
ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA DEPOSICIÓN DE CuGaSe_2 USANDO IONES CITRATO COMO AGENTE COMPLEJANTE

Manfredy Luigi, Márquez Olga, Márquez Jairo, Martínez Yris,
Balladores Yanpiero, López Santos
Laboratorio de Electroquímica. Universidad de los Andes
Laboratorio de Física Aplicada. Universidad de los Andes
manfredy@ula.ve

Resumen

Se estudió el sistema electroquímico Cu-Ga-Se en medio electrolítico 0,5M de Na_2SO_4 a pH 2,5 y se estudió la influencia de los iones citrato en la deposición de películas del semiconductor CuGaSe_2 . Los estudios mediante voltametría cíclica nos muestran un sistema Cu-Ga-Se complejo, con gran cantidad de procesos involucrados en la formación de la película. Con base en los resultados voltamétricos, se intentó sintetizar películas de CuGaSe_2 , usando la técnica de electrolisis potenciostática, a diferentes potenciales de deposición y usando como medio electrolítico una solución que contenía: 0,01M de SeO_2 , 0,01M de CuSO_4 , 0,02M de Ga^{3+} y 0,05M de ácido cítrico disueltos en 0,5M de Na_2SO_4 . Los análisis de EDX mostraron que en el intervalo de potenciales -0,6V y -1,1V vs SCE no se detecta la presencia de galio en las películas sintetizadas. El galio se deposita, en forma irregular, no homogénea, a potenciales sobre los -1,2V vs SCE. Los resultados no evidencian algún efecto favorable en la formación del semiconductor CuGaSe_2 , atribuible a la presencia del complejante citrato en el medio electrolítico, si es probable que un tratamiento térmico a estas películas mejore la estequiometría de las mismas.

Palabras clave: películas semiconductoras, celdas solares, electrodeposición.

Introducción

El CuGaSe₂ es un semiconductor con mayor ancho de banda ($E_g=1,68\text{eV}$) y coeficiente de absorción ($2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$); es considerado uno de los materiales más importantes para la conversión de energía solar, ya sea para ser usado como fotoelectrodo en celdas fotoelectroquímicas o como película delgada absorbente en dispositivos fotovoltaicos (Leisch *et al.*, 2006; Archer, 2002). Aunque las películas delgadas de CuGaSe₂ han sido sintetizadas mediante métodos físicos lográndose obtener películas de excelente calidad (Rusu *et al.*, 2005.), es difícil prepararlas a gran escala. Un método alternativo ideal para la fabricación de estas películas es el uso de técnicas electroquímicas. No obstante, los reportes publicados acerca de la preparación de películas delgadas de CuGaSe₂ son pocos, debido a la dificultad de depositar suficiente galio sobre el sustrato [Lai *et al.*, (2011); Oda *et al.*, (2008); Jebaraj *et al.*, (2011)]. Adicionalmente, para simplificar la fabricación de películas delgadas, la manera deseable es la electrodeposición simultánea de Cu-Ga-Se; para esto es necesario acercar los potenciales de reducción de todas las especies precursoras del semiconductor. Si examinamos los potenciales de reducción de todos los componentes que conforman el semiconductor CuGaSe₂ (Pourbaix, 1974), los potenciales de reducción de las especies precursoras están bastantes distantes entre sí, lo cual hace que resulte bastante difícil su electrodeposición. Una manera de depositar simultáneamente el CuGaSe₂ a un determinado potencial es haciendo

uso de agentes complejantes para desplazar los potenciales de reducción de una determinada especie, logrando la obtención de películas más uniformes y con una mejor estequiometría [Thouin *et al.*, (1993)]. En este reporte se hará una evaluación electroquímica del sistema Cu- Ga-Se mediante voltametría cíclica y se estudiará la influencia de los iones citrato como agente complejante. Estos estudios nos permitirán definir condiciones de síntesis de las películas semiconductoras de CuGaSe₂ mediante electrólisis potenciostática.

Materiales y Métodos

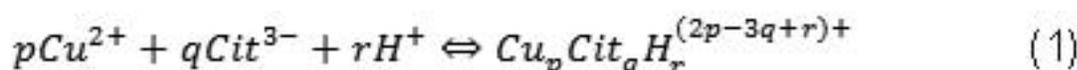
Los estudios mediante voltametría cíclica y la síntesis potenciostática de las películas fueron realizados usando un potenciostato modelo *B.A.S Epsilon* y llevados a cabo en una celda de un compartimiento y tres electrodos; usando como electrodo de referencia calomel saturado (SCE), como contraelectrodo un disco de platino y como electrodo de trabajo una lámina de titanio ($0,279\text{cm}^2$ de área geométrica). El medio electrolítico consistió en: 5,0 mM de CuSO₄, 5,0 M de SeO₂ y 50 mM de GaCl₃ disueltos en 0,5M de Na₂SO₄ con y sin iones citrato regulado a pH 2,5. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente y se burbujeó N₂ durante 10 minutos antes de cada experiencia, para remover oxígeno residual. La composición química y morfología de las películas depositadas potenciostáticamente fueron analizadas mediante EDX (Noran-System Six Company) y SEM (Hitachi Modelo S-2500), respectivamente.

