что свидетельствует об отсутствии свободного селена на поверхности электрода. Электрохимическое поведение системы при анодном окислении сохраняет свои особенности, начиная от потенциала осаждения -600 мВ (рисунок 2 а).

На медном электроде электроосаждение пары селен-галлий (рисунок 2(б)) не обнаруживает особенностей, связанных с влиянием восстановления галлия. Наблюдается единственный пик восстановления селена (IV), (B) ток которого растет с увеличением концентрации селена в электролите. Отмечен сдвиг потенциала восстановления селена в положительную сторону на медном электроде по сравнению со стеклоуглеродным. Отсутствует ток восстановления до селенид-ионов при -400 мВ, что может быть объяснено полным связыванием селена с медью на поверхности медного электрода. Анодная часть кривой ограничена не-

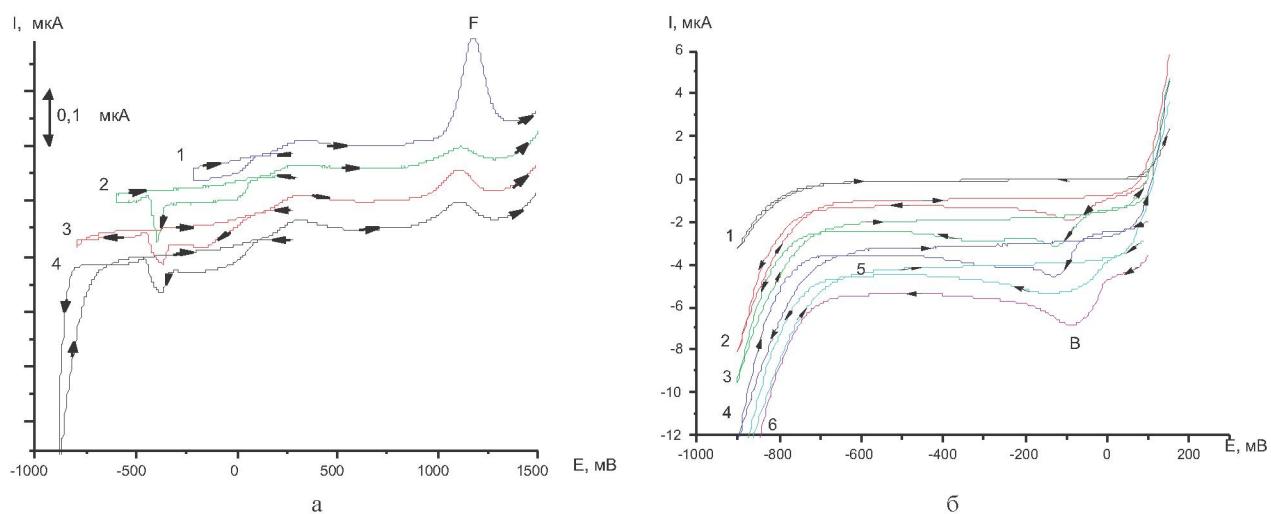
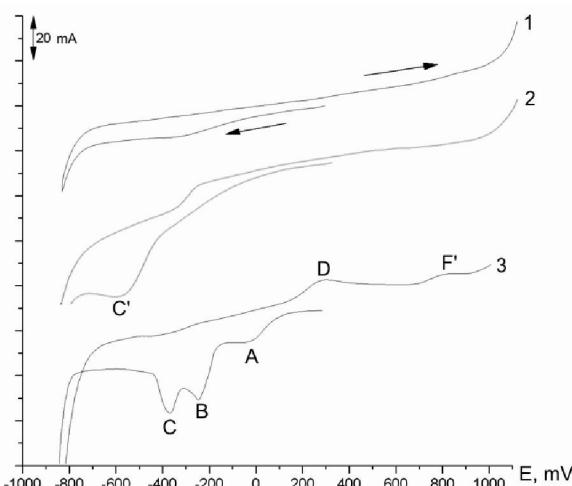


Рис. 2. Циклические вольт-амперные кривые  
 (а) ионов Cu(II), Se (IV) и Ga(III) при совместном восстановлении на стеклоуглеродном электроде, анодная часть кривой снималась после выдержки электрода при заданном потенциале в течение 60 сек.  
 (б) ионов Se (IV) и Ga(III) на медном электроде ( $S_{\text{электр}} = 0,3 \text{ см}^2$ ).



