



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΛΜΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ
ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΦΙΑΜ
ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΙΚΟΥ CuInSe_2

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΡΕΒΕΚΚΑ ΚΟΥΤΣΙΚΟΥ

Διπλωματούχος Φυσικός

ΑΘΗΝΑ 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΛΜΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ
ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΦΙΑΜ
ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΙΚΟΥ CuInSe_2

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΡΕΒΕΚΚΑ ΚΟΥΤΣΙΚΟΥ

Διπλωματούχος Φυσικός

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΜΙΡΤΑΤ ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ
ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΜΕΛΗ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

ΓΛΥΚΕΡΙΑ ΚΑΚΑΛΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

ΖΑΦΕΙΡΗΣ ΛΟΪΖΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΜΕΛΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

Λουκάς Ζουμπουλάκης, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Γλυκερία Κακάλη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ζαφείρης Λοΐζος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ευαγγελία Παυλάτου, Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Πολύκαρπος Φαλάρας, Ερευνητής Α΄ Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος”

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα» (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

Αφιερώνεται στην οικογένεια μου

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διεξήχθη στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Ι “Χημικών Επιστημών” της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π. Μιρτάτ Μπουρουσιάν και με Συμβουλευτική Επιτροπή αποτελούμενη από την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Γλυκερία Κακάλη και τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Ζαφείρη Λοΐζο. Το ερευνητικό έργο υποστηρίχθηκε με τη χορήγηση υποτροφίας από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του Ε.Μ.Π..

Η διεξαγωγή και η ολοκλήρωση της εργασίας αυτής είναι ένας προσωπικός αγώνας που όμως δεν θα ήταν εφικτός χωρίς τη συνδρομή και υποστήριξη πολλών ανθρώπων, τους οποίους και θα ήθελα να ευχαριστήσω από τη θέση αυτή και να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη.

Ο πρώτος άνθρωπος που ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου είναι φυσικά ο Καθηγητής μου Μιρτάτ Μπουρουσιάν. Από την πρώτη κιόλας στιγμή που μπήκα στο Εργαστήριο το 2007 μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με την έρευνα με αμέριστη ελευθερία. Η καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής, η δημιουργική κριτική του, η διαρκής παρουσία του, οι ατελείωτες επιστημονικές κουβέντες και η αγάπη και μεθοδικότητα για αυτό που κάνει αποτέλεσαν εφιαλτήριο για την επιστημονική μου ανάπτυξη και ωρίμανση. Πέραν των επιστημονικών, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την υποστήριξη και βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια σε όλους τους τομείς, για την κατανόηση σε δύσκολες για μένα στιγμές, αλλά και για την πίστη του στις δυνατότητές μου.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Ζαφείρη Λοΐζο για την άριστη συνεργασία, την αφιέρωση πολύτιμου χρόνου, την αστείρευτη διάθεση για βοήθεια σε όλα τα στάδια της διδακτορικής διατριβής, καθώς και για τη συμμετοχή του στη Συμβουλευτική Επιτροπή.

Ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Γλυκερία Κακάλη για τη υποστήριξη και το ειλικρινές ενδιαφέρον. Η συμμετοχή της στη Συμβουλευτική Επιτροπή είναι πολύ σημαντική για μένα αφού μαζί με τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π. Λουκά Ζουμπουλάκη με υποστήριζαν από την εποχή της μεταπτυχιακής μου εργασίας και με εμπιστεύτηκαν έως και σήμερα στην συνέχιση του επιστημονικού αυτού ταξιδιού.

Αισθάνομαι επίσης την ανάγκη να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ τις Καθηγήτριες του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας και μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, Κωνσταντίνα Κόλλια, και Ευαγγελία Παυλάτου για τις πολύτιμες συμβουλές τους, τη συνεχή συμπαράσταση, την άμεση ανταπόκριση οποτεδήποτε χρειαζόμουν τη βοήθειά τους σε συνδυασμό πάντα με το φιλικό κλίμα.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Ερευνητή του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος Πολύκαρπο Φαλάρα, για την ιδιαίτερη τιμή της συμμετοχής του στην Εξεταστική Επιτροπή της διατριβής αυτής καθώς και για το γεγονός ότι μου προσέφερε απλόχερα πρόσβαση στο Εργαστήριό του για την πραγματοποίηση μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman.

Επίσης, ευχαριστώ τον Δρ. Θανάση Ιωαννίδη για την πολύτιμη τεχνική βοήθεια, τις επιστημονικές συμβουλές και τις εποικοδομητικές συζητήσεις.

Τη Δρ. Χημικό Τατιάνα Κοσάνοβιτς, η οποία με έφερε σε επαφή με το χώρο του Εργαστηρίου και μοιράστηκε της γνώσεις της μαζί μου καθώς και τον Δρ. Διονύσιο Καρούσο, ο οποίος είχε πάντα την διάθεση να με βοηθήσει στην κατανόηση και ερμηνεία των ηλεκτροχημικών φαινομένων.

Τον Χημικό Μηχανικό, Υ.Δ. και φίλο Δημήτρη Βασιλακόπουλο, ο οποίος ήταν δίπλα μου σε όλα τα στάδια της διδακτορικής διατριβής, με τις συμβουλές, την υπομονή και την ικανότητα του στην εξεύρεση λύσεων ακόμα και σε στιγμές που δεν είχε το χρόνο.

Όλους τους συναδέλφους από το Εργαστήριο Γενικής Χημείας, που πραγματικά ομόρφυναν κάθε στιγμή στο εργαστήριο. Η άσπογη συνεργασία μας, οι ενδιαφέρουσες συζητήσεις καθώς και η αμέριστη συμπαράσταση όλων τις δύσκολες στιγμές έκαναν τα χρόνια να περάσουν πολύ γλυκά.

Τους τεχνικούς υπεύθυνους του Οριζόντιου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για τη βοήθεια στο χαρακτηρισμό των αποθεμάτων καθώς και τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές (Βαγγέλη, Δημήτρη, Γιώργο, Ελένη, Μιχάλη, Βάσω και Ζήση) με τους οποίους συνεργάστηκα στο πλαίσιο των διπλωματικών και μεταπτυχιακών τους εργασιών.

Όμως, το πιο μεγάλο ευχαριστώ από όλα το οφείλω δικαιωματικά στην οικογένεια μου, και ιδιαίτερα στους γονείς μου Γιώργο και Δήμητρα, για τη ουσιαστική συμπαράσταση, την κατανόηση, την υπομονή και την άπλετη αγάπη τους σε όλη τη διάρκεια της ζωής μου. Όλα αυτά τα χρόνια δεν έπαψαν να πιστεύουν σε μένα, προσφέροντας μου τις κατάλληλες αρχικές συνθήκες και δεν σταμάτησαν ποτέ να μου θυμίζουν ότι το μόνο που μπορεί να σταματήσει έναν άνθρωπο που προσπαθεί είναι ο ίδιος του ο εαυτός. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον αδερφό μου Βαγγέλη, ο οποίος είναι πάντα δίπλα μου σιωπηλά και με διδάσκει με τη δική του ήρεμη δύναμη. Ελπίζω με την ολοκλήρωση της διατριβής αυτής να τους έκανα να νιώσουν υπερήφανοι για μένα.

Τέλος, στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής συνέβαλε καταλυτικά ο σύζυγος και συνοδοιπόρος μου στη ζωή, ο Γιώργος μου, που με το χαρακτήρα του, την απεριόριστη αγάπη και την πνευματική και ψυχολογική στήριξη έκανε τα δύσκολα να φαίνονται απλά. Σε ευχαριστώ για όλες τις θυσίες που έκανες και είμαι ευγνώμων για την υπομονή που επέδειξες μαζί μου.

Ρεβέκκα Κούτσικου

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

Περίληψη

Σκοπός της διατριβής είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση του δισεληνιδίου του χαλκο-ινδίου, CuInSe_2 (CIS), και παρασκευή του υπό τη μορφή πολυκρυσταλλικών φιλμ πάνω σε αγωγίμο υπόστρωμα, για χρήση σε εφαρμογές ημιαγωγών και σε φωτοβολταϊκά/ηλιακά στοιχεία νέας γενιάς. Η πειραματική εργασία περιλαμβάνει τη διερεύνηση του ηλεκτρολυτικού σχηματισμού διμερών και τριμερών ενώσεων στο σύστημα Cu-In-Se από όξινα, νιτρικά ηλεκτρολυτικά λουτρά Cu(II) , In(III) , Se(IV) , παρουσία κιτρικών, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, ως συμπλοκοποιητή, και βοηθητικού ηλεκτρολύτη KNO_3 . Η σύνθεση των ενώσεων αυτών πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού ή πυκνότητας ρεύματος και παλμικού δυναμικού, με μεταβολή των *ηλεκτρικών* (δυναμικό, πυκνότητα ρεύματος, παλμικό δυναμικό αιχμής και αναστροφής, κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης, περίοδοι παλμών) και *χημικών* παραμέτρων (συγκεντρώσεις ηλεκτροενεργών και βοηθητικών συστατικών, pH λουτρού), του χρόνου απόθεσης, του υποστρώματος απόθεσης (Ti , Ni , αγωγίμο γυαλί FTO), καθώς και της θερμοκρασίας του λουτρού. Τα λαμβανόμενα ηλεκτροαποθέματα υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία ανόπτησης (τυπικά 350°C για 30 min) σε ατμόσφαιρα αζώτου, για βελτίωση της στοιχειομετρίας και της κρυσταλλικότητά τους, ή/και χημική κατεργασία με διαλύματα κυανιδίων για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων δευτερευόντων φάσεων. Η ηλεκτροχημεία του συστήματος και ο μηχανισμός ηλεκτροαναγωγής/απόθεσης μελετήθηκαν με την τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας. Ο δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των στερεών υλικών πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης τυπικής ή υψηλής ανάλυσης [(FE)SEM] και μικροανάλυση RAMAN. Για την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μικροανάλυση ακτίνων X από διασπορά ενέργειας (EDX). Ο χαρακτηρισμός των ηλεκτρολυτικών υμενίων περιελάμβανε προσδιορισμό του πάχους και του ενεργειακού διακένου των ημιαγωγίμων ενώσεων μέσω οπτικών μετρήσεων σε φασματοόμετρο ή ανάκλαση λέιζερ.

Στο πρώτο κεφάλαιο της διατριβής παρουσιάζονται και περιγράφονται τα διαγράμματα φάσεων ισορροπίας στο σύστημα Cu-In-Se , συγκεκριμένα τα διμερή διαγράμματα Cu-Se , In-Se , και Cu-In , καθώς και το «ψευδο-διμερές» $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ (για ορισμένη περιεκτικότητα σεληνίου, ήτοι καθορισμένη στοιχειομετρία σθένους) που προσιδιάζει στην ένωση CuInSe_2 . Γίνεται μια εισαγωγή σχετικά με την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των χαλκοπυριτικών ημιαγωγών, ενώ παράλληλα παρουσιάζεται η εξέλιξη του CuInSe_2 σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές και περιγράφεται η δομή των ηλιακών κυψελών λεπτών υμενίων που είναι βασισμένες σ' αυτό. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις μεθόδους παρασκευής λεπτών φιλμ, ιδιαίτερα εκείνες που έχουν αξιοποιηθεί για την παρασκευή λεπτών φιλμ CIS για φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Στο τρίτο κεφάλαιο δίνεται μια γενική περιγραφή της τεχνικής ηλεκτροχημικής σύνθεσης/παρασκευής με έμφαση στη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης υπό συνθήκες σταθερού και παλμικού δυναμικού, όπως χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της εργασίας, και επισημαίνονται βασικές έννοιες που αφορούν τις διεπιφανειακές ηλεκτροχημικές δράσεις. Παρουσιάζονται επίσης βασικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, όπως η κυκλική βολταμμετρία. Στο τέταρτο κεφάλαιο πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση της ηλεκτρολυτικής παρασκευής λεπτών υμενίων CuInSe_2 και παράγωγων ενώσεων, και περιγράφονται οι μηχανισμοί ηλεκτροκρυστάλλωσης αυτών. Περιγράφονται τέλος οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των αποθεμάτων.

Το πειραματικό μέρος ξεκινά με την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας για την ηλεκτρολυτική παρασκευή φιλμ στο οικείο σύστημα. Αναλύονται τα στάδια προετοιμασίας της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, και περιγράφεται η πειραματική διάταξη και οι κατεργασίες που εφαρμόστηκαν μετά την ηλεκτροαπόθεση (θερμική κατεργασία/ανόπτηση και/ή χημική προσβολή).

Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμμετρίας σε συνδυασμό με τα πειράματα απόθεσης έδειξαν, σε συμφωνία με τα μοντέλα που περιγράφονται στη βιβλιογραφία σχετικά με τον μηχανισμό της ηλεκτροσύνθεσης CuInSe_2 , ότι κατά την ηλεκτροχημική απόθεση της ένωσης σχηματίζονται αρχικά πάνω στο ηλεκτροδιακό υπόστρωμα ενώσεις σεληνιδίων του χαλκού, Cu_xSe , οι οποίες υποβοηθούν την αναγωγή του In(III) για τη σύνθεση της τριμερούς ένωσης.

Στο πλαίσιο αυτό, η μελέτη διμερών ηλεκτροαποθεμάτων από λουτρά Cu(II)+Se(IV) έδειξε ότι

η διεργασία ηλεκτρόλυσης έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό κυρίως των ενώσεων CuSe, Cu₂Se, Cu_{2-x}Se (Cu_{1.8}Se) και Cu₃Se₂ σε μικρότερες ή μεγαλύτερες σχετικές ποσότητες, ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες. Διαπιστώνεται, ότι η ολική σύσταση των πολυκρυσταλλικών, πολυφασικών αυτών αποθεμάτων, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και οι προτιμώμενοι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί, οι σχετικές αναλογίες των φάσεων, καθώς και η κρυσταλλική μορφολογία των υμενίων, εξαρτώνται από τις ακριβείς όσο και από τις σχετικές συγκεντρώσεις των ιόντων Cu(II) και Se(IV) στο λουτρό, καθώς και από το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης και τη θερμοκρασία του λουτρού.

Με οδηγό τα αποτελέσματα αυτά, έγιναν αποθέσεις Cu-In-Se αρχικά υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού και ακολούθως με την επιβολή παλμικού δυναμικού. Διαπιστώθηκε, ότι στις εφαρμοζόμενες συνθήκες σταθερού δυναμικού, δεν επιτυγχάνεται ο απευθείας ηλεκτροχημικός σχηματισμός στοιχειομετρικού, χαλκοπυριτικού CuInSe₂. Η θερμική κατεργασία ήταν απαραίτητη για τον σχηματισμό της επιθυμητής κρυσταλλικής φάσης. Ωστόσο, η χρήση της μεθόδου παλμικού δυναμικού, με κατάλληλη ρύθμιση των συνθηκών εργασίας, οδήγησε στη λήψη κρυσταλλικών φάσεων CuInSe₂ από το στάδιο ακόμα της απόθεσης. Το πάχος των αποτιθέμενων επιστρωμάτων βρέθηκε ότι αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τον χρόνο απόθεσης με ταυτόχρονη βελτίωση της επιθυμητής στοιχειομετρίας και της κρυσταλλικότητας, έως περίπου το 1 μm. Έτσι, βελτιστοποιώντας τις παραμέτρους της απόθεσης, ελήφθησαν επιστρώματα μικρομετρικού πάχους, πλούσια σε κρυσταλλίτες CuInSe₂ με ισχυρό (112)_{τετρ} προσανατολισμό, τα οποία περιείχαν σε μικρές ποσότητες συγγενείς τριμερείς ενώσεις (ODC) και σεληνίδια του χαλκού. Πειράματα κυκλικής φωτοβολταμετρίας έδειξαν ότι τα αποθέματα παρουσιάζουν ημιαγωγιμότητα *p*-τύπου (αποδέκτη). Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος των στοιχειομετρικών αποθεμάτων CuInSe₂ βρέθηκε ότι προσεγγίζουν τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή. Γενικά, διαπιστώθηκε, ότι αναγκαίες συνθήκες για την επίτευξη καλής στοιχειομετρίας, αλλά κυρίως για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ανεπιθύμητων, δευτερευουσών φάσεων στα ηλεκτροαποθέματα, είναι η χρήση περίσσειας In(III) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και η εφαρμογή χρόνου απόθεσης t_{on} πολύ μικρότερου σε σχέση με τον χρόνο χαλάρωσης t_{off} , σε συνδυασμό με μετρίως υψηλή συχνότητα παλμών (1 Hz), δηλ. μια διαδικασία που περιελάμβανε σύντομους καθοδικούς παλμούς και μεγάλους χρόνους χαλάρωσης με μηδενικά ή ελαφρώς ανοδικά ρεύματα. Τα καλύτερα αποτελέσματα αναφορικά κυρίως με την κρυσταλλικότητα των αποθεμάτων επιτεύχθηκαν με pH λουτρού κοντά στο 1.60 και συγκέντρωση κιτρικών στο εύρος 25 έως 60 × 10⁻³M. Η εργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρέθηκε ότι ευνοεί, συγκριτικά με υψηλότερες θερμοκρασίες λουτρού, τη λήψη φιλμ με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα και καλύτερη πρόσφυση στο υπόστρωμα. Η μικροδομή των επιστρωμάτων που παρήχθησαν με τον τρόπο αυτό ήταν εξαιρετικά κατάλληλη για υποβολή σε θερμική κατεργασία, δηλαδή τα φιλμ που παρασκευάστηκαν με την τεχνική παλμικής απόθεσης αποτελούν εξαιρετικά κατάλληλη πρώτη ύλη για την πραγματοποίηση επιτυχημένης θερμικής κατεργασίας, καθώς μετά την πύρωση λαμβάνεται μια πολύ καλά σχηματισμένη κρυσταλλική φάση CuInSe₂ χωρίς προτιμώμενο προσανατολισμό.

Πρέπει να τονιστεί, ωστόσο, ότι με την εφαρμογή συνθηκών παλμικού δυναμικού κατέστη δυνατός ο σχηματισμός υψηλής ποιότητας επιστρωμάτων χαλκοπυριτικού CuInSe₂ από το στάδιο της ηλεκτροαπόθεσης και μόνο. Αναφορικά με τη δομική και μορφολογική τους ποιότητα, τα καλύτερα δοκίμια που παρασκευάστηκαν είναι παρόμοια με τα πολυκρυσταλλικά φιλμ που λαμβάνονται με χρήση των καθιερωμένων, τυπικών θερμικών μεθόδων απόθεσης (π.χ., εξαέρωση υπό κενό), ενώ, σε πολλές περιπτώσεις, υπερτερούν σε σχέση με θερμικά κατεργασμένα ηλεκτροαποθέματα.

Abstract

The aim of the present thesis is the electrochemical synthesis of chalcopyrite CuInSe_2 (CIS) and preparation of the compound in the form of thin polycrystalline films intended for use in solar cell device applications. The experimental work comprises, in particular, an inquiry of the possibility to attain electrolytic formation of binary and ternary compounds in the Cu–In–Se system from acidic aqueous solutions containing Cu(II), In(III), Se(IV) electroactive species, in the presence of citrates ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) as complexing agent and KNO_3 as supporting electrolyte. Electrodeposition was carried out under constant (DC) or pulsed potential (PP); the influence of process parameters, such as the applied DC potential, pulse potential and related parameters (duty cycle, pulse period), bath composition, pH, deposition time, type of the substrate (Ti, Ni, FTO conductive glass) and bath temperature, were investigated. The deposits were subjected to thermal annealing (typically $350\text{ }^\circ\text{C}$ in nitrogen atmosphere) and/or chemical etching in cyanide solutions in order to improve their stoichiometry and crystallinity and remove deleterious secondary phases. The electrochemistry of the system and the electrosynthesis/film preparation mechanism were investigated mostly by cyclic voltammetry. The structural and morphological characterization of the deposits were carried out by X-ray powder diffractometry (XRD), typical or high resolution Scanning Electron Microscopy [(FE)SEM], and micro-RAMAN spectroscopy. The elemental composition of samples was assessed by Energy dispersive X-ray local analysis (EDX). Reflection (laser) spectroscopy was used to estimate the film thickness, as well as the electronic band gap width of semiconductive samples.

Equilibrium phase diagrams in the Cu–In–Se system are given and commented in the first chapter of the dissertation; the description includes in particular the metallurgical diagrams of the Cu–Se, In–Se, Cu–In binaries, and the pseudo-binary, $\text{Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$ cut of the ternary system (comprising definite selenium content, namely fixed valence stoichiometry) proper for the CuInSe_2 compound. Further, the structure and properties of chalcopyrite semiconductors, and the significance of CuInSe_2 in photovoltaic applications, together with a description of thin film solar cells based on this material, are introduced. The second chapter refers to thin film fabrication techniques, especially those used for the preparation of materials for photovoltaic applications. The third chapter comprises a general discussion on electrochemical preparation aspects, with emphasis in electrolytic deposition under constant or pulse potential, used in this work, as well as on basic electrochemical diagnostic techniques, such as the cyclic voltammetry. A literature review on the electrolytic preparation of CuInSe_2 and derivative compound thin films is held in the fourth chapter along with a description of electrocrystallization mechanisms. This part is concluded with a brief report on material characterization techniques.

The experimental part of this work starts with a description of the procedures followed for bath preparation, electrode surface preparation, and the experimental setup utilized for voltammetry experiments and film formation, as well as the post-treatments applied, namely the thermal treatment/annealing and chemical etching.

The cyclic voltammetry results were found to corroborate the basic aspects of the assumed mechanism of CuInSe_2 electrosynthesis, as reported in the literature, suggesting that during the cathodic deposition of the compound, Cu_xSe crystallites are initially formed on the electrode substrate, which enable/assist the underpotential reduction of In(III) and allow the production of the ternary CuInSe_2 chalcopyrite phase. The study of electrochemical deposition from binary Cu(II)+Se(IV) baths showed that the method leads to formation of mixtures containing a series of copper-selenium compounds, in particular CuSe , Cu_2Se , Cu_{2-x}Se ($\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$) and Cu_3Se_2 in various proportions, depending on the applied conditions. The elemental and phase composition of the as-obtained multi-phase deposits as well as the film crystallinity, crystallographic textures and morphology depended on both the total and relative concentrations of Cu(II) and Se(IV) species in solution, and the applied DC or PP conditions of deposition.

Based on the above results, deposition experiments were carried out in the Cu–In–Se system by employing DC constant or pulsed-potential conditions. In the former case, deposition leads to the formation of ill-crystallized, multi-phase mixtures which necessitate thermal treatment to give the

desired chalcopyrite phase. On the other hand, the pulse potential technique with appropriate adjustment of the plating conditions enabled growth of the ternary chalcopyrite CuInSe_2 already from the deposition stage. By optimizing the plating parameters, films were obtained which were rich in CuInSe_2 crystallites having strong $\text{CIS}(112)_{\text{tet}}$ preferred orientation; although containing small quantities of chalcopyrite-variant phases (ordered defect compound; ODC) and binary copper selenides. In general, good stoichiometry and lack of undesirable phases in the deposits was achieved by having an excess of In(III) in solution and using an off-time longer than the on-time (i.e. $t_{\text{off}} > t_{\text{on}}$) with short periods (not longer than 1 s), i.e., short cathodic pulses and long relaxation times with slightly anodic or zero value currents. Best results in terms of stoichiometry were obtained with the bath-pH adjusted in the 1.60 to 1.70 range and with concentrations of citrate additive between 25 and 60 mM. Formation of high quality deposits with good adherence to the substrate was achieved at room temperature rather than higher bath temperatures. The thickness of the deposits was found to increase almost linearly with deposition time along with an improvement in the desired stoichiometry and crystallinity, up to about one μm thickness. Photovoltammetry experiments indicated *p*-type conductivity for the electrodeposited layers in the whole scan range. The band gap widths of stoichiometric/crystalline samples were found to approach the theoretically expected value of ca. 1 eV. Although the application of pulse plating moderated the need of post-treatments, it was shown also that the solid state structure of the pulse plated films make them ideal precursors for annealing treatment.

To sum up, it is demonstrated in this work that copper indium diselenide films resembling those synthesized by vacuum methods, and in many cases outmatching in structural quality thermally treated electrodeposited films, can be produced by pulsed potential deposition from an acidic aqueous bath of Cu(II) , In(III) , Se(IV) in the presence of citrates. It was understood that pulse plating is possibly the key technique for the electrolytic production of high quality single phase films of CuInSe_2 and similar/derivative systems.

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	iii
Αγγλική περίληψη.....	v
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	1
I-1: Το σύστημα Cu-In-Se και ο χαλκοπυρίτης CuInSe_2	2
I-2: Μέθοδοι σύνθεσης λεπτών υμενίων CuInSe_2	35
I-3: Ηλεκτροχημικές Διεργασίες.....	53
I-4: Ηλεκτρολυτική απόθεση CuInSe_2	76
I-5: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού αποθεμάτων.....	95
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	109
II-1: Πειραματική διαδικασία.....	110
II-2: Κυκλική βολταμμετρία.....	120
II-3: Ηλεκτροαπόθεση Cu-Se υπό συνθήκες συνεχούς και παλμικού δυναμικού	141
II-4: Ηλεκτροαπόθεση Cu-In-Se υπό συνεχούς δυναμικού – Χαρακτηρισμός αποθεμάτων.....	165
II-5: Παλμική ηλεκτροαπόθεση και χαρακτηρισμός αποθεμάτων Cu-In-Se.....	191
II-6: Σύνοψη Αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα.....	263
II-7: Προοπτικές.....	272
III. ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ.....	273
Ευρετήριο συμβόλων.....	274
Ευρετήριο συντμήσεων.....	276
Πρότυπα JCPDS.....	279

ΜΕΡΟΣ Ι

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ
ΚΑΙ
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

I-1:

Το σύστημα Cu(II)-In(III)-Se(IV) και ο χαλκοπυρίτης CuInSe₂

1.1 Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων.....	3
1.1.1 Διμερή διαγράμματα φάσεων στο σύστημα Cu(II)-In(III)-Se(IV).....	3
1.1.2 Τριμερές διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Cu(II)-In(III)-Se(IV).....	9
1.1.3 Ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης.....	12
1.2 Ιδιότητες του χαλκοπυρίτη CuInSe ₂	16
1.2.1 Κρυσταλλική δομή.....	16
1.2.2 Οπτικές Ιδιότητες.....	17
1.2.3 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.....	21
1.2.4 Κρυσταλλικές αταξίες.....	23
1.2.5 Η επιφάνεια και τα περατωτικά όρια των κόκκων.....	25
1.3 Το CuInSe ₂ και οι παράγωγες ενώσεις ως φωτοβολταϊκά υλικά.....	27

1.1 Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων

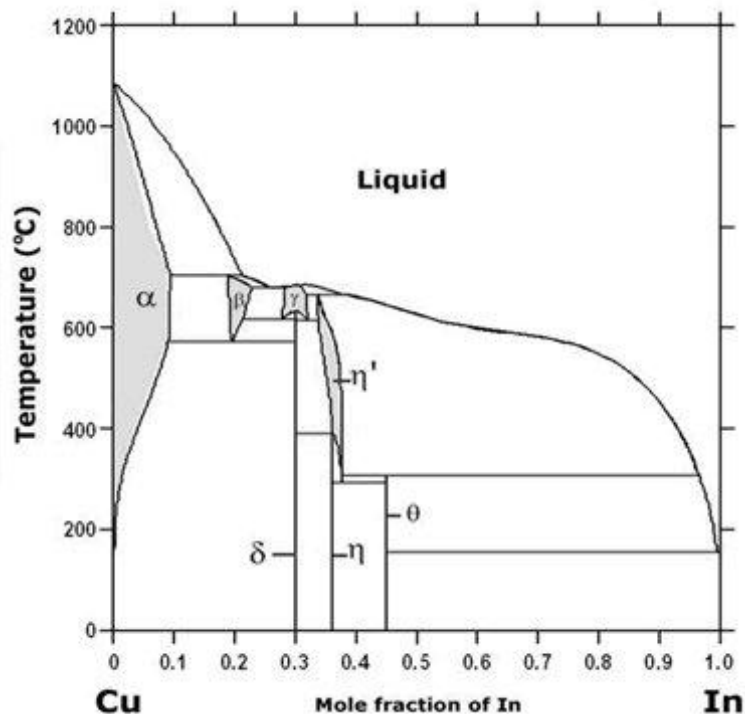
Ένα διάγραμμα φάσεων ισορροπίας είναι μία γραφική απεικόνιση του εύρους της θερμοκρασίας (ή της πίεσης) και της σύστασης, μέσα στο οποίο φάσεις ή μίγματα φάσεων είναι σταθερά, υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Τα διαγράμματα φάσεων κατασκευάζονται πειραματικά με καταγραφή των ρυθμών ψύξεως μιγμάτων ποικίλων συστάσεων¹.

1.1.1 Διμερή διαγράμματα φάσεων στο σύστημα Cu(II)-In(III)-Se(IV)

Στα παρακάτω διαγράμματα παριστάνονται τα διμερή διαγράμματα φάσεων μεταξύ των ενώσεων Cu(II)-Se(IV), In(III)-Se(IV) και Cu(II)-In(III), βάσει των οποίων σχηματίζεται και το πεδίο της τριμερούς ένωσης CuInSe₂ που μελετάμε. Τα βασικά γνωρίσματα, που θα αναλύσουμε παρακάτω, διαφαίνονται και στο ψευδοδιμερές διάγραμμα της τριμερούς ένωσης, το οποίο θα αναλύσουμε στη συνέχεια, και επηρεάζουν την ανάπτυξή του. Σε αυτά θα παρατηρήσουμε και τις ενώσεις Cu₂Se, InSe και In₂Se₃, που παρουσιάζουν ομοιογενή σημεία τήξης καθώς και άλλες ενώσεις που προκύπτουν από φασικούς μετασχηματισμούς στερεάς κατάστασης².

➤ Το διάγραμμα Cu(II)-In(III)

Το πρώτο ολοκληρωμένο διάγραμμα προσδιορίστηκε από τους Webke και Eggers χρησιμοποιώντας θερμικές και μικροσκοπικές μεθόδους και από τότε (προς τα τέλη της δεκαετίας του 1930) λίγες προσθήκες ή αλλαγές έχουν γίνει (Σχήμα I-1)³.



Σχήμα I-1: Διμερές διάγραμμα φάσης των στοιχείων χαλκού-ινδίου από τους Kao και Liu (πηγή: SNE Research).

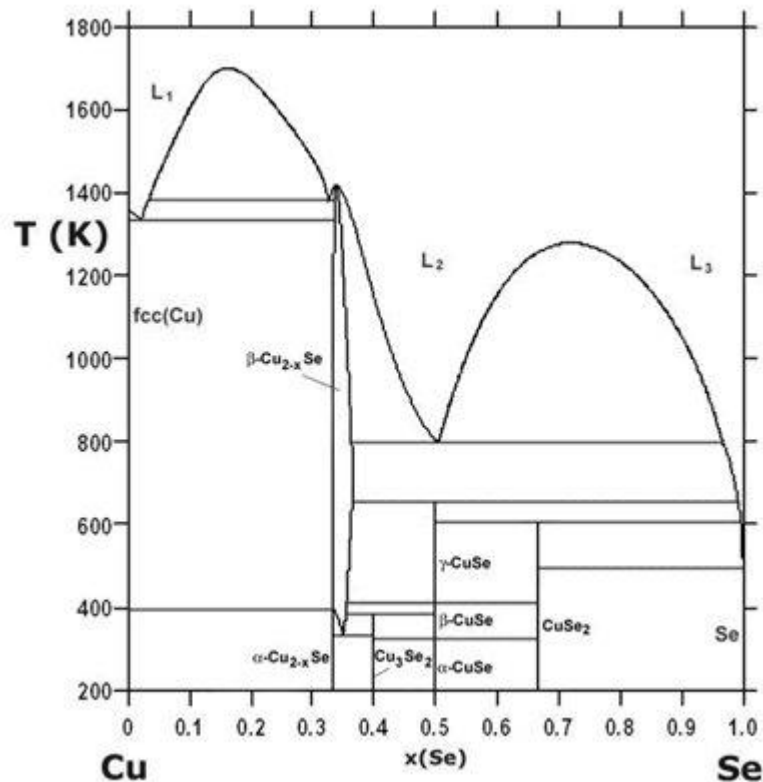
Στην α -φάση συναντάμε το στερεό διάλυμα του χαλκού (α -Cu) το οποίο χαρακτηρίζεται από τη μεγάλη διαλυτότητά του σε ινδίο. Παίρνει τη μέγιστη τιμή της στους 575 °C με περιεκτικότητα σε ινδίο 11%. Αντίθετα, το ινδίο βλέπουμε να μη διαλύει εξίσου το χαλκό, παρουσιάζει πολύ μικρή έως και μηδενική διαλυτότητα σε χαλκό. Γι' αυτό στο διάγραμμα στην τελική φάση του ινδίου δε συναντάμε κάποια καλά ορισμένη φάση με το χαλκό, παρά μόνο το στερεό διάλυμα ινδίου, σχεδόν καθαρό ινδίο.

Η α -φάση στερεάς διαλυτότητας έχει προσδιοριστεί να βρίσκεται μέσα στα πλαίσια του σφάλματος σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 574 έως 710 °C. Η β -φάση διευρύνεται σε περιεκτικότητες ινδίου μεταξύ των τιμών 18.1% και 24.5% σε θερμοκρασίες άνω των 550 °C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (άνω των 700 °C) και με περιεκτικότητες ινδίου να κυμαίνονται στο 30% δε συναντάμε κάποια ξεχωριστή φάση³.

Όσον αφορά την κρυσταλλική δομή, οι πλεγματικές παράμετροι έχουν καθοριστεί από τους Webke και Eggers αλλά και αργότερα από τον Owen. Για το άτομο του χαλκού, η πλεγματική σταθερά a από $a = 3.6174 \text{ \AA}$ αυξάνεται κατά 0.1, όταν η περιεκτικότητα του ινδίου είναι 10.9%. Στη β -φάση με μία αναλογία 3:2 η ιδανική ένωση Cu_3In κρυσταλλώνεται σε κυβική χωροκεντρωμένη δομή (bcc) και έχει παράμετρο $a = 3.046 \text{ \AA}$ στους 672 °C. Η γ -φάση είναι ισοτυπική με την γ -brass με $a = 9.250 \text{ \AA}$ για κάθε κράμα με περιεκτικότητα σε ινδίο 29.6% στους 650 °C. Η στοιχειομετρική ένωση Cu_9In_4 που εμφανίζεται όταν η περιεκτικότητα του ινδίου είναι 30.77% με ηλεκτρονική συγκέντρωση 21:13 συναντάται στο διάγραμμα ακριβώς έξω από το πάνω όριο της γ -φάσης. Για τη δ -φάση η δομή που έχει καταγραφεί έως τώρα είναι ένα υπερπλέγμα αντίστοιχο της δομής του NiAs, παραμορφωμένη τετραγωνική με $a = 8.99 \text{ \AA}$, $c = 9.16 \text{ \AA}$ και $c/a = 1.02$. Στην η -φάση η δομή είναι πάλι αντίστοιχη του NiAs, με $a = 4.277 \text{ \AA}$, $c = 5.249 \text{ \AA}$ και $c/a = 1.227$ για περιεκτικότητα ινδίου 35.6%, λόγος που ελάχιστα αυξάνεται όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα ινδίου. Οι Jones και Owen επαναπροσδιόρισαν την καμπύλη μέγιστης στερεάς διαλυτότητας (καμπύλη Solvus) από τη θερμοκρασία του περιτηκτικού σημείου (710 °C) μέχρι τους 250 °C, ενώ η προηγούμενη πρόβλεψη περιοριζόταν μόνο στην περιοχή 516–476 °C αντίστοιχα. Συναντάμε τη μέγιστη διαλυτότητα στους 575 °C που η συγκέντρωση του ινδίου είναι 10.8%, ενώ η διαλυτότητα στην περιτηκτική θερμοκρασία είναι αντίστοιχα για συγκέντρωση 10.0%. Στους 470 °C περίπου, η καμπύλη εμφανίζει ένα σημείο καμπής, το οποίο μάλλον υποδηλώνει κάποιο μετασχηματισμό φάσης, αλλά κάτι τέτοιο δεν έχει ακόμα επιβεβαιωθεί⁴.

➤ Το διάγραμμα Cu(II)-Se(IV)

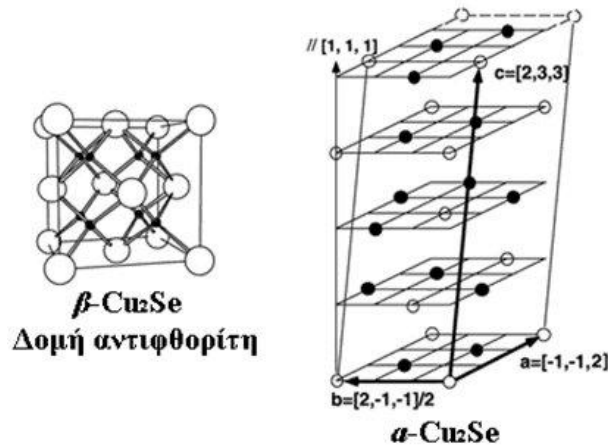
Το διάγραμμα φάσης αυτό (Σχήμα I-2) εκτείνεται έως συγκέντρωση 38.4% σε σελήνιο. Τήγματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε σελήνιο δε μπορούν να παρασκευαστούν σε ανοιχτό περιβάλλον, λόγω της ατμοποίησης του⁵.



Σχήμα I-2: Διμερές διάγραμμα φάσης των στοιχείων χαλκού-σεληνίου όπως αποτυπώθηκε από τον ερευνητή Glazov (πηγή: SNE Research).

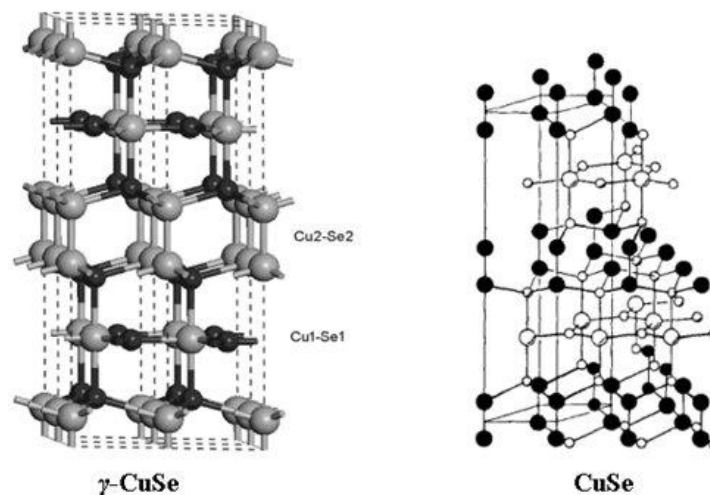
Το σημείο τήξης των στοιχείων χαλκού και σεληνίου είναι αντίστοιχα στους 1358 K και 494 K. Η στερεά διαλυτότητα του σεληνίου στο χαλκό είναι πολύ μικρή, αρκετά κάτω από περιεκτικότητα 0.02 wt% σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 800 °C. Υπολογίζεται περίπου στην τιμή 0.015 στους 800 °C, και μειώνεται μέχρι την οριακή τιμή 0.001 στους 600 °C, μετά από μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η ύπαρξη των εξής σεληνιδίων του χαλκού: Cu₂Se, Cu₅Se₃, CuSe και CuSe₂².

- Ο σεληνιούχος υποχαλκός (Cu₂Se) για θερμοκρασίες από 150 έως 565 °C υιοθετεί τη δομή αντιφθορίτη (β-Cu₂Se), η οποία μπορεί να περιγραφεί σαν κυβική διάταξη ανιόντων μέγιστης πυκνότητας. Σε αυτή την κυβική δομή, τα άτομα του χαλκού θα έπρεπε να καταλαμβάνουν όλες τις δυνατές τετραεδρικές θέσεις όμως λόγω της μεγάλης ευκινησίας τους δημιουργούν ένα παραμορφωμένο πλέγμα κατιόντων⁶.
- Ο μπερζελιανίτης (Cu_{2-δ}Se) περιέχει διάφορες διμερείς ενώσεις με ποικίλες στοιχειομετρίες και υιοθετεί ομοίως με το Cu₂Se δομή αντιφθορίτη σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκεται υπό τη μορφή α-φάσης, η οποία προκύπτει από μια μετάπτωση πρώτης τάξεως της δομής αντιφθορίτη (βλέπε Σχήμα I-3)^{7, 8, 9, 10, 11}.



Σχήμα I-3: Σχηματική αναπαράσταση των κρυσταλλικών δομών β -Cu₂Se (αριστερά) [αντιφθορίτη] και α -Cu₂Se (δεξιά), όπου οι μαύρες συμπαγείς σφαίρες αντιστοιχούν σε άτομα χαλκού και οι διαφανείς σφαίρες σε κενές θέσεις χαλκού.

- Η δομή του ουμανγκίτη (**Cu₃Se₂**) περιγράφεται από μία τετραγωνική κυψελίδα με τα άτομα του χαλκού να συγκροτούν ένα τετραεδρικό πλέγμα, ενώ τα άτομα του σεληνίου συντάσσονται με έξι άτομα χαλκού^{6,7}.
- Το σεληνίδιο του δισθενούς χαλκού (**CuSe**) υπάρχει σε τρεις διαμορφώσεις ανάλογα με τη θερμοκρασία: (i) γ -CuSe (JCPDS #20-1020) (ii) α -CuSe, (κλοκμανίτης JCPDS #06-0427, #34-171) (iii) β -CuSe. Το γ -CuSe επικρατεί σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 127 °C και περιγράφεται από διαδοχικά εξαγωνικά στρώματα [CuSe] και [Cu₂Se₂] στη διεύθυνση του *c*-άξονα, ενώ τα άτομα σεληνίου ενώνονται με ομοιοπολικούς δεσμούς Se-Se δημιουργώντας στρώματα [Se₂]²⁻. Το α -CuSe σχηματίζεται περίπου στους ~54 °C, ενώ το β -CuSe επικρατεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 54 έως 127 °C. Η μετάπτωση από την εξαγωνική (α -CuSe) στην ορθορομβική (β -CuSe) φάση περίπου στους ~54 °C πραγματοποιείται με μεγάλη ταχύτητα και είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτή. Η μετάπτωση από την ορθορομβική (β -CuSe) στην εξαγωνική (γ -CuSe) φάση πραγματοποιείται περίπου στους 132 ± 10 °C και δεν είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτή (βλέπε Σχήμα I-4)

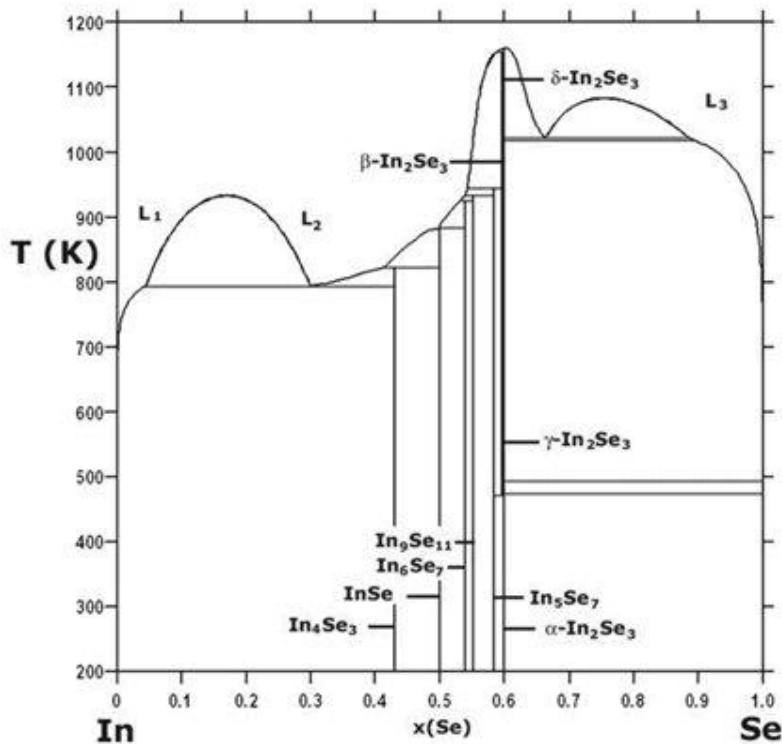


Σχήμα I-4: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής (α) του εξαγωνικού γ -CuSe και (β) του CuSe, όπου οι μικρές άσπρες σφαίρες αναπαριστούν άτομα χαλκού, οι μεγάλες άσπρες σφαίρες άτομα σεληνίου και οι μεγάλες μαύρες σφαίρες γέφυρες Se-Se.

➤ **Το διάγραμμα In(III)-Se(IV)**

Τα σεληνίδια του ινδίου έχουν μελετηθεί εκτενώς, ως πρόδρομα υλικά, στην παρασκευή της ένωσης CuInSe_2 για χρήση σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Στα λεπτά υμένια, μία σειρά από διαφορετικές φάσεις μεταξύ των στοιχείων In και Se μπορούν να σχηματιστούν, ανάλογα με τη μέθοδο απόθεσης που επιλέγεται και τις παραμέτρους διεξαγωγής της. Για μία συγκεκριμένη στοιχειομετρία, αυτές οι φάσεις διαφέρουν κυρίως στον τρόπο που διατάσσονται οι κενές θέσεις κατιόντων⁵.

Το διμερές διάγραμμα φάσης του συστήματος ινδίου-σεληνίου φαίνεται στο Σχήμα I-5. Το σημείο τήξης του στοιχειακού ινδίου συναντάται σε θερμοκρασία $T = 429 \text{ K}$. Στο διάγραμμα απεικονίζονται διάφορες φάσεις σεληνιδίων του ινδίου, όπως οι: In_4Se_3 , InSe , In_6Se_7 , $\text{In}_9\text{Se}_{11}$, In_5Se_7 και In_2Se_3 . Σε γενικές γραμμές, όλες αυτές οι ενώσεις σχηματίζονται σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 200 έως 1100 K. Το σεληνίδιο του ινδίου με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σελήνιο, είναι το In_2Se_3 και χαρακτηρίζεται από πέντε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές φάσεις, που εμφανίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες (στο Σχήμα απεικονίζονται ως α -, β -, γ -, δ - και η κ - In_2Se_3 , που έχει ανακαλυφθεί τελευταία)¹⁵.



Σχήμα I-5: Διμερές διάγραμμα φάσης των στοιχείων ινδίου-σεληνίου όπως παρασκευάστηκε από τον Li και τους συνεργάτες του (πηγή: SNE Research).

Ακολουθώς γίνεται μία παρουσίαση των ιδιοτήτων των ενώσεων που περιέχονται στο παραπάνω διάγραμμα φάσης:

- **In₂Se₃** Υπάρχουν πολλές γνωστές κρυσταλλικές δομές αυτής της ένωσης, η κάθε μία με διαφορετική διάταξη των εγγενών κενών πλεγματικών θέσεων¹⁶. Η φάση α -In₂Se₃ χαρακτηρίζεται από μία φυλλοειδή εξαγωνική δομή με σταθερές πλέγματος $a = 4.03 \text{ \AA}$ και $c = 19 \text{ \AA}$. Κάθε στρώμα έχει δημιουργηθεί από τετραεδρικούς ομοιοπολικούς δεσμούς με την αλληλουχία Se-In-Se-In-Se κατά μήκος του c -άξονα και οι κενές θέσεις ινδίου εντοπίζονται στα (0001) επίπεδα. Η β -In₂Se₃ φάση είναι μετασταθής και έχει, επίσης, εξαγωνική δομή με πλεγματικές παραμέτρους $a = 4.03 \text{ \AA}$ και $c = 28 \text{ \AA}$. Μπορεί να σχηματιστεί θερμαίνοντας την ένωση α -In₂Se₃ στους 523 K. Τέλος, η γ -In₂Se₃ είναι μία ευσταθής φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσιάζει παραμορφωμένη δομή βουρτσίτη με σταθερές $a = 7.13 \text{ \AA}$ και $c = 19.38 \text{ \AA}$. Η μοναδιαία κυψελίδα της φάσης αυτής περιέχει έξι διπλοστιβάδες. Η δ -φάση συναντάται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (από 973 K και άνω) και μπορεί να είναι προϊόν αποδόμησης της ένωσης In₂Se₃. Η τελευταία φάση που θα αναλύσουμε είναι και αυτή που προσδιορίστηκε τελευταία, η κ -In₂Se₃. Η μοναδιαία κυψελίδα αυτής παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με αυτήν της α -φάσης. Για την παραγωγή και σταθεροποίηση βέβαια λεπτών υμενίων κ -In₂Se₃ είναι απαραίτητη η εμφύτευση ιόντων ψευδαργύρου Zn (Zn doping)⁴. Η ένωση In₂Se₃ εμφανίζει μεγάλη αντίσταση, λόγω του ότι τα άτομα του ινδίου συνδέονται μόνο με άτομα σεληνίου και το σημείο τήξης της έχει υπολογιστεί στους (1160±10) K.
- Το σεληνιούχο ίνδιο (**InSe**) είναι μία ένωση με φυλλοειδή δομή, που σχηματίζεται από διδιάστατα στρώματα τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο ακολουθώντας της αλληλουχία Se-In-In-Se. Κάθε μοναδιαίο στρώμα συγκρατείται με το γειτονικό του από δυνάμεις τύπου Van der Waals. Το σημείο τήξεως της ένωσης έχει προσδιοριστεί πειραματικά στους 660 °C και από άλλα πειράματα στους 635.5 °C. Γενικά, τα αποτελέσματα που αφορούν στη δομή και τις ιδιότητες της φάσης αυτής είναι συχνά αντικρουόμενα, εξαιτίας της χαμηλής ποιότητας του κρυστάλλου που παράγεται από τη συναπόθεση των δύο στοιχείων, ινδίου και σεληνίου⁵. Είναι χαρακτηριστικό ότι η δομή της φάσης είναι ρομβοεδρική, σύμφωνα με την πλειοψηφία των μελετών, ενώ υπάρχουν και μελέτες που την εμφανίζουν εξαγωνική. Ασυμφωνία υπάρχει και στις τιμές των πλεγματικών παραμέτρων. Όσον αφορά στην ρομβοεδρική δομή, η παράμετρος a παίρνει τιμές από 4.00–4.02 Å και η c από 24.96–25.05 Å, ενώ στην εξαγωνική δομή το εύρος των διαφοροποιήσεων είναι σχετικά μεγαλύτερο με τη σταθερά a να κυμαίνεται από 4.00–4.04 Å και τη σταθερά c από 16.64–16.93 Å. Υπάρχει βέβαια στη βιβλιογραφία και η μελέτη του Sugaike που βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με όλες τις υπόλοιπες και προσδιορίζει τις πλεγματικές σταθερές στα $a = 19.2 \text{ \AA}$ και $c = 4.00 \text{ \AA}$ ⁴. Ανάλογη διαφωνία συναντάται και στις μελέτες γύρω από το σημείο τήξεως της ένωσης. Η πιο κοινώς αποδεκτή άποψη το εντοπίζει στους 660 °C, με την ένωση αυτή να εμφανίζει μεγάλη αντίσταση (μικρότερη από αυτή της ένωσης In₂Se₃), εξαιτίας των δεσμών ινδίου-σεληνίου αλλά και των δεσμών μεταξύ των ατόμων ινδίου.

1.1.2 Τριμερές διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Cu(II)-In(III)-Se(IV)

Προκειμένου να γίνει αντιληπτός ο σχηματισμός των φάσεων των τριμερών δεσμών I-III-VI₂ χρησιμοποιείται ένα διάγραμμα φάσεων, το οποίο περιγράφει το σχηματισμό αυτό ως προς τις συγκεντρώσεις των συστατικών του τριμερούς. Οι ενώσεις των ημιαγωγών αυτών κρυσταλλώνονται σε μία ευρεία περιοχή μεταβολής της ποσοστιαίας σύστασής τους⁶.

Το τριαδικής σύνθεσης τρίγωνο που απεικονίζεται στο Σχήμα I-6 αποτελεί ουσιαστικά τη βάση για τη μελέτη της φασικής συμπεριφοράς του υλικού με τη μεταβολή της σύστασής του. Για λόγους σαφήνειας οι έντονες μαύρες γραμμές που διακρίνονται είναι οι διμερείς γραμμές Cu₂Se-In₂Se₃ και CuSe-InSe.

Οι ηλεκτρικές και ημιαγωγικές ιδιότητες του χαλκοκυρίτη CuInSe₂ εξαρτώνται από τη χημική σύνθεση της ένωσης, δηλαδή από το εύρος απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία 1:1:2. Πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι οι εγγενείς ατέλειες που δημιουργούνται αβίαστα κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του κρυστάλλου ή από χημικές κατεργασίες που ακολουθούν την ανάπτυξή του, παίζουν καθοριστικό ρόλο στις ηλεκτρικές του ιδιότητες και μάλιστα σε ένα βαθμό καθορίζουν το είδος των ατελειών που εμφανίζει τελικά ο ημιαγωγός¹⁷.

Ο ημιαγωγός CuInSe₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή μίας ολοκληρωμένης κυψελίδας, ως υλικό παρασκευής με τη μορφή *p*- ή *n*- τύπου ημιαγωγού. Μία τέτοια κίνηση όμως θα οδηγούσε σε ασταθή και μη αποδοτική κυψελίδα. Για το λόγο αυτό, συχνά στις φωτοβολταϊκές διατάξεις ο χαλκοκυρίτης χρησιμοποιείται ως *p*-τύπου ημιαγωγός και άλλες ενώσεις, όπως το CdS, χρησιμοποιούνται ως ημιαγωγοί *n*-τύπου.

Η ακριβής (κατ' όγκο) σύνθεση του ημιαγωγού είναι αυτή που καθορίζει και τον τύπο του. Έχει αποδειχθεί ότι, η παρασκευή με περίσσεια σεληνίου οδηγεί σε αγωγιμότητα *p*-τύπου, ενώ αγωγιμότητα *n*-τύπου λαμβάνεται στην περίπτωση που ο χαλκοκυρίτης είναι ελλειμματικός σε σελήνιο. Επίσης, ημιαγωγός με περίσσεια χαλκού και μικρή περίσσεια ινδίου, με το σελήνιο στην θεωρητικά αναμενόμενη στοιχειομετρία του, παρουσιάζει αγωγιμότητα *p*-τύπου, αντίθετα με την μεγάλη περίσσεια ινδίου, η οποία παρουσιάζει αγωγιμότητα *n*-τύπου¹⁸.

Σε γενικές γραμμές, αποφασιστικός παράγοντας για το είδος της αγωγιμότητας της ένωσης CuInSe₂ είναι η τιμή του κλάσματος [Cu+In]/[Se]. Αν η αναλογία είναι μικρότερη της μονάδας (με περίσσεια σεληνίου) ο ημιαγωγός είναι *p*-τύπου, ενώ αν είναι μεγαλύτερη της μονάδας (λόγω έλλειψης σεληνίου) είναι *n*-τύπου. Βέβαια, θα μπορούσε η αναλογία μετάλλων προς αμέταλλα [Cu+In]/[Se] να είναι μικρότερη της μονάδας και λόγω μικρότερης συγκέντρωσης της ένωσης Cu₂Se συγκριτικά με την In₂Se₃ κατά μήκος της ψευδοδιμερούς ευθείας, ή αντίστοιχα μεγαλύτερη της μονάδας για περίσσεια της ένωσης Cu₂Se, δηλαδή όταν η μοριακότητα αποκλίνει από την ιδανική τιμή. Σε αυτή την περίπτωση η παραπάνω αναλογία είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του σεληνίου, το οποίο σε αυτή τη γραμμή του ψευδοδιμερούς είναι στοιχειομετρικό. Έτσι, είναι κομβικής σημασίας να είμαστε σε θέση να μελετήσουμε και να εξηγήσουμε τις διαφορές μεταβολές που παρατηρούνται στις ηλεκτρικές ιδιότητες του ημιαγωγού όταν μεταβάλλονται έστω και ελάχιστα οι συγκεντρώσεις των πρόδρομων συστατικών Cu, In και Se¹⁷.

Η μη στοιχειομετρία στην ένωση του CuInSe₂ μπορεί να μετρηθεί ορίζοντας μεταβλητές απόκλισης από τη στοιχειομετρική σύνθεση, οι οποίες εξαρτώνται από τους λόγους συγκέντρωσης των στοιχείων της τριμερούς ένωσης. Για την ένωση CuInSe₂ που εξετάζουμε, η μοριακότητα:

$$m = \frac{[Cu]}{[In]} = 1 \text{ (αναλογία μετάλλων στην ένωση)}$$

και η στοιχειομετρία σθένους:

$$s = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} = 1 \text{ (αναλογία κατιόντων-ανιόντων στην ένωση)}$$

είναι οι παράμετροι που χρησιμοποίησαν οι Groenik και Jance για την περιγραφή κάθε σημείου του τριαδικού πεδίου του διαγράμματος συναρτήσεως της σύνθεσης του χαλκοπυρίτη και όρισαν τα ακόλουθα μεγέθη:

α) την απόκλιση της μοριακότητας (deviation from molecularity) Δm ,

$$\Delta m = \frac{[Cu]}{[In]} - 1$$

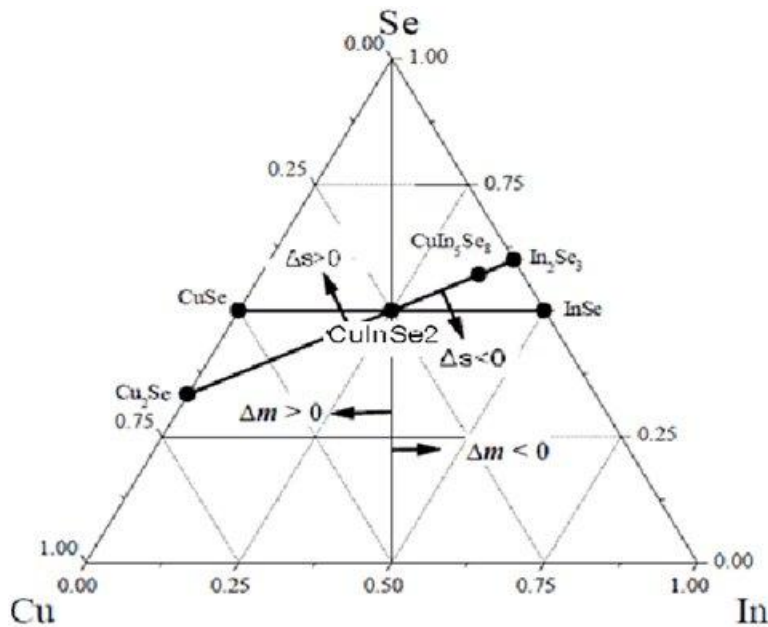
β) την απόκλιση στοιχειομετρίας σθένους (deviation from stoichiometry) Δs ,

$$\Delta s = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} - 1.$$

Το Δm χωρίζει ουσιαστικά το τρίγωνο σε ελλειμματικές και πλούσιες περιοχές σε Cu. Με βάση μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον Neisser, οι μεταβολές του Δm επί της ψευδοδιμερούς ευθείας $Cu_2Se-In_2Se_3$, όπου $\Delta s = 0$, σχετίζονται σημαντικά με τη χημική κατάσταση των ατελειών που παρουσιάζει η ουσία, ενώ δεν επηρεάζουν καθόλου την αγωγιμότητα του χαλκοπυρίτη.

Το Δs , εκφράζει την απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία, επηρεάζει το είδος και το εύρος των προσμίξεων, ενώ έχει επίδραση και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του ημιαγωγού. Για παράδειγμα, το είδος της αγωγιμότητας, η συγκέντρωση των φορέων καθώς και η ευκινησία τους, προσδιορίζονται από τις ενδογενείς προσμίξεις. Έχει επαληθευτεί πειραματικά ότι, η πύρωση παρουσία σεληνίου οδηγεί σε ημιαγωγό *p*-τύπου και παρουσία ινδίου σε ημιαγωγό *n*-τύπου.

Οι παράμετροι αυτοί προσδιορίζουν λεπτομερώς τη σύσταση του συστήματος και μάλιστα κάθε ένωση της μορφής $Cu_xIn_ySe_z$ αντιστοιχεί σε ένα σημείο στο τριμερές διάγραμμα φάσεων. Έτσι, γνωρίζοντας τις παραμέτρους Δm και Δs μπορεί να βρεθεί η ακριβής σύνθεση x, y, z της παραπάνω ένωσης συναρτήσεως πάντα της ιδανικής στοιχειομετρίας $CuInSe_2$ που βρίσκεται στο μέσο της ψευδοδιμερούς ευθείας $Cu_2Se-In_2Se_3$. Στο παρακάτω διάγραμμα, το Δs περιγράφει τις αποκλίσεις από αυτή την ψευδοδιμερή γραμμή. Μια τιμή απόκλισης μεγαλύτερη του μηδενός ($\Delta s > 0$) αποτελεί ένδειξη για ελλειμματικό σε ανιόντα υλικό, ενώ μία αρνητική τιμή μικρότερη του μηδενός ($\Delta s < 0$) αποτελεί ένδειξη για ελλειμματικό σε κατιόντα υλικό. Για την κίνηση κατά μήκος της ευθείας ισχύει $\Delta s = 0$.



Σχήμα I-6: Διάγραμμα φάσεων τριμερών ενώσεων I-III-VI₂ για το σύστημα Cu(II)-In(III)-Se(IV).

Η ένωση CuInSe_2 μπορεί να θεωρηθεί ένα διμερές στερεό διάλυμα που προκύπτει με αναλογία 1:1 των ενώσεων Cu_2Se και In_2Se_3 . Η απόκλιση από τη μοριακότητα για την ένωση αυτή σχετίζεται με την απόκλιση από τη μονάδα του λόγου συγκέντρωσης $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$. Όταν δεν τηρείται η μοριακότητα, $\Delta m \neq 0$ σε μία ομοιογενή φάση, δε σημαίνει απαραίτητα ότι κινούμαστε εκτός της ψευδοδιμερούς ευθείας, και άρα ότι το σθένος δεν διατηρείται. Αυτό συμβαίνει γιατί στο στερεό διάλυμα, όλα τα πρόδρομα συστατικά έχουν τον ίδιο αριθμό οξειδωσης που παρουσιάζουν και στην ιδανική χαλκοπυριτική ένωση: ο χαλκός +1, το ίνδιο +3 και το σελήνιο -2. Κάθε υλικό που βρίσκεται πάνω στην ψευδοδιμερή ευθεία είναι στοιχειομετρικό όσον αφορά στη στοιχειομετρία σθένους, επειδή ο αριθμός των κατιόντων σθένους ικανοποιεί ακριβώς τις απαιτήσεις των ανιόντων για να συμπληρωθεί η οκτάδα¹⁹.

Εάν κάποιο από τα πρόδρομα υλικά εμφανίζει διαφορετικό αριθμό οξειδωσης από τον παραπάνω, τότε έχουμε απόκλιση από τη στοιχειομετρία σθένους. Αυτή η κατάσταση μπορεί να θεωρηθεί ως μία ηλεκτρονική αταξία. Τέτοιες εγγενείς ηλεκτρονικές αταξίες σχηματίζονται μόνο σε περιπτώσεις όπου έχουμε ταυτόχρονα αποκλίσεις από τη μοριακότητα και τη στοιχειομετρία σθένους. Οποιαδήποτε τιμή διάφορη του μηδενός για τις παραμέτρους Δm και Δs , αλλάζει τα επίπεδα συγκέντρωσης ατελειών στον κρύσταλλο. Μεταβολές στο Δm παίζουν σημαντικό ρόλο σε ατέλειες της χημικής κατάστασης της ένωσης. Επίσης το Δm συνδέεται με μεταβολές στην τιμή του μέσου ενεργειακού χάσματος της ένωσης, εξαιτίας αλλαγών στις σταθερές πλέγματος που θα δούμε παρακάτω. Από την άλλη, δεν έχει διαπιστωθεί αν η παράμετρος αυτή συνδέεται με αλλαγή του τύπου αγωγιμότητας του χαλκοπυρίτη. Αυτό εξαρτάται μόνο από την απόκλιση από τη στοιχειομετρία, Δs , η οποία επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και σχετίζεται με την ύπαρξη περίσσειας ή έλλειψης ηλεκτρονίων συγκριτικά με τον απαιτούμενο αριθμό για τη δημιουργία όλων των δεσμών^{17,19}.

1.1.3 Ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης

Από πειράματα σύνθεσης του ημιαγώγιμου υμενίου CuInSe_2 με τεχνικές υψηλών ενεργειών παρατηρήθηκε ότι η θερμοδυναμική σταθερότητα του συστήματος είναι δύσκολο να επιτευχθεί, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η διασφάλιση της τελικής σύνθεσης του ημιαγώγου συναρτήσει της αρχικής αναλογίας των πρόδρομων συστατικών. Έτσι, είναι αμφίβολη η επαλήθευση της θεωρητικής πρόβλεψης ότι τα αποθέματα βρίσκονται κατά μήκος της ψευδοδιμερούς γραμμής $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ και ως εκ τούτου αυτή η περιοχή αποτελεί όντως γραμμή όπου το σύστημά μας βρίσκεται σε ισορροπία²⁰.

Οι πρώτες μελέτες που δημοσιεύθηκαν για τις φάσεις του τριμερούς συστήματος Cu(II)-In(III)-Se(IV) περιορίστηκαν σε ένα μόνο τμήμα του υποτιθέμενου ψευδομοριακού δεσμού μεταξύ των $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ και μάλιστα υποστήριξαν ότι ο ημιαγωγός CuInSe_2 αντιστοιχεί στο ισομοριακό κέντρο του τμήματος αυτού. Σε μεταγενέστερες μελέτες πάνω στο ίδιο αντικείμενο, π.χ. από τους Palatnik, Rogacheva, κ.ά., προσδιορίστηκε η ύπαρξη και άλλων διμερών και τριμερών φάσεων, οι οποίες μπορούν να παρατηρηθούν και κατά τη διεξαγωγή θερμοανλυτικών μετρήσεων (differential thermal analysis, DTA)².

Τα βασικά συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν οι μελέτες αφορούν στα εξής²¹:

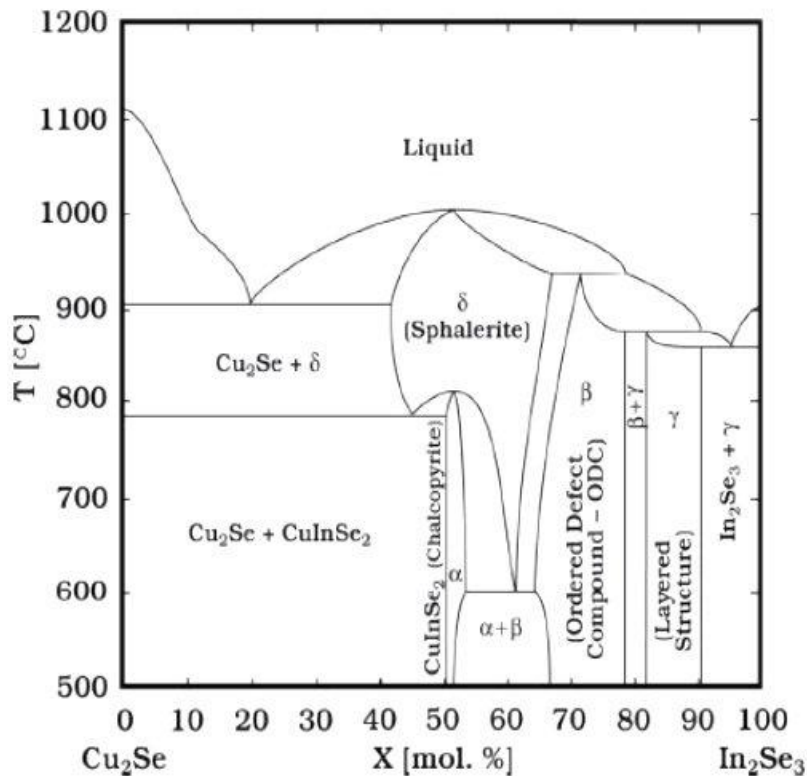
- Το σημείο τήξης της στερεής ένωσης με μία σύνθεση κοντά σε αυτήν του CuInSe_2 παρατηρείται σε θερμοκρασίες λίγο πιο κάτω από τους 1000 °C.
- Μία πρώτης τάξης μετάπτωση φάσης (α -CIS σε δ -CIS) διαπιστώνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (στους 810 °C), μέσω μίας κρυσταλλογραφικής μετάπτωσης μεταξύ της σφαλεριτικής και της χαλκοπυριτικής φάσης.
- Σε συνθήκες περίσσειας ινδίου παρατηρείται επέκταση (εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία) της ομοιογένειας της φάσης της χαλκοπυριτικής δομής, πράγμα το οποίο δεν παρατηρείται σε αντίστοιχες συνθήκες περίσσειας χαλκού.
- Στην χαμηλότερη θερμοκρασία, όπου μπορεί να είναι σταθερή η δομή του σφαλερίτη, παρατηρείται αποσύνθεση της σχηματιζόμενης χαλκοπυριτικής φάσης, καθώς και μία ελαττωματική τετραγωνική δομή πλούσια σε άτομα ινδίου.

Μία ακόμη σημαντική έρευνα, που διεξήχθη πρόσφατα, επικεντρώθηκε σε ένα περιορισμένο εύρος σύνθεσης και θερμοκρασίας, που σχετίζεται άμεσα με εφαρμογές φωτοβολταϊκών. Το πιο σημαντικό συμπέρασμα στο οποίο καταλήγει αφορά την ομοιογενή μετάπτωση από την α -CIS στη δ -CIS φάση, η οποία συμβαίνει για περιεκτικότητα 24.5% σε Cu, αντί της στοιχειομετρικής σύνθεσης του CuInSe_2 , καθώς και ότι το όριο της φάσης $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CuInSe}_2$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αντιστοιχεί στην ίδια αυτή σύνθεση²¹.

Πιο πρόσφατα άρθρα εμπλούτισαν τη μελέτη αυτή, αναφερόμενα σε ολόκληρο το διάγραμμα φάσης του τριμερούς και όχι μόνο σε ένα συγκεκριμένο εύρος του. Αυτά αποτελούν αδιαμφισβήτητα την πιο ολοκληρωμένη και περιεκτική μελέτη της ισορροπίας φάσεων του συστήματος μέχρι σήμερα. Συμπέρασμα αυτών αποτελεί η ύπαρξη τεσσάρων διαφορετικών κρυσταλλώσεων της α -CIS φάσης. Πιθανά το σημαντικότερο αποτέλεσμα της έρευνας αυτής είναι η πρόβλεψη ότι για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 400 °C, η ελάχιστη δυνατή ενέργεια για α -CIS φάση με τη μέγιστη ποσότητα χαλκού σε ισορροπία, βρίσκεται εκτός του ψευδοδιμερούς διαγράμματος φάσης, όταν το πλέγμα εμπλουτίζεται με μία περίσσεια σεληνίου περιεκτικότητας 0.1-0.2%. Η μικρή αυτή παρέκκλιση από το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης δεν έχει εξακριβωθεί ακόμη πειραματικά, γιατί ουσιαστικά η τάξη μεγέθους της βρίσκεται εντός των ορίων του σφάλματος των σύγχρονων μεθόδων χημικής ανάλυσης για τα κύρια συστατικά των μη στοιχειομετρικών πολυμερών στερεών.

Στο Σχήμα I-7 απεικονίζεται το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων της ένωσης που μελετάται κατά μήκος των διμερών $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ από τον D.Haneman. Στο διάγραμμα αυτό φαίνονται οι διάφορες μεταβάσεις φάσεων του υλικού ανάλογα με τις επικρατούμενες συνθήκες. Οι φάσεις

σηματισμού συμβαίνουν στο εύρος θερμοκρασιών από 600 έως 820 °C, ενώ σε ανώτερες θερμοκρασίες (έως την οριακή τιμή των 987 °C, που θεωρείται η θερμοκρασία τήξης του ημιαγωγού) οι φάσεις δεν έχουν ακόμα προσδιοριστεί θεωρητικά^{17, 21}.

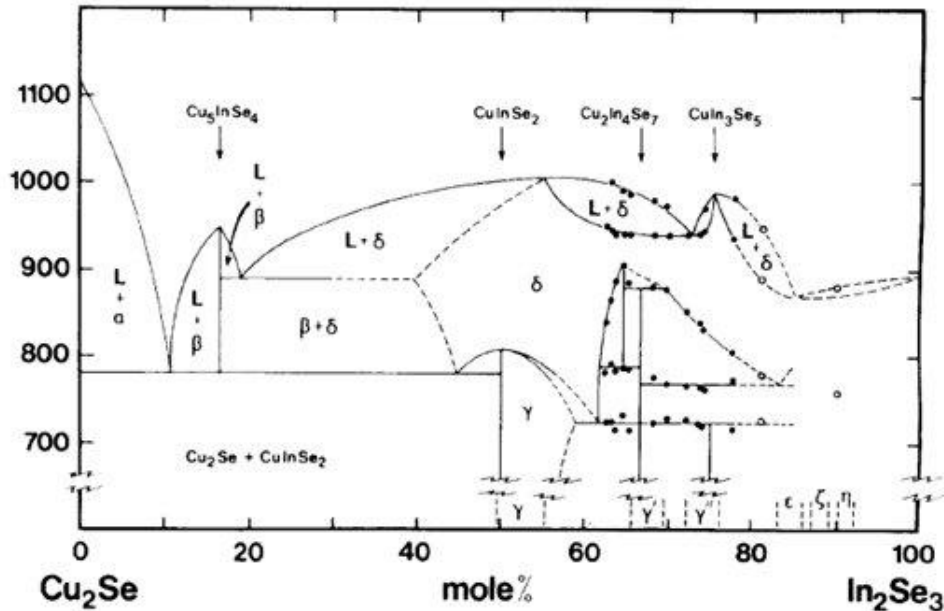


Σχήμα I-7: Ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης $Cu_2Se-In_2Se_3$ του τριαδικού συστήματος $Cu(II)-In(III)-Se(IV)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως μελετήθηκε από τον D. Haneman.

α-CIS φάση (χαλκοπυρίτης) Στη φάση αυτή συναντάμε την κρυσταλλική δομή του χαλκοπυρίτη. Ο ημιαγωγός $CuInSe_2$, της κατηγορίας $A^I B^{III} X_2^{IV}$ με $A = Cu, Ag, B = Al, Ga, In, Tl$ και $X = S, Se, Te$, ανήκει στις τριμερείς χαλκοπυριτικές ενώσεις και η δομή του μελετάται εκτενώς στην Ενότητα 1.2. Όσον αφορά την μορφολογία, ο κρύσταλλος στη φάση αυτή είναι μονοφασικός και ομογενής και οι διαταραχές που παρουσιάζει δεν εξαρτώνται από την στοιχειομετρική απόκριση στις συνθήκες περιβάλλοντος.

δ-CIS φάση (σφαλερίτης) Ως δ-CIS στο ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων συναντάμε τη δομή του σφαλερίτη. Η μετάβαση πρώτης τάξης από α- σε δ-CIS φάση πραγματοποιείται στους 809 °C, με 24.5% περιεκτικότητα σε Cu (50.8 mol% In_2Se_3) και αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό του χαλκοπυρίτη σε σφαλερίτη²¹. Η φάση αυτή είναι ιδιαίτερα ασταθής σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και σχηματίζεται είτε από την στερεοποίηση του υγρού μίγματος των τριμερών $Cu(II)-In(III)-Se(IV)$, είτε από μετασχηματισμό πρώτης τάξης των στερεών φάσεων α- ή β-CIS.

Στην περιοχή της φάσης αυτής, το σημείο τήξης παρουσιάζεται στους 1005 °C με 52.5 mol% In_2Se_3 , ενώ σε χαμηλότερη θερμοκρασία (στους 600 °C) αποσυντίθεται σε μίγμα α- και β-CIS. Υπάρχουν, ωστόσο, κάποιες διαφωνίες για το εύρος της περιοχής σύνθεσης όπου παραμένει σταθερή η φάση αυτή. Για παράδειγμα, το διάγραμμα φάσης του Fearheiley (Σχήμα I-8) παρουσιάζει ότι η φάση αυτή είναι περιορισμένη στην περιοχή όπου έχουμε περίσσεια χαλκού, ενώ παραμένει σταθερή για μεγαλύτερες περιεκτικότητες της ένωσης In_2Se_3 , σε σχέση με τις μελέτες των Kühn και Boehnke, ακόμα και σε σχέση με το Σχήμα I-7^{2, 22}.



Σχήμα I-8: Το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης του Fearheiley και των συνεργατών του.

β-CIS φάση (Cu₂In₄Se₇ και CuIn₃Se₅) Στην περιοχή αυτή του ψευδοδιμερούς διαγράμματος είναι μεγάλη η συγκέντρωση του ινδίου. Αποτελεί αδιαμφισβήτητα την πιο αμφιλεγόμενη και ταυτόχρονα σημαντική περιοχή για την κατανόηση της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών διατάξεων του CIS. Η μετατροπή της δ-CIS φάσης σε μία α- και σε μια ακόμη στερεή φάση πλούσια σε In₂Se₃ προϋποθέτει την ύπαρξη μιας ακόμη διακριτής φάσης μεταξύ των ενώσεων CuInSe₂ και In₂Se₃, ώστε να ικανοποιείται ο κανόνας φάσεων του Gibbs. Σύμφωνα με τη μελέτη του Chang υπάρχουν τουλάχιστον 8 διαφορετικές ενώσεις (Cu₂In₃Se₅, Cu₂In₄Se₇, CuIn₃Se₅, Cu₈In₁₈Se₃₂, Cu₇In₉Se₃₂, Cu₃In₅Se₉ κ.ά.)²².

Η δομική σταθερότητα και ισορροπία των παραπάνω ενώσεων έχει απασχολήσει πολλές ερευνητικές ομάδες και σχετίζεται με τα υποπλέγματα κατιόντων και ανιόντων της εκάστοτε ένωσης. Η κανονική διάταξη των κρυσταλλογραφικών θέσεων, στις οποίες βρίσκουμε εγγενείς σημειακές ατέλειες, αντιπροσωπεύει μία διάταξη ατελειών που μεταβάλλει τις συμμετρικές ιδιότητες του πλέγματος, συγκριτικά με τη δομή της ένωσης αν δεν υπήρχαν οι ατέλειες. Οι ενώσεις που περιέχουν απλές ή πολύπλοκες ατέλειες, οι οποίες βρίσκονται σε διακριτές συμμετρικές περιοχές του κρυσταλλογραφικού πλέγματος, αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της δομής τους και αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως ενώσεις διατεταγμένες αταξιών (Ordered Defect Compounds, ODCs)^{19, 23}.