Resultados y Discusión

Estudios electroquímicos de los elementos precursores

En la Figura 1, se estudió la respuesta voltamétrica usando un electrodo de titanio sumergido en una solución que contenía 5,0mM de CuSO₄ y 0,5 M de Na₂SO₄ en ausencia y en presencia de iones citrato. Al comparar ambas respuestas electroquímicas, no se observa una variación significativa en los potenciales de reducción del Cu²⁺ a cobre metálico. A pesar de que ha sido expuesto por Oliveira *et al.*, (2002) que los iones citrato son usados en principio para desplazar los potenciales de equilibrio del cobre a valores más negativos, en nuestro caso esto no se observa. Para justificar por qué razón no hay un desplazamiento significativo en los potenciales de

reducción, se debe tomar en cuenta el equilibrio químico de las especies (cobre-citrato) en solución de forma previa al estudio voltamétrico. El equilibrio químico de los complejos formados en solución depende principalmente tanto de la concentración relativa de cobre y ácido cítrico, como del pH de la solución. De manera que para determinar qué especies están presentes en solución debe considerarse la siguiente reacción general [Rode *et al.*, (2004); Chassaing *et al.*, (1986)]:



Donde las constantes de estabilidad vienen dadas por:

$$\beta_{pqr} = \frac{[Cu_p Cit_q H_r^{(2p-3q+r)+}]}{[Cu^{2+}]^p [Cit^{3-}]^q [H^+]^r} \beta_{pqr} = \frac{[Cu_p Cit_q H_r^{(2p-3q+r)+}]}{[Cu^{2+}]^p [Cit^{3-}]^q [H^+]^r} \quad (2)$$

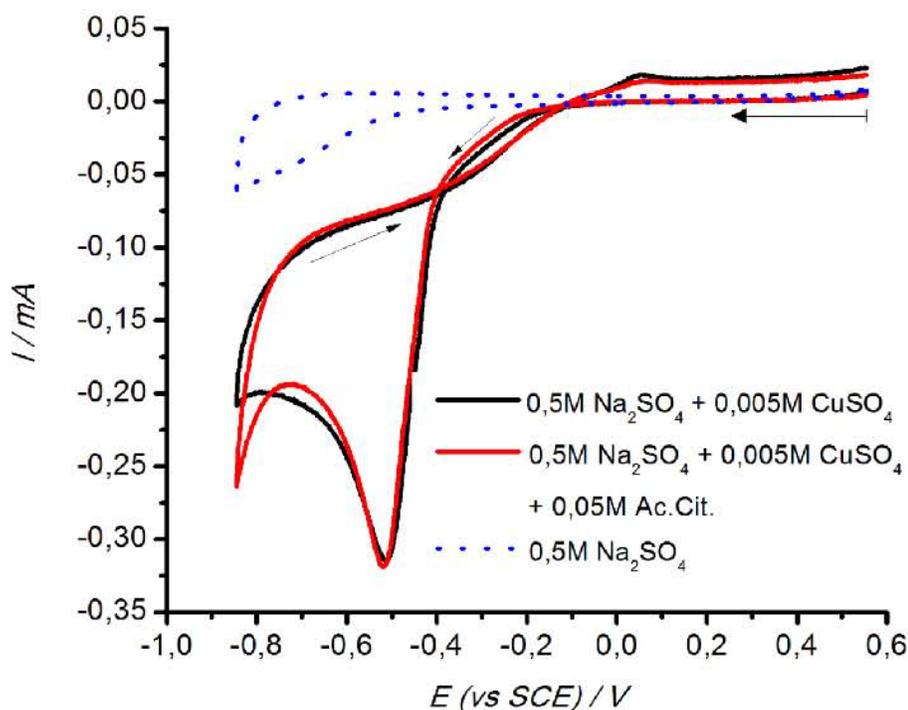


Figura 1. Respuesta electroquímica de un electrodo de Ti en una solución que contiene 0,5 M de Na_2SO_4 y 0,005 M de CuSO_4 : (a) sin Ac.Cit. y (b) con 0,05 M de Ac.Cit. a pH 2,5. $v = 0,05$ V/s.

Dependiendo del pH y de la relación de concentración entre los iones citrato y el Cu^{2+} pueden formarse diferentes complejos en solución, entre los que predominan CuCitH y CuCitH_2 [Chassaing *et al.*, (1986); Lizama-Tzec *et al.*, (2011)]. A pH 2,5 el CuSO_4 se disocia, formándose en solución Cu^{2+} especies libres de citrato y CuCitH en muy pequeña proporción (Société de Chimie Physique, 1957). De esta manera se puede evidenciar que los iones Cu^{2+} principalmente están libres en solución, por lo tanto no debe haber un desplazamiento significativo en los potenciales de deposición al ser comparada esta respuesta voltamétrica con la obtenida cuando en el medio

electrolítico no están presentes iones citrato. Aunque esta reacción parece desfavorable para lograr codepositar en un solo potencial Cu-Ga-Se la función principal del ácido cítrico, en este caso sería promover la formación de compuestos más cristalinos (Pottier y Maurin, 1989).

En la Figura 2, se muestra la voltametría cíclica de 5,0 mM de Ga^{3+} en 0,5 M de Na_2SO_4 con y sin iones citrato. Se observa un ligero aumento en las corrientes a partir de -0,7 V, el cual podría atribuirse a la reducción de Ga^{3+} a Ga^0 . Gujar *et al.*, (2008) atribuyen este incremento en las corrientes de reducción a la siguiente reacción:

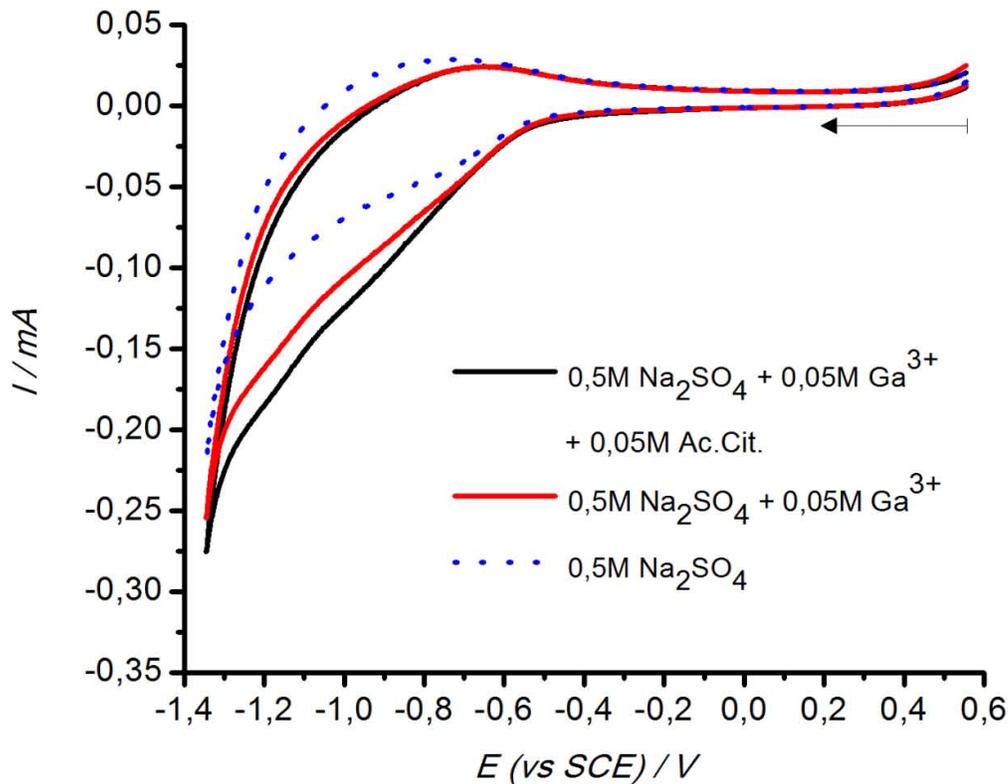
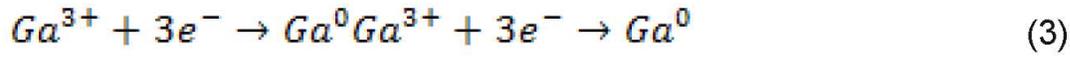
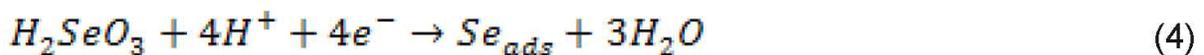
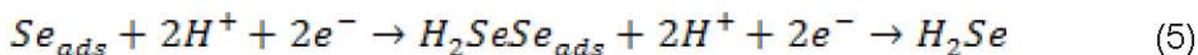


Figura 2. Respuesta electroquímica de un electrodo de Ti en una solución que contiene: 0,5 M de Na_2SO_4 y $[\text{Ga}^{3+}] = 0,05 \text{ M}$ (a) sin Ac.Cit. y (b) con 0,05 M de Ac.Cit. a pH 2,5. $v = 0,05 \text{ V/s}$.

A partir de este potencial se observa también la formación de burbujas en la superficie electrodo, lo cual sugiere que la reacción de evolución de hidrógeno estaría ocurriendo en paralelo con la reducción del galio. Al formarse burbujas sobre la superficie del electrodo se disminuyen los sitios activos de la misma, lo que dificulta la deposición del galio de forma homogénea.

En la Figura 3, se observa la respuesta voltamétrica para la reducción de Se (IV) en ausencia y presencia de iones citrato en el medio antes descrito; en ambos casos se observa un incremento en las corrientes a partir de $-0,3 \text{ V}$ con un máximo en $-0,6 \text{ V}$. Esta respuesta electroquímica puede ser atribuida a la reacción (Santos y Machado, 2004):





Adicionalmente, Rajeshwar *et al.*, (1994) asignan esta onda a la combinación de las ecuaciones (4) y (5):

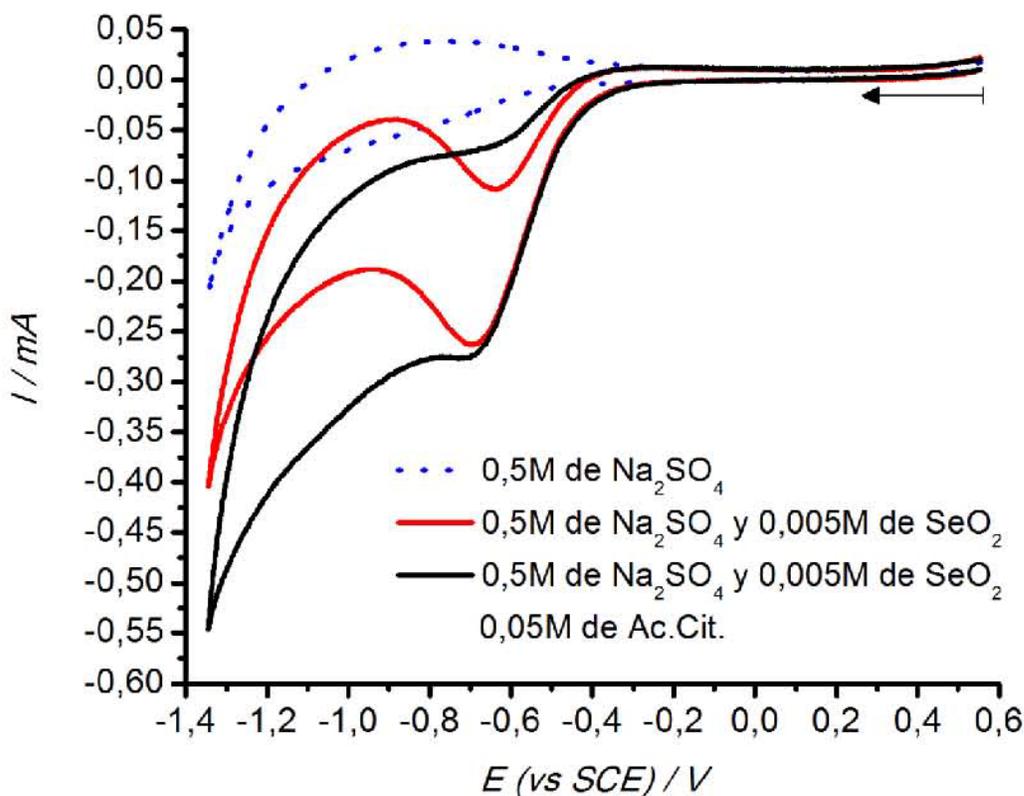
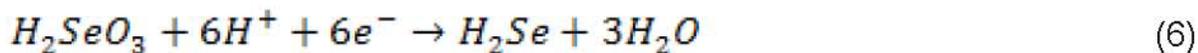
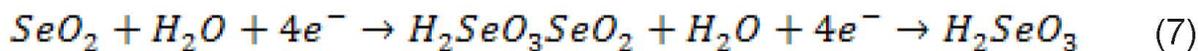


