

Г.І. Копач<sup>1</sup>, Н.Д. Волкова<sup>2</sup>, Н.П. Клочко<sup>1</sup>, В.Р. Копач<sup>1</sup>

## Наноструктуровані плівки діселеніду міді та індію, виготовлені методом електрохімічного осадження

<sup>1</sup>Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21  
Тел.: 380-577-315691 E-mail: [kopach\\_vr@mail.ru](mailto:kopach_vr@mail.ru)

<sup>2</sup>Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут», Україна, 61070, м. Харків, вул. Чкалова, 17. Тел.: 380-577-074920; E-mail: [lincev@khai.edu](mailto:lincev@khai.edu)

З погляду на придатність до великомасштабного виробництва дешевих тонкоплівкових сонячних елементів одностадійне електроосадження плівок діселеніду міді та індію (CIS) є одним з найбільш перспективних методів. Досліджено вплив різноманітних стаціонарних та динамічних методів електролізу на морфологію поверхні плівок CIS. Шляхом оптимізації режимів прямокутно-імпульсного електролізу за допомогою методів рентгенівської дисперсійної спектроскопії, растрової електронної мікроскопії та анодного травлення, а також на підставі аналізу даних електричних вимірів вдалося виготовити стехіометричні плівки  $\text{CuInSe}_2$  з питомим електричним опором близько 10 Ом·см та гладенькою поверхнею, створеною агломератами, діаметри яких не перевищували 30-300 нм, при  $Q = 1.1 \div 1.2$ , амплітуді катодного потенціалу 0,8 В та частотах  $8 \leq f \leq 20$  Гц. Отже, електроосадження в імпульсному режимі забезпечило вдосконалення якості електроосаджених плівок CIS.

**Ключові слова:** наноструктура; тонкоплівковий сонячний елемент, діселенід міді та індію; електроосадження; імпульсний електроліз.

*Стаття постуила до редакції 23.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.*

### Вступ

Електрохімічне осадження напівпровідникових сполук викликає зростаючий інтерес у зв'язку з перспективою формування трьохвимірних наноструктур на колоїдних темплатах, полімерних масках та нанопористих мембранах, у тому числі в разі виготовлення самостворюваних систем, оскільки використання даного методу є прогресивним підходом до вирішення ключової проблеми нанотехнології – створення наночастинок з певними формою, ступенем дисперсності та характером періодичного розподілу в просторі.

Поруч з виготовленням трьохвимірних наночастинок в останнє десятиліття виник інтерес до електроосадження плівок напівпровідникових сполук з нанорозмірною мікроструктурою, які призначено до використання в якості надтонких абсорберів у фотоелектричних перетворювачах, оскільки даний метод дозволяє шляхом управління параметрами процесу електролізу виготовляти просторово неперервні структури, сферичні агломерати або орієнтовані в просторі наноструктуровані створення. Згідно нещодавно опублікованих даних [1], тонкі плівки трьохкомпонентних халькопідітних напівпровідникових сполук та твердих розчинів на їх

основі є перспективними для створення зонних структур сонячних елементів. Про гомоперехідні фотоперетворювачі на основі діселеніду міді та індію ( $\text{CuInSe}_2$ , або CIS) з ефективністю понад 16 % згадувалося в літературі [2], ще у 1996 році. Однак ефективність сонячних елементів на базі електроосаджених плівок CIS є досі малою порівняно з тими елементами, для яких плівки CIS одержували вакуумними методами [1,2], хоча одностадійне електроосадження з точки зору малої вартості та можливості великомасштабного виробництва є оптимальним методом для виготовлення таких плівок [3]. Одним з найбільш перспективних засобів поліпшення властивостей електроосаджених плівок є використання поряд зі стаціонарними режимами динамічних режимів електролізу. Тим не менш, окремі спроби використання режиму пульсації потенціалу під час електроосадження CIS не були вдалими [4,5].