Οι ODCs είναι σημαντικά τεχνολογικά υλικά, μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος μέσω των οποίων γίνεται κατανοητή η φυσική και η χημεία των ατελειών και η επίδρασή τους στις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών¹⁹. Πολυάριθμες μελέτες σε πολυκρυσταλλικά υμένα CIS, που έχουν αξιοποιηθεί σε υψηλής απόδοσης διατάξεις, έδειξαν ότι ο λόγος Cu/In προσεγγίζει το 1/3, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη της ένωσης CuIn₃Se₅. Η διευθέτηση αυτών των ατελειών, όσον αφορά τα κρυσταλλογραφικά και φασικά όρια, είναι απαραίτητη για την στοιχειοθέτηση μίας σύγχρονης θεωρίας με βάση την οποία η συμπεριφορά είναι αποτέλεσμα της περιορισμένης, λόγω δομικών μετασχηματισμών, μεταφοράς ιόντων χαλκού (copper electromigration) σε αυτές τις ενώσεις. Η ύπαρξη τέτοιων μετασχηματισμών επιβεβαιώθηκε από τον Fearheiley, σύμφωνα με τον οποίο η ένωση CuIn₃Se₅ τήκεται ομοιογενώς, καθώς και από τον Folmer, ο οποίος διαπίστωσε τις πρόσθετες ανακλάσεις για περιεκτικότητα 77% ή και μεγαλύτερη σε In₂Se₃. Τα αποτελέσματα του XRD αποδεικνύουν ότι η κρυσταλλική δομή του CuIn₃Se₅ έχει μεγάλη συγκέντρωση πλεγματικών κενών Cu για περιεκτικότητα 75% σε In₂Se₃²⁴.

Η απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία οδηγεί σε δευτερεύουσες φάσεις, οι οποίες διαχωρίζονται στην επιφάνεια των λεπτών υμενίων. Η περίσσεια ινδίου (In-rich films) στα υμένα CuInSe₂ βρέθηκε να ευνοεί την ανάπτυξη ατελών χαλκοπυριτικών φάσεων, όπως οι Cu₂In₄Se₇ και CuIn₃Se₅, στην επιφάνεια. Γενικά, η έλλειψη Cu σε υμένα αυτού του τύπου μπορεί να συνδυαστεί με την παρουσία ενός συνδυασμού ατελειών αντιδομής In_{Cu}^{2+} και πλεγματικών κενών Cu (V_{Cu}^-) στη δομή του χαλκοπυρίτη. Αν τώρα οι ατέλειες αυτές [$2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}$] διαταχθούν κατά συγκεκριμένο τρόπο μπορούν να σχηματιστούν οι ενώσεις CuIn₃Se₅ και CuIn₂Se_{3.5}, που είναι γνωστές ως OVCs²⁵.

γ-CIS φάση (CuIn₅Se₈) Ο Folmer έχει επισημάνει σε μελέτες του ότι ο κοινός παρανομαστής μεταξύ όλων των δομών που συναντάμε στο ψευδοδιμερές διάγραμμα Cu₂Se–In₂Se₃ είναι μια δομή πυκνής στοιβαξης (*ccp* ή *hcp*) ατόμων σεληνίου. Είναι γνωστό ότι, οι διαφορετικές ακολουθίες στοιβαξης επιπέδων παράγουν και διαφορετικές κρυσταλλογραφικές δομές για παράδειγμα την εξαγωνική πυκνής στοιβαξης (...ABAB...) ή την κυβική πυκνής στοιβαξης (...ABCABC...) καθώς και ανεξάντλητο αριθμό πιθανών ακολουθιών στοιβαξης. Στην κυβική σημειολογία, αυτά τα επίπεδα πυκνής στοιβαξης ανήκουν στην οικογένεια {111}, που αντιστοιχούν στα επίπεδα {221} της χαλκοπυριτικής δομής, εξαιτίας της διπλής περιοδικότητας του χαλκοπυρίτη κατά τον *c*-άξονα²¹.

Η ένωση In₂Se₃ έχει φυλλοειδή δομή. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες χαρακτηρίζεται από εξαγωνική δομή πυκνής στοιβαξης ατόμων σεληνίου με το υπόπλεγμα των ανιόντων. Ως εκ τούτου, είναι λογικό να παρατηρείται δομικός μετασχηματισμός μεταξύ της κυβικής εδροκεντρωμένης στοιβαξης (*fcc*) του υποπλέγματος ανιόντων της χαλκοπυριτικής φάσης (*α-CIS*) και της εξαγωνικής δομής του In₂Se₃ σε κάποιο τμήμα του διαγράμματος²⁰. Η γ-CIS φάση στο διάγραμμα συναντάται είτε σαν μονοφασική κατάσταση είτε σαν μείγμα γ-CIS και In₂Se₃.

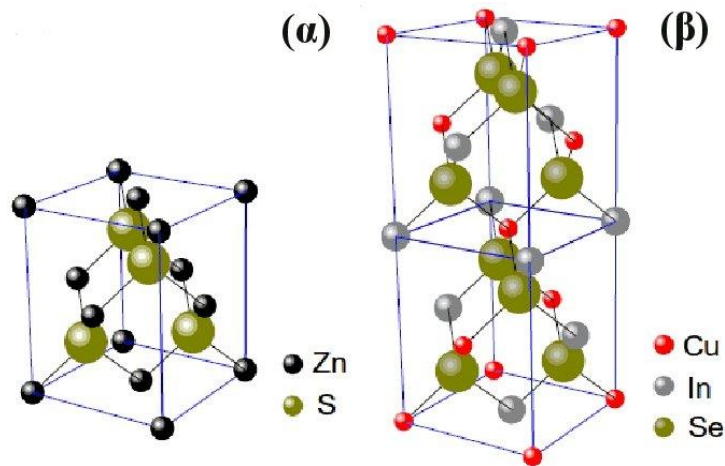
1.2 Ιδιότητες του χαλκοπυρίτη CuInSe₂

Το CuInSe₂ έχει ένα σύνολο ιδιοτήτων που το καθιστούν ιδιαίτερα κατάλληλο υλικό για χρήση σε φωτοβολταϊκά κελιά: (1) ενεργειακό διάκενο 1.04 eV, το οποίο του επιτρέπει να απορροφά ένα μεγάλο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, (2) άμεσο ενεργειακό διάκενο, το οποίο ελαχιστοποιεί τις απαιτήσεις για το μήκος διάχυσης των φορέων μειονότητας, καθώς οι φορείς φωτοδιεγείρονται κοντά στο συλλέκτη, (3) δυνατότητα κατά στο στάδιο προετοιμασίας *p*- ή *n*-τύπου ημιαγωγού, (4) ηλεκτρονική συγγένεια τέτοια ώστε να μην παρατηρούνται ανωμαλίες στο ενεργειακό διάκενο κατά τον σχηματισμό της ετεροεπαφής με CdS, ZnCdS ή ITO, (5) σταθερά πλέγματος, η οποία ταιριάζει καλά με το CdS ή ZnCdS, δηλαδή υπάρχει μόνο 1.2 % αναντιστοιχία πλέγματος μεταξύ της χαλκοπυριτικής δομής του CuInSe₂ και της δομής βουρτσίτη του CdS, (6) η υψηλότερη αναφερθείσα σταθερά απορρόφησης από κάθε ημιαγωγό, (7) δυνατότητα κατασκευής του σε μορφή λεπτού υμενίου μέσα από μια ποικιλία τεχνικών και (8) εξαιρετική σταθερότητα σε συνθήκες λειτουργίας²⁶.

1.2.1 Κρυσταλλική δομή

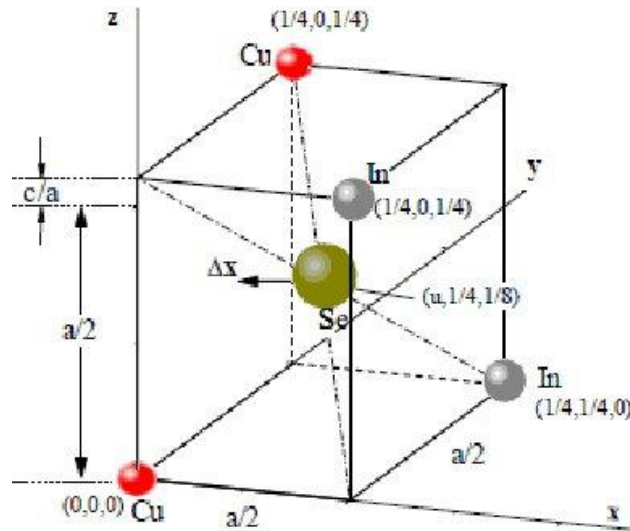
Η ένωση CuInSe₂ ανήκει στις τριμερείς χαλκοπυριτικές ενώσεις που απορρέουν από την ομάδα IV της κατηγορίας των τετραεδρικά συνδεδεμένων ημιαγωγών, σύμφωνα με το μοντέλο Grimm–Sommerfeld. Πρέπει να υπάρχουν κατά μέσο όρο τέσσερα άτομα σθένους ανά ατομικό χώρο. Σε αυτές τις δομές κάθε άτομο έχει τέσσερις γείτονες στις γωνίες ενός κανονικού τετράεδρου, που συνδέονται με sp^3 υβριδισμό. Η τετραεδρική δομή των χαλκοπυριτών μπορεί να θεωρηθεί ως μία δομή υπερκυψελίδας θειούχου ψευδάργυρου (ZnS), που θυμίζει την δομή αδάμαντα. Η δομή αδάμαντα (Σχήμα I-9α) αποτελείται από δύο αλληλοδιαπλεκόμενα *fcc* κυβικά πλέγματα²⁰ που διαχωρίζονται από ένα διάνυσμα μετάβασης (1/4, 1/4, 1/2). Η μία υποκυψελίδα καταλαμβάνεται από ανιόντα και η άλλη από κατιόντα (II–VI και III–V ενώσεις)¹⁸.

Στους τριμερείς χαλκοπυρίτες τα κατιόντα αντικαθίστανται από ένα κατιόν ανώτερου σθένους και ένα χαμηλότερου εναλλάξ στο κάθε πλεγματοειδές επίπεδο. Η μειωμένη συμμετρία, λόγω των δύο ειδών κατιόντων, οδηγεί σε μία πρωτογενή κυψελίδα οκτώ ατόμων σε χαλκοπυριτική, δομή που συγκρίνεται με την πρωτογενή κυψελίδα δύο ατόμων δομής ZnS (Σχήμα I-9β). Το πλέγμα Bravais του χαλκοπυρίτη είναι χωροκεντρωμένη τετραγωνική κυψελίδα. Με αυτή την θεώρηση το CuInSe₂ μπορεί να θεωρηθεί ως τριαδικό ανάλογο του ZnS με $a = 57.8$ nm και $c = 116.12$ nm^{20,27} (η κυψελίδα διπλασιάζεται κατά μήκος του *c* κρυσταλλογραφικού άξονα). Εάν τα διαφορετικά κατιόντα κατανομηθούν τυχαία, η τριμερής ένωση έχει δομή σφαλερίτη¹⁸.



Σχήμα I-9: Κρυσταλλική δομή κυψελίδας (α) ZnS και (β) χαλκοπυρίτη CuInSe₂.

Κάθε άτομο Se βρίσκεται στο κέντρο του τετράεδρου της κυψελίδας με τέσσερα κατιόντα στις γωνίες. Από την στιγμή που το Se ενώνεται με δύο είδη κατιόντων, σε αντίθεση με το ZnS, τα αντίστοιχα μήκη δεσμού δεν είναι απαραίτητα ίδια. Συγκεκριμένα ο δεσμός Cu–Se έχει μήκος $d_{Cu-Se} = 24.3 \text{ nm}$, ενώ ο In–Se $d_{In-Se} = 25.7 \text{ nm}$ (Σχήμα I–10)²⁷. Έτσι το τετράεδρο δεν είναι πλέον κανονικό, αλλά είναι παραμορφωμένο κατά μήκος του *c*-άξονα ώστε ο λόγος *c/a* να αποκλίνει από την ιδανική τιμή 2. Επιπλέον, η διαφορά στο μήκος δεσμού οδηγεί σε εσωτερική μετατόπιση των ανιόντων από την ιδανική θέση, ώστε η κυψελίδα του ανιόντος να είναι ελαφρά παραμορφωμένη. Ως αποτέλεσμα το άτομο Se απομακρύνεται από τα άτομα χαλκού και ινδίου κατά μία απόσταση Δx (Σχήμα I–10), με αποτέλεσμα να υποστεί μία επιμήκυνση της μοναδιαίας κυψελίδας που θα δώσει $c/a = 2.006$ ²⁷. Αυτές οι δομικές μετατοπίσεις αντικατοπτρίζονται και στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του ημιαγωγού με μεταβολή της τιμής του ενεργειακού του χάσματος²⁰.



Σχήμα I–10: Παραμόρφωση υποκυψελίδας $CuInSe_2$ στον *c*-άξονα κατά c/a από την μετατόπιση του ανιόντος Se, λόγω του διαφορετικού μήκους δεσμών των Cu–Se και In–Se.

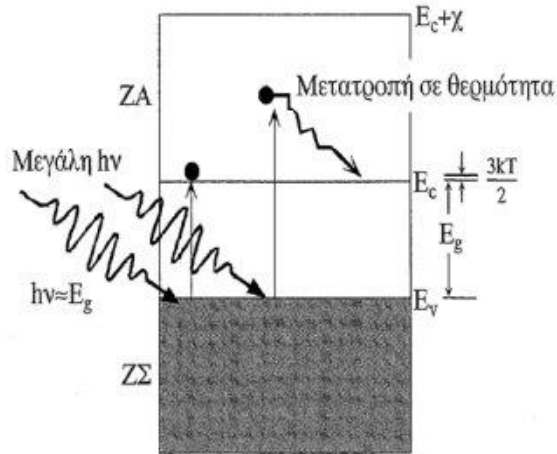
1.2.2 Οπτικές Ιδιότητες

Η περιοχή συχνοτήτων με τις περισσότερες φασματοσκοπικές εφαρμογές είναι η περιοχή του ορατού και εγγύς υπέρυθρου. Στην περιοχή αυτή αναπτύχθηκαν πειραματικές τεχνικές που αποκάλυψαν πολλές λεπτομέρειες για την ηλεκτρονιακή δομή και τις ταλαντώσεις πλέγματος των στερεών. Για όλες τις διαδικασίες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας, που μελετώνται πειραματικά, πρωταρχικής σημασίας είναι το φαινόμενο της οπτικής απορρόφησης.

Η οπτική απορρόφηση καθορίζεται από το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης. Ανάλογα με τις ενεργειακές στάθμες που συμμετέχουν στην διαδικασία απορρόφησης, είναι δυνατό να παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή του ενεργειακού διακένου, απορρόφηση από ενεργειακά υψηλότερες στάθμες, απορρόφηση από εντοπισμένες καταστάσεις και απορρόφηση από ατέλειες²⁸.

Ένα φωτόνιο, που έχει ενέργεια $h\nu$ μεγαλύτερη του ενεργειακού διακένου ενός ημιαγωγού, μπορεί να απορροφηθεί από τον ημιαγωγό προκαλώντας διέγερση ενός ηλεκτρονίου και τη μετάβασή του από τη ζώνη σθένους E_v στη ζώνη αγωγιμότητας E_c (Σχήμα I–11). Η μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι κατά $3/2kT$ μεγαλύτερη από την ενέργεια της ακμής απορρόφησης E_c (δηλαδή η μέση κινητική ενέργεια είναι $3/2kT$). Επομένως, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται πολύ κοντά στην E_c . Αν η ενέργεια ενός φωτονίου είναι πολύ μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο, E_g , τότε το διεγερμένο ηλεκτρόνιο δεν βρίσκεται κοντά στην E_c και, προκειμένου να ανακτήσει την θερμική του ισορροπία, πρέπει να χάσει την επιπλέον ενέργεια, $h\nu$ –

E_g , μεταφέροντάς τη στις πλεγματικές ταλαντώσεις από μορφή θερμότητας καθώς το ηλεκτρόνιο σκεδάζεται από τα ταλαντούμενα άτομα. Η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή σε θερμότητα (thermalization). Αν αντίθετα, η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο, τότε το φωτόνιο δεν απορροφάται εφόσον δεν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις στο εσωτερικό του διακένου.

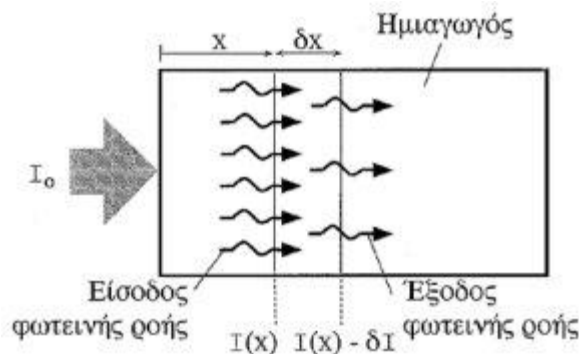


Σχήμα I-11: Κατά την οπτική απορρόφηση δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρουν την επιπλέον ενέργειά τους στις πλεγματικές ταλαντώσεις μέχρι η μέση τους ενέργεια στην ζώνη αγωγιμότητας να γίνει $3/2kT$.

Η απορρόφηση εξαρτάται από το πάχος του ημιαγωγού. Αν η ένταση του φωτός στη θέση x είναι $I(x)$ και η μεταβολή της έντασης που οφείλεται στην απορρόφηση του φωτός στο στοιχειώδη όγκο δx είναι δI (Σχήμα I-12), τότε:

$$\delta I = -\alpha I \delta x$$

όπου α είναι μια σταθερά αναλογίας, η οποία εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου και επομένως, από το μήκος κύματος. Ισχύει δηλαδή $\alpha = \alpha(\lambda)$. Η ύπαρξη του αρνητικού πρόσημου σημαίνει ότι η μεταβολή δI αντιστοιχεί σε μείωση. Η σταθερά α ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης του ημιαγωγού και οι διαστάσεις του είναι μήκος⁻¹.



Σχήμα I-12: Απορρόφηση φωτονίων από έναν μικρό στοιχειώδη όγκο με πάχος δx .

Με ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης προκύπτει ο νόμος των Lambert-Beer σύμφωνα με τον οποίο η εκπεμπόμενη ένταση φθίνει εκθετικά με το πάχος του ημιαγωγού.

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

Μετά από απόσταση $x = 1/\alpha$ η ένταση του φωτός αποκτά την τιμή $0.37I_0$. Η απόσταση στην οποία απορροφάται το 63% των φωτονίων ονομάζεται μήκος διείσδυσης και συμβολίζεται $\delta = 1/\alpha$.

Κατά τη διαδικασία της απορρόφησης θα πρέπει να ικανοποιείται η αρχή διατήρησης της ορμής και οι κβαντομηχανικοί κανόνες μετάβασης. Το GaAs για παράδειγμα, είναι ένας ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού διακένου, γεγονός που σημαίνει ότι η απορρόφηση ενός φωτονίου, εφόσον το φωτόνιο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από E_g , έχει ως άμεση συνέπεια τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους (ZΣ) στη ζώνη αγωγιμότητας (ZA). Το φωτόνιο απορροφάται και το ηλεκτρόνιο διεγείρεται απευθείας, χωρίς να μεταβάλλει το κυματόνυσμά του ή την κρυσταλλική του ορμή hk , αφού η ορμή του φωτονίου είναι πολύ μικρή ($hk_{ZA} - hk_{Z\Sigma} = \text{Ορμή φωτονίου} \approx 0$). Η διαδικασία είναι απολύτως ανάλογη με την άμεση επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής, που έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ενός φωτονίου. Το Si είναι ένας ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού διακένου. Στο Si δεν είναι δυνατή η άμεση επανασύνδεση μιας οπής και ενός ηλεκτρονίου και κατ' αντιστοιχία, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στις καταστάσεις κοντά στην E_c πρέπει να συνοδεύεται από την εκπομπή ή την απορρόφηση πλεγματικών ταλαντώσεων. Για το λόγο αυτό, η απορρόφηση γίνεται λιγότερο αποτελεσματική.

Στις φωτοβολταϊκές διατάξεις απαιτείται οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται ως απορροφητές να είναι άμεσου ενεργειακού διακένου. Στους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου, όπως είναι οι ημιαγωγοί III-V (π.χ. GaAs, InAs, InP, GaP) και οι ενώσεις τους (InGaAs, GaAsSb) και επίσης οι τριμερείς και τετραμερείς χαλκοπυρίτες της παρούσας εργασίας ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$), η διαδικασία απορρόφησης των φωτονίων είμαι μια άμεση διαδικασία, η οποία δε χρειάζεται συνεισφορά από ταλαντώσεις πλέγματος²⁹.

Ειδικότερα, το CuInSe_2 έχει πολύ υψηλό συντελεστή απορρόφησης α , μεγαλύτερο από 10^5 cm^{-1} για ενεργειακό διάκενο 1.4 eV και υψηλότερες ενέργειες φωτονίων. Από πολλές μελέτες βρέθηκε ότι το θεμελιώδες όριο απορρόφησης (absorption edge) περιγράφεται ικανοποιητικά από την σχέση

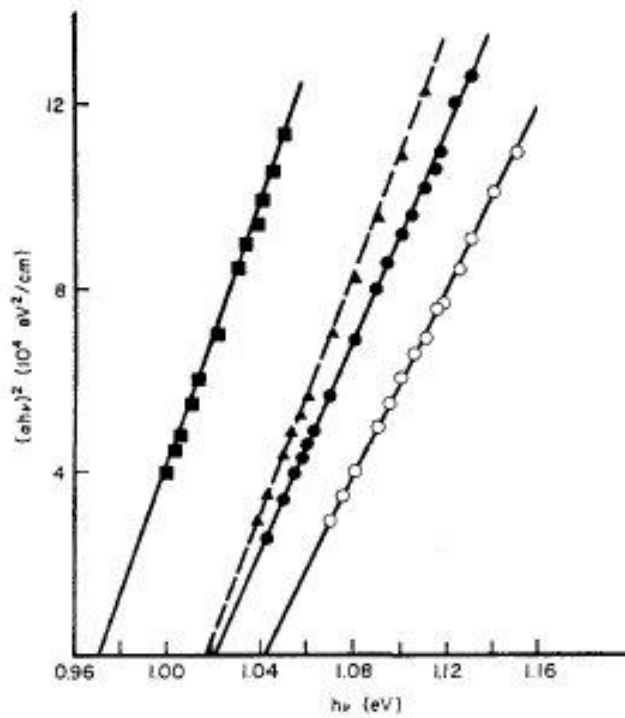
$$\alpha = A(E - E_g)^2 / E$$

για ένα σύνηθες άμεσο ενεργειακό διάκενο ημιαγωγού. Η σταθερά αναλογίας A εξαρτάται από την πυκνότητα των καταστάσεων που συνδέονται με την απορρόφηση φωτονίων. Από την σχέση αυτή, η τιμή του ενεργειακού διακένου υπολογίστηκε $E_g = 1.02 \pm 0.02 \text{ eV}$. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας περιγράφεται από

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (b + T)$$

όπου τα a και b είναι σταθερές, οι οποίες αλλάζουν μεταξύ των διαφορετικών μετρήσεων. Γενικά, ο λόγος dE_g/dT κυμαίνεται περίπου στα $-2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$. Από μετρήσεις ελλειψομετρίας που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μονοκρυστάλλων προσδιορίστηκε το ενεργειακό διάκενο του CuInSe_2 στα 1.04 eV ³⁰.

Στο Σχήμα I-13 φαίνεται η μεταβολή της απορρόφησης με την ενέργεια του φωτονίου για μονοκρυστάλλους και λεπτά υμένια CuInSe_2 , ενδεικτική του άμεσου ενεργειακού διακένου με διαστάσεις E_g , για το οποίο θα ήταν αναμενόμενο ότι η ποσότητα $(ah\nu)^2$ θα είναι ανάλογη του $(h\nu - E_g)$. Ωστόσο, οι ποικίλες τιμές του ενεργειακού διακένου μεταξύ των μονοκρυστάλλων και των λεπτών πολυκρυσταλλικών υμενίων οφείλονται πιθανόν στις διαφορετικές συγκεντρώσεις.



Σχήμα I-13: Η εξάρτηση της οπτικής απορρόφησης του CuInSe_2 από την ενέργεια φωτονίου, παριστάνεται ως $(\alpha h\nu)^2$ συναρτήσει της $h\nu$, και αποδίδει τη γραμμική σχέση με το άμεσο ενεργειακό διάκενο. (■) μονοκρυστάλλος στους 300 K, (●) λεπτό υμένιο στους 300 K, (○) λεπτό υμένιο στους 100 K και (▲) λεπτό ανοπτημένο υμένιο στους 300 K.

Το όριο απορρόφησης του CuInSe_2 μετατοπίζεται σε υψηλότερες ενέργειες αυξανομένης της περιεκτικότητας του In. Για λόγο $\text{In}/(\text{Cu} + \text{In}) < 0.65$, το ενεργειακό διάκενο του στοιχειομετρικού CuInSe_2 εντοπίζεται περίπου στο 1 eV. Έχει διαπιστωθεί ότι για $0.50 < \text{In}/(\text{Cu} + \text{In}) < 0.66$, το υλικό αποτελείται από δύο παράλληλα υπαρκτές φάσεις, εκείνη του CuInSe_2 και της ένωσης $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ ²⁶.

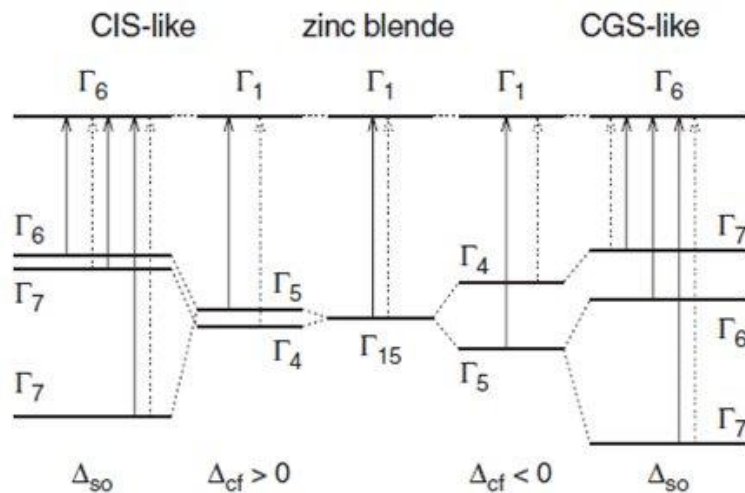
1.2.3 Ηλεκτρονιακές Ιδιότητες

Γενικά, οι χαλκοπυριτικές ενώσεις I-III-VI₂ έχουν άμεσα ενεργειακά χάσματα στο κέντρο της ζώνης Brillouin Γ. Η τετραγωνική παραμόρφωση πλέγματος και η αλληλεπίδραση της ηλεκτρονιακής ιδιοτροφορμής με την τροχιακή στροφορμή οδηγούν σε διαχωρισμό της ζώνης σθένους σε τρεις μη-εκφυλισμένες καταστάσεις Γ₇, Γ₇ και Γ₆ για CuInSe₂ ή CuInS₂ γνωστά και ως CIS υλικά (ή Γ₇, Γ₆ και Γ₇ για CuGaSe₂ ή CuGaS₂, γνωστά και ως CGS υλικά) όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα I-14. Ο διαχωρισμός αυτός οδηγεί σε τρεις μεταβάσεις E_o(A), E_o(B) και E_o(C), οι οποίες είναι διατεταγμένες από τη χαμηλότερη ενεργειακά στην υψηλότερη³¹. Πειραματικές μετρήσεις αυτών των ενεργειών μετάβασης, που συμβολίζονται και ως E_a, E_b, E_c αντίστοιχα, καθώς και οι κανόνες επιλογής τους επιτρέπουν να καθοριστεί η συμμετρία της τριπλής κατάστασης της ζώνης σθένους και να υπολογισθεί η παράμετρος της τετραγωνικής παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος (crystal-field, Δ_{cf}) και η αλληλεπίδραση της ηλεκτρονιακής ιδιοτροφορμής (spin) με την τροχιακή στροφορμή (spin-orbit interaction, Δ_{so}), χρησιμοποιώντας το κυβικό μοντέλο (quasi-cubic model)³². Οι ενέργειες των δύο Γ₇ ζωνών σθένους σε σχέση με την ενέργεια της Γ₆ ζώνης σθένους, E₁ = E_c - E_b > 0 και E₂ = E_a - E_b < 0 εκφράζονται ως εξής³³:

$$E_{1,2} = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cf}}{2} \pm \frac{\left[(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{so} \Delta_{cf} \right]^{1/2}}{2}$$

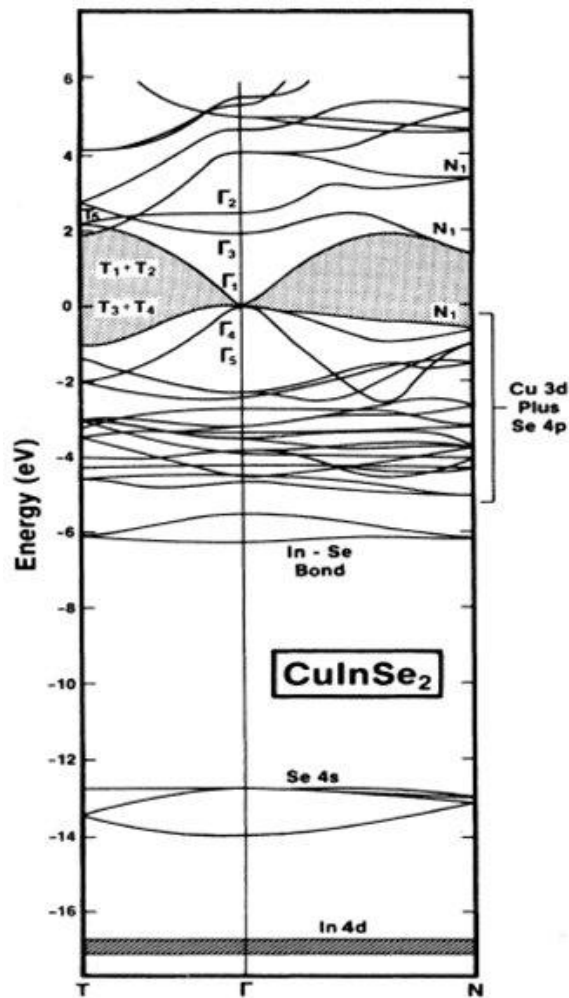
$$\Delta_{so} = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{1}{2} (E_1^2 + E_2^2 - 4E_1 E_2)^{1/2}$$

$$\Delta_{cf} = (E_1 + E_2) - \Delta_{so}$$



Σχήμα I-14: Η δομή των ενεργειακών ζωνών και οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις σε χαλκοπυρίτες αρχίζοντας από τον ψευδάργυρο (zinc blende) χωρίς αλληλεπίδραση spin-orbit. Οι συνεχείς γραμμές απεικονίζουν τις μεταβάσεις που είναι επιτρεπτές πολώσεις κάθετα στον c-άξονα ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$), ενώ οι διακεκομμένες παράλληλα στον c-άξονα ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Να σημειωθεί ότι η διάταξη της κορυφής της ζώνης σθένους είναι διαφορετική για το CIS και CGS^{23, 31}.

Οι μεταβάσεις μεταξύ των ζωνών, σε αυτά τα υλικά, μπορούν να προσδιορισθούν από τα οπτικά φάσματα. Αν και οι οπτικές συναρτήσεις των τριμερών χαλκοπυριτικών (CH) ενώσεων είναι παρόμοιες με εκείνες των διμερών αναλόγων τους (ZB), οι διαφορές στην συμμετρία μεταξύ της (ZB) και της χαλκοπυριτικής δομής (CH) και η συνεισφορά των Cu-3d καταστάσεων (στην περίπτωση χαλκοπυριτών βασισμένων στο Cu όπως Cu-III-VI₂) έχουν ως αποτέλεσμα την τριπλή διαίρεση του ανώτερου τμήματος της ζώνης σθένους³⁴. Ο υβριδισμός *p*- και *d*- τροχιακών σε χαλκοπυριτικές ενώσεις Cu-III-VI₂ έχει παρατηρηθεί σε μελέτες ηλεκτροανακλαστικότητας (ER) τέτοιων ενώσεων. Αυτός ο υβριδισμός υποστηρίζεται από μία συσχέτιση μεταξύ της μείωσης του ενεργειακού διακένου σε σχέση με το διμερές ανάλογο, εξαιτίας μιας απωστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των Cu-3d καταστάσεων και VI-ανιόντων *p* καταστάσεων, καθώς και στο ποσοστό του *d*-χαρακτήρα³⁵. Ποσοστιαίες εκτιμήσεις του *d*-χαρακτήρα έχουν εύρος από 16 έως 45% (βλέπε Πίνακα I-1)³³.



Σχήμα I-15: Η δομή των ενεργειακών ζωνών του χαλκοπυριτικού ημιαγωγού CuInSe₂, όπως υπολογίσθηκε θεωρητικά³⁶.

Στο CIS, με μια μικρή παραμόρφωση από την κυβική συμμετρία, τα ενεργειακά διάκενα E_a και E_b είναι τόσο κοντά που δεν μπορούν να διακριθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα ενεργειακά διάκενα που παρατηρήθηκαν στις τέσσερις χαλκοπυριτικές ενώσεις που έχουν ως βάση τον Cu παρατίθενται στον Πίνακα I-1 μαζί με τις παραμέτρους της τετραγωνικής παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πεδίου και τις παραμέτρους spin-τροχιάς που προέρχονται από πειραματικές και θεωρητικές τιμές για τα διάκενα E_{a-} , E_{b-} και E_{c-} . Στον ίδιο Πίνακα επίσης, παρατίθεται και ο επί τοις εκατό *d*-χαρακτήρας των ίδιων ενώσεων³³.

Πίνακας I-1 Τα ενεργειακά διάκενα E_a^- , E_b^- και E_c^- , τιμές της τετραγωνικής παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος (crystal-field, Δ_{cf}) και της τροχιακής στροφορμής (spin-orbit interaction, Δ_{so}) των ζωνών σθένους χαλκοπυριτών με βάση το χαλκό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος^{23, 33}.

χαλκοπυρίτης	Ενεργειακό διάκενο (eV)			$-\Delta_{cf}$ (eV)		Δ_{so} (eV)		d- χαρακτήρας (%)
	E_a	E_b	E_c	Θεωρ. τιμή	Πειρ. τιμή	Θεωρ. τιμή	Πειρ. τιμή	
CuInSe ₂	1.04	1.04	1.27	0.04	-0.006	0.48	0.23	34
CuInS ₂	1.53	1.53	1.53	0.05	<0.007	0.07	0.17	45
CuGaSe ₂	1.68	1.75	1.96	0.03	0.09	0.44	0.23	36
CuGaS ₂	2.40	2.52	2.52	0.12	0.12	0.13	-	35

1.2.4 Κρυσταλλικές αταξίες

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του CuInSe₂ καθορίζεται προφανώς σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικές αταξίες με υψηλό βαθμό ισοστάθμισης μεταξύ δοτών και δεκτών, και μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με το λόγο Cu/In που χρησιμοποιείται στην παρασκευή του υλικού κατά την διάρκεια ανάπτυξης ή ανόπτησής του.

Ο Neumann (1983) θεώρησε τις κενές θέσεις, τις αταξίες παρεμβολής και αντιδομής στο κατιοντικό πλέγμα ως πιθανές πηγές ηλεκτρικά ενεργών αταξιών, και προέβλεψε ότι οι ενεργές αταξίες σε *p*-τύπου υλικά είναι μία κενή θέση In (V_{In}) και μια αταξία αντιδομής του Cu (Cu_{In}). Προκειμένου να επιτευχθεί χαμηλή ειδική αντίσταση, στο *p*-τύπου CuInSe₂, ο λόγος Cu/In πρέπει να είναι ελαφρά μεγαλύτερος από εκείνο που απαιτείται για το στοιχειομετρικό υλικό²⁶.

Στην χαλκοπυριτική δομή είναι δυνατόν να υπάρχει μεγάλος αριθμός ενδογενών αταξιών, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μέσα από μια ποικιλία μεθόδων όπως η φωτοφωταύγεια, η φωτοαγωγιμότητα, το φωτοδυναμικό, η οπτική απορρόφηση και οι ηλεκτρικές μετρήσεις³⁰.

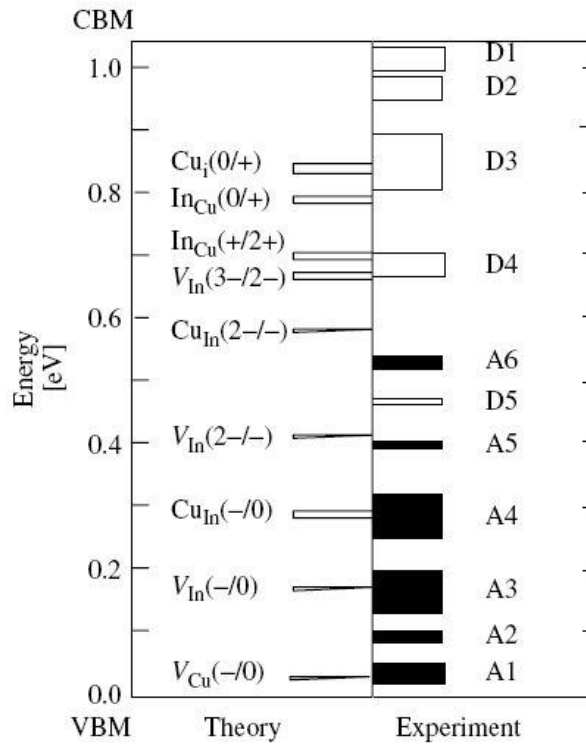
Δεδομένα φωτοφωταύγειας (Abou-Elfotouh et al.) και καθοδικής φωταύγειας (Masse and Redjai) έδειξαν τα ακόλουθα επίπεδα ενέργειας για διαφορετικές αταξίες: για υλικό πλούσιο σε Cu: δέκτης Cu_{In} (30 meV πάνω από το όριο της ζώνης σθένους, VB), δέκτης V_{In} (85 meV πάνω από VB) και δέκτης V_{Se} (130 meV πάνω από VB), και για υλικό πλούσιο σε In: δέκτης V_{Cu} (45 meV πάνω από VB), δέκτης V_{Se} (130 meV πάνω από VB) και δότης In_{Cu} (35 meV κάτω από το όριο της ζώνης αγωγιμότητας).

Ο Masse (1990) εξέτασε τα διαφορετικά επίπεδα ενέργειας των αταξιών με χαμηλή ενέργεια σχηματισμού για τις ενώσεις I-III-VI₂ (π.χ. για το CuInSe₂: V_{Se} , V_{Cu} , V_{In} , και Cu_{In}) και κατέληξε στο ότι ευνοείται περισσότερο ένας υδρογονοειδής δέκτης που σχετίζεται με μια V_{Cu} , από ότι μία αταξία αντιδομής.

Οι οπές και οι παγίδες ηλεκτρονίων έχουν ερευνηθεί χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) σε διόδους μονοκρυσταλλών Schottky βασισμένες σε CuInSe₂ (από τους Igalson και Bacewicz) και σε λεπτά υμένα CuInSe₂/CdS/ZnO φωτοβολταϊκών διατάξεων (από τους Igalson και Schock). Η κυριότερη επίδραση που παρατηρείται μετά από έγχυση ηλεκτρονίων είναι η μείωση της πυκνότητας των ρηχών ηλεκτρονιακών παγίδων και η αύξηση της πυκνότητας παγίδων οπών, που είναι μετασταθείς κάτω των 200 K. Έχει προταθεί από τους Igalson et al. ότι το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί προσεγγιστικά στα πλαίσια ενός μοντέλου που περιλαμβάνει δύο καταστάσεις φορτίου της ίδιας αταξίας, όμοια σε πολλές περιπτώσεις με την συμπεριφορά των επιφανειακών δεσμών σε ένα a-Si:H. Τα δεδομένα δείχνουν ότι οι παγίδες ηλεκτρονίων μετατρέπονται σε παγίδες οπών, μετά την σύλληψη δύο ηλεκτρονίων,

και ο πιθανός υποψήφιος της αταξίας είναι ο διπλός δότης In/Cu ή ένα σύμπλοκο που σχετίζεται με αυτό. Παρόμοιες ενδείξεις μετασταθούς συμπεριφοράς αταξίας σε κελιά Cu(In,Ga)Se₂ έχουν αναφερθεί από τους Schmitt et al. και Walter et al., ενώ σε υμένια CuIn(SSe)₂ από τους Herberholz et al.²⁶.

Ωστόσο, σε πειραματική βάση, ο συσχετισμός των μεταπτώσεων με συγκεκριμένες αταξίες είναι μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία. Αντί αυτού, οι θεωρητικοί υπολογισμοί των ενεργειών μετάπτωσης και σχηματισμού αποτελούν μία βάση για την ταυτοποίηση των διαφορετικών ενδογενών αταξιών. Κάποιοι υπολογισμοί των ενδογενών αταξιών στο CuInSe₂ σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στο περιεκτικό άρθρο των Zhang et al. Μια σύνοψη των αποτελεσμάτων τους φαίνεται στο Σχήμα I-16. Οι αταξίες που θεωρούνται πιο σημαντικές για την ποιότητα των αποθεμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα I-2³⁰.



Σχήμα I-16: Τα ηλεκτρονικά επίπεδα των ενδογενών αταξιών του CuInSe₂. Στην αριστερή πλευρά παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές, ενώ στην δεξιά οι πειραματικά αναφερθείσες τιμές. Το ύψος των στηλών του ιστογράμματος στα δεξιά αναπαριστά την έκταση των πειραματικών δεδομένων³⁰.

Πίνακας I-2 Οι σημαντικότερες ενδογενείς αταξίες για την ποιότητα των διατάξεων CuInSe₂.

Defect	Energy position	Type
V _{Cu}	$E_V + 0.03$ eV	Shallow acceptor
In _{Cu}	$E_C - 0.25$ eV	Compensating donor
V _{Se}		Compensating donor
Cu _{In}	$E_V + 0.29$ eV	Recombination center

1.2.5 Η επιφάνεια και τα περατωτικά όρια των κόκκων

Οι μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό της επιφανειακής μορφολογίας και της δομής των κόκκων είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάπτωσης (TEM) και η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Γενικά, τα υμένια που χρησιμοποιούνται σε διατάξεις έχουν διαμέτρους κόκκων της τάξης του 1 μm, ενώ το μέγεθος και η μορφολογία τους μπορεί να ποικίλει σημαντικά ανάλογα με τις συνθήκες και την μέθοδο παρασκευής. Πολλά είδη αταξιών όπως τα επίπεδα διδυμίας, οι εξαρθρώσεις και τα σφάλματα επιστοίβαξης έχουν παρατηρηθεί.

Έχει δειχθεί μέσω φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) ότι οι ελεύθερες επιφάνειες των υμενίων CuInSe_2 , οι ελαφρώς ελλειμματικές σε Cu έχουν σύσταση κοντά σε εκείνη του CuIn_3Se_5 , που αντιστοιχεί σε μία από τις φάσεις διατεταγμένων αταξιών. Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει προκειμένου να προσδιοριστεί ένα τέτοιο στρώμα στο επάνω μέρος των υμενίων χωρίς όμως αποτέλεσμα. Δίνεται η εντύπωση ότι η σύσταση αλλάζει βαθμιαία από τον κύριο όγκο προς την επιφάνεια του υμενίου. Προτάθηκε από τους Herberholz et al. ότι η κάμψη των ζωνών που προκαλείται από τις μεταβολές της επιφάνειας οδηγεί σε μετανάστευση ιόντων Cu προς τον κύριο όγκο, εξαντλώντας έτσι την επιφάνεια από Cu. Η εξάντληση σταματάει όταν η σύσταση γίνει όπως του CuIn_3Se_5 , διότι περαιτέρω εξάντληση απαιτεί δομική αλλαγή του υλικού. Επίσης, η μετανάστευση ιόντων Cu στο CuInSe_2 έχει αποδειχθεί και συσχετιστεί με τον τύπο του γαλκοπυριτικού υλικού.

Η κάμψη των ζωνών καθώς και η σύσταση του CuIn_3Se_5 σε επιφάνειες CuInSe_2 εξαφανίζεται όταν το υλικό εκτίθεται σε ατμόσφαιρα για κάποιο χρόνο με αποτέλεσμα την εμφάνιση οξειδίων στην επιφάνεια. Η επιφανειακή οξείδωση ενισχύεται από την παρουσία Na. Οι επιφανειακές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν μετά την οξείδωση ήταν οι In_2O_3 , SeO_x και Na_2CO_3 .

Η θερμική κατεργασία είναι μια συνήθης πρακτική για την βελτίωση της ποιότητας των αποθεμάτων. Το κύριο αποτέλεσμα που σχετίζεται με το οξυγόνο εξηγείται ως παθητικοποίηση της επιφάνειας των κενών θέσεων Se στους κόκκους. Οι κενές θέσεις Se στα όρια των κόκκων δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης. Το θετικό φορτίο που σχετίζεται με αυτές τις ατέλειες τύπου δότη μειώνει την συγκέντρωση των αποτελεσματικών οπών την ίδια στιγμή που παρεμποδίζεται η μεταφορά μεταξύ των κόκκων. Όταν το οξυγόνο υποκαθιστά το Se που λείπει, οι αρνητικές αυτές συνέπειες ακυρώνονται.

Η καταλυτική επίδραση του Na στην οξείδωση, μέσω της ενισχυμένης διάστασης του μοριακού οξυγόνου σε ατομικό, κάνει την παθητικοποίηση των κενών θέσεων Se (V_{Se}) στην επιφάνεια των κόκκων πιο αποτελεσματική. Το μοντέλο αυτό είναι σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι το Na και το O απαντώνται κυρίως στα όρια των κόκκων από ότι στον κύριο όγκο των κόκκους των λεπτών υμενίων CuInSe_2 ³⁰.

➤ **Οξείδωση του CuInSe_2**

Μελέτες οξείδωσης έχουν πραγματοποιηθεί τόσο για πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένια *p*-τύπου, τα οποία έχουν παρασκευασθεί από απόθεση τριών πηγών, όσο και για κρυστάλλους που έχουν αναπτυχθεί κατά Bridgman. Το XPS για οξείδωση μονοκρυστάλλων στους 140 °C έδειξε τον σχηματισμό της ένωσης Cu_xSe στην διεπιφάνεια ξηρού οξειδίου/ CuInSe_2 . Το φυσικό οξείδιο που σχηματίστηκε πάνω σε μία (110) επιφάνεια σχισμένου CuInSe_2 , ύστερα από έκθεση σε ξηρό αέρα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ήταν κυρίως In_2O_3 με λιγότερο από 5% SeO_2 . Αν όμως η οξείδωση είναι θερμικά υποκινούμενη, χρησιμοποιώντας είτε ξηρό οξυγόνο είτε ξηρό αέρα, το κλάσμα του SeO_2 σχεδόν διπλασιάζεται και απόδειξη αποτελεί η εμφάνιση Cu_xSe στην διεπιφάνεια. Για ανοδική οξείδωση (έκθεση σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα τρυγικού νατρίου/ H_2O /τρυγικού οξέος, με pH = 6 και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος), το κλάσμα In_2O_3 μειώνεται και απόδειξη αποτελεί η εμφάνιση 10% Cu_2O , 10% CuO και 2% Se με CuO στην διεπιφάνεια. Για κελιά $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$, η θερμική κατεργασία στους 200–220 °C σε οξυγόνο ή αέρα

βελτιώνει σταθερά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά, ενώ η θέρμανση σε υψηλό κενό, Ar, N, H, ή He δεν φαίνεται να υποβαθμίζει την απόδοση του κελιού.

Μη ιδανικές χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης για ηλιακά κελιά λεπτών υμενίων CuInSe₂, όπως η διασταύρωση που παρατηρείται στις καμπύλες ρεύματος-τάσης σκότους και φωτός, ή η ισχυρή εξάρτηση από τις τιμές του ρεύματος, αποδίδονται στην επιφανειακή οξείδωση που λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας. Αυτά περιλαμβάνουν τη χρήση οξυγόνου κατά την διάρκεια του RF ψεκασμού του παραθυρικού στρώματος ZnO, η έκθεση στον αέρα του απορροφητή πριν την απόθεση του παραθύρου και την χρήση ενός In_x(OH,S)_y ρυθμιστικού στρώματος²⁶.

➤ **Επίδραση της επιφάνειας**

Μπορεί να υποτεθεί ότι μετά την ανάπτυξη του υμενίου, όταν το υπόστρωμα και το υμένιο είναι ακόμα σε θερμοκρασία ανάπτυξης, η πίεση στο υμένιο του CuInSe₂ είναι χαμηλή. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής για το CuInSe₂ είναι περίπου $9 \times 10^{-6}/K$ στην θερμοκρασιακή περιοχή ενδιαφέροντος, ο οποίος είναι όμοιος με εκείνο του γυαλιού soda lime. Ένα υμένιο CuInSe₂, το οποίο αποτέθηκε σε υπόστρωμα με χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής, όπως το βοριοπυρυτικό γυαλί (borosilicate glass), μπορεί να παρουσιάσει αυξημένη εφελκυστική τάση κατά την διάρκεια της απόψυξης. Χαρακτηριστικά, αυτά τα υμένια παρουσιάζουν κενά και μικρορωγμές. Όταν ο συντελεστής θερμικής διαστολής του υποστρώματος είναι υψηλότερος από εκείνο του υμενίου, όπως για το πολυμίδιο, αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση θλιπτικής τάσης στο υλικό του λεπτού υμενίου, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα πρόσφυσης³⁰.

➤ **Θερμική σταθερότητα**

Η χαμηλής θερμοκρασίας ανόπτηση ηλιακών κελιών CdS/CuInSe₂ δεν μεταβάλλει την ηλεκτρική ή διεπιφανειακή σύσταση. Η ανόπτηση στους 60 °C για 7500 ώρες δεν προκαλεί καμία αλλαγή στην απόδοση του κελιού ή στην σύσταση της διεπιφάνειας. Αλλαγές ξεκινούν να συμβαίνουν όταν η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 200 °C. Η ανόπτηση στους 220 °C για δύο ώρες σε ατμόσφαιρα Ar προκαλεί μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) κατά 5%, του ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) κατά 17%, του συντελεστή πλήρωσης (ff) κατά 21% και της απόδοσης κατά 38%. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η θερμική κατεργασία προκαλεί ανάπτυξη μετάπτωσης του διεπιφανειακού στρώματος και μέσω του XPS ταυτοποιείται η ύπαρξη των Cu_xS και Cu_xSe σε αυτή τη διεπιφάνεια. Η θερμική κατεργασία πάνω από τους 400 °C προκαλεί καταστροφική υποβάθμιση της απόδοσης του ηλιακού κελιού, εξαιτίας της ταχείας διάχυσης του Cd πέραν της διεπιφάνειας, το οποίο είναι πιο έντονο στα κελιά λεπτών πολυκρυσταλλικών υμενίων από ότι στους μονοκρυστάλλους, υποδηλώνοντας με αυτό τον τρόπο την εμπλοκή της διάχυσης στα όρια των κόκκων (grain-boundary diffusion)²⁶.

1.3 Το CuInSe_2 και οι παράγωγες ενώσεις ως φωτοβολταϊκά υλικά

Μεταξύ των πλέον σημαντικών και πολλά υποσχόμενων υλικών για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων για εφαρμογή σε ηλιακά κελιά, είναι ο χαλκοπυρίτης CuInSe_2 . Οι ιδιότητες του υλικού αυτού ποικίλουν ανάλογα με την ακριβή στοιχειομετρία της ένωσης, π.χ. με αντικατάσταση μέρους του ινδίου από γάλλιο ή/και μέρος του σεληνίου από θείο, σχηματίζοντας Cu(In,Ga)(S,Se)_2 . Οι ιδιότητες αυτές επιτρέπουν τη χρήση λεπτών φιλμ CuInSe_2 ως υλικά ηλεκτροδίων απορρόφησης σε διατάξεις με μεγάλη απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας που σε μερικές περιπτώσεις στερεών φωτοβολταϊκών ηλιακών στοιχείων φτάνει σχεδόν το 20 %³⁷. Επιπλέον, αυτά τα ηλιακά κελιά παρουσιάζουν μακροπρόθεσμη θερμική και ηλεκτρική σταθερότητα καθώς και ανθεκτικότητα στην ακτινοβολία, γεγονός που τους προσδίδει μακροχρόνια λειτουργική διάρκεια ζωής. Παράλληλα, ένα πρόσθετο πλεονέκτημα των βασισμένων σε χαλκό υλικών απορρόφησης είναι η συμβατότητά τους με το περιβάλλον, μιας και είναι λιγότερο τοξικά από ενώσεις π.χ. του καδμίου.

Η ιστορία των ηλιακών κυττάρων CuInSe_2 ξεκινά με την έρευνα στα εργαστήρια Bell στις αρχές της δεκαετίας του '70³⁰. Στα εργαστήρια Bell παρήγαγαν κρυστάλλους διαφόρων χαλκοπυριτών και στη συνέχεια με βάση το χαρακτηρισμό τους προσδιόριζαν τις οπτικές, δομικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Το πρώτο ηλιακό κελί CuInSe_2 παρασκευάστηκε με την εξάτμιση *n*-τύπου CdS σε *p*-τύπου μονοκρυστάλλους CuInSe_2 . Αυτές οι διατάξεις αρχικά θεωρήθηκαν κατάλληλες ως φωτοανιχνευτές στο εγγύς υπέρυθρο λόγω της πιο ευρείας και ομοιόμορφης φασματικής τους απόκρισης από αυτή των φωτοανιχνευτών Si. Στην πορεία, όμως, και ύστερα από πολλές βελτιώσεις της τεχνολογίας των πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων για εφαρμογή σε ηλιακά κύτταρα επιτεύχθηκε στο NREL απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας 19.6% σε κλίμακα μάζας αέρα 1.5 (Air Mass, AM)³⁸.

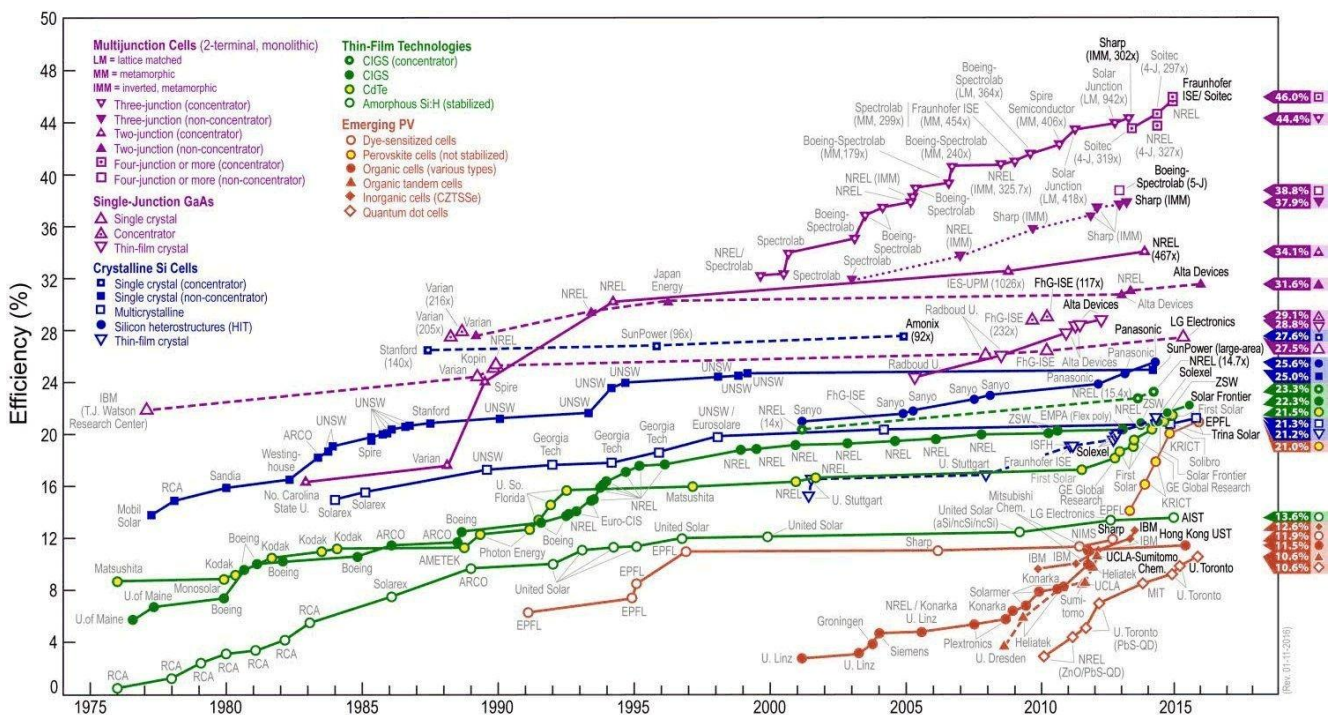
Όταν η έρευνα ήταν σε αρχικό στάδιο, μικρή προσπάθεια έγινε για την παραγωγή μονοκρυστάλλου CuInSe_2 , γεγονός που οφειλόταν εν μέρει στη δυσκολία σχηματισμού υψηλής ποιότητας κρυστάλλων³⁰. Αντίθετα, όλο το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην τεχνολογία των πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων εξαιτίας των εγγενών πλεονεκτημάτων τους. Η πρώτη διάταξη λεπτών υμενίων $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ κατασκευάστηκε από τους Kazmerski et al., χρησιμοποιώντας υμένα του χαλκοπυρίτη που είχαν αποθεθεί με εξαέρωση σκόνης CuInSe_2 μαζί με περίσσεια Se. Ωστόσο, ακόμα μεγαλύτερη προσοχή απέσπασαν όταν δημοσιεύτηκε η πρώτη υψηλή απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας, 9.4% από το επιστημονικό κέντρο Boeing. Παράλληλα, το ενδιαφέρον για ηλιακά στοιχεία λεπτών φιλμ $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ περιορίστηκε, λόγω προβλημάτων που σχετίζονταν με ηλεκτροχημικές αστάθειες και επομένως πολλοί ερευνητές εστίασαν την έρευνά τους στο CuInSe_2 .

Στις διατάξεις Boeing χρησιμοποιούσαν CuInSe_2 που είχε αποθεθεί, με την τεχνική της συνεξαέρωσης των συστατικών στοιχείων, σε κεραμικό υπόστρωμα με επίστρωση μολυβδαινίου ως οπίσθια επαφή. Οι διατάξεις ολοκληρώνονταν με την απόθεση δύο στρώσεων, ενδογενούς και νοθευμένου με In, CdS ή (Cd,Zn)S όπου η δεύτερη στρώση λειτουργούσε ως βασικό υλικό για τη συλλογή των φορέων. Τη δεκαετία του '80, οι ομάδες Boeing και ARCO Solar ξεκίνησαν να απαριθμούν τα όποια δύσκολα κατασκευαστικά προβλήματα σχετίζονταν με την απόδοση και την αύξηση της παραγωγής κλιμακωτά, οδηγώντας σε σημαντική πρόοδο την τεχνολογία των λεπτών υμενίων CuInSe_2 . Οι δύο ομάδες ακολούθησαν διαφορετικές προσεγγίσεις όσον αφορά την τεχνική απόθεσης του CuInSe_2 , οι οποίες μέχρι και σήμερα εξακολουθούν να είναι οι πιο κοινές μέθοδοι παρασκευής και αυτές που παράγουν διατάξεις και φωτοβολταϊκά πλαίσια με τις υψηλότερες αποδόσεις μετατροπής ηλιακής ενέργειας. Η ομάδα Boeing επικεντρώθηκε στην τεχνική της συνεξαέρωσης των συστατικών στοιχείων για την παρασκευή Cu(In,Ga)Se_2 , ενώ η ARCO Solar σε μία τεχνική δύο βημάτων: απόθεση Cu και In σε χαμηλή θερμοκρασία και επακόλουθη θέρμανση σε ατμόσφαιρα H_2Se .

Η βασική δομή των ηλιακών στοιχείων λεπτών υμενίων που εφάρμοσε η ομάδα Boeing αποτελεί τη βάση για μια σειρά σημαντικών βελτιώσεων αυτής της τεχνολογίας, οι οποίες περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

- Το ενεργειακό χάσμα του απορροφητή CuInSe_2 αυξήθηκε από 1.02 σε 1.1–1.2 eV από τη μερική αντικατάσταση του In από το Ga, με αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση της απόδοσης μετατροπής ηλιακής ενέργειας.
- Η στρώση πάχους 1–2 μm νοθευμένου (Cd,Zn)S αντικαταστάθηκε με στρώση ενδογενούς CdS πάχους ≤ 50 nm και αγωγίμου ZnO. Αυτό είχε ως συνέπεια την αύξηση του ρεύματος της ηλιακής κυψέλης, λόγω της αύξησης της απόκρισης σε μικρά μήκη κύματος (περιοχή κυανού–ιώδους).
- Το γυαλί που περιέχει νάτριο (Soda Lime Glass, SLG) αντικατέστησε το κεραμικό και το βοριοπυριτικό γυαλί. Αρχικά, αυτή η αλλαγή υποστρώματος έγινε λόγω του χαμηλού κόστους του SLG και της θερμικής διαστολής του, που ταιριάζει με εκείνη του CuInSe_2 . Ωστόσο, έγινε άμεσα σαφές ότι η βελτίωση της λειτουργίας της διάταξης και η αύξηση της αντοχής της κατά τη διάρκεια της παρασκευαστικής διαδικασίας οφείλεται κυρίως στην ωφέλιμη διάχυση του Na από το γυαλί.
- Βελτιωμένες διαδικασίες σχεδιασμού του απορροφητή αναπτύχθηκαν, οι οποίες ενσωμάτωσαν βαθμίδες μεταβολής του ενεργειακού χάσματος στο υλικό απορρόφησης με άμεσο αποτέλεσμα τη βελτίωση της τάσης λειτουργίας και της συλλογής ρεύματος.

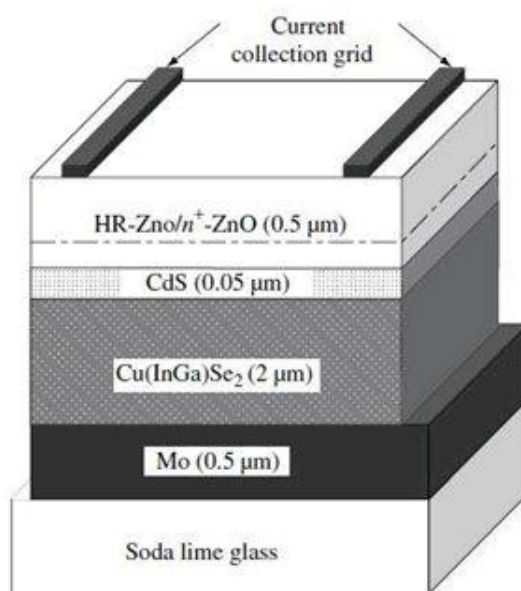
Αποδοτικά ηλιακά στοιχεία λεπτών υμενίων CuInSe_2 έχουν σχεδιαστεί από τουλάχιστον δέκα επιστημονικές ομάδες παγκοσμίως, χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές παρασκευής. Πρόσφατα, οι ομάδες CNRS/ENSCP και EDF μαζί με το εργαστήριο St. Gobain Recherche υπό την υποστήριξη του ADEME συνεργάζονται για την παραγωγή λεπτών φιλμ CuInSe_2 με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης (πρόγραμμα Copper–Indium–Selenide Electrodeposition, CISEL)³⁹. Στο Σχήμα I–17 φαίνεται η εξέλιξη των φωτοβολταϊκών συστημάτων, όπου το CuInSe_2 απεικονίζεται με συμπαγή πράσινο κύκλο.



Σχήμα I–17: Ιστορική εξέλιξη φωτοβολταϊκών συστημάτων⁴⁰.

Ανεξαρτήτως της παρασκευαστικής μεθόδου που χρησιμοποιείται για το CuInSe_2 , η βασική δομή των ηλιακών κελιών παραμένει η ίδια: ετεροεπαφή $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ σε διάταξη υποστρώματος με Mo ως οπίσθια επαφή³⁰. Συχνά τα ηλιακά κελιά υψηλής απόδοσης παρουσιάζουν συμπεριφορά μη ωμικής επαφής, η οποία αποδίδεται στη Mo/CuInSe_2 οπίσθια επαφή. Παλαιότερες μετρήσεις κατέδειξαν ότι η φύση της επαφής Mo σε μονοκρυστάλλο CuInSe_2 εξαρτάται από την πυκνότητα των αταξιών του CuInSe_2 . Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης της επαφής Mo/CuInSe_2 μετρήθηκαν με μία τεχνική, η οποία επιτρέπει τη μεμονωμένη αξιολόγηση των ιδιοτήτων της επαφής και έδειξε ότι η επαφή Mo είναι τελείως ωμική. Οι προσομοιώσεις έδειξαν ότι η διεπιφάνεια CdS/CuInSe_2 είναι η πιο πιθανή πηγή μη γραμμικών φαινομένων ρεύματος-τάσης²⁶.

Το Σχήμα I-18 απεικονίζει σχηματικά μια τυπική ηλιακή κυψέλη λεπτών υμενίων Cu(In,Ga)Se_2 . Ειδικότερα, ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται γυαλί που περιέχει νάτριο (Na), στο οποίο έχει επιστρωθεί με Mo ως οπίσθια επαφή. Μετά την απόθεση Cu(In,Ga)Se_2 , η ετεροεπαφή σχηματίζεται με την τοποθέτηση στρώσης CdS πάχους ≤ 50 μm , που παρασκευάζεται με την τεχνική της χημικής απόθεσης (Chemical Bath Deposition, CBD). Στη συνέχεια αποτίθενται στρώσεις ενδογενούς και νοθευμένου ZnO, που έχουν υψηλή αντίσταση (High-Resistance, HR) και υψηλή αγωγιμότητα αντίστοιχα. Η ολοκλήρωση ενός ηλιακού στοιχείου γίνεται με ένα πλέγμα για τη συλλογή των φορέων (current collection grid).



Σχήμα I-18: Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού ηλιακού κελιού Cu(In,Ga)Se_2 .

Ανά τον κόσμο, πολλές εταιρίες επιδιώκουν την εμπορική εξέλιξη των βασισμένων σε χαλκό φωτοβολταϊκών πλαισίων. Η πιο αναπτυγμένη, έχοντας παρουσιάσει εξαιρετική αναπαραγωγιμότητα στην κατασκευή πλαισίων Cu(In,Ga)Se_2 με την τεχνική της σεληνιώσης δύο βημάτων, είναι η Shell Solar Industries (SSE) στην Καλιφόρνια. Τη θέση αυτή κατείχε αρχικά η ARCO Solar και έπειτα η Siemens Solar. Μέχρι τώρα, οι εταιρείες αυτές έχουν παράγει φωτοβολταϊκά πλαίσια των 5-, 10-, 20- και 40- W, τα οποία είναι διαθέσιμα στο εμπόριο. Στη Γερμανία, η Würth Solar είναι σε πιλοτική γραμμή παραγωγής, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της συνεξαέρωσης των συστατικών στοιχείων για την απόθεση Cu(In,Ga)Se_2 . Επιπλέον έχει παρουσιάσει πλαίσια μεγάλης επιφάνειας, των οποίων η απόδοση μετατροπής ξεπερνά το 12%. Στις Η.Π.Α., αρκετές επιχειρήσεις είναι σε πιλοτική γραμμή παραγωγής ή στο στάδιο πριν τη μαζική παραγωγή: η Energy Photovoltaics, Inc. (EPV) χρησιμοποιεί στη γραμμή παραγωγής της

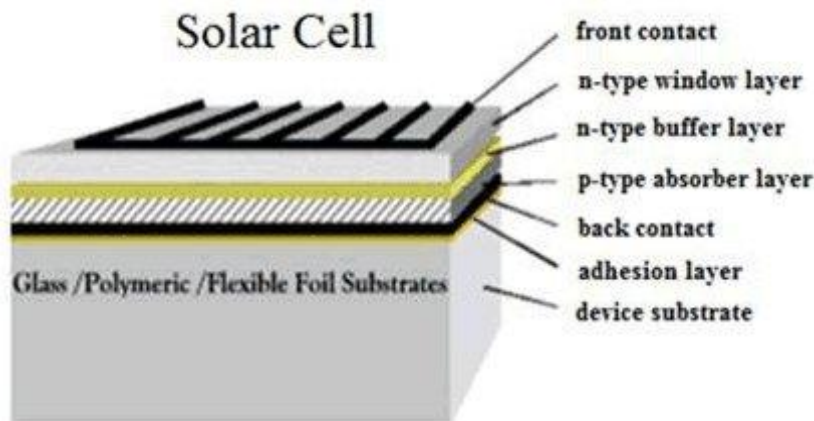
την τεχνική της εξαέρωσης, η International Solar Electric Technology (ISET) εξελίσσει μια μέθοδο σεληνίωσης σωματιδίων και η Global Solar Energy (GSE) επιδιώκει την απόθεση με χρήση της συνεξαέρωσης συστατικών στοιχείων σε εύκαμπτο υπόστρωμα. Στην Ιαπωνία, η Showa Shell βασίζεται στην τεχνική της σεληνίωσης δύο βημάτων, ενώ η Matsushita στη μέθοδο της συνεξαέρωσης των συστατικών στοιχείων για την παρασκευή Cu(In,Ga)Se_2 , όντας και οι δύο εταιρείες σε πρώιμο εξελικτικό στάδιο.

Παρά την έντονη προσπάθεια για εξέλιξη των διαδικασιών κατασκευής, ακόμα υπάρχει μεγάλη ασυμφωνία στην απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας μεταξύ των ηλιακών στοιχείων και μικροπλαισίων εργαστηριακής κλίμακας, και των καλύτερων πλαισίων μεγάλης κλίμακας. Αυτό οφείλεται εν μέρει στην ανάγκη ανάπτυξης νέων συστημάτων και εξοπλισμού για απόθεση σε μεγάλες επιφάνειες. Επιπλέον, στην ασυμφωνία αυτή συμβάλλει και η έλλειψη πειραματικών δεδομένων για υλικά και διατάξεις Cu(In,Ga)Se_2 , γεγονός που οφείλεται ως ένα βαθμό στο ότι δεν υπάρχει ευρύ ενδιαφέρον και για άλλες εφαρμογές τους. Αυτό, ενδεχομένως να αποτελεί και τη μεγαλύτερη τροχοπέδη στην ωρίμανση της τεχνολογίας των πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων Cu(In,Ga)Se_2 , καθώς η μέχρι τώρα πρόοδος έχει γίνει κυρίως εμπειρικά.

Γενικά, ένα βασισμένο ηλιακό κελί συνίσταται από πολλά υμένια:

- το υπόστρωμα,
- το παραθυρικό στρώμα (window layer), ημιαγωγός *n*-τύπου,
- το ρυθμιστικό στρώμα (buffer layer), ημιαγωγός *n*-τύπου,
- τον απορροφητή (absorber layer), ημιαγωγός *p*-τύπου και
- τις ηλεκτρικές επαφές (Σχήμα I-19).

Κάθε υμένιο του κελιού αυτού έχει διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες επηρεάζουν στο σύνολό τους την συνολική λειτουργία της⁴¹.



Σχήμα I-19: Σχηματική απεικόνιση ηλιακού κελιού λεπτών υμενίων βασισμένο σε χαλκό.

Τα κυριότερα μεγέθη, για την αξιολόγηση της λειτουργίας και της συμπεριφοράς ενός ηλιακού κελιού, είναι ο συντελεστής πλήρωσης ff , η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} και το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} ⁴². Οι τρεις αυτές παράμετροι καθορίζουν και την απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας (η) ενός κελιού, η οποία προσδιορίζεται από τη σχέση:

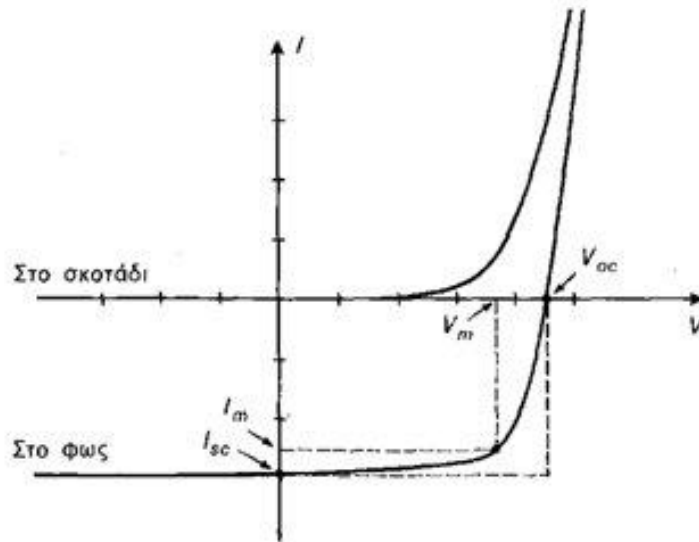
$$\eta = ff \cdot I_{sc} \cdot V_{oc} / P_{in}$$

όπου P_{in} είναι η ισχύς εισόδου.

Ο συντελεστής πλήρωσης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$ff = I_m \cdot V_m / I_{sc} \cdot V_{oc}$$

Το μέγιστο ρεύμα I_m , η μέγιστη τάση V_m , η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} και το ρεύμα βραχυκύκλωσης I_{sc} προσδιορίζονται από τη χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης του ηλιακού κελιού (Σχήμα I-20).



Σχήμα I-20: Η χαρακτηριστική καμπύλη I-V μιας ηλιακής κυψέλης στο σκοτάδι και στο φως.

Στα ηλιακά κελιά χαλκοπυριτών CIS, το παραθυρικό στρώμα είναι ένα οξείδιο, αγωγίμο και διαφανές προκειμένου να διευκολύνεται η διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας (Transparent Conducting Oxide, TCO). Για τη συλλογή των φορέων, χρησιμοποιείται In_2SnO_3 (ITO) ή συχνότερα ZnO με προσμίξεις Al εμφυτευμένες με την τεχνική RF sputtering. Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται συνδυασμός στρώσεων ενδογενούς και νοθευμένου ZnO^{43} .

Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών λαμβάνει χώρα στον ημιαγωγό *p*-τύπου, δηλαδή στον απορροφητή²⁰. Ο χαλκοπυρίτης CuInSe_2 είναι κατάλληλος για χρήση ως απορροφητής, κυρίως λόγω του άμεσου ενεργειακού διακένου του και της υψηλής τιμής του συντελεστή οπτικής απορρόφησης. Εντούτοις, το ενεργειακό διάκενό του CuInSe_2 είναι σχετικά χαμηλό, 1.04 eV, αλλά μπορεί με την αντικατάσταση μέρους του ινδίου (In) από γάλλιο (Ga) να αυξηθεί ώστε να ταιριάζει καλύτερα στο ηλιακό φάσμα⁴³. Ειδικότερα, το ενεργειακό διάκενο του τετραμερούς χαλκοπυρίτη $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) κυμαίνεται από 1.04 eV έως 1.68 eV ανάλογα με το λόγο $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$. Μέχρι σήμερα, οι πιο αποδοτικές κυψέλες που έχουν επιτευχθεί, είναι για λόγο $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ μεταξύ 25 με 30%. Επιπλέον, μια πολύ σημαντική ιδιότητα του CuInSe_2 είναι ότι κρυσταλλώνεται στη δομή χαλκοπυρίτη σε μία σχετικά ευρεία περιοχή μεταβολής της ποσοστιαίας σύστασής του και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 810 °C.

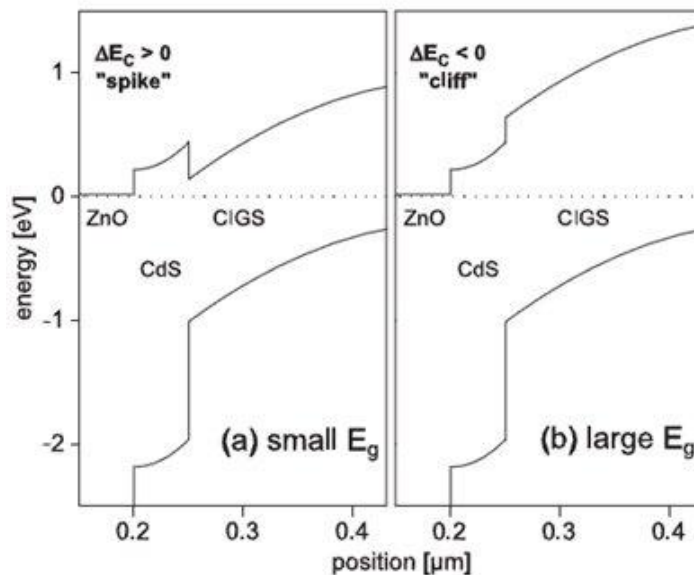
Μεταξύ παραθυρικού στρώματος και απορροφητή, ενός ηλιακού κελιού, αποτίθεται ένα ρυθμιστικό στρώμα (*n*-τύπου ημιαγωγός). Το στρώμα αυτό είναι συνήθως από θειούχο κάδμιο (CdS), με δομή θειούχου ψευδαργύρου, και παρασκευάζεται με τη μέθοδο της απόθεσης από χημικό λουτρό (Chemical Bath Deposition, CBD)⁴³. Παρότι η χρήση του CdS σε ηλιακά κελιά έχει την υψηλότερη απόδοση, η αντικατάστασή του από υλικά πιο φιλικά προς το περιβάλλον αποτελεί σημερινή τάση⁴⁴. Εναλλακτικά του CdS, ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ημιαγωγός για το ρυθμιστικό στρώμα με απόδοση 18.6% καθώς και πλήθος άλλων, οι οποίοι δεν περιέχουν το τοξικό Cd.

Σε ένα ηλιακό κελί CIS, ως πίσω επαφή χρησιμοποιείται συνήθως το μολυβδαίνιο (Mo), το οποίο αναπτύσσεται επάνω σε δύσκαμπτα (γυαλί) ή εύκαμπτα (λεπτά μεταλλικά ή πλαστικά φύλλα) υποστρώματα⁴¹. Το Mo προτιμάται έναντι άλλων μετάλλων, γιατί είναι ανθεκτικό στις συνθήκες απόθεσης του απορροφητή. Τέλος, ως υπόστρωμα επιλέγεται συχνά το γυαλί που περιέχει νάτριο (SLG), διότι αυτό διαχέεται στο υμένιο του χαλκοπυρίτη, κατά τη διάρκεια της παρασκευαστικής διαδικασίας του, δίνοντας υμένα με μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων και αυξημένη ομαλότητα επιφάνειας.

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους των ετεροδομών, η οποία καθορίζει την απόδοση η του ηλιακού στοιχείου που προκύπτει, είναι η ισοστάθμιση (band-offsets) των ζωνών σθένους ΔE_v και των ζωνών αγωγιμότητας ΔE_c μεταξύ των εκατέρωθεν της επαφής υμενίων⁴⁵.

Στη διεπιφάνεια απορροφητή/ρυθμιστικού στρώματος, η διάταξη μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας θεωρείται ευνοϊκή όταν σε αυτή αντιστοιχεί $\Delta E_c > 0$. Αντιθέτως, όταν ισχύει $\Delta E_c < 0$, τότε περιτέλλεται η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} εξαιτίας της αυξημένης επανασύνδεσης φορέων στη διεπιφάνεια.