Figura 3. Respuesta electroquímica de un electrodo de Ti en una solución que contiene 0,5 M de Na_2SO_4 y 0,005 M de SeO_2 (a) sin Ac.Cit. y (b) con 0,05 M de Ac.Cit. a pH 2,5. $v = 0,05$ V/s

A pesar de la capacidad que tienen los complejos de desplazar el potencial de deposición de algunas sustancias [Wang *et al.*, (1985)], en este caso esto no se observa. Esto puede ser atribuido al hecho de que aunque están presentes iones citrato en solución, la reacción

predominante es la disolución del dióxido de selenio en agua, formándose ácido selenioso; en este caso los iones citrato difícilmente pueden desplazar al agua del catión hidratado (Skyllas-Kazacos, 1983):



Estudios electroquímicos de los sistemas binarios Cu-Se y Ga-Se

Para el estudio del sistema binario Cu-Se, se utilizó una solución de 0,01 M de CuSO_4 , 0,01M SeO_2 y 0,05M de ácido cítrico en un medio electrolítico de 0,5 M Na_2SO_4 a pH 2,5. Como se puede observar en la Figura 4, el voltograma obtenido es bastante complejo, debido a la gran cantidad de picos que se presentan en el intervalo desde -0,18 V hasta -0,75 V. Lo más relevante de este resultado es que se estaría depositando la fase binaria a potenciales menos catódicos que el potencial de la reacción Cu^{2+} a Cu^0 (Figura 1). De

acuerdo a los diagramas de Pourbaix (1974), planteados para el sistema $\text{Cu} + \text{Se} + \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C (Figura 5), es posible predecir que a pH inferiores de 2,5 las especies de Se^{4+} están presentes en la forma de H_2SeO_3 o HSeO_3 y, también, que estos se reducen a Se^0 a potenciales inferiores de +0,72 V. Sin embargo, aunque este potencial termodinámico es bastante alto, la cinética de esta reacción (ecuación 5) es muy lenta.

Así, la reducción de esta especie ocurre a potenciales más catódicos a partir de -0,18 V (Figura 4), que es donde comienza a depositarse el selenio elemental.

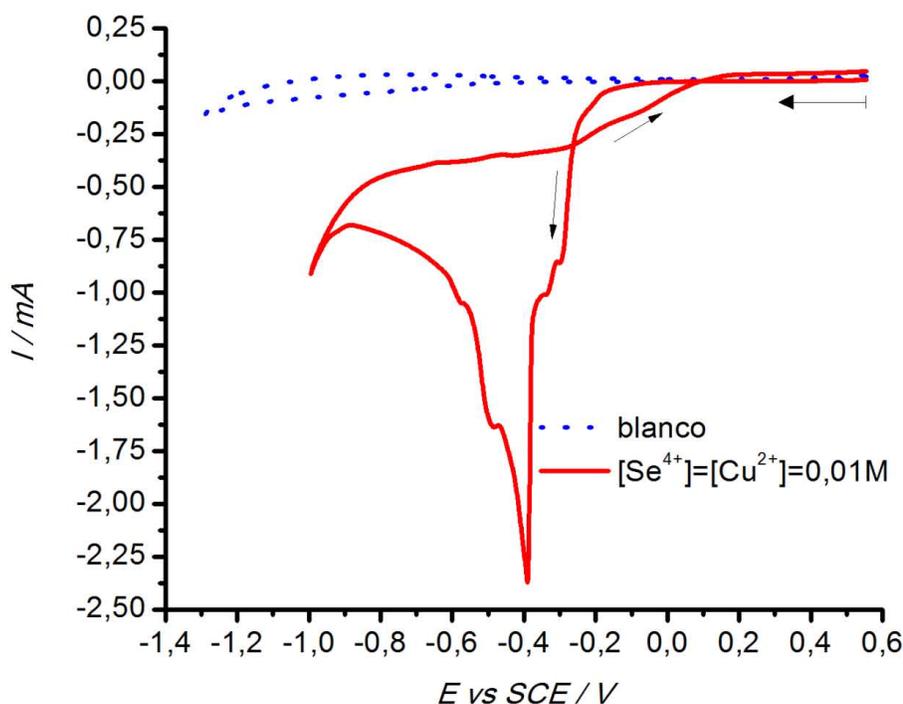


Figura 4. Respuesta electroquímica de un electrodo de Ti en una solución que contiene 0,5 M de Na_2SO_4 , 0,01 M de SeO_2 y 0,01 M de CuSO_4 con 0,05 M de Ac.Cit. a pH 2,5. $v = 0,05$ V/s

