

УДК 541.13:621,383

М.Б. ДЕРГАЧЕВА, К.А. УРАЗОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК CuInSe₂ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Выполнено электрохимическое исследование осаждения тонких пленок соединения CuInSe₂ в 0,1М растворе цитрата натрия($\text{pH}=2.92$). Электроосаждение тройного соединения медь-селен-индий включает три различные стадии: электровосстановление Cu^{2+} ; электровосстановление Se^{4+} с образованием соединения Cu_2Se ; восстановление ионов индия на этом прекурсоре. Показано, что ионы индия(III) участвуют в процессах восстановления на стеклоуглеродном электроде в присутствии ионов меди и селена при потенциалах более положительных, чем его собственный потенциал восстановления.

CuInSe₂ – один из наиболее перспективных абсорбирующих материалов для производства тонкопленочных солнечных элементов. Солнечные элементы, изготовленные на базе этого соединения, имеют стабильность в течение длительного времени и наиболее высокую, около 18%, эффективность преобразования солнечного излучения. Для полного преобразования падающего света достаточна толщина абсорбирующего слоя 2-5 мкм /1/.

В данном исследовании использован метод получения тонких пленок CuInSe₂, путем электроосаждения при постоянном потенциале из водных растворов, содержащих цитрат натрия.

Для электроосаждения этого соединения использовано одновременное восстановление трех компонентов на стеклоуглеродном электроде. Использование в качестве электролита 0,1М цитрата натрия с добавкой лимонной кислоты позволило увеличить pH раствора до ~3 и уменьшить возможную коррозию осажденных пленок на основе CuInSe₂. Образование комплексных соединений меди и индия с цитрат ионами позволили создать подходящие условия для их восстановления на исследуемых электродах.

Методика эксперимента

Исследование выполнено методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала при одновременном присутствии ионов меди(II), селена(IV) и индия(III) в электролите на дисковом стеклоуглеродном ($S=0.07 \text{ см}^2$) электроде. В качестве фонового электролита использовали раствор с $\text{pH}=2.92$, содержащий 0,1М лимонную кислоту и 0,1М цитрат натрия. Использовалась стандартная трехэлектродная ячейка. Электрод сравнения – хлорсеребряный, противоэлектрод –

платиновая спираль с поверхностью 1,5 см². Исследование проводили при комнатной температуре, без перемешивания. Перед каждым экспериментом рабочий электрод зачищали с помощью пудры Al₂O₃ и промывали водой.

Электроосаждение пленок CuInSe₂ для исследования их структуры методом РФА и элементного состава выполняли при постоянном потенциале на стеклоуглеродном электроде, площадью 1,0 см² при температуре 68°C. Полученные пленки промывали дистиллированной водой и отжигали на воздухе при 410°C в течение 10 мин. Рентгенофазовый анализ выполняли с помощью прибора ДРОН-4 с Со-излучением. Состав полученных сразу после осаждения пленок и морфологию поверхности определяли с помощью электронно-зондового анализа с помощью электронного микротомографа «Superprobe 733» фирмы JEOL (Япония).

Экспериментальные данные и обсуждение

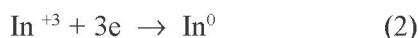
Были исследованы процессы восстановления-окисления индивидуальных ионов Cu(II), Se(IV), In(III) на стеклоуглеродном электроде методом циклической вольтамперометрии.

Как видно из рисунка 1а, максимум тока восстановления Cu(II) приходится на потенциал -110 мВ. Пик (A) наблюдается в области $E=0 \div -200$ мВ и относится к восстановлению ионов меди(II) по уравнению:



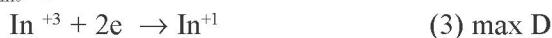
На обратном ходе кривой наблюдается пик тока окисления(F) осажденной меди в области положительных потенциалов при $E=0 \div +200$ мВ.

Электровосстановление индия (III) до металла при прямом ходе кривой наблюдается в области очень отрицательных значений и характеризуется максимумом тока (Z) при -950 мВ (рис.1б).

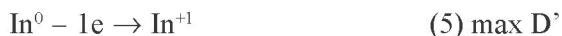


На обратном ходе кривой на поверхности электрода, уже покрытой индием наблюдаются еще два максимума тока восстановления. Наиболее вероятно протекание следующих процессов восстановления.