Πλήθος ερευνών πραγματεύονται την προσαρμογή των ζωνών ανάμεσα στο ρυθμιστικό στρώμα CdS και τους χαλκοπυρίτες CIGS. Ειδικότερα, η προσαρμογή των ζωνών σθένους ΔE_v στην ετεροδομή CIGS/CdS μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν ανεξάρτητη της περιεκτικότητας σε Ga⁴⁶. Εντούτοις, η ενεργειακή διαφορά των ζωνών αγωγιμότητας ΔE_c μειώνεται καθώς το ενεργειακό διάκενο αυξάνει, λόγω της αύξησης του περιεχόμενου Ga. Στο Σχήμα I-21 φαίνεται ότι, η προσαρμογή των ζωνών αγωγιμότητας ΔE_c στην ετεροένωση CIGS/CdS, για απορροφητές CIGS με χαμηλό E_g οδηγεί σε αιχμή (spike), ενώ για αυτούς με υψηλό E_g οδηγεί σε βύθισμα (cliff). Επομένως, έχει διαπιστωθεί ότι το CdS που χρησιμοποιείται ως ρυθμιστικό στρώμα για CIGS με χαμηλό E_g , δε δύναται να παράγει ηλιακά κελιά με υψηλή απόδοση η στην περίπτωση CIGS με υψηλό E_g .



Σχήμα I-21: Προσαρμογή των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους για ετεροκυψέλη της μορφής ZnO/CdS/CIGS στην περίπτωση (a) χαμηλού και (b) υψηλού ενεργειακού χάσματος του CIGS.

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ Μ. Μπουρουσιάν, “Χημεία Στερεάς Κατάστασης”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα (2005)
- ² M. L. Fearheiley, “The phase relations in the Cu, In, Se system and the growth of CuInSe₂ single crystals”, Solar Cells 16 (1986) 91–100
- ³ P. Subramanian, D. Laughlin, “The Cu-In (Copper-Indium) System”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 10 (5) (1989) 554–610
- ⁴ M. Hansen, “Constitution of binary alloys”, McGraw–Hill Book Company, New York (1958)
- ⁵ S. Jost, “The formation of CuInSe₂-based thin-film solar cell absorbers from alternative low-cost precursors”, Dissertation, Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2008)
- ⁶ M. Bouroushian, “Electrochemistry of Metal Chalcogenides”, Springer (2010)
- ⁷ R. D. Heyding, R. M. Murray, “The crystal structures of Cu_{1.8}Se, Cu₃Se₂, α- and γ-CuSe, CuSe₂ and CuSe₂II”, Canadian Journal of Chemistry 54 (6) (1976) 841–848
- ⁸ J. Gladić, O. Milat, Z. Vučić, V. Horvatić, “Structural variants in the low-temperature β phase of stoichiometric cuprous selenide”, Journal of Solid State Chemistry 91 (2) (1991) 213–224
- ⁹ V. M. Glazov, A. S. Pashinkin, V. A. Fedorov, “Phase equilibria in the Cu–Se system”, Inorganic Materials 36 (7) (2000) 641–652
- ¹⁰ H. Nozaki, K. Shibata, M. Onoda, K. Yukino, M. Ishii, “Phase transition of copper selenide studied by powder x-ray diffractometry”, Materials Research Bulletin 29 (2) (1994) 203–211
- ¹¹ H. Nozaki, K. Shibata, M. Ishii, K. Yukino, “Phase transition of CuS_{1-x}Se_x (0 < x < 1) Studied by Powder X-Ray Diffractometry”, Journal of Solid State Chemistry 118 (1) (1995) 176–179
- ¹² R. M. Murray, R. D. Heyding, “The Copper–Selenium System at Temperature to 850 K and Pressure to 50 Kbar”, Canadian Journal of Chemistry 53 (6) (1975) 878–887
- ¹³ G. P. Bernardini, A. Catani, “The Cu–Se system”, Mineralium Deposita 3 (4) (1968) 375–380
- ¹⁴ V. Milman, “Klockmannite, CuSe: structure, properties and phase stability from ab initio modeling”, Acta Crystallographica Section B 58 (2002) 437–447
- ¹⁵ A. Chaiken, K. Nauka, G. A. Gibson, H. Lee, C. C. Yang, J. Wu, J. W. Ager, K. M. Yu, W. Walukiewicz, “Structural and Electronic Properties of Amorphous and Polycrystalline In₂Se₃ Films”, Condensed Matter: Materials Science (2003) 1–23
- ¹⁶ L. Chih–Yuan, P. J. Shamberger, E. N. Yitamben, K. M. Beck, A. G. Joly, M. A. Olmstead, O.S. Fumio, “Laser and electrical current induced phase transformation of In₂Se₃ semiconductor thin film on Si(111)”, Applied Physics A 93 (1) (2008) 93–98
- ¹⁷ A. Rockett, R. W. Birkmire, “CuInSe₂ for photovoltaic applications”, Journal of Applied Physics 70 (7) (1991) R81
- ¹⁸ A. Neisser, “Gallium as an Isovalent Substitution in CuInS₂ Absorber Layers for Photovoltaic Applications”, PhD Thesis, Fachbereich Physik, Freie Universität, Berlin (2001)
- ¹⁹ S. Siebentritt, U. Rau, “Wide-Gap Chalcopyrites”, Springer Series in Materials Science 86 (2006)
- ²⁰ B. J. Stanbery, “Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices”, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 27 (2) (2002) 73–117
- ²¹ T. J. Anderson, B. J. Stanbery, “Processing of CuInSe₂-Based Solar Cells: Characterization of Deposition Processes in Terms of Chemical Reaction Analyses”, National Renewable Energy Laboratory, Florida (2001)
- ²² U. C. Boehnke, G. Kühn, “Phase relations in the ternary system Cu–In–Se”, Journal of Materials Science 22 (5) (1987) 1635–1641
- ²³ Σ. Θεοδωροπούλου, “CIGS Τεχνολογία λεπτών υμενίων: Μελέτη ενεργειακών χασμάτων και πλεγματικών ατελειών σε ημιαγώγιμες ετεροδομές χαλκοπυριτών”, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα (2008)
- ²⁴ Y. W. Chen, J. A. Turner, R. Noufi, “Preliminary Studies on the Low-Cost Preparation of Chalcogenide Semiconductors from Solution Depositions”, Applied Physics Communications 4 (4) (1985) 241–252
- ²⁵ S. B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, “Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor”, Physical Review B 57 (16) (1998) 9642–9656
- ²⁶ R. H. Bube, “Photovoltaic Materials”, Imperial College Press (1998) 190–196

- ²⁷ D. Haneman, “*Properties and applications of copper indium diselenide*”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 14 (4) (1988) 377–413
- ²⁸ Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης, “*Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*” (Κεφ. 5), Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα
- ²⁹ S. O. Kasap, “*Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων*”, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 543–547
- ³⁰ A. Luque, S. Hegedus, “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*”, John Wiley & Sons, England (2003) 567–578
- ³¹ M. I. Alonso, M. Garriga, C. A. Durante Rincón, E. Hernández, M. León, “*Optical functions of chalcopyrite $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ alloys*”, *Applied Physics A* 74 (5) (2002) 659–664
- ³² J. J. Hopfield, “*Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals*”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15 (1) (1960) 97–107
- ³³ J. L. Shay, B. Tell, “*Energy band structure of I-III-VI₂ semiconductors*”, *Surface Science* 37 (1973) 748–762
- ³⁴ M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, “*Optical functions and electronic structure of $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, and $CuGaS_2$* ”, *Physical Review B* 63 (2001) 075203-1-13
- ³⁵ J. E. Jaffe, A. Zunger, “*Theory of the band-gap anomaly ABC_2 chalcopyrite compounds*”, *Physical Review B* 29 (4) (1984) 1882–1906
- ³⁶ J. E. Jaffe, A. Zunger, “*Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors $CuAlS_2$, $CuGaS_2$, $CuInS_2$, $CuAlSe_2$, $CuGaSe_2$, and $CuInSe_2$* ”, *Physical Review B* 28 (10) (1983) 5822–5847
- ³⁷ J. Yang, Z. Jin, C. Li, W. Wang, Y. Chai, “*Electrodeposition of $CuInSe_2$ films by an alternating double-potentiostatic method using nearly neutral electrolytes*”, *Electrochemistry Communications* 11 (3) (2009) 711–714
- ³⁸ A. D. Compaan, “*Photovoltaics: Clean power for the 21st century*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (15) (2006) 2170–2180
- ³⁹ D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec, “*Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition*”, *Solar Energy* 77 (6) (2004) 725–737
- ⁴⁰ National Renewable Energy Laboratory, “[NREL: Best PV research cell efficiencies](#)”, (2016)
- ⁴¹ K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, “*Thin-film solar cells: an overview*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12 (2–3) (2004) 69–92
- ⁴² Κ. Καγκαράκης, “*Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία*”, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (1992)
- ⁴³ A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Bätzner, F. J. Haug, M. Kälín, D. Rudmann, A. N. Tiwari, “*Development of thin-film $Cu(In,Ga)Se_2$ and $CdTe$ solar cells*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12 (2–3) (2004) 93–111
- ⁴⁴ D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, “*Buffer layers in $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells and modules*”, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 99–109
- ⁴⁵ S. Siebentritt, “*Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells*”, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 1–8
- ⁴⁶ M. Gloeckler, J. R. Sites, “*Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells*”, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 241–245

I-2:

Μέθοδοι σύνθεσης λεπτών υμενίων CuInSe₂

2.1 Εισαγωγή	36
2.2 Μονοκρύσταλλοι	36
2.3 Πολυκρυσταλλικά υμένια	38
2.3.1 Χημική απόθεση ατμών (CVD).....	38
2.3.2 Φυσική απόθεση ατμών (PVD).....	42
2.3.3 Παλμική απόθεση με laser (PLD).....	47
2.3.4 Ηλεκτρολυτική απόθεση (Electrodeposition).....	48
2.3.5 Μη ηλεκτρολυτική απόθεση (Electroless Deposition).....	48
2.3.6 Απόθεση από χημικό λουτρό (Chemical bath deposition).....	48
2.3.7 Ηλεκτροφορητική απόθεση (Electrophoretic deposition).....	49

2.1 Εισαγωγή

Την τελευταία εικοσαετία έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στον τομέα της σύνθεσης και παραγωγής κρυσταλλικών ημιαγωγών, και συγκεκριμένα από τις πρόδρομες ενώσεις των στοιχείων Cu, In και Se. Όλες οι τεχνικές σύνθεσης κρίνονται με γνώμονα το συνολικό κόστος παρασκευής της ηλιακής κυψελίδας, την κβαντική της απόδοση, τον χρόνο ζωής της χωρίς την υποβάθμιση των ιδιοτήτων της, την ευκολία παραγωγής της σε βιομηχανική κλίμακα και τον λόγο κατανάλωσης προς απώλειας των πρώτων υλών κατά την παρασκευή¹. Για το δισεληνίδιο ινδίου χαλκού CuInSe₂, που εξετάζουμε, ο τελευταίος παράγοντας παραμένει κρίσιμος γιατί, πέραν του οικονομικού κόστους από την άσκοπη ανάλωση πρώτων υλών, το ίνδιο συναντάται στη φύση σε μορφή σπάνιων ορυκτών, όπως ο ινδίτης [FeIn₂S₄] και ο τζαλανδίτης [In(OH)₃] και δεν υπάρχουν μεγάλα περιθώρια απώλειας του όσο δεν ανακαλύπτονται νέα κοιτάσματα².

Οι μέθοδοι μπορούν να χωρισθούν σε τρεις κατηγορίες σύμφωνα με τα απαιτούμενα στάδια για την ολοκλήρωση της παρασκευής: (i) Τριών βημάτων: Πραγματοποιείται σε τρία στάδια, όπου σε κάθε στάδιο προστίθεται και ένα στοιχείο, (ii) Δύο βημάτων: Σε πρώτο στάδιο γίνεται η παρασκευή λεπτών υμενίων των διμερών ενώσεων Cu_xIn και στη συνέχεια πυρώνονται παρουσία Se σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C, (iii) Ενός βήματος: Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται οι τεχνικές όπου η παρασκευή του ημιαγωγού γίνεται σε ένα και μοναδικό στάδιο. Εναλλακτικοί τρόποι ταξινόμησης γίνονται με βάση την ανάγκη ύπαρξης συστήματος κενού, τις απαιτούμενες θερμοκρασίες ή την κατάσταση των προδρόμων (υγρά, σκόνες ή αέρια). Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικότερες τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων με τα χαρακτηριστικά γνωρίσματά τους και τα αποτελέσματά τους.

2.2 Μονοκρύσταλλοι

Η παραγωγή μεγάλων, απαλλαγμένων από ρωγμές, κρυστάλλων χαλκοπυρίτη CuInSe₂ από τήγμα παρεμποδίζεται από την ύπαρξη της σφαλεριτικής δ-φάσης. Επίσης η ασύμπτωτη ψύξη του στερεού, ως αποτέλεσμα της ασυμφωνίας μεταξύ της ονομαστικής CuInSe₂ σύστασης (περίπου 50 mol% Cu₂Se-50 mol% In₂Se₃) και της θέσης του μεγίστου liquidus μπορεί να οδηγήσει σε ανομοιογένειες σύστασης³. Η τεχνική Czochralski δεν υπήρξε αποτελεσματική για το CuInSe₂ εξαιτίας της ανάγκης να διατηρείται το σύστημα τήξης υπό πίεση κατά την διάρκεια της ανάπτυξης. Η σύντηξη των στοιχείων πρέπει να πραγματοποιείται στο κενό προς αποφυγήν οξειδωσης ή άλλης μόλυνσης, και εντός δοχείων ανθεκτικών σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του σημείου τήξης του CuInSe₂ στους 986 °C. Κατά την ανάπτυξη απαιτείται εγκιβωτισμός προκειμένου να αποφευχθεί η διάσταση της ένωσης. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται στεγανοποιώντας την ένωση σε αερόκενες αμπούλες πυριτίου και σε πυρολυτικά χωνευτήρια νιτριδίου του βορίου. Οι κρύσταλλοι που αναπτύσσονται σε αλουμινένια χωνευτήρια (αερόκενες αμπούλες πυριτίου) αναφέρεται ότι περιέχουν διδυμίες ή και ρωγμές. Μονοκρύσταλλοι CuInSe₂ παρασκευάζονται κυρίως μέσω κατευθυνόμενης στερεοποίησης όπως στις τεχνικές Bridgman–Stockbarger και βαθμωτής ψύξης (gradient freeze). Μια σύνοψη των προηγούμενων εργασιών δίνεται από τους Fearheiley⁴, Tomlinson⁵ και Haneman⁶. Η συνήθης διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει αργή θέρμανση (μερικές μέρες) του αρχικού υλικού/μίγματος σε μια αμπούλα περίπου στους 1000 έως 1100 °C, παραμένοντας σε αυτή τη θερμοκρασία για μια ή περισσότερες μέρες, και μετά αργή ψύξη. Αυτή δίνει πολυκρυστάλλους με μέγεθος κόκκων από millimetre έως centimetre, συχνά με πολλαπλές ρωγμές και μεγάλα κενά. Οι μικρορωγμές και οι ρωγμές της κύριας μάζας σχετίζονται με την συσσώρευση εσωτερικών τάσεων κατά την ψύξη εξαιτίας της ανισότροπης συστολής και απαντώνται όταν οι ρυθμοί απόψυξης είναι πολύ υψηλοί. Η θέρμανση των μιγμάτων των στοιχείων πρέπει να είναι αργή καθώς υψηλές πιέσεις μπορεί να δημιουργηθούν εντός της κάψουλας εξαιτίας μιας εξώθερμης αντίδρασης μεταξύ του In και Se, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε εκρηκτική

θραύση. Η διαδικασία καθαρισμού με ζώνες τήξης (zone leveling) βελτιώνει το παραγόμενο προϊόν.

Κατακόρυφες και οριζόντιες τεχνικές βαθμωτής ψύξης, όπου η αμπούλα κινείται αναφορικά με μια θερμή ζώνη σε εύρος πάνω από 900 °C, έχουν οδηγήσει στην παραγωγή πλινθωμάτων, που περιείχαν σχετικά ομοιόμορφους μονοκρυστάλλους μεγέθους μερικών centimeter. Οι Shukri και Champness⁷ περιέγραψαν την ανάπτυξη κρυστάλλων μεγέθους μερικών cm σχετικά ομοιόμορφων σε σύσταση και τύπο αγωγιμότητας, απαλλαγμένων από κενά και μικρορωγμές, υποδεικνύοντας την ανάγκη χρήσης διαδικασίας μονής αμπούλας για την σύνθεση της ένωσης καθώς και για την κρυσταλλική ανάπτυξη, ή τη χρήση εσωτερικής επένδυσης από στρώμα υλικού κατάλληλου για απορρόφηση αταξιών (όπως το νιτρίδιο του βορίου). Μεταβολές στην σύσταση των δοκιμίων καθώς και εγκλείσματα και ιζήματα δευτερευουσών φάσεων έχουν ταυτοποιηθεί και συσχετιστεί με την σύσταση του αρχικού υλικού/μίγματος^{8, 9}.

Οι Matushita και Takizawa¹⁰ χρησιμοποίησαν μια οριζόντια τεχνική Bridgman βαθμωτής ψύξης για την ανάπτυξη χαλκοπυριτικών κρυστάλλων με σεληνίωση του κράματος CuIn κάτω από ελεγχόμενη πίεση ατμών Se. Βασιζόμενοι στις μελέτες των DTA και XRD, παρατήρησαν ότι το σημείο στερεοποίησης του CuInSe₂ μειώνεται κατά περίπου 130 °C αυξανόμενης της πίεσης ατμών μέχρι τα 760 Torr και πρότειναν ότι η περιεκτικότητα του Se στο CuInSe₂ μπορεί να ελεγχθεί μέσω της πίεσης των ατμών Se καταστέλλοντας τις ετερογενείς φάσεις που σχετίζονται με σφαλεριτική μετάπτωση. Μια παρόμοια μέθοδος ανάπτυξης και ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων παρουσιάστηκε για το σύστημα CuGa_{1-x}In_xSe₂¹¹. Οι ερευνητές εισηγήθηκαν ότι υψηλής ποιότητας μονοκρυστάλλοι αυτών των χαλκοπυριτών μπορούν να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή με την βελτιστοποίηση του πλάτους των θερμοκρασιακών ζωνών κάτω από σχετικές πιέσεις ατμών Se.

Η μελέτη των πλεγματικών παραμέτρων στον κύριο όγκο μη στοιχειομετρικών δειγμάτων CuInSe₂, που αναπτύχθηκαν με την μέθοδο Bridgman αναφέρθηκε από τους Merino et al¹². Η θέση του Se καθώς και οι διατομικές αποστάσεις των Cu-Se και In-Se βρέθηκαν να εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του Cu. Η αύξηση της πλεγματικής παραμέτρου, *a*, και η εξάρτησή της από την διαφορά μεταξύ της προσδιορισμένης περιεκτικότητας σε Cu των EDAX και XRD, υποδήλωνε την παρουσία κλάσματος ατόμων Cu σε θέσεις παρεμβολής.

Προκειμένου να ξεπεραστούν οι περιορισμοί της ασύμπτωτης στερεοποίησης και να επιτευχθεί πιο ομοιόμορφη ανάπτυξη, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα ρευστοποίησης που περιείχαν μέταλλα ή διμερείς ενώσεις ως διαλύτες, τα οποία επιτρέπουν την ανάπτυξη σε θερμοκρασίες κάτω από το πεδίο φάσης του σφαλερίτη. Ένα διάλυμα της μεθόδου Bridgman που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη χαλκοπυριτικών κρυστάλλων με καθορισμένες συστάσεις (solidus) περιείχε διμερείς ενώσεις ως διαλύτες¹³. Οι πολυκρυστάλλοι CuInSe₂ αποτελούμενοι από κόκκους με μεγέθη μέχρι και 10×10×5 mm³, αναπτύχθηκαν από υγρά διαλύματα CuSe και InSe σε θερμοκρασίες μεταξύ 650 και 800 °C (όλα τα συστατικά τοποθετήθηκαν μαζί σε στοιχειακή μορφή μέσα σε αμπούλα πυριτίου, και κατόπιν υποβλήθηκαν σε τήξη σε υψηλή θερμοκρασία και ταχεία απόψυξη. Οι κρυστάλλοι είναι κορεσμένοι με τον διαλύτη στην θερμοκρασία ανάπτυξης). Οι κρυστάλλοι από διάλυμα CuSe έδιναν μονοφασικό CuInSe₂, ενώ εκείνοι που αναπτύχθηκαν από διάλυμα InSe ήταν ανομοιογενείς, εξαιτίας της κατακρήμνισης της δευτερεύουσας φάσης των ODC με φυλλοειδή δομή. Οι μετρήσεις Hall έδειξαν ότι όταν χρησιμοποιείται διάλυμα CuSe τα δείγματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν *p*-τύπου χαμηλής αντιστάθμισης, ενώ όταν χρησιμοποιείται διάλυμα InSe ήταν *n*-τύπου με ισχυρή αντιστάθμιση.

CuInSe₂ αναπτύχθηκε επίσης με την μέθοδο traveling heater (THM) χρησιμοποιώντας ίνδιο ως διάλυμα, εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας του CuInSe₂ στο ίνδιο. Σε μια περίπτωση¹⁴, οι χαλκοπυριτικού κρυστάλλοι παρασκευάστηκαν σε αμπούλες πυριτίου με [110] προσανατολισμένο CuInSe₂ κατά Bridgman αναπτυσσόμενους πυρήνες κρυστάλλωσης. Ο διαλύτης ινδίου ήταν κορεσμένος με στοιχειομετρικό CuInSe₂ στους 600 °C και εμβαπτίστηκε σε υγρό άζωτο. Σε άλλη εργασία¹⁵, υψηλής πυκνότητας πολυκρυσταλλικά πλινθώματα, κατασκευασμένα από σύντηξη κόνεως CuInSe₂ χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη THM. Οι προκύπτοντες κρυστάλλοι ήταν ως επί το πλείστον ομογενείς και χωρίς αταξίες.

Η μέθοδος της χημικής μεταφοράς ατμών (chemical vapor transport method) με ιώδιο ως μέσο μεταφοράς (transport agent) χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη του κύριου όγκου κρυστάλλων CuInSe₂¹⁶.

2.3 Πολυκρυσταλλικά υμενία

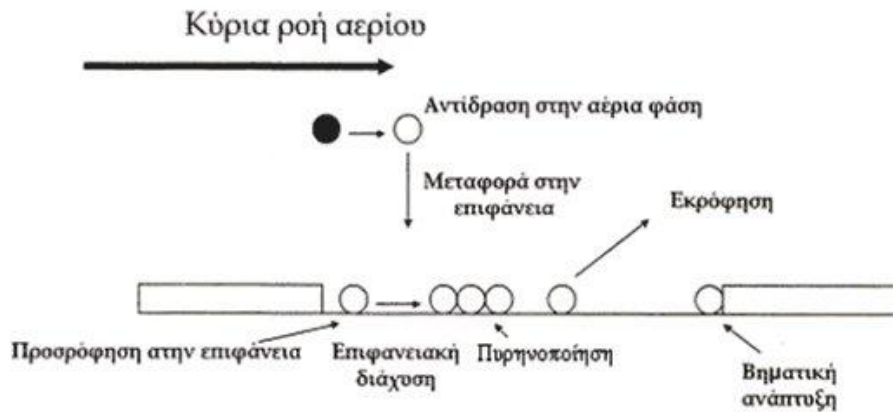
2.3.1 Χημική απόθεση ατμών (CVD)

Η χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) είναι μία αμιγώς χημική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υλικά. Κατά τη μέθοδο αυτή λαμβάνει χώρα μία σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ υλικών που καλούνται πρόδρομα υλικά (precursors) και βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των χημικών αυτών αντιδράσεων παρέχεται κυρίως μέσω της θέρμανσης του υποστρώματος, υπάρχουν όμως και άλλες παραλλαγές που θα αναφερθούν παρακάτω¹⁷.

Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα κενού, ο οποίος αποτελείται από τέσσερα επιμέρους τμήματα:

- το δοχείο του αντιδραστήρα στο οποίο αναπτύσσεται το υλικό. Η δημιουργία συστήματος κενού είναι απαραίτητη για την μείωση της πίεσης του αερίου, με αποτέλεσμα τα αεροποιημένα άτομα να έχουν μεγάλη ελεύθερη διαδρομή εντός του αντιδραστήρα. Έτσι μειώνονται οι συγκρούσεις του αερίου με το περιβάλλον, που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν κάποιο ανεπιθύμητο ίζημα. Επιπλέον, σε συνθήκες κενού είναι ευκολότερος ο έλεγχος των συνθηκών ανάπτυξης του υμενίου.
- τη διάταξη ανάμειξης των πρόδρομων υλικών.
- την πηγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας που οδηγεί στην έναρξη των χημικών αντιδράσεων. Τα τοιχώματα των αντιδραστήρων είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να θερμαίνονται ή να ψύχονται με κατάλληλη ρύθμιση. Με τη θέρμανση μειώνονται οι θερμοκρασιακές βαθμίδες με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η δημιουργία περίπλοκων ανωστικών ροών που δεν επιτρέπουν την εναπόθεση του υλικού, ενώ με τη ψύξη μειώνεται η συσσωμάτωση και τα προβλήματα των προσμίξεων που παρουσιάζονται από τις αποθέσεις στα τοιχώματα.
- Το σύστημα απαγωγής αερίων. Τα παραπροϊόντα της μεθόδου είναι δηλητηριώδη, εύφλεκτα και διαβρωτικά με συνέπεια να απαιτείται η ελεγχόμενη απομάκρυνσή τους.

Η διαδικασία της χημικής απόθεσης ατμών, που παρουσιάζεται στο Σχήμα II-1, ξεκινά με τη μεταφορά των πρόδρομων υλικών εντός του αντιδραστήρα, τη διάχυση και την προσρόφηση μέρους αυτών από την επιφάνεια. Στη συνέχεια, με την εφαρμογή της κατάλληλης ενέργειας αρχίζει η χημική αντίδραση μεταξύ τους, η οποία λαμβάνει χώρα είτε στην επιφάνεια του υποστρώματος είτε στο αέριο χώρο πάνω από αυτήν. Συγκροτείται επομένως ένα κρυσταλλικό πλέγμα και ξεκινά η δημιουργία των στερεών λεπτών υμενίων. Τελικό στάδιο της τεχνικής αυτής αποτελεί η εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης, η αέρια μεταφορά και απομάκρυνσή τους από το χώρο της αντίδρασης¹⁸.



Σχήμα II-1: Βασικές διεργασίες κατά τη χημική απόθεση ατμών.

Συγκεκριμένα για τον ημιαγωγό που εξετάζουμε, η απόθεση είναι στρωματικού τύπου με το Cu να αποτίθεται ως πρώτο στρώμα, το In ως δεύτερο και το Se ως τρίτο. Μετά τις διαδοχικές αποθέσεις ακολουθεί αύξηση της θερμοκρασίας, για την τήξη των στρωμάτων και τη σύνθεση πολυφασικών ενώσεων Cu-In-Se, μεταξύ των οποίων και της επιθυμητής κρυσταλλικής φάσης.

Γενικότερα, η μέθοδος της χημικής απόθεσης ατμών (CVD) παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως ο μεγάλος ρυθμός απόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων καθώς και η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών με ταυτόχρονο έλεγχο της ομοιομορφίας του πάχους των υμενίων. Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα της μεθόδου, όπως οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες και θερμική καταστροφή των μεταλλικών υποστρωμάτων και ο περιορισμός των πρόδρομων υλικών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην απόθεση. Τέλος, η χρήση διαβρωτικών και τοξικών αντιδραστηρίων μπορεί να επηρεάσει το υπόστρωμα, το οποίο πρέπει να είναι καθαρό και απαλλαγμένο από ανεπιθύμητα σωματίδια, που μπορούν να δράσουν καταστρεπτικά στη χημική σύσταση του επιστρώματος¹⁹.

Στις μέρες μας, η πλειοψηφία των εταιρειών που ασχολούνται με την ανάπτυξη λεπτών υμενίων χρησιμοποιούν τη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών με σκοπό την απόθεση λεπτών υμενίων πάνω σε επιφάνειες υλικών για την προστασία τους από τη φθορά και την διάβρωση. Επιπλέον, η μέθοδος CVD παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας λεπτών υμενίων με καθορισμένες ιδιότητες, σε αντίθεση με άλλες μεθόδους που θα παρουσιαστούν ακολούθως.

Η δυνατότητα ελέγχου της μικροδομής και/ή της χημικής σύστασης του αποτιθέμενου υλικού, καθιστά τη μέθοδο CVD ιδιαίτερα σημαντική σε εφαρμογές, όπως η απόθεση επικαλύψεων και ο σχηματισμός σύνθετων υλικών, σφαιρικών εξαρτημάτων, συνθετικών διαμαντιών, καταλυτών, πολυκρυσταλλικών και άμορφων υλικών και διαφόρων διηλεκτρικών με υψηλό συντελεστή διηλεκτρικής σταθεράς k . Η πλειοψηφία των παραπάνω υλικών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των ημιαγωγών και των ηλεκτρονικών για την παραγωγή συστημάτων όπως για παράδειγμα φωτοβολταϊκών, οπτοηλεκτρονικών συσκευών κ.α.¹⁸.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της τεχνικής CVD που χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή λεπτών υμενίων²⁰.

➤ ***Closed Space Vapor Transport***

Στην τεχνική αυτή πρόδρομη σκόνη του τριμερούς συστήματος Cu–In–Se, τοποθετείται σε σωλήνα κενού. Με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 800 K το στερεό ίνδιο εξατμίζεται και αντιδρά με τη σκόνη. Τα παράγωγα αέρια αντιδρούν με τη σειρά τους με το υπόστρωμα, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα νέες ποσότητες αερίου In. Η τεχνική αυτή είναι, συγκριτικά με άλλες, μικρού κόστους και μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή. Το αποτέλεσμα της μεθόδου είναι υμένια αγωγιμότητας *p*-τύπου με χαλκοκυριτική δομή και καλή μορφολογία¹⁷.

➤ ***AP – CVD (Atmospheric Pressure CVD)***

Λεπτά υμένια αποτίθενται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις του χαλκού αυτές που προκύπτουν από την αντίδραση της ένωσης Cu(hfac)₂ με την τριαιθυλαμίνη N(CH₃)₃ και τη διαιθυλαμίνη NH(C₂H₅)₂. Το τριμεθυλίνδιο In(CH₃)₃ και η ένωση In(C₂H₅)₃ χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υλικά για το στοιχείο του ινδίου και η ένωση H₂Se για το σεληνίο, αντίστοιχα. Οι αποθέσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία 400 °C και τα παραχθέντα υμένια παρουσιάζουν ισχυρό (112) κρυσταλλικό προσανατολισμό, ανεξαρτήτως αναλογιών των αποτιθέμενων υλικών. Οι ηλιακές κυψελίδες που προκύπτουν με τη μέθοδο αυτή έχουν μικρή απόδοση²¹.

➤ ***PE – CVD (Plasma Enhanced CVD)***

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τη δημιουργία πλάσματος έτσι ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης μεταξύ των πρόδρομων υλικών. Από πειράματα που έχουν γίνει αναφέρεται ότι ως πρόδρομα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί Cu(hfac)₂ και In(hfac)₃, καθώς και η ένωση 4-methyl-1,2,3-selenadiazole ως πηγή σεληνίου. Η απόθεση πραγματοποιήθηκε σε εύρος θερμοκρασιών από 150 έως 400 °C και τα παραχθέντα υμένια είχαν χαμηλή περιεκτικότητα σε σελήνιο, πράγμα που πιθανόν οφείλεται στη ψύξη των υμενίων μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος, διαδικασία που ακολουθείται μετά την απόθεση¹⁸.

➤ ***AL – CVD (Atomic Layer CVD)***

Η τεχνική αυτή στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως Atomic Layer Epitaxy ή Atomic Layer Deposition. Χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η ύπαρξη δύο πρόδρομων υλικών, τα οποία αλληλοσυμπληρώνονται και εισάγονται εναλλάξ στον αντιδραστήρα. Κανονικά, ένα από τα δύο προσροφάται στην επιφάνεια του υποστρώματος, χωρίς όμως να μπορεί να αντιδράσει απουσία του δεύτερου υλικού. Καταφέρει να καλύψει μέρος της επιφάνειας, αλλά η ανάπτυξη του υμενίου ξεκινά μόνο μετά την εισαγωγή και του δεύτερου. Με την παραλλαγή αυτή της μεθόδου επιτυγχάνεται ο πλήρης έλεγχος του πάχους του υμενίου, μέσω των επαναλήψεων εισαγωγής των πρόδρομων υλικών, καθώς και της ομοιομορφίας του²⁰.

➤ ***LP – CVD (Low Pressure CVD)***

Εδώ, η απόθεση γίνεται σε χαμηλότερες τιμές πίεσης από την ατμοσφαιρική, με σκοπό την εξάλειψη των ανεπιθύμητων δράσεων της αέριας φάσης και τη βελτίωση της ομοιομορφίας του υμενίου σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Ο ρυθμός απόθεσης καθορίζεται κυρίως από την ταχύτητα αντίδρασης των πρόδρομων υλικών. Σε πειράματα που έγιναν, ως πρόδρομα υλικά χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις των Cu²⁺ και In³⁺ και πιο συγκεκριμένα οι Cu(Se₂CNCH₃C₆H₁₃)₂ και In(Se₂CNCH₃C₆H₁₃)₃. Η απόθεση πραγματοποιήθηκε στους 400–450 °C και τα υμένια CuInSe₂ που ελήφθησαν με τη μέθοδο αυτή ήταν πολυκρυσταλλικά και σχεδόν στοιχειομετρικά. Το ενεργειακό χάσμα τους υπολογίστηκε περίπου στα 1.8 eV.

➤ **AA – CVD (Aerosol Assisted CVD)**

Σε αυτή την τεχνική, τα πρόδρομα υλικά μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω υγρού αερίου aerosol και διεγείρονται με τη βοήθεια υπερήχων. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για μη πτητικά υλικά. Έγιναν πειράματα χρησιμοποιώντας τα ίδια πρόδρομα υλικά με εκείνα της μεθόδου LP-CVD, καθώς και με άλλες σύμπλοκες ενώσεις του Cu²⁺ και του In³⁺, όπως π.χ. οι {Cu[SeP(CHCH₃CH₃)₂N]₂]₃ και In{[SeP(CHCH₃CH₃)₂N]₂Cl. Οι θερμοκρασίες απόθεσης κυμαίνονταν μεταξύ 425 και 475 °C και από τη μελέτη των διαγραμμάτων XRD διαπιστώθηκε ότι τα υμένια ήταν χαλκοκυριτικοί ημιαγωγοί CuInSe₂. Σε αποθέσεις που έγιναν με τα ίδια πρόδρομα υλικά, αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκαν διαφορές στην στοιχειομετρία των υμενίων. Για παράδειγμα, τα υμένια που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 375 και 450 °C παρουσίαζαν ισχυρό κρυσταλλικό (112) προσανατολισμό και μικρή περιεκτικότητα σε Cu. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μέθοδοι LP-CVD και AA-CVD, οδηγούσαν σε τραχιά υμένια¹⁹.

➤ **RT – CVD (Rapid Thermal CVD)**

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της διαδικασίας αυτής είναι η θέρμανση του υποστρώματος με τη χρήση θερμαντικών λαμπτήρων ή άλλων μέσων. Πιστεύεται ότι, η θέρμανση μόνο του υποστρώματος, αντί του αερίου ή των τοιχωμάτων του δοχείου αντίδρασης, συντελεί στη μείωση των ανεπιθύμητων δράσεων αέριας φάσης, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό σωματιδίων.

➤ **UHV – CVD (Ultra High Vacuum CVD)**

Η απόθεση εδώ γίνεται σε χαμηλές πιέσεις της τάξης των 1 έως 10 Pa.

➤ **LI – CVD (Laser Induced CVD)**

Η διάσπαση των μορίων στην επαγόμενη από laser χημική εναπόθεση ατμών, μπορεί να ενεργοποιηθεί είτε θερμικά είτε μη θερμικά. Θερμικά (πυρολυτικό L-CVD), το πρόδρομο υλικό ή το υπόστρωμα θερμαίνονται τοπικά απορροφώντας την ενέργεια της δέσμης του laser με συνέπεια τη διάσπαση ή τη θερμική ενεργοποίηση των δράσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως laser εκτομής στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος. Μη θερμικά (φωτολυτικό L-CVD,) η χημική αντίδραση προωθείται από την επενέργεια φωτονίων υψηλής ενέργειας που παράγονται συνήθως με laser υπεριώδους ακτινοβολίας. Η ενέργεια της δέσμης του laser απορροφάται από τα αντιδρώντα, τα οποία φωτοδιασπώνται ή/και αντιδρούν φωτοχημικά μεταξύ τους στο υπόστρωμα. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι η απόθεση γίνεται πρακτικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά οι χαμηλοί ρυθμοί απόθεσης και η περιορισμένη διάθεση των κατάλληλων πρόδρομων ουσιών, δε συμβάλλουν στην εύκολη παραγωγή λεπτών υμενίων. Για τον περιορισμό των μειονεκτημάτων γίνεται συνδυασμός των δύο αυτών τρόπων (θερμικού και μη θερμικού), οπότε προκύπτει πλέον ο φωτοφυσικός L-CVD^{20, 22}.

➤ **MO – CVD (Metallorganic CVD)**

Μεταλλοργανική χημική απόθεση ατμών (MOCVD) με ξεχωριστά πρόδρομα Cu και In έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη πολυκρυσταλλικών CuInSe₂. Τα αποτελέσματα των Sagnes et al.²³ σε MOCVD για την τριμερή ένωση, καθώς επίσης και για τα συστατικά στοιχεία και τις ακραίες διμερείς φάσεις, έδειξαν ότι το dehydrated Cu(II) hexafluoroacetylacetonate [(hfa)₂Cu] σύμπλοκο με τριαιθυλαμίνη, και trimethyl-indium (TEIn) είναι πολλά υποσχόμενα πρόδρομα μετάλλων για την επίτευξη της τριμερούς ένωσης σε χαμηλή θερμοκρασία πηγής (< 80 °C). Η διαδικασία MOCVD διεξήχθη σε ατμοσφαιρική πίεση με υδρογόνο ως φέρον αέριο και H₂Se (1%

vol. αραιωμένο σε H_2) ως πηγή Se. Μη στοιχειομετρικά, γενικώς πλούσια σε In και Se, υμένια $CuInSe_2$, n -τύπου και υψηλής αντίστασης, αποτέθηκαν πάνω σε γυαλί pyrex σε θερμοκρασίες υποστρώματος υψηλότερες από $225\text{ }^\circ\text{C}$. Λεπτά υμένια του χαλκοπυρίτη $CuInE_2$ ($E = S, Se$) αναπτύχθηκαν από χαμηλής πίεσης MOCVD χρησιμοποιώντας τα $Cu(Se_2CNMeHex)_2$ και $In(Se_2CNMe-Hexn)_3$ πρόδρομα.

2.3.2 Φυσική απόθεση ατμών (PVD)

Η ονομασία φυσική εναπόθεση ατμών δόθηκε από τους C. F. Powell, J. H. Oxley και J. M. Blocher Jr. στο βιβλίο τους “Vapor Deposition” το 1966, παρόλο που διαδικασίες PVD έχουν καταγραφεί και νωρίτερα.

Κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο, η διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ατόμων, ιόντων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος, χωρίς να λαμβάνει χώρα καμία χημική δράση⁶.

Η φυσική απόθεση ατμών πραγματοποιείται υπό κενό και το προς απόθεση υλικό βρίσκεται σε περιβάλλον υψηλής ενέργειας και εντροπίας, έτσι ώστε τα σωματίδια (άτομα, μόρια, ιόντα) να διαφεύγουν από την επιφάνειά του. Απέναντι από το προς απόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά την ενέργεια των σωματιδίων που φθάνουν στην επιφάνειά του, επιτρέποντας το σχηματισμό ενός στερεού επιστρώματος. Η ύπαρξη κενού εξυπηρετεί την ανεμπόδιστη από συγκρούσεις μεταφορά των σωματιδίων, λόγω της αύξησης της μέσης ελεύθερης διαδρομής τους. Καθώς τα περισσότερα σωματίδια έχουν την τάση να ακολουθούν μια ευθεία διαδρομή, τα αποτιθέμενα με φυσικό τρόπο υμένια είναι συνήθως καλά διατεταγμένα.

Υμένια $CuInSe_2$ έχουν παραχθεί από έναν αριθμό τεχνικών εναπόθεσης ατμών (vapor deposition techniques), όπως η flash evaporation και η εξαέρωση κόνεως $CuInSe_2$, εξαέρωση από διμερείς ενώσεις, όπως για παράδειγμα, Cu_2Se , In_2Se_3 , τριών πηγών συνεξαέρωση από τα στοιχεία, RF και ion beam sputtering πολυκρυσταλλικού $CuInSe_2$ (DC sputtering²⁴, RF sputtering^{25, 26}, reactive magnetron sputtering και hybrid sputtering–evaporation^{27, 28, 29, 30}), MBE, spray pyrolysis, εξαέρωση υπό κενό δομών SEL των εναλλασσόμενων στοιχείων (όπως In/Se/Cu, κλπ.) ακολουθούμενη από στάδιο θερμικής κατεργασίας³¹, screen printing και sintering (SPS)³². Όλες αυτές οι τεχνικές συνεπάγονται υψηλές θερμοκρασίες. Ηλεκτροχημική απόθεση και solution-growth (CBD) έχουν επίσης εφαρμοσθεί, αλλά ο έλεγχος της στοιχειομετρίας του προϊόντος είναι δύσκολος εξαιτίας των διαφορετικών ρυθμών απόθεσης των Cu, In και Se. Τα υμένια που ελήφθησαν μπορεί να έχουν υψηλή πυκνότητα ατελειών και να είναι μη στοιχειομετρικά, και τα δύο επιζήμια για την απόδοση της συσκευής.

Η σύσταση των υμενίων που παρασκευάστηκαν από εξαέρωση μονής πηγής υπό κενό (**single-source vacuum evaporation**) του κύριου όγκου του $CuInSe_2$ εξαρτάται από τις συνθήκες απόθεσης, ιδιαίτερα από την θερμοκρασία της πηγής. Τα κυρίαρχα είδη που εξατμίζονται από το $CuInSe_2$ (και In_2Se_3) σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από 1370 K) είναι το Se και το In_2Se . Η εξαέρωση κόνεως (**powder evaporation**) $CuInSe_2$ οδηγεί σε υλικό ελλειμματικό σε χαλκό εκτός αν η θερμοκρασία της πηγής είναι περίπου πάνω από $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Λεπτά υμένια, τα οποία παρασκευάστηκαν από σκόνη $CuInSe_2$ και διατηρήθηκαν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $1200\text{ }^\circ\text{C}$ περιείχαν λίγο ή και καθόλου χαλκό, και η στοιχειακή τους ανάλυση δείχνει μια περιοχή συστάσεων, που αντιστοιχούν πιθανόν στην πλούσια σε ίνδιο ένωση In_2Se ή σε ένα πολυφασικό μίγμα. Τα υμένια, τα οποία παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασίες πηγής μεγαλύτερες από περίπου $1300\text{ }^\circ\text{C}$ είχαν σύσταση πολύ κοντά σε εκείνη του κύριου όγκου^{33, 34}. Συχνά πρέπει να χρησιμοποιείται μια πρόσθετη πηγή εξαέρωσης Se, προκειμένου να ελεγχθεί η επανεξαέρωση του Se από το υπόστρωμα. Όταν χρησιμοποιούνται στοιχειακές πηγές, οι συστάσεις των αποτιθέμενων υμενίων φαίνεται να βρίσκονται κατά μήκος της ψευδοδιμερούς συνδετικής γραμμής των Cu_2Se – In_2Se_3 , αλλά, καθώς ο χαλκός και το ίνδιο είναι μη πτητικά στην συνήθη θερμοκρασιακή περιοχή του υποστρώματος, η προσπίπτουσα ροή του σεληνίου πρέπει να είναι σε περίσσεια αναφορικά με την στοιχειομετρία

1:1:2. Γενικότερα, τα υμένια *p*- και *n*-τύπου, τα οποία παρασκευάστηκαν με εξαέρωση υπό κενό (vacuum evaporation), επετεύχθησαν ελέγχοντας την πίεση των ατμών σεληνίου ή την θερμοκρασία του υποστρώματος.

Η μικροδομή των πολυκρυσταλλικών υμενίων CuInSe₂ που αποτέθηκαν με θερμική εξαέρωση υπό κενό (**thermal vacuum evaporation**), καθώς και με άλλες τεχνικές όπως sputtering, spray pyrolysis, laser annealing των στοιχειακών πολυστρωμάτων και flash evaporation, έχουν διερευνηθεί χρησιμοποιώντας πρότυπο χαρακτηρισμό στερεάς κατάστασης και τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης (XRD, TEM, XPS, AES, Raman, etc.). Ο χαρακτηρισμός με TEM αποκάλυψε ότι αυτά τα υμένια συνήθως εμφανίζουν ισοαξονικούς κόκκους, < 1 μm διάμετρο όταν παρατηρούνται κάθετα προς το υμένιο, και περιέχουν σημαντικό αριθμό ατελειών (line, plane, και volume defects), συμπεριλαμβανομένων εξαρθρώσεων, σφαλμάτων επιστοίβαξης, μικροδιδυμιών, και ενδοκρυσταλλικών πόρων. Η σύσταση και χημεία της ατέλειας των υμενίων που αποτέθηκαν με θερμική εξαέρωση υπό κενό σε μεγάλο βαθμό περιορίζεται στο Cu₂Se–In₂Se₃ ψευδοδιμερές τμήμα. Τα πλούσια σε Cu και σε In στρώματα, τα οποία αναπτύχθηκαν κάτω από συνθήκες μη ισορροπίας παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα σημειακών αταξιών, η συγκέντρωση των οποίων μειώνεται αρκετά καθώς οι συνθήκες ανάπτυξης προσεγγίζουν την ισορροπία. Γενικά, έχουν βρεθεί ότι υπάρχουν δευτερεύουσες φάσεις στον κύριο όγκο του υλικού και διαχωρισμένα στρώματα στην επιφάνεια του υμενίου και ειδικότερα στα μη-στοιχειομετρικά, πολυκρυσταλλικά CInSe³⁵. Ωστόσο, η μελέτη με XRD, EDX και TEM των Tseng et al.³⁶ σε χαλκοπυριτικά υμένια CuInSe₂ που αποτέθηκαν με εξαέρωση τριών πηγών, reactive sputtering και τεχνικές hybrid sputtering/evaporation, δεν αποκάλυψε την παρουσία δευτερευόντων φάσεων, ανεξαρτήτων της σύστασης του υμενίου. Οι συγγραφείς επεσήμαναν ότι τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X περιελάμβαναν ασθενείς “απαγορευμένες” ανακλάσεις που οφείλονταν στις μεταβολές της σύστασης των υμενίων, οι οποίες ωστόσο δεν σχετίζονταν με κανένα από τα αναμενόμενα δευτερεύουσας φάσης υλικά, εκδηλώνοντας έτσι έναν ουσιαστικά σταθερό πληθυσμό ατελειών στα υποπλέγματα του κρυστάλλου. Η σύσταση των υμενίων δεν είναι σε συμφωνία με το διάγραμμα ισορροπίας της ψευδοδιμερούς Cu₂Se–In₂Se₃ φάσης. Όλα τα υμένια εμφανίζουν συγκρίσιμες μικροδομές και χημείες περιλαμβάνοντας εξαρθρώσεις, διδυμίες, και σφάλματα επιστοίβαξης. Τα υμένια που παρασκευάστηκαν με εξαέρωση και υβριδική διαδικασία (hybrid-process) παρουσίαζαν σημαντικό πορώδες.

Οι Tuttle, Albin, Noufi και συνεργάτες^{37, 38, 39, 40} μίλησαν για τη δυναμική του σχηματισμού και των μικροδομικών χαρακτηριστικών των υμενίων CInSe που αναπτύχθηκαν με PVD, επισημαίνοντας τον κρίσιμο ρόλο των ενδιάμεσων δράσεων των διμερών σεληνιδίων για την προκύπτουσα μορφολογία και ηλεκτρο-οπτικές ιδιότητες του τριμερούς υμενίου. Ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των στοιχειομετρικών και μη υμενίων CInSe, με πάχη στην περιοχή από 400 έως 600 nm, με τεχνικές στερεάς κατάστασης (EPMA, XRD, TEM and TED) κατέδειξε ότι τα προς μελέτη δείγματα περιελάμβαναν (α) διακρυσταλλικό διαχωρισμό φάσεων, (β) ενδοκρυσταλλική δομή, και (γ) ενδοκρυσταλλική δομή κελύφους/κορμού. Προτάθηκαν αρκετοί πιθανοί τρόποι με τους οποίους η κοκκώδης μορφολογία των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων θα μπορούσε να εξελιχθεί.

Ποσοτικά, ο χαρακτηρισμός με XRD έδειξε ότι σε μια ευρεία περιοχή συστάσεων εμφανίζεται η διατεταγμένη χαλκοπυριτική φάση CuInSe₂. Ωστόσο, ο κορμός κόκκου των σχεδόν στοιχειομετρικών υμενίων και εκείνων με ενδιάμεσα ελλειμματικές σε χαλκό συστάσεις (μεταξύ 19 και 25 at.% Cu), ήταν πραγματικά ένα μίγμα ξεχωριστών φάσεων διατεταγμένου χαλκοπυριτή και άτακτου σφαλερίτη. Ο κορμός του κρυσταλλίτη σε αυτά τα δείγματα ήταν σχεδόν στοιχειομετρικός ή ελλειμματικός σε Cu με μικρή απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία σθένους ($\Delta s \sim 0$). Υμένια πολύ ελλειμματικά σε Cu βρέθηκαν να περιέχουν, επιπλέον των διατεταγμένων και μη φάσεων CuInSe₂, την χαλκοπυριτική παραλλαγή CuIn₂Se_{3.5} ODC⁴¹ που σχηματίζει απομονωμένους κόκκους, με κατακρημνίσματα In₂Se₃ σε μικρό ποσοστό. Η φάση CuIn₂Se_{3.5} εντοπίστηκε κυρίως σε συστάσεις υμενίων με [Cu] ≤ 18 at.%, όπου εμφανιζόταν ως κυρίαρχη φάση.

Όταν η συνολική σύσταση ([Cu] > 25 at.%) είναι πλούσια σε Cu ($\Delta m > 0$), οι τιμές της διαπλεγματικής απόστασης *d*, οι οποίες λαμβάνονται από το XRD για όλα τα δείγματα, είναι σε

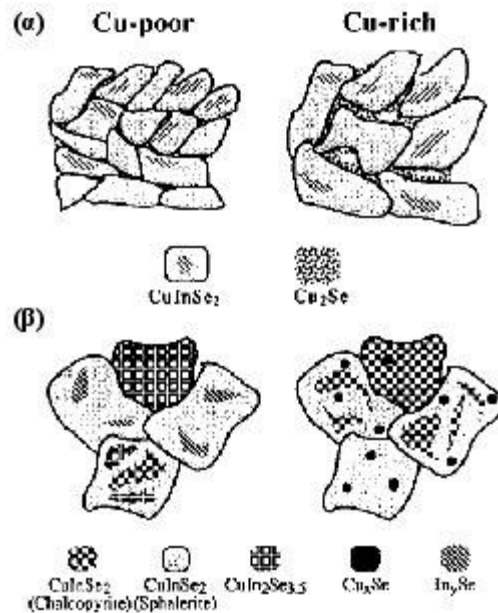
συμφωνία με τον χαλκοπυρίτη και συνεπάγονται μικρή ή και καθόλου εξάρτηση της σύστασης από τις πλεγματικές παραμέτρους—με εξαίρεση κάποια ισχυρά προσανατολισμένα, πλούσια σε Cu υμένα. Ο κορμός του κρυσταλλίτη ήταν παρόμοιος με τις ενδιάμεσες συστάσεις όπως και για την φύση των διατεταγμένων και μη περιοχών. Οι κρυσταλλίτες περιείχαν όμως σεληνίδιο του χαλκού (Cu_xSe) ανάλογο της περιεκτικότητας σε χαλκό άνω του 25 %, με κλάσματα πλήρωσης τόσο υψηλά όσο 0.20, σε συμφωνία με το ψευδοδιμερές $Cu_2Se-In_2Se_3$ διάγραμμα φάσης προβλέποντας ότι στις πλούσιες σε Cu ($[Cu] > [In]$) συστάσεις υπάρχουν σε ισορροπία ως μίγματα δύο φάσεων το CIS και Cu_xSe . Ιζήματα σεληνιούχου χαλκού ανιχνεύτηκαν τόσο στα σχεδόν στοιχειομετρικά υμένα ($\Delta m, \Delta s \sim 0$), και παραδόξως σε υλικά ελαφρώς ελλειμματικά σε χαλκό ($\Delta m < 0; \Delta s \sim 0$)⁴². Η περίσσεια χαλκού θεωρήθηκε να ενσωματώνεται κυρίως καθώς η φάση του μπερζελιανίτη $Cu_{2-x}Se$ ⁴³, διαχωρίζεται από τις σχεδόν στοιχειομετρικές, χαλκοπυριτικές επιφάνειες κόκκων. Καθώς ο μπερζελιανίτης (κυβικός) και το $CuInSe_2$ βασίζονται στην *fcc* στοίβαξη Se και έχουν παρόμοιες πλεγματικές παραμέτρους, η παρουσία του $Cu_{2-x}Se$ στα όρια των κόκκων και οι ελεύθερες επιφάνειες των κόκκων $CuInSe_2$ θα μπορούσαν να γίνουν κατανοητές λόγω της δομικής αντιστοιχίας μεταξύ των δύο ενώσεων, ευνοώντας την πυρηνογένεση και ανάπτυξη της δευτερεύουσας φάσης⁴⁴. Ωστόσο, η ανίχνευση με XRD της κυβικής $Cu_{2-x}Se$ φάσης είναι δύσκολη στα σύνθετα υμένα εξαιτίας της επικάλυψης των κορυφών σκέδασης μεταξύ των κύριων και δευτερευόντων φάσεων. Μόνο στα πολύ πλούσια σε χαλκό υλικά (at.% Cu > 27), η παρουσία του $Cu_{2-x}Se$ θα μπορούσε να αποδειχθεί μέσω χαρακτηριστικών ανακλάσεων, οι οποίες ήταν απύσες για υλικά με at.% Cu < 27. Σε κάθε περίπτωση, η επιλεκτική προσβολή αυτής της φάσης μπορεί να επιτευχθεί με την έκθεση των δειγμάτων σε κυανιούχα διαλύματα, χωρίς την διατάραξη της μήτρας CISe, και έτσι η προωθούμενη μεταβολή της σύστασης των πλούσιων σε Cu υμενίων ήταν συνεπής με την απομάκρυνση του $Cu_{2-x}Se$, και εξαιρετικά ταχέως που δείχνει ότι πρόκειται για την αφαίρεση ενός επιφανειακού στρώματος. Το εύρημα αυτό συνεπάγεται ότι το $Cu_{2-x}Se$ καταλαμβάνει μια διακρυσταλλική θέση εντός του πολυκρυσταλλικού μίγματος, σε αντίθεση με τις άλλες “cuprous” Cu_2Se εγκλείσεις που ανιχνεύθηκαν με EDS και XRD και οι οποίες βρέθηκε να μην επηρεάζονται από χημικά διαλύματα, γεγονός που υποδηλώνει ότι αυτές καταλαμβάνουν ενδοκρυσταλλικές θέσεις.

Επιπλέον του διαχωρισμού της διακρυσταλλικής φάσης, ποικίλες μελέτες απέδειξαν την παρουσία διαχωρισμένων στρωμάτων στην επιφάνεια των πολυκρυσταλλικών υμενίων $CuInSe_2$. Η επιφανειακή σύσταση του υμενίου μπορεί να είναι σημαντικά διαφορετική από εκείνη του κύριου όγκου, εξαρτώμενη από τις συνθήκες ανάπτυξης, ακόμα και όταν η συνολική σύσταση είναι σχετικά κοντά στην στοιχειομετρική. Έτσι, τα σχετικά πλούσια σε Cu υμένα $CuInSe_2$, που αποτέθηκαν μέσω μιας μεθόδου hybrid sputtering και εξαέρωσης, βρέθηκαν⁴⁵ να έχουν ένα συνεκτικό, με τάσεις, επιφανειακό στρώμα $Cu_{2-x}Se$, το οποίο πιθανώς περιορίζεται σε μερικές δεκάδες nm πάχος μετά τα οποία οι τάσεις παραμόρφωσης ευνοούν την συσσωμάτωση σε πιο εκτεταμένες περιοχές δευτερεύουσας φάσης⁴⁶. Από την άλλη πλευρά, είναι γενικώς αποδεκτό ότι η αναδόμηση της επιφάνειας των πλούσιων σε In υμενίων έχει σαν αποτέλεσμα ένα στρώμα απογυμνωμένο από Cu, το οποίο επιδεικνύει την στοιχειομετρία κάποιων β-φάσης χαλκοπυριτών. Γενικά, για συνολική σύσταση πλούσια σε Cu, η επιφάνεια του υμενίου γίνεται εξαιρετικά πλούσια σε Cu και αναμένονται φάσεις σεληνιούχου χαλκού, ενώ για στοιχειομετρικές ή πλούσιες σε In συνολικές συστάσεις, μια σημαντική περίσσεια In μπορεί να είναι παρούσα στο επιφανειακό στρώμα, πιθανόν υπό την μορφή $CuIn_2Se_{3.5}-CuIn_3Se_5$ ενώσεων. Κατά την μετάβαση από πλούσια σε Cu προς ελλειμματικά σε Cu, η επιφανειακή σύσταση αλλάζει διαρκώς καθώς οι περιοχές $Cu_{2-x}Se$ ελαττώνονται και η ένωση $CuIn_3Se_5$ ξεκινάει να εμφανίζεται. Η παρουσία των διαχωρισμένων στην επιφάνεια δευτερευόντων φάσεων παρέχεται από αναλύσεις (probe analyses) της σύστασης του κύριου όγκου, όπως το EDX και XRD, λιγότερο αξιόπιστες. Ο παρατηρούμενος διαχωρισμός στα πολυκρυσταλλικά υμένα είναι συνεπής με την σύσταση και τις μελέτες TEM των μονοκρυσταλλικών δοκιμίων, οι οποίες έδειξαν ότι έχουμε μια βαθμίδα συγκέντρωσης που οδηγεί σε μια απόληξη πλούσια σε Cu ακόμα και στους ονομαστικά στοιχειομετρικούς κρυστάλλους.

Πολυκρυσταλλικά υμένα λαμβάνονται συνήθως με μια ισχυρή (112) χαλκοπυριτική υφή (μέχρι μια ορισμένη περίσσεια Cu), ενώ τα ελλειμματικά σε Cu υμένα CISe παρουσιάζουν

(220)/(204) εκλεκτικό προσανατολισμό. Στα πλούσια σε Cu υμένια, οι (112) προσανατολισμένοι, μεμονωμένοι κόκκοι είναι σημαντικά μεγαλύτεροι από εκείνους των ελλειμματικών σε Cu υμενίων. Γενικότερα, τα σχεδόν στοιχειομετρικά και πλούσια σε Cu υμένια κρυσταλλώνονται σε μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων συγκριτικά με τα ελλειμματικά σε Cu υμένια. Η τραχύτητα και το μέγεθος των κόκκων των υμενίων φάνηκε ότι αυξάνεται κατά μια τάξη μεγέθους καθώς πηγαίνουμε από ελλειμματικές προς πλούσιες σε Cu συστάσεις. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρήθηκε στην μετάβαση από $\Delta m < 0$, όπου το μέγεθος κόκκων ήταν περίπου 0.1 μm και τα υμένια ήταν πυκνά, σε $\Delta m > 0$, όπου το μέγεθος κόκκων ήταν μεγαλύτερο ή ίσο με 1.0 μm και η πυκνότητα του υμενίου φαίνεται να μειώνεται με την ενσωμάτωση μικρών κενών. Σε συμφωνία με αυτές τις παρατηρήσεις, τα πλούσια σε Cu υμένια $CuInS_2$ βρέθηκαν επίσης να εμφανίζουν μια προσανατολισμένη μορφολογία και αυξημένο μέγεθος κόκκων σε σχέση με τα πλούσια σε In υμένια.

Όλα τα παραπάνω συμπεράσματα απεικονίζονται παραστατικά στο Σχήμα II-2.



Σχήμα II-2: Ένα απλοποιημένο μοντέλο της (α) διακρυσταλλικής και (β) ενδοκρυσταλλικής μορφολογίας για τα ελλειμματικά και πλούσια σε Cu υμένια χαρακτηριστικό του υλικού που παρασκευάστηκε με PVD από τα συστατικά στοιχεία. Το κυρίαρχο χαρακτηριστικό στην διακρυσταλλική μικροδομή (α) είναι το μέγεθος του κόκκου και το ίζημα $Cu_{2-x}Se$ που εξαρτώνται από την συγκέντρωση του χαλκού. Στην μικροδομή του κάθε ξεχωριστού κόκκου, που εμφανίζεται στο (β), κάθε κρυσταλλίτης αναπαριστά ένα πιθανό δομικό πολυμορφισμό για την αναφερθείσα περιοχή σύστασης. Στα πολύ ελλειμματικά σε χαλκό υλικά (λιγότερο από 19 at.% Cu), ο απομονωμένος κρυσταλλίτης είναι είτε μονοφασικό $CuIn_2Se_{3.5}$, είτε ένα μίγμα ξεχωριστών φάσεων $CuInSe_2$ – $CuIn_2Se_{3.5}$, ή ένα μίγμα διατεταγμένων-άτακτων ξεχωριστών φάσεων με εκτεταμένες φυσικές ενδογενείς ατέλειες μέσω ενός μηχανισμού δημιουργίας ατελειών λόγω χαλάρωσης των μηχανικών τάσεων.

Η βελτιωμένη συμπεριφορά των πλούσιων σε Cu συστάσεων σε σχέση με την ανάπτυξη των κόκκων αξιοποιήθηκε για την παρασκευή αποτελεσματικών απορροφητών χρησιμοποιώντας την εμπειρική, διστρωματική “bilayer” προσέγγιση, όπου πρώτα αποτίθεται το πλούσιο σε Cu υλικό και ακολούθως ρυθμίζεται η σύσταση σχεδόν στοιχειομετρικά ή με μικρή περίσσεια In, προκειμένου να επωφεληθούν τις καλύτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες του πλούσιου σε In επιφανειακού στρώματος. Διαδικασίες απόθεσης πολλαπλών, διαδοχικών βημάτων μεταβάλλοντας τους ρυθμούς εξαέρωσης για τα συστατικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν για τον σκοπό αυτό, και ως εκ τούτου επιτυχείς μέθοδοι αναπτύχθηκαν για την προετοιμασία λεπτών υμενίων CIS και CIGS, υψηλής ποιότητας με μεγάλους κόκκους. Παρά την τεχνική επιτυχία, η δυναμική σχηματισμού δομών με μεγάλους κόκκους δεν διευκρινίστηκε μέχρι τις αρχές του 1990. Η σύγκριση των πειραματικά

παρατηρούμενων δομών στερεάς κατάστασης με σταθερή μορφολογία και υφή όπως προκύπτει από εκτιμήσεις της επιφανειακής ενέργειας έδειξε ότι ο μηχανισμός ανάπτυξης μεταβάλλεται με την παρουσία των χαλκογενιδίων του χαλκού και ότι η ισοτροπική ανάπτυξη συμβαίνει μόνο στα πλούσια σε Cu υμένια. Η ερμηνεία βασίστηκε στο ρόλο κλειδί των δευτερευόντων φάσεων των χαλκογενιδίων του χαλκού κατά την διάρκεια της PVD ανάπτυξης⁴⁷. Προτάθηκε ότι η παρατηρούμενη βελτίωση στην ανάπτυξη των κόκκων περιλαμβάνει τήξη και επακόλουθη στερεοποίηση, το οποίο είναι ο ρυθμός ανακρυστάλλωσης των κόκκων Cu_xSe φάση (βλέπε θερμικές κατεργασίες).

Επιταξιακά στρώματα του χαλκοπυριτικού (ή σφαλεριτικού) CuInSe_2 αναπτύχθηκαν πάνω σε διάφορα μονοκρυσταλλικά και ημιαγώγια υποστρώματα (η $\beta\text{-NaFeO}_2$ δομή δεν έχει βρεθεί πειραματικά για το CuInSe_2 . Ωστόσο, η φάση αυτής της δομής υπάρχει σε επιταξιακά υμένια κάποιων άλλων I–III–VI₂ ενώσεων, χαλκοπυριτικού τύπου)⁴⁸. Οι Schumann et al.⁴⁹ παρασκεύασαν μονοκρυσταλλικά υμένια CuInSe_2 με (112) προσανατολισμό και πάχη στην περιοχή 80–120 nm πάνω σε ημιμονωτικά υποστρώματα GaAs προσανατολισμένα κατά (111)A με **flash evaporation** των πολυκρυσταλλικών πλινθωμάτων της ένωσης, η οποία παρασκευάστηκε με σύντηξη υπό κενό (vacuum fusion) του στοιχειομετρικού μίγματος των στοιχείων. Η επιταξιακή ανάπτυξη βρέθηκε να ξεκινά σε θερμοκρασία υποστρώματος 720 K. Η ίδια ομάδα⁵⁰ αναφέρθηκε στην προετοιμασία λεπτών υμενίων CuInSe_2 , πάχους 1–5 μm , πάνω σε γυαλί και (111)A–προσανατολισμένα GaAs υποστρώματα με εξαέρωση μονής πηγής του πολυκρυσταλλικού, μονοφασικού CuInSe_2 , το οποίο παρασκευάστηκε με vacuum fusion του στοιχειομετρικού μίγματος των στοιχείων. Θερμοκρασίες πηγής μεγαλύτερες από 1400 K βρέθηκαν να είναι αναγκαίες για την επίτευξη μονοφασικών και σχεδόν στοιχειομετρικών υμενίων CuInSe_2 . Η επιταξιακή ανάπτυξη παρατηρήθηκε για θερμοκρασία υποστρώματος στην περιοχή 720–870 K. Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα από τις ηλεκτρικές μετρήσεις, οι συγγραφείς κατέληξαν στο ότι η τεχνική εξαέρωση μονής πηγής οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ενδογενών ατελειών καθώς και υψηλότερους βαθμούς αντιστάθμισης από ότι η μέθοδος evaporation, με την τελευταία να προτιμάται από την άποψη των επιθυμητών φυσικών ιδιοτήτων⁴⁸. Οι Grindle et al.⁵¹ χρησιμοποίησαν επιταξιακή μοριακής δέσμης (**molecular beam epitaxy**) για την ανάπτυξη στρωμάτων CuInSe_2 πάνω σε CdS (00.1)B και άλλα υποστρώματα. Η επιταξιακή ανάπτυξη παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία υποστρώματος 300 °C. Ο λόγος των ρυθμών άφιξης χαλκού προς ίνδιο βρέθηκε να είναι η βασική παράμετρος που διέπει την στοιχειομετρία του στρώματος⁵². Αργότερα, οι Schumann et al.⁵³ περιέγραψαν τα αποτελέσματα των τεχνικών flash evaporation, liquid phase epitaxy (LPE), και MBE στην ανάπτυξη των επιταξιακών στρωμάτων του CuInSe_2 και των σχετικών μεικτών κρυστάλλων πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα. Ο Igarashi⁵⁴ αναφέρθηκε στην επιταξιακή ανάπτυξη των μονοκρυστάλλων CuInSe_2 πάνω σε (001) GaP, (001) GaAs, και (110) GaP με τη μέθοδο μεταφοράς μέσω αλογονιδίου (halogen transport), χρησιμοποιώντας το σύστημα $\text{Cu-In-Br}_2\text{-H}_2\text{Se-H}_2$. Η μέθοδος επιταξιακής υγρής φάσης (liquid phase epitaxy, LPE) για την παρασκευή CuInSe_2 από ένα διάλυμα Bi της ένωσης, πάνω σε υπόστρωμα ZnSe διερευνήθηκε από τον Takenoshita⁵⁵. Οι βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης, που είναι η μέγιστη θερμοκρασία 600 °C και ο ρυθμός ψύξης 0.5 °C min⁻¹, είχαν ως αποτέλεσμα ενός στρώματος πάχους 6 μm .

Οι Yang et al.⁵⁶ χρησιμοποίησαν την δική τους προηγουμένως αναπτυγμένη μέθοδο⁵⁷, η οποία περιελάμβανε υβριδικό Cu/In cosputtering και εξαέρωση Se, για την απόθεση επιταξιακών στρωμάτων χαλκού–ινδίου–σεληνίου πάνω σε υποστρώματα GaAs (001). Τα αποτελέσματα του SEM έδειξαν ότι οι επιφανειακές μορφολογίες των επιταξιακών υμενίων CuInSe_2 και CuIn_3Se_5 ήταν σημαντικά διαφορετικές. Στους κρυστάλλους CuInSe_2 , η επιφανειακή ενέργεια της (112)B [Se-terminated] επιφάνειας βρέθηκε χαμηλότερη από εκείνη της (112)A [metal-terminated] επιφάνειας. Στα υμένια CuIn_3Se_5 , οι επιφάνειες (112)A και (112)B βρέθηκαν να έχουν σχεδόν τις ίδιες ενέργειες. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η πιο σταθερή επιφάνεια είναι η (112)B στο CuInSe_2 , ενώ οι (112)A και (112)B είναι σταθερές επιφάνειες στο CuIn_3Se_5 . Επισημάνθηκε ότι η επιφανειακή αναδόμηση είναι απαραίτητη για τις ιδιότητες των πολικών (112) επιφανειών. Ωστόσο, στις φωτοβολταϊκές εφαρμογές της πολυκρυσταλλικής, ελλειμματικής σε Cu CuInSe_2 ανάπτυξης, οι επιφανειακές μορφολογίες του πολυκρυσταλλικού, ελλειμματικού σε Cu

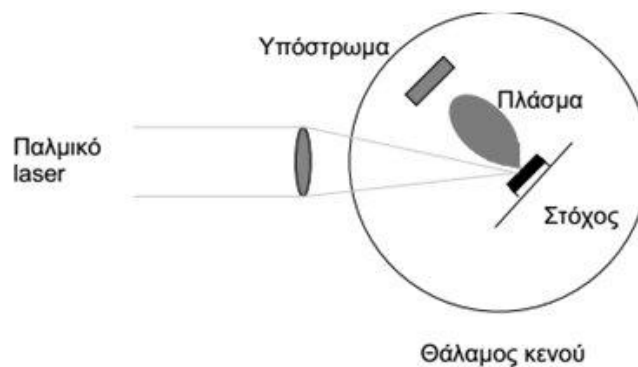
CuInSe_2 παρουσιάζουν πολλά διαφορετικά χαρακτηριστικά. Οι πολικότητες των πολυκρυσταλλικών, ελλειμματικών σε Cu κόκκων CuInSe_2 θα μπορούσαν να είναι σημαντικές για τις διατάξεις $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$, καθώς ο επιφανειακός προσανατολισμός του στρώματος CuInSe_2 πρέπει να επηρεάζει τις ιδιότητες της ετεροεπαφής.

Υψηλής κρυσταλλικότητας, ομοιόμορφου μεγέθους νανοσωματίδια CuInSe_2 (περίπου 4 nm) παρασκευάστηκαν μέσω μιας μεθόδου θερμής έγχυσης, η οποία περιελάμβανε την αντίδραση των tri-*n*-octylphosphine selenide (TOPSe), CuCl, και InCl_3 σε tri-*n*-octylphosphine οξείδιο (TOPO).⁵⁸ Σε μια τυπική σύνθεση, InCl_3 και CuCl διαλυμένα σε TOP εγχύθηκαν εντός TOPO στους 100 °C. Στην συνέχεια, το TOPSe προστέθηκε στο μίγμα αντίδρασης στην αυξημένη θερμοκρασία των 250 °C. Τα νανοσωματίδια του CuInSe_2 διαχωρίστηκαν μετά από καθίζηση με μεθανόλη.

Στην προσπάθεια τους να επιτύχουν ηπιότερες συνθήκες για την σύνθεση του CuInSe_2 μέσω κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων, κατά προτίμηση μιας μεθόδου μονής πηγής, οι Kanatzidis et al.⁵⁹ αναφέρθηκαν στην σύνθεση, τις μοριακές δομές, και τις ιδιότητες των πρώτων δομικά χαρακτηρισμένων, μοριακών πρόδρομων ενώσεων $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\text{QR})_4$ (Q = S, Se; R = ethyl, isobutyl), που περιείχαν τετραεδρικής σύνταξης άτομα In και Cu. Αυτές οι ενώσεις έχουν την σωστή Cu/In στοιχειομετρία (δηλαδή Cu:In σε αναλογία 1:1) και αποδίδουν CuInQ_2 κάτω από ήπιες συνθήκες. Επίσης, η διαλυτότητά τους σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες τα καθιστά κατάλληλα για διάλυμα spray pyrolysis για την απόθεση λεπτών υμενίων σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.

2.3.3 Παλμική απόθεση με laser (PLD)

Η PLD αποτελεί μία φυσική μέθοδο ανάπτυξης λεπτών υμενίων κατά την οποία δέσμη παλμικού laser, με μήκος κύματος στην περιοχή του υπεριώδους, χρησιμοποιείται για την αποδόμηση στόχου από το προς απόθεση υλικό (Σχήμα II-3)⁶⁰.



Σχήμα II-2: Απλοποιημένο σύστημα παλμικής απόθεσης με laser.

Μία δέσμη συνήθως υπεριώδους ακτινοβολίας, προερχόμενη από ένα σύστημα laser υψηλής ενέργειας, εστιάζεται με τη βοήθεια φακών και μέσω του παραθύρου εισόδου του θαλάμου απόθεσης πάνω στην επιφάνεια του στόχου υπό γωνία 45°. Η ομοιόμορφη αποδόμηση του στόχου εξασφαλίζεται είτε με σάρωση του στόχου από τη δέσμη laser, είτε με την περιστροφή ή/και μετακίνηση του ίδιου του στόχου. Το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο γίνεται η απόθεση του υλικού, τοποθετείται απέναντι από το στόχο, σε απόσταση 3–5 cm. Το υπόστρωμα έχει τη δυνατότητα να θερμαίνεται ομοιόμορφα από την θερμοκρασία περιβάλλοντος έως και τους 800 °C. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία είναι ιδιαίτερος πολύπλοκα και περιλαμβάνουν την φυσική αλληλεπίδραση laser-στόχου από την επίδραση της υψηλής ενέργειας παλμικής ακτινοβολίας πάνω στο στερεό στόχο, το σχηματισμό πλάσματος από σωματίδια υψηλών ενεργειών καθώς και τη μεταφορά του αποδομημένου υλικού, μέσω του πλάσματος, στην

επιφάνεια του θερμαινόμενου υποστρώματος. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι, η ανάπτυξη λεπτών υμενίων μέσω της παλμικής απόθεσης με laser διακρίνεται στα ακόλουθα στάδια:

1. Αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας laser με το στόχο.
2. Δυναμική των προς αποδόμηση υλικών.
3. Απόθεση των αποδομημένων υλικών στο υπόστρωμα.
4. Πυρηνοποίηση και ανάπτυξη του λεπτού υμενίου στην επιφάνεια του επιλεγμένου υποστρώματος.

Καθένα από τα παραπάνω στάδια της PLD παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό καλής ποιότητας, επιταξιακά κρυσταλλικού, στοιχειομετρικού, ομοιόμορφου υμενίου, μικρής επιφανειακής τραχύτητας.

2.3.4 Ηλεκτρολυτική απόθεση (Electrodeposition)

Η ηλεκτροαπόθεση είναι μία φθηνή τεχνική ενός βήματος. Βασίζεται στην απόθεση του τριμερούς από πρόδρομα θεικών, νιτρικών ή χλωρικών. Η μέθοδος δίνει πολυφασικά αποθέματα ναοκρυσταλλικής ή άμορφης κατάστασης. Για αυτό κατά την σύνθεση πρέπει να ελέγχονται οι ροές των συστατικών του διαλύματος και ο στοιχειομετρικός λόγος των συγκεντρώσεων $Q = [Cu]/[Se]^{61}$, ενώ μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης πρέπει να ακολουθήσει επιπλέον επεξεργασία του αποθέματος. Αν και η ηλεκτροαπόθεση μελετάται εκτενώς, λίγες μελέτες έχουν καταλήξει στην κατασκευή ολοκληρωμένης ηλιακής κυψελίδας στρωματικού τύπου. Οι αποδόσεις που έχουν αναφερθεί σε αυτές κυμαίνονται μεταξύ 6 και 7%^{17, 62}. Αναλυτική παρουσίαση της μεθόδου γίνεται στην Ενότητα 3.4.

2.3.5 Γαλβανική απόθεση (Electroless Deposition)

Χωρίς την επιβολή τάσεων, κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η αργή διαδικασία απόθεσης από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο υποψήφιο υπόστρωμα. Η τεχνική αυτή έχει μελετηθεί πολύ και έχουν αναφερθεί αποδόσεις από 11–14 %. Παρουσιάζει όμως πολλές δυσκολίες λόγω των μεγάλων διαφορών στα δυναμικά οξειδοαναγωγής των στοιχείων Cu, In και Se. Επιπλέον, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του σεληνίου είναι σύνθετη, παρουσιάζοντας πολλά διαφορετικά δυναμικά (+6, +4, 0, -2), με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις. Ως εκ τούτου η δημιουργία ανεπιθύμητων φάσεων της μορφής Cu_xSe είναι αναπόφευκτη. Αυτός είναι και ο λόγος που η μέθοδος δεν προτιμάται σε βιομηχανική κλίμακα⁶³.

2.3.6 Απόθεση από χημικό λουτρό (Chemical bath deposition)

Είναι μία μέθοδος χημικής απόθεσης που βασίζεται στην αυθόρμητη αλλά ελεγχόμενη αντίδραση καθίζησης των ιόντων στο υπόστρωμα. Θεωρείται μια αρκετά απλή και μικρού κόστους τεχνική. Το διάλυμα του τριμερούς συστήματος βασίζεται σε διαλύματα Na₂Se₃O₃ ως πρόδρομο του Se, Cu(NH₃)₄²⁺ ως πρόδρομο του Cu και ενώσεις κιτρικού με In³⁺. Το διάλυμα πρέπει να είναι υψηλής συγκέντρωσης, ώστε τα προϊόντα να υπερβαίνουν τα όρια διαλυτότητας της ένωσης. Ανάλογα με το κορεσμό του διαλύματος η απόθεση οδηγείται είτε σε ομογενές, είτε σε ετερογενές ίζημα στο διάλυμα. Η αποδόσεις της τεχνικής φτάνουν το 7.3%¹⁷.

Οι Wu et al.⁶⁴ εφάρμοσαν απόθεση χημικού λουτρού (Chemical Bath Deposition, CBD) σε υδροθερμικές συνθήκες χρησιμοποιώντας εύκαμπτα υποστρώματα και παρήγαγαν μονοφασικά

υμένια CuInSe₂ σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από εκείνες που χρησιμοποιούνται σε συμβατικές μεθόδους στερεάς κατάστασης ή κενού. Αυτοί χρησιμοποίησαν ένα μίγμα υδατικού διαλύματος χλωριδίων Cu(II) και In(III) με ένα διάλυμα τριαθανολαμίνης, και ένα διάλυμα σεληνίου σε 5 M NaOH, με γραμμομοριακή αναλογία των ιόντων χαλκού προς ίνδιο και προς σεληνίο 1:1:3. Το διάλυμα ανάμιξης υπέστη υδροθερμική επεξεργασία με φύλλο τιτανίου σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 160 έως 200 °C για 0.5–9.0 h.