В даній роботі вивчається вплив параметрів потенціостатичного, потенціодинамічного, реверсивного, а також імпульсних режимів електролізу з прямокутною та синусоїдальною формами імпульсів на морфологію поверхні наноструктурованих плівок діселеніду міді та індію. Проведено дослідження впливу різноманітних режимів імпульсного електроосадження на хімічний

склад, електричні властивості та морфологію поверхні плівок CIS задля виявлення шляхів варіювання переліченими характеристиками цих плівок та з метою виготовлення наноструктурованих плівок, які мали б необхідні параметри.

## I. Методика експерименту

Плівки CIS електроосадили на катодах з водного кислого хлоридного електроліту, який містив 0,9 мМ CuCl<sub>2</sub>; 4,5 мМ InCl<sub>3</sub> та 1,5 мМ SeO<sub>2</sub> (рН 1), за кімнатної температури в трьохелектродній комірці з платиновим протиелекродом та з насиченим Ag/AgCl електродом порівняння (SAE). Електроди були нерухомими, а електроліт перемішували за допомогою магнітної мішалки. Як катода використовували електрохімічно поліровані молібденові пластини або скляні підкладки, вкриті електропровідними шарами SnO<sub>2</sub>:Sb, які було виготовлено за допомогою методу парофазного хімічного осадження [6]. Електроосадження відбувалося у наступних режимах

- в потенціостатичному режимі, тобто при постійному потенціалі підкладки E.
- в потенціодинамічному режимі при зміні з постійною швидкістю потенціалу катоду-підкладки E в бік від'ємних значень.
- в прямому імпульсному режимі з синусоїдальною формою імпульсів катодного потенціалу. E
- в реверсивному імпульсному режимі з синусоїдальною формою знакозмінних імпульсів потенціалу підкладки E: на десять прямих (катодних) імпульсів припадав один зворотний (реверсний, тобто анодний) імпульс.
- в прямому імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу E.

Амплітуди імпульсів змінювали в інтервалі від 0,4 В до 1,0 В. Частоту імпульсів  $f$  варіювали від 0,7 Гц до 7 кГц. Скважність імпульсів, яку визначали за відношенням  $Q = t/t_i$ , де  $t$  – період імпульсу, а  $t_i$  – тривалість імпульсу, становила від 1,1 до 6,0. Товщина плівок, яку вимірювали за допомогою інтерферометру, зі зменшенням скважності імпульсів зростала від 0,2 до 1,9 мкм. Час осадження становив 15 хв.

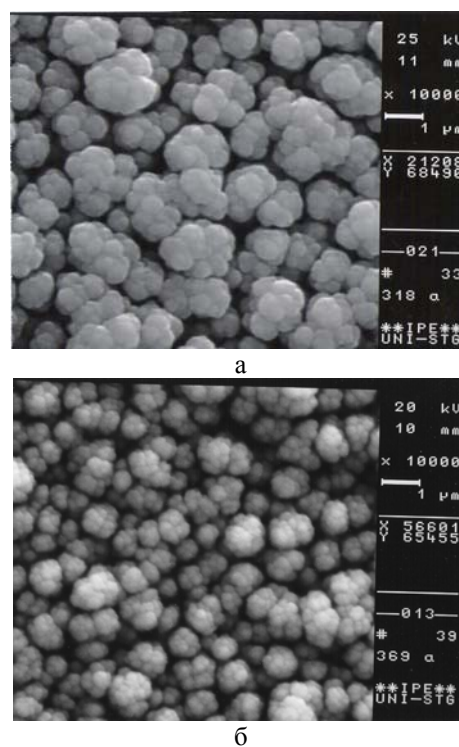
Об'ємний хімічний склад плівок досліджували за допомогою двох методів. З метою здійснення першого методу використовували растровий електронний мікроскоп «LEO 1530», який працював в режимі рентгенівської дисперсійної спектроскопії (EDX). Другим методом було анодне травлення, яке виконували за методикою, що її було описано в [7,8]. Цей метод полягав у реєстрації піків електричного струму, що з'являлися під час лінійної розгортки потенціалу електроду зі SnO<sub>2</sub>:Sb в анодний бік (від 0,0 В до 1,4 В відн. SAE) зі швидкістю 1 мВ/с в розчині 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. З метою дослідження

