

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК $\text{CuInSe}_2$ , ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2011 М. В. Гапанович<sup>1</sup>, С. И. Бочарова<sup>1</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>1</sup>, В. А. Сергеева<sup>2</sup>, И. Н. Один<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, пр. Н. Н. Семёнова, 1142432 Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 05.07.2011 г.

**Аннотация.** Пленки  $\text{CuInSe}_2$ , используемые в качестве поглощающих слоев в преобразователях солнечной энергии, синтезировали методом электрохимического осаждения из спиртовых растворов в области потенциалов от  $-1200$  до  $-800$  мВ. Получаемые пленки состояли из наночастиц со средним диаметром менее 10 нм. Фазовый состав пленок зависел от условий осаждения  $\text{CuInSe}_2$ . Для получения однофазных микрокристаллических пленок принципиально важным оказался дополнительный отжиг пленок в парах селена.

**Ключевые слова:** CIS, тонкие пленки, электрохимическое осаждение, отжиг.

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) и  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) в настоящее время считаются весьма перспективным материалом для изготовления недорогих тонкопленочных солнечных элементов. Эти пленки имеют большой коэффициент поглощения, и, кроме того, из-за отсутствия Cd они считаются экологически чистыми по сравнению с батареями на основе теллурида кадмия [1]. К основным методам синтеза таких пленок можно отнести метод электрохимического осаждения [2, 3], метод вакуумного напыления прекурсоров с последующей селенизацией [4, 5], метод химического жидкофазного осаждения (CBD) [6], а также золь-гель метод [7, 8]. Все четыре метода синтеза обладают своими достоинствами, но наиболее перспективным представляется метод электрохимического осаждения [9], среди главных преимуществ которого — легкость масштабирования, что важно для получения пленок большой площади при создании солнечных батарей.

Целью данной работы является определение области потенциалов, в которой возможно осаждение однофазных пленок-прекурсоров CIS, исследование их фазового состава и оптических свойств, а также определение условий отжига данных пленок, необходимых для получения однофазных микрокристаллических пленок с приемлемой адгезией.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пленки CIS синтезировали из этанольных растворов (95,6% и 100% этанол). Осаж-

дение проводили на подложки стекло/Мо и стекло/ITO. В качестве анода использовали платину. Электрод сравнения — хлорсеребряный электрод (тип ЭСр 10101) наполненный насыщенным этанольным раствором KCl (НХСЭ). Электролит содержал 0,005 М  $\text{CuCl}_2$ , 0,05 М  $\text{InCl}_3$ , 0,025 М  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и 0,1 М LiCl [2]. Исследование условий синтеза проводилось при помощи потенциостата/гальваностата IPC pro (скорость развертки 1 мВ/с). Для обработки результатов использовали программное обеспечение к IPC pro.

Исследование фазового состава получаемых пленок проводили методом РФА (ДРОН-4, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ). Спектры поглощения получали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC в диапазоне от 300 до 2000 нм.

Для оперативного контроля адгезии пленок к подложкам использовали клейкую ленту.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная вольтамперограмма для синтеза из 95,6% этанольных растворов. На графике отчетливо видны полуволны, свидетельствующие о зависимости состава продукта от потенциала осаждения.

Методом РФА (ДРОН-4, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ) установлено, что  $\text{CuInSe}_2$  образуется в области потенциалов от  $-800$  мВ до  $-1200$  мВ относительно НХСЭ при синтезе из 95,6% этанольных растворов (рис. 2 и рис. 3). На рентгенограммах синтезированных образцов наблюдалась значительная по-

луширина линий (2—5 град), что говорит о наличии в пленке нанодисперсной фазы.

Наилучшая адгезия наблюдалась у образцов, полученных при потенциале осаждения -930 мВ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Для образцов, получаемых из 100 % этанола, была характерна низкая адгезия и плохая повторяемость результатов.

Анализ спектров поглощения [10] в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (рис. 4) позволил определить ширину запрещенной зоны синтезированных образцов (подложка стекло/ИТО). Она оказалась равной 1.5 эВ, что характерно для наночастиц CIS.

Отжиг образцов проводился двумя методами.