2.3.7 Ηλεκτροφορητική απόθεση (Electrophoretic deposition)

Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ένα διάλυμα οργανικών υγρών που αναστέλλει την σκόνη των προδρόμων του Cu, In και Se. Η μόνη αναφοράς που υπάρχουν για υμένια αυτής της μεθόδου σχετίζονται με την επιθυμητή συγκέντρωση των προδρόμων, για να αποφευχθεί η δημιουργία ιζήματος στο διάλυμα, και με το πάχος τους⁶.

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ A. D. Compaan, “Photovoltaics: Clean power for the 21st century”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (15) (2006) 2170–2180
- ² B. J. Stanbery “Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 27 (2) (2002) 73–117
- ³ μέγιστο σημείο τήξης σύμφωνα με τον Fearhailey είναι σε $\sim 55\%$ In_2Se_3 , 1005 °C. Μια πιο πρόσφατη μελέτη δείχνει ότι υπάρχει μόνο μια σύσταση συγκλίνουσας τήξης σε αυτό το τμήμα της καμπύλης liquidus στα 52.5 mole% In_2Se_3 (δες Stanberry)
- ⁴ M. L. Fearheiley, “The phase relations in the Cu,In,Se system and the growth of CuInSe_2 single crystals”, *Solar Cells* 16 (1986) 91–100
- ⁵ R. D. Tomlinson, “Fabrication of CuInSe_2 single crystals using melt-growth techniques”, *Solar Cells* 16 (1986) 17–26
- ⁶ D. Haneman, “Properties and applications of Copper Indium Diselenide”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 14 (1988) 377–413
- ⁷ Z. A. Shukri, C. H. Champness, “Effect of nonstoichiometry on conductivity type in Bridgman-grown CuInSe_2 ”, *Journal of Crystal Growth* 191 (1998) 97–107
- ⁸ C. A. Mullan, C. J. Kiely, S. M. Casey, M. Imanieh, M. V. Yakushev, R. D. Tomlinson, “A microstructural and compositional analysis of CuInSe_2 ingots grown by the vertical Bridgman technique”, *Journal of Crystal Growth* 171 (1997) 415–424
- ⁹ C. H. Champness, I. Shih, H. Du, “Features of Bridgman-grown CuInSe_2 ”, *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 68–72
- ¹⁰ H. Matushita, T. Takizawa, “Phase diagram of the CuIn–2Se system for CuInSe_2 crystal growth by controlling Se contents”, *Journal of Crystal Growth* 179 (1997) 503–509
- ¹¹ H. Matushita, T. Takizawa, “Se vapor pressure dependence of the phase diagram of the $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ system”, *Journal of Crystal Growth* 191 (1998) 455–458
- ¹² J. M. Merino, J. L. M. de Vidales, S. Mahanty, R. Díaz, F. Rueda, M. León, “Composition effects on the crystal structure of CuInSe_2 ”, *Journal of Applied Physics* 80 (10) (1996) 5610–5616
- ¹³ B. Eisener, M. Wagner, D. Wolf, G. Müller, “Study of the intrinsic defects in solution growth CuInSe_2 crystals depending on the path of crystallization”, *Journal of Crystal Growth* 198–199 (1999) 321–324
- ¹⁴ A. Baldus, K. W. Benz, “Melt and metallic solution crystal growth of CuInSe_2 ”, *Journal of Crystal Growth* 130 (1993) 37–44
- ¹⁵ V. Lyahovitskaya, Sh. Richter, F. Frolow, L. Kaplan, Y. Manassen, K. Gartsman, D. Cahen, “Growth of single CuInSe_2 crystals by traveling heater method and their characterization”, *Journal of Crystal Growth* 197 (1999) 177–185
- ¹⁶ T. F. Cizek, “Growth and properties of CuInSe_2 crystals produced by chemical vapor transport with iodine”, *Journal of Crystal Growth* 70 (1984) 405–410
- ¹⁷ M. Kemell, M. Ritala M. Leskelä, “Thin Film Deposition Methods for CuInSe_2 Solar Cells”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 30 (1) (2005) 1–31
- ¹⁸ Μ. Σταματάκη, “Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους”, Διπλωματική εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. “Επιστήμη και τεχνολογία υλικών” Ε.Μ.Π., Αθήνα (2006)
- ¹⁹ Available: http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf
- ²⁰ Δ. Παπαδημητρίου, “Σύγχρονες Τεχνολογίες Παρασκευής Υμενίων” Σημειώσεις μαθήματος ‘Φασματοσκοπικές Αρχές και Μέθοδοι Φασματοσκοπίας’ του Δ.Π.Μ.Σ. “Επιστήμη και τεχνολογία υλικών”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- ²¹ Ι. Φασάκη, “Ανάπτυξη λεπτών υμενίων ZnO και NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser και οπτικός και δομικός χαρακτηρισμός τους”, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα (2005)
- ²² H. O. Pierson, “Handbook of Chemical Vapor Deposition”, Noyes Publications, 99–116
- ²³ B. Sagnes, A. Salesse, M. C. Artaud, S. Duchemin, J. Bougnot, G. Bougnot, “MOCVD growth of CuInSe_2 : first results”, *Journal of Crystal Growth* 124 (1992) 620–627
- ²⁴ S. Isomura, A. Nagamatsu, K. Shinohara, T. Aono, “Preparation and some semiconducting properties of CuInSe_2 thin films”, *Solar Cells* 16 (1986) 143–153

- ²⁵ N. A. K. Abdul-Hussein, A. N. Y. Samaan, R. D. Tomlinson, A. E. Hill, H. Neumann, “*Electrical properties of r.f sputtered thin films of CuInSe_2 (I). Experimental results*”, Crystal Research and Technology 20 (1985) 509–514
- ²⁶ J. Müller, J. Nowoczin, H. Schmitt, “*Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe_2* ”, Thin Solid Films 496 (2006) 364–370
- ²⁷ A. Rockett, T. C. Lommasson, P. Campos, L. C. Yang, H. Talieh, “*Growth of CuInSe_2 by Two Magnetron Sputtering Techniques*”, Thin Solid Films 171 (1989) 109–123
- ²⁸ C. J. Kiely, R. C. Pond, G. Kenshole, A. Rockett, “*A TEM study of the crystallography and defect structures of single crystal and polycrystalline copper indium diselenide*”, Philosophical Magazine A 63 (1991) 1249–1273
- ²⁹ L. C. Yang, H. Z. Xiao, A. Rockett, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, “*The growth by the hybrid sputtering and evaporation method and microstructural studies of CuInSe_2 films*”, Solar Energy Materials and Solar Cells 36 (1995) 445–455
- ³⁰ L. C. Yang, C. Y. Cheng, J. S. Fang, “*Characterization of polycrystalline CuInSe_2 thin films deposited by sputtering and evaporation as a function of composition*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 435–440
- ³¹ A. Ashour, A. A. S. Akl, A. A. Ramadan, K. Abd El-Hady, “*Study of polycrystalline CuInSe_2 thin film formation*”, Thin Solid Films 467 (2004) 300–307
- ³² M. Jayachandran, M. J. Chockalingam, K. R. Murali, A. S. Lakshmanan, “ *CuInSe_2 for photovoltaics: a critical assessment*”, Material Chemistry and Physics 34 (1993) 1–13
- ³³ R. D. Tomlinson, D. Omezi, J. Parkes, M. J. Hampshire, “*Some observations on the effect of evaporation source temperature on the composition of CuInSe_2 thin films*”, Thin Solid Films 64 (1979) L3–L6
- ³⁴ H. Neumann, E. Nowak, B. Schumann, G. Kühn, “*Structural and electrical properties of CuInSe_2 epitaxial layers prepared by single-source evaporation*”, Thin Solid Films 74 (1980) 197–204
- ³⁵ A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T. W. F. Russell, R. D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter, T. M. Peterson, “*Structure and chemistry of CuInSe_2 for solar cell technology: current understanding and recommendations*”, Thin Solid Films 237 (1994) 1–11
- ³⁶ B. H. Tseng, A. Rockett, T. C. Lommasson, L. C. Yang, C. A. Wert, J. A. Thornton, “*Chemical and structural characterization of physical - vapor deposited CuInSe_2 for solar cell applications*”, Journal of Applied Physics 67 (1990) 2637–2642
- ³⁷ D. S. Albin, R. Noufi, J. R. Tuttle, J. Goral, S. H. Risbud, “*Composition-structure relationships for multisource evaporated CuGaSe_2 thin films*”, Journal of Applied Physics 64 (1988) 4903–4908
- ³⁸ J. R. Tuttle, D. S. Albin, R. J. Matson, R. Noufi, “*A comprehensive study on the optical properties of thin film CuInSe_2 as a function of composition and substrate temperature*”, Journal of Applied Physics 66 (1989) 4408–4417.
- ³⁹ J. R. Tuttle, D. S. Albin, R. Noufi, “*Characterization of thin film CuInSe_2 and CuGaSe_2 : The existence and identification of secondary phases*”, Solar Cells 27 (1989) 231–236
- ⁴⁰ J. R. Tuttle, D. S. Albin, R. Noufi, “*Thoughts on the microstructure of polycrystalline thin film CuInSe_2 and its impact on material and device performance*”, Solar Cells 30 (1991) 21–38
- ⁴¹ Η φάση αυτή έχει δομή που βασίζεται στο χαλκοπυρίτη (chalcopyrite-variant structure) ($a = c/2 = 0.5765$ nm) με συμπληρωμένο υποπλέγμα σεληνίου (ανιών) και ένα διατεταγμένο υποπλέγμα κατιόντων χαλκού, ινδίου με κενές θέσεις χαλκού και ατέλειες αντιδομής (ίνδιο σε θέσεις χαλκού), η οποία είναι γνωστή ως ένωση διατεταγμένων κενών θέσεων (ordered vacancy compound, OVC).
- ⁴² L. C. Yang, H. Z. Xiao, A. Rockett, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, “*The growth by the hybrid sputtering and evaporation method and microstructural studies of CuInSe_2 films*”, Solar Energy Materials & Solar Cells 36 (1995) 445–455
- ⁴³ ο τύπος Cu_2Se χρησιμοποιείται μερικές φορές στην βιβλιογραφία ως γενική σύντηξη για τον ορισμό υλικών με συστάσεις Cu_{2-x}Se , όπου το x κυμαίνεται 0 έως 0.15
- ⁴⁴ Οι παραπάνω συγγραφείς παρασκεύασαν αποθέματα διμερών σεληνιδίων του χαλκού και προσδιόρισαν τρεις ξεχωριστές οικογένειες σχετικών κρυσταλλογραφικών φάσεων. Συγκεκριμένα, κατά σειρά μέγιστων εντάσεων κορυφής, το κυβικό Cu_{2-x}Se , το ορθορομβικό Cu_2Se , και το κυβικό CuSe_2 . Στην οικογένεια του κυβικού Cu_{2-x}Se , τρεις ενώσεις αναφέρθηκαν από JCPDS, με $x = 0.0, 0.15, \text{ και } 0.25$. Το τελευταίο αναφέρεται και ως Cu_7Se_4 με πλεγματικές παραμέτρους σχεδόν διπλάσιες από εκείνες των άλλων ενώσεων. Η φάση $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$ θεωρήθηκε ως η πιο κατάλληλη για πυρηνογένεση και ανάπτυξη στα περατωτικά όρια των κόκκων του CuInSe_2 λαμβάνοντας υπόψη το ταίριασμα των πλεγματικών παραμέτρων: $a = 0.5782$ και 0.5739 nm αντίστοιχα για CuInSe_2 και $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$; πλεγματική ασυμβατότητα 0.73%

- ⁴⁵ L. Yang-Chung, H. Z. Xiao, A. Rockett, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, “*The growth by the hybrid sputtering and evaporation method and microstructural studies of CuInSe₂ films*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 36 (1995) 445–455
- ⁴⁶ Το κρίσιμο πάχος για την απώλεια της συνοχής του επιστρώματος Cu_{2-x}Se για ένα “ημίπειρο” υπόστρωμα μονοκρυστάλλου CISE θα ήταν περίπου 45 nm, αλλά για μικρόκοκκα, πολυκρυσταλλικά υμένια το κρίσιμο πάχος πιθανότατα υπερβαίνει σημαντικά αυτήν την τιμή.
- ⁴⁷ R. Klenk, T. Walter, H.W. Schock, D. Cahen, “*A model for the successful growth of polycrystalline films of CuInSe₂ by multisource physical vacuum evaporation*”, *Advanced Materials* 5 (1993) 114–119
- ⁴⁸ H. Neumann, G. Kühn, B. Schumann, “*Adamantine ternary epitaxial layers*”, *Progress in Crystal Growth and Characterization* 3 (1981) 157–178
- ⁴⁹ B. Schumann, C. Georgi, A. Tempel, G. Kühn, N. V. Nam, H. Neumann, W. Hörig, “*Epitaxial layers of CuInSe₂ on GaAs*”, *Thin Solid Films* 52 (1978) 45–52
- ⁵⁰ H. Neumann, E. Nowak, B. Schumann, G. Kühn, “*Structural and electrical properties of CuInSe₂ epitaxial layers prepared by single-source evaporation*”, *Thin Solid Films* 74 (1980) 197–204
- ⁵¹ S. P. Grindle, A. H. Clark, S. Rezaie-Serj, E. Falconer, J. McNeily, L. Kazmerski, “*Growth of CuInSe₂ by molecular beam epitaxy*”, *Journal of Applied Physics* 51(10) (1980) 5464–5469.
- ⁵² F. R. White, A. H. Clark, M. C. Graf, L. L. Kazmerski, “*Growth of CuInSe₂ on CdS using molecular beam epitaxy*”, *Journal of Applied Physics* 50 (1979) 544-2p
- ⁵³ B. Schumann, A. Tempel, G. Kühn, “*Epitaxial layers of CuInSe₂*”, *Solar Cells* 16 (1986) 43–63
- ⁵⁴ O. Igarashi, “*Epitaxial growth of CuInSe₂ single crystal by halogen transport method*”, *Journal of Crystal Growth* 130(3–4) (1993) 343–356
- ⁵⁵ H. Takenoshita, “*Liquid phase epitaxial growth and electrical characterization of CuInSe₂*”, *Solar Cells* 16 (1986) 65–89
- ⁵⁶ L. C. Yang, G. S. Chen, A. Rockett, “*Surface polarities of sputtered epitaxial CuInSe₂ and Cu₁In₃Se₅ thin films grown on GaAs (001) substrates*”, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 201907-3
- ⁵⁷ L. C. Yang, H. Z. Xiao, A. Rockett, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, “*The growth by the hybrid sputtering and evaporation method and microstructural studies of CuInSe₂ films*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 36 (1995) 445–455
- ⁵⁸ M. A. Malik, P. O’ Brien, N. Revaprasadu, “*A Novel Route for the Preparation of CuSe and CuInSe₂ Nanoparticles*”, *Advanced Materials* 11 (1999) 1441–1444
- ⁵⁹ W. Hirpo, S. Dhingra, A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis, “*Synthesis of Mixed Copper-Indium Chalcogenolates. Single-Source Precursors for the Photovoltaic Materials CuInQ₂ (Q = S, Se)*”, *Journal of American Chemical Society* 115 (4) (1993) 1597–1599
- ⁶⁰ Β. Γ. Γεωργίου, “*Μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων και εφαρμογή οξειδίων Χαλκού ως στοιχεία αίσθησης αερίων*”, Διπλωματική εργασία, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π., Αθήνα (2008)
- ⁶¹ L. Thouin, S. Rouquette-Sanchez, J. Vedel, “*Electrodeposition of copper-selenium binaries in a citric acid medium*”, *Electrochimica Acta* 38 (16) (1993) 2387–2394
- ⁶² C. J. Huang, T. H. Meen, M. Y. Lai, W. R. Chen, “*Formation of CuInSe₂ thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 553–565
- ⁶³ C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari, “*Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film photovoltaic absorbers*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010) 434–452
- ⁶⁴ Chung-Hsien Wu, Jeng-Shin Ma, Shin-Hom Lin, Chung-Hsin Lu, “*Synthesis of CuInSe₂ thin films on flexible Ti foils via the hydrothermally-assisted chemical bath deposition process at low temperatures*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 112 (2013) 47–51

I-3:

Ηλεκτροχημικές Διεργασίες

3.1 Βασικές Ηλεκτροχημικές Έννοιες	54
3.2 Διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.....	54
3.3 Ηλεκτροδιακές διεργασίες	56
3.4 Κυκλική Βολταμμετρία	56
3.5 Ηλεκτρολυτική Απόθεση.....	59
3.5.1 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση	64
3.5.1.1 Επίδραση της χωρητικότητας	64
3.5.1.2 Επίδραση μεταφοράς μάζας	66
3.5.1.3 Επίδραση των παλμικών παραμέτρων	70
3.5.1.4 Επίδραση του υποστρώματος	73
3.5.2 Απόθεση συνεχούς ρεύματος	73

3.1 Βασικές Ηλεκτροχημικές Έννοιες

Η ηλεκτροχημεία είναι ένας κλάδος της χημείας που μελετά τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα διάλυμα, στη διεπιφάνεια ενός αγωγού ηλεκτρονίων (μετάλλου ή ημιαγωγού) και ενός ιοντικού αγωγού (ηλεκτρολύτη) και περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Εάν μια χημική αντίδραση οδηγείται από μια εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση (ηλεκτρόλυση) ή αν μια τάση δημιουργείται από μία χημική αντίδραση (όπως στη μπαταρία), τότε συμβαίνει μια ηλεκτροχημική αντίδραση.

Ηλεκτρόλυση είναι το φαινόμενο που δημιουργείται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από το διάλυμα ή το τήγμα ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο πραγματοποιείται σε ένα δοχείο, το ηλεκτρολυτικό κελί, που περιέχει το διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη και τα δύο ηλεκτρόδια (αρνητικό και θετικό) που ενώνονται με τους πόλους ηλεκτρικής πηγής.

Στη μάζα των διαλυμάτων ή των τηγμάτων των ηλεκτρολυτών υπάρχουν κατιόντα και ανιόντα ελεύθερα να κινηθούν. Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται κάθοδος. Στην κάθοδο τα κατιόντα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και εξουδετερώνεται το φορτίο τους. Η διαδικασία αυτή, όπου τα θετικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα με μηδενικό ηλεκτρικό φορτίο, ονομάζεται αναγωγή. Αντίθετα, τα ανιόντα κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο, την άνοδο, όπου εκεί αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται. Η μετατροπή των αρνητικά φορτισμένων ιόντων σε ουδέτερα άτομα ονομάζεται οξείδωση. Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν είτε ενώνονται μεταξύ τους είτε αντιδρούν με το νερό ή ακόμα και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Πρέπει να τονιστεί ότι, οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή γύρω από αυτά. Επομένως, διάφορες ουσίες είναι δυνατόν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων¹.

3.2 Διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη

Όταν ένα ηλεκτρόδιο βυθίζεται σ' έναν ηλεκτρολύτη, μεταξύ των δύο φάσεων δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, η οποία ονομάζεται ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer). Η διεπιφάνεια αυτή δεν είναι απλά μια ενδιάμεση επιφάνεια επαφής των φάσεων του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, αλλά μια ετερογενής περιοχή, που αποτελείται από δύο επιμέρους περιοχές σε επαφή. Η μία περιοχή της διεπιφάνειας επεκτείνεται από το ηλεκτρόδιο προς τον ηλεκτρολύτη, χωρίς να έχει τις ίδιες ιδιότητες και σύνθεση με εκείνες της κύριας μάζας του ηλεκτρολύτη και η άλλη επεκτείνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το εσωτερικό του, χωρίς να έχει τις ίδιες ιδιότητες και σύνθεση με εκείνες της κύριας μάζας του ηλεκτροδίου. Στη διεπιφάνεια παρατηρείται ανακατανομή των ηλεκτρικών φορτίων, όταν φορτισμένα σωματίδια διέρχονται από τη μια φάση στην άλλη¹.

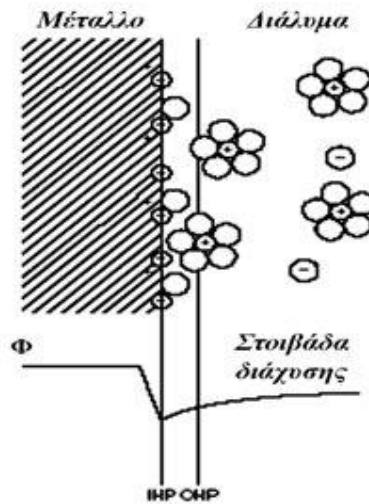
Σύμφωνα με τις σύγχρονες θεωρίες για την περιγραφή της δομής της ηλεκτρολυτικής διπλοστοιβάδας, το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφα κατανομημένο κατά μήκος της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα III-1. Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η δομή της διπλοστοιβάδας δεν αλλάζει. Έτσι, αν και εξετάζοντας την κάθε πλευρά της διπλοστοιβάδας παρατηρείται εμφάνιση ηλεκτρικού φορτίου, η διεπιφάνεια παρουσιάζεται ηλεκτρικά ουδέτερη².

Ο Helmholtz το 1879 διαπίστωσε ότι η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη συμπεριφέρεται ως πυκνωτής με οπλισμούς: το ομοιόμορφα κατανομημένο φορτίο στην πλευρά του ηλεκτροδίου και το αντίθετο φορτίο στην πλευρά του διαλύματος³.

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις, το τμήμα της διπλοστοιβάδας που επεκτείνεται προς την πλευρά του διαλύματος αποτελείται από πολλά στρώματα. Σε επαφή με το ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα που αποτελείται από δίπολα του διαλύτη και ειδικώς προσροφημένα χημικά είδη. Τα πάχος αυτού του στρώματος καθορίζεται από τη θέση των κέντρων ηλεκτρικού φορτίου των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων και είναι περίπου ίσο με τη διάμετρο των μορίων

του διαλύτη. Το στρώμα αυτό ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP–Inner Helmholtz Plane).

Μετά το IHP υπάρχει ένα στρώμα αποτελούμενο από επιδιαλυτωμένα ιόντα, εκ των οποίων υπερισχύουν εκείνα με φορτίο αντίθετο από αυτό του ηλεκτροδίου. Τα επιδιαλυτωμένα ιόντα έλκονται από το ηλεκτρόδιο με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. Το στρώμα αυτό ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP–Outer Helmholtz Plane). Το πάχος του καθορίζεται από τα κέντρα ηλεκτρικού φορτίου των πλησιέστερων προς το ηλεκτρόδιο επιδιαλυτωμένων ιόντων, όπως περιγράφεται στην Σχήμα III-1.



Σχήμα III-1: Σχηματική απεικόνιση της δομής της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, όπου με «Ο» αναπαριστώνται τα δίπολα του διαλύτη, με (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και (+) τα κατιόντα. Το Φ , αντιπροσωπεύει τη μεταβολή του εσωτερικού δυναμικού κατά μήκος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας².

Το εσωτερικό και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν τη λεγόμενη σταθερή στοιβάδα ή στοιβάδα Helmholtz (Helmholtz Layer). Στα περισσότερα ηλεκτροχημικά συστήματα το πάχος της διπλοστοιβάδας είναι μικρό (1–10 nm). Πέρα από τη στοιβάδα αυτή και προς την κατεύθυνση του ηλεκτρολύτη εκτείνεται μια περιοχή τριών διαστάσεων, όπου επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με φορτίο αντίθετο προς το ηλεκτρόδιο, λόγω ηλεκτροστατικής έλξης. Η περίσσεια του συγκεκριμένου φορτίου ελαττώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από το ηλεκτρόδιο έως τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου επικρατεί απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα. Αυτή η στοιβάδα ονομάζεται διάχυτη στοιβάδα ή στοιβάδα διάχυσης (diffusion layer), το δε πάχος της εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαλύματος και μπορεί να φτάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms^{3,4}.

3.3 Ηλεκτροδιακές διεργασίες

Η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος οφείλεται σε φαρανταϊκές ή μη-φαρανταϊκές ηλεκτροδιακές διεργασίες, ανάλογα με το εάν το παρατηρούμενο ρεύμα έχει ως αποτέλεσμα ή είναι αποτέλεσμα ηλεκτροδιακών αντιδράσεων ή όχι. Ο χώρος που πραγματοποιείται κάθε ηλεκτροδιακή αντίδραση, δηλαδή μια αντίδραση στην οποία συμμετέχουν ηλεκτρόνια ως αντιδρώντα ή προϊόντα, είναι η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα.

Ως φαρανταϊκό ρεύμα (faradaic current, I_f) ορίζεται το ρεύμα, που προκύπτει από την ανταλλαγή ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ ηλεκτροδίων και της ύλης που τα περιβάλλει και είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων οξειδωσης ή αναγωγής ηλεκτρενεργών ουσιών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση φαρανταϊκών διεργασιών υπάρχει άμεση συσχέτιση του διερχόμενου ηλεκτρικού φορτίου και του συνολικού αριθμού των χημικών ισοδύναμων των ηλεκτρενεργών ουσιών, που συμμετέχουν στις ηλεκτροδιακές ημιαντιδράσεις (νόμος Faraday). Οι ηλεκτρενεργές ουσίες μπορεί να είναι: α) ουσίες διαλυμένες στον ηλεκτρολύτη ή και ο ίδιος ο διαλύτης, β) δυσδιάλυτες ενώσεις επάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, γ) ουσίες προσροφημένες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το ίδιο το υλικό του ηλεκτροδίου.

Κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν να παρατηρηθεί διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, που δεν οφείλεται σε φαρανταϊκές διεργασίες, αλλά είναι αποτέλεσμα συσσώρευσης ηλεκτρικών φορτίων στις επιφάνειες επαφής των ηλεκτροδίων με το διάλυμα, που δρουν ως πυκνωτές. Η χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας είναι ανάλογη της γεωμετρικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου και εξαρτάται από τη σύσταση του ηλεκτρολύτη και το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση αυτή το παρατηρούμενο ρεύμα ονομάζεται χωρητικό ή ρεύμα φόρτισης (capacitive ή charging current, I_c).

Σε πολλές περιπτώσεις για να πραγματοποιηθεί μια ηλεκτροδιακή αντίδραση με σημαντική ταχύτητα, πρέπει να υπερνικηθούν ενδιάμεσοι ενεργειακοί φραγμοί. Στις περιπτώσεις αυτές απαιτείται επιπλέον ενέργεια (τάση), αρνητική για καθοδικές (αναγωγικές) ημιαντιδράσεις και θετική για ανοδικές (οξειδωτικές) ημιαντιδράσεις, η οποία ονομάζεται υπέρταση ηλεκτροδίου (electrode overpotential). Η απόλυτη τιμή της υπέρτασης είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μικρότερη είναι η αντιστρεπτότητα της ηλεκτροδιακής ημιαντιδράσης. Μεγάλες απόλυτες τιμές υπέρτασης παρατηρούνται σε ημιαντιδράσεις, που πραγματοποιούνται σε ηλεκτρόδια με λεία επιφάνεια, και πολύ μικρότερες σε ηλεκτρόδια με τραχεία επιφάνεια, επειδή τα τελευταία έχουν σημαντικά μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και συνεπώς μικρότερη πυκνότητα ρεύματος¹.

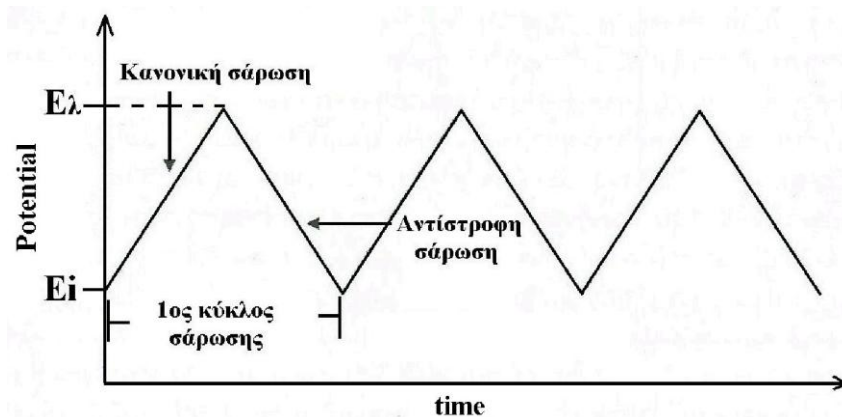
3.4 Κυκλική βολταμετρία

Η βολταμετρία είναι μία θεμελιώδης ηλεκτροχημική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη ηλεκτρενεργών χημικών ειδών. Η ευελιξία και το χαμηλό κόστος της τεχνικής σε συνδυασμό με την ευκολία εκτέλεσης των πειραμάτων έχει οδηγήσει στην εκτεταμένη χρήση της στους τομείς της ηλεκτροχημείας, της ανόργανης και οργανικής χημείας, καθώς και της βιοχημείας. Πολλές φορές, στην ηλεκτροχημική μελέτη ενός συστήματος πραγματοποιούνται αρχικώς πειράματα κυκλικής βολταμετρίας καθώς προσφέρουν μία γρήγορη και εύκολη παρατήρηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε ένα εύρος τιμών δυναμικού⁵.

✓ Πείραμα κυκλικής βολταμετρίας

Σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας καταγράφεται η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει ένα ηλεκτρόδιο συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο αυτό. Η καμπύλη ρεύματος-δυναμικού καλείται βολταμογράφημα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση καθώς και στη θερμοδυναμική και κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του κανονικού δυναμικού μιας ημιαντίδρασης, όταν η οξειδωμένη και η ανηγμένη μορφή ενός σώματος είναι σταθερές για όσο χρόνο απαιτείται ώστε να ληφθεί το βολταμογράφημα. Παρ' όλα αυτά, η ερμηνεία των βολταμογραφημάτων προϋποθέτει την κατανόηση των επιμέρους παραγόντων που επηρεάζουν τη μορφή των κορυφών.

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο και έχει τριγωνική μορφή κύματος (βλ. Σχήμα III-2). Ξεκινώντας από μία τιμή δυναμικού όπου δεν πραγματοποιείται καμία αντίδραση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος; open circuit potential, ocp) σαρώνεται ένα εύρος τιμών δυναμικού (forward scan), στο οποίο μία ή περισσότερες αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και στη συνέχεια αντιστρέφεται η κατεύθυνση της γραμμικής σάρωσης με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η ανίχνευση των αντιδράσεων μέσω των οποίων σχηματίστηκαν τα διάφορα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα κατά την πρώτη σάρωση.



Σχήμα III-2: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού συναρτήσει του χρόνου σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας. Το δυναμικό σαρώνεται γραμμικά μεταξύ δύο τιμών δυναμικού (E_i και E_λ).

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ελέγχεται μέσω ενός ηλεκτροδίου αναφοράς, όπως είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και το κορεσμένο ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θεικού υφδραργύρου. Ο χρόνος που χρειάζεται για τη λήψη ενός βολταμογραφήματος καθορίζεται από το ρυθμό σάρωσης (scan rate) και από το εύρος των τιμών δυναμικού που θέλουμε να σαρώσουμε και μπορεί να κυμαίνεται από 10^2 έως 10^{-5} s, αν και σε πειράματα ποσοτικής ανάλυσης περιορίζεται στα $10-10^{-3}$ s. Η παρουσία ενός βοηθητικού ηλεκτρολύτη εμποδίζει τη μετανάστευση φορτισμένων σωμάτων.

Ένα βολταμογράφημα χαρακτηρίζεται από μερικούς σημαντικούς παράγοντες: (i) το **καθοδικό** (cathodic peak potential, E_{pc}) και **ανοδικό δυναμικό αιχμής** (anodic peak potential, E_{pa}), (ii) το **μέγιστο καθοδικό** (cathodic peak current, i_{pc}) και το **μέγιστο ανοδικό ρεύμα** (anodic peak current, i_{pa}), (iii) το **δυναμικό ημίσεως κύματος** (half-wave potential, $E_{1/2}$) και (iv) το **δυναμικό αναστροφής** (E_λ). Το δυναμικό ημίσεως υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης:

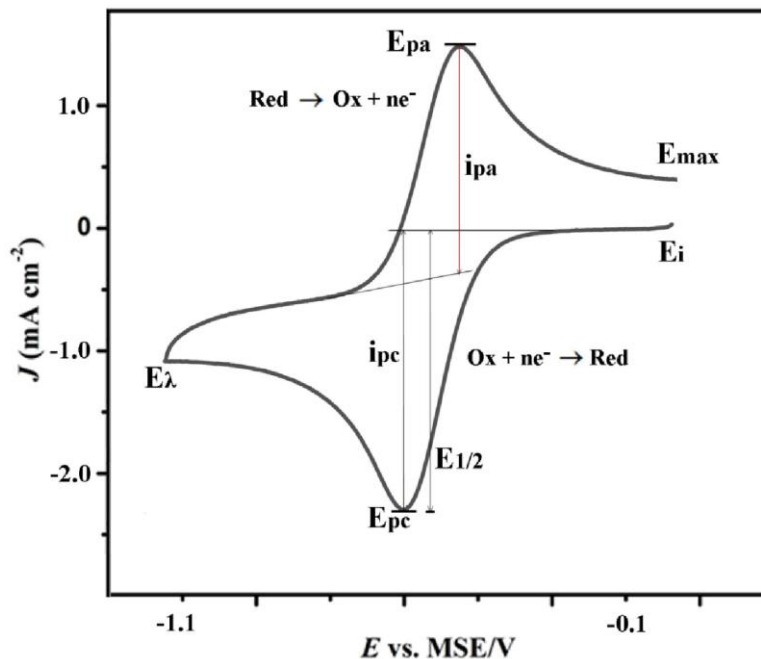
$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{1/2}$$

όπου E° : το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης αναγωγής

D_R, D_O : οι συντελεστές διάχυσης των ανηγμένων και οξειδωμένων ειδών, αντίστοιχα και

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την ημιαντίδραση αναγωγής

Επειδή συνήθως ισχύει $D_R \sim D_O$ το δυναμικό $E_{1/2}$ είναι μετατοπισμένο μερικά mV από το E° . Το δυναμικό ημίσεως $E_{1/2}$ τοποθετείται ακριβώς στο μέσον της απόστασης μεταξύ του καθοδικού E_{pc} και ανοδικού δυναμικού αιχμής E_{pa} (βλ. Σχήμα III-3).



Σχήμα III-3: Σχηματική αναπαράσταση κυκλικού βολταμμογραφήματος αντιστρεπτής αντίδρασης και γρήγορου ρυθμού σάρωσης. Το δυναμικό σαρώνεται γραμμικά από μία αρχική τιμή δυναμικού, E_i , (συνήθως ορίζεται η τιμή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος) έως μία μικρότερη τιμή δυναμικού, που καλείται δυναμικό αναστροφής, E_λ . Έπειτα αντιστρέφεται η διεύθυνση της σάρωσης μέχρι μία μέγιστη τιμή, E_{max} ($= E_i$).

Για να μελετήσουμε την αναγωγή ενός χημικού είδους ξεκινάμε από μία αρχική τιμή δυναμικού (E_i), συνήθως από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, και σαρώνουμε προς αρνητικότερες τιμές δυναμικού σε σχέση με το E_i (καθοδική σάρωση). Αρχικώς δεν παρατηρείται ρεύμα, αλλά όσο μειώνεται η τιμή του δυναμικού ξεκινάει η αναγωγή του χημικού είδους $Ox + ne^- \rightarrow Red$ (βλ. Σχήμα III-3). Το καθοδικό ρεύμα αυξάνεται, καθώς ο ρυθμός αναγωγής του χημικού είδους Ox αυξάνεται όσο μετακινούμαστε σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού και τελικά λαμβάνει μία μέγιστη τιμή (i_{pc}). Έπειτα το ρεύμα μειώνεται με σταθερό ρυθμό. Η καθοδική κορυφή προκύπτει από τον ανταγωνισμό δύο φαινομένων. Πρώτον από την αύξηση του ρυθμού αναγωγής όσο το δυναμικό σαρώνεται προς αρνητικότερες τιμές και δεύτερον τη δημιουργία μιας στιβάδας εξάντλησης, μέσω της οποίας τα αντιδρώντα πρέπει να διαχυθούν. Για τιμές δυναμικού μικρότερες από $100/n$ mV, όπου $n =$ ο αριθμός των e^- που μεταφέρονται κατά την ημιαντίδραση, η συγκέντρωση του αντιδρώντος $[Ox]$ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι πολύ μικρή σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα και το καθοδικό ρεύμα ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης του αντιδρώντος διαμέσου της στιβάδας εξάντλησης. Στο δυναμικό αναστροφής (E_λ) αντιστρέφεται η κατεύθυνση της σάρωσης (ανοδική σάρωση) και το καθοδικό ρεύμα συνεχίζει να ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης μέχρι την τιμή δυναμικού όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση των χημικών ειδών, τα οποία παράχθηκαν κατά την καθοδική σάρωση. Η ανοδική κορυφή που παρατηρείται στο

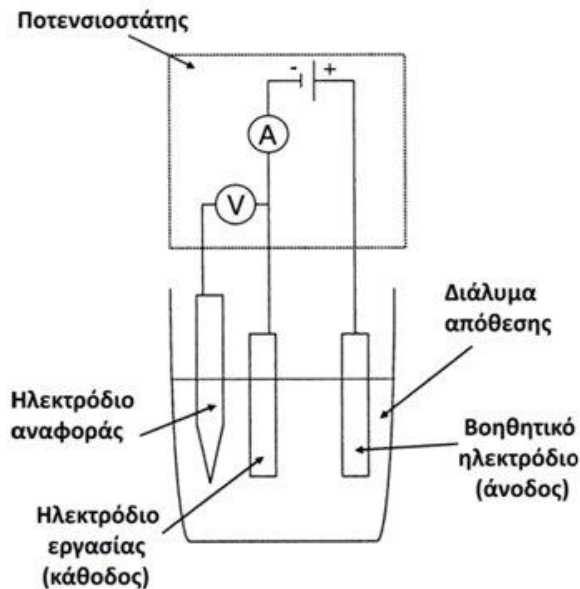
βολταμογράφημα προκύπτει από τα ίδια φαινόμενα που ερμηνεύουν την καθοδική κορυφή. Έτσι, η συγκέντρωση του χημικού είδους [Red] στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εξαντλείται και το ανοδικό ρεύμα περιορίζεται από το ρυθμό διάχυσης του αντιδρώντος προς το ηλεκτρόδιο. Η σάρωση του δυναμικού ολοκληρώνεται σε μία μέγιστη τιμή δυναμικού E_{max} , η οποία συμπίπτει με την αρχική τιμή E_i . Σημειώνεται ότι το κυκλικό βολταμογράφημα του Σχήμα III-3 αφορά μία αντιστρεπτή διεργασία και έχει ληφθεί με πολύ γρήγορο ρυθμό σάρωσης του δυναμικού.

3.5 Ηλεκτρολυτική Απόθεση

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μια τεχνική που βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης για το σχηματισμό στρώματος μετάλλου πάνω σε ένα υπόστρωμα. Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η απόθεση είναι κυρίως μεταλλικές και πριν χρησιμοποιηθούν έχουν υποστεί κατάλληλη κατεργασία⁶.

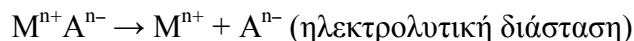
Η ηλεκτροαπόθεση, πέρα από τις παραδοσιακές εφαρμογές της στο σχηματισμό επιστρώσεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, με σκοπό τη βελτίωση της αντιαβρωτικής τους ικανότητας ή/και την ανάπτυξη/ρύθμιση των επιθυμητών φυσικομηχανικών ιδιοτήτων, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση και παραγωγή ποικίλων υλικών, όπως ημιαγωγών. Ειδικότερα, η τεχνική αυτή εφαρμόζεται με μικρότερη ή μεγαλύτερη επιτυχία στην παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών (π.χ. Si, Ge, Se, Te), διμερών ημιαγωγικών ενώσεων (π.χ. CdSe, ZnSe, GaAs), τριμερών ημιαγωγικών ενώσεων (π.χ. CuInSe₂) και ημιαγωγικών κραμάτων (π.χ. CdSe_xTe_{1-x}, Hg_{1-x}Cd_xTe)⁷.

Στην ηλεκτροαπόθεση χρησιμοποιείται συνήθως διάταξη τριών ηλεκτροδίων, που φαίνεται στο Σχήμα III-4. Τα δύο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode), συνδέονται με την πηγή ισχύος. Το υπόστρωμα συνδέεται ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ένα αδρανές ηλεκτρόδιο, που συχνά είναι πλέγμα ή σύρμα λευκόχρυσου (Pt). Το τρίτο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), είναι απαραίτητο στην ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση, όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ελέγχεται με προκαθορισμένο τρόπο. Ο ποτενσιοστάτης μετρά και ελέγχει το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο σκοπός είναι να ελαχιστοποιηθεί η απόκλιση μεταξύ των μετρημένων και προκαθορισμένων δυναμικών ή ρευμάτων, γεγονός που μπορεί να επιτευχθεί με ρύθμιση του ρεύματος που διαρρέει ή του δυναμικού που αναπτύσσεται αντίστοιχα μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς πρέπει να είναι γνωστό και σταθερό κατά τη διάρκεια της απόθεσης. Για να ικανοποιηθεί η τελευταία απαίτηση, κανένα ρεύμα δεν επιτρέπεται να ρέει διαμέσου του ηλεκτροδίου αναφοράς. Ηλεκτρόδια αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) και καλομέλανα ηλεκτρόδια (Hg/Hg₂Cl₂) είναι παραδείγματα των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων αναφοράς⁸.



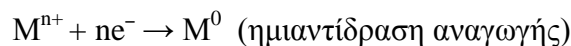
Σχήμα III-4: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης τριών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται στην καθοδική ηλεκτρολυτική απόθεση⁸.

Τα τρία ηλεκτρόδια που περιγράφονται παραπάνω, βυθίζονται στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα που περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό ανάλογα με το είδος της απόθεσης που θα γίνει⁶. Το λουτρό συνήθως είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί. Έτσι το άλας διύσταται στο νερό και βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα υπό μορφή κατιόντων μετάλλου M^{n+} και ανιόντων αμετάλλου A^{n-} :



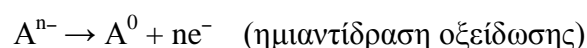
Στη διάταξη, το ηλεκτρόδιο της ανόδου (βοηθητικό ηλεκτρόδιο) είναι πάντα συνδεδεμένο με το θετικό πόλο μίας πηγής συνεχούς ρεύματος, ενώ της καθόδου (ηλεκτρόδιο εργασίας) με τον αρνητικό πόλο. Έτσι εξασφαλίζεται η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή το κύκλωμα “κλείνει”, με τα ιόντα που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.

Όταν εφαρμόζεται μια τάση στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης τα ιόντα του μετάλλου M^{n+} μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολυτικού λουτρού προς την κάθοδο. Εκεί, προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται (ανάγονται). Δηλαδή παίρνουν (n) ηλεκτρόνια, χάνουν το θετικό φορτίο τους και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου (M):



Έτσι, τα μεταλλικά άτομα αποτίθενται στην επιφάνεια της καθόδου και την επικαλύπτουν.

Από την άλλη μεριά, τα ανιόντα A^{n-} του άλατος κινούνται, λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου προς την άνοδο. Εκεί, αποδίδουν τα (n) ηλεκτρόνια που τους περισσεύουν και αποφορτίζονται (οξειδώνονται), δηλαδή μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα (A):



Εντούτοις, στις περισσότερες ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, η άνοδος αποτελείται από το μέταλλο M, το οποίο πρόκειται να αποτεθεί. Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατόν, εκτός από την οξείδωση των ανιόντων A^{n-} να εκδηλωθεί και οξείδωση του μετάλλου M της ανόδου. Το μέταλλο

μετατρέπεται σε κατιόν M^{n+} και περνάει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή το μέταλλο διαλυτοποιείται:



Επομένως, σε ορισμένο αριθμό ιόντων μετάλλου M^{n+} που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο, αντιστοιχεί ίσος αριθμός ατόμων μετάλλου M που οξειδώνονται και διαλυτοποιούνται στην άνοδο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό να παραμένει σταθερή.

Συνοπτικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση είναι οι ακόλουθοι¹:

➤ **εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση:**

Για να καταστεί δυνατή η ηλεκτρολυτική απόθεση πρέπει η εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση στους πόλους της διάταξης να είναι μεγαλύτερη ή ίση της τάσης απόθεσης. Η τάση απόθεσης είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση.

➤ **ηλεκτρολυτικά λουτρά:**

Τα λουτρά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις είναι τριών ειδών:

- Όξινα διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται από θειικά ή χλωριούχα άλατα του μετάλλου και αποτελούνται κυρίως από απλά ιόντα. Χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις ρεύματος και σε αυτά μπορούν να εφαρμοστούν υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Χρησιμοποιούνται στην επινικέλωση, επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση και επικασσιτέρωση.
- Αλκαλικά διαλύματα. Τέτοια διαλύματα είναι τα κυανιούχα και σε αυτά περιέχονται πιο πολύπλοκα (σύμπλοκα) ιόντα, σε σχέση με τα όξινα. Στα αλκαλικά διαλύματα εφαρμόζονται χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος και παρουσιάζουν μικρότερες αποδόσεις ρεύματος. Χρησιμοποιούνται στην επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση, επαργύρωση, επιχρύσωση κλπ.
- Σύνθετα διαλύματα. Το είδος αυτών των διαλυμάτων έχει αναπτυχθεί πρόσφατα και είναι όξινα ή ουδέτερα. Χρησιμοποιούνται για επιμετάλλωση Ni, Pb, Zn, Cd και Cu.

➤ **έλεγχος – συντήρηση ηλεκτρολυτικών λουτρών:**

Πολύ σημαντικό για την επιτυχία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης είναι ο συχνός έλεγχος και η σωστή συντήρηση των ηλεκτρολυτικών λουτρών.

➤ **σταθεροποίηση της τιμής του pH:**

Η ρύθμιση του pH στα ηλεκτρολυτικά λουτρά γίνεται με την προσθήκη ειδικών διαλυμάτων τα οποία λέγονται ρυθμιστικά (buffers). Ρυθμιστικά είναι τα (όξινα ή βασικά) διαλύματα που δεν επιτρέπουν σημαντικές μεταβολές του pH, κατά την προσθήκη τους. Η ρύθμιση γίνεται προσθέτοντας στο λουτρό μικρές ποσότητες οξέων ή βάσεων.

➤ **πρόσθετα:**

Πρόσθετα ονομάζονται οι ουσίες εκείνες, οι οποίες προστιθέμενες στα ηλεκτρολυτικά λουτρά επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των αποθέσεων. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις, χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα κυμαίνεται από 10^{-4} έως 10^{-2} M.

➤ **ηλεκτρόδια:**

- Άνοδος: Ως επί το πλείστον, χρησιμοποιούνται διαλυτές άνοδοι, οι οποίες έχουν κατασκευαστεί από το ίδιο το μέταλλο που πρόκειται να αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Έτσι, με τη διάλυση, διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό. Σπανιότερα χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, οι οποίες δε διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

- Κάθοδος: Συνήθως είναι τα προς απόθεση αντικείμενα και σε ορισμένες περιπτώσεις βοηθητικά ηλεκτρόδια.

Η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, ο τύπος δηλαδή του επιβαλλόμενου ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση, αποτελεί μια από τις βασικότερες παραμέτρους από την οποία εξαρτάται η δομή και οι ιδιότητες του αποθέματος^{4,9,10}.

Στην κοινή πρακτική χρησιμοποιούνται συνήθως δύο τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης: του συνεχούς ρεύματος (DC, Direct Current) και του παλμικού ρεύματος (PC, Pulse Current). Ειδικότερα, οι διάφοροι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις χωρίζονται σε δύο βασικές υποκατηγορίες: (α) τα μονοπολικά παλμικά ρεύματα (PC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί), και (β) τα διπολικά παλμικά ρεύματα (PRC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί). Στην εργασία αυτή μελετώνται η επιβολή συνεχούς ρεύματος και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιβολή σταθερού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) ή με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος, ελέγχοντας το ρυθμό αναγωγής των ιόντων στη κάθοδο (γαλβανοστατικές συνθήκες). Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης με εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, η κύρια παράμετρος είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης (J : current density, σε A/dm^2 ή A/cm^2), η οποία εκφράζει το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος. Ενώ, στην περίπτωση εφαρμογής ποτενσιοστατικών συνθηκών, τα πειραματικά αποτελέσματα και πάλι εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης, ο βασικός, όμως παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Στη βιομηχανική πρακτική υπερισχύει η εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, ενώ αντίθετα οι ερευνητικές βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρονται τόσο σε γαλβανοστατικές, όσο και σε ποτενσιοστατικές συνθήκες.

Ο έλεγχος και ο ακριβής προσδιορισμός του δυναμικού είναι εξαιρετικά δύσκολος, λόγω της «ωμικής πτώσης τάσης» $I \cdot R_s$ του δυναμικού, η οποία αποδίδεται στην αντίσταση που εμφανίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η ωμική πτώση τάσης θεωρείται αμελητέα για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, όμως για υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος προσεγγίζει σε τάξη μεγέθους την τιμή του μετρούμενου δυναμικού. Για τον προσδιορισμό της ωμικής πτώσης του δυναμικού έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι, περιορισμένης ακρίβειας, οι οποίες έχουν εφαρμοσθεί και στην μελέτη της ηλεκτροαπόθεσης του νικελίου¹¹.

Κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), μόνο μια παράμετρος μπορεί να μεταβληθεί και αυτή είναι η πυκνότητα ρεύματος, η οποία υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος (I/A) προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (A/cm^2), δηλαδή της καθόδου:

$$J = \frac{I}{A}$$

Από την άλλη, η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς εισάγει τρεις επιπλέον παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν το μηχανισμό της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης:

- η πυκνότητα του ρεύματος (J_p : peak current density) κατά την εφαρμογή του παλμού,
- ο χρόνος επιβολής του παλμού (T_{on}), κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση, και
- ο χρόνος διακοπής του παλμού (T_{off}), κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης.

Οι παράμετροι αυτές αντικαθιστούν τη βασική παράμετρο της πυκνότητας του συνεχούς ρεύματος και μπορούν να μεταβάλλονται κατά τρόπο ανεξάρτητο μεταξύ τους (Σχήμα III-5). Από τις παραμέτρους αυτές προκύπτουν τρία ακόμα χρησιμοποιούμενα μεγέθη:

- η περίοδος του παλμού, T και κατ' επέκταση η συχνότητα εφαρμογής του παλμού, ν (Hz), όπου:

$$T = T_{on} + T_{off}$$

$$\nu = \frac{1}{T}$$

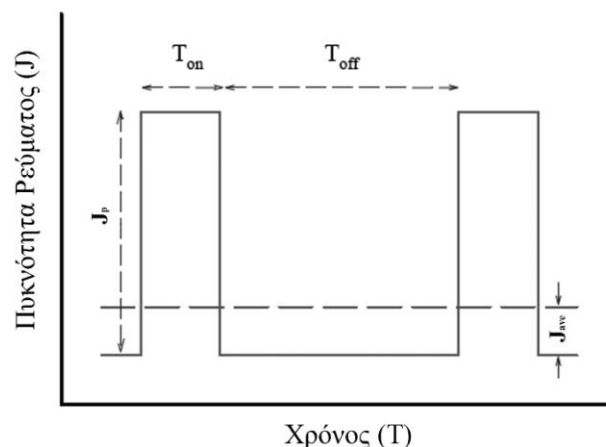
- το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού duty cycle % ($dc\%$: κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα:

$$dc\% = \frac{T_{on}}{(T_{on} + T_{off})}$$

- η μέση πυκνότητα του ρεύματος:

$$J_{ave} = \frac{J_p \cdot T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} = J_p \cdot dc\%$$

Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών έχει αποδειχθεί ότι είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή και το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων σε μεταλλικές μήτρες αλλά και για τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων¹⁰.



Σχήμα III-5: Χρονική εξάρτηση του ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς¹¹.

Η πιο ολοκληρωμένη μελέτη και η διατύπωση μιας πολύ σημαντικής θεωρίας σχετικά με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος έγινε τη δεκαετία του '70 από την ερευνητική ομάδα του Ibl, ο οποίος ήταν ο πρώτος που μελέτησε διεξοδικά τη χρήση του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς και την επίδραση των παραμέτρων του στην ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων χαλκού, καδμίου, χρυσού, αργύρου και ρηνίου^{12, 13, 14, 15}.

Ήδη από τις πρώτες εφαρμογές παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτροαπόθεση μετάλλων διαπιστώθηκε ότι, η επιβολή των ρευμάτων αυτών εισάγει δύο βασικά πλεονεκτήματα έναντι της συνήθους εφαρμογής συνεχούς ρεύματος:

1. Είναι δυνατή η επίτευξη πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, άρα και πολύ αρνητικών δυναμικών, γεγονός που οδηγεί στην εφαρμογή υψηλότερων μέσων πυκνοτήτων ρεύματος από τις συνήθεις τιμές για συνεχές ρεύμα. Η υψηλή τιμή υπέρτασης σε συνδυασμό με την υψηλή πυκνότητα του παλμικού ρεύματος, επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό πυρηνογένεσης, αφού παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό νέων πυρήνων κρυστάλλωσης, επομένως ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται^{14, 16}.
2. Η επιβολή των παλμικών ρευμάτων επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα ρόφησης-εκρόφησης στην περιοχή του καθολύτη, αλλά και ανακρυστάλλωσης του αποθέματος, γεγονός το οποίο παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες μεταβάλλοντας τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, αλλά και παρασκευής νέων υλικών, πολλά από τα οποία δεν είναι δυνατόν να παρασκευασθούν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος¹⁷.

3.5.1 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση

Η χρήση του παλμικού ρεύματος αποτελεί ακόμη και σήμερα πεδίο επιστημονικής έρευνας δεδομένου ότι χρησιμοποιείται για πολύ εξειδικευμένες εφαρμογές μικροηλεκτρονικής¹⁸, αεροναυπηγικής, σύνθετων υλικών κ.ά.^{4, 9, 10}. Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν, γίνεται φανερό ότι η χρήση παλμικών ρευμάτων δίνει τη δυνατότητα εφαρμογής πολυάριθμων συνδυασμών τιμών των παραμέτρων τους, ωστόσο το εύρος των δυνατοτήτων δεν είναι απεριόριστο διότι, αφενός οι διαθέσιμες διατάξεις παραγωγής παλμών έχουν κάποια κατασκευαστικά όρια λειτουργίας, αφετέρου τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και τα χωρητικά φαινόμενα στη διπλοστοιβάδα περιορίζουν τους δυνατούς συνδυασμούς, όπως θα αναπτυχθεί διεξοδικότερα στις ακόλουθες παραγράφους.

3.5.1.1 Επίδραση της χωρητικότητας

Κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος στη διπλοστοιβάδα (διεπιφάνεια ηλεκτροδίου καθόδου-ηλεκτρολυτικού λουτρού), εκδηλώνονται χωρητικά φαινόμενα εξαιτίας της περιοδικής διακοπής του ρεύματος. Στην αρχή κάθε εφαρμοζόμενου παλμού, το καθοδικό ρεύμα έχει την τιμή ισορροπίας, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται απόθεση μετάλλου. Προκειμένου να ξεκινήσει η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων, η διπλοστοιβάδα θα πρέπει να φορτιστεί ώστε το δυναμικό της να αποκτήσει την τιμή που αντιστοιχεί στην εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα III-5. Ο Ρυίρε θεώρησε ότι το ολικό ρεύμα, I_t στην αρχή κάθε παλμού αποτελείται από δύο (2) συνιστώσες, το χωρητικό ρεύμα I_c , το οποίο είναι υπεύθυνο για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας και το φαρανταϊκό ρεύμα I_f , υπεύθυνο για την απόθεση του μετάλλου¹⁰:

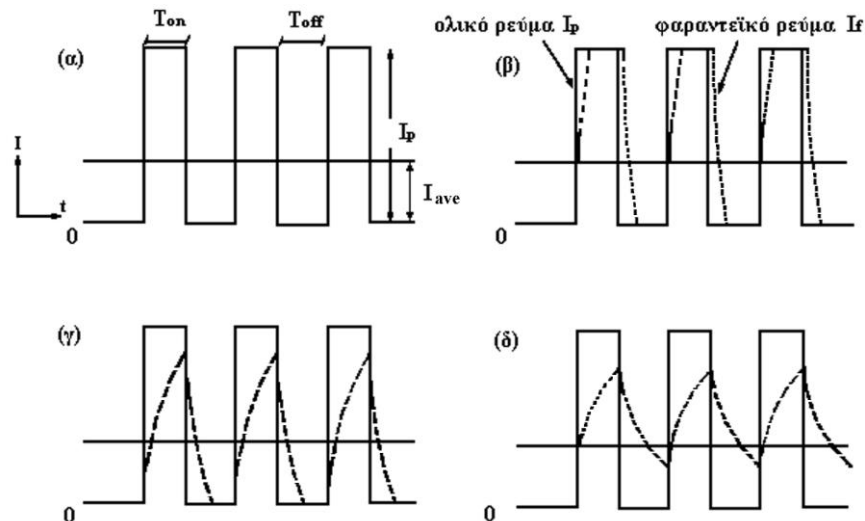
$$I_t = I_c + I_f = I_p$$

Στην περίπτωση που το χωρητικό ρεύμα I_c είναι αμελητέο σε σχέση με το I_f , τότε ισχύει η ακόλουθη σχέση για το εφαρμοζόμενο ρεύμα I_p : $I_p = I_f$. Παρ' όλα αυτά, απαιτείται κάποιος χρόνος προκειμένου να εξισωθεί το φαρανταϊκό ρεύμα με το ολικό ρεύμα το οποίο τροφοδοτεί η παλμογεννήτρια. Αυτός ο χρόνος που απαιτείται για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας καλείται «χρόνος φόρτισης, t_c », ενώ ο χρόνος που απαιτείται για την εκφόρτισή της, κατά το χρόνο διακοπής του ρεύματος, καλείται αντίστοιχα «χρόνος εκφόρτισης, t_d ».

Οι συνθήκες φόρτισης της διπλοστοιβάδας εξαρτώνται τόσο από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, κατά κύριο λόγο από το J_p και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του συστήματος ηλεκτρόδιο-

ηλεκτρολύτης, όσο και από το πόσο μεγαλύτεροι ή μικρότεροι είναι οι χρόνοι φόρτισης και εκφόρτισης t_c και t_d της διπλοστοιβάδας από τους χρόνους εφαρμογής και παύσης των παλμών T_{on} και T_{off} , αντίστοιχα¹⁰. Στο Σχήμα III-6, απεικονίζονται οι αλλοιώσεις που επιφέρουν οι διάφοροι συνδυασμοί των χρόνων αυτών στη μορφή του εφαρμοζόμενου τετράγωνου παλμού σταθερής φοράς. Στο σχήμα αυτό, το εφαρμοζόμενο παλμικό ρεύμα I_p αποδίδεται με την συνεχή έντονη γραμμή, ενώ το φαραντεϊκό ρεύμα I_f αποδίδεται με τη διακεκομμένη ευθεία γραμμή.

Ειδικότερα, στο Σχήμα III-6 (α) ο χρόνος φόρτισης t_c είναι αμελητέος σε σύγκριση με το χρόνο επιβολής του παλμού T_{on} , με αποτέλεσμα η μορφή του παλμού να παραμένει αναλλοίωτη. Στο Σχήμα III-6 (β) ο χρόνος φόρτισης t_c είναι μικρότερος αλλά συγκρίσιμος με το χρόνο επιβολής του παλμού T_{on} , οπότε εμφανίζεται μικρή αλλοίωση της μορφής του παλμού. Κατά τη διάρκεια διακοπής του παλμού T_{off} , το φαραντεϊκό ρεύμα I_f δεν μπορεί να μηδενιστεί ακαριαία, αφού η πλήρης εκφόρτιση της διπλοστοιβάδας απαιτεί κάποιο χρόνο. Έτσι, στο Σχήμα III-6 (γ) ο χρόνος φόρτισης t_c είναι μεγαλύτερος από το χρόνο επιβολής του παλμού T_{on} και ο χρόνος εκφόρτισης t_d μικρότερος του χρόνου παύσης του παλμού T_{off} , με αποτέλεσμα το φαραντεϊκό ρεύμα I_f να μη μπορεί να λάβει την τιμή του συνολικού εφαρμοζόμενου ρεύματος I_p , και η φόρτιση της διπλοστοιβάδας να μην είναι πλήρης. Τέλος, στο Σχήμα III-6 (δ) ο χρόνος φόρτισης t_c είναι μεγαλύτερος από το χρόνο επιβολής του παλμού T_{on} και ο χρόνος εκφόρτισης t_d μεγαλύτερος του χρόνου παύσης T_{off} , με αποτέλεσμα το φαραντεϊκό ρεύμα I_f να μην μηδενίζεται ποτέ και η διπλοστοιβάδα να μην μπορεί να εκφορτιστεί πλήρως. Συνέπεια αυτού είναι η σημαντική αλλοίωση της μορφής του παλμού, η οποία προσεγγίζει τις συνθήκες συνεχούς ρεύματος, αφού το I_f δεν μπορεί να λάβει την επιβαλλόμενη από τη γεννήτρια παλμών τιμή I_p , αλλά ταλαντώνεται γύρω από μία μέση τιμή I_{ave} .



Σχήμα III-6: Αλλοίωση της μορφής εφαρμοζόμενου τετράγωνου παλμού σταθερής φοράς συναρτήσει των χρόνων φόρτισης και εκφόρτισης της διπλοστοιβάδας: (α) $t_c \ll T_{on}$, (β) $t_c < T_{on}$, (γ) $t_c > T_{on}$ και $t_d < T_{off}$, και (δ) $t_c > T_{on}$ και $t_d > T_{off}$ ¹⁰.

Στις περιπτώσεις (γ) και (δ), παρ' όλο που θα αναμενόταν η απόδοση του ρεύματος απόθεσης να είναι χαμηλή, στην πραγματικότητα αυτό δεν συμβαίνει, διότι κατά τον χρόνο διακοπής T_{off} το ρεύμα εκφόρτισης εξισορροπείται από ένα φαραντεϊκό ρεύμα. Δηλαδή, το ηλεκτρικό φορτίο που χρησιμοποιείται για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας κατά τον T_{on} , χρησιμοποιείται τελικά για την ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου κατά τον T_{off} . Με αυτό τον τρόπο, η απόδοση του ρεύματος απόθεσης PC δεν εμφανίζεται μειωμένη σε σύγκριση με τις συνθήκες DC.

Έπειτα από την εξέταση των διαφορετικών αυτών περιπτώσεων, είναι προφανές ότι προκειμένου η μορφή του παλμού να παραμείνει αναλλοίωτη και να αποφεύγονται τα χωρητικά φαινόμενα στη διεπιφάνεια, θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη οι σχέσεις που συνδέουν τους χρόνους φόρτισης και εκφόρτισης με τους χρόνους επιβολής και διακοπής των παλμών¹³.

Για την εκτίμηση των χρόνων φόρτισης και εκφόρτισης ο Ρυίρρε πρότεινε τον υπολογισμό των t_c και t_d ανεξάρτητα από τις φυσικοχημικές παραμέτρους του συστήματος, οι οποίες παρεμβάλλονταν και δυσχέραιναν τον τρόπο υπολογισμού τους¹³. Η πρότασή του αποτέλεσε έναν σύντομο τρόπο για την ασφαλή επιλογή τιμών T_{on} και T_{off} , ώστε να αποφεύγεται η αλλοίωση του τετραγωνικού παλμού, και οι τιμές των δίνονται t_c και t_d από τις σχέσεις:

$$t_c = \frac{17}{J_p}$$

$$t_d = \frac{120}{J_p}$$

όπου: t_c και t_d είναι εκφρασμένα σε microseconds (μs), και η πυκνότητα του ρεύματος J_p σε A/cm^2 .

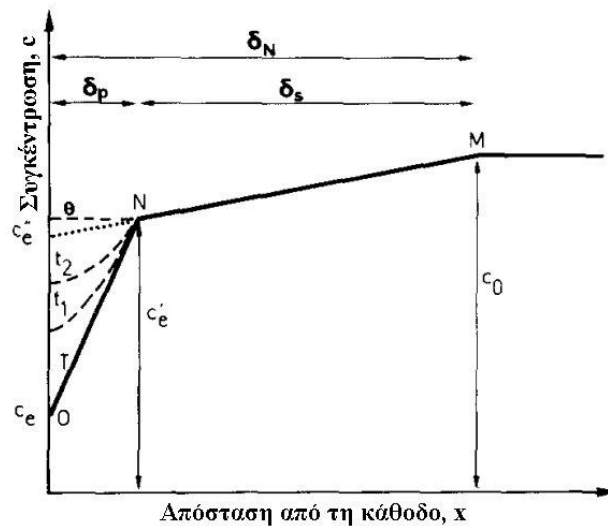
Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα συστήματα διαπιστώθηκε ότι, ο χρόνος φόρτισης είναι της τάξης των δεκάδων ή και εκατοντάδων μs , ενώ ο χρόνος εκφόρτισης της τάξης μερικών χιλιάδων μs ¹³.

3.5.1.2 Επίδραση μεταφοράς μάζας

Ο όρος μεταφοράς μάζας δεν αναφέρεται στη ροή ενός ρεύματος, αλλά στη σχετική κίνηση κάποιου ή κάποιων συστατικών σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά ενός μίγματος. Κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού από μια περιοχή σε μία άλλη αποτελεί η διαφορά συγκέντρωσης του συστατικού στις δύο περιοχές. Η μεταφορά μάζας γίνεται από την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Γενικότερα όμως, μεταφορά μάζας δεν προκαλείται αποκλειστικά από διαφορά συγκεντρώσεων, καθώς μπορεί το φαινόμενο μπορεί να προκληθεί λόγω διαφοράς θερμοκρασίας, πίεσης ή ακόμα από τη δράση μιας δύναμης πεδίου.

Οι περιορισμοί που υπάρχουν στη χρησιμότητα των συνθηκών παλμικής απόθεσης εξαιτίας των επιδράσεων της μεταφοράς μάζας, οφείλονται στην εξάντληση των ηλεκτρενεργών ιόντων στη στιβάδα διάχυσης. Ωστόσο, για παλμούς μικρής χρονικής διάρκειας πρέπει να διακρίνουμε την εξάντληση αυτή σε δύο διακριτές στιβάδες διάχυσης. Το Σχήμα III-7 απεικονίζει τη συγκέντρωση των μεταλλικών κατιόντων c συναρτήσει της απόστασης x από το ηλεκτρόδιο. Τα προφίλ των συγκεντρώσεων αυτών αναπαριστώνται από ευθείες γραμμές. Στην άμεση γειτονιά της καθόδου η συγκέντρωση μεταβάλλεται σε συνάρτηση με τη συχνότητα του παλμικού ρεύματος. Συγκεκριμένα, μειώνεται κατά τη διάρκεια των παλμών και αποκαθίσταται κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ αυτών. Έτσι, υπάρχει μία παλλόμενη στιβάδα διάχυσης κοντά στην επιφάνεια της καθόδου. Αν η χρονική διάρκεια του παλμού είναι μικρή, η στιβάδα διάχυσης δεν έχει χρόνο να επεκταθεί πολύ μέσα στο διάλυμα και δεν προσεγγίζει το σύνορο, όπου η συναγωγή γίνεται ο κύριος παράγοντας ελέγχου της μεταφοράς μάζας. Επομένως, το μέταλλο που αποτίθεται κατά τη διάρκεια του παλμού πρέπει να μεταφερθεί από το εσωτερικό του διαλύματος προς τη παλλόμενη στιβάδα, μέσω διάχυσης. Αυτό σημαίνει πως δημιουργείται μια βαθμίδα συγκέντρωσης στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη. Η επέκταση αυτής της στιβάδας διάχυσης, αντιστοιχεί κατ' ουσίαν στην επέκταση της στιβάδας που θα απέδιδε, κάτω από τις ίδιες υδροδυναμικές συνθήκες, η συνεχής ηλεκτρόλυση. Μέσω αυτής της εξώτερης στιβάδας διάχυσης, τα κατιόντα παρέχονται προς την κάθοδο και κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος μεταξύ

δύο παλμών. Σε αυτή τη παροχή οφείλεται η ανάπαυση της παλλόμενης στιβάδας κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος. Η εξωτερη στιβάδα διάχυσης είναι ουσιαστικά σταθερή¹⁹.



Σχήμα III-7: Προφίλ συγκέντρωσης των δύο στιβάδων διάχυσης στην παλμική ηλεκτρόλυση στο τέλος ενός παλμού. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την ανάκτηση της συγκέντρωσης στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών ($T < t_1 < t_2 < \theta$)¹⁹.

Σύμφωνα με τον νόμο του Fick, η πυκνότητα ροής N με διάχυση (δηλαδή ο αριθμός των moles που διαχέονται ανά μονάδα χρόνου μέσα από μια διατομή της μονάδα επιφάνειας) είναι ανάλογη με την βαθμίδα της συγκέντρωσης, δηλαδή :

$$N = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης. Κατά τη διάρκεια ενός παλμού, το προφίλ της συγκέντρωσης στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης προσεγγίζεται στο σχήμα από μία ευθεία γραμμή. Έτσι, η εξίσωση παίρνει τη μορφή

$$N_p = \frac{D \cdot (c'_e - c_e)}{\delta_p} \quad (2)$$

όπου

N_p : η πυκνότητα ροής των κατιόντων στη παλλόμενη στιβάδα διάχυσης κατά την διάρκεια ενός παλμού,

c_e : η συγκέντρωση που επιτεύχθηκε στη διεπιφάνεια στο τέλος του παλμού,

c'_e : η συγκέντρωση στο εσωτερικό σύνορο της σταθερής στιβάδας διάχυσης και

δ_p : το πάχος της παλλόμενης στιβάδας διάχυσης στο τέλος του παλμού.

Για την πυκνότητα παλμού ρεύματος, μπορούμε να γράψουμε

$$j_p = z \cdot F \cdot N_p \quad (3)$$

όπου

z : ο αριθμός φορτίου των ιόντων και

F : η σταθερά του Faraday

Η πυκνότητα ροής των κατιόντων είναι ίση με τον αριθμό των moles του μετάλλου που αποτίθενται ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου κατά τη χρονική διάρκεια του παλμού. Η πυκνότητα παλμού ρεύματος είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια του παλμού. Κατά τη διάρκεια του διαστήματος που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών (οπού δε ρέει ρεύμα στην κάθοδο), η βαθμίδα της συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια πρέπει να είναι μηδενική λόγω των εξισώσεων (1) και (3), δηλαδή το προφίλ της συγκέντρωσης τερματίζεται με έναν οριζόντιο κλάδο στην διεπιφάνεια, όπως φαίνεται στο σχήμα από τις διακεκομμένες γραμμές (θ).

Σε αντίθεση με την πυκνότητα ροής των κατιόντων στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης, η πυκνότητα ροής N_s των κατιόντων στην εξώτερη στατική στιβάδα διάχυσης δεν μειώνεται κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών, αλλά συνεχίζει κατά τον ίδιο τρόπο καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Επομένως, η N_s είναι ανάλογη της μέσης πυκνότητας ρεύματος j_{ave} , και για ένα γραμμικό προφίλ συγκέντρωσης, ισχύει

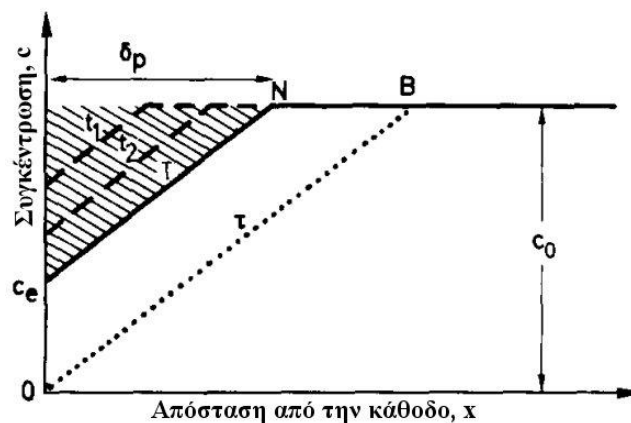
$$j_{ave} = z \cdot F \cdot N_s \quad (4)$$

Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να πούμε ότι η πυκνότητα ρεύματος j_p είναι ανάλογη της βαθμίδας της συγκέντρωσης της παλλόμενης στιβάδας κατά τη διάρκεια του παλμού, ενώ η μέση πυκνότητα ρεύματος j_{ave} είναι ανάλογη της βαθμίδας της συγκέντρωσης της στατικής εξώτερης στιβάδας διάχυσης. Η πρώτη βαθμίδα μπορεί να γίνει πολύ μεγάλη εφαρμόζοντας πολύ βραχείς παλμούς, και το δ_p της παλλόμενης στιβάδας είναι τότε πολύ μικρό. Αυτό εξηγεί γιατί εξαιρετικά υψηλές και στιγμιαίες πυκνότητες ρεύματος μπορούν να εφαρμοστούν κατά την παλμική ηλεκτρόλυση. Συγκεκριμένα, έχουν εφαρμοστεί κατά τη διαδικασία πυκνότητες ρεύματος μέχρι και $250 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ωστόσο, τότε η βαθμίδα συγκέντρωσης είναι πολύ μικρότερη από αυτή της παλλόμενης στιβάδας και $j_{ave} \ll j_p$. Όντως, από τη γεωμετρία του μοντέλου (Σχήμα III-7), φαίνεται ότι η βαθμίδα της στατικής στιβάδας δεν μπορεί να γίνει μεγαλύτερη από αυτή που εμφανίζεται υπό συνθήκες οριακού ρεύματος διάχυσης d.c.

Για να μπορέσει να γίνει κάποια σύγκριση ανάμεσα στην ηλεκτρόλυση με εφαρμογή παλμικού ρεύματος με την αντίστοιχη εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, όσον αφορά στη συγκέντρωση των μεταλλικών κατιόντων που επικρατεί στην διεπιφάνεια μεταξύ της καθόδου και του διαλύματος, πρέπει πρώτα να καθοριστούν τα κριτήρια της σύγκρισης αυτής. Προς το παρόν, δεν υπάρχει κάποια ομοφωνία στην επιστημονική κοινότητα για το πώς μπορεί να γίνει με τον πιο βέλτιστο τρόπο μια τέτοια σύγκριση. Μερικές φορές, οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων λαμβάνονται όταν κατά τη συνεχή απόθεση εφαρμόζεται πυκνότητα ρεύματος ίση με την πυκνότητα παλμού ρεύματος j_p κατά την παλμική απόθεση. Σε αυτή τη περίπτωση, η συγκέντρωση μεταλλικών κατιόντων στη διεπιφάνεια είναι μεγαλύτερη κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα δεν είναι πάντα ίδια όταν η σύγκριση γίνεται με την μέση πυκνότητα παλμικού ρεύματος j_{ave} . Πράγματι, η κλίση της ευθείας της συγκέντρωσης όταν εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα είναι τότε ίδια με την αντίστοιχη της ευθείας NM του Σχήματος III-7, κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος. Έτσι, η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια κατά την ηλεκτρόλυση με συνεχές ρεύμα είναι c_e'' . Κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια ταλαντεύεται γύρω από την τιμή c_e'' , αλλά κατά μέσο όρο είναι πολύ μικρότερη από την τιμή αυτή. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα αν οι συνθήκες (μεγάλη πυκνότητα και μικρή διάρκεια παλμού ρεύματος) είναι τέτοιες ώστε η συγκέντρωση των μεταλλικών κατιόντων στη διεπιφάνεια λίγο πολύ να πέφτει στο μηδέν στο τέλος ενός παλμού.

Είναι σκόπιμο να παρατεθούν κάποιες παρατηρήσεις για την φύση της προσέγγισης που έγινε στο παραπάνω μοντέλο. Για βραχείς παλμούς είναι ασφαλώς δυνατό να διακρίνουμε χοντρικά μεταξύ μιας παλλόμενης στιβάδας διάχυσης, και περαιτέρω προς το εσωτερικό του διαλύματος μιας στιβάδας διάχυσης που είναι στατική. Η γραμμική προσέγγιση που έγινε στο προφίλ της συγκέντρωσης των μεταλλικών κατιόντων σημαίνει ότι η μετάβαση μεταξύ των δύο στιβάδων υποτίθεται ότι είναι απότομη, κάτι που λαμβάνει χώρα στο σημείο N του Σχήματος III-7. Στην πραγματικότητα, η μετάβαση είναι συνεχής και η απόσβεση του πλάτους ταλάντωσης της

συγκέντρωσης αυξάνεται προοδευτικά με την αύξηση της απόστασης x από την κάθοδο. Η συναγωγή συνήθως συνεισφέρει στη μεταφορά μάζας προς μία διεπιφάνεια. Ωστόσο, στην άμεση γειτονία μιας στερεάς διεπαφής η υδροδυναμική ροή και συνεπώς η μεταφορά μάζας, λόγω συναγωγής, είναι αμελητέες λόγω των δυνάμεων τριβής στην διεπιφάνεια. Έτσι, γίνεται ένας χοντρικός διαχωρισμός, μεταξύ της ζώνης δίπλα στην κάθοδο όπου η μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης κυριαρχεί, και της περιοχής που βρίσκεται ενδότερα στον όγκο του διαλύματος όπου η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα κατ' ουσίαν λόγω συναγωγής και όπου διασφαλίζεται μια ομοιόμορφη συγκέντρωση λόγω ακριβώς της συναγωγικής ανάμιξης. Η προσέγγιση του προφίλ της συγκέντρωσης με μία ευθεία γραμμή μέχρι το σημείο όπου αυτή παίρνει την τιμή που έχει στον ενδότερο όγκο του διαλύματος συνεπάγεται την αποδοχή μιας απότομης μετάβασης μεταξύ περιοχών υπό ανάδευση και στατικών περιοχών. Στο Σχήμα III-7 η μετάβαση αυτή θεωρείται ότι θα λάβει χώρα στο σημείο M. Στην πραγματικότητα, η μετάβαση αυτή είναι βαθμιαία το προφίλ της συγκέντρωσης προσεγγίζεται με μια ευθεία γραμμή μόνο πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο, η οποία γίνεται κυρτή με την αύξηση του x . Παρ' όλα αυτά, το μοντέλο αυτό έχει αποδειχτεί χρήσιμο με την πάροδο των χρόνων. Παρομοίως, η απλοποίηση της διπλής στιβάδας διάχυσης με μία απότομη μετάβαση στο σημείο N μεταξύ των δύο στιβάδων, είναι χρήσιμη για την απεικόνιση των κύριων φαινομένων που εμπλέκονται κατά την παλμική ηλεκτρόλυση.



Σχήμα III-8: Προφίλ συγκέντρωσης της στιβάδας διάχυσης σε διάφορους χρόνους, κατά τη διάρκεια ενός παλμού¹⁹.

