

связано с протеканием ступенчатого гидрирования антрацена, фенантрена и дифенила до ди-, тетра- и октагидроантрацена, ди- и октагидрофенантронов; дифенил образует продукт гидроизомеризации. Циглогексановые кольца тетра- и октагидроантраценов, фенантрена далее гидроизомеризуются и крекируются до нафталинов. Последние превращаются в алкилбензолы через стадии гидрирования, гидроизомеризации и крекинга одного из колец /6/.

### Литература

1. Nuzzi M., Marcandelli B. Hydrogenation of phenantrene in the presence of Ni catalyst. Thermal dehydrogenation of hidrophenantrenes and role of individual species in hydrogen transfers for coal liquefaction // Fuel Processing technology. – 2003. – Vol. 80. — P. 35 – 45.
2. Ма Фэн Юнь, Уанг Вэн, Гуа Инг, Байкенов М.И., Жубанов К.А., Халикова З.С. Влияние природы катализатора на гидрогенизацию модельных соединений антрацен-бензотиофен // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. – 2009. – № 3. – 92 – 98.
3. К..А.Gudun,М.И.Baikenov,Ма Feng yun. Hydrogenation of a Model Mixture of Anthracene with Benzothiophene // Solid Fuel Chemistry. – 2010. – Vol.44. – No.6. – P.419 – 422.
4. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – М.: Наука. – 1990.–300 с.
5. Калечиц И.В. Моделирование ожигения угля. – М.: РАН, 1999. 228 с.
6. Иманбаев С.Ш., Байкенова Г.Г., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И. Влияние каталитическо-кавитационной обработки на индивидуальный химический состав каменноугольной смолы // Материалы конф. РХО им. Д. И. Менделеева: «Инновационные химические технологии и биотехнологии новых материалов и продуктов». – М., 2010. – С. 259 – 261.

### ҮШ ЖӘНЕ ТӨРТКОМПОНЕНТТІ ПОЛИАРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕР ҚОСПАСЫН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ГИДРОГЕНДЕУ

<sup>1</sup>К.А. Гудун, <sup>1</sup>М.И. Байкенов, <sup>1</sup>А.Б. Агабекова, <sup>2</sup>Ма Фэн Юн, <sup>3</sup>Ж.К. Каирбеков, <sup>3</sup>К.А. Жубанов

Мақалада темір негізіндегі катализатор қатысында үш және төрт компонентті модельді жүйенің гидрогенизация үрдісі сипатталынып отыр. Реакцияның өнімдері хромато-масс-спектроскопия әдісімен анықталынды.

### CATALYTIC HYDROGENATION OF THREE-AND QUATERNARY MIXTURES POLYAROMATIC HYDROCARBONS

<sup>1</sup>K.A. Gudun, <sup>1</sup>M.I. Baikenov, <sup>1</sup>A.B. Agabekova, <sup>2</sup>Ma Fan Yun, <sup>3</sup>Zh.K. Kairbekov, <sup>3</sup>K.A. Zhubanov

Describes the process of hydrogenation of three-and four-model systems in the presence of catalysts based on iron. The method of gas chromatography-mass spectrometry identified the reaction products

УДК 544.6:621.383

### ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ХАЛЬКОПИРИТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

М.Б. Дергачева, К.А. Уразов, С.З. Кабдулов, Б.К. Кенжалиев, Г. Ж. Бейсембаева

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г.Алматы  
[m\\_dergacheva@mail.ru](mailto:m_dergacheva@mail.ru)

Изучено электроосаждение тонких пленок полупроводниковых соединений  $CuInSe_2$ ,  $CuGaSe_2$  на твердых электродах для тонкопленочных солнечных элементов. Показано, что получение соединений стехиометрического состава возможно в одну стадию из одного электролита. Определены оптимальные условия получения соединений. Подтвержден их состав, структура и определена морфология поверхности.