В методе 1 использовался простой однозонный отжиг в инертной атмосфере. В методе 2 использовался отжиг в двухзонной печи (рис. 5). В зоне 1 находилась лодочка с селеном и поддерживалась

температура  $T_1 = 350$  °С. Отжигаемый образец находился в зоне 2 с  $T_2 = 550$  °С. В систему подавался сильный ток сухого азота. Время отжига в методе 1 и методе 2 составляло 30 мин.

На рис. 6а и рис. 6б. приведены данные РФА для образцов, полученных при потенциале осаждения -1000 мВ и -930 мВ соответственно с отжигом и без отжига. Из рисунков видно, что при отжиге наблюдается уменьшение ширины линий CIS, что говорит о переходе нанодисперсной фазы в микродисперсную. Кроме того, в образцах, отожженных по методу 2, не наблюдалось линий примесной фазы (х).

Методом атомно-силовой микроскопии с использованием полуконтактной методики (tapping mode) установлено (ЗНЛ Интегра Аура, НТ-МДТ), что полученные пленки состоят из конгломератов (~200 нм) наночастиц со средним диаметром не превышающим 10 нм.

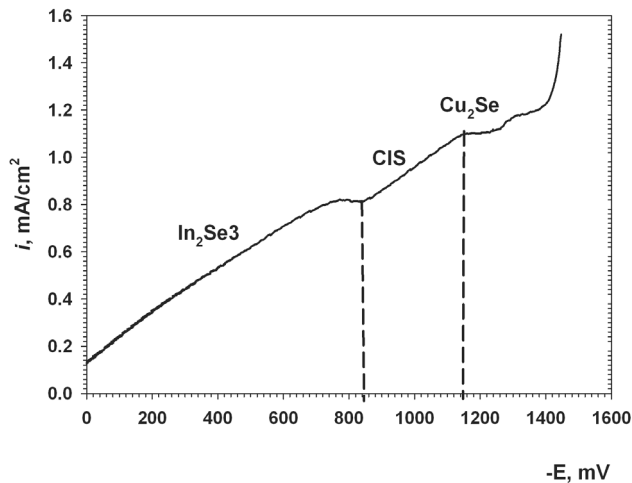


Рис. 1. Типичный вид вольтамперограммы для синтеза из 95,6% этанольных растворов

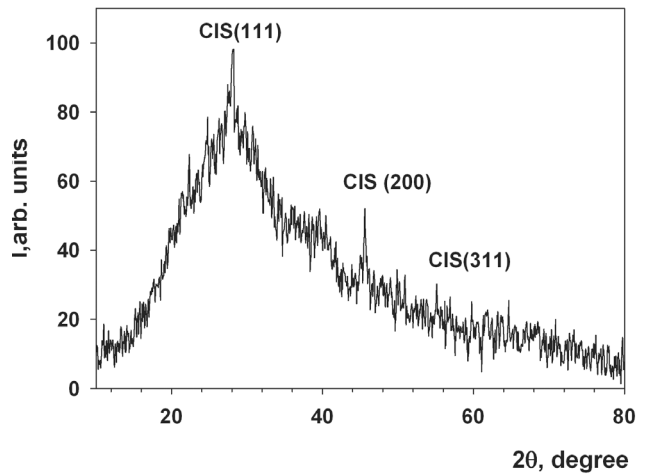


Рис. 2. Рентгенограмма образцов, полученных при -810 мВ относительно НХСЭ.