Με όσα συνεπάγονται από τα παραπάνω, είναι δυνατή μία απλή ποσοτική εκτίμηση των κύριων μεγεθών, πρακτικού ενδιαφέροντος, που παίρνουν μέρος κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση με εφαρμογή παλμικού ρεύματος. Πριν αρχίσει η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης η συγκέντρωση του διαλύματος είναι παντού c_0 . Μετά την ενεργοποίηση του πρώτου παλμού, η συγκέντρωση γύρω από την περιοχή της καθόδου μειώνεται και μία στιβάδα διάχυσης αρχίζει να δημιουργείται. Στο Σχήμα III-8, η συγκέντρωση παριστάνεται πάλι με μία ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας είναι ανάλογη της πυκνότητας του παλμού ρεύματος, άρα θα παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια ενός γαλβανοστατικού παλμού. Ως εκ τούτου, η αυξανόμενη εξάντληση των ηλεκτρενεργών ιόντων με το πέρασμα του χρόνου, οδηγεί σε μία παράλληλη μετατόπιση της γραμμής που παριστάνει τη συγκέντρωση, σε χαμηλότερες τιμές. Η πλήρης γραμμή του σχήματος, χαρακτηρίζει το προφίλ της συγκέντρωσης στο τέλος του παλμού ($t = T$). Το πάχος της παλλόμενης στιβάδας διάχυσης αυξάνεται με το χρόνο και φτάνει στην τιμή δ_p στο τέλος του παλμού. Ο αριθμός των moles του μετάλλου που έχουν αποθεθεί λόγω του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια ενός παλμού είναι ίσος με $j_p \cdot T / z \cdot F$. Ο αριθμός αυτός είναι ίσος με τον αριθμό των moles των κατιόντων που αντίστοιχα αφαιρέθηκαν από το διάλυμα, όπου στο Σχήμα παριστάνεται από την γραμμοσκιασμένη περιοχή, δηλαδή είναι ίσος με την ποσότητα $(c_0 - c_e) \cdot \delta_p / 2$. Το πάχος της παλλόμενης στιβάδας διάχυσης δίνεται από τη σχέση:

$$\delta_p = (2 \cdot D \cdot T)^{1/2} \quad (5)$$

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι, το πάχος του στρώματος διάχυσης είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης c_0 και της πυκνότητας παλμού ρεύματος j_p . Εξαρτάται μόνο από τον συντελεστή διάχυσης D των κατιόντων και τη χρονική διάρκεια του παλμού T .

Μετά το τέλος του πρώτου παλμού, η συγκέντρωση ανακτάται κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος που μεσολαβεί μέχρι τον επόμενο παλμό, χωρίς όμως να φτάνει στην αρχική τιμή της c_0 . Αυτό συμβαίνει γιατί στο τέλος του πρώτου παλμού δεν υφίσταται βαθμίδα συγκέντρωσης στα δεξιά του σημείου N και ως εκ τούτου δεν υπάρχει παροχή κατιόντων με διάχυση από το εσωτερικό του διαλύματος προς τη στιβάδα διάχυσης που έχει δημιουργηθεί κατά τη διάρκεια του παλμού. Επομένως, κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών το διάλυμα απογυμνώνεται από ιόντα στα δεξιά του N και ο επόμενος παλμός αρχίζει από μία συγκέντρωση μικρότερη από c_0 . Με το πέρασμα του χρόνου και από παλμό σε παλμό, η συγκέντρωση στο σημείο N μειώνεται και η περιοχή απογύμνωσης, στα δεξιά του N, επεκτείνεται περαιτέρω μέσα στο εσωτερικό του διαλύματος. Αυτό αντιστοιχεί στη σταδιακή ανάπτυξη της εξωτερικής στιβάδας διάχυσης που παριστάνεται με το προφίλ συγκέντρωσης MN στο Σχήμα III-7. Η δημιουργία της στιβάδας αυτής διαρκεί για χρονικό διάστημα μερικών δευτερολέπτων ή και λιγότερο. Η διαδικασία δημιουργίας της στιβάδας τερματίζεται όταν η περιοχή απογύμνωσης έχει επεκταθεί τόσο ώστε να φτάνει στην περιοχή όπου η μεταγωγή (η οποία αυξάνεται με την αύξηση του x , λόγω της φθίνουσας επιρροής των δυνάμεων της τριβής από τα τοιχώματα του δοχείου) εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξή της, εξισορροπώντας τη συγκέντρωση μέσω της υδροδυναμικής κίνησης των μορίων του υγρού. Μια σχεδόν σταθερή κατάσταση έχει πλέον επιτευχθεί. Αυτή είναι η κατάσταση που παρουσιάζεται στο Σχήμα III-7. Κοντά στη κάθοδο, η συγκέντρωση ταλαντεύεται μεταξύ των ίδιων τιμών, δημιουργώντας έναν κύκλο που επαναλαμβάνεται συνεχώς. Στο τέλος κάθε παλμού επιτυγχάνεται το ίδιο προφίλ συγκέντρωσης (γραμμή ON στο σχήμα). Αντίθετα, η εξωτερική στιβάδα διάχυσης (γραμμή MN στο σχήμα) βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση. Όπως έχει επισημανθεί ήδη, η μετάβαση στο σύνορο μεταξύ των δύο στιβάδων δεν είναι τόσο απότομη όσο αναλύθηκε από το σημείο N στο Σχήμα III-7. Παρόλα αυτά, το μέγεθος δ_p δίνει μια καλή εκτίμηση του βάθους διεύθυνσης των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης μέσα στο διάλυμα¹⁹.

3.5.1.3 Επίδραση των παλμικών παραμέτρων

Στη βιβλιογραφία είναι σημαντικός ο αριθμός των εργασιών, που συναντάται και αφορά στη μελέτη της επίδρασης των παλμικών παραμέτρων στη δομή και στο μέγεθος των κρυσταλλιτών, από λουτρά διαφόρων τύπων, με ή χωρίς την προσθήκη προσθέτων. Στην πραγματικότητα, όμως, τα πειραματικά αποτελέσματα από τις διαφορετικές ερευνητικές ομάδες, ακόμη και στο ίδιο σύστημα ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου, είναι δύσκολο να συγκριθούν, και κάποιες φορές είναι αντικρουόμενα. Αυτό παρατηρείται εξαιτίας: (α) της πολυπλοκότητας της ίδιας της διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης, (β) του πλήθους των πειραματικών παραμέτρων, οι οποίες εμπλέκονται στην ηλεκτρολυτική απόθεση με την επιβολή παλμικού ρεύματος, (γ) και της έλλειψης μιας κοινά αποδεκτής “πρότυπης” διαδικασίας μελέτης των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος (PC)²⁰.

Όσον αφορά στην τρίτη διαπίστωση, οι περισσότεροι ερευνητές συνήθως μελετούν την επίδραση είτε του duty cycle, είτε της συχνότητας παλμών (ν) στη δομή και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων. Παρ’ όλα αυτά, όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη υποενότητα, αυτές οι παράμετροι προκύπτουν έμμεσα από μαθηματικές σχέσεις των κύριων παραμέτρων του παλμικού ρεύματος (J_p , T_{on} , T_{off}), και συνεπώς δεν αντανakλούν την επίδραση των T_{on} και T_{off} σε κάθε δευτερόλεπτο της απόθεσης. Εν τούτοις, αυξάνοντας την τιμή της συχνότητας (ν), ταυτόχρονα μειώνονται και η τιμή του T_{on} και η τιμή του T_{off} . Ως αποτέλεσμα, με αυτή την προσέγγιση είναι δύσκολη η εξακρίβωση της επίδρασης των χρόνων T_{on} και T_{off} χωριστά.

➤ **Επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης (J_p)**

Η επίδραση της πυκνότητας του παλμικού ρεύματος J_p στα φαινόμενα της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων είναι σημαντική. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος συνδέεται με την αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκρυστάλλωσης, η οποία οδηγεί στη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, γεγονός που οδηγεί στην παρασκευή μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων με συμπαγή δομή. Η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών έχει αποδοθεί στην υψηλή υπέρταση, η οποία με τη σειρά της σχετίζεται με την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας που διατίθεται για το σχηματισμό νέων πυρήνων^{21, 22}.

Επιπλέον, σύμφωνα με το πρότυπο του Ibl η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος απόθεσης J_p είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εσωτερική στοιβάδα δ_p , συνεπώς εξαρτάται από το χρόνο απόθεσης T_{on} και με κατάλληλη επιλογή του μπορεί να πάρει υψηλές τιμές, μεταβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο τη δομή και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Είναι σαφές ότι η πυκνότητα ρεύματος δεν είναι δυνατόν να αυξηθεί απεριόριστα, τόσο για θεωρητικούς, όσο και για πρακτικούς λόγους.

➤ **Επίδραση του χρόνου απόθεσης (T_{on})**

Ο χρόνος εφαρμογής του παλμού T_{on} είναι ανάλογος του πάχους της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης δ_p , κατά συνέπεια η εφαρμογή πολύ μικρών χρόνων T_{on} δημιουργεί μικρά στρώματα διάχυσης και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά την διάρκεια του χρόνου απόθεσης. Όμως, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί στην παρασκευή μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων με ομοιόμορφη και στιλπνή επιφάνεια. Πράγματι, από μελέτες σε συστήματα ηλεκτρολυτικής απόθεσης Cd, Rh, Sn, Pb, Sn/Pb και Cu διαπιστώθηκε ότι η απόδοση του ρεύματος απόθεσης εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη διάρκεια του T_{on} , όσο μειώνεται ο χρόνος απόθεσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση του ρεύματος^{12, 23, 24}. Βέβαια, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο περιορισμός της προσέγγισης των συνθηκών συνεχούς ρεύματος για πάρα πολύ μικρές τιμές του T_{on} .

Όσο ο χρόνος απόθεσης αυξάνεται, το πάχος της στοιβάδας διάχυσης αυξάνεται και τα αποθέματα που παράγονται είναι πορώδη, εύθρυπτα, με κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα και εμφανή σχηματισμό денδριτών. Κατά τον Ibl, αυτό συμβαίνει διότι το μεγάλο πάχος της στοιβάδας διάχυσης ευνοεί την απόθεση στις επιφανειακές προεξοχές του μετάλλου και όχι στις κοιλότητες, επομένως δεν επιτυγχάνεται ομοιόμορφη απόθεση¹⁴. Το φαινόμενο αυτό εξαλείφεται με την ελάττωση του T_{on} .

Διερευνώντας περαιτέρω την επίδραση του χρόνου επιβολής του παλμού, διαπιστώθηκε ότι αυξανόμενου του T_{on} αυξάνεται και η ποσότητα του υδρογόνου που συναποτίθεται στην κάθοδο, και έτσι μειώνεται η απόδοση του ρεύματος, εφόσον σημαντικό ποσοστό του ρεύματος καταναλώνεται για την παραγωγή υδρογόνου²⁵.

➤ **Επίδραση του χρόνου μη απόθεσης (T_{off})**

Η επίδραση του χρόνου μη απόθεσης T_{off} είναι πιο πολύπλοκη, όμως φαίνεται να συνδέεται με τα φαινόμενα προσρόφησης–εκρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια και τη δημιουργία μικροκρυσταλλικών αποθεμάτων. Από μελέτες σε διάφορα συστήματα ηλεκτρολυτικής απόθεσης, όπως Au και Cu διαπιστώθηκε ότι κατά το χρόνο μη απόθεσης T_{off} πραγματοποιείται εκρόφηση από την επιφάνεια της καθόδου του υδρογόνου και των διαφόρων άλλων χημικών ειδών που είχαν προσροφηθεί κατά τη διάρκεια του παλμού²⁶. Συνέπεια αυτού του φαινομένου είναι ότι η μεταλλική επιφάνεια, απαλλαγμένη από τα διάφορα προσροφημένα χημικά είδη, διαθέτει πλέον περιορισμένο αριθμό αταξιών δομής και είναι έτοιμη κατά την εφαρμογή του επόμενου παλμού να δημιουργήσει νέους πυρήνες κρυστάλλωσης, αφού διαθέτει περισσότερα

ενεργά κέντρα¹⁰. Αντίθετα, από μελέτες που έγιναν σε άλλα συστήματα ηλεκτροαπόθεσης, όπως για το Cd, διαπιστώθηκε ότι κατά το χρόνο διακοπής T_{off} πραγματοποιείται αφενός διάχυση των μεταλλοκατιόντων προς την επιφάνεια της καθόδου, αφετέρου ρόφηση διαφόρων χημικών ειδών στην μεταλλική επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη δέσμευση κάποιων ενεργών κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης, άρα παρεμπόδιση της ελεύθερης ανάπτυξης των σχηματισθέντων κρυσταλλιτών και επομένως δημιουργία νέων τρισδιάστατων πυρήνων κρυστάλλωσης¹⁰.

Και στις δύο περιπτώσεις λοιπόν, για μεγάλους χρόνους διακοπής T_{off} τα αποθέματα που παρασκευάζονται είναι μικροκρυσταλλικά, πυκνότερης δομής, περισσότερο στιλπνά και λιγότερο πορώδη. Ωστόσο, το γεγονός ότι κατά την εφαρμογή του επόμενου παλμού η μεταλλική επιφάνεια διαθέτει περισσότερα ενεργά κέντρα, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της προσρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών, επομένως η απόδοση του παλμικού ρεύματος απόθεσης τότε μειώνεται. Σε κάθε περίπτωση, η επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού του χρόνου απόθεσης και μη απόθεσης είναι κρίσιμη για την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες^{12, 26}.

Από όσα αναφέρθηκαν στις παραπάνω παραγράφους, γίνεται φανερό ότι δεν είναι προφανής η ακριβής επίδραση των χρόνων T_{on} και T_{off} στα χαρακτηριστικά των παραγόμενων αποθεμάτων και κατά συνέπεια δεν μπορεί να προβληθεί εκ των προτέρων. Πράγματι, η ερευνητική ομάδα των Ruippe and Ibl¹⁰ κατέδειξε πως οι χρόνοι T_{on} και T_{off} δεν επηρεάζουν τη δομή των αποθεμάτων με τον ίδιο τρόπο πάντοτε, διότι ο μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης, τα οποία με τη σειρά τους εξαρτώνται κάθε φορά από το υπό εξέταση σύστημα.

Πίνακας III-1: Επίδραση του παλμικού ρεύματος στη δομή του αποθέματος²⁷.

<i>Χρονικοί παράμετροι</i>	<i>Συνθήκες που διαφοροποιούνται, σε σχέση με την απόθεση συνεχούς ρεύματος</i>	<i>Φαινόμενα που επηρεάζονται</i>
<i>Χρόνος απόθεσης T_{on}</i>	Φόρτιση διπλοστοιβάδας Υπέρταση Προφίλ συγκέντρωσης στον καθολύτη Προσρόφηση (ιόντων, προσθέτων, υδρογόνου)	Ρυθμός πυρηνογένεσης Μηχανισμός ανάπτυξης κρυστάλλων Μηχανισμός αντιδράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Ρυθμός συναπόθεσης (υδρογόνου κ.ά.) Αντιδράσεις προσθέτων
<i>Χρόνος μη απόθεσης T_{off}</i>	Αποφόρτιση διπλοστοιβάδας Μη εφαρμογή δυναμικού Αποκατάσταση προφίλ συγκέντρωσης των συστατικών κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Εκρόφηση (ιόντων, προσθέτων, υδρογόνου)	Επιφανειακή διάχυση Επιφανειακή επανακρυστάλλωση Διάβρωση, αντιδράσεις Παθητικοποίηση Διάχυση υδρογόνου

Στον Πίνακα III-1 περιγράφονται συνοπτικά τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς κατά τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης και του χρόνου μη-απόθεσης, καθώς και ποιες συνθήκες διαφοροποιούνται σε σύγκριση με την απόθεση υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

➤ Επίδραση της συχνότητας του παλμού (ν)

Η επίδραση της συχνότητας του παλμικού ρεύματος ν στη δομή και τις ιδιότητες των μεταλλικών αποθεμάτων έχει αποδειχθεί εξίσου σημαντική. Ερευνητικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι, γενικά, υψηλές συχνότητες παλμών ευνοούν την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες. Ωστόσο, η κατάλληλη επιλογή της συχνότητας του παλμικού ρεύματος απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να μην παραμορφώνεται η κυματομορφή του παλμικού ρεύματος.

Επιπλέον, όπως προκύπτει από την ανάλυση των περιπτώσεων που απεικονίζονται στο Σχήμα III-6, η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών για χαμηλές τιμές της συχνότητας ν περιορίζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ενώ η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών για υψηλές τιμές της συχνότητας ν περιορίζεται από τα χωρητικά φαινόμενα στην περιοχή του καθολότη. Τέλος, οι τιμές της συχνότητας του παλμικού ρεύματος ν για τις οποίες παρασκευάζονται αποθέματα καλύτερης ποιότητας φαίνεται να είναι εκείνες για τις οποίες ελαχιστοποιείται η υπέρταση διάχυσης²⁸.

3.5.1.4 Επίδραση του υποστρώματος

Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη δομή του αποθέματος είναι η επιταξιακή δράση του υποστρώματος. Έχει αποδειχθεί ότι η επιταξιακή δράση του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του αποθέματος στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Έχει παρατηρηθεί ότι η δράση μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού υποστρώματος μπορεί να επιβάλει στο απόθεμα τη δομή του υποστρώματος, ακόμη και σε πάχος μερικών δεκάδων μm ²⁹. Πέρα ενός κρίσιμου πάχους, το απόθεμα αποκτά δομή η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές συνθήκες^{29, 30}. Το κρίσιμο πάχος αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του υποστρώματος και η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης³¹. Προκειμένου να περιορισθεί το φαινόμενο της επίταξης κατά τα πρώτα στάδια της ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων, αλλά και για να αποφευχθεί η παρασκευή αποθεμάτων αυξημένου πορώδους³², οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν κάποια μηχανική ή χημική κατεργασία των μεταλλικών υποστρωμάτων με στόχο τη λείανσή τους.

3.5.2 Απόθεση συνεχούς ρεύματος

Η ποιοτική διαφορά της απόθεσης συνεχούς ρεύματος με την απόθεση παλμικού ρεύματος είναι ότι το φαρανταϊκό ρεύμα δεν μηδενίζεται ποτέ, καθώς η ηλεκτρική διπλοστιβάδα δεν αποφορτίζεται ποτέ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, παρόλο που και στις δύο περιπτώσεις εφαρμόζεται το ίδιο μέσο πλάτος παλμού J_{ave} , η συγκέντρωση των αποτιθέμενων μεταλλικών κατιόντων είναι επακριβώς προσδιορισμένη μόνο στην περίπτωση του συνεχούς παλμού. Στην απόθεση συνεχούς ρεύματος κρίσιμα μεγέθη θεωρούνται η συγκέντρωση του διαλύματος, η συγκέντρωση του αποτιθέμενου υλικού, η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος και το ζητούμενο πάχος του υμενίου.

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ Γ. Μιχελάκης, “*Ηλεκτρολυτική παρασκευή CuInSe₂ υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού*”, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα (2010)
- ² J. Horner, A. Kelite, “*Electroplating*”, in ECT (online), posting date: December 4, 2000
- ³ Ι. Α. Μουμτζής, Δ. Π. Σαζού, “*Ηλεκτροχημεία*”, Β’ έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (1994)
- ⁴ M. Paunovic, M. Schlesinger, “*Fundamentals of Electrochemical Deposition*”, 2nd ed. Wiley (2006), 1–6, 41–53, 77–102, 113–138, 215–217, 273–288.
- ⁵ Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, “*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*”, 2nd ed. Wiley, New York (2001)
- ⁶ Ν. Σ. Σπυρέλλης, “*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα (1997)
- ⁷ Μ. Σ. Μπουρουσιάν, “*Χημεία Στερεάς Κατάστασης*”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα (2005)
- ⁸ M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, “*Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells*”, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 30 (2005) 1–31
- ⁹ N. Kanani, “*Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*”, 1st ed. Elsevier (2004), 58–60, 94–103, 108–123, 142–176
- ¹⁰ J. Puipe, “*Influence of Charge and Discharge of Electrical Double Layer in Pulse Plating*”, in: J. Cl. Puipe and F. Leaman (Ed.), “*Theory and Practice of Pulse Plating*”, AESF, Orlando, Florida (1986), 41–53.
- ¹¹ C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, “*Potential distribution at the surface of a ring-disk electrode*”, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 69 (1972) 737–740
- ¹² N. Ibl, J. Cl. Puipe, H. Angerer, “*Electrocrystallization in pulse electrolysis*” Surface Technology 6 (4) (1978) 287–300
- ¹³ J. Cl. Puipe, N. Ibl, “*The Morphology of Pulse-Plated Deposits*”, Plating and Surface Finishing 67 (6) (1980) 68–72
- ¹⁴ N. Ibl, “*Some theoretical aspects of pulse electrolysis*”, Surface Technology 10 (2) (1980) 81–104
- ¹⁵ J. Cl. Puipe, N. Ibl, “*Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating*”, Journal of Applied Electrochemistry 10 (6) (1980) 775–784
- ¹⁶ A. M. Ozerov, N. P. Litvishko, I. N. Vanilina, P. M. Chetvertnov, Ya. E. Zhak, Journal of Applied Chemistry of the USSR, 40 (5) (1967) 1101–1103
- ¹⁷ M. R. Kalantary, D. R. Gabe, M. R. Goodenough, “*Unipolar and bipolar pulsed current electrodeposition for PCB production*” Journal of Applied Electrochemistry, 23 (3) (1993) 231–240
- ¹⁸ M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, “*Pulse and pulse reverse plating-Conceptual, advantages and applications*”, Electrochimica Acta 53 (2008) 3313–3322
- ¹⁹ N. Ibl, “*Some theoretical aspects of pulse electrolysis*”, Surface Technology, 10 (2) (1980) 81–104
- ²⁰ A. M. El-Sherik, U. Erb, “*Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulse electrodeposition*”, Journal of Material Science 30 (22) (1995) 5743–5749
- ²¹ Tai-Ping Sun, C. C. Wan, Y. M. Shy, “*Plating with pulsed and periodic reverse current*”, Metal Finishing 77 (5) (1979) 33–38
- ²² W. Kim, R. Weil, “*Pulse plating effects in nickel electrodeposition*”, Surface and Coatings Technology 38 (3) (1989) 289–298
- ²³ W. S. Miu, Y. S. Fung, “*Pulse current electrodeposition of rhodium*”, Plating and Surface Finishing, 74 (3) (1986) 58–61
- ²⁴ C. J. Chen, C. C. Wan, “*A study of the current efficiency decrease accompanying short pulse time for pulse plating*”, Journal of the Electrochemical Society, 136 (10) (1989) 2850–2855
- ²⁵ S. Yoshimura, S. Chida, E. Sato, N. Kubota, “*Pulsed current of electrodeposition of palladium*”, Metal Finishing 84 (1986) 39–42
- ²⁶ W. Kleinekathöfer, Ch. J. Raub, “*Die abscheidung von nickel mit pulsierendem strom*”, Surface Technology 7 (1) (1978) 23–34
- ²⁷ D. Landolt, A. Marlot, “*Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys*”, Surface and Coatings Technology 169 (2003) 8–13
- ²⁸ D. T. Chin, “*Mass transfer and current-potential relation in pulse electrolysis*”, Journal of the Electrochemical Society, 130 (8) (1983) 1657–1667
- ²⁹ N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, “*Transition épitaxie texture dans les dépôts électrolytiques de nickel. Observation de lames minces verticales*”, J. Microscop. Spectroscop. Electron 12 (2) (1987) 221–230

³⁰ N. Spyrellis, “*Croissance orientée des dépôts électrolytiques de nickel*”, Thèse de doctorat d’Etat, Paris (1982)

³¹ J. Ji, W. C. Cooper, D. B. Dreisinger, E. Peters, “*Surface pH measurements during nickel electrodeposition*”, *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (7) (1995) 642–650

³² H. Deng, P. Moller, “*Effect of the substrate surface morphology on the porosity of electroless nickel coatings*”, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 71 (4) (1993) 142–148

I-4:

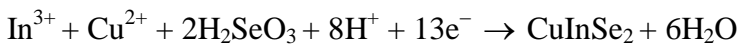
Ηλεκτρολυτική απόθεση CuInSe₂

4.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	77
4.2 Ηλεκτροαπόθεση λεπτών υμενίων CuInSe ₂	87
4.3 Μηχανισμοί ανάπτυξης λεπτών υμενίων στο ηλεκτρόδιο	90

4.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

➤ Σύμπλοκα διαλύματα

Οι Ueno et al.¹ ανέφεραν ότι στρώματα CuInSe₂, πάχους έως 10 μm, με σχεδόν στοιχειομετρική σύσταση (με μικρή περίσσεια των μεταλλικών συστατικών) και μορφολογία “ανθοκράμβεως” (cauliflower) μπορούν να αποτεθούν σε μια συγκεκριμένη τιμή δυναμικού (−0.80 V/SCE) από ένα λουτρό που περιέχει θειικά και σεληνιώδη ιόντα (pH 1) μη σύμπλοκων προδρόμων με τις συγκεντρώσεις Cu(II), In(III) και Se(IV) να είναι 10, 50 και 30 mM, αντίστοιχα (1 : 5 : 3), στους 50–55 °C πάνω σε υποστρώματα Ti. Τα πιο θετικά δυναμικά απόθεσης οδηγούσαν στον σχηματισμό της Cu₃Se₂ δευτερεύουσας φάσης (ουμανγκίτης), ενώ τα πιο αρνητικά δυναμικά είχαν σαν αποτέλεσμα την μόλυνση με μεταλλικό ίνδιο. Κρυσταλλικός χαλκοπυρίτης επετεύχθη κατόπιν ανόπτησης στους 600 °C για 1 h σε ατμόσφαιρα αζώτου. Σε μια υποτιθέμενη, ακριβή διαδικασία σχηματισμού του χαλκοπυρίτη στα −0.80 V, βασισμένη στο XRD, στην ανάλυση σύνθεσης ανιχνευτή ηλεκτρονίων και σε μετρήσεις μάζας και ηλεκτρικού φορτίου απόθεσης, η συνολική καθοδική αντίδραση που θεωρήθηκε ότι πραγματοποιείται περιλαμβάνει την μεταφορά 13 ηλεκτρονίων ανά mole προϊόντος όπως φαίνεται παρακάτω



Οι Sasikala et al.² χρησιμοποίησαν παρόμοιες συνθήκες για να αποθέσουν CuInSe₂ πάνω σε υποστρώματα Mo σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από ένα υδατικό διάλυμα θεικών–χλωριδίων–σεληνιωδών ιόντων που περιελάμβανε 10 mM CuSO₄, 50 mM InCl₃ και 30 mM SeO₂, με pH 1.5, το οποίο ρυθμίστηκε με υδροχλωρικό οξύ. Η απόθεση πραγματοποιήθηκε σε σταθερά δυναμικά στην περιοχή −0.2 έως −0.8 V/SCE. Βρέθηκε ότι σε δυναμικά πιο αρνητικά από −0.65 V, η ποιότητα των υμενίων υποβαθμίστηκε εξαιτίας της αναγωγής του υδρογόνου, και καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν από −0.4 έως −0.5 V/SCE. Ευδιάκριτες κορυφές XRD του χαλκοπυρίτη CuInSe₂ παρατηρήθηκαν μόνο κατόπιν ανόπτησης στους 350 °C σε ατμόσφαιρα N₂. Οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι η γραμμική μεταβολή της μετρούμενης μάζας που αποτέθηκε σε σχέση με το ηλεκτρολυτικό φορτίο επιβεβαιώνει το μηχανισμό των 13 ηλεκτρονίων της μεταφοράς φορτίου ανά mole προϊόντος, όπως υπολογίστηκε από την κλίση. Ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση πάνω σε γυαλί FTO υπό συγκρίσιμες συνθήκες (cf. Ueno), από πιο αραιά και λιγότερο όξινα διαλύματα που περιέχουν θειικά και σεληνιώδη ιόντα [δηλ. οι συγκεντρώσεις των Cu(II), In(III) και Se(IV) είναι 2, 8 (και όχι 4 όπως αναφέρεται) και 4 mM, αντίστοιχα με pH 1.9–2.2, σε θερμοκρασίες 30 έως 40 °C] οδήγησε στο σχηματισμό συμπαγών υμενίων CuInSe₂, μικρής κοκκομετρίας, (με πάχη που δεν αναφέρθηκαν), τα οποία βρέθηκαν να έχουν *p*-, *n*- ή ενδογενή αγωγιμότητα, εξαρτώμενη από το δυναμικό απόθεσης³. Ο τύπος αγωγιμότητας, όπως καθορίστηκε από μετρήσεις PEC, σχετιζόταν με την μοριακότητα των κυρίαρχων φάσεων. Σε δυναμικά > −0.65 V (SCE) λαμβάνεται *p*-τύπου, πλούσιος σε χαλκό χαλκοπυρίτης, ενώ σε δυναμικά < −0.95 V, τα στρώματα ήταν *n*-τύπου, πλούσια σε In. Στα ενδιάμεσα δυναμικά απόθεσης (περίπου −0.70 έως −0.85 V), η αποτιθέμενη φάση ήταν μάλλον ενδογενούς αγωγιμότητας. Τα πλούσια σε In στρώματα παρουσίαζαν σφαιρική επιφανειακή μορφολογία, με μέγεθος κόκκων 0.1–0.4 μm, ενώ τα στρώματα που ήταν πλούσια σε Cu αποτελούνταν από σφαιρικούς, κάπως μεγαλύτερους κόκκους (0.3–0.5 μm), εξαιτίας του σχηματισμού της δευτερεύουσας ένωσης CuSe. Παρόμοια υμένα πάνω σε αγωγίμο γυαλί, με *p*- (πλούσια σε Cu), *i*- και *n*- (πλούσια σε In) τύπου αγωγιμότητα και διαφορετικά ενεργειακά διάκενα στην περιοχή 1.00–1.90 eV, άρα και πολυφασικού χαρακτήρα, αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας ένα σύστημα δύο ηλεκτροδίων από ηλεκτρολύτες που περιέχουν θειικά και σεληνιώδη ιόντα με λόγους της τάξης των mmol [Cu]/[In] = 1/8 (και όχι 1:4) και [Cu]/[Se] = 1/8 (pH 1.7) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς ανάδευση του διαλύματος⁴.

Το ίδιο δυναμικό απόθεσης με εκείνο της εργασίας του Ueno προτάθηκε από τους Khare et al.⁵, των οποίων η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε όξινο λουτρό χλωριδίων με περιστρεφόμενο δίσκο

Τι ως ηλεκτρόδιο εργασίας (1.7 grs (Hz)) και υψηλότερη περίσσεια In(III) στο διάλυμα συγκρινόμενη με την στοιχειομετρική αναλογία του CuInSe_2 , δηλ. 3.7 mM CuCl_2 , 22 mM InCl_3 και 3.6 mM SeO_2 διαλύματα με pH 1.5. Οι συγγραφείς συμπεραίνουν ότι το δυναμικό απόθεσης των -0.80 V/SCE είναι κατάλληλο για την σύνθεση του επιθυμητού χαλκοπυρίτη καθώς εξασφαλίζει μια σημαντική πυκνότητα ρεύματος κατά την διαδικασία απόθεσης και μια αμελητέα παρέμβαση των παρασιτικών διαδικασιών αναγωγής. Τα αποτιθέμενα υμένια με πάχη 1.5 μm ήταν χαμηλής κρυσταλλικότητας και είχαν μέγεθος κόκκων στην περιοχή των 200 nm. Η αγωγιμότητα n -τύπου οφείλεται μάλλον στην υψηλή περίσσεια του ινδίου στο λουτρό (cf. Ueno). Σημειώθηκε ότι η μορφολογία του υμενίου κυριαρχείται από πολυπυρηνική ανάπτυξη σφαιρικών μορφών και σχηματισμό μεγάλου μεγέθους συσσωματωμάτων.

Ένα υδατικό λουτρό χλωριδίων και σεληνωδών ιόντων με pH 1.5 χρησιμοποιήθηκε επίσης από τους Sudo et al.⁶ για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων CuInSe_2 πάνω σε υποστρώματα γυαλιού TO, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κάτω από ποτενσιοστατικές συνθήκες, με ίσες ποσότητες προδρόμων Cu και In, δηλαδή περιελάμβανε 5 mM CuCl_2 , 5 mM InCl_3 και 10 mM SeO_2 . Η ηλεκτροαπόθεση πραγματοποιήθηκε ρυθμίζοντας το καθοδικό δυναμικό στο διάστημα από -0.1 έως -0.8 V vs. SCE . Βρέθηκε ότι, στην περιοχή -0.1 έως -0.2 V/SCE η ποσότητα του αποτιθέμενου ινδίου ήταν πολύ μικρή και το CuInSe_2 δεν αποτίθετο, ενώ στην περιοχή -0.3 έως -0.8 V είχαμε απόθεση, ανιχνεύσιμου με XRD, CuInSe_2 και μάλιστα η αύξηση του αρνητικού δυναμικού είχε ως αποτέλεσμα την λήψη μεγάλων ποσοτήτων ινδίου στο απόθεμα. Ο λόγος Cu/In στα υμένια ποικίλει από 0.8 έως 1.2 και μόνο όταν η απόθεση πραγματοποιήθηκε στα -0.5 V/SCE παίρνει την τιμή Cu/In = 1. Η ανόπτηση των αποτιθέμενων υμενίων σε ατμόσφαιρα αζώτου στους $350 \text{ }^\circ\text{C}$ βρέθηκε να οδηγεί στο σχηματισμό υμενίων CuInSe_2 με χαλκοπυριτική δομή.

Οι De Silva et al.⁷ εξέτασαν την επίδραση του δυναμικού απόθεσης στην μικροδομή των στρωμάτων CISE, τα οποία παράχθηκαν από όξινα (pH 1.5) λουτρά χλωριδίων αποτελούμενα από διαφορετικούς λόγους προδρόμων δηλ., ξεκινώντας από ένα 5 mM CuCl_2 , 5 mM InCl_3 και 10 mM SeO_2 (1:1:2) διάλυμα και αυξάνοντας την συγκέντρωση του In(III) . Η ηλεκτροαπόθεση διεξήχθη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πάνω σε υποστρώματα Ti με διαρκή ανάδευση, σε δυναμικά στο διάστημα από -0.5 έως -0.9 V vs. SCE . Η μεταβολή του δυναμικού στην αρνητική κατεύθυνση οδηγούσε στην βαθμιαία αναγωγή του Se και στην αύξηση της περιεκτικότητας του In, αλλά δεν είχε επίδραση στην περιεκτικότητα του Cu στα αποθέματα. Η επιφάνεια των αποτιθέμενων υμενίων είχε μορφή “ανθοκράμβεως” (cauliflower) διαφορετικών μεγεθών έως και 6 μm . Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για ηλεκτρολύτη Cu:In:Se με αναλογίες 1:1:2, 1:2:2, 1:3:2, 1:4:2 και 1:5:2 ήταν συγκρίσιμα, υποδεικνύοντας ότι η επίδραση της συγκέντρωσης του In(III) στην ανάπτυξη του υλικού, εντός του μελετημένου πειραματικού εύρους, δεν ήταν σημαντική.

Οι Kampmann et al.⁸ εκτέλεσαν ηλεκτροαπόθεση CISE ενός βήματος πάνω σε CBD CdS στρώματα, προκειμένου να σχηματίσουν μία superstrate δομή κελιού. Αποθέσεις υμενίων 1 μm πραγματοποιήθηκαν από σταθερά δυναμικά στην περιοχή -1.00 έως -1.10 V/MSE πάνω σε CdS, πάχους 80 nm, το οποίο αποτέθηκε σε υπόστρωμα αγωγίμου γυαλιού (TO-επικαλυμμένα πλακίδια γυαλιού). Χρησιμοποιήθηκε ένα αποξυγονωμένο με αργό λουτρό που περιείχε θειικά και σεληνώδη ιόντα αποτελούμενο από 1 mM CuSO_4 , 3 mM $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (6 mM In^{3+}), 1.7 mM SeO_2 , 0.3 M K_2SO_4 , με pH το οποίο ρυθμίστηκε στο 2.45 με θειικό οξύ. Η ανόπτηση των ηλεκτροαποθεμάτων στους $320 \text{ }^\circ\text{C}$ σε ατμόσφαιρα αργού οδήγησε στον σχηματισμό ομογενών p -τύπου CISE.

Στα όξινα, υδατικά διαλύματα θεικών και σεληνωδών ιόντων, ο σχηματισμός των φάσεων των Se, CuSe και Cu_2Se αποτελεί συνήθως προϋπόθεση για την επίτευξη CuInSe_2 , το οποίο σχηματίζεται με την μεταγενέστερη εισαγωγή του ινδίου. Σύμφωνα με την επιστημονική ομάδα του Πανεπιστημίου Tallinn^{9, 10} η ηλεκτροαπόθεση των τριών στοιχείων σε ένα βήμα από διαλύματα με pH 1–3, που περιείχαν 1–10 mM Cu(II), 7–20 mM In(III) θειικά, και 10 mM σεληνώδους οξέος (με 0–1 M χλωρίδιο του καλίου ως συμπλοκοποιητικό μέσο των μεταλλικών ιόντων) περιλαμβάνει σχηματισμό των φάσεων Cu + Se με έλεγχο από διάχυση των ειδών Se(IV) και Cu(II), καθώς και την εξαρτώμενη από το δυναμικό αφομοίωση του ινδίου στο υμένιο. Συγκεκριμένα, σχεδόν στοιχειομετρικά υμένια CuInSe_2 με πάχη περίπου 1 μm θα μπορούσαν να επιτευχθούν σε

ITO/γυαλί για δυναμικά πιο αρνητικά από -0.8 V/SCE. Οι ερευνητές επισήμαναν ότι η μορφολογία των CISE καθορίζεται εξ ολοκλήρου από τον ρυθμό πυρηνογένεσης των χαλκοσεληνιδίων. Πυκνά και λεία υμένα θα μπορούσαν να παραχθούν όταν ο ρυθμός απόθεσης δεν ελέγχεται από την διάχυση των αντιδρώντων ειδών, ενώ τα υμένα που παρήχθησαν υπό συνθήκες ελέγχου από διάχυση είχαν δενδριτική και πορώδη δομή.

Οι Lin et al.¹¹ μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση του CuInSe₂ πάνω σε διαφορετικά κρυσταλλωμένα στρώματα μολυβδαινίου (Mo), τα οποία αποτέθηκαν με R.F. magnetron sputtering σε υποστρώματα γυαλιού soda-lime. Μια ποικιλία από υποστρώματα γυαλιού επικαλυμμένα με μολυβδαίνιο παρασκευάστηκαν με διαφορετική R.F. δύναμη και πίεση Ar. Η ηλεκτροαπόθεση των στρωμάτων CISE πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από ένα υδατικό διάλυμα χλωριδίων, που περιείχε 13 mM CuCl₂, 27 mM InCl₃, 25 mM H₂SeO₃, και 0.7 M KCl (pH 1.55), ποτενσιοστατικά από δυναμικό -0.7 V/SCE για 600 s. Η συγκέντρωση και η μορφολογία των αποθεμάτων συσχέτιστηκαν με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential, OCP), το οποίο τα διαφορετικά επιστρώματα Mo παρουσίαζαν στο Cu-In-Se διάλυμα απόθεσης. Γενικά, η υψηλότερη υπέρταση προήγαγε την αναγωγή In³⁺ και την κοκκώδη μορφολογία των CISE. Η μεταβολή του OCP κατά τη διάρκεια της απόθεσης βρέθηκε να είναι μεγάλης σημασίας για τον έλεγχο της σύστασης, της μορφολογίας και των ατελειών των αποθεμάτων CISE. Κάποια από τα δείγματα CISE που αποτέθηκαν υπέστησαν σεληνίωση χρησιμοποιώντας αέριο Se, με σκοπό την βελτίωση της κρυσταλλικότητάς τους. Η κατεργασία σεληνίωσης έχει σαν αποτέλεσμα τη λήψη χονδρόκοκκων χαλκοπυριτικών στρωμάτων.

Οι Hounq et al.¹² μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του πρόδρομου Cu(II) στην επιφανειακή μορφολογία και μικροδομή των στρωμάτων Cu-In-Se που παρήχθησαν ποτενσιοστατικά (-0.6 V/SCE για 3600 s) πάνω σε επικαλυμμένα με Mo υποστρώματα γυαλιού soda-lime σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από υδατικό διάλυμα χλωριδίων, που περιείχε 2–4 mM CuCl₂, 25 mM InCl₃ και 5 mM H₂SeO₃, με 0.7 M LiCl ως βοηθητικό ηλεκτρολύτη (pH \approx 1.2). Η επιφανειακή μορφολογία των πρόδρομων υμενίων έδειξε ότι ήταν πιο λεία και συμπαγή με την επιλογή της κατάλληλης συγκέντρωσης [Cu²⁺] (3–3.5 mM) στον ηλεκτρολύτη. Η σχέση μεταξύ επιφανειακής μορφολογίας και συγκέντρωσης [Cu²⁺] μελετήθηκε από την άποψη των μηχανισμών πυρηνογένεσης. Διαπιστώθηκε ότι, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις [Cu²⁺] παρέχουν περισσότερες θέσεις πυρηνογένεσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αναλύσεις Micro-Raman έδειξαν ότι η περίσσεια ατόμων Cu στα αποτιθέμενα υμένα δεν συνεισφέρει σημαντικά στον σχηματισμό πολλών δευτερευόντων φάσεων, αλλά υπάρχει στην κρυσταλλική δομή ως άλλοι τύποι ατελειών.

Οι Su et al.¹³ πρότειναν ότι η υποβοηθούμενη με φως ηλεκτροαπόθεση (photo-assisted electrodeposition) είναι αποτελεσματική στην βελτίωση της επιφανειακής μορφολογίας και της κρυσταλλικής ποιότητας των λεπτών υμενίων CISE που αποτέθηκαν πάνω σε υποστρώματα γυαλιού soda-lime, επικαλυμμένα με Mo. Έτσι, χρησιμοποίησαν ένα υδατικό διάλυμα χλωριδίων με 2 mM CuCl₂, 25 mM InCl₃, 5 mM SeO₂ και 0.1 M LiCl (το pH ρυθμίστηκε στο 1.6). Μία λάμπα αλογόνου 50 W με μέγιστη ένταση περίπου 0.6–1.0 μ m (2.06–1.24 eV) χρησιμοποιήθηκε, ως πηγή φωτός, για την ακτινοβολία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας. Στο διάλυμα δεν προστέθηκε ούτε συμπλοκοποιητικό μέσο, ούτε ρυθμιστικό διάλυμα προκειμένου να αποκαλυφθεί ουσιαστικά η επίδραση της υποβοήθησης με φως. Αξίζει να επισημανθεί ότι τα υμένα CISE, όπως αποτέθηκαν, εμφάνιζαν χαμηλή ποιότητα συγκρινόμενα με εκείνα που παρασκευάστηκαν με βελτιστοποιημένη διαδικασία απόθεσης. Ωστόσο, στην υποβοηθούμενη με φως ηλεκτροαπόθεση μπορεί να παρατηρηθεί σημαντική αλλαγή στην κρυσταλλικότητα και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά.

Γαλβανοστατική απόθεση (galvanostatic deposition) από παρόμοια με τα προηγούμενα διαλύματα έχει επιχειρηθεί και έδειξε να οδηγεί γενικά σε αποθέματα πτωχής μορφολογίας και δομής. Οι συνιστώμενες συνθήκες για την βέλτιστη απόθεση υμενίων πάχους 1–2 μ m δόθηκαν για λουτρά χλωριδίων/σεληνιδίων [Singh 1986¹⁴: απόθεση σε Ti στους 22 °C, από διαλύματα (pH 1.0) με πυκνότητα ρεύματος 5 mA cm⁻²; Sahu 1989¹⁵: απόθεση σε Mo στους 23 °C από αναδευόμενα διαλύματα (pH 1.0) που περιείχαν 0.37 mM CuCl, 5.27 mM InCl₃ και 0.9 mM SeO₂ με πυκνότητα ρεύματος 6 mA cm⁻²] ή για λουτρά θεικών/σεληνιδίων [Chowles 1995¹⁶: απόθεση σε γραφίτη από

διαλύματα (pH 1.0) με CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ και SeO_2 με ρεύμα 7 mA. Περισσότερες λεπτομέρειες δεν αναφέρονται]. Η γαλβανοστατική ηλεκτροαπόθεση του CISE σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από παρόμοια υδατικά διαλύματα (pH 2) μελετήθηκε επίσης σε ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής, με παράλληλες πλάκες χρησιμοποιώντας ένα εύκαμπτο, γαλβανικά επιμεταλλωμένο (Ni) πλαστικό υπόστρωμα¹⁷. Βρέθηκε ότι, σε πολύ υψηλούς ρυθμούς ροής, τα αποτιθέμενα υμένια ήταν πορώδη, με μικρή πρόσφυση και ατέλειες, ενώ σε πολύ χαμηλούς ρυθμούς ροής στερούνται στοιχειομετρικής σύστασης. Ο βέλτιστος ρυθμός ανακυκλοφορίας για την επίτευξη ικανοποιητικής επιφανειακής ποιότητας και επιθυμητής ατομικής σύστασης αναφέρθηκε ότι είναι περίπου 1 ml s^{-1} , κάτω από γαλβανοστατικό, παρά ποτενσιοστατικό έλεγχο.

Οι Valdés et al.¹⁸ αναφέρθηκαν στην κατασκευή μιας “3D $\text{TiO}_2/\text{CuInSe}_2$ νανოსύνθετης ηλιακής κυψελίδας”, εφαρμόζοντας ηλεκτροαπόθεση ενός βήματος του CuInSe_2 πάνω σε ημιαγωγίμο, μεγάλης καθαρότητας ανατάση TiO_2 , ο οποίος παρασκευάστηκε με chemical spray pyrolysis και doctor blading των νανοσωματιδίων σε υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού. Η ηλεκτροαπόθεση του CISE πραγματοποιήθηκε ποτενσιοστατικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από υδατικά διαλύματα με διαφορετικές αναλογίες προδρόμων Cu:In:Se, όπως 5 mM CuCl_2 , 5 mM InCl_3 και 5 mM SeO_2 για ένα 1:1:1 ηλεκτρολύτη και οι 1:2:1, 1:2:2, 1:4:2 αναλογίες για παρόμοιες συγκεντρώσεις. Το pH ρυθμίστηκε μεταξύ 1.5 και 2.5 χρησιμοποιώντας αραιό διάλυμα HCl. Η κρυσταλλικότητα των αποτιθέμενων υμενίων CISE βελτιώνεται με την μεταγενέστερη ανόπτηση αυτών σε διαφορετικές θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 450 °C σε ατμόσφαιρα αργού. Η περίσσεια Cu και Se απομακρύνεται με χημική προσβολή των υμενίων σε υδατικό διάλυμα 0.5 M KCN.

Οι Bhattacharya et al.¹⁹ ανέφεραν ότι υμένια CISE αρκετά καλής ποιότητας μπορούν να αναπτυχθούν με γαλβανική απόθεση, ακολουθούμενη από ανακρυστάλλωση σε ατμόσφαιρα σεληνίου. Τα υμένια αποτέθηκαν από όξινα pH 2.2 διαλύματα χλωριδίων–σεληνιδίων, LiCl πάνω σε υπόστρωμα Mo και ITO βραχυκυκλώνοντας το υπόστρωμα με ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο αλουμινίου. Σε αυτή τους τη μορφή, τα προϊόντα ήταν άμορφα και η σύσταση δεν ήταν ομοιόμορφη σε βάθος. Η επιφάνεια ήταν πλούσια σε ίνδιο με τον χαλκό να αυξάνεται προς το εσωτερικό με το πάχος, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα ένα εξ ολοκλήρου πλούσιο σε χαλκό υμένιο. Η ανόπτηση στους 530 °C σε ατμόσφαιρα σεληνίου οδήγησε σε υμένιο με μεγαλύτερους και χαλκοκυριτική δομή (JCPDS 40–1487).

Οι Izquierdo–Roca et al.²⁰ παρουσίασαν σκέδαση Raman και χαρακτηρισμό μικροδομής των φιλμ CuIn(S,Se)_2 , πλούσιων σε θείο, τα οποία παρήχθησαν με διαδικασία δύο βημάτων και περιελάμβαναν ηλεκτροαπόθεση του νανοκρυσταλλικού CuInSe_2 προδρόμου (οι συνθήκες της ED δεν δόθηκαν λεπτομερώς) και επακόλουθη αντιδραστική ανόπτηση κάτω από συνθήκες θείωσης. Δείχθηκε ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην ανάπτυξη της μικροδομής των αποτιθέμενων και θειωμένων στρωμάτων σε σχέση με την συμπεριφορά των υμενίων που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας διεργασίες απόθεσης κενού. Αυτές σχετίζονταν με την απουσία σημαντικής μετασταθούς φάσης CuAu, η οποία κυριαρχεί στο φάσμα των ανοπτημένων στρωμάτων, παρά το ότι είναι παρούσες δευτερεύουσες φάσεις πλούσιες σε In στα φιλμ και την τελική τους ελλειμματική σε χαλκό σύσταση. Για δείγματα που παρασκευάστηκαν με διεργασίες απόθεσης κενού όπως η coevaporation, η παρουσία των δευτερευόντων αυτών φάσεων ακολουθήθηκε από υποβάθμιση της ποιότητας μικροδομής των απορροφητών, μολύνοντας με την ύπαρξη του μετασταθούς CuAu διατεταγμένες μικροκρυσταλλικές περιοχές. Από την άλλη η τελική, ελλειμματική σε χαλκό, σύσταση των θειωμένων στρωμάτων πιθανόν σχετιζόταν με την παρουσία OVC σε περιοχές ελλειμματικές σε Cu στο πρόδρομο υμένιο CuInSe_2 , παρά τις συνθήκες περίσσειας Cu και Se κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής ανάπτυξής τους. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν την ύπαρξη άμεσης σχέσης μεταξύ της τελικής μικροδομής των θειωμένων στρωμάτων και της παρουσίας διμερών και τριμερών φάσεων στο ηλεκτροχημικά αναπτυσσόμενο νανοκρυσταλλικό πρόδρομο.

➤ Μη σύμπλοκα διαλύματα

Μετά την πρώτη απόπειρα για ηλεκτροαπόθεση ενός βήματος του $CuInSe_2$ από τον Bhattacharya²¹, η μέθοδος ηλεκτροαπόθεσης σε σύμπλοκα, υδατικών ηλεκτρολυτών μελετήθηκε εκτενώς. Ο Bhattacharya χρησιμοποίησε ένα όξινο, υδατικό λουτρό που περιείχε σεληνιώδη λουτρά ιόντων του υποχαλκού, μαζί με και αμμωνία ως συμπλοκοποιητικά μέσα. Ειδικότερα, το διάλυμα απόθεσης περιελάμβανε 18 mM $CuCl$, 18 mM $InCl_3$, 25 mM SeO_2 , 0.006 % (volume) τριαθανολαμίνη, και 0.007 % (volume) αμμωνία. Το pH ρυθμίστηκε στο ~1 με την προσθήκη αραιού HCl και η απόθεση πραγματοποιήθηκε υπό σταθερή ανάδευση, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το δυναμικό διατηρήθηκε στα ~700 mV vs. SCE και το ρεύμα απόθεσης στα ~15 mA cm^{-2} .

Σε μεταγενέστερη εργασία τους, οι Bhattacharya και Rajeshwar²² χρησιμοποίησαν ένα διάλυμα απόθεσης, το οποίο παρασκευάστηκε (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) από την μίξη ίσων μερών υδατικού διαλύματος 0.5 M $InCl_3$ και διαλύματος 0.5 M $CuCl_2$, τριαθανολαμίνης και αμμωνίας. Το προκύπτον μίγμα αραιώθηκε σε νερό (με αναλογία 1:10), κατόπιν ρυθμίστηκε το pH ~ 1 με HCl και αφέθηκε να αναδευτεί για τουλάχιστον 24 h. Το διάλυμα αυτό αναδευτήκε με ένα 0.1 M SeO_2 διάλυμα σε αναλογία 3:1 αντίστοιχα. Τα αποτιθέμενα υμένια είχαν πτωχή μορφολογία κόκκων και η μετρούμενη σύστασή τους απέκλινε περισσότερο ή λιγότερο σημαντικά από την ακριβή στοιχειομετρία $CuInSe_2$. Ωστόσο, οι συγγραφείς διαβεβαιώνουν ότι η μέθοδός τους οδηγεί σε *p*-τύπου $CuInSe_2$ υμένια. Σε άλλες περιπτώσεις απόθεσης από όξινα διαλύματα χλωριδίων/σεληνιωδών των πρόδρομων, όπου το TEA χρησιμοποιήθηκε ως ο μόνος συμπλοκοποιητής, δηλ. χωρίς αμμωνία, λαμβάνονταν άμορφα $Cu-In-Se$ αποθέματα²³. Πειράματα βολταμετρίας έδειξαν ότι το TEA αλληλεπιδρά με τον $Cu(II)$ και το $Se(IV)$, ενώ τα ιόντα $In(III)$ επηρεάζονται ασθενώς. Το TEA βρέθηκε να παρεμποδίζει σοβαρά την δράση συναπόθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Οι Pern et al.²⁴ κατασκεύασαν υμένια $CuInSe_2$ υψηλής ποιότητας, (πάχους 2.5 μm) από μονό λουτρό, με ηλεκτροαπόθεση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και περαιτέρω θερμικές και χημικές κατεργασίες. Η ηλεκτροαπόθεση διεξήχθη πάνω σε υποστρώματα Mo/Al από θεικό χαλκό, σουλφαμικό ίνδιο, σεληνιώδη, υδατικό διάλυμα αιθυλενοδιαμίνης (EN) διυδροχλωριδίου (1,2-diaminoethane dihydrochloride; $C_2H_8N_2 \cdot 2HCl$) διάλυμα με pH 1.70, χωρίς ανάδευση, εφαρμόζοντας μια διαδικασία εφαρμογής διαφορετικών δυναμικών για την επίτευξη μονοστρωματικών και διστρωματικών υμενίων (το δεύτερο στρώμα πλούσιο σε ίνδιο). Το συστατικό EN χρησιμοποιήθηκε ως ρυθμιστικό μέσο για την σταθεροποίηση της οξύτητας του διαλύματος. Τα αποθέματα θερμάνθηκαν στους 200 με 250 °C σε αέρα για 0.5 h και ακολούθως στους 400 °C σε ρέον αργό για 0.5–1 h, προκειμένου να παραχθούν υμένια με κιονοειδή δομή και φαινόμενο μέγεθος σωματιδίων 3–4 μm . Οι διατάξεις που περιέχουν υμένια παρασκευασμένα από διαλύματα με συγκέντρωση $EN \leq 0.125$ M βρέθηκαν να έχουν καλύτερη φωτοβολταϊκή δραστηριότητα συγκριτικά με εκείνα που παρήχθησαν από διαλύματα με υψηλότερη EN συγκέντρωση (0.20 M). Τα υμένια, όπως αποτέθηκαν, αποτελούνταν από $CuInSe_2$ (κύριο προϊόν), Cu_3Se , In_3Se φάσεις, καθώς και περίσσεια Se ²⁵. Η περιεκτικότητα σε ίνδιο θεωρήθηκε ότι εξαρτάται από την συγκέντρωση του σεληνιώδους οξέος στο διάλυμα, δηλαδή καθώς ο ρυθμός απόθεσης του σεληνίου αυξανόταν, η περιεκτικότητα του ινδίου στο υμένιο αυξανόταν επίσης, υποδεικνύοντας ότι η απόθεση του ινδίου απαιτεί επαρκείς περιοχές δράσεις που παρέχονταν από το σεληνίο. Ένα σημαντικό συμπέρασμα ήταν ότι η σχετική ποσότητα του Cu_3Se και In_3Se καθορίζει τη συνολική σύσταση του υμενίου και τα τελικά δομικά χαρακτηριστικά των υμενίων κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας (ανόπτηση).

Η ηλεκτροαπόθεση από ένα υδατικό διάλυμα, χλωριούχου χαλκού, θεικού ινδίου και σεληνιώδους, που περιείχε ιόντα θειοκυανιδίου (SCN^-), ως συμπλοκοποιητικό μέσο, αναφέρθηκε από τους Ganchev και Kochev²⁶. Το θειοκυάνιο σχηματίζει σταθερό σύμπλοκο με τα ιόντα χαλκού (Cu^+), αλλά μόνο ασθενή σύμπλοκα με τα ιόντα ινδίου (In^{3+}). Η απόθεση του σεληνίου σχεδόν δεν επηρεάζεται, αλλά η διαδικασία επηρεάζεται ισχυρά από την οξύτητα του διαλύματος. Η πλέον κατάλληλη σύσταση λουτρού για την απόθεση λείου, ομογενούς αλλά άμορφου $CuInSe_2$ αναφέρθηκε ότι είναι 2.75 mM $CuCl$, 2.55 mM $In_2(SO_4)_3$, 3 mM SeO_2 και 4 M $KCNS$ (pH = 4.5). Η διαδικασία ελάμβανε χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς ανάδευση. Το θειοκυάνιο

θεωρήθηκε ως ο κατάλληλος συμπλοκοποιητής επί τη βάσει των πειραμάτων υποδεικνύοντας ότι η χρήση του μπορεί να εξασφαλίσει μια ηλεκτροαπόθεση, η οποία ελέγχεται από διάχυση. Οι Kemell et al.²⁷ επεσήμαναν ότι σε προηγούμενη μελέτη δεν είχε γίνει καμία προσπάθεια για αξιοποίηση της προκαλούμενης συναπόθεσης στον έλεγχο της σύστασης του υμενίου, καθώς τα αποτιθέμενα υμένια από διαλύματα που περιείχαν σχεδόν όμοιες συγκεντρώσεις προδρόμων, η σύστασή τους εξαρτιόταν ισχυρά από την σύσταση του διαλύματος καθώς και από το δυναμικό απόθεσης. Αυτοί χρησιμοποίησαν επίσης θειοκυάνιο, ως συμπλοκοποιητικό μέσο, σε μη αναδεδωμένα διαλύματα χλωριδίων/σεληνιδίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα οποία περιείχαν συγκέντρωση $CuCl$ μεγαλύτερη από εκείνη του SeO_2 με αναλογία 50:1. Συγκεκριμένα, το διάλυμα περιείχε 0.05 M $CuCl$, 0.001 M SeO_2 , 0.02 έως 0.125 M $InCl_3$, και 4 M $KSCN$ σε pH 2.7–3.1. Παρόλα αυτά, τα αποτιθέμενα υμένια CIS ήταν άμορφα. Συμπεραίνουμε ότι, θα πρέπει να αναζητηθεί ένα καλύτερο συμπλοκοποιητικό μέσο από το SCN^- , διότι οι συγκεντρώσεις SCN^- που απαιτούνται για την απόθεση είναι ανεφάρμοστα υψηλές και τα ιόντα SCN^- δεισιδύουν στο απόθεμα.

Η ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση μελετήθηκε²⁸ επίσης από όξινο (pH 2) διάλυμα που περιείχε 10 mM $CuCl_2$, 15 mM $InCl_3$, 10 mM SeO_2 , 10–20 mM **EDTA** ως συμπλοκοποιητικό μέσο και γλυκίνη (αμινοοξικό οξύ) ως ρυθμιστικό μέσο (σε χαμηλότερα pH από 2.35, τα διαλύματα γλυκίνης περιέχουν κυρίως το κατιονικό καρβοξυλικό οξύ $H_3N^+CH_2COOH$), χρησιμοποιώντας υποστρώματα τιτανίου και αγωγίμου γυαλιού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς ανάδευση. Τα βολταμετρικά δεδομένα υποδήλωναν την ύπαρξη μιας βέλτιστης περιοχής δυναμικών απόθεσης από -0.6 έως -0.8 V vs. SCE, όπου παρατηρήθηκε ένα πλατό καθοδικού ρεύματος, στα όρια του οποίου υπάρχουν μια μεγάλη καθοδική κορυφή στην λιγότερο αρνητική πλευρά και ένα ρεύμα έκλυσης υδρογόνου που ξεκινά να ρέει στην άλλη πλευρά. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία του EDTA είναι ωφέλιμη για τις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των φερόμενων p-τύπου (όπως ελήφθησαν κατόπιν ανόπτησης και χημικής κατεργασίας σε 0.5 KCN) υμενίων. Ενώ ο ρόλος της γλυκίνης δεν ήταν ξεκάθαρος.

Πολλοί συγγραφείς χρησιμοποίησαν κιτρικά, που περιέχουν κιτρικό οξύ και τα παράγωγα ιόντα. Τα καρβοξυλικά άλατα, όπως τα κιτρικά (και τρυγικά) ανιόντα δεν είναι τοξικά και επικίνδυνα, και πέρα από τα σύμπλοκα μεταλλικά ιόντα, χρησιμεύουν και στην ρύθμιση του pH του διαλύματος. Επιπλέον, τα κιτρικά σχετίζονται με την δράση μεταφοράς φορτίου στα διάφορα στάδια, η οποία χαμηλώνει τον ρυθμό απόθεσης και κατά συνέπεια βελτιώνει την ποιότητα των αποτιθέμενων λεπτών υμενίων. Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία κόκκων πλούσιων σε Cu (και δευτερευόντων διμερών χαλκοσεληνιδίων) σε υμένια που παρασκευάστηκαν από διαλύματα με κιτρικά ακόμα μελετάται. Σε μία από τις μεταγενέστερες εργασίες, οι Chraïbi et al.²⁹ εξέτασαν την επίδραση του κιτρικού νατρίου, ως συμπλοκοποιητικού μέσου, στην ηλεκτροαπόθεση των καθαρών ουσιών χαλκού, ινδίου και του τριμερούς κράματος. Αυτοί παρατήρησαν ότι τα δυναμικά απόθεσης του χαλκού και σεληνίου μετατοπίζονται προς την αρνητική κατεύθυνση αυξανόμενης της συγκέντρωσης του κιτρικού, ενώ το δυναμικό απόθεσης του ινδίου παραμένει ανεπηρέαστο. Ακόμα, η παρουσία του κιτρικού βελτιώνει την κρυσταλλικότητα της αποτιθέμενης φάσης του ινδίου.

Βασική πειραματική εργασία σε αυτό το πλαίσιο έγινε από τους Pottier και Maurin³⁰, οι οποίοι επιχείρησαν πρώτοι να αποθέσουν υμένια $CuInSe_2$ από όξινα διαλύματα κιτρικών. Λεία, κρυσταλλικά αποθέματα $CuInSe_2$ παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πάνω σε ηλεκτρόδια περιστρεφόμενου δίσκου Ti ή Ni, διαδικασία ελεγχόμενη από τη διάχυση του $Cu(II)$. Η χρήση των κιτρικών ιόντων βρέθηκε να (i) μετατοπίζει το δυναμικό απόθεσης του χαλκού στην αρνητική κατεύθυνση, (ii) μειώνει το ρεύμα του πλατό διάχυσης (τροποποιώντας τον συντελεστή διάχυσης των ιόντων χαλκού) και (iii) ανακόπτει τις επιφανειακές δράσεις μέσω της δράσης αποσυμπλοκοποίησης του $(CuHCit)^{2-}$ και πιθανόν επίσης μέσω μιας επιπρόσθετης ανασταλτικής δράσης, εξαιτίας των ελεύθερων ιόντων του συμπλοκοποιητή $[Cit]^{3-}$. Σημειώθηκε ότι ο μειωμένος ρυθμός ανάπτυξης είναι θεμελιώδης στην χωροταξική οργάνωση των διαφόρων στοιχείων σε ατομική κλίμακα, επιτρέποντας την οικοδόμηση ενός τρισδιάστατου δικτύου χαρακτηριστικού της καθορισμένης ένωσης. Σαν αποτέλεσμα, το συμπλοκοποιητικό μέσο προήγαγε το σχηματισμό καθορισμένων κρυσταλλικών ενώσεων. Τα αποτελέσματα βολταμετρίας και χαρακτηρισμού

στερεάς κατάστασης έδειξαν ότι ο σχηματισμός καθορισμένων κρυσταλλικών ενώσεων σχετίζεται με μια αργή, επιφανειακή διεργασία σε σειρά με το βήμα διάχυσης, που συνδέεται με τον σχηματισμό ενός πλατό ρεύματος στις καμπύλες πόλωσης σε αυτό ακριβώς το εύρος δυναμικού. Αυτή η αργή επιφανειακή διεργασία έχει σημαντικές συνέπειες: τείνει να καταστείλει την τάση σχηματισμού μη συμπαγών μορφολογιών, όπως δενδρίτες, σπογγώδη ή σε μορφή σκόνης στρώματα, τα οποία συχνά συναντώνται στην περίπτωση αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν μόνο υπό τον έλεγχο μεταφοράς μάζας. Επιτρέπει την καλή κρυστάλλωση του υλικού, η σύσταση του οποίου είναι κοντά σε εκείνη της καθορισμένης ένωσης. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε ότι η εμφάνιση της καθορισμένης ένωσης σχετίζεται φανερά με την μορφή της καμπύλης πόλωσης. Ουσιαστικά, οι ενώσεις Cu_9In_4 , Cu_2Se και CuInSe_2 λαμβάνονταν σε μια περιοχή δυναμικών όπου η κλίση dI/dV ήταν πολύ χαμηλή και, σε κάποιες περιπτώσεις, ακόμα και αρνητική.

Οι Guillén et al.³¹ κατάφεραν να παρασκευάσουν σχεδόν στοιχειομετρικά, χαλκοπυριτικά υμένια, με μικρή περίσσεια Cu και Se μέσω ηλεκτροαπόθεσης ενός βήματος από υδατικά διαλύματα θεικών, που περιείχαν 0.4 M κιτρικό οξύ, 3 mM Cu(II), 6 mM In(III) και 5 mM σεληνιώδους οξέος, με pH 1.7, σε δυναμικά μεταξύ -0.6 και -0.7 V (SCE). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις κιτρικού οξέος στο διάλυμα μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντική μεταβολή της ποιότητας του υμενίου, λόγω ενσωμάτωσης οργανικών προσμείξεων στα στρώματα, και επηρεάζουν επίσης την σταθερότητα του διαλύματος. Οι ερευνητές μελέτησαν επιπλέον τις διαδοχικές διεργασίες, οι οποίες περιελάμβαναν την ηλεκτροαπόθεση στρώματος καθαρού Cu από διάλυμα θεικού χαλκού και την ακόλουθη απόθεση μίγματος In-Se από διάλυμα θεικού ινδίου και σεληνιώδους οξέος^{32,33}. Οι δύο προσπάθειες συνδυάζονταν επίσης μέσω της εφαρμογής συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης πάνω σε ένα προηγούμενο αποτιθέμενο στρώμα Cu. Η συνδυασμένη διεργασία επέτρεπε την εξέταση της επίδρασης του αρχικά πλούσιου σε χαλκό μηχανισμού ανάπτυξης. Μεταξύ των γενικών συμπερασμάτων αυτών των εργασιών³⁴ ήταν ότι η ηλεκτροαπόθεση ενός βήματος μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό CuInSe_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η ανόπτηση απαιτείται για την ανακρυστάλλωση του υλικού. Για την ακολουθούμενη απόθεση των In-Se σε στρώματα Cu, μια μερική αντίδραση μεταξύ των συστατικών ανιχνεύτηκε κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας για το σχηματισμό CuInSe_2 , αλλά η ανόπτηση κρίθηκε απαραίτητη για την ολοκλήρωση του σχηματισμού του CuInSe_2 μέσω της αντίδρασης των διμερών ενώσεων, κυρίως Cu_{2-x}Se και In_2Se_3 . Πιο πλήρης αντίδραση και καλύτερη κρυσταλλικότητα μπορεί να επιτευχθεί για την ίδια θερμοκρασία ανόπτησης, εισάγοντας στοιχειακό Se κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας. Σε ατμόσφαιρα Se ευνοήθηκαν ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των φάσεων σεληνιδίων. Η ανακρυστάλλωση του CuInSe_2 μπορούσε να βελτιωθεί επίσης χρησιμοποιώντας την επίδραση κάποιας περίσσειας χαλκοσεληνιδίων. Αναφέρθηκε ότι ένα υλικό πλούσιο σε Cu έχει την καλύτερη μορφολογία και μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων, ενώ η ύπαρξη επιφανειακού στρώματος πλούσιου σε In είναι απαραίτητη για την εξασφάλιση καλής ηλεκτρικής σύνδεσης στο ηλιακό στοιχείο. Τα καλύτερα αποτελέσματα σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές επετεύχθησαν χρησιμοποιώντας διεργασία δύο στρωμάτων (bilayer), η οποία περιελάμβανε την απόθεση ενός πλούσιου σε In στρώματος πάνω σε ένα πλούσιο σε Cu υμένιο.

Οι Gomez et al.³⁵ ανέφεραν ότι το βέλτιστο διάστημα δυναμικών ποτενσιοστατικής απόθεσης για την λήψη του χαλκοπυριτίτη CISE από όξινα (pH 2), θεικά-σεληνιώδη (με όμοιες συγκεντρώσεις πρόδρομων) διαλύματα κιτρικού νατρίου, πάνω σε περιστρεφόμενη κάθοδο, είναι από -0.7 έως -0.9 V (SCE). Οι αναλύσεις των ποτενσιοστατικών, μεταβατικών καμπυλών ρεύματος πάνω σε δισκία υαλώδους άνθρακα έδειξαν ότι, κάτω από τις εφαρμοζόμενες συνθήκες, η ηλεκτροκρυστάλλωση εξελίσσεται σύμφωνα με ένα 3D μοντέλο σταδιακής ανάπτυξης πυρήνων με έλεγχο διάχυσης. Οι Raffaele et al.³⁶ παρασκεύασαν πυκνά, πολυκρυσταλλικά υμένια με ομοιογενή επιφανειακή μορφολογία από 1 mM CuSO_4 , 10 mM $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (20 mM In^{3+}), 5 mM SeO_2 , 25 mM κιτρικό νάτριο (pH δεν δίνεται) διαλύματα, σε υπόστρωμα Mo, σε δυναμικά απόθεσης εντός -1.0 και -1.4 V (SCE). Το μέγεθος κόκκων των αποθεμάτων μειωνόταν με την αύξηση του αρνητικού δυναμικού και λαμβάνονταν πιο ομοιόμορφα υμένια. Απόθεση σε πλαστικά υποστρώματα επικαλυμμένα με Au επιχειρήθηκε³⁷ επίσης από διαλύματα χλωριδίων-σεληνιδίων (1 mM CuCl_2 , 5 mM InCl_3 , 1 mM SeO_2 , pH = 1.65) παρουσία 1 M TEA και 0.1 M κιτρικού

νατρίου. Βρέθηκε ότι, τα συμπλοκοποιητικά μέσα στα προτεινόμενα επίπεδα συγκέντρωσης βελτιώνουν την στοιχειομετρία του υμενίου, καθώς καταστέλλουν την αναγωγή των ιόντων Cu (TEA) και την επίδραση της έκλυσης υδρογόνου (κιτρικό Na). Τα βέλτιστα λεπτά υμένια CISe (όπως ορίζονταν κατόπιν ανόπτησης για 1 h στους 150 °C σε ατμόσφαιρα N_2) παρασκευάστηκαν σε δυναμικό -1.5 V vs. SCE .

Οι Kang et al.³⁸ μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση ενός βήματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από υδατικό λουτρό χλωριδίων–σεληνιδίων, 4.35 mM CuCl_2 , 5.56 mM InCl_3 , 8.14 mM H_2SeO_3 , 0.26 M LiCl, με γαλακτικό οξύ/γαλακτικό νάτριο, ως ρυθμιστικό του pH (pH 2.5). Οι ερευνητές παρασκεύασαν σχεδόν στοιχειομετρικά και λεία, χαμηλής κρυσταλλικότητας λεπτά υμένια από την ποτενσιοστατική απόθεση στο διάστημα -0.7 έως -0.9 V (SCE) πάνω σε Mo/γυαλί και υποστήριζαν ότι το λουτρό εαυτό παρείχε μακροχρόνια σταθερότητα. Μετά την απόθεση, τα υμένια υπέστησαν σεληνίωση στους 480 °C, υπό κενό σε ατμόσφαιρα στοιχειακού Se. Η ακόλουθη σεληνίωση οδηγούσε σε μια χαλκοπυριτική δομή με προτιμώμενο [112] προσανατολισμό και καλά σχηματισμένες έδρες μεγάλων κόκκων, η οποία τεκμηριώθηκε από μετρήσεις XRD, SEM και Raman.

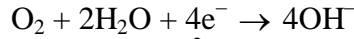
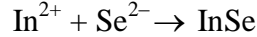
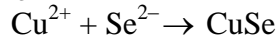
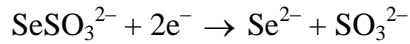
Οι Beyhan et al.³⁹ εκτέλεσαν βολταμμετρία και ποτενσιοστατική απόθεση λεπτών υμενίων CISe σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πάνω σε υποστρώματα ITO/γυαλί, από υδατικά διαλύματα που δεν αναδεύονταν και περιείχαν συγκεντρώσεις της τάξης των milimol από CuCl_2 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ και H_2SeO_3 , μαζί με 0.7 M LiCl και 1 mM benzotriazole (BTA), διαλυμένο σε ρυθμιστικό διάλυμα pHydrion buffer (pH 3), δηλ. ένα μείγμα σουλφαμικού οξέος ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) και διφθαλικού καλίου ($\text{C}_6\text{H}_4-1,2(\text{COOK})_2$), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την μείωση της καταβύθισης των μεταλλικών οξειδίων ή υδροξειδίων στο διάλυμα. Η επίδραση της προσθήκης BTA, ως συμπλοκοποιητή, μελετήθηκε ανεξάρτητα για τα τρία αυτά συστατικά. Το BTA είναι γνωστό ότι σχηματίζει σύμπλοκα με τα ιόντα χαλκού σε όξινο διάλυμα, όταν προσροφηθεί χημικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Πράγματι, η σύμπλοκη δράση είχε σαν αποτέλεσμα την κατά $\sim 180 \text{ mV}$ αρνητική μετατόπιση του δυναμικού αναγωγής του Cu(II), ενώ τόσο η διάλυση όσο και η απόθεση του μετάλλου βρέθηκαν να παρεμποδίζονται εξαιτίας της προσρόφησης BTA στην κάθοδο. Ομοίως, μια (μικρότερη) αρνητική μετατόπιση δυναμικού παρατηρήθηκε για την απόθεση του ινδίου. Καμία τέτοια μετατόπιση δεν παρατηρήθηκε για το σελήνιο, αλλά οι εντάσεις ρεύματος των δύο σχετικών καθοδικών, βολταμμετρικών κορυφών αυξάνονταν, υποδεικνύοντας έτσι την ενίσχυση του ρυθμού αναγωγής παρουσία του BTA. Αυτό αποδόθηκε, μάλλον αμφίβολα, στην αύξηση της συγκέντρωσης H^+ εξαιτίας της διάστασης του BTA. Ιδανικά, διατηρώντας το λόγο $[\text{Se(IV)}]/[\text{Cu(II)}]$ στο διάλυμα ίσο με 6 ($= 6.89/1.14$), λεία και σχεδόν στοιχειομετρικά ($\text{CuInSe}_{1.8}$) υμένια CIS ελήφθησαν στα -0.55 V/SCE , παρουσία αποκλειστικά του BTA. Το ρυθμιστικό διάλυμα pHydrion buffer εξασφάλιζε σταθερότητα στο λουτρό της ηλεκτροαπόθεσης και βρέθηκε να βελτιώνει τη διαδικασία απόθεσης προς στοιχειομετρικά CISe υμένια. Οι Sene et al.⁴⁰ έδειξαν ότι, παρά το γεγονός ότι το ρυθμιστικό διάλυμα pHydrion buffer σταθεροποιεί το διάλυμα απόθεσης (που περιέχει θειικά ιόντα), ωστόσο, δεν επηρεάζει την σύσταση των αποτιθέμενων, σε ένα βήμα, υμενίων CISe, διατηρώντας τον χημικό μηχανισμό ανάπτυξης υμενίων, αλλά έχοντας συνέπειες στις μορφολογίες τους. Έτσι, στρώματα χαμηλότερης πυκνότητας και με πιο τυχαία προσανατολισμένους κρυσταλλίτες συγκρίνονται με αποθέματα, τα οποία ελήφθησαν από διαλύματα χωρίς ρυθμιστικά. Αποτέλεσμα της ύπαρξης ειδών του ρυθμιστικού διαλύματος pH είναι είτε η επιβράδυνση της διάχυσης των ηλεκτρενεργών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, είτε η ενεργοποίηση της επιφάνειας και η προσρόφηση των αναπτυσσόμενων CISe σωματιδίων. Η ηλεκτροαπόθεση από λουτρά χωρίς ρυθμιστικό του pH οδήγησε σε πιο λεία, πιο πυκνά και (112) προσανατολισμένα στρώματα CIS, των οποίων η ανώτερη απόδοση μετατροπής (η υψηλότερη 8.7%) σε πρότυπες διατάξεις ηλιακής κυψελίδας μπορούσε να συγκριθεί με εκείνες που παρασκευάστηκαν από υμένια που αποτέθηκαν παρουσία ρυθμιστικού (pHhydrion) στο διάλυμα.

Πιο πρόσφατα⁴¹, η ενός λουτρού ηλεκτροαπόθεση από υδατικά διαλύματα χλωριδίων (2.56 mM CuCl_2 , 2.4 mM InCl_3 , 4.8 mM SeO_2 , 0.24 M KCl) που περιείχαν σουλφαμικό οξύ (H_3NSO_3) και όξινο φθαλικό κάλιο ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), 10 mM το καθένα, ως ρυθμιστικά του pH/συμπλοκοποιητικά μέσα, φάνηκε να οδηγεί στον σχηματισμό πυκνών, κρυσταλλικών CuInSe_2 υμενίων με ομοιόμορφες, επίπεδες επιφάνειες χωρίς καμία μεταγενέστερη κατεργασία. Οποιοσδήποτε δευτερεύουσες φάσεις, όπως οι CuSe και Cu_2Se , στα αποτιθέμενα υμένια είχαν εξαλειφθεί επιτυχώς με την ρύθμιση των παραμέτρων του λουτρού απόθεσης. Υμένια CuInSe_2 που αποτέθηκαν πάνω σε στρώματα In_2Se_3 (buffer layer films), τα οποία είχαν προηγουμένως αποτεθεί σε γυαλί ITO από διαλύματα 2.4 mM InCl_3 , 4.8 mM SeO_2 , 0.24 M LiCl απαλλαγμένα από ρυθμιστικά/συμπλοκοποιητικά μέσα.

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, εξαιτίας θεμάτων διαλυτότητας τα περισσότερα λουτρά ηλεκτροαπόθεσης έχουν χαμηλό pH, αν και ισχυρά αλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν επίσης σε κάποιες μελέτες. Έτσι, ένα πολύ ενδιαφέρον ερώτημα αφορά την δυνατότητα παρασκευής στρωμάτων CuInSe_2 με ηλεκτροχημική απόθεση από αλκαλικά διαλύματα με τα κατάλληλα υπό αυτές τις συνθήκες σεληνοθειώδη ως πηγή σεληνίου, μαζί με κατάλληλα πρόδρομα σύμπλοκα ινδίου και χαλκού.