Максимум D соответствует восстановлению трехвалентного индия до одновалентного по уравнению (2), стандартный потенциал $E^0_{\text{In}^{+3}/\text{In}^+}$ равен -0,445 В, а максимум E соответствует восстановлению одновалентного индия до металла по уравнению (3), стандартный потенциал $E^0_{\text{In}^+/\text{In}^0}$ равен -0,14 В. [2].



На обратном ходе кривой максимумы D' и E' соответствуют процессам окисления продуктов, образовавшихся на электроде.



Восстановление ионов селена(IV) в цитратных растворах протекает при достаточно отрицательных потенциалах -800 мВ (рис.1в). При этом потенциале образуется двухвалентная форма селенида Se^{2-} , HSe^{-1} и в кислых растворах возможно выделение селеноводорода H_2Se .

При совместном восстановлении ионов селена и меди на катодной части кривой кроме волны восстановления меди(II) появляются два пика (B) и (C) восстановления селена на поверхности электрода, покрытой медью. (рис.2а, кривая 3), которые соответствуют реакциям:



При этом в процессе восстановления при потенциалах -300 ÷ -400 мВ образуется соединение меди с селеном, вероятного состава Cu_2Se [3,4], окисление которого при обратной развертке потенциала проявляется в виде пика тока (F') при +300 мВ. В условиях избытка ионов селена по сравнению с ионами меди, вся медь связывается в соединение и пик ее окисления отсутствует (рис.2б, кривая 3). На этой кривой также на-

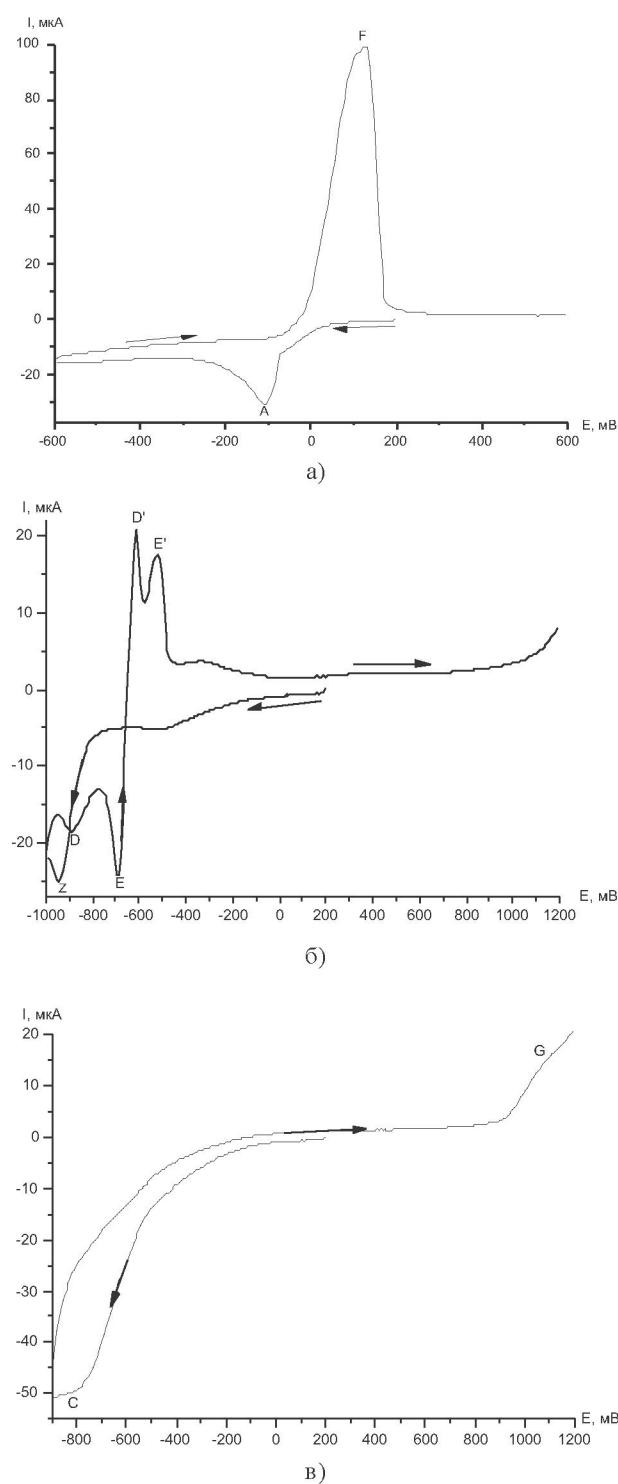


Рис. 1. Линейные вольтамперные кривые восстановления ионов
 (а) меди(II) $C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М
 и (б) индия(III) $C_{\text{In}} = 6 \cdot 10^{-3}$ М. (в) селена
 $C_{\text{Se}} = 6 \cdot 10^{-3}$ М