морфології електроосаджених плівок CIS використовували растровий електронний мікроскоп «LEO 1530» в режимі растрової електронної мікроскопії. Поперечний електроопір  $R_{\perp}$  електроосаджених плівок CIS досліджували однозондовим методом.

## II. Результати та їх обговорення

Використання растрової електронної мікроскопії виявило можливість варіювання в широких межах морфології поверхні електроосаджених плівок діселеніду міді та індію шляхом зміни режиму їх катодного електрохімічного осадження.

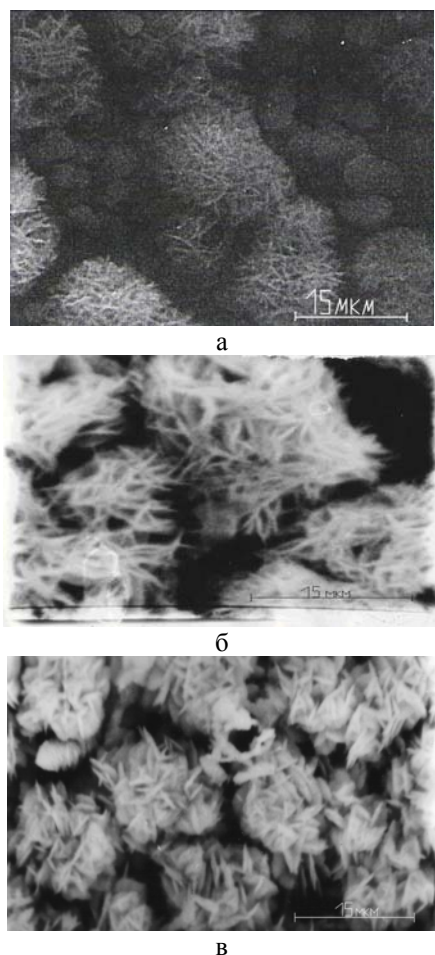
На рис. 1 а можна бачити, що електроосажені в



**Рис. 1.** Растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених при постійному потенціалі  $E = -0,6$  В (а) та при зміні  $E$  від  $-0,5$  до  $-0,65$  В зі швидкістю 1 мВ/с (б).

потенціостатичному режимі плівки мали морфологію поверхні типу «цвітної капусти»: кристалічні зерна в цих плівках були об'єднані в квазі-сферичні агломерати розміром 1-2 мкм. Поверхня плівок діселеніду міді та індію, які було осаджено в потенціодинамічному режимі (рис. 1 б), відрізнялася від потенціостатичних меншими розмірами агломератів, але мала подібну до неї морфологію «цвітної капусти».

Використання імпульсного режиму з синусоїдальною формою імпульсів (рис. 2) забезпечувало квазі-фрактальну морфологію поверхні плівок діселеніду міді та індію. У разі прямих синусоїдальних імпульсів (рис. 2 а) скупчення фракталів складали в діаметрі близько 15