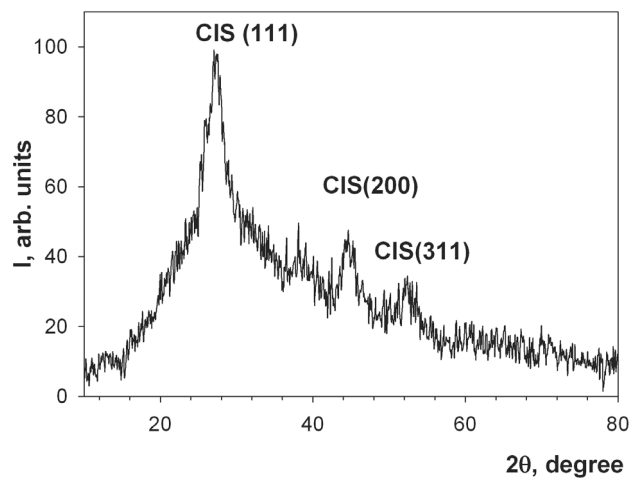


Рис. 3. Рентгенограмма образцов, полученных при -1200 мВ относительно НХСЭ

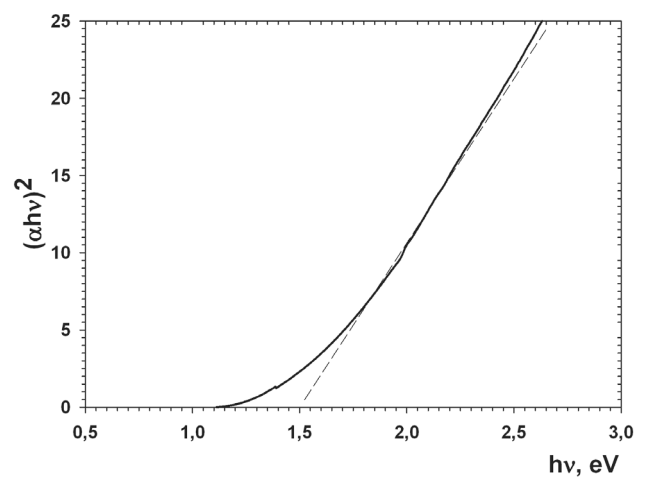


Рис. 4. Спектр поглощения в координатах  $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ .

Таким образом, было установлено, что пленки CIS получаемые в области потенциалов от –1200 до –800 мВ относительно НХСЭ состоят из наночастиц ( $d \sim 10$  нм) и имеют ширину запрещенной зоны около 1.5 эВ. Для получения микрокристаллических пленок, применяемых для создания солнечных батарей необходим отжиг исходных образцов в парах селена. Детальное изложение результатов работы будет дано в следующей публикации.

Авторы признательны академику С. М. Алдошину за стимулирующие дискуссии и кфмн Войлову Д. Н. за выполнение атомно-силовых измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 10-08-92004-ННС<sub>а</sub> и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гременок В. Ф., Боднарь И. В., Рудь В. Ю. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 3. С. 360.

2. Fei Long, Weiming Wan, Jingjing Du, et al. // J. Phys: Conference Series. 2009. V. 152. 012074

3. Zhongwei Zhang, Ji Li, Man Wang, et al. // Solid State Communications. 2010. V. 150. Is. 47—48. P. 2346—2349.

4. Udai P. Singh, Surya P. Patra // Int. J. Photoenergy. V. 2010. 19 p.

5. Shirish Pethe. Optimization Of The Two Stage Process For Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells// A thesis for the degree of Master of Science. University of South Florida. USA. 2004. 59 p.

6. Dhanam M., Balasundaraprabhu R., Jayakumar S., et al. // Phys. Stat. Sol. (a) 2002. V. 191. № 1. P. 149.

7. David B. Mitzi, Min Yuan, Wei Liu, et al. // Adv. Mater. V. 20. 2008. P. 3657—3662.

8. Alexander R. Uhl, Yaroslav E. Romanyuk, Ayodhya N. Tiwari. // Thin Solid Films. 2011.

9. Ribeaucourt L., Savidand G., Lincot D., et al. // Electrochimica Acta. 2011.

10. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Под ред. В. М. Тучкевича. М.: Наука, 1977. 366 с.