1 – Ga:  $4 \cdot 10^{-3}$ ; 2 – Se  $2 \cdot 10^{-3}$  + Ga  $4 \cdot 10^{-3}$ ; 3 – Cu  $1 \cdot 10^{-3}$  + Se  $2 \cdot 10^{-3}$  + Ga  $4 \cdot 10^{-3}$  M.  
 Фон 0,1M сульфосалициловая кислота.  $x = 20 \text{ мВ/с}$

Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые. Прямой и обратный ход

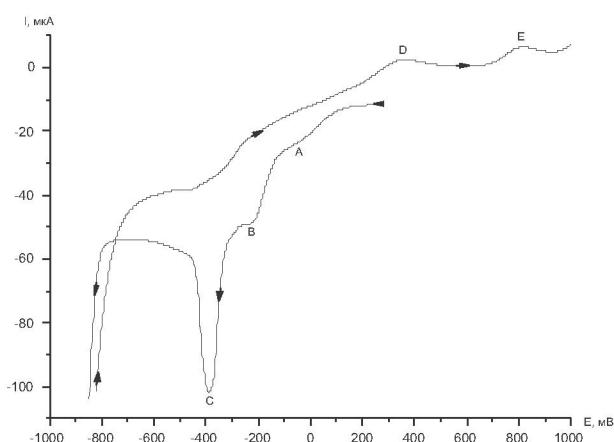
высоким потенциалом окисления медного электрода.

При совместном осаждении ионов Se(IV) и Ga(II) на медном электроде при постоянном потенциале  $-700 \text{ мВ}$  в течение 30мин. был получен плотный осадок, который затем отжигали в воздушной атмосфере при  $400^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Результаты рентгенофазового анализа этого осадка показали присутствие новой фазы, содержащей галлий. На основании этих данных сдела-

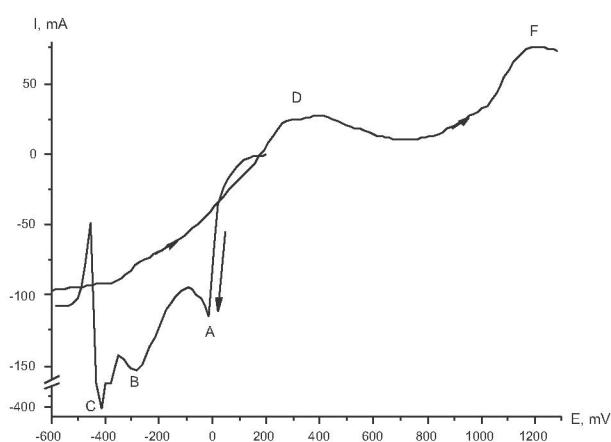
но заключение, что галлий восстанавливается в этих условиях на электроде при потенциалах, близких к потенциалам восстановления водорода.

Дальнейшие исследования выполнены на стеклоуглеродном электроде в растворах сульфосалициловой кислоты ( $\text{pH}=1,6$ ) и растворах цитрата натрия ( $\text{pH}=2.92$ ).

На рисунке 3 сопоставлены вольтамперные кривые восстановления ионов Ga(III) (кривая 1), Ga(III) и Se(IV) (кривая 2) и трех компонентов



Фон – 0,1 М сульфосалициловая кислота  
 $\text{Cu(II)}$   $1 \cdot 10^{-3}$  +  $\text{Se(IV)}$   $2 \cdot 10^{-3}$  +  $\text{Ga(III)}$   $6 \cdot 10^{-3}$  М.  $x = 20 \text{ mV/c}$   
 Рис. 4. Циклическая вольтамперная кривая восстановления и окисления  
 при одновременном присутствии ионов в электролите



Фон 0,3М цитрат натрия,  $\text{pH}=2,92$   
 $\text{Cu(II)}$  -  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $\text{Se(IV)}$  -  $6 \cdot 10^{-3}$  и  $\text{Ga(III)}$  -  $12 \cdot 10^{-3}$  М.  
 $x = 20 \text{ mV/c}$