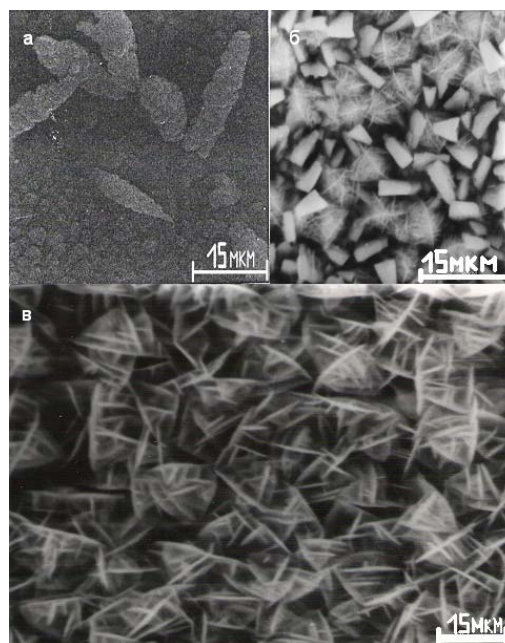
**Рис. 2.** Растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених в прямому імпульсному режимі з синусоїдальною формою імпульсів катодного потенціалу  $E$  ( $Q = 1,5$ ;  $f = 167$  Гц; амплітуда  $0,6$  В) (а) та в реверсивному імпульсному режимі з синусоїдальною формою знакозмінних імпульсів: б –  $Q = 2$ ;  $f = 50$  Гц; амплітуда  $0,4$  В; в –  $Q = 2$ ;  $f = 50$  Гц; амплітуда  $0,6$  В.

мкм, діаметр кожної окремої нитки не перевищував  $500$  нм, а її довжина сягала  $5$  мкм. Характерним є те, що поруч з фракталами спостерігалися агломерати «цвітної капусти».

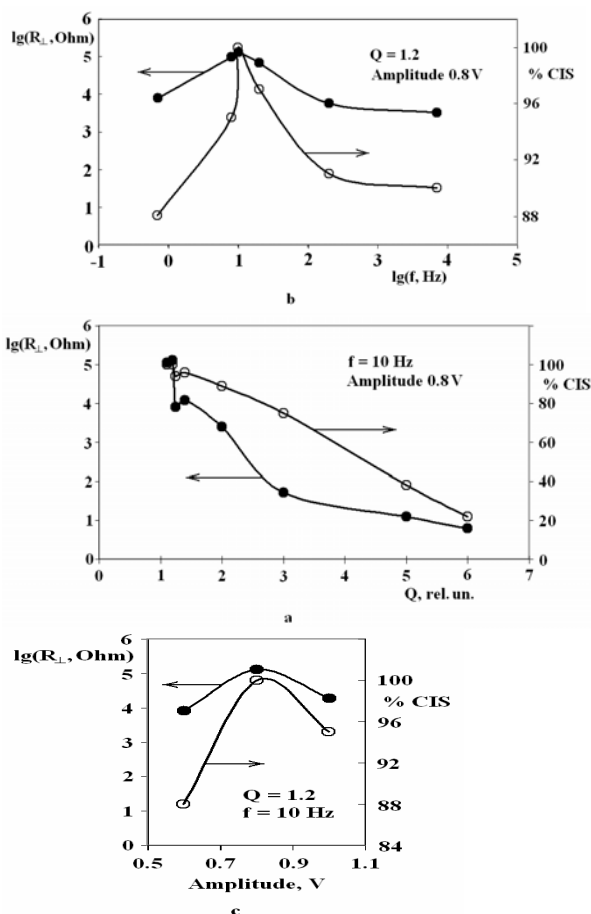
Заміна прямого імпульсного режиму з синусоїдальною формою імпульсів катодного потенціалу на реверсивний режим з синусоїдальною формою знакозмінних імпульсів потенціалу  $E$  приводила до повної ліквідації агломератів. Шляхом зміни амплітуди потенціалу вдавалося змінювати форму фракталів (рис. 2 б, в).

Морфологія поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених у прямому імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу  $E$  була винятково різноманітною, значно залежала від параметрів електролізу. На рис. 3 наведено деякі з найбільш яскравих прикладів поверхонь таких плівок.