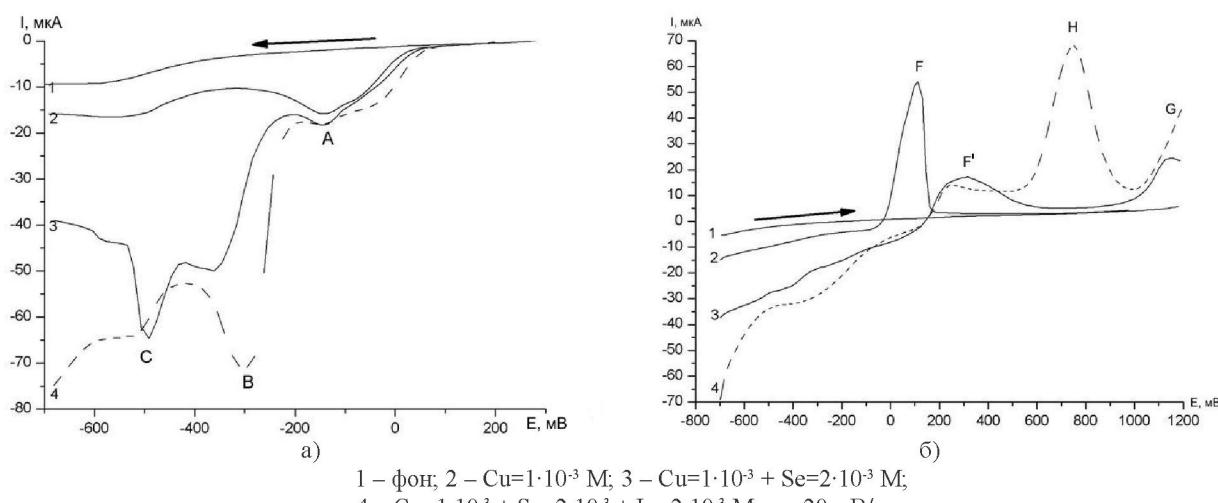
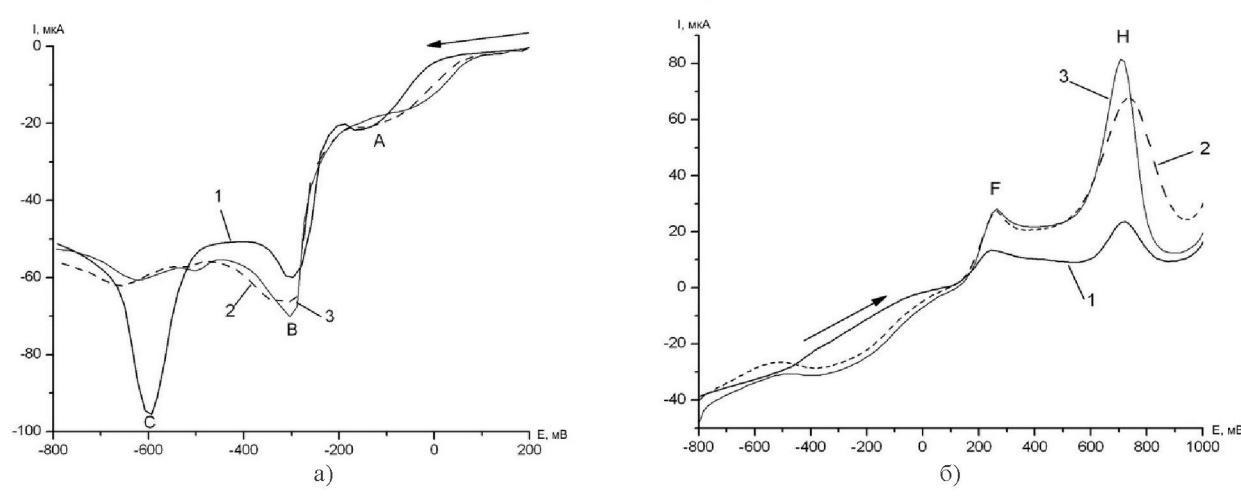


Рис. 2. Линейные вольтамперные кривые (а – катодная часть, б – анодная часть)



$\text{Cu}=1 \cdot 10^{-3}$; $\text{Se}=2 \cdot 10^{-3}$; 1-In = $2 \cdot 10^{-3}$, 2-In = $4 \cdot 10^{-3}$, 3-In = $6 \cdot 10^{-3}$ М.