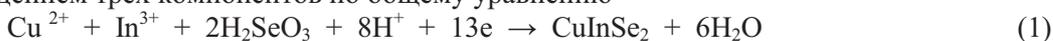
Одностадийное электроосаждение полупроводников на основе многокомпонентных соединений меди позволяет решить важную задачу тонкопленочных технологий и разработать метод получения высококачественной пленки, абсорбирующей солнечное излучение, с помощью достаточно простого и воспроизводимого метода. Ключевой точкой является развитие процессов на больших площадях

при низкой стоимости солнечного преобразователя с сохранением или даже улучшением эффективности преобразования.

Полупроводники  $A^IVB^IIIC^{III}$  относятся к поливалентным четырехэлектронным химическим соединениям и являются ближайшими электронными и кристаллографическими аналогами полупроводниковых материалов типа  $A^IVB^VI$ . Поликристаллические пленки  $CuInSe_2$ ,  $CuGaSe_2$  наиболее перспективный материал для создания тонкопленочных преобразователей солнечной энергии с низкой стоимостью. Благоприятные оптические свойства этого материала (энергия запрещенной зоны и высокий коэффициент абсорбции) позволяют использовать его для создания эффективных солнечных элементов. Тонкие пленки  $CuInSe_2$  толщиной 2–5 мкм абсорбируют 90% солнечного света с энергией фотона больше, чем его ширина запрещенной зоны. Этот материал может подвергаться модификации путем замены части индия на галлий или части селена на серу. /1,2/.

В данном исследовании поставлена цель получения стехиометрического состава пленок указанных соединений в одну стадию из одного электролита. Рассмотрены электрохимические особенности восстановления отдельных компонентов соединения  $CuInSe_2$  и их совместного осаждения на стеклоуглеродном и молибденовом электроде из различных электролитов.

Электроосаждение тонкой пленки медь-индиевого диселенида вызывает интерес в связи с возможностью получения поликристаллического материала этого соединения одновременным осаждением трех компонентов по общему уравнению



Для подробного исследования электроосаждения отдельных компонентов и каждой пары компонентов использовали метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с помощью потенциостата Gill AC, как разновидность электрохимической спектроскопии на дисковых стеклоуглеродном и молибденовом электродах ( $S = 0,07 \text{ см}^2$ ) в водных электролитах на основе серной, сульфаминовой, сульфосалициловой и лимонной кислоты при комнатных температурах. Это позволило выбрать оптимальные условия электроосаждения, определить необходимый потенциал и соотношение концентраций ионов в электролите [3-11].

Образцы пленок для физико-химического анализа получали путем электролиза при постоянном потенциале на электродах с поверхностью  $1,5 \text{ см}^2$ . Элементный состав и размер частиц электроосажденных пленок определен методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа JEOL-733. Морфология поверхности охарактеризована с помощью атомного силового микроскопа JSPM -5200. Структура осадков изучена методом рентгенофазового анализа с помощью прибора ДРОН-4 с  $Co$ -излучением.

Возможно также протекание химических реакций катионов  $Cu(I)$ ;  $In(III)$  или  $Ga(III)$  с отрицательно заряженными ионами  $Se(-2)$  с образованием соединений  $CuInSe_2$  или  $CuGaSe_2$ .

На рисунке 1 приведена вольтамперная кривая при линейной развертке потенциала в цитратном электролите, содержащем все три иона.

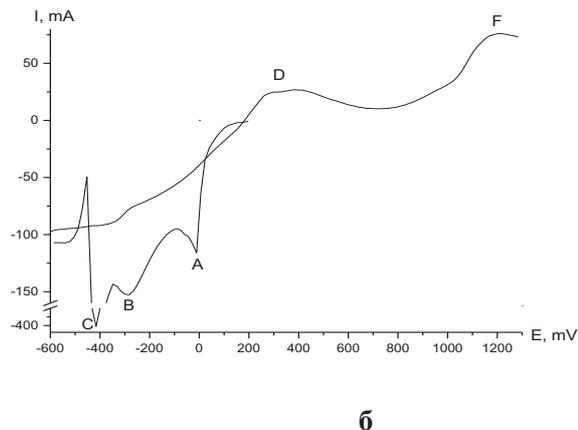
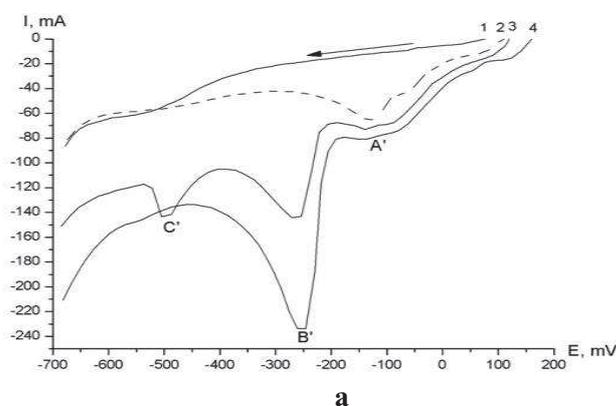