Η σκοπιμότητα της ανάπτυξης στοιχειομετρικών, χαλκοπυριτικών CuInSe_2 λεπτών υμενίων από ένα διάλυμα που περιείχε σεληνοθειώδη υψηλού pH, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης εξετάστηκε από τους Carg et al.⁴², οι οποίοι χρησιμοποίησαν ένα ηλεκτρολυτικό μείγμα αποτελούμενο από 10 ml CuCl 2.5 mM, 10 ml InCl_3 15.12 mM, 10 ml κιτρικού οξέος 0.25 M, 10 ml σεληνοθειώδους νατρίου 2.5 mM και 10 ml NH_4OH , με pH που διατηρήθηκε μεγαλύτερο του 9. Οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν για περίπου 15 min, γαλβανοστατικά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από διάλυμα χωρίς ανάδευση μεταβάλλοντας (i) την πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, και (ii) τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η βασική αρχή της μεθόδου ήταν ότι το υδροξείδιο του αμμωνίου και το κιτρικό οξύ, σύμπλοκα του Cu^{+2} και In^{3+} στο διάλυμα, διασπώνται για να δώσουν ένα ελεγχόμενο αριθμό μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο. Εκεί συνδέονται με Se^{2-} , το οποίο προήλθε από την αναγωγή του SeSO_3^{2-} ($+ 2e^- \rightarrow \text{Se}^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$) προς σχηματισμό υμενίων CuInSe_2 . Η μείωση του σεληνοθειώδους θεωρήθηκε ότι ελέγχεται από διάχυση (convective diffusion). Οι μελέτες έδειξαν ότι τα αποτιθέμενα υμένια είχαν μεγέθη κόκκων από 0.7 έως 1.5 μm και η σύστασή τους ήταν ελεγχόμενη από δύο ανεξάρτητες μεταβλητές: (α) την πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης και (β) την περιεκτικότητα InCl_3 στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα αποτιθέμενα υμένια θεωρήθηκαν κατάλληλα για εφαρμογή σε ηλιακές κυψέλες ύστερα από ανόπτηση σε κατάλληλα περιβάλλοντα, όντας απαλλαγμένα από βελονοειδείς οπές και ρωγμές. Ηλεκτρικές μετρήσεις έδειξαν ότι τα αποτιθέμενα υμένια ήταν p -τύπου και είχαν αντίσταση περίπου $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Η προηγούμενη τεχνική επεκτάθηκε στο ψευδοδιμερές σύστημα θειοσεληνιδίου χαλκού και ινδίου (copper indium sulfoselenide)⁴³, χρησιμοποιώντας ένα σχεδόν ταυτόσημο με το προηγούμενο ηλεκτρολυτικό μείγμα, το οποίο περιείχε επιπλέον 10 ml θειοθειικού νατρίου ($< 0.4 \text{ mM}$), ως πρόδρομο του θείου. Λεπτά υμένια αποτέθηκαν για 15 min πάνω σε ITO/γυαλί, γαλβανοστατικά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από διάλυμα χωρίς ανάδευση. Το αποτιθέμενο $\text{CuInS}_x\text{Se}_{2-x}$ βρέθηκε να είναι μη στοιχειομετρικός χαλκοπυρίτης ($c/a \approx 1.96$), με οπτικό ενεργειακό διάκενο που κυμαίνεται από 1.20 eV (πλούσιο σε σελήνιο) έως 1.47 eV (πλούσιο σε θείο). Η αύξηση της ατομικής αναλογίας των χαλκογενών S:Se στον ηλεκτρολύτη, βρέθηκε να αυξάνει αρχικά το πλάτος του ενεργειακού διακένου, φθάνοντας το ανώτατο όριο στα S:Se ≈ 0.05 και μετά σταθεροποιείται. Η παρατηρούμενη μεταβολή του ενεργειακού διακένου με την ατομική αναλογία αποδόθηκε φυσικά, όπως επιβεβαιώθηκε επιπλέον και από τα δεδομένα XRD, στην σταδιακή αύξηση της CuInS_2 φάσης (E_g 1.5 eV) στο υμένιο σε βάρος της CuInSe_2 φάσης (E_g 1.0 eV).

Η ίδια ερευνητική ομάδα⁴⁴ μελέτησε την ηλεκτροχημική διαδικασία σεληνίωσης βασισμένη σε σεληνοθειώδη πρόδρομα, των προ-αποτιθέμενων μεταλλικών στρωμάτων στοιχειακού Cu και In.

Κινητική της σεληνίωσης

Οι Araujo et al.⁴⁵ αναφέρθηκαν στην ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση λεπτών υμενίων CISe σε διάφορα υποστρώματα από ένα αποξυγονωμένο, χωρίς ανάδευση, αλκαλικό (pH 8.5), υδατικό διάλυμα νιτρικών αλάτων και σεληνιωδών με 3 mM Cu(NO₃)₂, 3 mM In(NO₃)₃, 5 mM SeO₂, 0.6 M νιτρικό οξύ και 0.3 M διαιθυλενοτριαμίνη. Το τελευταίο χρησιμοποιήθηκε ως συμπλοκοποιητικό μέσο, προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός στοιχειακού Cu και In (σε pH 8.5, Cu⁺² και διαιθυλενοτριαμίνη σχηματίζουν ένα ισχυρό σύμπλοκο, το οποίο μετατοπίζει το δυναμικό αναγωγής του χαλκού σε πιο αρνητικές τιμές, φέρνοντάς το κοντά στο δυναμικό απόθεσης του ιδίου). Τα αποτιθέμενα υμένια ήταν άμορφα σε όλες τις περιπτώσεις. Τα αποθέματα που υπέστησαν ανόπτηση (σε ατμόσφαιρα N₂, στους 400 °C για ITO και στους 500 °C για Al και υποστρώματα χάλυβα) αναφέρθηκε ότι περιέχουν τον χαλκοπυρίτη CuInSe₂, χαλκοσεληνίδια και In₂O₃.

Η ηλεκτροαπόθεση από μη υδατικό, διάλυμα αιθυλενογλυκόλης⁴⁶ με 2.56 mM CuCl₂, 4.80 mM InCl₃, 4.47 mM SeCl₄ και 0.20 M LiCl ως βοηθητικό ηλεκτρολύτη, σε θερμοκρασία 150 °C, οδήγησε στην παρασκευή μη συνεκτικών στρωμάτων σε μορφή σκόνης, με άμορφη και πολυφασική φύση η οποία, κατόπιν θερμικής κατεργασίας, παρατηρήθηκε να περιλαμβάνει διμερή Cu–Se και CuInSe₂ φάσεις. Οι ερευνητές κατέληξαν στο ότι η απόθεση από υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι προτιμότερη για την ηλεκτροαπόθεση του χαλκοπυριτικού υλικού.

Οι Endres et al.⁴⁷ εξέτασαν την συνεχή ηλεκτροαπόθεση του τεφρού σεληνίου, ιδίου και χαλκού σε ιοντικό υγρό 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoro-methyl-sulfonyl) αμιδίου ([BMP]Tf₂N). Το ([BMP]Tf₂N) χρησιμοποιήθηκε επειδή προσφέρει υψηλή θερμική σταθερότητα και μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο συγκρινόμενο με τους υδατικούς ηλεκτρολύτες. Κρυσταλλικό, γκρι σελήνιο θα μπορούσε να επιτευχθεί σε θερμοκρασίες ≥ 100 °C. Νανοκρυσταλλικό ίνδιο με μεγέθη κόκκων μεταξύ 100 και 200 nm σχηματίστηκε στο ιοντικό υγρό που περιείχε 0.1 M InCl₃, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Βρέθηκε επίσης ότι τα χημικά παράγωγα του χαλκού(I) μπορούν να εισαχθούν στο ιοντικό υγρό με ανοδική διάλυση ενός ηλεκτροδίου χαλκού και νανοκρυσταλλικός χαλκός με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών περίπου 50 nm μπορούσε να ληφθεί, χωρίς την προσθήκη προσθέτων, στον προκύπτον ηλεκτρολύτη.

Οι Shivagan et al.⁴⁸ μελέτησαν για πρώτη φορά, την ηλεκτροχημεία των στοιχείων της χαλκοπυριτικής οικογένειας στον αέρα και στο σταθερό στο νερό, ιοντικό υγρό χλωριδίων χολίνης/ευτηκτικής ουρίας που λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [choline chloride/urea eutectic Reline (RTIL)], και ερεύνησαν την σκοπιμότητα χρήσης αυτού του μέσου για την απόθεση των Cu–In, Cu–In–Se και Cu–In–Ga–Se πρόδρομων υμενίων, τα οποία μπορούν να υποστούν σεληνίωση προς σχηματισμό CIS και CIGS. Ικανοποιητικός έλεγχος της σύστασης του υμενίου επιτεύχθηκε με την επιλογή του δυναμικού απόθεσης και την απλή συνδυαστική παραλλαγή των συγκεντρώσεων του λουτρού. Φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι τα ληφθέντα υμένια ήταν p-τύπου ημιαγωγοί, με ταχεία απόκριση στην διακοπτόμενη ακτινοβόληση με λευκό φως.

4.2 Ηλεκτροαπόθεση λεπτών υμενίων CuInSe₂

Οι προσπάθειες σύνθεσης του ημιαγωγού CuInSe₂ με την μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης έχουν ξεκινήσει από τα μέσα της δεκαετίας του '80. Ωστόσο ακόμα και σήμερα είναι άγνωστος ο ακριβής μηχανισμός της ηλεκτροσύνθεσης. Αυτή η αδυναμία οφείλεται στις μεγάλες αποκλίσεις που έχουν τα δυναμικά αναγωγής των Cu(II), In(III) και Se(IV)⁴⁹:

- $$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$$

$$E = E^0(\text{Cu}^{2+/0}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cu}}} \right) \quad \text{με } E^0(\text{Cu}^{2+/0}) = -0.2998 \text{ V vs. MSE}$$
- $$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$$

$$E = E^0(\text{In}^{3+/0}) + \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{\alpha_{\text{In}^{3+}}}{\alpha_{\text{In}}} \right) \quad \text{με } E^0(\text{In}^{3+/0}) = -0.98 \text{ V vs. MSE}$$
- $$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$E = E^0(\text{Se}^{4+/0}) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{\alpha_{\text{H}_2\text{SeO}_3}}{\alpha_{\text{Se}}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{H}^+} \quad \text{με } E^0(\text{Se}^{4+/0}) = +0.10 \text{ V vs. MSE}$$

Αυτές οι διαφορές δυσχεραίνουν την απευθείας αντίδραση μεταξύ τους για τον σχηματισμό της επιθυμητής φάσης. Συγχρόνως αυτή είναι η αιτία που η ηλεκτροαπόθεση οδηγεί σε πολυφασικά υμένια, καθώς σχηματίζονται φάσεις, είτε διμερών είτε τριμερών ενώσεων, που θερμοδυναμικά είναι ευκολότερο να πραγματοποιηθούν.

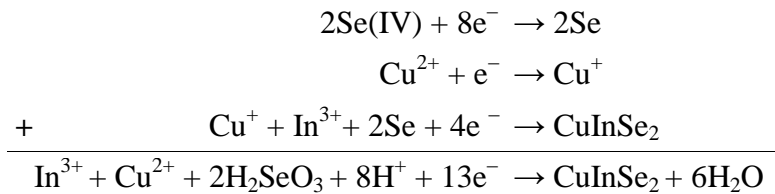
Μία λύση στο πρόβλημα που προκύπτει από τη διαφορά των δυναμικών των ημιαντιδράσεων είναι η χρήση ενός συμπλοκοποιητικού μέσου. Το συμπλοκοποιητικό μέσο έχει τον ρόλο να εμποδίσει την αναγωγή του Cu (πρακτικά γίνεται πιο αρνητικό το δυναμικό αναγωγής του), ώστε να επιτραπεί οξειδοαναγωγικά η συναπόθεση του στη κάθοδο με το In³⁺. Επιπλέον η ύπαρξη του στο λουτρό μεταβάλλει τις κινητικότητες των ιόντων⁵⁰, ρυθμίζει το pH⁵¹ και ενισχύει τη μεταφορά φορτίου. Η μεταφορά φορτίου μειώνει το εύρος των δυναμικών απόθεσης, βελτιώνοντας την ποιότητα των αποθεμάτων³¹. Διάφορα συμπλοκοποιητικά μέσα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς είναι τα⁵²: τριαιθανολαμίνη, ιόντα θειοκυανίου (SCN⁻), κιτρικά, αιθυλενοδιαμίνη, τριαιθανολαμίνη, γλυκίνη, EDTA, benzotriazole, οργανικά συμπλέγματα και η υδραζίνη (N₂H₄). Από αυτά τα κιτρικά (Na₃Cit) δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα, ενώ τα πρόδρομα N₂H₄ αποφεύγονται λόγω τοξικότητας, παρά το γεγονός ότι δίνουν υμένια υψηλής ποιότητας.

Επιπλέον απαραίτητη είναι η προσθήκη ενός αδρανούς βοηθητικού ηλεκτρολύτη. Χάρη στην προσθήκη του αυξάνεται η ιοντική ισχύς (ή αγωγιμότητα) του διαλύματος. Μάλιστα, όσο μικρότερη είναι η ακτίνα του μεταλλικού ιόντος, τόσο αυξάνεται η φόρτιση. Αύξηση της φόρτισης οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού με αποτέλεσμα να δημιουργούνται λιγότερα μεταλλικά συμπλέγματα. Οι πιο συχνοί αδρανείς βοηθητικοί ηλεκτρολύτες που συναντώνται στη βιβλιογραφία είναι το KNO₃ και το TEA³⁷.

Προσπάθειες κατανόησης και προσδιορισμού του σχηματισμού του CuInSe₂ και των υπολοίπων φάσεων από το τριμερές σύστημα Cu–In–Se έχουν καταβληθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες. Τα αποτελέσματα τους τα προβάλλουν είτε με διαγράμματα Pourbaix (δυναμικό απόθεσης συναρτήσει pH)⁵³, είτε με διαγράμματα του δυναμικού απόθεσης συναρτήσει της αναλογίας α των ροών J του Se(IV) προς του Cu(II) ($\alpha = J_{\text{Se(IV)}}/J_{\text{Cu(II)}}$)^{50, 54}, ή με διαγράμματα του δυναμικού απόθεσης συναρτήσει των χαρακτηριστικών λόγων των συγκεντρώσεων σε Cu, In και Se των αποθεμάτων: $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]}$ και $\frac{[\text{Se}]}{[\text{Cu}]+[\text{In}]}$. Στις μελέτες τους παραθέτουν και μία σειρά πιθανών

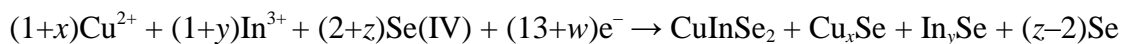
οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό των πολυφασικών υμενίων. Όλες οι μελέτες καταλήγουν σε συμφωνία ως προς τη γενική πορεία ηλεκτροαπόθεσης των λεπτών υμενίων και ως προς ένα αριθμό πιθανών αντιδράσεων σχηματισμών του CuInSe₂ με τα κανονικά δυναμικά τους.

Η απόθεση λεπτού υμενίου από ηλεκτρολυτικό διάλυμα του τριμερούς συστήματος Cu–In–Se εξαρτάται από τα δυναμικά σχηματισμού και τις αναλογίες των συγκεντρώσεων των προδρόμων ιόντων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα IV–1⁵⁵, τα ιόντα Cu(II) και Se(IV) του διαλύματος ανάγονται κατευθείαν σε CuSe με αναλογία [Cu²⁺]/[Se⁴⁺]= 1.25 για δυναμικό E₁. Στην συνέχεια το CuSe ανάγεται σε Cu₂Se και Se²⁻ για δυναμικό E₂. Τα Cu₂Se και Se²⁻ αντιδρούν με το In(III) που βρίσκεται στο διάλυμα μέσω μίας ομογενούς χημικής αντίδρασης (C) για να σχηματισθεί CuInSe₂. Ίσως το Se²⁻ αντιδράσει χημικά με το Se(IV) για τον σχηματισμό στοιχειακού Se ή με το In(III) για τον σχηματισμό In₂Se₃ (αντίδραση C'). Σύμφωνα με τα προηγούμενα η συνολική καθοδική πορεία σχηματισμού μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι¹:

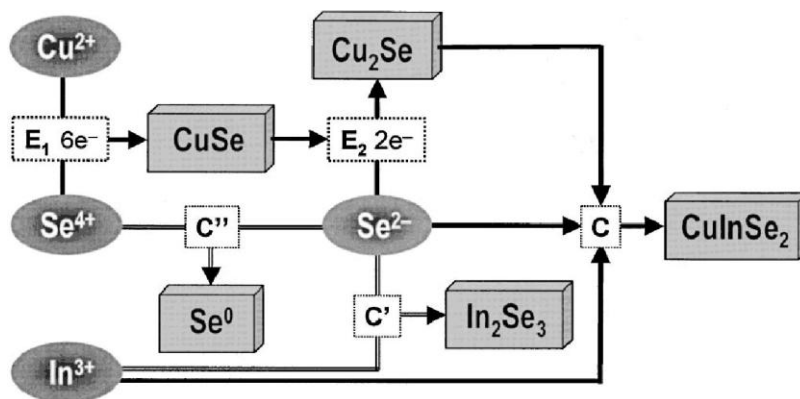


στην οποία συμπεριλαμβάνεται η μεταφορά δεκατριών ηλεκτρονίων ανά mol παραγόμενου προϊόντος CuInSe₂.

Μία πιο γενική και ποιοτική παρουσίαση της παραπάνω καθοδικής αντίδρασης απόθεσης από ένα τυπικό λουτρό σεληνιδίων, όξινο χαρακτήρα, μπορεί να συμπεριλαμβάνει και τις φάσεις προσμίξεων Cu_xSe και In_ySe σχεδόν καθολικά παρούσες κατά την απόθεση CuInSe₂, σύμφωνα με την αντίδραση²⁵:

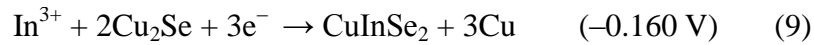
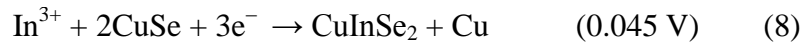


όπου x, y και z είναι τιμές μικρότερες της μονάδας και w είναι ο αριθμός των παραπάνω από δεκατρία ηλεκτρονίων που λαμβάνονται από την παρούσα διαδικασία, όπως υπολογίζονται από την σχέση $w = 2x + 3y + 4z$.



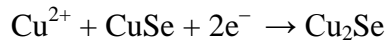
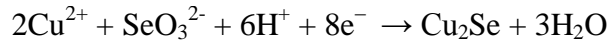
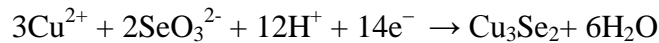
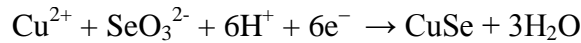
Σχήμα IV–1: Γενική πορεία σχηματισμού CuInSe₂ από το ηλεκτρολυτικό λουτρό του τριμερούς συστήματος Cu–In–Se⁵⁵.

Ο ακριβής προσδιορισμός του μηχανισμού απόθεσης εξαρτάται από την ακριβή χημική σύνθεση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, το είδος του υποστρώματος, τα επιβαλλόμενα ρεύματα, και άλλα. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα ποικίλα χημικά είδη που υπάρχουν στο τριμερές σύστημα, ο μηχανισμός σύνθεσης του CuInSe_2 μπορεί να προσδιορισθεί με ορισμένες τριμερείς αντιδράσεις σχηματισμού. Σε αυτές η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό του CuInSe_2 εκδηλώνεται από την υποτασική απόθεση του ινδίου. Σύμφωνα με όλα τα προηγούμενα παρατίθεται μίας σειρά πιθανών αντιδράσεων με σειρά μειουμένου καθοδικού δυναμικού (μετρημένα με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου)⁵⁶:

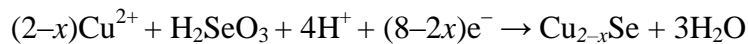


Σε όλες τις περιπτώσεις για την σύνθεση του CuInSe_2 υπάρχει η ανάγκη ύπαρξης κάποιων πρόδρομων ενώσεων, όπως H_2Se ή στοιχειακού Se στο λουτρό και προαποθέσεις ενώσεων Cu_xSe και In_2Se_3 στο ηλεκτρόδιο. Όλες αυτές οι ενώσεις, εάν δεν λειτουργήσουν ως πρόδρομα για τον σχηματισμό του χαλκοπυρίτη, παραμένουν ως διαφορετικές φάσεις του ηλεκτροαποθέματος.

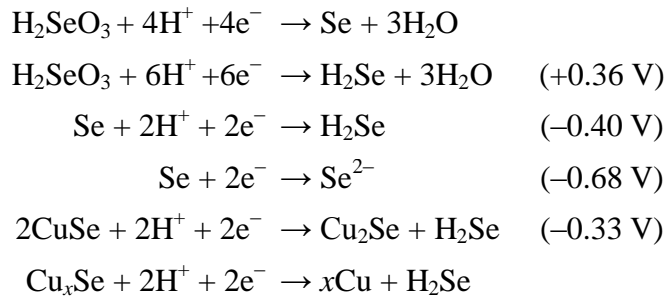
Οι προαποθέσεις χαλκοσελινιδίων είναι της μορφής CuSe στα θετικότερα δυναμικά, ενώ όσο η αναγωγή προχωρά σε πιο αρνητικά δυναμικά σχηματίζονται διαφορετικές φάσεις: $\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$ ⁵⁶:



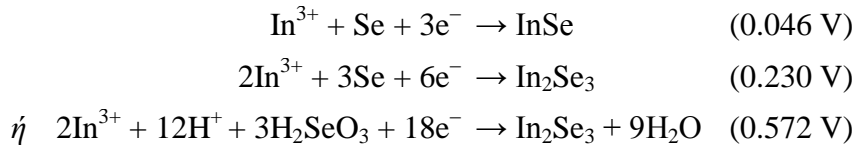
Μικρές αποκλίσεις της στοιχειομετρίας από την ιδανική φάση Cu_2Se θα οδηγήσουν στη φάση Cu_{2-x}Se , με x μεταξύ 0 και 1. Πρέπει να τονισθεί ότι η φάση Cu_{2-x}Se δε σχετίζεται με τη φάση τυχαίας στοιχειομετρίας Cu_xSe , όπου το x έχει πολύ μεγαλύτερο εύρος δυνατών τιμών. Τα προαποθέματα Cu_{2-x}Se πιθανότατα προέρχονται από τις αντιδράσεις της μορφής⁵³:



Το Se υπάρχει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό υπό την μορφή H_2SeO_3 . Η αναγωγή του H_2SeO_3 στο λουτρό οδηγεί σε στοιχειακό Se ή στην πρόδρομη ένωση H_2Se . Η αναγωγή του στοιχειακού Se οδηγεί επίσης σε H_2Se . Μια άλλη δυνατότητα λήψης της πρόδρομης ένωσης H_2Se έρχεται από την αναγωγή των προαποθεμάτων Cu_xSe . Όλες αυτές δυνατότητες δίνονται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Τέλος ο σχηματισμός των πρόδρομων ενώσεων In_2Se_3 προκύπτει από την χημική αντίδραση ιόντων In(III) με το Se με τρεις πιθανούς τρόπους⁵⁷:



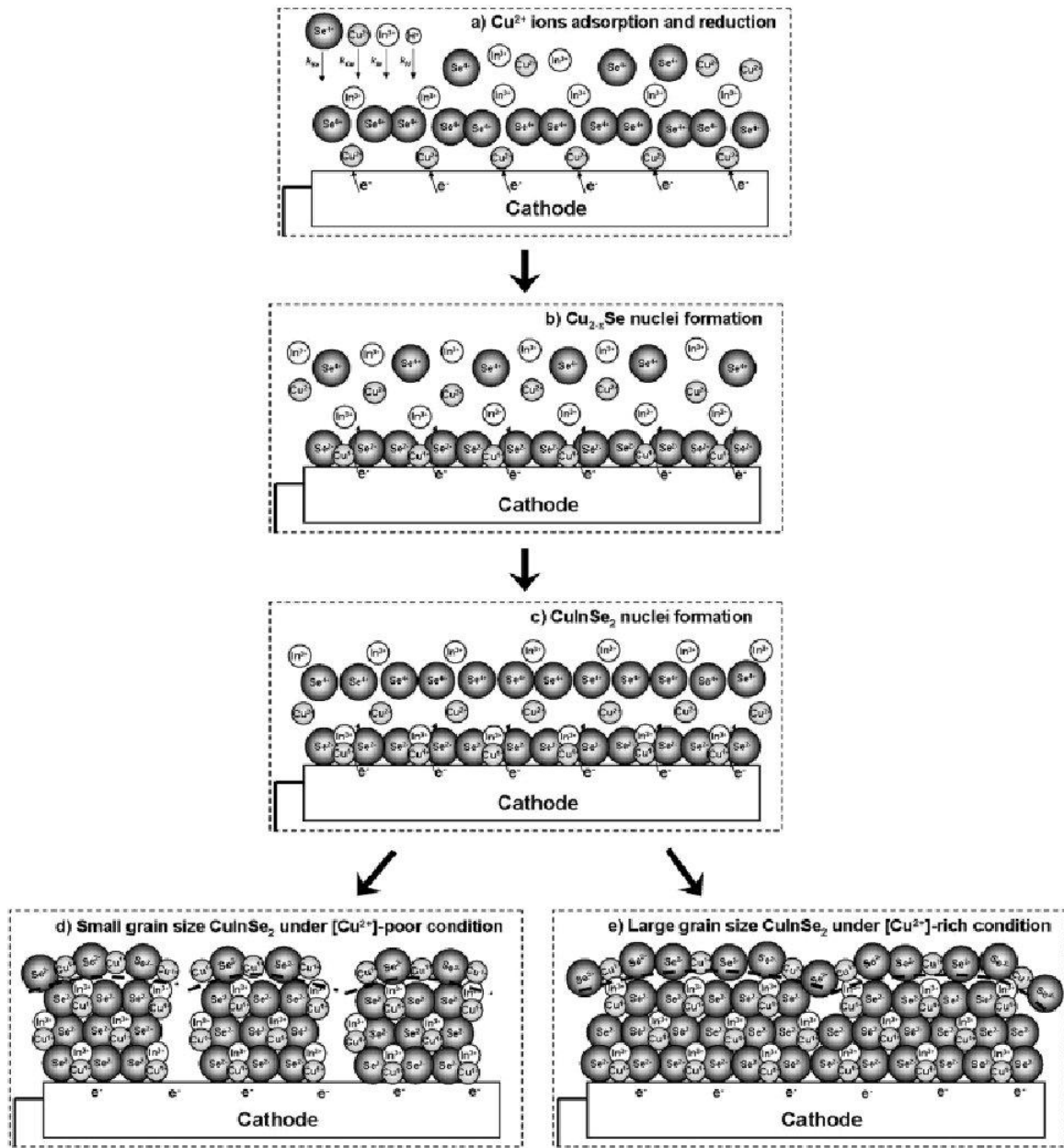
Σε όσες τις αντιδράσεις έχει δοθεί το δυναμικό, έχει υπολογιστεί με βάση το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (SHE). Επειδή το εργαστήριο που έγιναν τα πειράματα είναι εφοδιασμένο με ηλεκτρόδιο κορεσμένων θειικών του καλομέλανα (SSE), για την μετατροπή των καταγεγραμμένων τιμών δυναμικών από το SHE (E_{SHE}) σε τιμές δυναμικού με βάση τον καλομέλανα (E_{SSE}) αρκεί η γνώση της σχέσης⁵⁸:

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{SSE}} + 0.654 \text{ (mV)}$$

4.2 Μηχανισμοί ανάπτυξης λεπτών υμενίων στο ηλεκτρόδιο

Ο μηχανισμός ανάπτυξης συμπαγούς ηλεκτροαποθέματος CuInSe_2 στο ηλεκτρόδιο της καθόδου μπορεί να εξηγηθεί ποιοτικά με τους αλληλένδετους μηχανισμούς της πυρηνογένεσης, της ανάπτυξης και της εκτράχυνσης, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα IV-2⁵⁹. Ιόντα Cu(II) απορροφούνται και ανάγονται σε Cu(I) στην κάθοδο. Σε αυτό το στάδιο τα Cu(II) δρουν ως επιφανειακά επίπεδα πυρηνογένεσης. Η μεταφορά μάζας των ιόντων διαφέρει, με αποτέλεσμα να επηρεάζει την τελική απόθεση ανά τα σημεία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Στην συνέχεια, αντιδράσεις του Cu(II) με τα ιόντα Se(-II) δίνουν τις φάσεις Cu_xSe , οι οποίες με την προσθήκη των ιόντων In(III) θα σχηματίσουν το CuInSe_2 . Η περαιτέρω ανάπτυξη σχηματισμού CuInSe_2 στα κέντρα πυρηνογένεσης θα οδηγήσει στην συνένωση των κέντρων, δίνοντας συμπαγή στρώματα.

Με το μοντέλο αυτό μπορούν να εξηγηθούν ορισμένες πειραματικές παρατηρήσεις που σχετίζονται με την μορφολογία του υμενίου. Καταρχήν, το μέγεθος των σχηματιζόμενων κόκκων εξαρτάται από την ποσότητα του Cu (η περίσσεια οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλων κόκκων, ενώ η έλλειψη του σε μικρούς κόκκους, εξαιτίας του ότι τα λιγοστά ιόντα Cu(II) δεσμεύονται από το H_2SeO_3). Δεύτερον, η προσθήκη του In(III) δίνει νανοκρυστάλλους και όχι μεγαλύτερους κόκκους, μιας και εμποδίζει την ανάπτυξη των κέντρων πυρηνογένεσης Cu_xSe . Τέλος, η αύξηση των συγκεντρώσεων των προδρόμων Cu(II) και Se(IV) , διατηρώντας όμως την αναλογία $[\text{Cu(II)}]/[\text{Se(IV)}]$ σταθερή, δίνει μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, κόκκους μεγαλύτερου μεγέθους και καλύτερες αποδόσεις στις ολοκληρωμένες ηλιακές κυψελίδες. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην απορρόφηση και στην αναγωγή του Cu στο υπόστρωμα, οι οποίες καθορίζουν όλο το μηχανισμό της πυρηνογένεσης και ανάπτυξης⁵⁹.



Σχήμα IV-2: Μηχανισμός ανάπτυξης CuInSe_2 στο ηλεκτρόδιο της καθόδου σύμφωνα με το μοντέλο της πυρηνογένεσης⁵⁹.

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ Y. Ueno, H. Kawai, T. Sugiura, H. Minoura, “*Electrodeposition of CuInSe_2 films from a sulphate bath*”, *Thin Solid Films* 157 (1988) 159–168
- ² G. Sasikala, S. Moorthy Babu, R. Dhanasekaran, “*Electrocrystallization and characterization of CuInSe_2 thin films*”, *Material Chemistry and Physics* 42 (1995) 210–213
- ³ N. B. Chaure, J. Young, A. P. Samantilleke, I. M. Dharmadasa, “*Electrodeposition of p-i-n type CuInSe_2 multilayers for photovoltaic applications*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 81 (2004) 125–133
- ⁴ I. M. Dharmadasa, R. P. Burton, M. Simmonds, “*Electrodeposition of CuInSe_2 layers using a two-electrode system for applications in multi-layer graded bandgap solar cells*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2191–2200
- ⁵ N. Khare, G. Razzini, L. Peraldo Bicelli, “*Electrodeposition and heat treatment of CuInSe_2 films*”, *Thin Solid Films* 186 (1990) 113–128
- ⁶ Y. Sudo, S. Endo, T. Irie, “*Preparation and characterization of electrodeposited CuInSe_2 thin films*”, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, 32 (4) (1993) 1562–1567
- ⁷ K. T. L. De Silva, W. A. A. Priyantha, J. Jayanetti, B. D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I. M. Dharmadasa, “*Electrodeposition and characterisation of CuInSe_2 for applications in thin film solar cells*”, *Thin Solid Films* 382 (2001) 158–163
- ⁸ A. Kampmann, P. Cowache, D. Linkot, J. Vedel, “*Junction formation studies of one-step electrodeposited CuInSe_2 on CdS* ”, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1) (1999) 150–155
- ⁹ E. Mellikov, M. Altosaar, M. Krunks, J. Krustok, T. Varema, O. Volobujeva, M. Grossberg, L. Kaupmees, T. Dedova, K. Timmo, K. Ernits, J. Kois, I. Oja Acik, M. Danilson, S. Bereznev, “*Research in solar cell technologies at Tallinn University of Technology*”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7125–7134
- ¹⁰ J. Kois, O. Volobujeva, S. Bereznev, “*One-step electrochemical deposition of CuInSe_2 absorber layers*”, *Physica Status Solidi (c)* 5 (2008) 3441–3444
- ¹¹ Hsien-Chung Huang, Chao-Sung Lin, Wei-Che Chang, “*Electrodeposition of CIS films on the Mo back electrodes with different crystallinities*”, *Electrochimica Acta* 75 (2012) 20–27
- ¹² Pin-Kun Hung, Ting-Wei Kuo, Kuo-Chan Huang, Na-Fu Wang, Cheng-Shiu, Po-Tsung Hsieh, Mau-Phon Houg, “*Effect of copper concentration in the electrolyte on the surface morphology and the microstructure of CuInSe_2 films*”, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7238–7243
- ¹³ Yin-Hsien Su, Tsung-Wei Chang, Wen-Hsi Lee, Bae-Heng Tseng, “*Characterization of CuInSe_2 thin films grown by photo-assisted electrodeposition*”, *Thin Solid Films* 535 (1) (2013) 343–347
- ¹⁴ R. P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, “*Electrodeposited semiconducting CuInSe_2 films. I. Preparation, structural and electrical characterisation*”, *Journal of Physics D: Applied Physics* 19 (1986) 1299–1309
- ¹⁵ S. N. Sahu, R. D. L. Kristensen, D. Haneman, “*Electrodeposition of CuInSe_2 thin films from aqueous solution*”, *Solar Energy Materials* 18 (1989) 385–397
- ¹⁶ A. G. Chowles, J. H. Neethling, H. Van Niekerk, J. A. A. Engelbrecht, V. J. Watters, “*Deposition and characterization of CuInSe_2* ”, *Renewable Energy* 6 (1995) 613–618
- ¹⁷ H. H. Chen, P. N. Kalu, E. E. Kalu, “ *CuInSe_2 thin-film deposition on flexible plastic substrate: electrolyte recirculation rate and deposition potential effects*”, *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (2010) 1013–1020
- ¹⁸ M. Valdés, M. A. Frontini, M. Vázquez, A. Goossens, “*Low-cost 3D nanocomposite solar cells obtained by electrodeposition of CuInSe_2* ”, *Applied Surface Science* 254 (2007) 303–307
- ¹⁹ M. Pattabi, P. J. Sebastian, X. Mathew, R. N. Bhattacharya, “*Preparation and characterization of copper indium diselenide films by electroless deposition*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 63 (2000) 315–323
- ²⁰ V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, V. Bermudez, P. P. Grand, O. Ramdani, L. Parissi, O. Kerrec, “*Raman microprobe characterization of electrodeposited S-rich CuIn(S,Se)_2 for photovoltaic applications: Microstructural analysis*”, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 103517–8
- ²¹ R. N. Bhattacharya, “*Solution growth and electrodeposited CuInSe_2 thin films*”, *Journal of the Electrochemical Society* 130 (1983) 2040–2042
- ²² R. N. Bhattacharya, K. Rajeshwar, “*Electrodeposition of CuInX ($X = \text{Se}, \text{Te}$) thin films*”, *Solar Cells* 16 (1986) 237–243

- ²³ T. J. Whang, M. T. Hsieh, Y. C. Kao, S. J. Lee, "A study of electrodeposition of CuInSe₂ thin films with triethanolamine as the complexing agent", Applied Surface Science 255 (2009) 4600–4605
- ²⁴ F. J. Pern, J. Goral, R. J. Matson, T. A. Gessert, R. Noufi, "Device quality thin films of CuInSe₂ by a one-step electrodeposition process", Solar Cells 24 (1988) 81–90
- ²⁵ F. J. Pern, R. Noufi, A. Mason, A. Franz, "Characterizations of electrodeposited CuInSe₂ thin films: structure, deposition and formation mechanisms", Thin Solid Films 202 (1991) 299–314
- ²⁶ M. G. Ganchev, K. D. Kochev, "Investigation of the electrodeposition process in the Cu–In–Se system", Solar Energy Materials and Solar Cells 31 (1993) 163–170
- ²⁷ M. Kemell, M. Ritala, H. Saloniemi, M. Leskelä, T. Sajavaara, E. Rauhala, "One-step electrodeposition of Cu_{2-x}Se and CuInSe₂ thin films by the induced co-deposition mechanism", Journal of the Electrochemical Society 147 (2000) 1080–1087
- ²⁸ R. Ugarte, R. Schrebler, R. Córdova, E. A. Dalchiale, H. Gómez, "Electrodeposition of CuInSe₂ thin films in a glycine acid medium", Thin Solid Films 340 (1999) 117–124
- ²⁹ F. Chraïbi, M. Fahoume, A. Ennaoui, J. L. Delplancke, "Influence of citrate ions as complexing agent for electrodeposition of CuInSe₂ thin films", Physica Status Solidi (a) 186 (2001) 373–381
- ³⁰ D. Pottier, G. Maurin, "Preparation of polycrystalline thin films of CuInSe₂ by electrodeposition", Journal of Applied Electrochemistry 19 (1987) 361–367
- ³¹ C. Guillén, E. Galiano, J. Herrero, "Cathodic electrodeposition of CuInSe₂ thin films", Thin Solid Films 195 (1991) 137–146
- ³² J. Herrero, J. Ortega, "Electrodeposition of Cu-In alloys for preparing CuInSe₂ thin films", Solar Energy Materials 20 (1990) 53–65
- ³³ J. Herrero, J. Ortega, "Electrochemical synthesis of photoactive In₂Se₃ thin films", Solar Energy Materials 16 (1987) 477–485
- ³⁴ C. Guillén, J. Herrero, "Reaction Pathways to CuInSe₂ Formation from Electrodeposited Precursors", Journal of the Electrochemical Society 142(6) (1995) 1834–1838
- ³⁵ H. Gomez, R. Schrebler, R. Cordova, R. Ugarte, E. A. Dalchiale, "Nucleation and growth of CuInSe₂ on a glassy carbon electrode", Electrochimica Acta 40 (1995) 267–269
- ³⁶ R. P. Raffaele, T. Potdevin, A. F. Hepp, S. G. Bailey, "Electrochemical synthesis of CuInSe₂ for thin film devices", Materials Science in Semiconductor Processing 2 (1999) 289–296
- ³⁷ C. J. Huang, T. H. Meen, M. Y. Lai, W. R. Chen, "Formation of CuInSe₂ thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique", Solar Energy Materials and Solar Cells 82 (2004) 553–565
- ³⁸ F. Kang, J. P. Ao, G. Z. Sun, Q. He, Y. Sun, "Growth and characterization of CuInSe₂ thin films via one-step electrodeposition from a lactic acid/sodium lactate buffer system", Material Chemistry and Physics 115 (2009) 516–520
- ³⁹ S. Beyhan, S. Suzer, F. Kadirgan "Complexing agent effect on the stoichiometric ratio of the electrochemically prepared CuInSe₂ thin films", Solar Energy Materials and Solar Cells 91 (2007) 1922–1926
- ⁴⁰ C. Sene, M. E. Calixto, K. D. Dobson, R. W. Birkmire, "Electrodeposition of CuInSe₂ absorber layers from pH buffered and non-buffered sulfate-based solutions", Thin Solid Films 516 (2008) 2188–2194
- ⁴¹ Hana Lee, Wonjoo Lee, Jin Young Kim, Min Jae Ko, Kyungkon Kim, Kyungwon Seo, Doh-Kwon Lee, Honggon Kim, "Highly dense and crystalline CuInSe₂ thin films prepared by single bath electrochemical deposition", Electrochimica Acta 87 (2013) 450–456
- ⁴² P. Garg, A. Garg, A. C. Rastogi, J. C. Garg, "Growth and characterization of electrodeposited CuInSe₂ thin films from seleno-sulphate solution", Journal of Physics D: Applied Physics 24 (1991) 2026–2031
- ⁴³ P. Garg, A. Garg, J. C. Garg, "Structural and optical characterization of electrodeposited chalcopyrite CuInS_xSe_{2-x} thin-films", Thin Solid Films 206 (1991) 236–240
- ⁴⁴ A. Garg, K. S. Balkrishnan, A. C. Rastogi, "Structural properties and growth mechanism of copper and indium selenide films prepared by electrochemical selenization of metal layers", Journal of the Electrochemical Society 141 (1994) 1566–1572
- ⁴⁵ J. Araujo, R. Ortiz, A. Lopez-Rivera, J. M. Ortega, M. Montilla, D. Alarcon, "Electrochemical growth of CuInSe₂ thin film on different substrates from alkaline medium. Characterization of the films", Journal of Solid State Electrochemistry 11 (2007) 407–412.
- ⁴⁶ J. S. Wellings, A. P. Samantilleke, S. N. Heavens, P. Warren, I. M. Dharmadasa, "Electrodeposition of CuInSe₂ from ethylene glycol at 150 °C", Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (2009) 1518–1523

- ⁴⁷ S. Z. El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q. X. Liu, F. Endres, “*Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures*”, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 746–2754
- ⁴⁸ D. D. Shivagan, P. J. Dale, A. P. Samantilleke, L. M. Peter, “*Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes*”, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5899–5903
- ⁴⁹ P. Κούτσικου, Δ. Νονης, Μ. Μπουρουσιαν, “*Ηλεκτροσύνθεση και Χαρακτηρισμός Λεπτών Φιλμ $CuInSe_2$* ”, 13^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ένωσης Ελλήνων Φυσικών, 17–21 Μαρτίου 2010, Πάτρα
- ³¹ C. Guillén, E. Galiano, J. Herrero, “*Cathodic electrodeposition of $CuInSe_2$ thin films*”, *Thin Solid Films* 195 (1991) 137–146
- ⁵⁰ D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec, “*Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition*”, *Solar Energy* 77 (2004) 725–737
- ⁵¹ M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, “*Thin Film Deposition Methods for $CuInSe_2$ Solar Cells*”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 30 (2005) 1–31
- ⁵² C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari, “*Non-vacuum methods for formation of $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ thin film photovoltaic absorbers*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010) 434–452
- ⁵³ K. K. Mishra, K. Rajeshwar, “*A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the $Cu + In + Se$ system*”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 271 (1989) 279–294
- ⁵⁴ L. Thouin, S. Massaccesi, S. E. Sanchez. J. Vedel, “*Formation of copper indium diselenide by electrodeposition*”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 374 (1994) 81–88
- ⁵⁵ S. Menezes, “*Molecular Layer Electrodeposition for Synthesis of Semiconductor Compounds*”, *Electrochemical and Solid-State Letters* 5(9) (2002) C79–C81
- ⁵⁶ R. Koutsikou, M. Arfanis, D. Karoussos, M. Bouroushian, “*(Photo)voltammetry in $Cu-In-Se$ precursor solutions and photoelectrochemical characterization of chalcopyrite $CuInSe_2$ films*”, The 7th International Conference “*IMA 2011–Instrumental Methods of Analysis–Modern Trends and Applications*”, 18–22 Sept. 2011
- ⁵⁷ Ν. Σ. Σπυρέλλης, “*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα (1997)
- ⁵⁸ <http://www.consultrsr.com/resources/ref/refpotls.htm>
- ⁵⁹ T. Ren, R. Yu, M. Zhong, J. Shi, C. Li, “*Microstructure evolution of $CuInSe_2$ thin films prepared by single-bath electrodeposition*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 510–520

I-5:

Μέθοδοι Χαρακτηρισμού αποθεμάτων

5.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	96
5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	101
5.3 Μικροανάλυση ακτίνων X από διασπορά ενέργειας (EDAX).....	103
5.4 Φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός.....	103
5.5 Φασματομετρία Raman.....	105

5.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

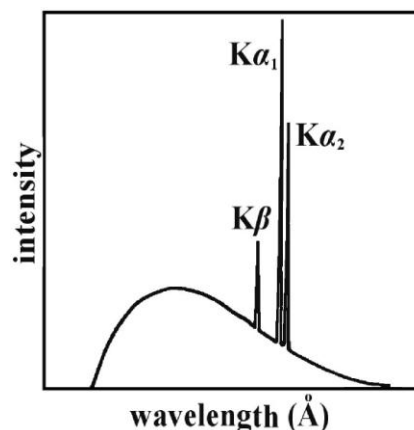
Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιείται από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα για τον χαρακτηρισμό κρυσταλλικών στερεών, δηλαδή τον προσδιορισμό του “αποτυπώματος” ταυτοποίησης και της κρυσταλλικής δομής τους και αποτελεί από τις θεμελιώδεις τεχνικές των επιστημών της στερεάς κατάστασης. Άλλωστε, για την κατανόηση της χημείας των στερεών φάσεων πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν πειραματικά δεδομένα σχετικά με τη δομή, που η απόκτησή τους βασίζεται κυρίως σε μεθόδους περίθλασης. Για παράδειγμα, ο προσδιορισμός διατομικών αποστάσεων και γωνιών δεσμών στα ανόργανα στερεά, που πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά με περίθλαση ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους, είναι εξαιρετικά σημαντικός για την κατανόηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων και των χημικών δεσμών στη στερεά κατάσταση.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως, πολύ μικρού μήκους κύματος, όπου στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εκτείνεται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων γ και του υπεριώδους. Το μικρό τους μήκος κύματος (της τάξης των $\text{\AA}=10^{-10}$ m) είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στους κρυστάλλους (0.1–2.5 \AA), γεγονός που παίζει σημαντικό ρόλο στη μελέτη της δομής των συμπυκνωμένων φάσεων της ύλης, μέσω της περίθλασης ακτίνων X. Αντιστοιχούν σε φωτόνια με υψηλές τιμές ενέργειας που εκτείνονται από 120 eV έως 120 keV. Οι ακτίνες X, επειδή είναι ηλεκτρομαγνητικές, δηλαδή της ίδιας φύσεως με τις φωτεινές ακτίνες, παρουσιάζουν όλες τις ιδιότητες των φωτεινών ακτίνων. Επομένως, υφίστανται ανάκλαση, διάθλαση, πόλωση και περίθλαση. Στη έρευνα της δομής των κρυστάλλων χρησιμοποιούνται ακτίνες X με μήκος κύματος που βρίσκεται σε εξαιρετικά μικρή περιοχή, συνήθως από 0.5 έως 3 \AA .

Ακτίνες X παράγονται όταν φορτισμένα σωματίδια υψηλής ενέργειας (π.χ. ηλεκτρόνια) συγκρούονται με την ύλη. Η απόκριση των στερεών στην πρόσκρουση ηλεκτρονίων περιλαμβάνει συνήθως την εκπομπή ενός συνεχούς φάσματος ακτινοβολίας, με αιχμές (κορυφές) σε ορισμένα μήκη κύματος¹.

Το συνεχές φάσμα εκπομπής αντιστοιχεί σε μια ευρεία περιοχή ενέργειας ακτίνων X, και προκύπτει ως αποτέλεσμα της γενικής αλληλεπίδρασης ταχέων ηλεκτρονίων και ύλης (ακτινοβολία Bremsstrahlung). Οφείλεται στη μετατροπή μέρους της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, κατά την απότομη επιβράδυνση που υφίστανται αυτά στη μάζα του υλικού στόχου.

Το γραμμικό φάσμα οφείλεται στην εκπομπή ακτινοβολίας X μεγάλης έντασης από ιονισμένα άτομα, και παράγεται όταν τα ταχέα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο υλικό έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να απομακρύνουν πλήρως εσωτερικά ατομικά ηλεκτρόνια. Ο ιονισμός ενός ατόμου ακολουθείται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, που συνοδεύονται από εκπομπή φωτονίων ακτίνων X με χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας καθορίζεται από τις ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες που συμμετέχουν στις μεταπτώσεις και τον ατομικό αριθμό του ατόμου που ακτινοβολείται.



Σχήμα V-1: Φάσμα εκπομπής ακτίνων X του χαλκού.

Οι ακτίνες X παράγονται δευτερογενώς από μια μεταλλική αντικάθοδο λυχνίας κενού, όταν σε αυτήν προσπέσουν θερμιονικά ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από κατάλληλη κάθοδο και επιταχύνονται προς την αντικάθοδο με την επιβολή υψηλής τάσης (20 έως και 100 kV). Οι παραγόμενες ακτίνες χαρακτηρίζονται από ένα ασθενές συνεχές φάσμα και ένα πολύ μεγαλύτερης έντασης γραμμικό, υπό τη μορφή ραβδώσεων πάνω στο συνεχές, το οποίο εξαρτάται από τη φύση της αντικαθόδου και καθορίζεται από τις ενεργειακές διαφορές μεταξύ των ηλεκτρονικών ενεργειακών επιπέδων του υλικού. Αντίθετα, τα συνεχή φάσματα από διαφορετικά μεταλλικά στοιχεία έχουν την ίδια μορφή και ως εκ τούτου δεν χαρακτηρίζουν το συγκεκριμένο μέταλλο (βλέπε το φάσμα χαλκού στο Σχήμα V-1). Οι κορυφές του γραμμικού φάσματος χωρίζονται σε ομάδες, οι οποίες ονομάζονται σειρές K, L, M και N (κατά τη φορά αυξανόμενου μήκους κύματος) ανάλογα με τις ηλεκτρονιακές στάθμες που συμμετέχουν στη μετάπτωση. Οι κύριες γραμμές της σειράς K είναι η K_{α} (μετάπτωση ηλεκτρονίου από στιβάδα L \rightarrow K: $2p \rightarrow 1s$) και η K_{β} (μετάπτωση ηλεκτρονίου από στιβάδα M \rightarrow K: $3p \rightarrow 1s$), με σχέση εντάσεων εκπομπής $I_{K_{\alpha}} : I_{K_{\beta}} \approx 6.5$. Επιπλέον, η K_{α} περιλαμβάνει δύο διαφορετικές γραμμές, τις $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$, διότι τα δύο πιθανά spin του ηλεκτρονίου $2p$ που μεταπίπτει, αντιστοιχούν σε ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες. Εντούτοις, οι μονοχρωματικές γραμμές $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ δεν οδηγούν πάντα σε διακριτές αποκρίσεις, όταν προσπίπτουν σε ένα υλικό.

Η σειρά K είναι πολύ εντονότερη από τις υπόλοιπες σειρές με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται συχνότερα στις ακτινογραφικές μελέτες των κρυστάλλων. Για την παραγωγή ακτινοβολίας K_{α} από την αντικάθοδο μιας λυχνίας κενού πρέπει να είναι επαρκώς υψηλή (>10 kV) η τάση επιτάχυνσης των θερμιονικών ηλεκτρονίων. Επιπρόσθετα, για τους σκοπούς της ανάλυσης, η παραγόμενη δέσμη πρέπει να είναι μονοχρωματική. Για το λόγο αυτό, το ανεπιθύμητο μέρος του φάσματος αποκόπτεται με δίοδο της ακτινοβολίας από κατάλληλο φίλτρο ή περίθλαση της σε μονοκρύσταλλο και κατόπιν επιλογή του επιθυμητού μήκους κύματος.

Τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος των γραμμών $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$, καθώς και η μέση τιμή τους (K_{α} μέσο) για το χαλκό, που χρησιμοποιείται ως αντικάθοδος στην περίπτωση μας, παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα V-1¹:

Πίνακας V-1:

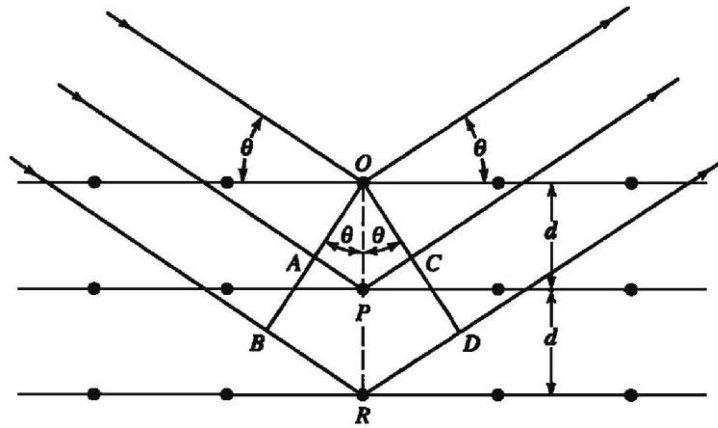
Τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος των γραμμών $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ και η μέση τιμή τους για το χαλκό.

Μέταλλο ανόδου	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{α} μέσο
Cu	1.5405	1.5443	1.5418

Το πολύπλοκο φαινόμενο της περίθλασης σε κρυστάλλους ερμηνεύθηκε από τον W. L. Bragg με μια απλοποιητική προσέγγιση ως ακολούθως: Τα στρώματα ατόμων συνιστούν κρυσταλλικά επίπεδα που συμπεριφέρονται ως ημιδιαφανή κάτοπτρα στην ακτινοβολία X. Κάθε επίπεδο ανακλά μόνο ένα μέρος της ακτινοβολίας, ενώ το υπόλοιπο διέρχεται μέσω του επιπέδου αυτού για να ανακλαστεί από τα επόμενα, διαδοχικά, παράλληλα επίπεδα (κρυσταλλικές έδρες). Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων (hkl) με διαχωριστική απόσταση d , που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία θ , θα δίνει εποικοδομητική συμβολή όταν:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

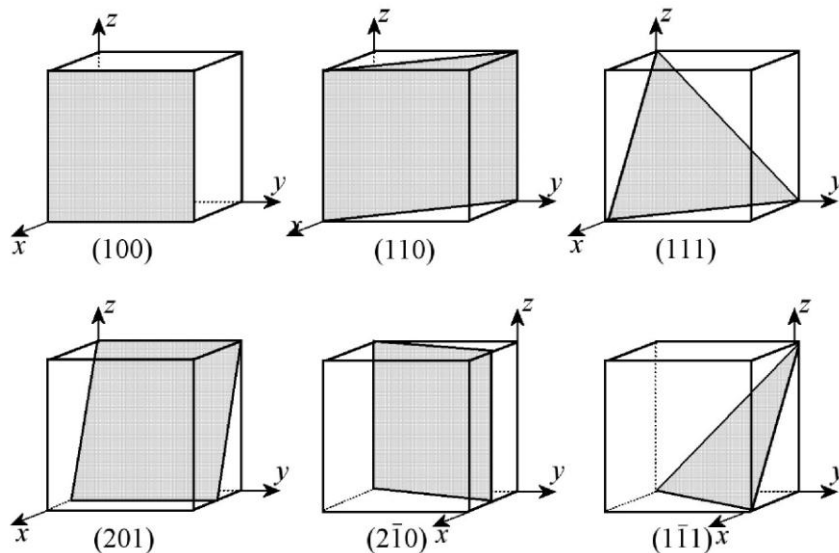
δηλαδή όταν η “διαφορά πορείας” ($2 \cdot d_{hkl} \cdot \eta \mu \theta$) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα με δείκτες Miller (hkl) πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος (λ) της ακτινοβολίας (Σχήμα V-2).



Σχήμα V-2: Περίθλαση των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο.

Σημειώνεται ότι οι δείκτες Miller είναι ακέραιοι αριθμοί που αναπαριστούν τη θέση μιας έδρας του κρυστάλλου ως προς τους τρεις άξονες συμμετρίας. Επομένως διαφορετικές έδρες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τριάδες δεικτών Miller, οι οποίοι γράφονται μέσα σε παρενθέσεις (*hkl*). Όταν οι δείκτες Miller συμβολίζουν κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις γράφονται μέσα σε αγκύλες [].

Η σχετική ένταση των διαφόρων τάξεων *n* της περίθλασης από ένα δεδομένο σύνολο παράλληλων εδρών προσδιορίζεται από τη διάταξη των ατόμων της βάσεως που συνδέεται με κάθε πλεγματοειδές σημείο του κρυστάλλου. Η περίθλαση ονομάζεται και “ανάκλαση κατά Bragg” και πραγματοποιείται, μόνο για μήκη κύματος $\lambda \leq 2d$. Σε αυτή τη συνέπεια του νόμου του Bragg οφείλεται η απαίτηση χρησιμοποίησης ακτίνων X. Στο Σχήμα V-3, απεικονίζονται μερικά σημαντικά κρυσταλλικά επίπεδα με τους αντίστοιχους δείκτες Miller.



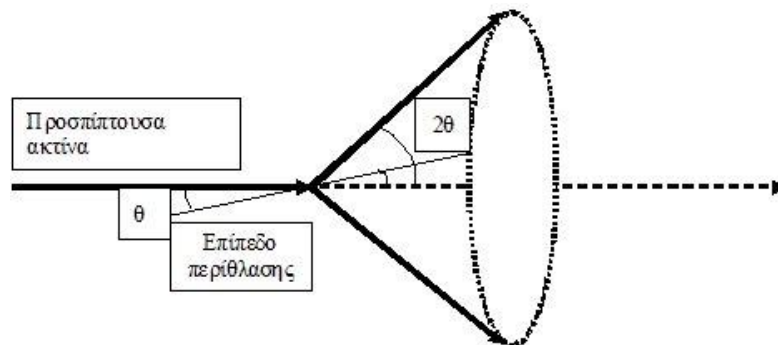
Σχήμα V-3: Πλεγματοειδή επίπεδα και οι δείκτες τους.

Στρέφοντας ένα κρύσταλλο γύρω από άξονα που βρίσκεται πάνω σε δεδομένη κρυσταλλική έδρα, και με κάθετη -στον άξονα αυτόν- πρόσπτωση της δέσμης των ακτίνων X, αυξάνεται η γωνία θ (μεταξύ της δέσμης και της επιφάνειας της έδρας) αρχίζοντας από τιμή 0θ , που αντιστοιχεί σε παράλληλη πρόσπτωση. Για ορισμένη γωνία θ_1 , που αντιστοιχεί σε $n = 1$ της εξίσωσης Bragg, λαμβάνεται η “ανάκλαση” πρώτης τάξης ενώ συνεχίζοντας τη στροφή -και για θ_2 , που αντιστοιχεί σε $n = 2$ - λαμβάνεται “ανάκλαση” δεύτερης τάξης (για τη δεδομένη κρυσταλλική έδρα) κ.ο.κ.

Συνοπτικά, η δέσμη ακτίνων X περιθλάται από μία συγκεκριμένη κρυσταλλική έδρα, όταν κατά την περιστροφή του δείγματος η τιμή της θ ικανοποιεί την εξίσωση του Bragg για δεδομένο μήκος κύματος. Από το νόμο του Bragg, για $n = 1$ και λ το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας της αντικαθόδου (π.χ. $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ για την $K_{\alpha 1}$ του Mo, $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$ για την $K_{\alpha 1}$ του Co και $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ για την $K_{\alpha 1}$ του Cu) υπολογίζεται η απόσταση d_{hkl} των πλεγματικών επιπέδων, που δίνουν κορυφή περίθλασης σε γωνία στροφής θ . Στη συνέχεια, η παράμετρος πλέγματος, η σχετική με ένα επίπεδο (hkl), υπολογίζεται, π.χ. για το κυβικό σύστημα, από την σχέση:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία βασίζεται στην ακόλουθη διαδικασία: Μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού και η ανακλώμενη κατά Bragg ακτινοβολία συλλέγεται από κατάλληλο ανιχνευτή. Η γωνία πρόσπτωσης μεταβάλλεται περιστρέφοντας το δείγμα με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $\theta(t)$. Η σχετική κίνηση του ανιχνευτή κατέχει ταχύτητα $\theta(t)$ ή $2\theta(t)$ (ανάλογα με τον τύπο του οργάνου). Τα δεδομένα του ανιχνευτή καταγράφονται μέσω ενός μετρητή σπινθηρισμών ως διαγράμματα έντασης της περιθλώμενης δέσμης/γωνίας θ (Σχήμα V-4).



Σχήμα V-4: Κώνος ακτινοβολίας περίθλασης από κρυσταλλική έδρα πολυκρυσταλλικού δείγματος.

Γενικά, οι πληροφορίες που αποκτώνται από ένα διάγραμμα περίθλασης οδηγούν σε συμπεράσματα, όπως:

1. Ταυτοποίηση της αποτιθέμενης ένωσης με σύγκριση των μετρούμενων πειραματικά γωνιών και εντάσεων των κορυφών ή ενδοπλεγματικών αποστάσεων με τιμές αναφοράς από την βιβλιογραφία (Σχήμα V-1).
2. Εκτίμηση της ποιότητας και έκτασης της κρυστάλλωσης από την ένταση και κατανομή των κορυφών.
3. Προσδιορισμός της υφής του πλέγματος: Τα ηλεκτρονικά αποθέματα συχνά χαρακτηρίζονται από έναν στατιστικά προτιμώμενο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών κατά μήκος ενός άξονα (hkl) κάθετου στο επίπεδο ανάπτυξης του κρυστάλλου. Όταν συμβαίνει αυτό, η κορυφή περίθλασης (hkl) είναι εντονότερη από τις

υπόλοιπες κορυφές σε βαθμό ανάλογο του ποσοστού των προσανατολισμένων κρυσταλλιτών. Στην εκτίμηση ενός διαγράμματος XRD πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η αναμενόμενη κατανομή των υψών των κορυφών, η οποία στην ιδανική περίπτωση (μονοκρυστάλλος) καθορίζεται από πρότυπους πίνακες (διαγράμματα ASTM). Μεγάλες εντάσεις περίθλασης συναντώνται σχεδόν πάντα σε μικρές γωνίες θ , και ο προσδιορισμός της υψής πραγματοποιείται, ουσιαστικά, με τη σύγκριση της πραγματικής κατανομής εντάσεων με την ιδανική.

4. Εκτίμηση του φαινόμενου μεγέθους των κρυσταλλιτών από το πλάτος στο μέσον μίας κορυφής περίθλασης^{1, 2, 3, 4}.

➤ Μέγεθος κρυσταλλιτών

Όταν ένα καλά κρυσταλλωμένο δείγμα σκόνης με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 10 μm υποβάλλεται σε XRD, οι κορυφές περίθλασης είναι οξείες, συμμετρικές και σαφώς καθορισμένες. Ωστόσο, αν το δείγμα περιέχει κρυσταλλίτες μικρότερους των 500 nm, υπάρχουν μεγάλες εσωτερικές μικροπαραμορφώσεις (microstrains) ή μεγάλη πυκνότητα σφαλμάτων επιστοιβάξης (stacking faults) και άλλων αταξιών, οι οποίες οδηγούν στη λήψη διευρυνμένων και ασύμμετρων κορυφών περίθλασης. Η απλή περίπτωση της διεύρυνσης της κορυφής μπορεί να γίνει κατανοητή θεωρώντας την παρεμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων X από διαφορετικές θέσεις του κρυσταλλίτη. Έτσι, ένας μεγάλος κρυσταλλίτης, δηλαδή μεγαλύτερος από μερικά μικρόμετρα, περιλαμβάνει 50000 διαδοχικά (hkl) επίπεδα και δίνει μία στενή κορυφή περίθλασης, διότι σε γωνίες ελαφρώς εκατέρωθεν της γωνίας Bragg λαμβάνει χώρα συμβολή με πλήρη απόσβεση. Ένα φωτόνιο που σκεδαζείται από το επάνω (hkl) επίπεδο θα είναι εντελώς εκτός φάσης από ένα φωτόνιο που σκεδαζείται από ένα (hkl) επίπεδο βαθιά μέσα στον κρυσταλλίτη, π.χ. 40000 επίπεδα από την επιφάνεια, σε γωνίες πλησίον της γωνίας Bragg. Όμως, αν ο κρυσταλλίτης είναι μικρότερος από τα θεωρούμενα 40000 επίπεδα, τότε δεν θα συμβεί πλήρης απόσβεση αλλά θα παρατηρηθεί κάποια ένταση περίθλασης σε γωνίες ελαφρώς διαφορετικές της γωνίας Bragg. Φυσικά, καθώς ο κρυσταλλίτης γίνεται μικρότερος, η αποσβεστική συμβολή κοντά στη γωνία Bragg μειώνεται και η κορυφή περίθλασης γίνεται πλατύτερη.

Η διεύρυνση (B) της κορυφής σχετίζεται συνήθως με το μέγεθος του κρυσταλλίτη (d) μέσω της εξίσωσης Scherrer:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

όπου λ : το μήκος κύματος της ακτίνας X σε angstroms

d : το πάχος του κρυστάλλου σε angstroms

θ_B : η γωνία Bragg σε ακτίνια για μια συγκεκριμένη ανάκλαση

B : το πλάτος μιας επιπλέον κορυφής στο μέσο του ύψους υποδεικνύει τη διεύρυνση της γραμμής αναφορικά με κατάλληλο πρότυπο

Το B λαμβάνεται από τον τύπο Warren: $B^2 = B_M^2 - B_S^2$. Εδώ, B_M είναι το μετρούμενο πλάτος της κορυφής σε ακτίνια στο ήμισυ του ύψους (FWHM) και B_S είναι η αντίστοιχη τιμή σχετικής ανάκλασης Bragg ενός πρότυπου υλικού, δηλ. μια κορυφή περίθλασης σε γωνίες πολύ κοντά με τη σχετική κορυφή του δείγματος. Το πρότυπο μπορεί να έχει μέγεθος σωματιδίων μεγαλύτερο από περίπου 2000 Å και συνήθως αναμιγνύεται με το προς μελέτη δείγμα.

Η περαιτέρω διεύρυνση των κορυφών περίθλασης πέραν του εγγενούς πλάτους των κορυφών εξαιτίας επιδράσεων του οργάνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών έως 1.0 nm. Ωστόσο, μια δεύτερη αιτία της διεύρυνσης αποτελούν οι μικροτάσεις στο εσωτερικό του κρυσταλλίτη, οι οποίες μπορούν να περιπλέξουν την εικόνα. Όποια και αν είναι

η αιτία των μικροτάσεων στον κρυσταλλίτη, η επίδραση τους θα προκαλέσει μια κατανομή των τιμών d γύρω από την κανονική, μη παραμορφωμένη τιμή d_{hkl} . Η διεύρυνση μίας κορυφής εξαιτίας των τάσεων σχετίζεται με τις παραμένουσες τάσεις, ε , μέσω της σχέσης $B_\varepsilon = 4\varepsilon \tan \theta$. Έτσι, η προκαλούμενη διεύρυνση της κορυφής περιθλάσης μεταβάλλεται με την εφαπτομένη της γωνίας θ , ενώ η διεύρυνση του μεγέθους του κρυσταλλίτη μεταβάλλεται σύμφωνα με το $1/\cos\theta$, επιτρέποντας το διαχωρισμό αυτών των δράσεων.

5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση μίας δέσμης ηλεκτρονίων με άτομα στην επιφάνεια ενός στερεού, σε περιβάλλον κενού. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από θερμαινόμενη κάθοδο βολφραμίου στην κορυφή μιας στήλης που βρίσκεται υπό κενό και καθώς διέρχεται από ένα επιταχυντή σταθερής τάσης αποκτά σταθερό μήκος κύματος. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τάσεις από 5 έως και δεκάδες keV και η δέσμη τους σαρώνει την επιφάνεια του υπό εξέταση δοκιμίου μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής. Οι πληροφορίες για το δείγμα λαμβάνονται ανιχνεύοντας ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες διαφόρων μηκών κύματος που εκπέμπονται δευτερογενώς από την επιφάνεια του. Τα ηλεκτρονικά ή φωτονικά αυτά σήματα συλλέγονται και οδηγούνται σε οθόνη καθοδικού σωλήνα μετά από κατάλληλη ενίσχυση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία λειτουργεί με διαφορετική μεθοδολογία, ανάλογα με τον τύπο του δευτερογενούς σήματος που εκμεταλλεύεται στην απεικόνιση πληροφοριών. Σε τύπο “εκπομπής” η τεχνική βασίζεται στα δευτερογενή ηλεκτρόνια, η ενέργεια των οποίων δεν ξεπερνά τα 300 eV. Η ροή των ηλεκτρονίων αυτών εξαρτάται από τη φύση του υλικού, αλλά είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στη γωνία πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης. Για τον λόγο αυτό, η εικόνα που αναπαράγεται στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα με τη σάρωση του δείγματος δίνει με εξαιρετική ακρίβεια και λεπτομέρεια το ανάγλυφο της υπό μελέτη επιφανείας. Άλλωστε η διαδικασία συγχρονίζεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να υπάρχει μία ένα – προς – ένα αντιστοιχία μεταξύ των πληροφοριών που συλλέγονται από ένα σημείο του δείγματος και της φωτεινότητας ενός αντίστοιχου τμήματος της οθόνης. Με την SEM σε τύπο εκπομπής μπορεί να μελετηθεί ένα επιφανειακό στρώμα βάθους περίπου 50 Å. Το βάθος πεδίου αυξάνει όσο πιο στενή είναι η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων.

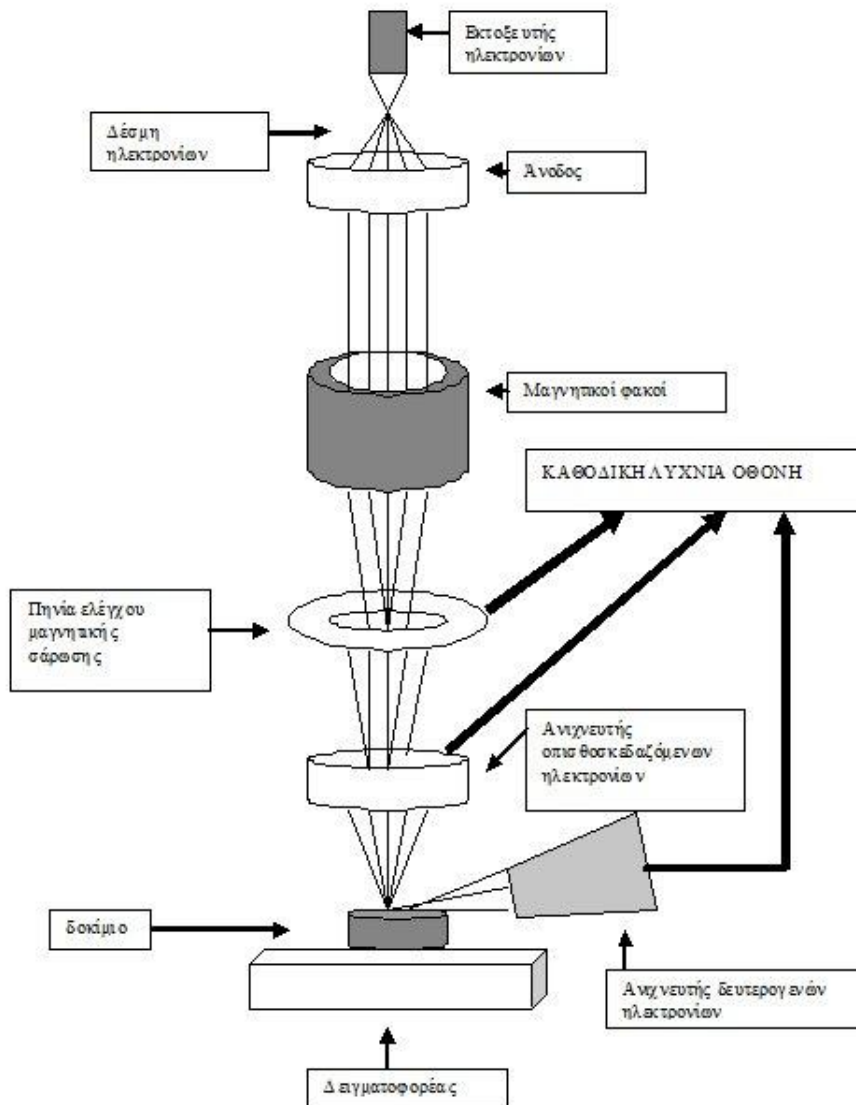
Η SEM (σε τύπο εκπομπής) δεν είναι καταστροφική για το δείγμα και δεν απαιτεί ιδιαίτερη προετοιμασία. Χρησιμοποιείται για τοπογραφικές μελέτες επιφανειών στο σύνολο σχεδόν των στερεών (μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές, πολυμερή, βιολογικά υλικά κτλ.), όταν δεν έχουν προβλήματα σταθερότητας στο κενό και δεν επηρεάζονται από την ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων. Η μέγιστη ανάλυση που επιτυγχάνεται σε αναλύσεις ρουτίνας φτάνει τα 250 Å (25 nm).

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι ένα ισχυρό εργαλείο στη μελέτη της μορφολογίας των αποθεμάτων, την αναγνώριση των επιφανειακών ατελειών τους και στην εξαγωγή με αυτόν τον τρόπο συμπερασμάτων για την καταλληλότητα των συνθηκών παρασκευής ή των διαφόρων επιφανειακών κατεργασιών^{2, 5, 6}.

Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Επομένως τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου είναι τα ακόλουθα:

- σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από μία κάθοδο και η επιτάχυνσή της προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού,
- σάρωση της επιφάνειας του δείγματος με λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη, η οποία προκύπτει με χρήση μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης,
- καταγραφή των αλληλεπιδράσεων δέσμης-δείγματος από ανιχνευτές και μετατροπή αυτών σε εικόνα⁷.



Σχήμα V-5: Οργανολογία SEM⁷.

5.3 Μικροανάλυση ακτίνων X από διασπορά ενέργειας (EDAX)

Η ανάλυση EDAX (ή EDX ή EDS), ανάλυση διαχεόμενης ενέργειας, είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης του δείγματος ή μιας επιφάνειας. Το σύστημα EDAX δε λειτουργεί αυτόνομα αλλά σε συνδυασμό με τη SEM. Κατά την ανάλυση, το δείγμα βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις στιβάδες των ατόμων, που προκαλούνται από την ανελαστική διασπορά των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων στα επιφανειακά στρώματα του στερεού, είναι η αιτία παραγωγής ακτίνων X, χαρακτηριστικών της στοιχειακής σύστασης.

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας για κάθε ισχυρή ενεργειακά μετάπτωση είναι χαρακτηριστικό για κάθε διακεκριμένο χημικό στοιχείο. Συγκεκριμένα ισχύει

$$\lambda = \frac{1}{(Z - \sigma)}$$

όπου

Z : ο ατομικός αριθμός του στοιχείου και

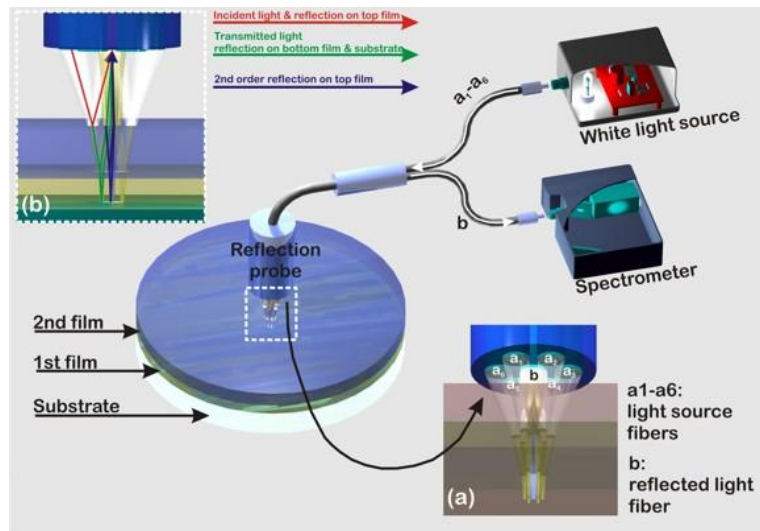
σ : σταθερά

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε είναι εξοπλισμένο με μία διάταξη μικροανάλυσης ακτίνων X από διασπορά ενέργειας. Το φασματόμετρο επιλογής της ακτινοβολίας συνίσταται από έναν ανιχνευτή, τύπου διόδου ημιαγωγού, που μετά από επεξεργασία διαβιβάζει το αρχικό σήμα σε έναν πολυκάναλο αναλυτή, ο οποίος ταξινομεί τα διαφορετικού μήκους κύματα ανάλογα με την ένταση τους. Η αριθμητική επεξεργασία, των δεδομένων αυτών σε σύγκριση με στοιχεία από πρότυπα δείγματα που περιέχονται στη μνήμη της συσκευής, επιτρέπει τον καθορισμό των ποσοστιαίων αναλογιών των συστατικών στο υπό μελέτη απόθεμα.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου προσδιορισμού της επιφανειακής σύστασης στερεών, που περιγράφηκε, είναι η αδυναμία ανίχνευσης στοιχείων με ατομικό αριθμό μικρότερο ή ίσο του 8 και το γεγονός ότι τα ποσοτικά αποτελέσματα των μετρήσεων δεν είναι έγκυρα, παρά μόνον όταν η επιφάνεια του δείγματος είναι παρεμφερής στη μορφολογία με το αντίστοιχο πρότυπο δείγμα και όσο περισσότερο λεία γίνεται^{1, 5, 6}.

5.4 Φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός

Η Φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός (White Light Reflectance Spectroscopy, W.L.R.S.) στηρίζεται στη συμβολή λευκού φωτός που ανακλάται στις διεπιφάνειες ενός ή περισσότερων διαφανών ή ημιδιαφανών υμενίων. Συγκεκριμένα από μια πηγή λευκού φωτός (Reflection Probe), μέσω οπτικής ίνας, φωτίζεται η υπό μέτρηση περιοχή του δείγματος. Το δείγμα, που χρησιμοποιείται ως παράδειγμα στο Σχήμα V-6, αποτελείται από το υπόστρωμα και δύο διαδοχικά υμένια. Το προσπίπτον φως ανακλάται στις διεπιφάνειες των υμενίων, του αέρα και του υποστρώματος.



Σχήμα V-6: Διάταξη μέτρησης WLRs.

(a) Το Reflection Probe φωτίζει το δείγμα από τις ίνες a1–a6 και λαμβάνει το ανακλώμενο φως από την οπτική ίνα b,

(b) Οι ανακλάσεις του φωτός στις διεπιφάνειες των υμενίων, του αέρα και του υποστρώματος.