Рис 3. Вольтамперные кривые (а – катодная часть, б – анодная часть)

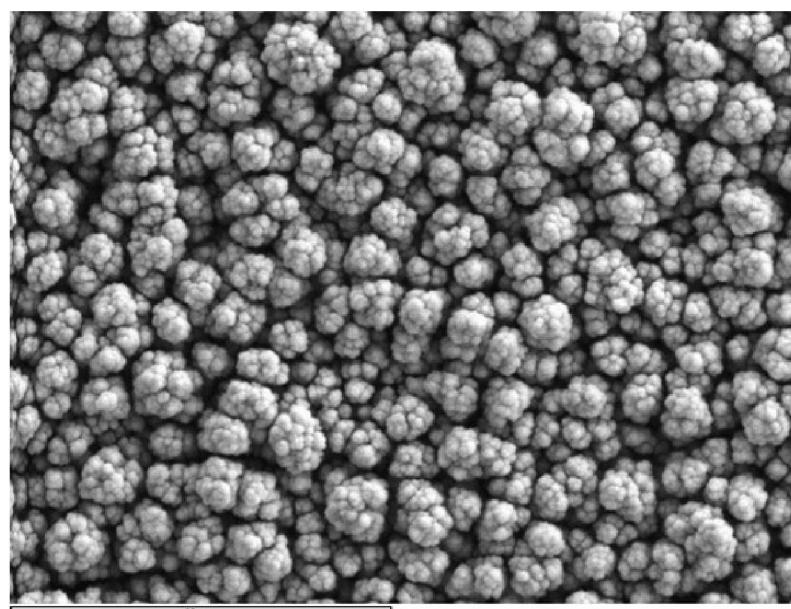
бледается часть пика окисления элементного селена, которое, как известно из предыдущих исследований [3,4], осуществляется при достаточно положительных потенциалах ($+1100 \div +1200$) мВ.

При одновременном присутствии ионов меди(II), селена(IV) и индия(III) в электролите наблюдается сложная кривая восстановления. Ионы индия не проявляют собственного тока восстановления в интервале потенциалов $0 \div -800$ В, но из рисунка 2а (кривая 4) видно, что в присутствии ионов индия первый пик восстановления селена увеличивается и напротив, второй пик, отвечающий уравнению (8) уменьшается, свидетельствуя о связывании селена в соединение, что затрудняет его дальнейшее восстановление.

При обратной развертке потенциала на анодной части этой кривой (рис.2б, кривая 4) появляется новый четко выраженный пик (Н) окисления при $+800$ мВ, который связан с окислением тройного соединения. Пик окисления селена, оставшегося на электроде, наблюдается в более положительной (>1000 мВ) области потенциалов [3], как и для кривой 3 (рис.2б). Полученные данные позволили сделать вывод, что на стеклоуглеродном электроде при развертке потенциалов в катодную область от $+300$ мВ до -700 мВ возможно восстановление всех трех элементов, присутствующих в электролите и образование тройного соединения, имеющего собственный пик окисления (Н) при обратной развертке потенциалов.

Таблица 1. Состав полученных осадков

Спектр	O	Si	Cu	Se	In	Итог
Образец полученный при E= -0,5 В. Среднее из трех измерений Стандартное отклонение	12,68 0,41	1,20 0,04	22,80 0,19	48,85 0,92	14,47 0,39	100,00
Образец полученный при E= -0,4 В. Среднее из трех измерений Стандартное отклонение	5,74 0,16	0,22 0,11	21,60 0,28	57,20 0,89	15,25 0,34	100,00

Рис. 4. Микрофотография свежеосажденной пленки CuInSe₂

Выполнены эксперименты по определению влияния увеличения концентрации ионов индия в электролите на величину токов восстановления и окисления при развертке потенциала со скоростью 20 мВ/с. На рисунке 3 приведены вольтамперные кривые восстановления трех компонентов и окисления продуктов восстановления, полученные при увеличении содержания ионов индия(III) и постоянной концентрации ионов меди(II) и селена(IV) в электролите.