Рис. 5. Вольтамперная кривая совместного восстановления ионов, прямой и обратный ход

одновременно (кривая 3) на стеклоуглеродном электроде. Также как в случае осаждения соединения  $\text{CuInSe}_2$  [4] наблюдаются три характерных пика тока восстановления (A,B,C) и два окисления (D,F'), которые подтверждают механизм образования тройных халькогенидных соединений с галлием, первой стадией которого является осаждение меди на электроде(A), второй – совместное восстановление ионов селена и меди(B), третий – восстановление до ионов сelenида(C).

Пик тока С может быть связан с наличием на поверхности электрода соединения меди с селеном состава  $\text{CuSe}_x$ , которое участвует в дальнейшем восстановлении с выделением селеноводорода при потенциале  $-400 \text{ mV}$ , как показано нами ранее [8]. Ионы галлия не проявляют собственного пика тока восстановления в интервале потенциалов  $+300 \div -900 \text{ mV}$ .

При обратной развертке потенциала на анодной части этой кривой (рис.4) появляется пик окисления (E) при  $+800 \text{ mV}$ , который, возможно, связан с окислением тройного соединения, поскольку пик окисления селена, оставшегося на электроде, наблюдается в более положительной ( $>1000 \text{ mV}$ ) области потенциалов. Полученные данные позволили сделать вывод, что на стеклоуглеродном электроде при развертке потенциалов в катодную область до  $-800 \text{ mV}$  возможно восстановление всех трех элементов, присутствующих в электролите и образование тройного со-

единения, имеющего собственный пик окисления при обратной развертке потенциалов.

На рисунке 5 показана вольтамперная кривая совместного восстановления ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ga(III)}$  и  $\text{Se(IV)}$  на стеклоуглеродном электроде из цитратных растворов.

При электроосаждении в цитратных растворах сохраняются основные электрохимические реакции формирования соединения  $\text{CuGaSe}_2$  на стеклоуглеродном электроде, описанные выше. Пик А-восстановление ионов меди(II), пик В-восстановление ионов селена (IV), пик С – восстановление до селенид-ионов. Ионы галлия(III) не проявляют собственного пика тока восстановления –окисления в области потенциалов  $-1 \text{ V} \div +1,2 \text{ V}$  на стеклоуглеродном электроде в цитратных растворах.

Для определения структуры осадков пленки  $\text{CuGaSe}_2$  были получены методом электроосаждения на стеклоуглеродных подложках с поверхностью  $1 \text{ cm}^2$ . из раствора на основе сульфосалициловой кислоты при потенциале  $E = -800 \text{ mV}$  в течение 40 мин. Отжиг проводили в атмосфере аргона при  $430^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.(рисунок 6).

Методом атомной силовой микроскопии исследовали морфологию поверхности пленки, полученной в таких же условиях. Кроме конгломератов, состоящих из мелких зерен, на поверхности наблюдаются образования в виде прутков. Оценка диаметра этих образований показала значение  $\sim 90 \text{ nm}$ .