Λόγω της διαφορετικής οπτικής διαδρομής που ακολουθούν οι διάφορες ανακλάσεις, όταν το φως συλλέγεται από το φασματοφωτόμετρο παρουσιάζει κροσσούς συμβολής (βλ. Σχήμα V-7). Με χρήση κατάλληλων φυσικών μοντέλων και αλγορίθμων προσαρμογής, από την ανάλυση των κροσσών συμβολής μπορούν να εξαχθούν κρίσιμα χαρακτηριστικά των υμενίων, όπως το πάχος και ο δείκτης διάθλασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το φως που συλλέγεται από τον φασματοφωτόμετρο καταγράφεται ως μέτρο ανακλαστικότητας R της επιφάνειας του δείγματος, αφού πρώτα υποστεί την κατάλληλη διόρθωση:

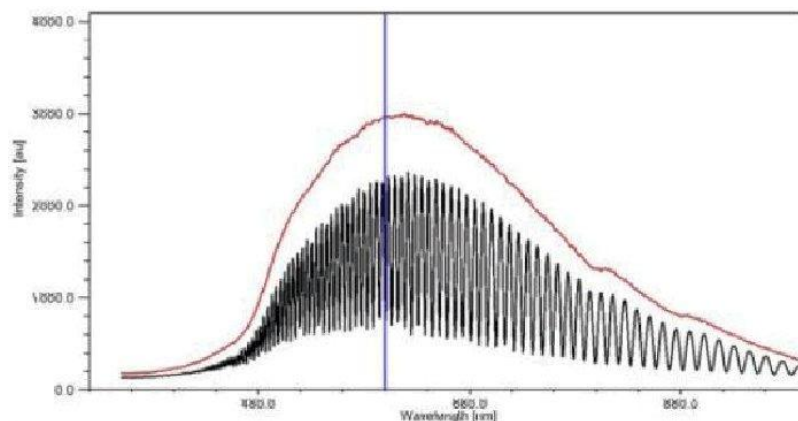
$$R(\lambda) = \left(\frac{I_{\text{sam}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{ref}} - I_{\text{dark}}} \right) \times 100$$

όπου I_{dark} : η ένταση υποβάθρου που καταγράφει το όργανο απουσία φωτός,

I_{ref} : η ένταση της δέσμης πριν πέσει στο δείγμα και

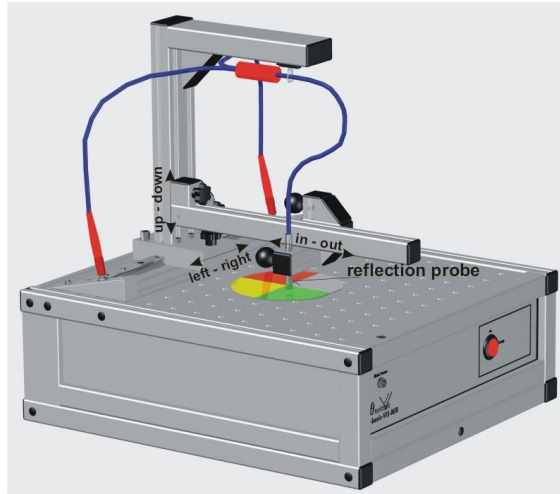
I_{sam} : η ένταση του φωτός αφού ανακλαστεί η δέσμη από το δείγμα⁸.

Η αρχή της W.L.R.S. μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξίσου καλά εάν το μέσο μεταξύ δείγματος και φασματοφωτόμετρου δεν είναι αέρας, αλλά κάποιο υγρό.



Σχήμα V-7: Το εκπεμπόμενο λευκό φως (κόκκινη καμπύλη) και το ανακλώμενο (μαύρη καμπύλη), όπως αυτό προκύπτει από την συμβολή σε ένα υμένιο σε υπόστρωμα Si.

Τα φάσματα ανάκλασης των υμενίων CuInSe_2 σε υπόστρωμα Ti ελήφθησαν με τη χρήση του φασματόμετρου FR-Basic VIS/NIR (βλ. Σχήμα V-8), στο οποίο η δέσμη φωτός παράγεται από νήμα βολφραμίου-αλογόνου. Γενικά, το φασματόμετρο μπορεί να παράγει δέσμη φωτός με μήκος κύματος από 350 έως 1100 nm και με εστιακό μήκος 42 mm. Το όργανο λαμβάνει τα καλύτερα αποτελέσματα για δείγματα με τραχύτητα από 350 έως 850 nm, ωστόσο μπορεί να αναλυθούν ικανοποιητικά και δείγματα με τραχύτητα έως και τα 1000 nm⁸.



Σχήμα V-8: Φασματόμετρο FR-Basic VIS/NIR.

5.5 Φασματομετρία Raman

Η φασματομετρία Raman βασίζεται στη σκέδαση ενός μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας IR πάνω στα μόρια του αναλύτη και στη μετατόπιση ενός μικρού κλάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η μετατόπιση αυτή συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα μόρια και της διέγερσης των δονητικών τους ενεργειακών επιπέδων, που εξαρτάται από τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν σκέδαση.

Το φαινόμενο αυτό ανακαλύφθηκε από τον Ινδό φυσικό C. V. Raman, ο οποίος το 1931 τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής.

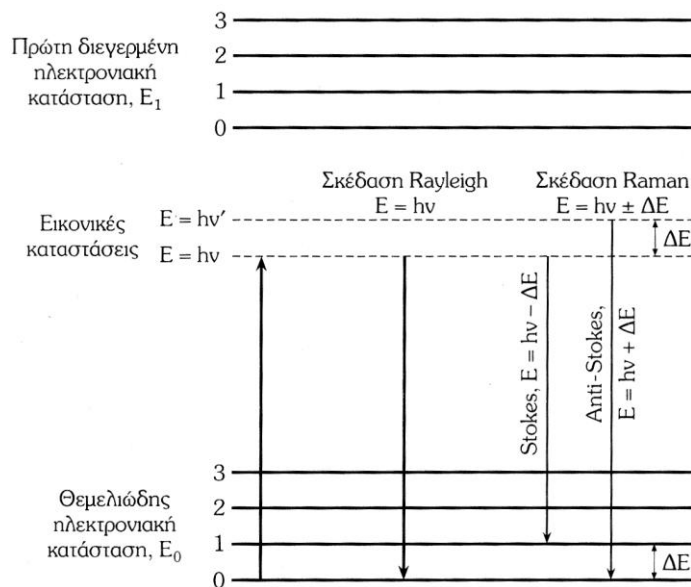
Επειδή ένα πολύ μικρό κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (περίπου 0.01 %) μετριέται σε γωνία συνήθως 90° ως σκεδαζόμενη ακτινοβολία, είναι απαραίτητες στη φασματομετρία Raman πολύ ισχυρές πηγές laser ορατής ή εγγύς υπέρυθρης μονοχρωματικής ακτινοβολίας (laser Ar^+ στα 488 nm ή laser Nd: YAG στα 1.06 μm) για τη διέγερση του δείγματος.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της φασματομετρίας Raman σε σύγκριση με τη φασματομετρία υπέρυθρου είναι ότι τα φάσματα Raman μπορούν να ληφθούν σε υδατικά διαλύματα και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυψελίδες από γυαλί ή χαλαζία και όχι από ευαίσθητο στην ατμόσφαιρα χλωριούχο νάτριο. Αυτό συμβαίνει διότι το νερό παρουσιάζει ελάχιστη σκέδαση Raman, ενώ απορροφά έντονα στην υπέρυθρη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιολογικά και ανόργανα συστήματα.

Η μετατόπιση της συχνότητας ή του κυματαριθμού της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ($\bar{\nu}_s$) ως προς την ακτινοβολία διέγερσης ($\bar{\nu}_0$) ονομάζεται μετατόπιση Stokes (Stokes shift) όταν έχει θετικό πρόσημο ($\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_s$), δηλ. η ένταση της σκεδαζόμενης είναι μικρότερη από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, πράγμα που παρατηρείται συνήθως στην πράξη, και οι γραμμές Stokes βρίσκονται στο φάσμα Raman σε μικρότερους κυματαριθμούς από τον κυματαριθμό της πηγής, που δίνει την κορυφή Reyleigh. Αντίθετα, όταν το $\Delta\bar{\nu}$ είναι αρνητικό ονομάζεται

μετατόπιση anti-Stokes (anti-Stokes shift) και οι κορυφές εμφανίζονται σε κυματαριθμούς μεγαλύτερους από τον κυματαριθμό της πηγής.

Στο Σχήμα V-9 απεικονίζονται τα ενεργειακά διαγράμματα με τις μεταπτώσεις από τα αντίστοιχα δονητικά επίπεδα για τη σκέδαση Rayleigh, όπου η ενέργεια σκέδασης είναι ίση με την ενέργεια που απορροφήθηκε από το μόριο (διότι δεν έχουμε απώλεια ενέργειας, λόγω των ελαστικών συγκρούσεων του φωτονίου και του μορίου) και για τη σκέδαση Raman με τις μεταπτώσεις Stokes και anti-Stokes. Επειδή το μόριο μπορεί να αποκτήσει πλήθος δονητικών επιπέδων μεταξύ της θεμελιώδους και πρώτης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης, τα δονητικά επίπεδα επαναφοράς του στο Σχήμα V-9 ονομάζονται εικονικές καταστάσεις (virtual states).



Σχήμα V-9: Ενεργειακά διαγράμματα της σκέδασης Rayleigh [η εκπεμπόμενη ενέργεια λόγω σκέδασης είναι ίδια με την απορροφούμενη] και Raman [η εκπεμπόμενη ενέργεια λόγω σκέδασης είναι μικρότερη (Stokes) ή μεγαλύτερη (anti-Stokes) κατά ΔE από την απορροφούμενη ενέργεια, $\Delta E =$ ενέργεια απορρόφησης IR ακτινοβολίας για την μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση στο 1^ο δονητικό επίπεδο].

Οι ενεργειακές μεταβολές που παράγουν τις μεταβολές Stokes και anti-Stokes διαφέρουν από την ακτινοβολία Rayleigh κατά $\pm\Delta E$.

Η ενέργεια ΔE αντιστοιχεί στην ενέργεια απορρόφησης στη φασματομετρία IR για τη μετάπτωση από το 1^ο δονητικό επίπεδο στη θεμελιώδη κατάσταση. Επομένως σε μόρια που είναι ενεργά στο υπέρυθρο η μετατόπιση του κυματαριθμού κατά Raman ($\Delta\bar{\nu}$) θα είναι ίδια με τον κυματαριθμό της κορυφής απορρόφησης στα φάσματα IR.

Οι μεταβάσεις anti-Stokes συμβαίνουν όταν τα μόρια του αναλύτη βρίσκονται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση πριν τη διέγερση με την πηγή laser, πράγμα που συμβαίνει όταν το δείγμα βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Διαφορετικά έχουν πολύ μικρότερες πιθανότητες εμφάνισης απ' ό,τι οι γραμμές Stokes και επίσης έχουν πολύ μικρότερη ένταση, χρησιμοποιούνται όμως για την ταυτοποίηση μη ενεργών στο υπέρυθρο μορίων.

Λόγω του ότι η φασματομετρία Raman καλύπτει όλη την υπέρυθη φασματική περιοχή από 3600–10 cm⁻¹ (περιοχή MIR και FIR) παρέχει πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές ομάδες και την ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου.

Δεσμοί μεταξύ των ατόμων -C-S-, -S-S-, -N≡N- και -C=C- που απορροφούν ελάχιστα στο φάσμα IR, αλλά πολώνονται εύκολα με τη διέγερσή τους με laser, δίνουν έντονες απορροφήσεις στο φάσμα Raman.

Η φασματομετρία Raman χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση ανόργανων ενώσεων, ιδιαίτερα χημικών συμπλόκων μετάλλων και ιόντων σε υδατικά διαλύματα, λόγω της δυνατότητας χρήσης της κάτω από 500 cm^{-1} .

Επειδή τα περισσότερα σύγχρονα φασματόμετρα Raman είναι όργανα μετασχηματισμού Fourier με πολυδιαυλικούς ανιχνευτές CCD, δίνοντας ταχύτατες μετρήσεις, χρησιμοποιείται και για αναλύσεις στη βιομηχανία, όπως αναλύσεις πολυμερών, τροφίμων, ημιαγωγών. Για την αύξηση της ευαισθησίας των μετρήσεων χρησιμοποιείται η φασματομετρία συντονισμού Raman (Resonance Raman Spectrometry, RRS), όπου το μόριο διεγείρεται με μήκη κύματος τα οποία πλησιάζουν το μήκος κύματος μιας ηλεκτρονιακής απορρόφησης του αναλύτη, με αποτέλεσμα να αυξάνονται σημαντικά οι εντάσεις των κορυφών Raman κατά έναν παράγοντα περίπου 10^4 και επομένως η ευαισθησία των μετρήσεων⁹.

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ Μ. Σ. Μπουρουσιάν, “Χημεία Στερεάς Κατάστασης” (Κεφ.2), Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα (2004)
- ² Μ. Σ. Μπουρουσιάν, “Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών Καδμίου–Σεληνίου–Τελουρίου”, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1998)
- ³ D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, “Principles of Instrumental Analysis” (Chap. 12&21), 5th Edition, Thompson Learning, Academic Resource Center, USA (1998)
- ⁴ A. R. West, “Solid State Chemistry and Its Applications” (Chap. 5), John Wiley & Sons, Chichester-New York (1994), reprinted 1985
- ⁵ B. G. Yacobi, D. B. Holt, “Scanning Electron Microscopy” in “Microanalysis of Solids” (Chap. 2), edited by B.G. Yacobi et al. Plenum Press, New York (1994)
- ⁶ O. C. Wells, “Scanning Electron Microscopy” in “Encyclopedia of Materials: Science and Technology”, Elsevier Science Ltd. (2001)
- ⁷ Δ. Σ. Νόνης, “Ηλεκτροσύνθεση και Χαρακτηρισμός του χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$ ”, Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα (2009)
- ⁸ www.thetametrisis.com
- ⁹ Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, “Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης–Φασματομετρικές Μέθοδοι”, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (2006)

ΜΕΡΟΣ ΙΙ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Π-1:

Πειραματική διαδικασία

1.1 Γενικά για τα ηλεκτρολυτικά συστήματα και ηλεκτρόδια	111
1.2 Ηλεκτρόδια εργασίας.....	112
1.2.1 Μεταλλικά ηλεκτρόδια	112
1.2.2 Ηλεκτρόδια αγώγιμου γυαλιού FTO.....	113
1.3 Πειραματική διάταξη.....	115
1.4 Κατεργασία των ηλεκτροδίων μετά την ηλεκτροαπόθεση.....	116
1.4.1 Θερμική κατεργασία (ανόπτηση).....	116
1.4.2 Χημική προσβολή	117
1.5 Χαρακτηρισμός των αποθεμάτων.....	118

1.1 Γενικά για τα ηλεκτρολυτικά συστήματα και ηλεκτρόδια

Η κινητική συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών συστημάτων επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, οι οποίες, διακρίνονται σε^{1,2}: εξωτερικές παραμέτρους (η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος), παραμέτρους ηλεκτροδίου (η φύση, η γεωμετρία και η επιφανειακή κατάσταση του), παραμέτρους ηλεκτρολυτικού διαλύματος (συγκεντρώσεις ηλεκτρενεργών και άλλων συστατικών, φύση και συγκέντρωση φέροντα ηλεκτρολύτη, ιοντική ισχύ, pH, φύση του διαλύτη κτλ.), ηλεκτρικές παραμέτρους (εφαρμοζόμενο δυναμικό, ένταση του ρεύματος, ποσότητα φορτίου) και παραμέτρους μεταφοράς μάζας προς και από το ηλεκτρόδιο (π.χ. ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, διάχυση, συγκέντρωση των συστατικών στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, προσρόφηση). Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών και η γνώση των δράσεων και αλληλεπιδράσεων των μεταβολών τους κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι απαραίτητος για μία διεξοδική μελέτη της συμπεριφοράς ενός συστήματος.

Για τη διεξαγωγή της ολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, το εφαρμοζόμενο δυναμικό (E) θα πρέπει να αποκτήσει, τουλάχιστον, τη τιμή που υπολογίζεται από την σχέση:

$$E = E_c - E_A - |\eta_A| - |\eta_C| - iR_s$$

όπου: E_c, E_A – δυναμικά ισορροπίας της καθοδικής και της ανοδικής δράσης
 η_C, η_A – καθοδική και ανοδική υπέρταση
 R_s – (ωμική) πτώση τάσης διαλύματος με εσωτερική αντίσταση

Το συνηθέστερο εργαλείο για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και τη διερεύνηση του μηχανισμού τους είναι οι καμπύλες πόλωσης ή καμπύλες ρεύματος–δυναμικού, οι οποίες λαμβάνονται μεταβάλλοντας το δυναμικό συστήματος ηλεκτρόδιο εργασίας/ηλεκτρολυτικό διάλυμα και καταγράφοντας την ένταση ή την πυκνότητα του ρεύματος που το διαρρέει. Σε ένα κελί δύο ηλεκτροδίων η γραφική παράσταση του ρεύματος με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ($I-E$) δεν προσφέρει πολλά στην κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα καθώς τόσο οι υπερτάσεις, όσο και ο όρος iR_s στην παραπάνω σχέση μεταβάλλονται με το ρεύμα και σε διαφορετική κατεύθυνση. Εισάγοντας ένα τρίτο ηλεκτρόδιο – **το ηλεκτρόδιο αναφοράς** (Reference Electrode) – στο κελί, η απόκριση $I-E$ του συστήματος μπορεί να γίνει χαρακτηριστική αποκλειστικά για την διεργασία που πραγματοποιείται μόνο σε ένα ηλεκτρόδιο, **το ηλεκτρόδιο εργασίας** (Working Electrode). Σε ένα κελί τριών ηλεκτροδίων το καθεστώς ηλεκτρόλυσης αποκαθίσταται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο **βοηθητικό ηλεκτρόδιο** (Counter Electrode). Το δυναμικό του WE ελέγχεται/ρυθμίζεται σε σχέση με το RE, μέσω ενός κυκλώματος ανάδρασης ποτενσιοστάτη. Το RE μετράει ποτενσιομετρικά το δυναμικό του WE, δηλ. χωρίς να διέρχεται ρεύμα μέσα από το κύκλωμα του, παρά ελάχιστα μA , και έτσι η συνεισφορά της ωμικής πτώσης τάσης iR_s στο μετρούμενο δυναμικό αμβλύνεται δραστικά. Απαραίτητη προϋπόθεση για όλα αυτά είναι το RE να βρίσκεται πολύ κοντά στην ενεργό επιφάνεια του WE. Η επίδραση της αντίστασης του διαλύματος R_s περιορίζεται επίσης, με τη χρησιμοποίηση βοηθητικού ηλεκτροδίου, μεγάλης επιφάνειας σε σχέση με το WE, έτσι ώστε τα φαινόμενα πόλωσης να μην επηρεάζουν αισθητά το δυναμικό του^{1,2}.

1.2 Ηλεκτρόδια εργασίας

1.2.1 Μεταλλικά ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια τιτανίου (Ti) και νικελίου (Ni) είναι κυλινδρικά τεμάχια μήκους 1 cm, που λαμβάνονται από την κοπή μεταλλικών ράβδων “εμπορικής” καθαρότητας και ακτίνας $r = 0.6$ cm. Κατά την εφαρμογή, η περιφέρεια του τεμαχίου μονώνεται με θερμοπλαστικό και η εγκάρσια διατομή παραμένει η ενεργός επιφάνεια ($A = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (0.6)^2 \approx 1,131$ cm²). Πριν την απόθεση, είναι απαραίτητη η λείανση και η προετοιμασία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Το μειονέκτημα στη χρήση του Ti, ως ηλεκτρόδιο εργασίας, προκύπτει από την παρουσία ενός ανθεκτικού στρώματος οξειδίου, το οποίο παθητικοποιεί την επιφάνεια του, ενώ παράλληλα πιθανές προσμίξεις O₂, Cr, Mn, V, Fe, C κ.α., μπορεί να δρουν καταλυτικά και, σε πολλές περιπτώσεις, να μεταβάλλουν τη φυσικοχημική συμπεριφορά του καθαρού μετάλλου.

➤ Παθητικότητα τιτανίου

Το τιτάνιο Ti παρουσιάζει μια εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη ενός συμπαγούς και συνεκτικού στρώματος οξειδίου που καθιστά την επιφάνεια του παθητική³. Καθώς είναι πολύ δραστικό μέταλλο σε καθαρή μορφή παρουσιάζει μεγάλη χημική συγγένεια με το O₂, το N₂ και το H₂. Η προσρόφηση των αερίων αυτών στην επιφάνεια του οδηγεί αρχικά στον σχηματισμό ενώσεων στις οποίες το Ti συμμετέχει με μικρούς αριθμούς οξείδωσης (π.χ. Ti₂O₃, TiN, υδρίδια TiH_x), ενώ παρατεταμένη έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα ή σε κατάλληλο χημικό περιβάλλον οδηγεί συνήθως στην παρουσία περίσσειας O₂ και περαιτέρω οξείδωση του Ti₂O₃ σε TiO₂.

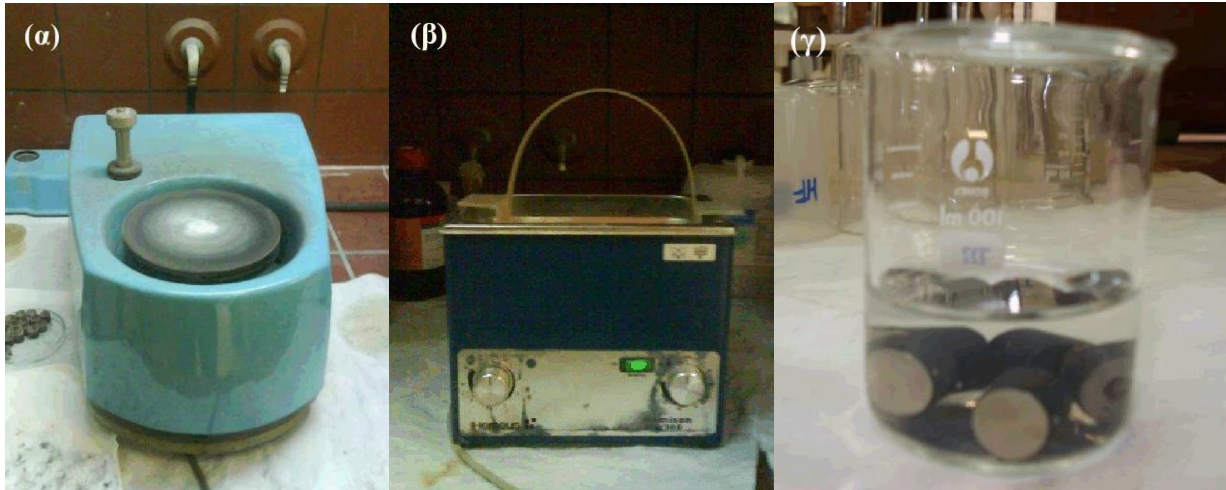
Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του προστατευτικού οξειδίου, τόσο πιο θετικό είναι το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα ή αλλιώς, τόσο πιο “ευγενή” συμπεριφορά παρουσιάζει αυτό. Βέβαια, το δυναμικό του μετάλλου δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη την έκταση της επιφάνειας του. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι το στρώμα του οξειδίου είναι πορώδες (με διάμετρο πόρων ίση με μερικά μm) και η πρόσβαση του ηλεκτρολύτη στο μεταλλικό Ti είναι δυνατή μονάχα μέσω των πόρων του επιφανειακού στρώματος. Άλλωστε, όταν προστίθενται στον ηλεκτρολύτη άλατα ευγενέστερων (λιγότερο ηλεκτροθετικών) μετάλλων, παρατηρείται μια ισχυρή απόκλιση του δυναμικού του ηλεκτροδίου προς την θετική κατεύθυνση. Η συμπεριφορά αυτή συνηγορεί με την υπόθεση του πορώδους του επιφανειακού στρώματος, καθώς θεωρείται ότι τα ευγενή μέταλλα αποτίθενται και καλύπτουν μερικώς τους πόρους της επιφάνειας. Σε αντίθετη περίπτωση η παρουσία τους (των ευγενών στοιχείων) δεν θα είχε καμιά επίδραση στην ηλεκτρική συμπεριφορά του Ti.

Το ηλεκτρόδιο Ti παρουσιάζει ένα συνεχώς αυξανόμενο αρνητικό δυναμικό όταν εμβαπτισθεί σε οξύ, το οποίο βαθμιαία διαλύει το επιφανειακό στρώμα οξειδίου. Το υδροφθορικό οξύ (HF) προσβάλλει δραστικά το επιφανειακό οξείδιο και ως εκ τούτου αποτελεί τον καλύτερο διαλύτη γι’ αυτό (πιθανώς λόγω του σχηματισμού διαλυτών φθορο–συμπλόκων κατά την αντίδραση). Η χημεία της επίδρασης του οξέος στην επιφάνεια του Ti είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η συγκέντρωση του οξέος, η φύση της επιφάνειας (βαθμός λείανσης, παρουσία προσμίξεων) κτλ. Τα ανόργανα οξέα είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματικά από το HF, εκτός από την περίπτωση αντίδρασης εν θερμώ, ενώ τα καυστικά αλκάλια, ακόμα και εν θερμώ, δεν προσβάλλουν το μέταλλο.

➤ **Προετοιμασία μεταλλικών ηλεκτροδίων**

Η προετοιμασία των μεταλλικών ηλεκτροδίων περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Απόξεση και λείανση με γυαλόχαρτα ανθρακοπυριτίου διαφορετικής τραχύτητας (800, 1200, 2000, 4000 grit) και με σκόνη αλουμίνας (Al_2O_3), κοκκομετρίας 0.3 μm .
2. Έκπλυση των ηλεκτροδίων με συνήθεις διαλύτες [αιθανόλη, υπερκαθαρό νερό (18.2 $M\Omega \cdot cm$)] σε λουτρό υπερήχων για την απομάκρυνση των οργανικών ακαθαρσιών.
3. Πριν από κάθε ηλεκτροχημικό πείραμα, τα ηλεκτρόδια Ti υφίστανται χημικό καθαρισμό σε διάλυμα οξέος 10% HF για 10 s, προκειμένου να απομακρυνθεί το παθητικό στρώμα οξειδίου TiO_x από την επιφάνειά τους.



Σχήμα I-1: Τα στάδια προετοιμασίας των μεταλλικών ηλεκτροδίων περιελάμβαναν: (α) λείανση σε περιστρεφόμενο τροχό, (β) έκπλυση σε λουτρό υπερήχων και (γ) διατήρηση των προς απόθεση ηλεκτροδίων σε υπερκαθαρό νερό.

1.2.2 Ηλεκτρόδια αγώγιμου γυαλιού FTO

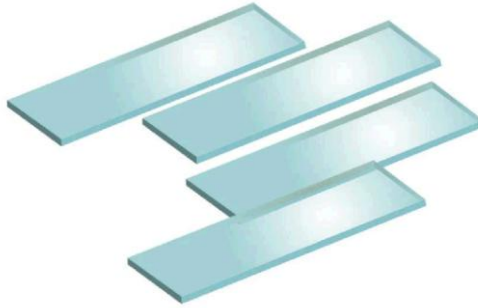
Το μη ενισχυμένο οξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2) είναι ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού διακένου ($E_g > 3 eV$), ο οποίος παρουσιάζει υψηλή οπτική διαφάνεια ($T \geq 85\%$) και χαρακτήρα n -τύπου, εξαιτίας των κενών θέσεων οξυγόνου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού μπορεί να ενισχυθεί σε μεγάλο βαθμό με νόθευση με ξένες προσμίξεις. Οι πιο ευνοϊκές προσμίξεις είναι το αντιμόνιο, το οποίο υποκαθιστά τα κατιόντα κασσιτέρου ή το φθόριο μέσω υποκατάστασης των ατόμων οξυγόνου.

Το οξείδιο του κασσιτέρου ενισχυμένο με φθόριο (FTO) παρουσιάζει καλή ορατή διαφάνεια οφειλόμενη στο μεγάλο ενεργειακό του διάκενο, διατηρώντας μικρή ηλεκτρική αντίσταση εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης φορέων, η οποία προκλήθηκε από τις κενές θέσεις οξυγόνου που υποκαταστάθηκαν από φθόριο. Το αγώγιμο γυαλί FTO είναι μηχανικά, χημικά και ηλεκτροχημικά σταθερό και χρησιμοποιείται σε πολυάριθμες τεχνολογικές εφαρμογές όπως ηλιακά κελιά λεπτών υμενίων, διηλεκτρικά στρώματα σε χαμηλής εκπομπής επιστρώσεις για παράθυρα, σε εφαρμογές αέριων αισθητήρων και σε απεικονίσεις υγρών κρυστάλλων. Υπάρχει μια ποικιλία μεθόδων/τεχνικών για την ανάπτυξη (ενισχυμένων ή μη) υμενίων SnO_2 , συμπεριλαμβανομένων της χημικής απόθεσης ατμών (CVD), της παλμικής απόθεσης με laser, DC reactive sputtering και spray pyrolysis⁴.

Μεταξύ των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει το αγώγιμο γυαλί FTO συγκριτικά με το ευρέως χρησιμοποιούμενο οξείδιο του κασσιτέρου ενισχυμένο με ίνδιο (ITO) είναι ότι κοστίζει λιγότερο⁵, έχει μικρότερη ευαισθησία στον επιφανειακό καθαρισμό, αλλά κυρίως λαμβάνεται περισσότερο

φως για καθορισμένη τιμή δυναμικού με μοναδικό μειονέκτημα των διατάξεων με FTO την διαρροή ρεύματος, η οποία είναι της τάξης του 1 mA/cm^2 και είναι κάπως υψηλή⁶.

Στα πειράματά μας χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας αγώγιμα γυαλιά εμπορικής προέλευσης (Pilkington, NSG TEC C10), επικαλυμμένα με οξείδιο του κασσιτέρου (FTO, $\text{SnO}_2:\text{F}$) από τη μια πλευρά. Αυτά κόπηκαν σε κατάλληλες διαστάσεις ($1.1 \times 5 \text{ cm}$), προκειμένου η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου να είναι συγκρίσιμη με παλιότερες μελέτες, όπου η ενεργός επιφάνεια ήταν 1.13 cm^2 . Η προετοιμασία τους περιελάμβανε καθαρισμό και ενεργοποίηση με κατάλληλα διαλύματα, διεργασίες που περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.



Σχήμα I-2: Ηλεκτρόδια αγώγιμου γυαλιού επικαλυμμένα με οξείδιο του κασσιτέρου (FTO).

➤ Προετοιμασία ηλεκτροδίων FTO

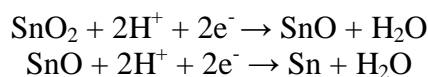
Η προετοιμασία των ηλεκτροδίων FTO περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Καθαρισμός με διάλυμα ακετόνης–προπανόλης σε αναλογία 1:1⁷, για την απομάκρυνση των ορατών ακαθαρσιών, ακολουθούμενο από έκπλυση των ηλεκτροδίων σε υπερκαθαρό νερό και ξήρανση αυτών στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειαστεί με λεπτό χειρισμό, προκειμένου να μην χαραχθεί η αγώγιμη επιφάνεια τους.
2. Έκπλυση των ηλεκτροδίων με αραιό διάλυμα 0.05 M NaOH για 2 λεπτά σε λουτρό υπερήχων για την απομάκρυνση των οργανικών ακαθαρσιών¹.
3. Μετά τον καθαρισμό, ο καθορισμός της επιφάνειας απόθεσης κρίνεται απαραίτητος. Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων με παλαιότερες μελέτες επιλέγεται επιφάνεια εμβαδού 1.131 cm^2 , χρησιμοποιώντας ειδικό βερνίκι για την μόνωση της περιοχής. Μετά την ξήρανση του βερνικιού, τα γυαλιά είναι έτοιμα προς απόθεση.

➤ “Ενεργοποίηση” των ηλεκτροδίων FTO

Η διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης στο ηλεκτρόδιο $\text{SnO}_2/\text{γυαλιού}$ μπορεί να βελτιωθεί με μια μέθοδο που συνίσταται στην καθοδική προκατεργασία του SnO_2 . Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ακριβώς πριν από κάθε απόθεση, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ενεργοποιείται με πόλωση σε συνεχές δυναμικό -1.2 V vs. MSE για 30 s, σε όξινο ($\text{pH} \approx 2$) διάλυμα $0.2 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ στους $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁸.

Η διεργασία αυτή καθαρίζει την επιφάνεια του SnO_2 και προκαλεί τη δημιουργία ενός πολύ λεπτού στρώματος μεταλλικού Sn, που προάγει την ομοιογενή κρυστάλλωση των πυρήνων του ηλεκτροαποθέματος και παρέχει μια καλή ωμική επαφή⁷. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται από την παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου ενεργοποίησης, οπότε η ενεργοποίηση των ηλεκτροδίων ποικίλει μεταξύ 0 και 180 s.

1.3 Πειραματική διάταξη

Η μέθοδος που επιλέχθηκε για την παρασκευή των ημιαγωγικών ενώσεων είναι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση στοιχείων. Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε συνίσταται στη ταυτόχρονη καθοδική απόθεση χαλκού/σεληνίου ή χαλκού/ινδίου/σεληνίου από όξινο υδατικό διάλυμα, το οποίο περιέχει κατάλληλα αναγώγιμες μορφές των ιόντων των στοιχείων αυτών.

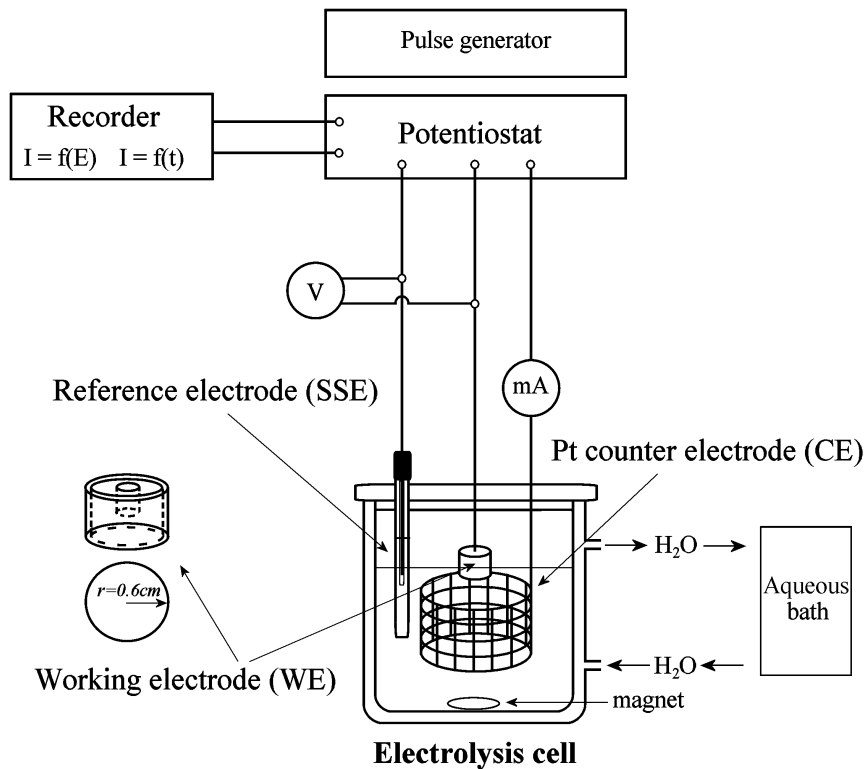
Η ηλεκτροχημική διάταξη αποτελείται από μία μονόχωρη, ανοικτή στον ατμοσφαιρικό αέρα, θερμοστατούμενη κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων, συνδεδεμένη με συσκευή ποτενσιοστάτη-παλμογεννήτρια Voltalab 40 PGZ 301 ή με ποτενσιοστάτη Wenking PGS 81R. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο στην κυψελίδα ήταν πλέγμα λευκόχρυσου Pt, ενώ ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θειικού υφιδραργύρου Hg/Hg₂SO₄ (MSE: +0.64V vs. SHE στους 25 °C). Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν εμπορικής προέλευσης (99.6%) δισκία καθαρού Ti και Ni (Ø = 12 mm) με ενεργό επιφάνεια 1.13 cm² καθώς και διαφανή αγώγιμα γυαλιά, εμπορικής προέλευσης (Pilkington, NSG TEC C10) επικαλυμμένα με οξείδιο του κασσιτέρου (FTO, SnO₂:F). Πριν τη απόθεση, απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία των υποστρωμάτων^{1,9,10,11}.

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιελάμβανε αναλυτικής βαθμίδας νιτρικό (II) χαλκό [Cu(NO₃)₂·3H₂O, 99% Panreac] συγκέντρωσης 1 – 5×10⁻³ M, νιτρικό (III) ίνδιο [In(NO₃)₃·H₂O, 99.9% metals basis, Aldrich] συγκέντρωσης 2 – 25×10⁻³ M, οξείδιο (IV) του σεληνίου [SeO₂, 99.4% metals basis, Alfa Aesar] συγκέντρωσης 2 – 7.5×10⁻³ M, νιτρικό κάλιο (KNO₃, 99% Merck) 60 – 150×10⁻³ M, ως βοηθητικό ηλεκτρολύτη και κιτρικό νάτριο Na₃Cit (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O, Panreac Quimica S.A.) 25 – 250×10⁻³ M, ως συμπλοκοποιητικό μέσο. Για την παρασκευή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό (18.3 MΩ·cm), από συσκευή υπερκαθαρού νερού (Easy Pure Barnstead RF), ενώ το pH ρυθμιζόταν με νιτρικό οξύ (μεταξύ 1.5 και 2.0) στην εκάστοτε θερμοκρασία εργασίας (10 – 80 °C).

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην ηλεκτροαπόθεση φαίνεται στο Σχήμα I-3 και περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

- ηλεκτροχημικό κελί (κυψελίδα)
- ποτενσιοστάτη
- παλμογεννήτρια
- ηλεκτρόδιο εργασίας
- ηλεκτρόδιο αναφοράς
- βοηθητικό ηλεκτρόδιο
- pH-μετρο
- μαγνητικός αναδευτήρας

Οι κυκλικές βολταμετρίες καθώς και τα πειράματα ποτενσιοστατικής (DC: direct current) ή παλμικής ηλεκτροαπόθεσης (PP: pulse potential) πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (αλλιώς επισημαίνεται καταλλήλως) και σε λουτρά δίχως ανάδευση. Η καταγραφή των διαγραμμάτων κυκλικής βολταμετρίας ξεκινούσε γύρω στα 0.0 V/MSE (OCP: Open Circuit Potential) και η πρώτη σάρωση γινόταν προς την αρνητική κατεύθυνση. Οι παλμικές αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν με ποικίλα προγράμματα ορθογώνιων παλμών, πάντα όμως μεταξύ δύο τιμών δυναμικού, του δυναμικού αιχμής και του λιγότερο αρνητικού δυναμικού αναστροφής. Τα πάχη των λαμβανόμενων αποθεμάτων ρυθμιζόνταν κυκλομετρικά, είτε απευθείας στην κυψελίδα για την περίπτωση της συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης, είτε κατόπιν προσδιορισμού του ανηγμένου φορτίου με τους κύκλους λειτουργίας στην περίπτωση της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης. Επισημαίνεται ότι τα χωρητικά και μη φαρανταϊκά ρεύματα δεν λαμβάνονται υπόψη, παρά μόνο οι οριακές τιμές του ρεύματος σε κάθε καθοδικό και ανοδικό παλμό ως αντιπροσωπευτικές στην φαρανταϊκή συνεισφορά. Μια ανεξάρτητη προσέγγιση στον πειραματικό υπολογισμό του πάχους των υμενίων έδωσαν οι μετρήσεις ανακλαστικότητας.



Σχήμα I-3: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης.

1.4 Κατεργασία των ηλεκτροδίων μετά την ηλεκτροαπόθεση

1.4.1 Θερμική κατεργασία (ανόπτηση)

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από έναν δειγματοφορέα και ένα κυλινδρικό φούρνο (Ionic System GmbH; Kiel Cell 2.0). Ο φούρνος θερμαίνεται με αντίσταση και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του φτάνει τους 1200 °C. Έχει κυλινδρικό περίβλημα ανοξειδωτού αλουμινίου διπλών τοιχωμάτων και ο σωλήνας είναι θερμικά μονωμένος. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του φούρνου γίνεται με την βοήθεια κατάλληλης συσκευής, η οποία συνδέεται με την πειραματική διάταξη.



Σχήμα I-4: Σωληνοειδής φούρνος.

Στον φούρνο εφαρμόζεται αεροστεγώς ο δειγματοφορέας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από γυαλί Duran/Pyrex. Κατά την θερμική κατεργασία, ο δειγματοφορέας συγκρατεί τα δείγματα σε μια δεδομένη ατμόσφαιρα που είτε προστατεύει από τις ανεπιθύμητες χημικές δράσεις, είτε επιτρέπει την παροχή καθορισμένης μερικής πίεσης ενός αερίου.

Στην παρούσα εργασία, η θερμική κατεργασία ανόπτησης των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με δυνατότητα προγραμματισμού της θερμοκρασίας θέρμανσης από 250 έως 600 °C, για 30 min σε αδρανή ατμόσφαιρα ρέοντος αζώτου. Ο ρυθμός θέρμανσης καθορίστηκε στους 10 °C/min και η απόψυξη των αποθεμάτων έγινε φυσικά.



Σχήμα I-5: Ο δειγματοφορέας.

1.4.2 Χημική προσβολή

Τα δείγματα τιτανίου και νικελίου που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης υπό συνθήκες συνεχούς δυναμικού, μετά την παρασκευή τους υπέστησαν χημική προσβολή (chemical etching) με κατάλληλο διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) συγκέντρωσης 0.5 M.

Είναι μία διαδικασία που ακολουθεί την απόθεση (post-deposition treatment), και επιδρά στη σύνθεση, τη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα των υμενίων, ενώ επηρεάζει και τις οπτικές ιδιότητές τους. Η μέθοδος αυτή συνηθίζεται για την απομάκρυνση περισσειας χαλκού και γενικά χαλκογενιδίων από τα υμένια. Ο χρόνος που διαρκεί η χημική προσβολή δεν έχει δείξει να έχει κάποια επίδραση στη στοιχειομετρία των υμενίων. Στο πείραμά μας, η βύθιση του δοκιμίου στο διάλυμα KCN διήρκησε 10 s. Σε λεπτά υμένια με μικρό πάχος, άρα και φορτίο ηλεκτρόλυσης, είναι πιθανό μετά την επεξεργασία αυτή να προκληθεί μερική αποκόλληση του υμενίου από το δοκίμιο^{12, 13}.

1.5 Χαρακτηρισμός των αποθεμάτων

Ο δομικός χαρακτηρισμός των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD, Siemens D5000; πηγή Cu–K α) μεταξύ των γωνιών 2θ : 10–60° με κανονική (0.083°/s) ή χαμηλή (0.005°/s) ταχύτητα σάρωσης της γωνίας. Περαιτέρω μελέτη της μικροδομής, της μορφολογίας και της στοιχειακής ανάλυσης έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, JEOL JSM 6100) με ενσωματωμένο αναλυτή διασποράς ακτίνων X (EDX). Στην ανάλυση EDX εφαρμόζεται δυναμικό 20 kV και χρησιμοποιούνται οι Se_K, In_L, Cu_K κορυφές του φάσματος. Εικόνες υψηλής ανάλυσης ελήφθησαν με την βοήθεια μικροσκοπίου FESEM (JEOL JSM 7401f). Στην φασματοσκοπία Raman (Renishaw inVia Reflex Raman microscope), χρησιμοποιήθηκε ένα στερεάς κατάστασης laser (514.4 nm), ως μονοχρωματική πηγή ακτινοβολίας. Η δέσμη του laser εστιάζει το δείγμα, επιφέροντας αύξηση x50 της ακτινοβολίας της επιφάνειας του στόχου με πυκνότητα ισχύος 0.5 mW· μm^{-2} , προκειμένου να αποφευχθεί η καταστροφή της δομής από την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας. Η χαρτογράφηση Raman με βήμα 10 × 10 μm εφαρμόζεται στους πιο χαρακτηριστικούς και έντονους δεσμούς, προκειμένου να μελετηθεί η κατανομή των φάσεων κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος.

Οπτικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό της ανακλαστικότητας και του πάχους των υμενίων πραγματοποιήθηκαν με την διάταξη FR–Basic spectrophotometer (Theta Metrisis), της οποίας η λειτουργία βασίζεται στη φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός (White Light Reflectance Spectroscopy, WLRS) με μεταβαλλόμενο μήκος κύματος από 400 έως 1700 nm. Ένας καθρέπτης από αλουμίνιο (Thorlabs) με ανακλαστική ικανότητα υψηλότερη από 80% σε ολόκληρη την περιοχή μηκών κύματος χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά. Η μελέτη της ανακλαστικότητας περιελάμβανε οπτικές ίνες διαμέτρου 200 μm , οι οποίες τοποθετούνταν σε απόσταση 2 mm από την επιφάνεια του δείγματος. Με την διάταξη αυτή, το εκτιμώμενο πάχος αντιστοιχεί σε μία κυκλική περιοχή διαμέτρου περίπου 0.5 mm.

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ Μ. Σ. Μπουρουσιάν, “*Ηλεκτρολυτική Παρασκευή Ημιαγωγών Καδμίου–Σεληνίου–Τελουρίου*”, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1998)
- ² Southampton Electrochemistry Group, “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Ellis Horwood, New York (1993)
- ³ Αναφέρεται ότι, με έκθεση μιας “καθαρής” επιφάνειας Ti στην ατμόσφαιρα προκαλείται ο ταχύτατος σχηματισμός ενός στρώματος οξειδίου πάχους 12 – 15 Å. Το στρώμα φθάνει τα 50 Å σε 70 ημέρες και τα 250 Å σε 4 έτη. Κατά την διάρκεια των πρώτων 120 ημερών από το σχηματισμό του, η ανακλαστικότητα του μετάλλου παραμένει σταθερή. Η φυσική ιδιότητα της παθητικοποίησης του Ti μπορεί να ενισχυθεί τεχνητά με διάφορες μεθόδους, όπως η ανοδίσωση, η καθοδική πόλωση και η ενσωμάτωση προσμίξεων ευγενών στοιχείων στην επιφάνεια του.
- ⁴ Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West, J. Boardman, “*Electrical and optical properties of fluorine doped tin oxide thin films prepared by magnetron sputtering*”, *Coatings* 4 (2014) 732–746
- ⁵ <http://sigmaaldrich.com>
- ⁶ A. Andersson, N. Johansson, P. Broems, N. Yu, D. Lupo, W. R. Salaneck, “*Fluorine tin oxide as an alternative to indium tin oxide in polymer LEDs*”, *Advanced Materials* 10 (11) (1998) 859–863
- ⁷ H. Kim, C. M. Gilmore, “*Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*”, *Journal of Applied Physics* 86 (11) (1999) 6451–6461
- ⁸ M. Bouroushian, “*Electrochemistry of Metal Chalcogenides*” Series: Monographs in Electrochemistry, Springer–Verlag Berlin Heidelberg (2010)
- ⁹ M. Bouroushian, J. Charoud-Got, Z. Loizos and N. Spyrellis, “*Structure and properties of CdSe and CdSexTe1-x electrolytic coatings on Ni and Ti cathodes. Influence of the acidic aqueous bath pH*”, *Thin Solid Films* 381 (2001) 39–47
- ¹⁰ M. Bouroushian, T. Kosanovic, Z. Loizos, N. Spyrellis, “*On a thermodynamic description of Se(IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and Pt cathodes in acidic aqueous solution*”, *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 281–285
- ¹¹ M. Bouroushian, T. Kosanovic, Z. Loizos, N. Spyrellis, “*Electrochemical formation of ZnSe from acidic aqueous solutions*”, *Journal of Solid State Electrochemistry* 6 (4) (2002) 272–278
- ¹² M. Kemmell, M. Ritala, M. Leskelä, “*Effects of post-deposition treatments on the photoactivity of CuInSe₂ thin films deposited by the induced co-deposition mechanism*”, *Journal of Material Chemistry*, 11 (2) (2001) 668–672
- ¹³ M. Kemmell, “*Electrodeposition of CuInSe₂ and doped ZnO thin films for solar cells*”, Academic Dissertation University of Helsinki, Helsinki (2003)

II-2:

Κυκλική βολταμετρία

2.1 Κυκλική βολταμετρία.....	121
2.1.1 Προετοιμασία μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας.....	121
2.1.2 Βολταμετρία μονομερών συστημάτων Cu(II), In(III), Se(IV).....	122
2.1.3 Βολταμετρία διμερών συστημάτων Cu(II)–In(III), Cu(II)–Se(IV), In(III)–Se(IV).....	124
2.1.4 Βολταμετρία τριμερών συστημάτων Cu(II)–In(III)–Se(IV).....	127
2.1.5 Σύγκριση τριμερούς συστήματος με τα μονομερή.....	133
2.1.6 Σύγκριση τριμερούς συστήματος με τα διμερή.....	134
2.2 Κυκλική (φωτο)βολταμετρία.....	135
2.2.1 Κυκλικές (φωτο)βολταμετρικές τριμερούς συστήματος.....	135
2.2.2 Σύγκριση τριμερούς συστήματος με το διμερές Cu(II)–Se(IV).....	139

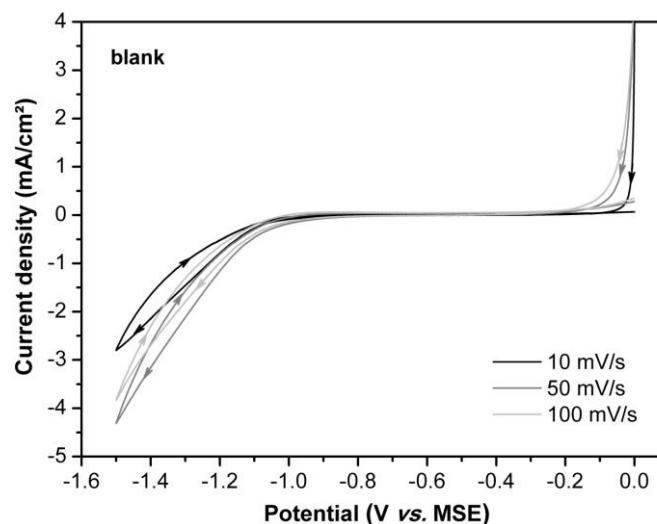
2.1 Κυκλική βολταμετρία

2.1.1 Προετοιμασία μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας

Στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η διεξοδική μελέτη των γραφημάτων κυκλικής βολταμετρίας του συστήματος Cu–In–Se (μονομερών, διμερών και τριμερών), προκειμένου να γίνει κατανοητή η σειρά πραγματοποίησης των οξειδοαναγωγικών δράσεων προς σχηματισμό του κρυσταλλικού χαλκοπυρίτη CuInSe_2 .

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από λουτρό 1.0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 10 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , παρουσία συμπλοκοποιητικού μέσου (25 mM Na_3Cit) και βοηθητικού ηλεκτρολύτη (60 mM KNO_3), δίχως ανάδευση. Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 1.75, με την βοήθεια ισχυρού νιτρικού οξέος (HNO_3). Η επιλογή αυτή της τιμής έγινε διότι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι πιο αποδοτικές ολοκληρωμένες ηλιακές κυψελίδες παρασκευάστηκαν από όξινα διαλύματα χαμηλού pH. Ωστόσο περιορισμοί σχετικοί με τον χρόνο ζωής του ημιαγωγού απαγορεύουν διαλύματα έντονου όξινου χαρακτήρα¹. Υπενθυμίζεται ότι, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο στην κυψελίδα ήταν πλέγμα λευκοχρύσου, το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν δισκία τιτανίου, ενώ ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο υδραργύρου/θεικού υφδραργύρου $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (MSE: +0.64V vs. SHE στους 25 °C).

Η καταγραφή των διαγραμμάτων κυκλικής βολταμετρίας ξεκινούσε γύρω στα 0.0 V/MSE (OCP: Open Circuit Potential) και η πρώτη σάρωση γινόταν προς την αρνητική κατεύθυνση με διαφορετικές ταχύτητες. Πιο συγκεκριμένα, η σάρωση δυναμικών στα ακόλουθα πειράματα πραγματοποιήθηκε στην περιοχή 0.0 V \rightarrow -1.5 V \rightarrow 0.0 V, διότι στις πιο αρνητικές τιμές ($V > -1.5$ V) λαμβάνει χώρα αναγωγή υδρογόνου (H_2) και στις πιο θετικές ($V > 0.0$ V) αναγωγή οξυγόνου (O_2), πράγμα που δυσχεραίνει την κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού του CuInSe_2 ². Η αναγωγή H_2 και O_2 επιβεβαιώθηκαν πειραματικά, παρά τον περιορισμό του εύρους σάρωσης, στο “τυφλό” διάλυμα (blank διάλυμα) που περιείχε μόνο τα πρόσθετα Na_3Cit και KNO_3 , απουσία πρόδρομων ειδών. Από την παρατήρηση του Σχήματος II-1 γίνεται φανερό ότι στην περιοχή δυναμικών μεταξύ -0.1 V και -0.85 V (καθοδική σάρωση) δεν ανιχνεύονται ρεύματα. Η καταγραφή καθοδικών ρευμάτων στο θετικό άκρο της σάρωσης οφείλεται, όπως ήταν αναμενόμενο, στην αναγωγή του O_2 , ενώ τα καθοδικά ρεύματα, λόγω αναγωγής H_2 , ξεκινούν να καταγράφονται σε τιμές δυναμικού αρνητικότερες από -0.85 V και κορυφώνονται μετά τα -1.1 V (εντονότερη αναγωγή H_2).



Σχήμα II-1: Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διαφορετική ταχύτητα σάρωσης, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) “τυφλού” διαλύματος 25 mM Na_3Cit , 60 mM KNO_3 με pH 1.75.

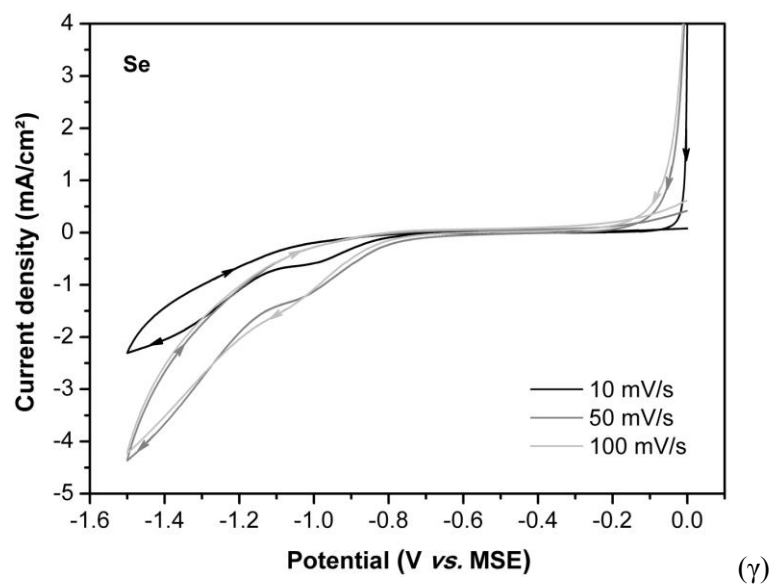
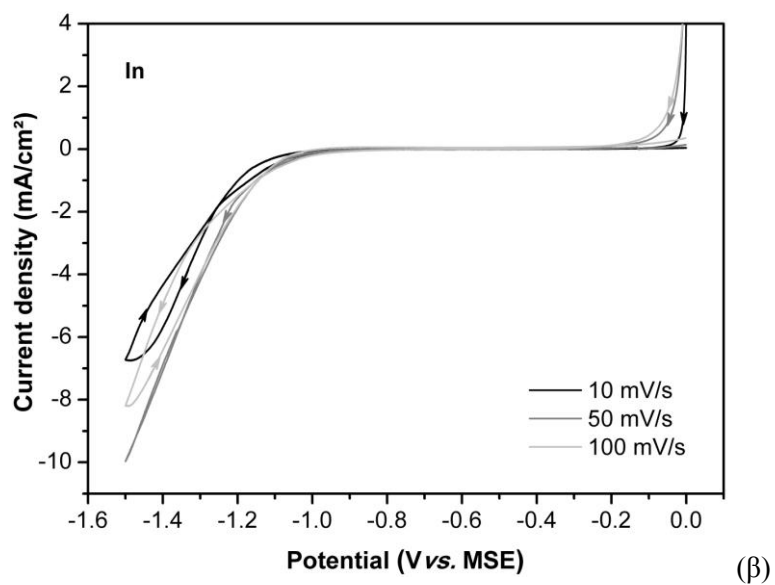
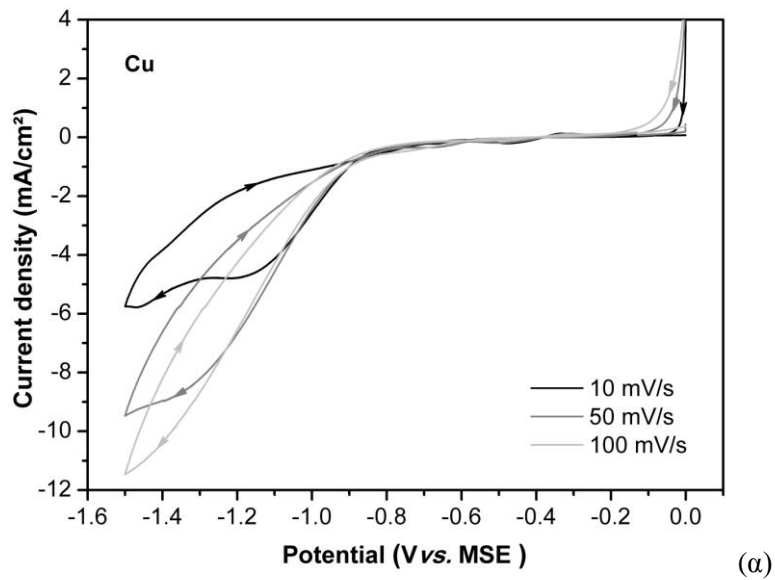
Σε κάθε ηλεκτρολυτικό σύστημα ελήφθησαν βολταμμογραφήματα για τρεις διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης: 10 mV/s, 50 mV/s και 100 mV/s. Η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης οδηγεί στην ανάπτυξη μεγαλύτερων ρευμάτων, με αποτέλεσμα τον εντοπισμό οξειδοαναγωγικών δράσεων που δεν ήταν ορατές με μικρότερες ταχύτητες, αλλά ταυτοχρόνως προκαλεί και μικρή μετατόπιση όλων των δράσεων σε πιο αρνητικές τιμές. Αυτό συμβαίνει διότι το διάλυμα φέρει μία ωμική αντίσταση R , που με την αύξηση του ρεύματος I οδηγεί σε αύξηση του όρου IR ($=V$, γνωστός ως πτώση τάσης), η οποία καταγράφεται στα γραφήματα ως μετατόπιση κορυφών.

2.1.2 Βολταμετρία μονομερών συστημάτων Cu(II), In(III), Se(IV)

Η κυκλική βολταμετρία στην περίπτωση ηλεκτρολυτικού λουτρού που περιείχε 1 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ αναπαρίσταται στο Σχήμα II-2α. Έτσι, μέχρι τα -0.35 V δεν παρατηρούνται αναγωγικά ρεύματα για τις διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Στην περιοχή, όμως, μεταξύ -0.35 και -0.85 V έχουμε την αναγωγή του ιοντικού προς μεταλλικό χαλκό, με τις χαρακτηριστικές κορυφές αναγωγής στα -0.45 V και -0.55 V. Στα -0.85 V ξεκινά η συνεισφορά της αναγωγής του υδρογόνου, με αποτέλεσμα την καταγραφή ρευμάτων μεγαλύτερης έντασης έως τα -1.5 V. Μάλιστα, στην περίπτωση που η ταχύτητα σάρωσης ήταν 10 mV/s παρατηρείται ένα κύρτωμα στο διάστημα -1.15 V με -1.3 V, εξαιτίας της έντονης αναγωγής του H_2 , η οποία παρασύρει και το Cu(II). Σε υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης δεν εμφανίζεται παρόμοια συμπεριφορά καθώς η μετατόπιση των κορυφών τους (λόγω του παράγοντα IR) αναμένεται σε τιμές εκτός του επιλεγμένου εύρους δυναμικών. Κατά την επιστροφή ακολουθεί η αντίστροφη πορεία με την καταγραφή ανοδικών ρευμάτων (οξειδώσεις).

Το βολταμμογράφημα του διαλύματος με 10 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (Σχήμα II-2β) ομοιάζει με εκείνο του blank διαλύματος, καταδεικνύοντας ότι υπάρχει δυσκολία στην απόθεση του In(III), απουσία προ-αποτιθέμενων φάσεων Cu(II)+Se(IV), πράγμα που είναι σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία^{3, 4}. Συγκεκριμένα, στην περιοχή μεταξύ 0.0 V και -1.05 V δεν καταγράφεται ανοδικό ή καθοδικό ρεύμα ανεξαρτήτως της ταχύτητας σάρωσης. Αντίθετα, στη περιοχή -1.05 V έως -1.5 V παρατηρείται έντονη δραστηριότητα, μιας και η αναγωγή του υδρογόνου συμβάλλει και στην αναγωγή των ιόντων In.

Στο Σχήμα II-2γ παρουσιάζεται η τελευταία περίπτωση μονομερούς διαλύματος, δηλαδή εκείνου που περιείχε 2 mM SeO_2 . Κατά την καθοδική σάρωση μέχρι τα -0.6 V δεν υπάρχει σαφής καταγραφή ρευμάτων, ενώ σε πιο αρνητικά δυναμικά ξεκινά η αναγωγή του Se(IV). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το κύρτωμα στην περιοχή -0.95 V έως -1.1 V (για $u=10$ mV/s), το οποίο μετατοπίζεται στο διάστημα -1.05 V με -1.15 V (για $u=50$ mV/s) και εξαφανίζεται σε υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης. Κατά την επιστροφή υπάρχει σταδιακή μείωση του παραγόμενου ρεύματος από την ημιαντίδραση οξείδωσης του Se(IV) μέχρι τα -0.55 V, όπου μηδενίζεται.

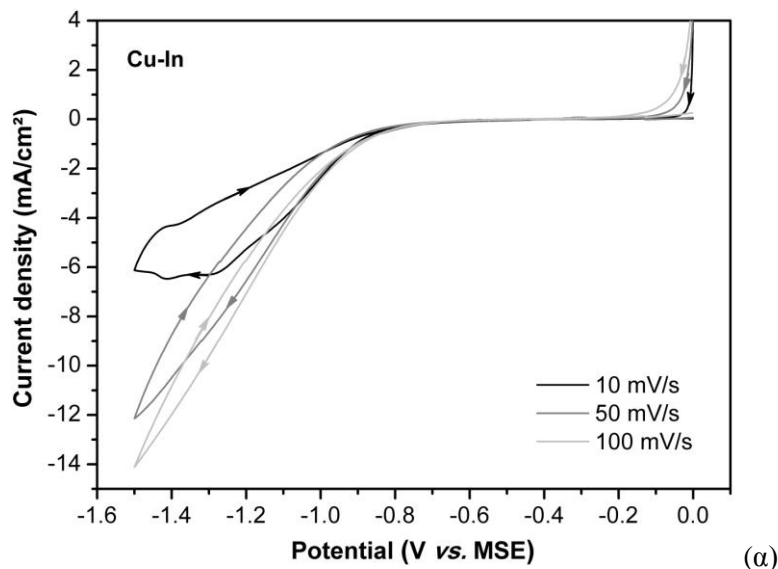


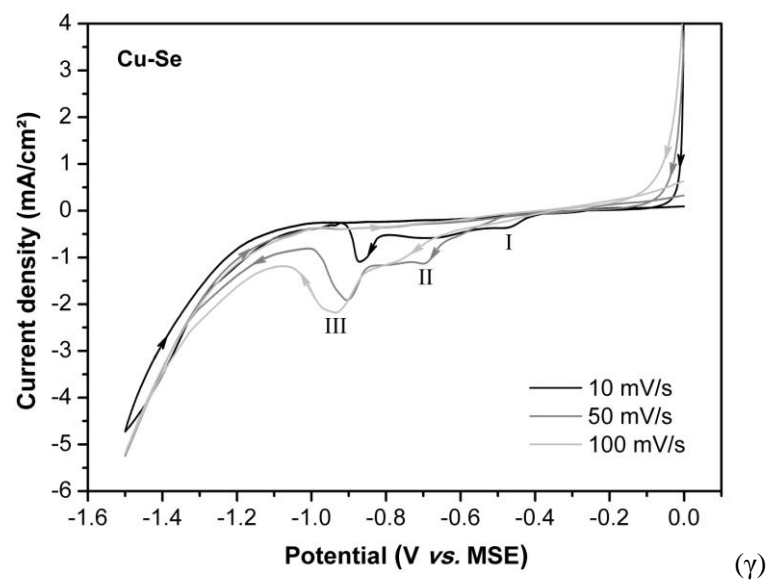
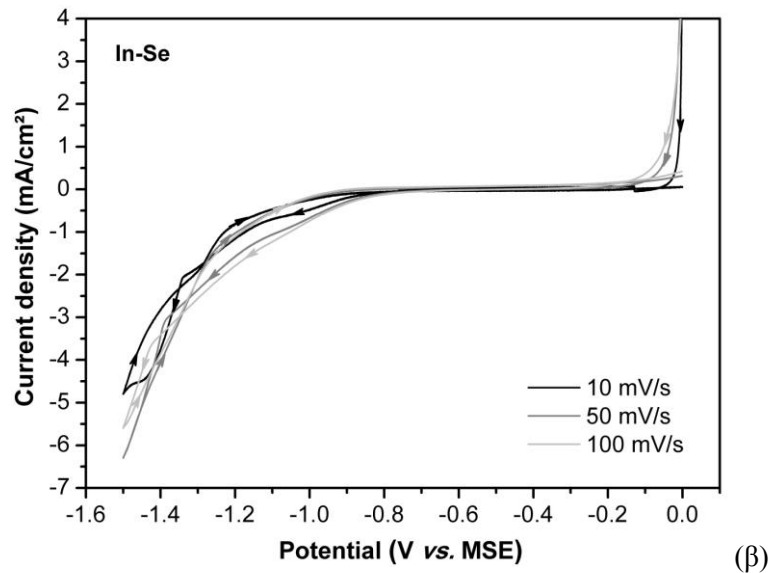
Σχήμα II-2: Κυκλικά βολταμογραφήματα (διαφορετική ταχύτητα σάρωσης, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα 25 mM Na_3Cit , 60 mM KNO_3 με pH 1.75 που περιείχαν: (α) 1.0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (β) 10 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ και (γ) 2.0 mM SeO_2 .

2.1.3 Βολταμετρία διμερών συστημάτων Cu(II)–In(III), Cu(II)–Se(IV), In(III)–Se(IV)

Τα βολταμογραφήματα των διμερών συστημάτων προκύπτουν ως συνδυασμός των μονομερών του και μάλιστα οι όποιες διαφορές υπάρχουν οφείλονται στον σχηματισμό των αντίστοιχων διμερών ενώσεων. Στην περίπτωση του συστήματος Cu(II)–In(III) (Σχήμα II–3α), τα πρώτα αναγωγικά ρεύματα λαμβάνονται στα -0.70 V, με την κορύφωσή τους να σημειώνεται μεταξύ -0.90 και -1.5 V. Όταν η σάρωση δυναμικού πραγματοποιείται με ταχύτητα 10 mV/sec παρουσιάζεται ένα κύρτωμα στην περιοχή από -1.25 έως -1.36 V και ένα δεύτερο στην περιοχή -1.45 V έως -1.5 V μεταξύ των οποίων υπάρχει μία κορυφή αναγωγής στα -1.40 V. Τα κυρτώματα, στην περίπτωση του μονομερούς Cu, παρατηρήθηκαν σε περίπου ίδια δυναμικά, χωρίς όμως την κορυφή αναγωγής η οποία πιθανόν οφείλεται στο σχηματισμό της διμερούς ένωσης Cu–In. Η έντονη αναγωγή του υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο συμπαρασύρει τα ιόντα Cu(II) και In(III), προς συναπόθεση. Κατά την επιστροφή, καταγραφή ρευμάτων γίνεται έως τα -0.70 V, ενώ η κορυφή οξειδωσης στα -1.4 V εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση της αργής σάρωσης (10 mV/s).

Τα βολταμογραφήματα του Σχήματος II–3β, που αντιστοιχούν στο διμερές σύστημα In(III)–Se(IV), δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρά την ύπαρξη καθοδικών διεργασιών σε δυναμικό υψηλότερο των -0.85 V και την έναρξη αναγωγής του H_2 που συνεχίζεται μέχρι τα -1.5 V. Η απουσία κορυφών αποδεικνύει ότι ο απευθείας σχηματισμός διμερών ενώσεων In–Se δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, παρά μόνο στην περίπτωση αντίδρασης του In(III) με Se των αποθεμάτων Cu_xSe , πράγμα που πρακτικά σημαίνει ότι η απόθεση In προϋποθέτει την προ-απόθεση χαλκοσελινιδίων.





Σχήμα II-3: Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διαφορετική ταχύτητα σάρωσης, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα 25 mM Na_3Cit , 60 mM KNO_3 με pH 1.75 που περιείχαν: (α) 1.0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και 10 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, (β) 10 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ και 2.0 mM SeO_2 , (γ) 1.0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και 2.0 mM SeO_2 .

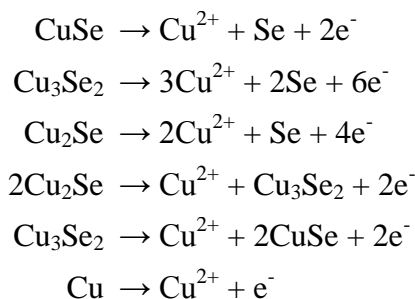
Από την παρατήρηση του Σχήματος II-3γ, που αντιστοιχεί στο διμερές σύστημα Cu(II)–Se(IV), φαίνεται ότι υπάρχουν ορατές διαφορές με τα βολταμμογραφήματα των μονομερών Cu και Se. Ο αριθμός και η ένταση των κορυφών, κατά την καθοδική σάρωση, υποδεικνύουν την απόθεση διμερών ενώσεων Cu–Se ή μεταλλικού Cu στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Όμως, η απόθεση μόνο μεταλλικού Cu μπορεί να αποκλειστεί, μιας και στο γράφημα του μονομερούς οι αναγωγικές κορυφές στα αντίστοιχα δυναμικά είχαν μικρότερη ένταση. Από την άλλη, το ανοδικό τμήμα της σάρωσης δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Πιο συγκεκριμένα, στην αργή σάρωση με βήμα 10 mV/s εμφανίζονται τρεις αναγωγικές κορυφές. Η κορυφή I που ανιχνεύεται σε δυναμικό -0.45 V, είναι ορατή και στο γράφημα του μονομερούς Cu, αντιστοιχεί πιθανόν στην απόθεση του μεταλλικού Cu. Όμως η διαφορά στην ένταση είναι τέτοια, ώστε είναι αδύνατον να μην συμμετέχει το Se(IV) στο σχηματισμό διμερών φάσεων Cu_xSe . Επισημαίνεται ότι, η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται σε υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης.

Η κορυφή II στη αργή σάρωση των 10 mV/sec εμφανίζεται στα -0.65 V, μετατοπίζεται σε πιο αρνητικά δυναμικά (περίπου -0.70 V) με πιο στενό εύρος για $u=50$ mV/s, ενώ στην σάρωση βήματος 100 mV/sec δεν παρατηρείται. Επειδή η απόθεση φάσεων Cu_xSe έχει προηγηθεί σε πιο θετικά δυναμικά, η κορυφή αυτή πιθανότατα οφείλεται στην αναγωγή των αποθεμάτων προς σχηματισμό H_2Se στο λουτρό.

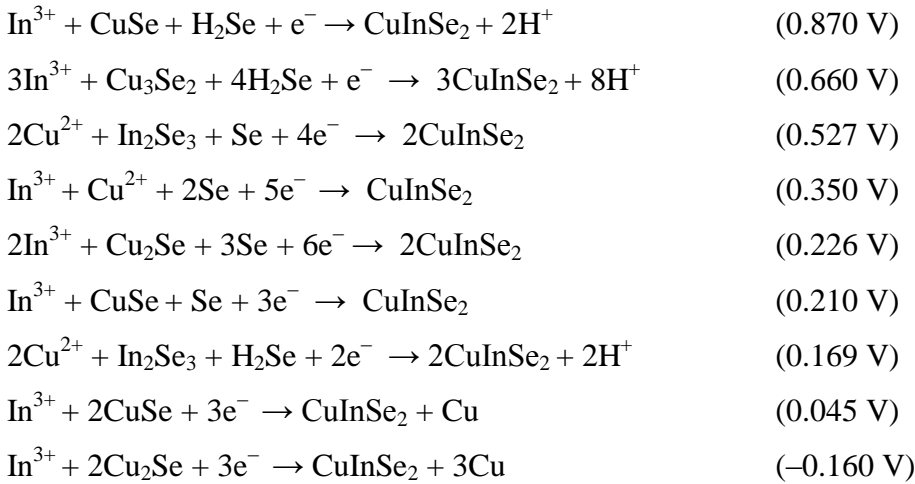
Η κορυφή III στη σάρωση με βήμα 10 mV/s εμφανίζεται στα -0.85 V, ενώ η σταδιακή αύξηση της ταχύτητας σάρωσης μετατοπίζει την κορυφή σε πιο αρνητικά δυναμικά με ταυτόχρονη αύξηση του εύρους της. Έτσι, στα 50 mV/s εμφανίζεται στα -0.9 V, ενώ στα 100 mV/s στα -0.95 V. Η απουσία αντίστοιχης κορυφής στα γραφήματα βολταμετρίας των μονομερών, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αναγωγή των αποθεμάτων Cu_xSe συνεχίζεται προς σχηματισμό H_2Se .

Σημειώνεται ότι, στην περιοχή σάρωσης μεταξύ -1.1 και -1.5 V του διμερούς συστήματος Cu-Se υπάρχει έντονη δραστηριότητα, ενώ κατά την ανοδική πορεία δεν καταγράφεται καμία κορυφή οξείδωσης, παρά μόνο αύξηση της τιμής του ρεύματος στα διαστήματα -1.5 V \rightarrow -1.0 V και -0.4 V \rightarrow 0.0 V. Τα ρεύματα αυτά οφείλονται σε οξειδώσεις διαφόρων φάσεων της διμερούς ένωσης των χαλκοσεληνιδίων, με πιθανές δράσεις τις ακόλουθες:



2.1.4 Βολταμετρία τριμερών συστημάτων Cu(II)–In(III)–Se(IV)

Γενικά, η κανονική απόθεση μεταλλικού ινδίου σε αυτό το σύστημα ξεκινά γύρω στα -1.3 V/MSE, αλλά πειράματα (φωτο)βολταμετρίας δείχνουν ότι στρώμα Cu–In–Se με ιδιότητες ημιαγωγού σχηματίζεται ήδη σε $E < -0.9$ V, λόγω της υποτασικής απόθεσης του In. Η θερμοδυναμική ενέργεια (δρῶσα δύναμη) για τον σχηματισμό CuInSe₂ μπορεί να οφείλεται σε διάφορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε αυτό το εύρος δυναμικών. Ο μηχανισμός σχηματισμού του CuInSe₂ με ηλεκτροαπόθεση δεν είναι απολύτως κατανοητός, ωστόσο είναι βέβαιο ότι αρχικά σχηματίζονται ενώσεις Cu_xSe με επιφανειακή αντίδραση μεταξύ των αποτιθέμενων Cu και Se, ή με αντίδραση των Cu (ή Se) στο στερεό με τα αντίστοιχα χημικά είδη Se(IV) (ή Cu²⁺) στο διάλυμα, και ακολούθως το ίνδιο ενσωματώνεται στις πρόδρομες αυτές δομές σχηματίζοντας CuInSe₂. Τα χαλκοσεληνίδια που σχηματίστηκαν αρχικά μπορεί επίσης να διασπαστούν μέσω ηλεκτροαναγωγής και τα προϊόντα να αντιδράσουν με το In³⁺ του διαλύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή στο διάλυμα σχηματίζοντας πυρήνες In_xSe και κατόπιν CuInSe₂. Λαμβάνοντας υπόψη τα διάφορα χημικά είδη που υφίστανται στο τριμερές σύστημα, οι δράσεις που συμβάλλουν στην απόθεση CuInSe₂ σε ηλεκτροχημικά δυναμικά θετικότερα από την έναρξη της κανονικής απόθεσης του In μπορεί να είναι οι ακόλουθες (δίνονται οι υπολογισμένες τιμές κανονικών δυναμικών ως προς NHE βάσει της ελεύθερης ενθαλπίας κάθε αντίδρασης, κατά αύξουσα διαδοχή):

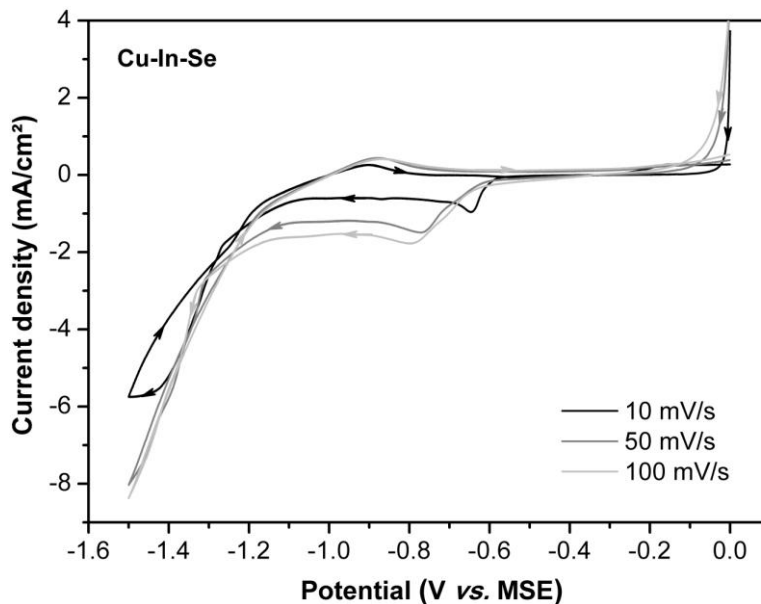


➤ Διαφορετική ταχύτητα σάρωσης

Το κυκλικό βολταμμογράφημα που αντιστοιχεί στο τριμερές σύστημα Cu(II)–In(III)–Se(IV) (Σχήμα II–4) είναι περίπλοκο και για την ερμηνεία του απαιτείται σύγκριση με εκείνα των μονομερών και διμερών συστημάτων. Οι παρατηρούμενες κορυφές οφείλονται είτε στο σχηματισμό διμερών ενώσεων (όπως Cu_xSe , In_ySe , H_2Se), είτε στην υποτασική απόθεση του In(III) στα αποθέματα χαλκοσεληνιδίων, προς σχηματισμό του $CuInSe_2$. Οι πιθανές χημικές δράσεις σχηματισμού παρουσιάστηκαν αναλυτικά παραπάνω, ενώ παράλληλα μελετάται η επίδραση της περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας στο ρυθμό απόθεσης (Σχήμα II–5).

Κατά την καθοδική σάρωση, δεν ανιχνεύθηκαν ρεύματα σε τιμές δυναμικού μικρότερες των -0.55 V. Ακολούθως, εμφανίζεται μία αναγωγική κορυφή στα -0.65 V στην περίπτωση της αργής σάρωσης (10 mV/s), η οποία μετατοπίζεται δεξιότερα (στα -0.75 V) για την ενδιάμεση ταχύτητα σάρωσης (50 mV/s) και σε ακόμα πιο αρνητικές τιμές (στα -0.8 V) για 100 mV/s. Σε όλες τις ταχύτητες σάρωσης παρατηρείται ένα πλατό ρεύματος σε δυναμικά μεταξύ -0.65 και -1.2 V. Η απότομη πτώση του ρεύματος μέχρι τα -1.5 V σημαίνει και το τέλος της καθοδικής σάρωσης.