На катодной части кривой (рис.3а) видно, как с увеличением концентрации индия увеличивается первый пик тока(B) восстановления селена(IV). Это позволило предположить, что при небольших отрицательных потенциалах (-250 ÷ -350 мВ) восстановление ионов индия(III) происходит за счет подпотенциального осаждения на поверхности стеклоуглеродного электрода, покрытой двойным соединением меди с селеном, которое образуется при более положительных

потенциалах. Второй пик (C) восстановления селена Se(0) практически исчезает, что подтверждает связывание селена в соединение. Ток анодного пика окисления при +800 мВ растет с увеличением концентрации ионов индия в электролите, что свидетельствует об увеличении количества тройного соединения, образовавшегося на стеклоуглеродном электроде.

В результате исследования электрохимических свойств компонентов, были выбраны потенциалы для электроосаждения пленок CuInSe₂. При потенциалах -0,4 В и -0,5 В было выполнено электроосаждение CuInSe₂ на стеклоуглеродном электроде площадью 1 см² в течение 60 мин при температуре 68°C. В качестве фонового электролита использовали 0,1М цитрат натрия с pH=2,92 ($\pm 0,02$). После осаждения образцы промывали дистиллированной водой.

Результаты электронно-зондового анализа образцов, полученные на стеклоуглеродном электро-