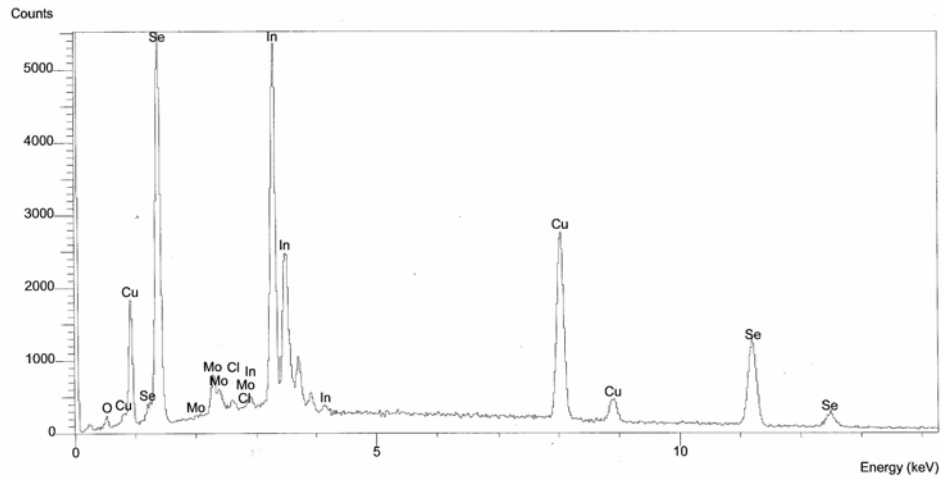
Наступні дослідження проводилися нами з метою визначення режимів електрохімічного осадження, які



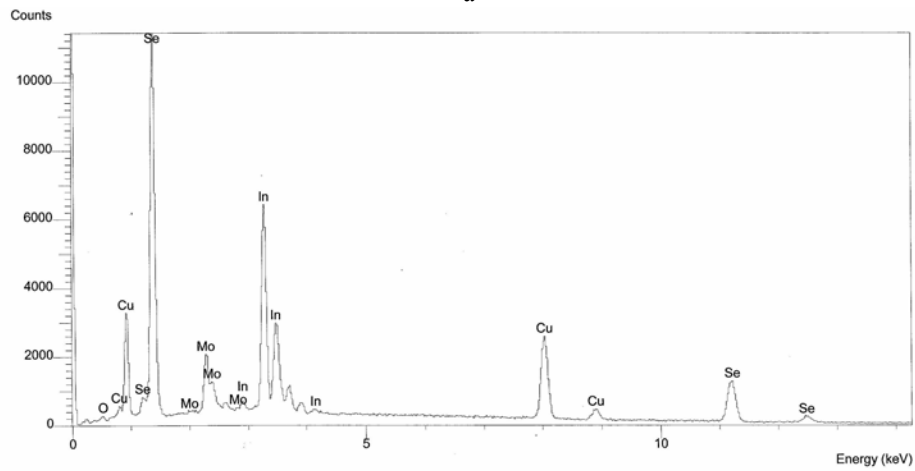
**Рис. 3.** Растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених в прямому імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу  $E$ : а -  $Q = 3$ ;  $f = 17$  Гц; амплітуда  $0,4$  В; б –  $Q = 2,5$ ;  $f = 20$  Гц; амплітуда  $0,4$  В; в –  $Q = 2,5$ ;  $f = 20$  Гц; амплітуда  $0,8$  В.



**Рис. 4.** Склад та поперечний електричний опір плівок CIS, електроосаджених в імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу  $E$ .