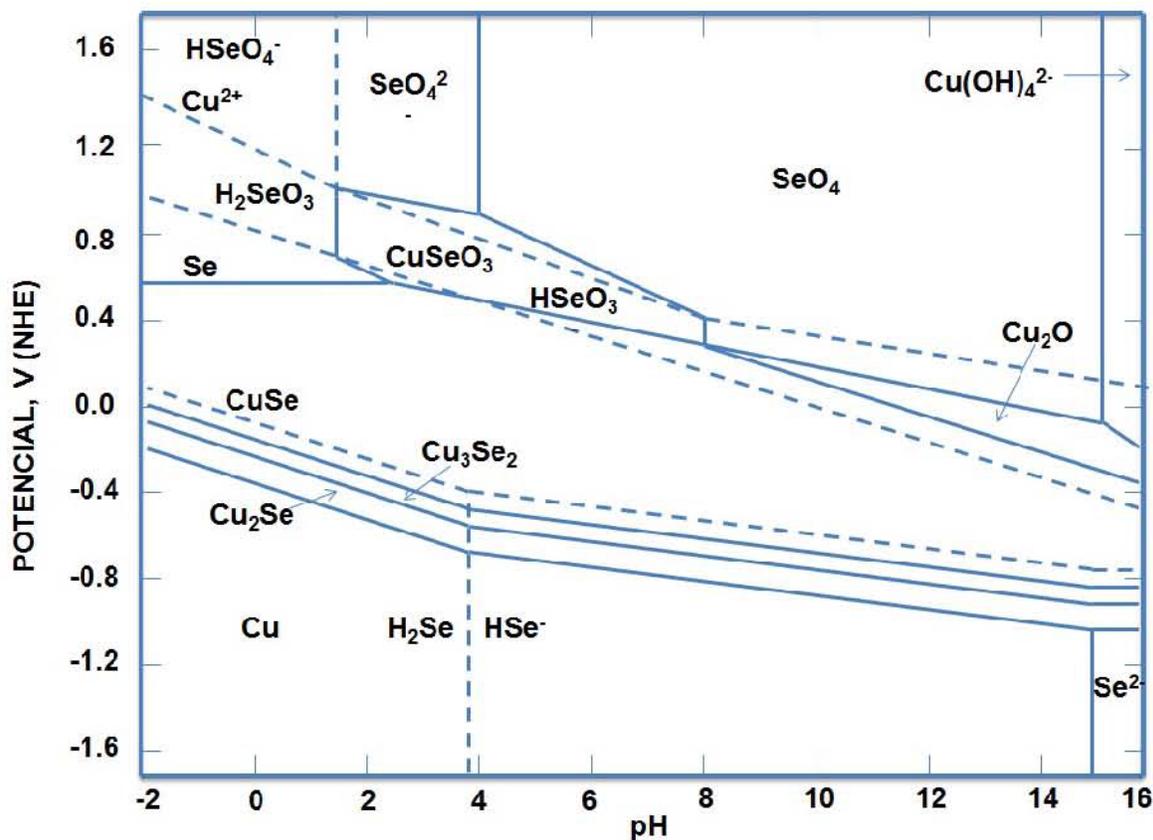
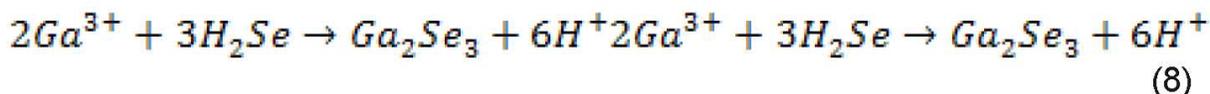


Figura 5. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu + Se + H₂O a 25°C

Luego, a potenciales más catódicos se observa una serie de picos catódicos que son atribuidos a la formación electroquímica de compuestos binarios Cu₂-XSe. Sin embargo, por la complejidad del sistema es difícil asignar a cada onda de reducción el proceso involucrado. Si observamos de nuevo la Figura 5, la primera reacción que podría estar ocurriendo es la formación de CuSe y, sucesivamente, a medida que el potencial del electrodo cambia a potenciales más negativos, se puede esperar que el CuSe se reduzca a Cu₃Se₂ y luego a Cu₂Se. Estas reacciones pueden ocurrir por diferentes vías y dependen enormemente del medio electrolítico y del sustrato [Wang *et al.*, (1985)], por lo tanto, establecer qué especies

se están formando no es posible usando solo voltametría cíclica.

La Figura 6 representa la voltametría cíclica del sistema binario Ga-Se, donde se utilizó una solución de 0,02 M de Ga³⁺, 0,01M SeO₂ y 0,05M de ácido cítrico en un medio electrolítico de 0,5 M Na₂SO₄ a pH 2,5. Se observa una onda asociada a la reducción de iones Se⁴⁺ a selenio elemental a un potencial de -0,74 V. Luego, a potenciales más catódicos, se observa una pequeña onda en -1,0 V que sugiere la formación de seleniuro de galio. Lai *et al.*, (2009) indican que en la solución binaria Ga-Se, el Ga³⁺ ayuda a la reducción de H₂SeO₃ a H₂Se. Entonces el H₂Se puede estar siendo consumido por los iones Ga³⁺, según la reacción:



También puede estar ocurriendo:

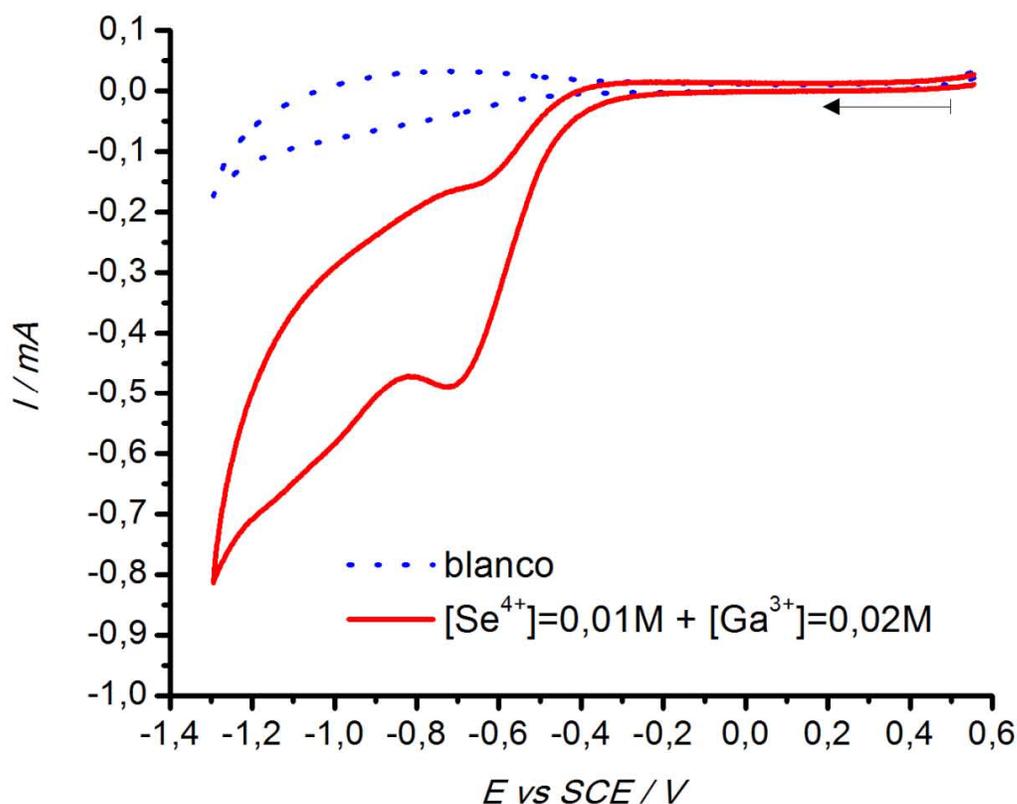
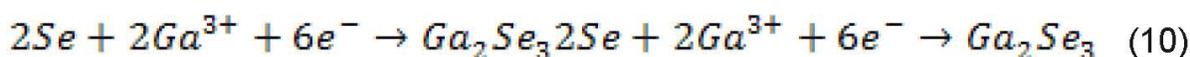
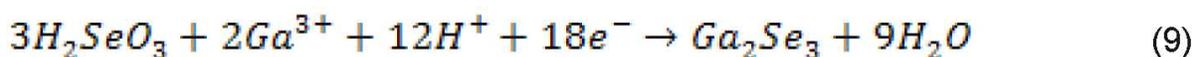


Figura 6. Respuesta electroquímica de un electrodo de Ti en una solución que contiene 0,5 M de Na_2SO_4 , 0,01 M de SeO_2 y 0,02 M de Ga^{3+} con 0,05 M de Ac.Cit. a pH 2,5. $v = 0,05$ V/s.

Estudios electroquímicos del sistema ternario Cu-Ga-Se

En la Figura 7, se observa que la respuesta voltamétrica para el sistema ternario Cu-Ga-Se es muy similar a la obtenida para el sistema binario Cu-Se, pero con un ligero aumento en las

corrientes catódicas a partir de -0,9 V. Debido a la complejidad del sistema, es difícil asociar este aumento de corriente a la formación de la fase ternaria o la deposición de galio metálico solo con estos estudios. La razón por la cual se evaluó este sistema fue que se partió del

hecho de que la deposición CuInSe₂ tiene lugar mediante la deposición de Cu₂-XSe que induce a la deposición de In³⁺ a potenciales menos catódicos (Kroger, 1978). Por lo tanto, se

esperaría que pudiera ocurrir un mecanismo similar para la formación de CuGaSe₂.