Рисунок 1- Вольтамперные кривые восстановления ионов (Фон – цитрат натрия, pH= 2,92).

**а)  $CuInSe_2$**  Катодные кривые на Мо-электроде.

1 – фоновая кривая; 2 –  $Cu \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;

3 –  $Cu \cdot 1 \cdot 10^{-3} + Se \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;

4 –  $Cu \cdot 1 \cdot 10^{-3} + Se \cdot 2 \cdot 10^{-3} + In \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

**б)  $CuGaSe_2$**  Катодная и анодная

ветвь на С.У. электроде

$Cu \cdot 3 \cdot 10^{-3} + Se \cdot 10^{-3} + Ga \cdot 12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Возможные электрохимические реакции, которые протекают на электроде при восстановлении каждого из ионов, характеризуются определенными стандартными потенциалами.



Анализ зависимости ток-потенциал показал, что ионы меди(II) восстанавливаются в области потенциалов  $E_A = 0 \div -150$  мВ (пик  $A^1$ ) (рис.1а, кривая 2). При совместном восстановлении ионов меди(II) и селена(IV) появляются два новых пика тока при потенциалах  $E_B = -200 \div -350$  мВ ( $B^1$ ) и  $E_C = -400 \div -550$  мВ ( $C^1$ ). При добавлении ионов индия в электролит первая волна( $B^1$ ) восстановления ионов селена(IV) растет (рис.1а, кривая 4), а вторая волна( $C^1$ ) – практически исчезает. Это свидетельствует, что ионы индия участвуют в процессе восстановления при тех же потенциалах, что и ионы селена. Это подтверждает предположение, что ионы индия способны участвовать в электрохимическом восстановлении при небольших отрицательных потенциалах, когда на электроде присутствуют прекурсоры соединения  $\text{CuSe}_x$ . Результаты элементного анализа образующихся на молибденовом электроде пленок  $\text{CuInSe}_x$  приведены в таблице 1.

Таблица 1 Состав свежесоздаваемых пленок (ат. %) в зависимости от потенциала осаждения. (Состав электролита:  $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{Se(IV)}} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{In(III)}} = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Время осаждения  $\tau = 40$  мин,  $t = 68^\circ\text{C}$ ).

	<b>O</b>	<b>Cu</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>In</b>	Итого
$E_{\text{oc}} = - 0.25 \text{ В}$	11.62	22.18	45.38	6.85	13.62	100.00
$E_{\text{oc}} = - 0.55 \text{ В}$	0.00	21.4	58.4	0.8	19.4	100.00
$E_{\text{oc}} = - 0.60 \text{ В}$	0.00	20.44	54.4	5.03	20.13	100.00

Из таблицы 1 следует, что уже при потенциале  $E = -0.25$  В, в области максимума тока  $B^1$  (рис.1а) на молибденовом электроде осаждается количество меди и селена, отвечающее соотношению  $\text{Cu}:\text{Se}=1:2$ . Осаждается также заметное количество индия. Однако стехиометрическое соотношение, отвечающее составу  $\text{CuInSe}_2$  не достигается. Осадок получается достаточно тонкий, плотность тока осаждения не превышала  $0.2 \text{ мА/см}^2$ . В составе осадка определяется кислород и молибден. Это свидетельствует о присутствии на поверхности исходного электрода окислов молибдена, поскольку глубина определения элементов составляет до 1 мкм и охватывает поверхность пленки, ее объем и поверхность электрода.