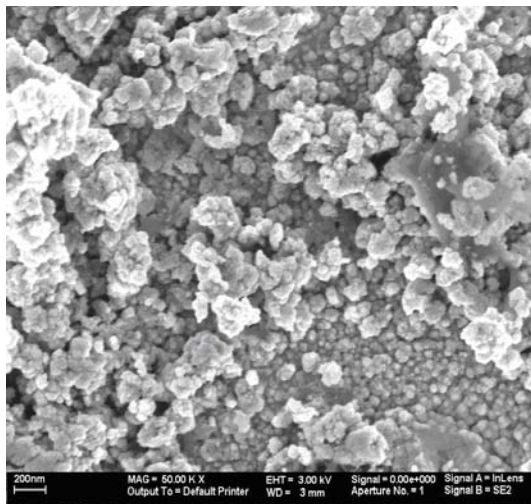


а

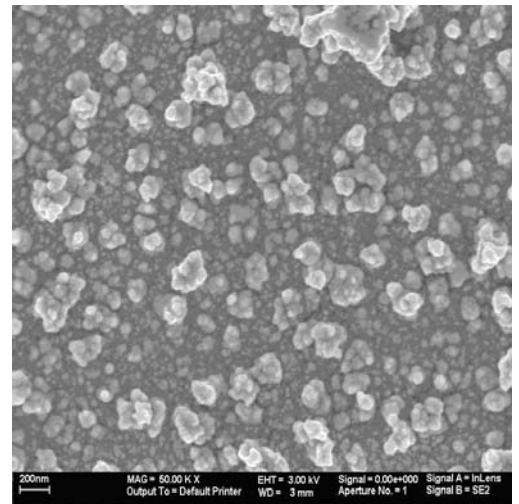


б

Рис. 5. Рентгенівські дисперсійні спектри плівок CIS, електроосаджених при амплітуді імпульсів 0,8 В,  $Q = 1,2$  та при частотах: а –  $f = 1$  кГц; б –  $f = 10$  Гц.



а)



б)

Рис. 6. Растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених в пряму імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу  $E$  при амплітуді імпульсів 0,8 В,  $Q = 1,2$  та при частотах: а –  $f = 1$  кГц; б –  $f = 10$  Гц.

б забезпечували створення придатних для використання в фотоелектричних перетворювачах стехіометричних плівок діселеніду міді та індію з гладенькою поверхнею.

Аналіз хімічного складу плівок методом анодного травлення виявив наявність двох піків на анодних кривих. Перший пік з'являвся в межах анодних потенціалів  $-0,2 \leq E_a \leq 0,4$  В відн. SAE і,

Таблиця

Склад та поперечний електроопір плівок CIS, електроосаджених в імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу E

№ зразка	Параметри електроосадження			Анодні струми, mA		Вміст в зразку, %		R <sub>⊥</sub> , Ом
	Амплітуда потенціалу, В	Q, відн. од.	f, Гц	Перший пік	Другий пік	Домішки подвійних сполук	Основна фаза (CIS)	
1	0.8	1.1	10	0.000	0.835	0	100	1.1·10 <sup>5</sup>
2	0.8	1.2	10	0.000	0.796	0	100	1.3·10 <sup>5</sup>
3	0.8	1.25	10	0.040	0.615	6	94	7.9·10 <sup>3</sup>
4	0.8	1.4	10	0.020	0.505	4	96	1.2·10 <sup>4</sup>
5	0.8	2.0	10	0.070	0.560	11	89	2.5·10 <sup>3</sup>
6	0.8	3.0	10	0.095	0.280	25	75	51.4
7	0.8	5.0	10	0.040	0.025	62	38	12.6
8	0.8	6.0	10	0.040	0.011	78	22	6.3
9	0.8	1.2	0.7	0.081	0.612	12	88	7.9·10 <sup>3</sup>
10	0.8	1.2	8	0.038	0.654	5	95	9.8·10 <sup>4</sup>
11	0.8	1.2	20	0.021	0.692	3	97	6.9·10 <sup>4</sup>
12	0.8	1.2	200	0.012	0.117	9	91	5.6·10 <sup>3</sup>
13	0.8	1.2	7000	0.011	0.103	10	90	3.2·10 <sup>3</sup>
14	0.6	1.2	10	0.042	0.307	12	88	8.1·10 <sup>3</sup>