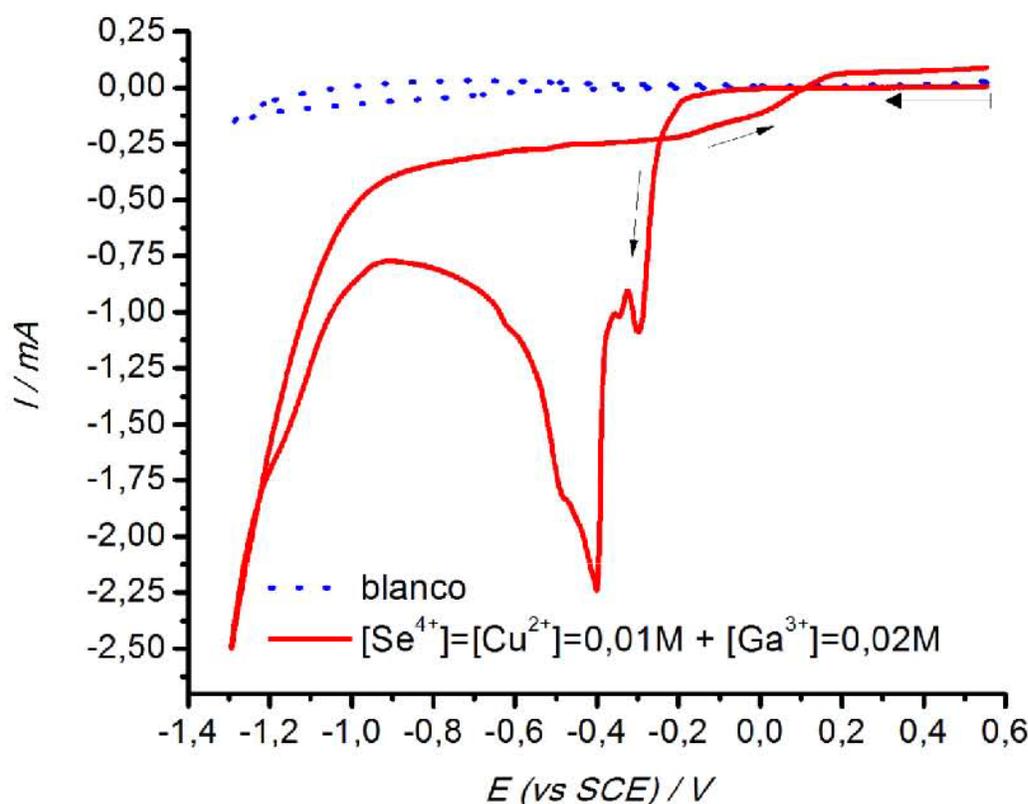


Figura 7. Respuesta electroquímica de un electrodo de Ti en una solución que contiene 0,5 M de Na₂SO₄, 0,01 M de SeO₂, 0,01 M de CuSO₄ y 0,02 M de Ga³⁺ con 0,05 M de Ac.Cit. a pH 2,5. $v = 0,05$ V/s

Crecimiento potencioestático de las películas de CuGaSe₂

Una vez evaluado el comportamiento electroquímico del sistema Cu-Ga-Se, se realizaron electrolisis potencioestáticas sobre un electrodo de titanio usando diferentes pulsos de potencial durante un tiempo de 600s. El medio electrolítico fue: 0,5M de Na₂SO₄, 1x10⁻²M de CuSO₄, 1x10⁻²M de SeO₂ y 2x10⁻²M de Ga³⁺ con 5x10⁻²M de ácido cítrico

a pH 2,5. Las muestras sintetizadas fueron analizadas por EDX (Tabla 1) para evaluar su composición atómica en función del potencial aplicado. Se observa en todos los casos que la relación entre cobre y selenio se mantiene prácticamente constante (cerca de 30% para cobre y 66% para el selenio) en todos los potenciales estudiados. También se observa que a un potencial de -1,2 V se confirma la presencia de

galio sobre el sustrato. Adicionalmente, se realizaron estudios de EDX en dos puntos del depósito y se evidencia que el porcentaje de composición atómica varía significativamente de 2,93 % a lo largo del depósito (zona color gris) y 60,21% en las zonas donde se observan depósitos aislados (zona color blanco), (Figura 8). De acuerdo a estos estudios, el galio solo se deposita en forma aislada en la película cuando se aplican potenciales muy catódicos (-1,2 V vs SCE); esto

sugiere que la reducción de galio ocurre en paralelo con la reacción de evolución de hidrógeno limitando su deposición. Aunque inicialmente se pensó que la inserción de galio podría ocurrir por un mecanismo similar a formación de CuInSe_2 , donde la deposición inicial de Cu_{2-x}Se induce a la deposición de indio a potenciales menos catódicos [Pottier y Maurin, (1989); Mishra y Rajeshwar, (1989)], para el caso del galio esto no ocurre.

Tabla 1. Distribución de los elementos presentes en la superficie electródica, depositado a diferentes pulsos de potencial durante 600 s.

Potencial / V	Tiempo de deposición	% de conc. Atómica		
		Cu	Ga	Se
-0,60 V	600s	31,16	-	68,84
-0,70 V	600s	33,73	-	66,27
-0,80 V	600s	36,53	-	63,47
-0,90 V	600s	28,90	-	71,10
-1,00 V	600s	33,96	-	66,04
-1,10 V	600s	32,53	-	67,47
-1,20 V*	600s	30,98	2,93	66,09
		8,60	60,21	31,19

* Se realizó el análisis de EDX en diferentes puntos.

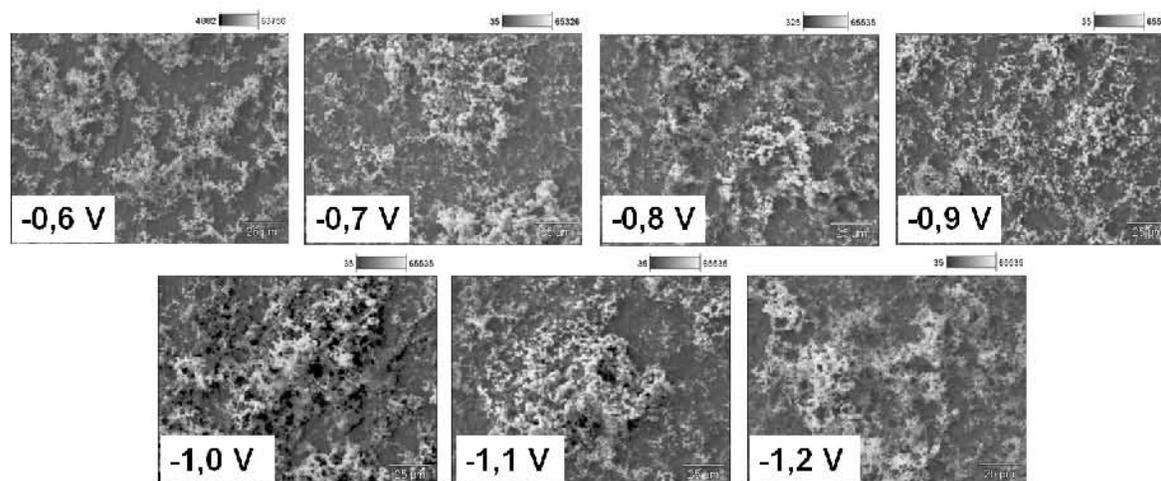


Figura 8. Microscopías a diferentes pulsos de potencial sobre Titanio.