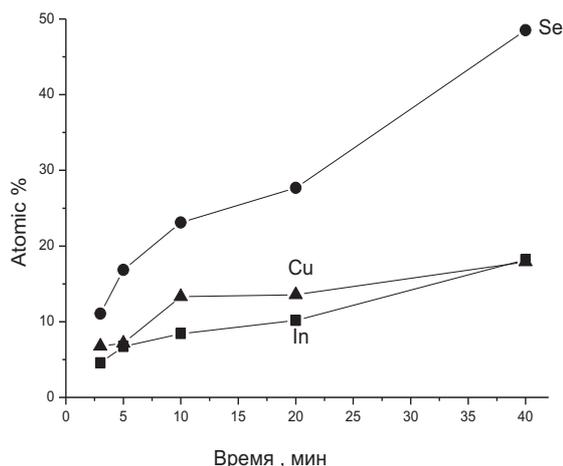
Ранее было установлено, что в выбранном электролите при потенциалах более положительных, чем  $-0.15$  В электроосаждение провести невозможно, поскольку в этой области потенциалов начинается окисление меди с электрода и наблюдается анодный ток.

При потенциалах  $-0.55$  В и  $-0.60$  В осаждается примерно одинаковое количество меди, однако за счет увеличивающегося количества селена и индия ее относительное содержание в составе соединения уменьшается.

При потенциале осаждения  $-0.60$  В соотношение меди и индия в составе соединения приближается к 1:1 и стехиометрический состав можно считать близким к составу  $\text{CuInSe}_2$ .

В таблице 1 и на рисунке 2 содержание элементов, обнаруженных с помощью электронно-зондового анализа, приведено как среднее значение из трех определений на различных участках поверхности ( $S = 1 \text{ см}^2$ ) в атомных %. Отклонение от среднего значения не превышало  $\pm 0.5$  ат%.

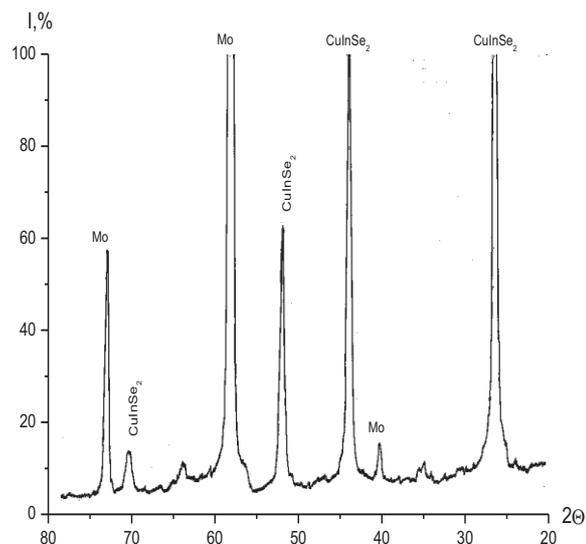
Ионы галлия(III) не проявляют собственного пика тока восстановления-окисления в области потенциалов  $-1\text{В} \div +1.2\text{В}$  на стеклоуглеродном электроде в цитратных растворах (рис.1б). Пик тока С на вольтамперной кривой на этом рисунке может быть связан с наличием на поверхности электрода соединения меди с селеном состава  $\text{CuSe}_x$ , которое участвует в дальнейшем восстановлении с выделением селеноводорода при потенциале  $-400\text{мВ}$ ., как показано нами ранее /8/. При обратной развертке потенциала на анодной части кривой (рис.1б) появляется пик окисления (D) при  $+400$  -



Фон – 0.1 моль/л сульфосалициловая кислота

$C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{Se(IV)} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{In(III)} = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л.  $E = -0.6$  В,  $t = 68^\circ\text{C}$ .

Рисунок 2. Зависимость содержания компонентов в пленке  $\text{CuInSe}_2$  от времени осаждения.