згідно з [7,8], відповідав окисненню домішок подвійних сполук Cu<sub>2-x</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Se та/або In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Другий пік при 0.6 ≤ E<sub>a</sub> ≤ 0.8 В відн. SAE, згідно з [7,8], відповідав окисненню CuInSe<sub>2</sub>. Порівняння кривих анодного травлення для плівок CIS, електроосаджених при тих самих амплітуді потенціалу (0,8 В) та частоті імпульсів f = 10 Гц, але при різних значеннях Q, показало, що електроосаджені в умовах великої скважності імпульсів плівки CIS мали значну кількість домішок подвійних сполук, а плівки, які було одержано при значеннях Q близьких до одиниці, практично не містили домішкових фаз (таблиця, рис. 4). Зауважимо, що таке спостереження добре узгоджувалося з даними рентгенівської дисперсійної спектроскопії.

Дослідження впливу частоти імпульсів потенціалу на хімічний склад плівок CIS виявило екстремальну залежність (рис. 4). Криві анодного травлення плівок, які було виготовлено при амплітуді потенціалу E, що дорівнювала 0,8 В та при Q = 1,2 у випадках малих або великих частот свідчили про великий вміст домішок двохкомпонентних сполук. Особливо велика їх кількість спостерігалася для плівок, які було одержано при f ≥ 200 Гц. Разом з цим, криві анодного травлення для плівок, які було осаджено при 8 ≤ f ≤ 20 Гц виявляли склад, близький до стехіометричного CuInSe<sub>2</sub>, що незабаром було

підтверджено EDX-аналізом таких плівок.

На рис. 5 а показано збагачені індієм плівки (24 at.% Cu, 46 at.% Se, 30 at.% In), які було одержано при амплітуді потенціалу 0.8 В, скважності імпульсів Q = 1.2 та частоті f = 1 кГц.

Рис. 5 б демонструє майже стехіометричну плівку CuInSe<sub>2</sub> (26 at.% Cu, 49 at.% Se, 25 at.% In), яку було електроосаджено при тих же амплітуді потенціалу і Q, але при середній частоті f = 10 Гц. Як можна побачити зі співставлення рис.6 а та рис.6 б, стехіометрична плівка (рис. 6 б) має більш гладеньку поверхню, ніж збагачена індієм плівка (рис.6 а). Діаметри агломератів на поверхні стехіометричної плівки діселеніду міді та індію не перевищують 30-300 нм.

Далі, для прецизійного визначення оптимальних амплітуд імпульсів було використано заміри поперечного електричного опору R<sub>⊥</sub> плівок, оскільки відомо [2], що виділення подвійних фаз переважно по межах зерен призводить до створення короткозамкнених фотоперетворювачів або фотоперетворювачів з малим шунтуючим електричним опором. Електричні вимірювання підтвердили результати аналізів методами EDX та анодного травлення: близькі до стехіометричних плівки CIS мали максимальні значення R<sub>⊥</sub> (рис. 4). З іншого боку, ці вимірювання дозволили зробити вибір точного значення амплітуди імпульсів та

порівняти плівки, одержані в імпульсному режимі, з виготовленими в потенціостатичному режимі згідно [8]. Виявилось, що в інтервалі від 0,6 В до 1,0 В найкращою амплітудою імпульсів була амплітуда 0,8 В. Співставлення з потенціостатичним режимом [8] виявило, що імпульсне електроосадження дозволяє одержувати гладенькі однофазні плівки  $\text{CuInSe}_2$  з найбільшими значеннями  $R_{\perp}$  (біля  $10^5$  Ом) і питомим електроопором близьким до 10 Ом·см.

## Висновки

Метод катодного електрохімічного осадження дозволяє виготовляти плівки напівпровідникових сполук з наперед заданою морфологією поверхні, яку створено нанорозмірними агломератами, квазі-фракталами або іншими формами, що визначаються параметрами стаціонарного або динамічного електролізу.