Conclusiones

Los estudios mediante voltametría cíclica, de precursores y sus mezclas, muestran un sistema Cu-Ga-Se complejo, vista la gran cantidad de procesos involucrados en la formación de los depósitos. Considerados los resultados voltamétricos, se intentó sintetizar películas de CuGaSe₂ usando la técnica de electrolisis potencioestática, aplicando diferentes potenciales de deposición, usando como medio electrolítico una solución que contenía: 0,01M de SeO₂, 0,01M de CuSO₄, 0,02M de Ga³⁺ y 0,05M de ácido cítrico disueltos en 0,5M de Na₂SO₄. Los análisis de EDX mostraron que en el intervalo de potenciales entre -0,6V y -1,1V vs SCE no se evidencia la presencia de galio. Luego, a un potencial de -1,2V vs SCE se logra obtener galio según lo revelan estos mismos resultados; sin embargo, ellos revelan la ausencia de un depósito homogéneo sobre el sustrato. Es probable que un tratamiento térmico al depósito mejore la estequiometría esperada; sin embargo, se confirma que los resultados obtenidos en presencia de ácido cítrico como agente complejante, no favorecen la deposición de películas de CuGaSe₂.

Agradecimiento

Los autores agradecen al ONCTI, Programa PEII, proyecto 2011001099, CDCHTA – ULA y Misión Ciencia, por el financiamiento.

Referencias Bibliográficas

Archer, M. (2002). Photovoltaics and photoelectrochemistry: similarities and

differences. *Physica E*. 14: 61-64.

Chassaing, E.; Vu Quang, K.; Wiart, R. (1986). Kinetics of Copper Electrodeposition in Citrate Electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 16: 591-604.

Gujar, T.; Shinde, V.; Park, J.; Lee, H.; Jung, K.; Joo, O. (2008). Electrodeposition of photoactive 1D Gallium selenide Quantum Dots. *Electrochimica Acta*. 54: 829-834.

Jebaraj, J.; Muthuraj, J.; Rasmussen, D.; Suni, I. (2011). Electrodeposition of CuGaSe₂ from a Thiocyanate-Containing Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 158: D54.

Kois, J.; Ganchev, M.; Kaelin, M.; Bereznev, S.; Tzvetkova, E.; Volobujeva, O.; Stratieva, N.; Tiwari, A. (2008). Electrodeposition of Cu-In-Ga Thin Solid Films for Cu(In,Ga)Se₂ Based Solar Cells. *Thin Solid Films*. 516:5948-5952.

Kroger, F. (1978). Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds. *Journal of The Electrochemical Society*. 125: 2028-2034.

Lai, Y.; Liu, F.; Kuang, S.; Liu, J.; Zhang, Z.; Li, J.; Liu, Y. (2009). Electrodeposition-Based Preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)[sub 2] Thin Films. *Electrochemical and Solid State Letters*. 12 (9): D65-D67.

Lai, Y.; Liu, J.; Yang, J.; Wang, B.; Liu, F.; Li, J.; Liu, Y. (2011). Incorporation Mechanism of Indium and Gallium during Electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film. *Journal of The Electrochemical Society*. 158: D704-D709.

- Leisch, J.; Abushama, J.; Turner, J. A. (2005). Investigation of CuGaSe₂ Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting Devices. En 208th ECS Meeting Abstracts (Comp.). Los Angeles, EEUU: The Electrochemical Society. 821 pp.
- Lizama-Tzec, F.; Canché-Canul, L.; Oskam, G. (2011). Electrodeposition of copper into trenches from a citrate plating bath. *Electrochimica Acta*. 56: 9391–9396.
- Mishra, K.; Rajeshwar, K. (1989). A Voltammetric Study of the Electrodeposition Chemistry in the Cu + In + Se System. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 271: 279-294.
- Oda, Y.; Minemoto, T.; Takakura, H. (2008). *Journal of The Electrochemical Society*. 155: H292.
- Oliveira, M.; Azevedo, M.; Cunha, A. (2002). A Voltammetric Study of the Electrodeposition of CuInSe₂ in a Citrate Electrolyte. *Thin Solid Films*. 405: 129-134.
- Pottier, D.; Maurin, G. (1989). Preparation of Polycrystalline Thin Films of CuInSe₂ by Electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*. 19:361-367.
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (Second Edition)*. Paris: NACE International.
- Rajeshwar, K.; Myung, N.; Tacconi, N. (1994). A combined Voltammetric and Electrochemical Quartz Crystal Microgravimetry Study of the reduction of aqueous Se(IV) at gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 375: 109-115.
- Rode, S.; Henninot, C.; Vallières, C.; Matlosz, M. (2004). Complexation Chemistry in Copper Plating from Citrate Baths. *Journal of The Electrochemical Society*. 15:C405-C411.
- Rusu, M.; Doka, S.; Kaufmann, C.; Grigorieva, N.; Schedel-Niedrig, T.; Lux-Steiner, M. (2005). Solar cells based on CCSVT-grown CuGaSe₂—Absorber and Device Properties. *Thin Solid Films*. 480: 341– 346.
- Santos, M.; Machado, S. (2004). Microgravimetric, Rotating Ring-disc and Voltammetric Studies of the Underpotential Deposition of Selenium on Polycrystalline Platinum Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 567: 203–210.
- Skyllas-Kazacos, M. (1983). Electrodeposition of CdSe and CdSe+CdTe thin films from cyanide solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 148: 233-239.
- Société de Chimie Physique. (1957). *Journal Chimie Physique (Vol. 54)*. Paris. 597 pp.
- Thouin, L.; Rouquette-Sanchez, S.; Vedel, J. (1993). Electrodeposition of Copper- Selenium binaries in Citric Acid Medium. *Electrochimica Acta*. 38:2387-2394.
- Wang, C.; Cheng, K.; Yang, S.; Hwang, F. (1985). The Growth and Characterization of CdTe Epitaxial Layers on CdTe and InSb by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Journal of Applied Physics*. 58: 757-762.