Фон – 0,1 М сульфосалициловая кислота

$C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$  М,  $C_{Se(IV)} = 2 \cdot 10^{-3}$  М,  $C_{In(III)} = 4 \cdot 10^{-3}$  М.  $E = -0,600$  В,  $t = 68^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 30$  мин. Отжиг при  $410^\circ\text{C}$ , 15 мин в аргоне.

Рисунок 3 Спектр РФА пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной методом электроосаждения.

+500 мВ, который связан с окислением меди из тройного соединения, пик окисления селена (F), оставшегося на электроде, наблюдается в более положительной (>1200 мВ) области потенциалов. Полученные данные позволили сделать вывод, что на стеклоглеродном электроде при развертке потенциалов в катодную область до -800 мВ возможно восстановление всех трех элементов, присутствующих в электролите и образование тройного соединения, характеризующегося пиком окисления на анодной ветви кривой.

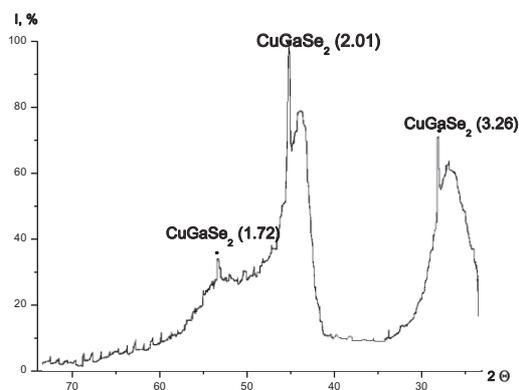


Рисунок 4. Спектр РФА пленки  $\text{CuGaSe}_2$  на стеклоглеродном электроде.  $E = -800$  мВ.

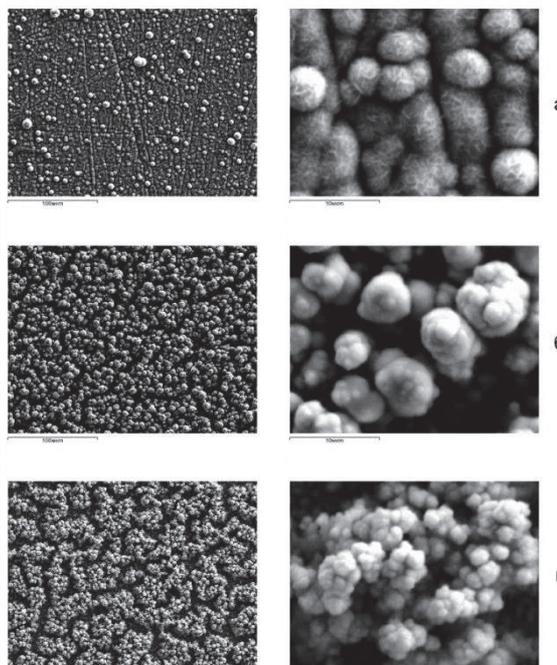


Рисунок 5. Микрофотографии поверхности пленки  $\text{CuInSe}_2$  на Мо-электроде при потенциалах а)-250; б)-400; в) -600 мВ.

Для определения структуры осадков пленки были получены методом электроосаждения на подложках с поверхностью  $1 \text{ см}^2$  при оптимальных потенциалах в течение 40 мин. Отжиг проводили в атмосфере аргона. Структуры соответствуют образованию монофазных соединений  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuGaSe}_2$  (рис.3, 4). На рис.5 приведены микрофотографии поверхности свежесоздаваемых пленок, состав которых дан в таблице 1. Наиболее плотный осадок в виде колончатых зерен соединения осаждается при потенциале  $-0.60 \text{ В}$ . Это значение потенциала было выбрано, как оптимальное для электроосаждения соединения  $\text{CuInSe}_2$  на молибденовом электроде. Соединение  $\text{CuGaSe}_2$  получено на стеклоуглеродном электроде при потенциале  $-0,80 \text{ В}$  ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).