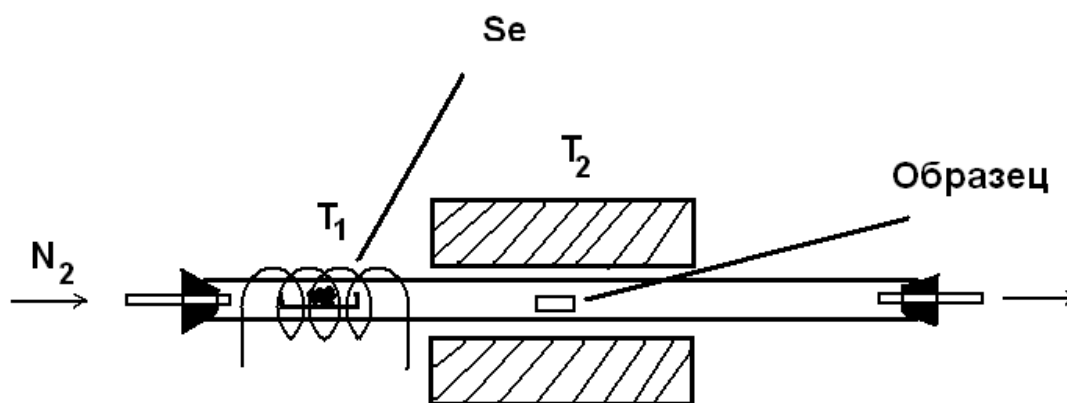


Рис. 5. Схема двухзонной печи

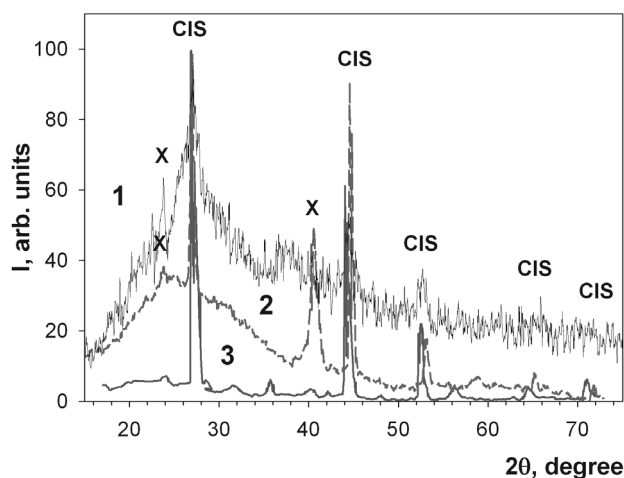


Рис. 6а. РФА для образцов, полученных при потенциале осаждения –1000 мВ; 1 — исходный образец; 2 — отжиг по методу 1; 3 — отжиг по методу 2

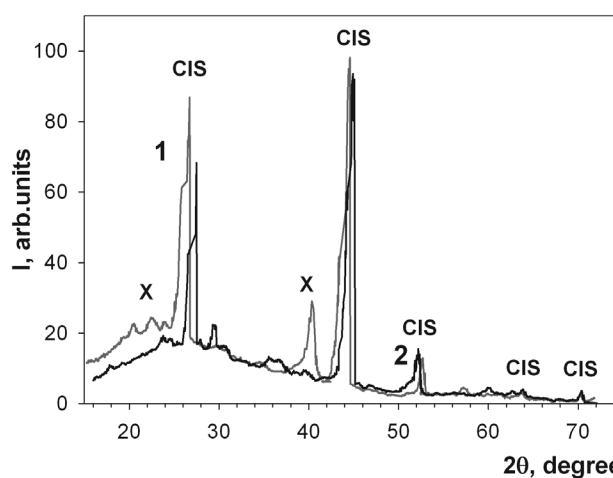


Рис. 6б. РФА для образцов, полученных при потенциале осаждения –930 мВ; 1 — отжиг по методу 1; 2 — отжиг по методу 2

*Гапанович Михаил Вячеславович* — н.с., Институт проблем химической физики РАН; тел.: (496) 5221842, e-mail: gmw@icp.ac.ru

*Бочарова Светлана Ильинична* — аспирант, инженер, Институт проблем химической физики РАН, тел.: (496) 5221793, e-mail: sveta7@icp.ac.ru

*Новиков Геннадий Федорович* — заведующий лабораторией, Институт проблем химической физики РАН, тел.: (496) 5221842, e-mail: ngf@icp.ac.ru

*Сергеева Василина Александровна* — студентка, факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова; e-mail: tracytheplane@mail.ru

*Один Иван Николаевич* — старший научный сотрудник, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова; e-mail: inodin@inorg.chem.msu.ru

*Gapanovich Mikhail V.* — scientific employee, Institute of problems of chemical physics Russian academy of science; tel.: (496) 5221842, e-mail: gmw@icp.ac.ru

*Bocharova Svetlana I.* — the post-graduate student, the engineer, Institute of problems of chemical physics Russian academy of science; tel.: (496) 5221793, e-mail: sveta7@icp.ac.ru

*Novikov Gennadii F.* — managing laboratory, Institute of problems of chemical physics Russian academy of science; tel.: (496) 5221842, e-mail: ngf@icp.ac.ru

*Sergeeva Vasilina A.* — the student, department of basic physical chemistry engineering, Moscow State University; e-mail: tracytheplane@mail.ru

*Odin Ivan N.* — senior scientific employee, department of chemistry, Moscow State University; e-mail: inodin@inorg.chem.msu.ru