Шляхом оптимізації режимів прямокутно-імпульсного електролізу за допомогою методів EDX,

растрової електронної мікроскопії та анодного травлення, а також на підставі аналізу даних електричних вимірів вдалося виготовити стехіометричні плівки  $\text{CuInSe}_2$  з питомим електричним опором біля 10 Ом·см та гладенькою поверхнею, яку було створено агломератами, діаметри яких не перевищували 30-300 нм, при  $Q = 1.1 \div 1.2$ , амплітуді катодного потенціалу 0,8 В та частотах  $8 \leq f \leq 20$  Гц.

**Копач Г.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

**Волкова Н.Д.** – кандидат хімічних наук, професор, директор Аерокосмічного ліцею;

**Клочко Н.П.** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

**Копач В.Р.** – кандидат технічних наук, доцент.

- [1] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave, P. Nollet. Analysis of CdTe solar cells in relation to material issues // *Thin Solid Films*, 480-481, pp. 392-398 (2005).
- [2] J.J. Lofersky. The role of multinary alloys of I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite in solar cells // *Cryst. Res. Technol.*, **31**, pp. 419-429 (1996).
- [3] T. Nakazawa, S. Kuranouchi. One step electrodeposition of  $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$  films // *Cryst. Res. Technol.*, **31**(S), pp. 497-500 (1996).
- [4] J. F. Guillemoles, P. Cowache, L. Thouin et al. Properties versus composition in electrodeposited and Se annealed  $\text{CuInSe}_2$  thin films // *Cryst. Res. Technol.*, **31**, pp. 509-512 (1996).
- [5] C.D. Lokhande, S.H. Pawar. Electrodeposition of thin film semiconductors // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **111**(17), pp.111-114 (1989).
- [6] В.Т. Войко, Г.І. Копач, Н.Р. Клочко Г.С. Хрипунов, А.И. Черников. Структура и свойства прозрачных слоев  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ , полученных парофазным химическим осаждением // *Гелиотехника*, **5**, сс. 41-45 (1990).
- [7] L. Thouin, J. Vedel. Electrodeposition and characterization of  $\text{CuInSe}_2$  thin films // *J. Electrochem. Soc.*, **142** (9), pp. 2996-3001 (1995).
- [8] N.P. Klochko, V.R. Kopach, A.A. Rjabchun G.S. Khripunov, N.A. Kovtun. Relation between deposition conditions and composition of electrodeposited Cu-In-Se thin films // *Functional Materials*, **5** (1), pp. 48-51 (1998).

G.I.Kopach<sup>1</sup>, N.D. Volkova<sup>2</sup>, N.P. Klochko<sup>1</sup>, V.R.Kopach<sup>1</sup>

## Nanostructured Copper Indium Diselenide Films Prepared by Electrodeposition Technique

<sup>1</sup>National Technical University (KhPI), 21 Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup>National Aerospace University (KhAI), 17 Chkalov Str., 61070 Kharkiv, Ukraine

E-mail: licey@khai.edu; kopach\_vr@mail.ru

From a viewpoint of low cost and large area copper indium diselenide (CIS) film production, one step electrodeposition is one of the most promising techniques for manufacturing of this semiconductor material for thin film solar cells. The influence of different stationary and dynamical electrodeposition regimes on CIS films surface morphology has been investigated. Optimization of rectangular potential impulse electrodeposition parameters by means of energy-dispersive X-ray spectroscopy, anodic stripping, scanning electron microscopy and by means of electrical measurements have allowed obtaining of near-stoichiometric  $\text{CuInSe}_2$  films with resistivity in order of 10 Ohm·cm at  $Q = 1.1 \div 1.2$ , amplitude of cathode potential 0.8 V and at frequencies  $8 \leq f \leq 20$  Hz. So, pulse plating technique has provided the improvement of electrodeposited CIS film quality.

**Key words:** nanostructure; thin film solar cell; copper indium diselenide; electrodeposition; pulse plating.