### Литература

1. Dharmadasa I.M. Latest Developments in CdTe,  $\text{CuInGaSe}_2$  and GaAs/AlGaAs. Thin Film PV Solar Cells// Current Applied Physics . -2009.-V.9.-P.e2-e6.
2. Гременок В.Ф., Тиванов М.С., Залесский В.Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов.. Минск, Изд-во БГУ.- 2007, 221 стр.
3. Дергачева М.Б. Электроосаждение многокомпонентных полупроводников // Тезисы докладов Евразийского симпозиума по инновациям в катализе и электрохимии. Алматы, 26-28 мая 2010г.-С.181
4. Дергачёва М.Б., Чайкин В.В., Панталева Е.П. Электроосаждение соединений  $\text{CuSe}_x$  на углеродсодержащих электродах // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77, №8. С.1289-1294.
5. Дергачёва М.Б., Чайкин В.В., Панталева Е.П. Электрохимические реакции при осаждении пленок соединения  $\text{In}_2\text{Se}_3$  // Вестн. КазГУ. 2004. № 3 (35). С.158-164.
6. Предпатент РК 19124.Способ приготовления пленки соединения  $\text{CuInSe}_2$ . Заявл. 27.07.2006. Авторы: Дергачева М.Б., Чайкин В.В., Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Григорьева В.П., Протопопова Г.Д.
7. Дергачева М.Б., Уразов К.А., Чайкин В.В. Получение пленочных полупроводников состава  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  методом электроосаждения // Сборник докладов VI Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. (Караганда, октябрь 2008г.). Караганда, 2008. С.234-238.
8. Дергачева М.Б., Чайкин В.В. Электроосаждение полупроводниковых пленок  $\text{CuInSe}_2$  на стеклоуглеродном электроде из сернокислых электролитов // Журн. прикл. химии. 2008. Т.81, №4. С.576-579.
9. Дергачева М.Б., Чайкин В.В., Гуделева Н.Н., Пенькова Н.В. Тонкопленочные фотоэлементы на основе медь-индиевого диселенида // Докл. II Междунар.научно-практ. семинара «Физико-хим. основы преобразования солнечной энергии». Алматы. 2005.С.80-85.
10. Дергачева М.Б., Уразов К.А., Пенькова Н.В.. Электрохимические реакции при осаждении  $\text{CuInSe}_2$  на стеклоуглеродном электроде. //Вестник Евразийского университета (Астана). 2009. №6. С.157-164.
11. Дергачева М.Б., Уразов К.А., Пенькова Н.В., Гуделева Н.Н. Электроосаждение полупроводниковых пленок  $\text{CuInSe}_2$  на молибденовом электроде. // Журнал прикладной химии. 2010. №4 С.601-605.

### CHALCOPYRIT THIN FILMS ELECTRODEPOSITED BY ONE-STEP METHOD FOR SOLAR CELLS

**M.B. Dergacheva, K.A. Urazov, C.Z. Kabdulov, B.K. Kenzhaliev, G.Zh. Beisembaeva**

*The electrodeposition of thin films of semiconductors  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  on hard electrodes for thin films solar cells was investigated. It was showed that the preparation of compounds with stoichiometry composition may be possible in one stage from unit electrolyte. The optimal conditions of compounds preparation were determined. The composition, structure and surface morphology were confirmed by physic-chemistry methods of investigations.*

### КҮН ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕ АРНАЛҒАН, БІР САТЫЛЫ ЭЛЕКТРОТҮНДЫРУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ЖҰҚА ҚАБЫҚТЫ ХАЛЬКОПИРИТТЕР

**M.Б. Дергачева, К.А. Уразов, С.З. Кабдулов, Б.К. Кенжалиев, Г. Ж. Бейсембаева**

*Жұқа қабықты күн элементтері үшін арналған жартылай өткізгіш  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  қосындыларын қатты электродтар бетінде электротүндыру процесі зерттелді. Қажетті стехиометриялық құрамы болатын қосындыларды бір электролиттен және бір сатыда алу мүмкіндігі көрсетілген. Қосындыларды алудың оптималды жағдайлары анықталды. Олардың құрамы, құрылысы және беттік морфологиясы физикалық-химиялық әдістермен анықталды*