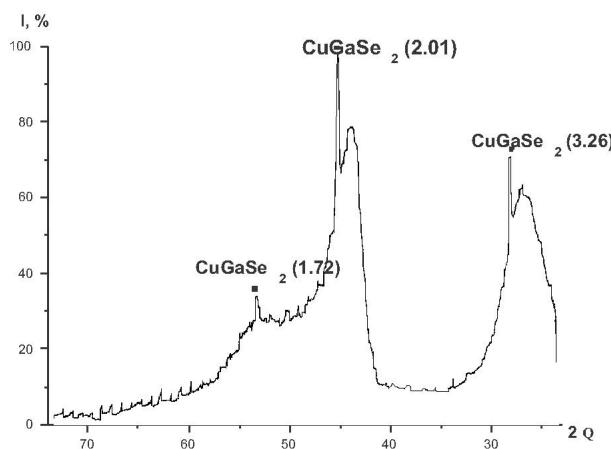


Рис. 6. Спектр РФА пленки CuGaSe<sub>2</sub>

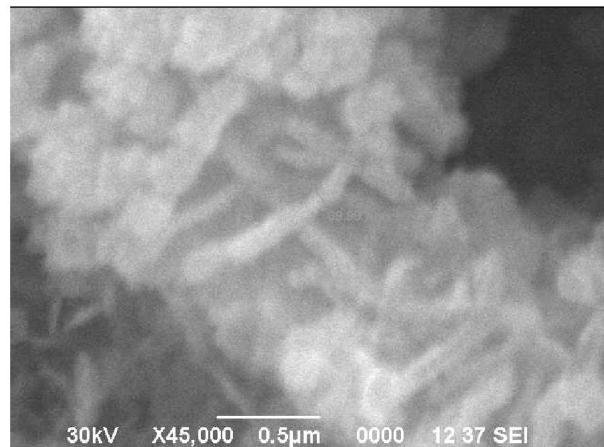


Рис. 7. Микрофотография поверхности пленки CuGaSe<sub>2</sub>

Таким образом, установлено, что в изученных электролитах не наблюдается восстановления собственно ионов галлия до начала выделения водорода на стеклоуглеродном электроде, которое облегчалось бы за счет образования поверхностных комплексов. В присутствии ионов меди(II) и селена(IV) в электролите наблюдается совместное восстановление ионов, первой стадией которого становится осаждение меди, с последующим восстановлением ионов селена и галлия. При потенциалах осаждения -600 ± -800 мВ становится возможным электроосаждение тройного соединения с фазовым составом CuGaSe<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. Под ред. проф. М.М. Колтуна. М.: Мир, 1986. 438 с.
- Гременок В.Ф., Тибанов М.С., Залесский В.Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов. Минск, БГУ. 2007. 215 стр.
- Дергачева М.Б. Электроосаждение полупроводников // Вестн. КазНУ. 2007. №2 (46). С. 128-139.
- Дергачева М.Б., Уразов К.А., Пенькова Н.В., Гуделева Н.Н. Электроосаждение полупроводниковых пленок CuInSe<sub>2</sub> на молибденовом электроде // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. №4. С.601-605.
- Дергачева М.Б., Уразов К.А., Пенькова Н.В. Электрохимические реакции при осаждении CuInSe<sub>2</sub> на стеклоуглеродном электроде // Вестн. Евразийского университета (Астана). 2009. №6. С.157-164.

6. Селехова Н.П., Любимова Н.А. О механизме катодного осаждения галлия из галлатных растворов // Электрохимия. 1970. Т. 6. В. 8. С.1199-1202.

7. Турьян Я.И., Макарова Л.М. Полярографическое исследование электровосстановления галлия(III), катализируемого салициловой и парааминосалициловой кислотами. // Электрохимия. 1979. Т.XV. В.2. С.203-210.

8. Дергачева М.Б., Чайкин В.В., Григорьева В.П., Пантелеева Е.П. Электроосаждение соединений CuSe<sub>x</sub> на углеродсодержащих электродах // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. №8. С.1289-1294.

#### Summary

Electrodeposition of thin films CuGaSe<sub>2</sub> on glass-carbon and copper electrode has researched. Possibility of reduction of gallium(III) ions with copper(II) and selenium(IV) ions at potential -400±-800mV have showed. Optimal conditions for electrodeposition on glass-carbon electrode have found. X-ray analysis confirmed the presence of CuGaSe<sub>2</sub> phase. Morphology of films has investigated by AFM.

#### Резюме

CuGaSe<sub>2</sub> жұқа қабықтарының шыны-көміртек және мыс электротарында электро тұндырыу зерттелді. Галлий(III) иондарының мыс(II) және селен(IV) иондарымен бірге -400±-800mV потенциалдар аумағында тоқысыздану мүмкіншілігі көрсетілген. Қосылысты шыны-көміртек электротарында электро тұндырыу үшін онтайлы жағдайлары табылды. Алынған қабықтардың ренттено-фазалық талдауы CuGaSe<sub>2</sub> фазасының бар екенін көрсетті. Беткі морфологиясы атомды-күш спектроскопия әдісімен зерттелді.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В.Сокольского,  
г. Алматы

Поступила 13.12.2010 г.