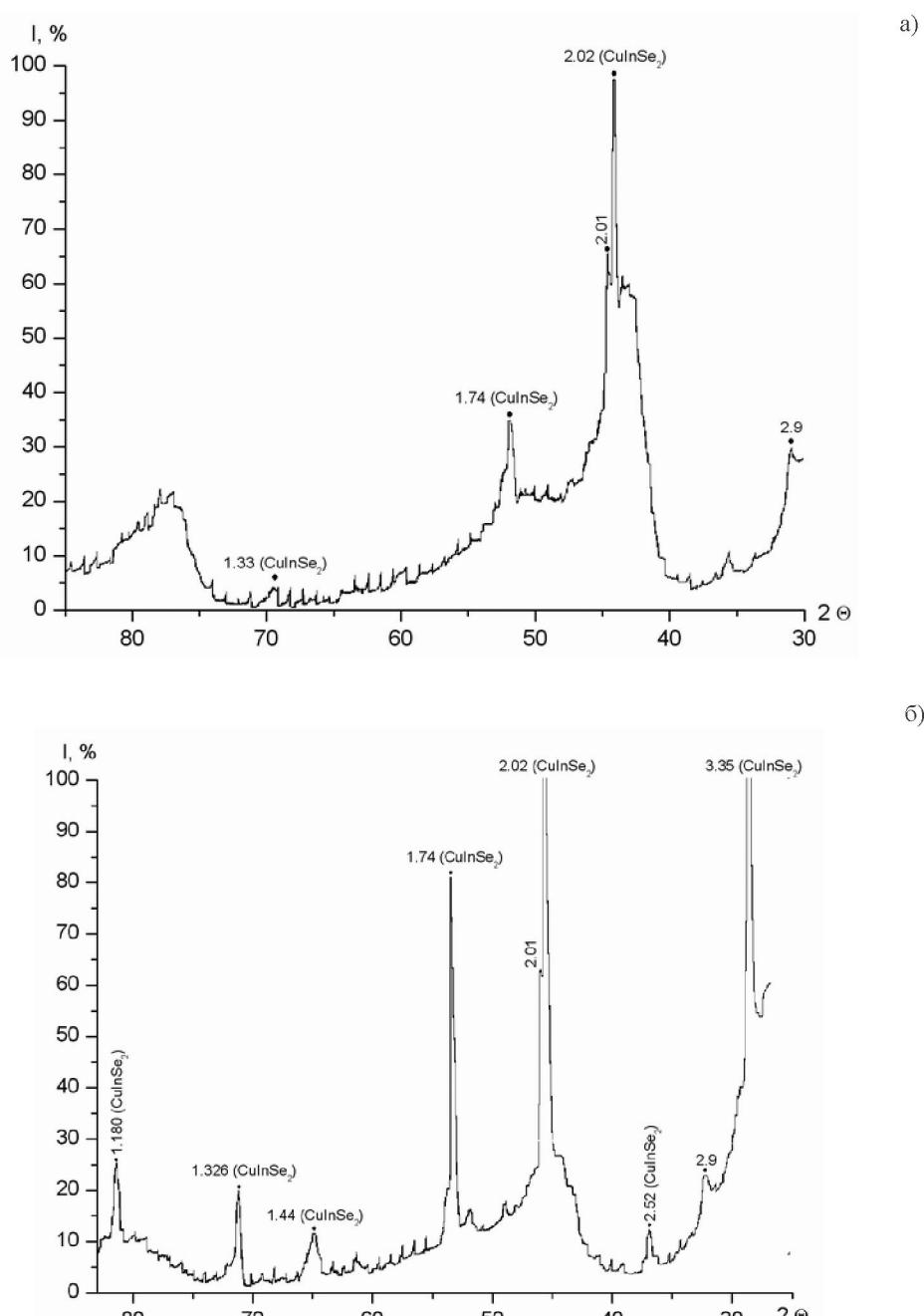


Рис. 5. Спектры РФА пленок CuInSe_2 , полученные при разных потенциалах
(а) – $E = -0,4\text{B}$, (б) – $E = -0,5\text{B}$

де методом электролиза, выполнены для свежеосажденных пленок до отжига. Ниже приведены результаты в атомных % для образцов, полученных при следующих условиях электроосаждения:

По данным электронно-зондового анализа видно, что в составе осадка, полученного при $E = -0,4 \text{ В}$ количество селена и индия больше. На рисунке 4 приведена микрофотография поверхности пленки CuInSe_2 . На ней наблюдается плот-

ный равномерно распределенный осадок, крупные глобулы которого составлены из мелких частиц размером 0,1-0,4 мкм.

Далее образцы были отожжены при 410°C в течение 10 минут в атмосфере воздуха для исследования методом РФА. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученная структура соответствует фазовому составу тройного соединения CuInSe_2 (рисунки 5а и 5б). Рефлексы

пленки, полученные при потенциале -0,4В слабее (рис.5а).

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что методом электроосаждения из водных электролитов при специально выбранных условиях и постоянном потенциале можно получить отдельную фазу тройного соединения.

Выводы

В присутствии ионов цитрата, образующих с компонентами раствора комплексные соединения ($\text{pH}=2.92$), выполнено электрохимическое исследование осаждения тонких пленок соединения CuInSe_2 . Показано, что включение индия в твердую фазу тройного соединения, вероятно, происходит за счет (UPD) подпотенциального механизма восстановления.

В результате предложен электролит, обладающий меньшей коррозионной активностью по отношению к осаждаемым пленкам, чем известные сернокислые электролиты с $\text{pH}=1-1.5$. Электроосаждение тройного соединения медь-сelen-индий включает три различные стадии: 1) электровосстановление Cu^{2+} 2) электровосстановление Se^{4+} с образованием соединения Cu_2Se ; 3) восстановление ионов индия на этом прекурсоре. Показано, что ионы индия(III) участвуют в процессах восстановления в присутствии ионов меди(II) и селена(IV) при потенциалах более положительных, чем их собственный потенциал восстановления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dharmadasa I.M., Chaure N.B., Tolan G.J., Samantilleke A.P. // J. Electroanal. Chem. 2007. N 154. P.466.
2. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев, 1989
3. Дергачева М.Б., Чайкин В.В. // Журнал прикладной химии. 2008. т.81. №4. С. 576-579.
4. Urazov K.A., Dergacheva M.B. // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2009. V.11. N.1. P.7-11.

Резюме

Цитрат ерітіндісінде мыс(II), селен(IV), индий(III) иондарының шыны-көміртек электродында тұндыру кезіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Вольтамперметрия әдісі арқылы иондардың тотықсыздану және тоғызу процестері зерттелді.

Стехиометриялық құрамды CuInSe_2 қоспасын алу үшін электролиздің онтайтын режимдері анықталды. Рентгенофазалық анализ және электронды-зонды анализ әдісімен алынған қоспаның құрылышы және құрамы анықталды. Жоғарғы бетінің морфологиясы нанобөлшектерден тұратын колончатты құрамының өсуін көрсетеді.

Summary

The electrochemical behavior of copper (II), selenium (IV), indium (III) ions citrate electrolytes on glass carbon electrode is researched. The cyclic sweep of potential method is used for researching of reduction and oxidation processes.

Optimal condition for electrodeposition of CuInSe_2 thin films is determined.

The investigation of surface was provided with X-ray spectroscope and atomic force spectroscope. The morphology of surface showed the growth of column structures with nanosize of grains.

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

Поступила 5.10.2010 г.