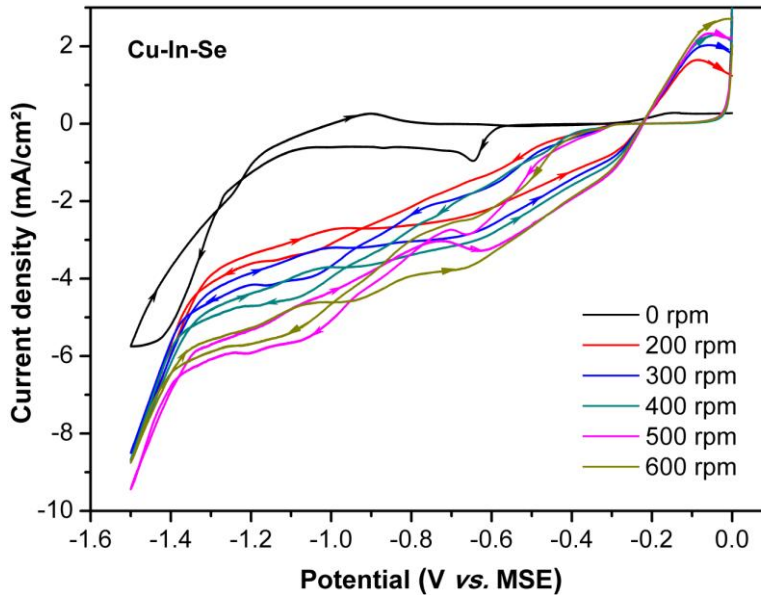
Κατά την ανοδική σάρωση, υπάρχει μία κορυφή οξειδωσης στα -0.9 V σε ταχύτητα 10 mV/s, η οποία σε υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης εντοπίζεται περίπου στα -0.85 V. Η μη ταύτιση της ανοδικής με την καθοδική πορεία οφείλεται στο γεγονός ότι οι οξειδώσεις πραγματοποιούνται πιο γρήγορα. Έτσι, στα πιο αρνητικά δυναμικά ξεκινά η οξείδωση του In, συνεχίζει εκείνη του Cu, και στα πιο θετικά δυναμικά παρατηρείται η οξείδωση του Se.



Σχήμα II–4: Κυκλικά βολταμμογραφήματα (διαφορετική ταχύτητα σάρωσης, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα 1.0 mM $Cu(NO_3)_2$, 10 mM $In(NO_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , 25 mM Na_3Cit , 60 mM KNO_3 με pH 1.75 .

➤ Διαφορετική ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας

Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας στην ένταση των καθοδικών ρευμάτων των οξειδοαναγωγικών δράσεων του τριμερούς συστήματος. Στο Σχήμα II-5 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα που αντιστοιχούν στις διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής μεταξύ 0 και 600 rpm (revolutions per minute), με καθορισμένο ρυθμό σάρωσης τα 10 mV/s.



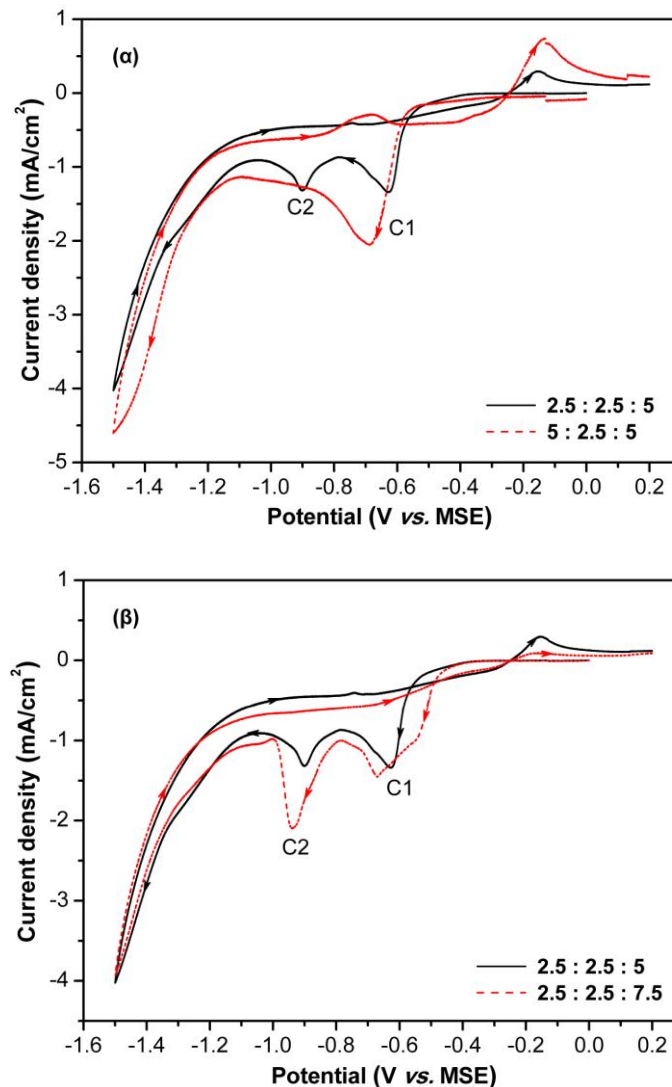
Σχήμα II-5: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα $1.0 \text{ mM Cu(NO}_3)_2$, $10 \text{ mM In(NO}_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , $25 \text{ mM Na}_3\text{Cit}$, 60 mM KNO_3 με $\text{pH } 1.75$, για διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας.

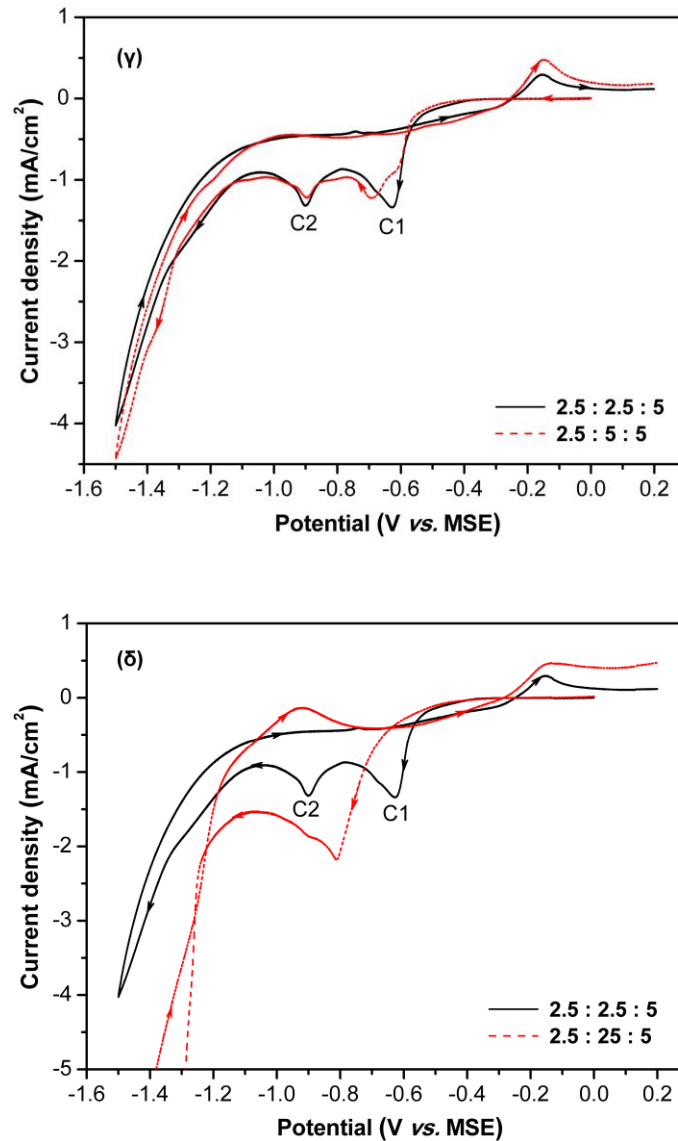
Γενικά, η περιστροφή του ηλεκτροδίου εργασίας αναμένεται να προκαλέσει την ανάπτυξη ρευμάτων μεγαλύτερης έντασης. Αυτό οφείλεται αφενός στη μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης με αποτέλεσμα την ενίσχυση του φαινομένου μεταφοράς μάζας, και αφετέρου στην εξαναγκασμένη ροή ιόντων προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μιας και οι σχηματιζόμενες δυναμικές γραμμές τείνουν να μεταφέρουν ιόντα προς αυτό.

Το γράφημα του Σχήματος II-5 επιβεβαιώνει την προηγούμενη θεώρηση και μάλιστα η ένταση του ρεύματος αυξάνεται αυξανόμενης της ταχύτητας περιστροφής. Επιπλέον, η περιστροφή συμβάλλει στην έναρξη των αναγωγικών δράσεων σε πιο θετικά δυναμικά (-0.3 V), συγκριτικά με τα -0.55 V δίχως περιστροφή. Πιο αναλυτικά, κατά την καθοδική σάρωση παρατηρούνται διαδοχικά κυρτώματα έως τα -1.4 V , γεγονός που καταδεικνύει την πλούσια δραστηριότητα, με πιθανή απόθεση διμερών και τριμερών ενώσεων από τα πρόδρομα συστατικά του συστήματος $\text{Cu(II)-In(III)-Se(IV)}$. Κατά την ανοδική σάρωση τώρα, η παρατήρηση μικρών ρευμάτων στην περίπτωση της μη περιστροφής καθώς και η συνεχής καταγραφή κυρτωμάτων στην περίπτωση των διαφορετικών ταχυτήτων περιστροφής οφείλονται στις οξειδώσεις των αποθεμάτων που παρήχθησαν προηγουμένως.

➤ Διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομων συστατικών

Βολταμμογραφήματα όξινων κιτρικών διαλυμάτων φαίνονται στο Σχήμα II-6 με διαφορετικούς λόγους συγκεντρώσεων προδρόμων. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ως βάση αποτελείται από $[Cu(NO_3)_2]:[In(NO_3)_3]:[SeO_2] = 2.5:2.5:5.0 (\times 10^{-3} M)$ με την συγκέντρωση του κάθε συστατικού να αυξάνεται εναλλάξ, προκειμένου να παρατηρηθεί η επίδρασή στις καμπύλες πόλωσης. Η κορυφή C1 μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του $Cu^{2+}(aq)$ (Σχήμα II-16α), το οποίο έχει αποπολωτική επίδραση στην αργή αναγωγή των σεληνιωδών ιόντων $Se(IV)$, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σεληνιδίων, όπως οι ενώσεις $CuSe_2$ και $CuSe$ (low-copper selenides) στο ηλεκτρόδιο. Το μέγεθος της κορυφής C2 εξαρτάται ισχυρά από την συγκέντρωση του διοξειδίου του σεληνίου $[SeO_2]$ (Σχήμα II-6β) και συνδέεται με την απευθείας αναγωγή $6e^-$ του $Se(IV)$, παράλληλα με την πιθανή αναγωγή $2e^-$, του ήδη αποτιθέμενου $Se(0)$ σε $Se(-II)$. Τα πλούσια σε χαλκό σεληνίδια, όπως ο ουμαγκίτης Cu_3Se_2 και ο μπερζελιανίτης $Cu_{2-x}Se$ ($0 < x < 0.2$) μαζί με τους κρυσταλλίτες $Cu-In-Se$ σχηματίζονται στην C2 περιοχή δυναμικών. Πέραν του $-1.1V$, η έκλυση υδρογόνου (HER) συνοδεύεται από μείωση των ειδών στο στερεό στρώμα και από έκλυση υδροσεληνίου H_2Se . Σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst, η απόθεση του μεταλλικού ινδίου από $In^{3+}(aq)$ στο σύστημά μας ξεκινάει από περίπου $-1.0 V/MSE$ και εφαρμόζεται ακόμα και στις χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων $In^{3+}(aq)$ με υπέρταση που δεν ξεπερνά τα 30 mV. Επειδή η αναγωγή του $In^{3+}(aq)$ καλύπτεται από εκείνη του υδρογόνου, η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του ινδίου μπορεί να αναγνωριστεί από την ανοδική κορυφή κατά την σάρωση της επιστροφής (Σχήμα II-6γ, δ).

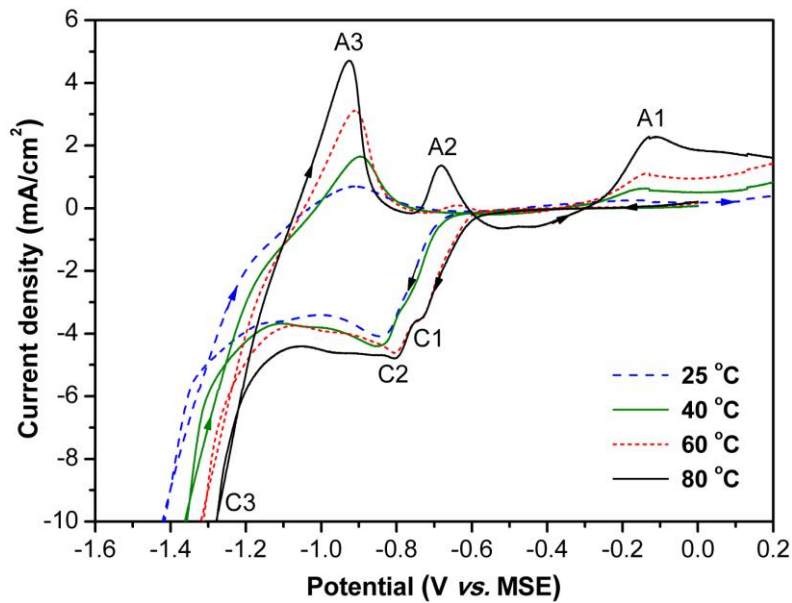




Σχήμα II-6: Κυκλικά βολταμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα $0.025 \text{ M Na}_3\text{Cit}$, 0.060 M KNO_3 με $\text{pH} = 1.75$ που περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις προδρόμων συστατικών. Οι μαύρες γραμμές αφορούν διάλυμα απόθεσης με $2.5 \text{ mM Cu(NO}_3)_2$, $2.5 \text{ mM In(NO}_3)_3$, και 5 mM SeO_2 (το οποίο παριστάνεται ως 2.5:2.5:5.0). Κάθε διάγραμμα δείχνει την επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης στο διάλυμα καθενός από τα πρόδρομα συστατικά (α) Cu, (β) Se ή (γ,δ) In.

➤ Διαφορετική θερμοκρασία λουτρού

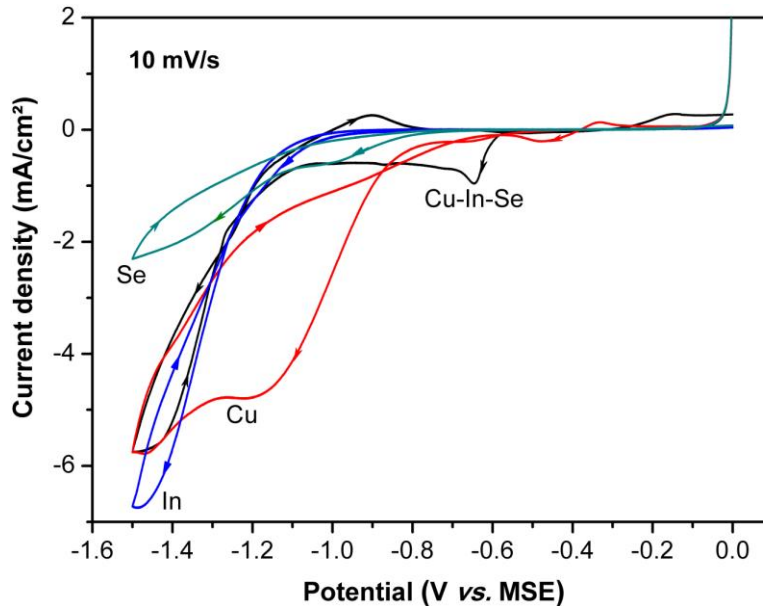
Η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού μελετήθηκε από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 80 °C σε σειρές πειραμάτων για λουτρά με διαφορετικές συγκεντρώσεις. Τα βολταμμογραφήματα του Σχήματος II-7 σε διάλυμα 2.5:25:5.0 με pH 1.65, δείχνουν ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η υπέρταση πυρηνογένεσης των χαλκοσεληνιδίων μειώνεται περισσότερο από 50 mV στους 60 και 80 °C (κορυφές C1 και C2), και ολοένα μεγαλύτερες ποσότητες υλικού αναπτύσσονται σε δυναμικά χαμηλότερα των -1.2 V. Η εμφάνιση ευδιάκριτων ανοδικών κορυφών στους 80 °C υποδηλώνει ότι μία αντιστρεπτή απόθεση/διαδικασία διάλυσης συμβαίνει λαμβάνοντας [ίνδιο + σεληνίδιο του ινδίου] (A3/C3), είδη χαλκού-ινδίου-σεληνίου (A2/C2) και σεληνιδίου του χαλκού (A1/C1).



Σχήμα II-7: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti) σε διαλύματα 2.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 25 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 5.0 mM SeO_2 , 25 mM Na_3Cit , 60 mM KNO_3 με pH 1.65, για διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού.

2.1.5 Σύγκριση τριμερούς συστήματος με τα μονομερή

Στο Σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυκλικές βολταμετρίες, που πραγματοποιήθηκαν με βήμα σάρωσης 10 mV/s, των μονομερών Cu(II), In(III), Se(IV) συγκριτικά με εκείνη του τριμερούς Cu(II)–In(III)–Se(IV) συστήματος, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την πορεία των χημικών δράσεων.



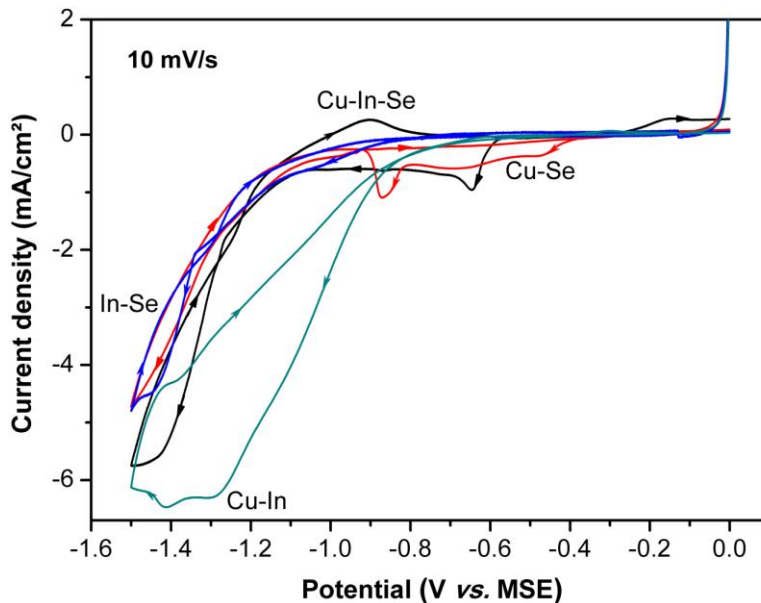
Σχήμα II-8: Συγκριτικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) τριμερούς συστήματος με τα αντίστοιχα μονομερή από διαλύματα $1.0 \text{ mM Cu(NO}_3)_2$, $10 \text{ mM In(NO}_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , $25 \text{ mM Na}_3\text{Cit}$, 60 mM KNO_3 με pH 1.75.

Από την παρατήρηση των γραφημάτων γίνεται φανερό ότι ο Cu(II) εμφανίζει μικρά ρεύματα από τα πρώτα κίολας βήματα της καθοδικής σάρωσης ($\approx -0.35 \text{ V}$). Επομένως, τα καθοδικά ρεύματα στα -0.55 V του τριμερούς συστήματος οφείλονται μάλλον στην απόθεση του Cu, ο οποίος θα λειτουργήσει ως κέντρο πυρηνογένεσης για την τριμερή ένωση. Όμως, η ένταση του ρεύματος κατά τη σάρωση σε πιο αρνητικά δυναμικά είναι τέτοια ώστε η συναπόθεση Se, προς σχηματισμό Cu_xSe , φαίνεται πιθανή (το μονομερές Se εμφανίζει ρεύματα ήδη από δυναμικά -0.75 V). Μάλιστα, ένα μεγάλο τμήμα του κυρτώματος στο τριμερές σύστημα συμπίπτει πλήρως με την αναγωγή Se στο διάστημα -1.0 με -1.15 V . Σε πιο αρνητικά δυναμικά, το τριμερές σύστημα ακολουθεί παρόμοια πορεία με εκείνη του In, οπότε εκεί πραγματοποιείται η εισαγωγή In στις αποθέσεις χαλκοσελινιδίων. Επισημαίνεται ότι, ο συσχετισμός των παρατηρούμενων κορυφών οξειδωσης κατά την ανοδική σάρωση είναι πολύπλοκος. Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν από την σύγκριση των κυκλικών βολταμμογραφημάτων σε υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης (50 mV/s και 100 mV/s). Αξίζει να σημειωθεί ότι, η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης επιφέρει αύξηση στην ένταση των παραγόμενων ρευμάτων, η οποία συνοδεύεται και από μικρή μετατόπιση της αναγωγικής κορυφής του τριμερούς συστήματος σε πιο αρνητικά δυναμικά.

Τέλος, επειδή τα συμπεράσματα της σύγκρισης των βολταμετριών των μονομερών με το τριμερές σύστημα περιλαμβάναν υποθέσεις για προ-απόθεση διμερών ενώσεων Cu_xSe , η σύγκριση γραφημάτων τριμερούς με τα διμερή συστήματα κρίνεται απαραίτητη.

2.1.6 Σύγκριση τριμερούς συστήματος με τα διμερή

Στο Σχήμα II-9 παρουσιάζονται οι κυκλικές βολταμετρίες, που πραγματοποιήθηκαν με βήμα σάρωσης 10 mV/s, των διμερών Cu(II), In(III), Se(IV) συγκριτικά με εκείνη του τριμερούς Cu(II)–In(III)–Se(IV) συστήματος.



Σχήμα II-9: Συγκριτικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) τριμερούς συστήματος με τα αντίστοιχα διμερή από διαλύματα $1.0 \text{ mM Cu(NO}_3)_2$, $10 \text{ mM In(NO}_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , $25 \text{ mM Na}_3\text{Cit}$, 60 mM KNO_3 με pH 1.75.

Από την αργή σάρωση (10 mV/s , Σχήμα II-9) γίνεται σαφές ότι η απόθεση τριμερών ενώσεων βασίζεται στην προ-απόθεση χαλκοσεληνιδίων. Έτσι, στο διμερές σύστημα Cu(II)–Se(IV) η εμφάνιση αναγωγικών ρευμάτων παρατηρείται σε δυναμικά περίπου -0.40 V , με το σχηματισμό ενώσεων χαλκοσεληνιδίων στα -0.45 V , ενώ στο τριμερές σύστημα οι αναγωγικές δράσεις ξεκινούν στα -0.55 V με την αντίστοιχη χαλκοπυριτική κορυφή να λαμβάνεται στα -0.65 V . Η μετατόπιση της κορυφής σε πιο αρνητικά δυναμικά (από -0.45 σε -0.65 V), που οφείλεται πιθανόν στην αναγωγή ιόντων In(III) στην επιφάνεια των διμερών αποθεμάτων, αντιστοιχεί σε μία από τις πιθανές δράσεις σχηματισμού του CuInSe_2 :



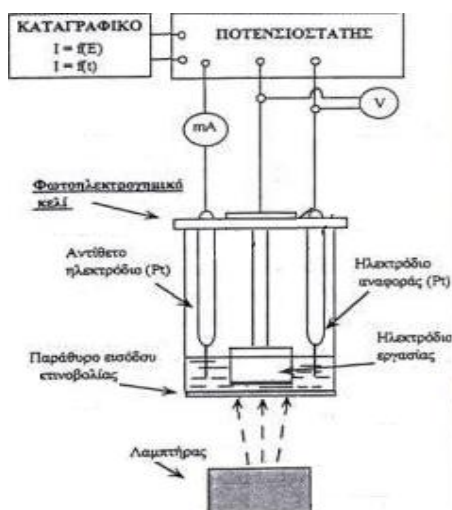
Στην περιοχή δυναμικών μεταξύ -1.2 και -1.5 V , οι αναγωγικές δράσεις του τριμερούς συστήματος συμπίπτουν με εκείνες των διμερών που περιείχαν In, πράγμα που είναι σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία. Η ηλεκτροσύνθεση της επιθυμητής τριμερούς ένωσης πραγματοποιείται ουσιαστικά μόνο σε δυναμικά θετικότερα από το δυναμικό αναγωγής των ιόντων In(III), δηλαδή σε συνθήκες υποτασικής απόθεσης του ινδίου, που γίνεται δυνατή μονάχα σε επιφάνεια υποστρώματος πλούσια σε Cu_xSe , λόγω της μείωσης της ελεύθερης ενέργειας αναγωγής. Από την άλλη, τα διμερή συστήματα που περιέχουν ιόντα Se εμφάνιζαν μικρότερες τιμές ρεύματος, εξαιτίας του ότι το Se παθητικοποιεί την κάθοδο, με αποτέλεσμα την μετατόπιση όλων των ηλεκτροχημικών δράσεων σε πιο αρνητικά δυναμικά. Τέλος, η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης (50 mV/s και 100 mV/s) ενισχύει τις προηγούμενες παρατηρήσεις, μετατοπίζοντας ελαφρώς τις κορυφές σε πιο αρνητικά δυναμικά και προκαλώντας ταυτοχρόνως αύξηση των καταγραφόμενων ρευμάτων συγκριτικά με την σάρωση βήματος των 10 mV/s .

2.2 Κυκλική (φωτο)βολταμετρία

2.2.1 Κυκλικές (φωτο)βολταμετρίες τριμερούς συστήματος

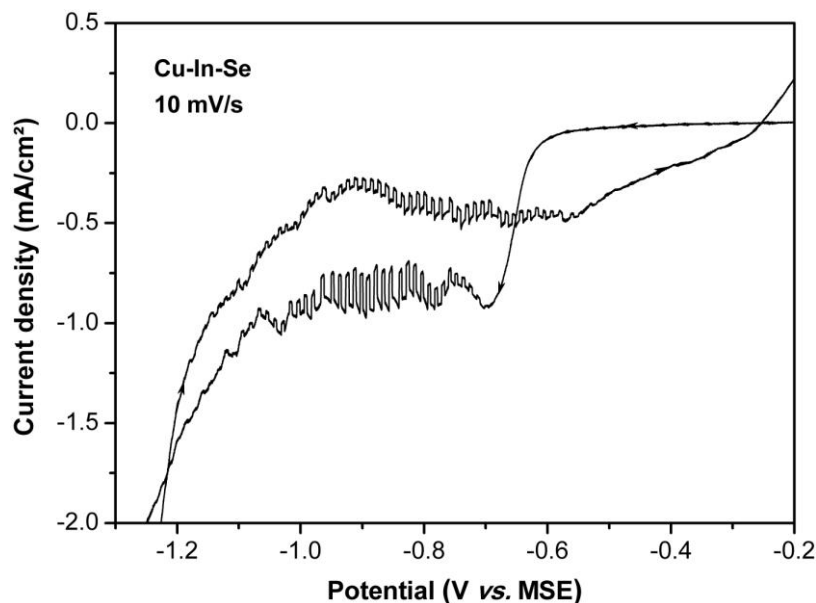
Σε αυτή την ενότητα μελετάται η επίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας στη συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων του τριμερούς συστήματος Cu(II)–In(III)–Se(IV). Για το λόγο αυτό, εφαρμόστηκε η μέθοδος της κυκλικής (φωτο)βολταμετρίας (εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού-σκότους), προκειμένου να ελεγχθεί η ύπαρξη φώτοενεργών ειδών στο λουτρό και κατ'επέκταση στο απόθεμα (ενώσεις σεληνιδίων). Η φωτεινή ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος προκαλεί διέγερση των ημιαγωγικών στρωμάτων των χαλκοσεληνιδίων, που αποτέθηκαν νωρίτερα στο ηλεκτρόδιο. Οι εναλλαγές φωτισμού συνεπάγονται την αύξηση των ηλεκτρικών φορέων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και προέρχονται από τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών κατά την διέγερση του ημιαγωγικού αποθέματος. Η αύξηση του συνολικού φορτίου στο ηλεκτρόδιο οδηγεί σε αύξηση του φορτίου της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία με τη σειρά της προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος και μεγαλύτερη κινητικότητα των ιόντων του διαλύματος. Η αυξημένη κινητικότητα ενισχύει το φαινόμενο μεταφοράς μάζας, με αποτέλεσμα περισσότερα ιόντα να καταλήγουν στο ηλεκτρόδιο. Ο όλος μηχανισμός που περιγράφηκε παραπάνω οδηγεί στη λήψη γραφημάτων με διαφορετικές εντάσεις ρεύματος για τα ίδια δυναμικά, εξαιτίας των διαδοχικών εναλλαγών φωτισμού-σκότους⁵.

Για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που περιγράφηκε στο Σχήμα I-3, με τη μόνη διαφορά ότι το απόθεμα υποβλήθηκε σε εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού-σκότους, με τη βοήθεια λάμπας αλογονιδίων ρυθμιζόμενης έντασης (από 30 έως 100 σύμφωνα με τις ενδείξεις του οργάνου), η οποία εφαρμόστηκε στη βάση της διάταξης (Σχήμα II-10). Επισημαίνεται ότι, η ένδειξη 50 αντιστοιχεί σε φως έντασης 1 sun ($1 \text{ sun} \approx 100 \text{ mW/cm}^2$) και το 70 σε ένταση 2 sun. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων (φωτο)βολταμετρίας με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της ταχύτητας σάρωσης (2 mV/s, 5 mV/s και 10 mV/s) καθώς και της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας (40, 50, 60, 70 και 80) στην ένταση των παρατηρούμενων ρευμάτων. Διευκρινίζεται ότι, στην πρώτη σειρά οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για φωτισμό έντασης 40 και στη δεύτερη σειρά ο ρυθμός σάρωσης ρυθμίστηκε στα 5 mV/s. Η σταδιακή αύξηση της έντασης του φωτός αναμένεται να αναδείξει τις φωτοαγώγιμες διεργασίες που δεν ορατές στις χαμηλότερες εντάσεις.



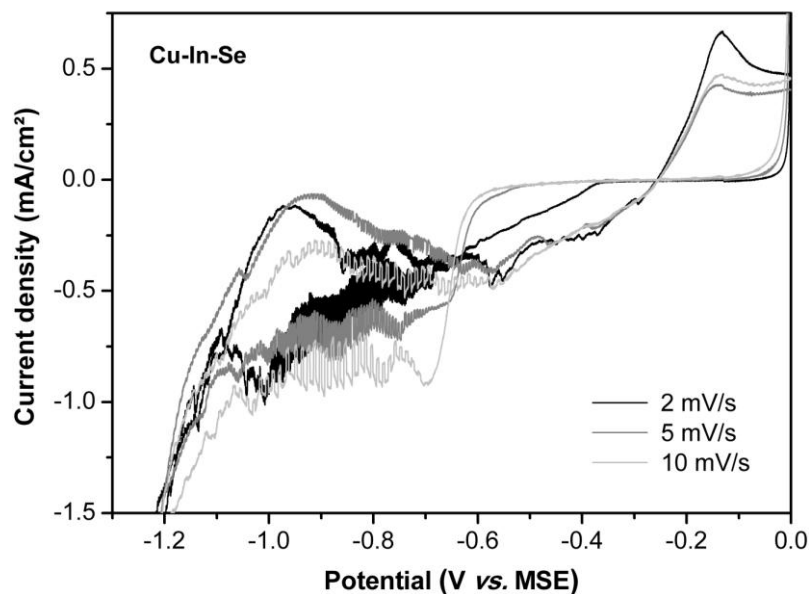
Σχήμα II-10: Διάταξη κυκλικής (φωτο)βολταμετρίας.

Από την παρατήρηση του βολταμμογραφήματος του Σχήματος II-11 για το τριμερές σύστημα υπό συνθήκες σταθερού φωτισμού έντασης 40 (περίπου ένταση 1 sun), με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s φαίνεται ότι έχει παρόμοια μορφή με εκείνη του τριμερούς χωρίς φωτισμό (Σχήμα II-4), με μόνη διαφορά την εμφάνιση φωτοαπόκρισης, υπό την μορφή ταλάντωσης, με τα μέγιστα να αντιστοιχούν σε περιόδους μη φωτισμού (σκότους) και τα ελάχιστα σε περιόδους φωτισμού. Η φωτοαπόκριση εμφανίζεται στην περιοχή δυναμικών από -0.70 V έως -1.10 V, τόσο για την καθοδική, όσο και για την ανοδική σάρωση. Η περιοχή εμφάνισης των φωτορευμάτων δίνει δύο σημαντικές πληροφορίες για το χαλκοπυριτικό ημιαγωγό, την ιδανική περιοχή δυναμικών απόθεσης για την ηλεκτροχημική παρασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και το είδος της αγωγιμότητας. Στην περίπτωσή μας, ο ημιαγωγός είναι *p*-τύπου, μιας και στις περιόδους φωτισμού καταγράφονται πιο αρνητικά φωτορεύματα. Οι όποιες διαφορές εντοπίζονται κατά την ανοδική και την καθοδική σάρωση στο υπόλοιπο εύρος δυναμικών μπορούν να δικαιολογηθούν από την επίδραση του φωτός. Κατά την καθοδική σάρωση, η απουσία φωτοαπόκρισης σε πιο αρνητικά δυναμικά οφείλεται αφενός στην αναγωγή ιόντων υδρογόνου (παράγωγη αερίου H_2), η οποία καλύπτει την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου και διαλύει τα αποθέματα χαλκοσεληνιδίων και αφετέρου στην προσκόλληση στοιχειακού In στην επιφάνεια των φωτοενεργών χαλκοσεληνιδίων, με αποτέλεσμα να ανακόπτεται ο φωτισμός της ενεργούς επιφάνειας, γεγονός που δεν σταματά το διαχωρισμό φορέων στα ημιαγωγία αποθέματα. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι τα πολύ μικρής έντασης φωτορεύματα συνεχίζουν να καταγράφονται ώστε η καμπύλη (φωτο)βολταμετρίας να διαφέρει ελαφρώς από αυτή που λαμβάνεται απουσία φωτός.



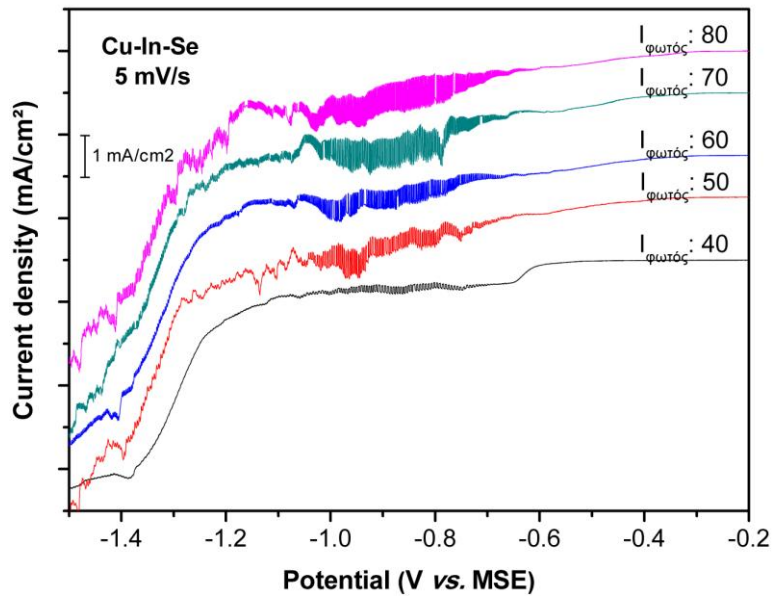
Σχήμα II-11: Κυκλικό (φωτο)βολταμμογράφημα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διάλυμα $1.0 \text{ mM Cu(NO}_3)_2$, $10 \text{ mM In(NO}_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , $25 \text{ mM Na}_3\text{Cit}$, 60 mM KNO_3 με $\text{pH } 1.75$, υπό εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού-σκότους.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα γραφήματα (φωτο)βολταμετρίας του τριμερούς συστήματος Cu(II)–In(III)–Se(IV), υπό συνθήκες σταθερού φωτισμού (ένδειξη 40), για διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης (2 mV/s, 5 mV/s και 10 mV/s). Η περιοχή φωτοαπόκρισης είναι κοινή σε κάθε περίπτωση, με την εμφάνιση φωτορευμάτων σε εύρος δυναμικών από -0.70 έως -1.05 V. Μάλιστα, η πυκνότητα των κροσσών κατά την ταλάντωση είναι μεγαλύτερη για μικρότερες ταχύτητες σάρωσης. Επιπλέον, παρατηρείται μικρή μετατόπιση των κορυφών σε πιο αρνητικά δυναμικά, αυξανόμενης της ταχύτητας σάρωσης (-0.35 V \rightarrow -0.50 V \rightarrow -0.6 V). Η εμφάνιση καθοδικών ρευμάτων πριν τη φωτοαπόκριση επιβεβαιώνει τον σχηματισμό στρώματος σεληνιούχων ενώσεων στο ηλεκτρόδιο, πριν την απόθεση του In(III). Κατά την ανοδική σάρωση, η φωτοαπόκριση διευρύνεται και σε πιο θετικά δυναμικά (από -1.05 V έως -0.55 V) με τις υπόλοιπες διαφορές να καταγράφονται στα άκρα των δυναμικών σάρωσης, εξαιτίας της δράσης των H_2 και In κατά τον φωτισμό.



Σχήμα II-12: Κυκλικά (φωτο)βολταμμογραφήματα (διαφορετική ταχύτητα σάρωσης, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διάλυμα 1.0 mM Cu(NO₃)₂, 10 mM In(NO₃)₃, 2.0 mM SeO₂, 25 mM Na₃Cit, 60 mM KNO₃ με pH 1.75, υπό εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού-σκότους.

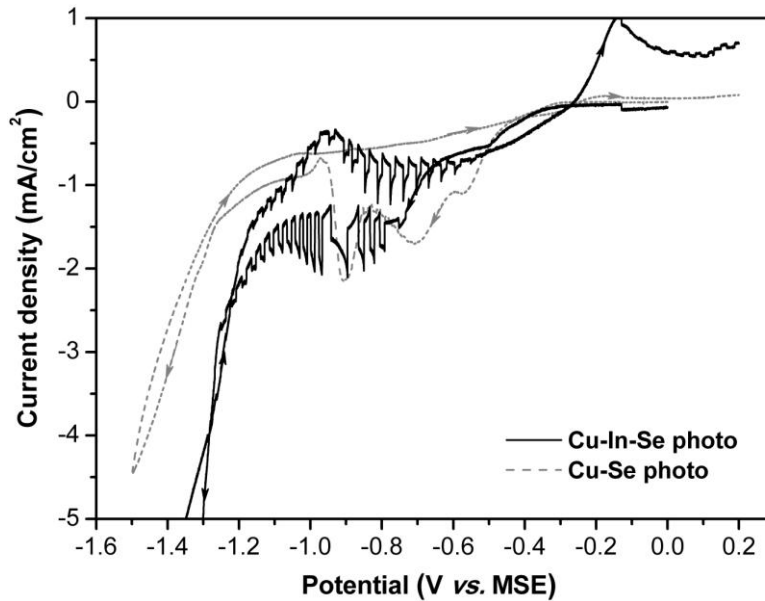
Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων (φωτο)βολταμετρίας επιχειρήθηκε, με την εφαρμογή φωτισμού αυξανόμενης έντασης, η αντιμετώπιση του φαινομένου της υπερκάλυψης της ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας από το In και H_2 . Η ταχύτητα σάρωσης των 5 mV/s κρίθηκε ικανοποιητική για την καλύτερη παρατήρηση των (φωτο)οξειδοαναγωγικών δράσεων του τριμερούς συστήματος. Τα γραφήματα (φωτο)βολταμετρίας (Σχήμα II-13) που προέκυψαν υπό αυτές τις συνθήκες δεν έδειξαν διαφορές στην μορφή των καμπυλών, παρά μόνο στην ένταση και το εύρος των φωτορευμάτων στην κύρια περιοχή φωτοαπόκρισης, καθώς και στην διατήρηση των φωτορευμάτων στα υπόλοιπες περιοχές δυναμικών. Για την καλύτερη μελέτη των γραφημάτων κάθε σάρωσης πραγματοποιήθηκε μετατόπιση αυτών στον κατακόρυφο άξονα. Στην περιοχή δυναμικών μεταξύ -0.60 V και -1.20 V, κατά την αναγωγή, παρατηρούνται τα μέγιστα πλάτη ταλάντωσης υπό φωτισμό. Σημειώνεται ότι, η εφαρμογή φωτός μεγαλύτερης έντασης οδηγεί σε υψηλότερη φωτοαπόκριση (μεγαλύτερο πλάτος ταλάντωσης) με ταυτόχρονη διεύρυνση της περιοχής δυναμικών, ενώ οι αναγωγικές δράσεις ξεκινούν σε πιο θετικά δυναμικά. Η φωτοαπόκριση διατηρεί οριακά ένα σταθερό πλάτος ταλάντωσης, το οποίο αυξάνεται στις μεγαλύτερες εντάσεις φωτισμού, χωρίς όμως να ξεπερνά το 1 mA/cm².



Σχήμα II-13: Κυκλικά (φωτο)βολταμμογραφήματα ($5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διάλυμα $1.0 \text{ mM Cu(NO}_3)_2$, $10 \text{ mM In(NO}_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , $25 \text{ mM Na}_3\text{Cit}$, 60 mM KNO_3 με $\text{pH } 1.75$, υπό φωτισμό αυξανόμενης έντασης.

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων της κυκλικής (φωτο)βολταμετρίας του τριμερούς συστήματος ακολούθησε ο εποπτικός χαρακτηρισμός τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε καμία περίπτωση δεν εμφανίστηκαν έντονες οξειδωτικές δράσεις κατά την ανοδική σάρωση, που θα είχαν ως αποτέλεσμα την μερική καταστροφή των αποθεμάτων κατά την καθοδική σάρωση. Επιπλέον, η περιστροφή και ο φωτισμός του ηλεκτροδίου ενισχύουν την μεταφορά ιόντων και άρα την λήψη σκουρόχρωμων υμενίων, μεγαλύτερου πάχους.

2.2.2 Σύγκριση τριμερούς συστήματος με το διμερές Cu(II)–Se(IV)



Σχήμα II-14: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) για ένα διάλυμα $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{In}(\text{NO}_3)_3]:[\text{SeO}_2] = 2.5:25:5.0$ (συνεχής γραμμή) και για ένα διάλυμα απαλλαγμένο από ίνδιο $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{SeO}_2] = 2.5:5.0$ (διακεκομμένη γραμμή). Η διεπιφάνεια Ti/ηλεκτρολύτη φωτοβολείται με λευκό φως ($\sim 100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), το οποίο ανακόπτεται χειροκίνητα κατά τη διάρκεια της βολταμετρικής σάρωσης.

Πειράματα (φωτο)βολταμετρίας (Σχήμα II-14) υποδεικνύουν ότι στρώμα Cu–In–Se με ημιαγωγικές ιδιότητες σχηματίζεται σε δυναμικά θετικότερα των -0.7 V , εξαιτίας της υποτασικής απόθεσης του ινδίου. Το φωτοενεργό υμένιο αποτελείται από CuInSe_2 , καθώς αποθέματα από λουτρά χωρίς ίνδιο δεν είναι φωτοενεργά στο μεγαλύτερο εύρος δυναμικού, εκτός από μία πολύ μικρή περιοχή στην οποία σχηματίζονται χαλκοσεληνίδια p -τύπου και πιθανώς ελεύθερο σελήνιο (Σχήμα II-14). Η καθοδική απόκριση του φωτοβολούμενου υμενίου παρουσιάζει αγωγιμότητα p -τύπου σε ολόκληρη την περιοχή σάρωσης (ευθύ και ανάστροφο). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των χαλκοπυριτών εξαρτώνται κατά ένα πολύπλοκο τρόπο από την απουσία στοιχειομετρίας, ελεγχόμενες μάλιστα από την παρουσία ενδογενών ατελειών, όπως κενές θέσεις και ατέλειες αντιδομής. Η συμπεριφορά p -τύπου του CuInSe_2 παρατηρείται γενικά σε υλικά πλούσια σε σελήνιο, ωστόσο εξαιτίας της πλεγματικής αταξίας στον κρύσταλλο και των περιλαμβανόμενων ισχυρών φαινομένων αντιστάθμισης, διαπιστώθηκε ότι τα υμένια με στοιχειομετρία πολύ κοντά στην ιδανική καθώς και εκείνα με περίσσεια χαλκού έναντι του ινδίου είναι πάντα p -τύπου⁶. Από τα ανωτέρω, αναμένεται ότι η φάση του CuInSe_2 στο απόθεμα θα γίνει κυρίαρχη, αυξάνοντας το αρνητικό δυναμικό κάτω από -0.8 V .

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ D. Haneman, “*Properties and applications of copper indium diselenide*”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 14 (4) (1988) 377–413
- ² K. K. Mishra, K. Rajeshwar, “*A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the Cu+In+Se system*”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 271 (1989) 279–294
- ³ R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, S. K. Deb, “*Electronic properties versus composition of thin films of $CuInSe_2$* ”, Solar Energy Research Institute, Golden, Colorado 80401
- ⁴ C. Rincon, G. Sanchez Perez, “*Degeneracy effect on the optical properties $CuInSe_2$* ”, *Solar Cells* 16 (1986) 363–368
- ⁵ Ι. Πούλιος, “*Φωτοηλεκτροχημεία Ημιαγωγών–Βασικές Αρχές και εφαρμογές*”, Εκδόσεις Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη (2007)
- ⁶ S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, S. Lany, “*The electronic structure of chalcopyrites – bands, point defects and grain boundaries*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010) 390–410

II-3:

Ηλεκτροαπόθεση Cu–Se υπό συνθήκες συνεχούς και παλμικού δυναμικού

3.1 Απόθεση υπό συνθήκες DC – Επίδραση παραμέτρων.....	142
3.1.1 Σύσταση λουτρού απόθεσης – Αναλογίες συγκεντρώσεων.....	142
3.1.1.1 Δυναμικό απόθεσης $V = -0.45 V$	146
3.1.1.2 Δυναμικό απόθεσης $V = -0.65 V$	148
3.1.2 Θερμοκρασία λουτρού.....	150
3.1.3 Σύσταση λουτρού απόθεσης – Τιμές συγκεντρώσεων.....	153
3.2 Απόθεση υπό συνθήκες PC – Επίδραση παραμέτρων.....	156
3.3 Υπόστρωμα απόθεσης.....	160
3.3.1 Αγώγιμο γυαλί FTO.....	160

3.1 Απόθεση υπό συνθήκες DC – Επίδραση παραμέτρων

Σύμφωνα με την θεωρία, οι ενώσεις Cu_xSe που σχηματίζονται στο εύρος δυναμικών απόθεσης κρυσταλλικού $CuInSe_2$ παίζουν σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό της ηλεκτροαπόθεσης. Συγκεκριμένα, η απόθεση $In(III)$ από το ηλεκτρολυτικό λουτρό του τριμερούς συστήματος $Cu(II)$ – $In(III)$ – $Se(IV)$ ξεκινά μόνο παρουσία διμερών ενώσεων Cu_xSe στο ηλεκτρόδιο, σε αντίθεση με το μονομερές ή τα διμερή συστήματα του $In(III)$, όπου η απόθεση πραγματοποιείται μόνο στα αρνητικά δυναμικά λόγω της έντονης αναγωγής του H_2 , η οποία συμπαρασύρει και τα πρόδρομα ιόντα του In . Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η απόθεση διμερών ενώσεων χαλκού–σεληνίου από ηλεκτρολυτικό λουτρό $Cu(II)$ – $Se(IV)$ σε διάφορες συνθήκες.

Πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις, σε ηλεκτρόδια Ti , υπό σταθερό δυναμικό (συνεχούς ρεύματος) από λουτρά με διαφορετικές συγκεντρώσεις $Cu(II)$ και $Se(IV)$ και δυναμικά απόθεσης, $V_1 = -0.65$ V και $V_2 = -0.45$ V/SSE, όπως επιλέχθηκαν βάσει των κυκλικών βολταμετρικών. Επισημαίνεται ότι, η πλειοψηφία των αποθέσεων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από λουτρά δίχως ανάδευση, με χρονική διάρκεια που καθορίστηκε στα 20 λεπτά. Επιπλέον, το pH ρυθμίστηκε στο 1.4, ενώ το συνολικό φορτίο απόθεσης μετρήθηκε κουλομετρικά. Η σημαντική παράμετρος ήταν η σχετική αναλογία των συγκεντρώσεων ενεργών ιόντων, όπως εκφράζεται δια του λόγου $Q_{liq} = [Cu(II)]/[Se(IV)]$, η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού καθώς και η απόλυτη τιμή της συγκέντρωσης κάθε χημικού είδους. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των αποθεμάτων με μια ποικιλία μεθόδων, που περιελάμβανε τη μελέτη της δομής και την ταυτοποίηση των κορυφών με XRD καθώς και την παρατήρηση της μορφολογίας και της περιεκτικότητας των στερεών υμενίων με SEM και EDX, αντίστοιχα.

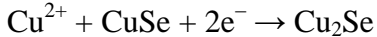
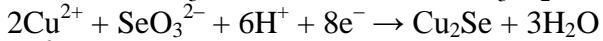
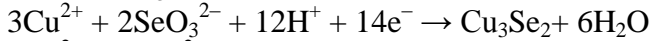
3.1.1 Σύσταση λουτρού απόθεσης – Αναλογίες συγκεντρώσεων

Η μελέτη του συστήματος Cu – Se ξεκινά με την επίδραση των διαφορετικών αναλογιών (Q_{liq} : 0.5 έως 10) των πρόδρομων συστατικών στην ποιότητα των αποθεμάτων. Οι ακριβείς συγκεντρώσεις και οι συνθήκες απόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν, παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα. Σημειώνεται ότι, ο λόγος Q_{liq} αποτυπώνει την περίσσεια χαλκού για τιμές μεγαλύτερες της μονάδας ή την περίσσεια σεληνίου για τιμές μικρότερες της μονάδας.

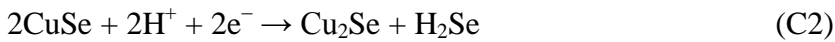
Πίνακας III-1. Διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Διάλυμα	$[Cu(NO_3)_2]$ (mM)	$[SeO_2]$ (mM)	$Q_{liq} = \frac{[Cu(II)]}{[Se(IV)]}$	pH	θ (°C)
10 : 20	10	20	0.5		
10 : 10	10	10	1		
10 : 5	10	5	2	1.4	RT
10 : 2	10	2	5		
10 : 1	10	1	10		

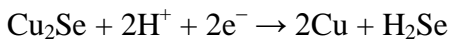
Στο Σχήμα III-1 παρουσιάζονται γραφήματα που προέκυψαν με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας στα διαλύματα εργασίας. Ειδικότερα, στο Σχήμα III-1α, το οποίο αφορά διάλυμα με $Q_{liq} = 0.5$, παρατηρούνται κατά τη σάρωση προς την κατεύθυνση των αρνητικών δυναμικών τουλάχιστον τέσσερις καθοδικές κορυφές, για τις οποίες η βιβλιογραφική έρευνα δείχνει ότι συνδέονται με τις παρακάτω περιγραφόμενες δράσεις. Στην καθοδική κορυφή C1, με επίκεντρο περίπου στα -0.4 V/MSE, λαμβάνει χώρα ταυτόχρονη ηλεκτροαναγωγή Cu(II) και Se(IV). Στην περιοχή δυναμικών της κορυφής αυτής σχηματίζονται χαλκοσεληνίδια Cu_xSe με διαφορετικές στοιχειομετρίες, κυρίως οι ενώσεις CuSe, Cu_3Se_2 και Cu_2Se , σύμφωνα με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:



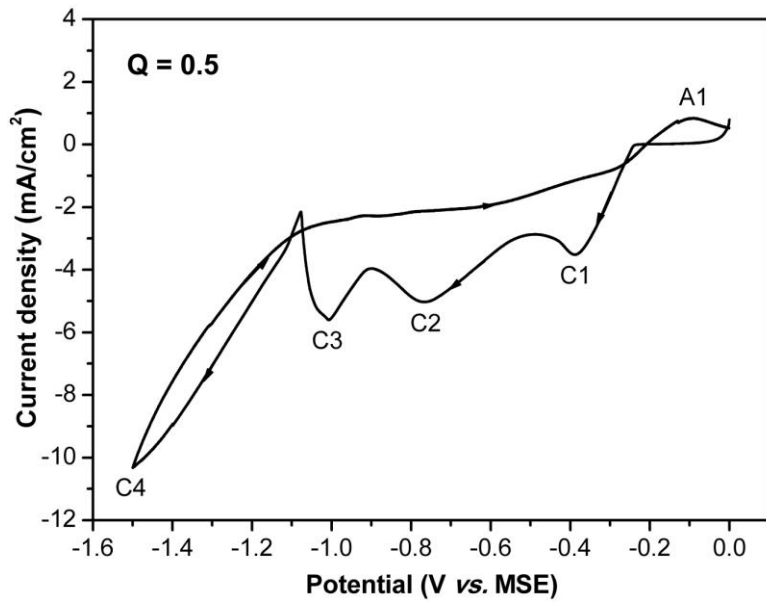
Η καθοδική κορυφή C2, περίπου στα -0.75 V/MSE, αποδίδεται στην αναγωγή του προηγουμένως παραγόμενου στρώματος χαλκοσεληνιδίων και εμπλουτισμό του με την ένωση του υποχαλκού Cu(I) (Cu_2Se), ενώ η καθοδική κορυφή C3, γύρω στα -1.0 V/MSE, αποδίδεται στην αναγωγή της περίσσειας στοιχειακού Se, που πιθανόν να υπάρχει στο αποτιθέμενο στρώμα, σε διαλυτό H_2Se .



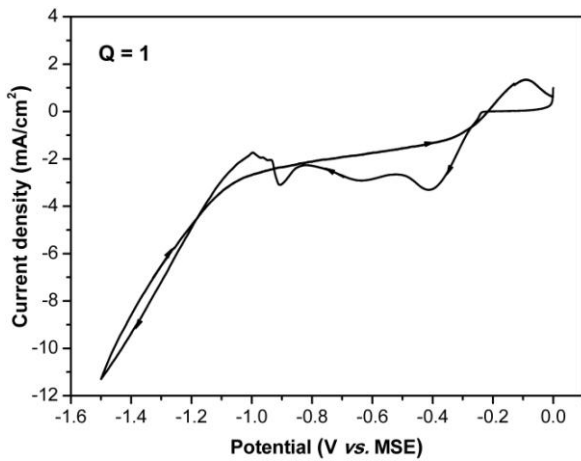
Στην περιοχή δυναμικών $V < -0.9$ V/MSE αναμένεται να λαμβάνει χώρα επίσης μερική αναγωγή των χαλκοσεληνιδίων σε στοιχειακό χαλκό, π.χ.:



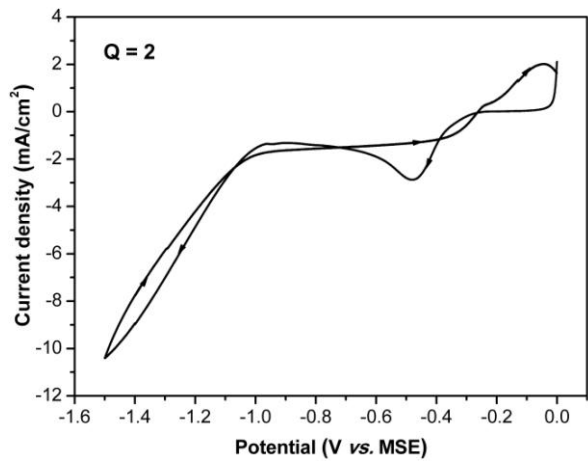
Κατά συνέπεια, όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου μετατοπίζεται προς την αρνητική κατεύθυνση, λαμβάνεται πρώτα η ένωση CuSe, και καθώς το δυναμικό μειώνεται, σχηματίζονται πλουσιότερες σε χαλκό ενώσεις, κατά την αλληλουχία: $CuSe \rightarrow Cu_3Se_2 \rightarrow Cu_2Se$. Το παράθυρο δυναμικού κλείνει με την εκκίνηση της αναγωγής του H^+ σε μοριακό υδρογόνο στην κορυφή C4. Στην αντίστροφη σάρωση, εμφανίζεται μια κορυφή ανοδικού ρεύματος περίπου στα 0.1 V/MSE, που οφείλεται την οξείδωση των παραχθέντων διμερών $Cu_xSe^{1,2}$.



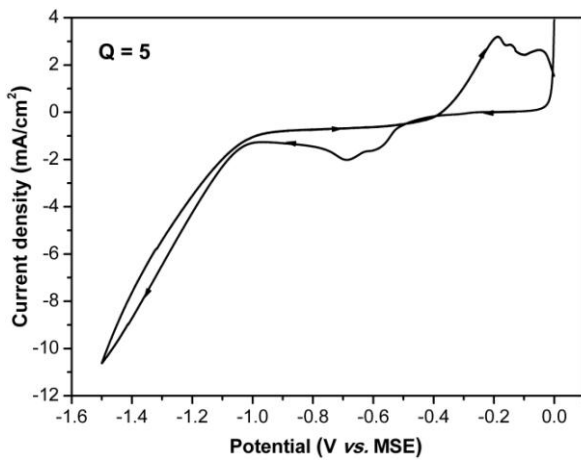
(α)



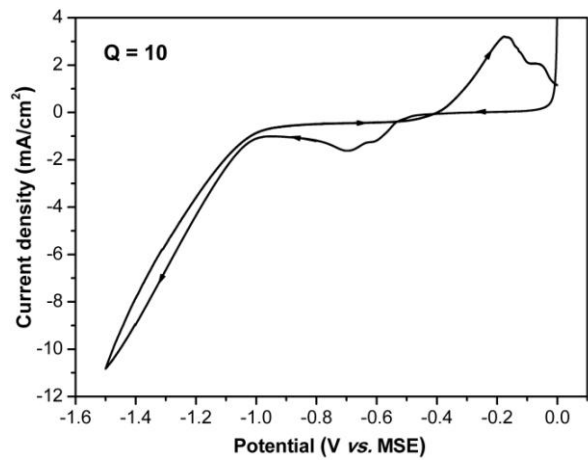
(β)



(γ)

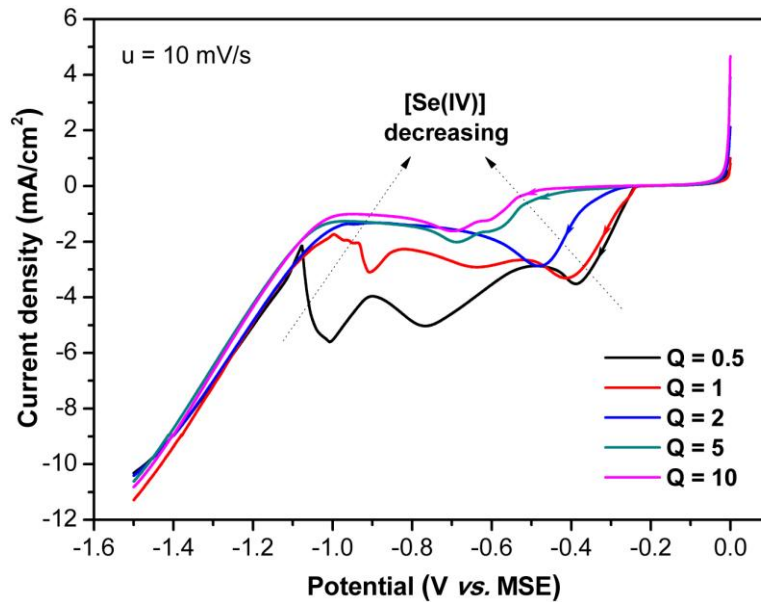


(δ)



(ε)

Σχήμα III-1: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα με $\text{pH} = 1.4$, που περιείχαν διαφορετικές αναλογίες προδρόμων συστατικών. Τα διαγράμματα αφορούν διαλύματα απόθεσης με (α) $Q=0.5$, (β) $Q=1$, (γ) $Q=2$, (δ) $Q=5$ και (ε) $Q=10$ αντίστοιχα, τα οποία καταδεικνύουν την επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του σεληνίου για σταθερή συγκέντρωση χαλκού.

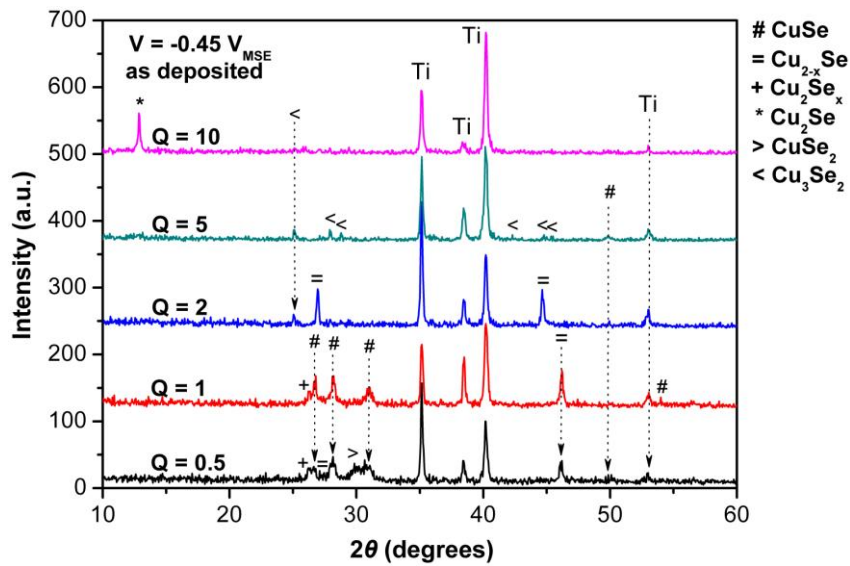


Σχήμα III-2: Συγκεντρωτικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα διαφορετικών αναλογιών προδρόμων συστατικών ($\text{pH} = 1.4$), κατά τη σύρωση δυναμικών προς την αρνητική κατεύθυνση.

Στο Σχήμα III-2 παρουσιάζεται η επίδραση της σταδιακής προσθήκης Cu(II) στο διάλυμα, στη μορφή των καμπυλών βολταμμετρίας. Καθώς η συγκέντρωση του Cu^{2+} αυξάνεται, τα προηγούμενα περιγραφέντα χαρακτηριστικά των γραφημάτων διακρίνονται ακόμη, ενώ η συμμετοχή του σεληνίου στις ηλεκτροχημικές δράσεις μειώνεται, με αποτέλεσμα την προοδευτική μείωση του μεγέθους των καθοδικών κορυφών. Στα βολταμμογραφήματα, η καθοδική κορυφή στα -0.2 V αποδίδεται στην αναγωγή του χαλκού ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$).

Για την απόθεση φιλμ Cu-Se επιλέχθηκαν τα δυναμικά $V = -0.45 \text{ V/MSE}$ και $V = -0.65 \text{ V/MSE}$, διότι στις τιμές αυτές, σύμφωνα με τα βολταμμογραφήματα, παρατηρείται αντίστοιχα η έναρξη του σχηματισμού των επιθυμητών διμερών ενώσεων και η εξέλιξη του φαινομένου (Σχήματα III-3, III-5). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD, οι εικόνες SEM καθώς και η ατομική σύσταση των υμενίων για διαφορετικές αναλογίες πρόδρομων συστατικών, στα επιλεγθέντα δυναμικά.

3.1.1.1 Δυναμικό απόθεσης V = -0.45 V

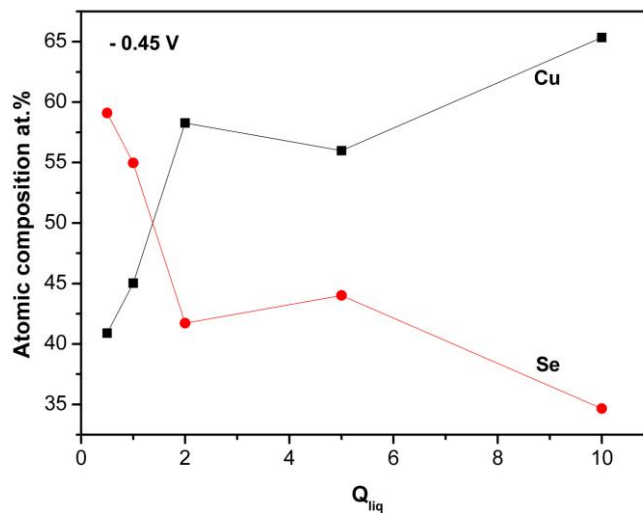


Σχήμα III-3: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -0.45 V, από διάλυμα 0.010 M Cu(NO₃)₂ (pH 1.4), με διαφορετικές συγκεντρώσεις σεληνίου όπως επισημαίνεται στο διάγραμμα.

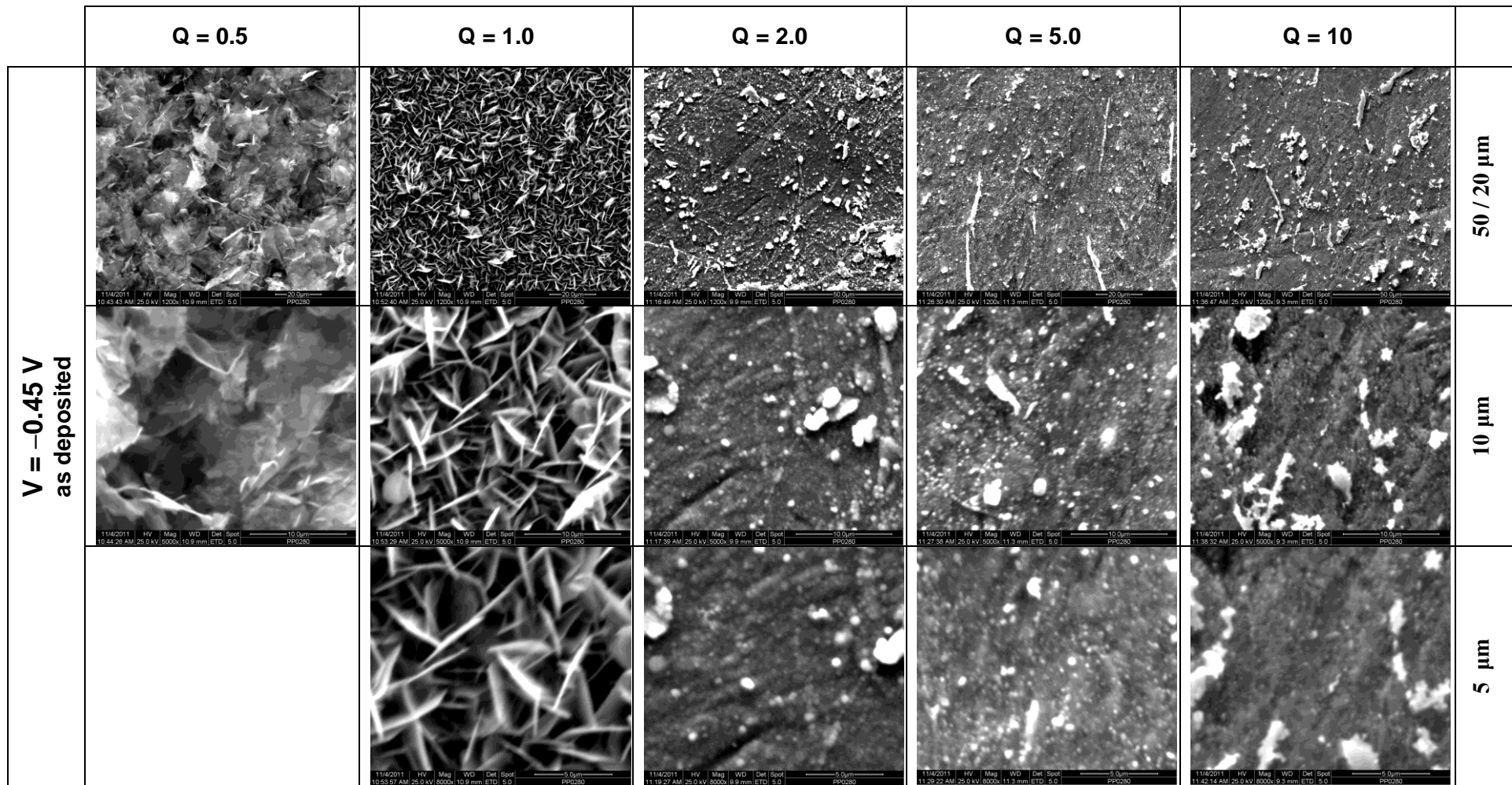
Πίνακας III-2

Ατομική σύσταση ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

Διάλυμα	$Q_{liq} = \frac{[Cu(II)]}{[Se(IV)]}$	V (V)	Cu (at.%)	Se (at.%)	Cu/Se
As deposited					
10 : 20	0.5	-0.45	40.9	59.1	0.69
10 : 10	1		45.02	54.98	0.82
10 : 5	2		58.28	41.72	1.40
10 : 2	5		55.99	44.01	1.27
10 : 1	10		65.34	34.66	1.89



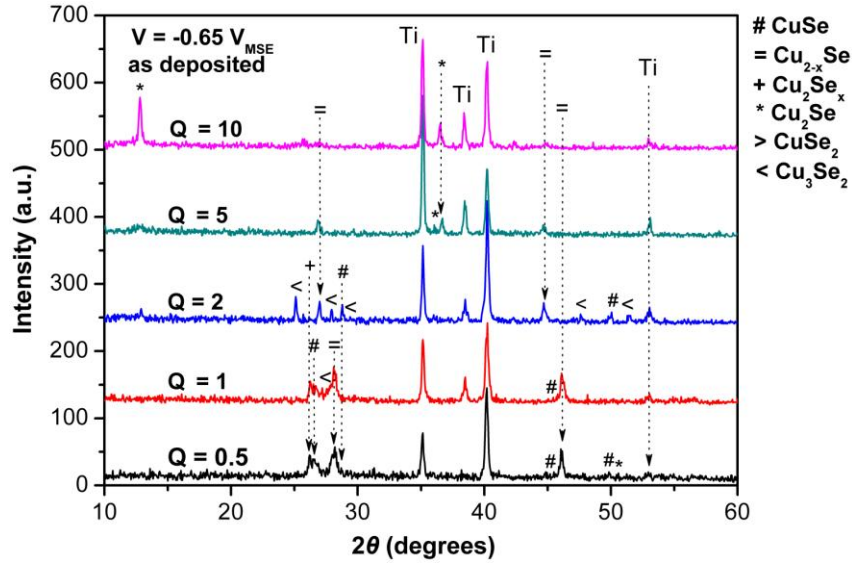
Σχήμα III-4: Ατομική (EDX) σύσταση μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία αποτιθέθηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -0.45 V, για διαφορετικές αναλογίες πρόδρομων συστατικών (Πίνακας 2). Η σύσταση του λουτρού ήταν 10 mM Cu(NO₃)₂, με διαφορετικές συγκεντρώσεις σεληνίου και pH 1.4.



Πίνακας III-3

Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, που αποτέθηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -0.45 V, από διάλυμα 0.010 M Cu(NO₃)₂ (pH 1.4), με διαφορετικές συγκεντρώσεις σεληνίου όπως επισημαίνεται στο διάγραμμα.

3.1.1.2 Δυναμικό απόθεσης V = -0.65 V

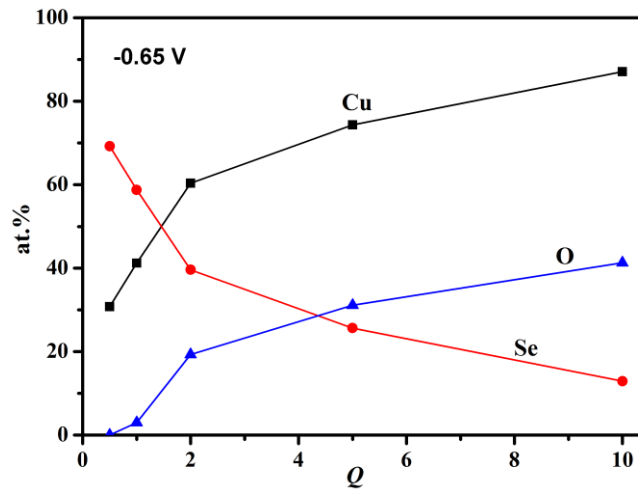


Σχήμα III-5: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -0.65 V, από διάλυμα 0.010 M Cu(NO₃)₂ (pH 1.4), με διαφορετικές συγκεντρώσεις σεληνίου όπως επισημαίνεται στο διάγραμμα.

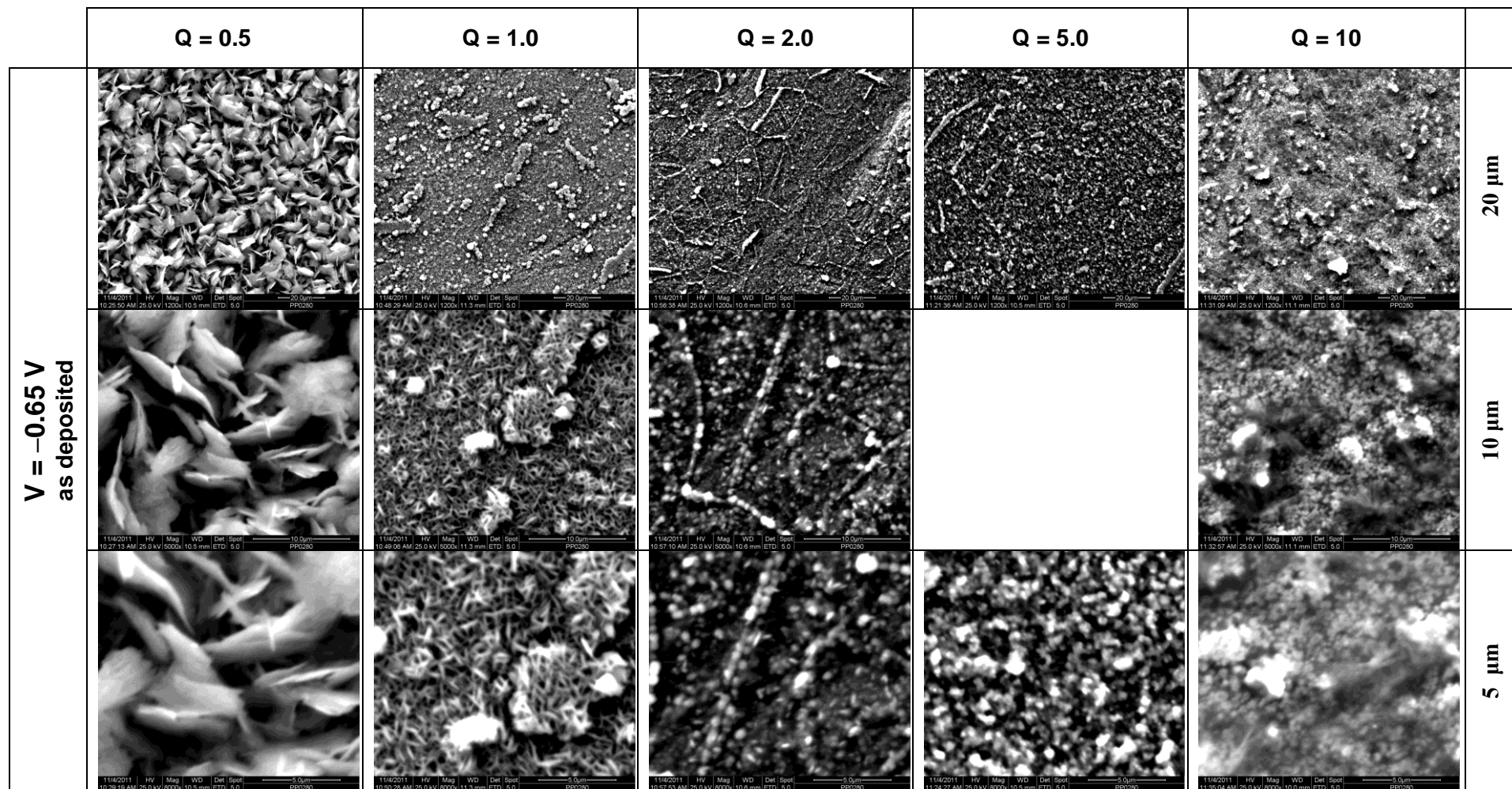
Πίνακας III-4

Ατομική σύσταση ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

Διάλυμα	$Q_{liq} = \frac{[Cu(II)]}{[Se(IV)]}$	V (V)	Cu (at.%)	Se (at.%)	Cu/Se
As deposited					
10 : 20	0.5		28.96	71.04	0.41
10 : 10	1		44.15	55.85	0.79
10 : 5	2	-0.65	57.08	42.92	1.33
10 : 2	5		74.6	25.4	2.94
10 : 1	10		83.83	16.17	5.18



Σχήμα III-6: Ατομική (EDX) σύσταση μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία αποτέθηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -0.65 V, για διαφορετικές αναλογίες πρόδρομων συστατικών (Πίνακας 4). Η σύσταση του λουτρού ήταν 10 mM Cu(NO₃)₂, με διαφορετικές συγκεντρώσεις σεληνίου και pH 1.4.



Πίνακας III-5

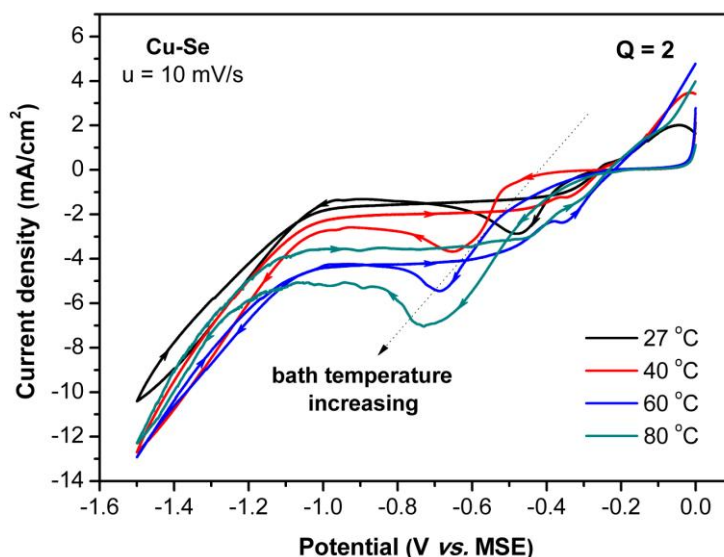
Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, που αποτέθηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -0.65 V, από διάλυμα 0.010 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (pH 1.4), με διαφορετικές συγκεντρώσεις σεληνίου όπως επισημαίνεται στο διάγραμμα.

Η ταυτοποίηση των κορυφών XRD με τα πρότυπα JCPDS έδειξε ότι τα λεπτά υμένια περιείχαν τις ακόλουθες ενώσεις: CuSe, Cu₂Se, Cu_{2-x}Se, Cu₂Se_x, CuSe₂ ή Cu₃Se₂. Η γενική τάση ήταν ότι τα υμένια που ελήφθησαν από λουτρά με μεγάλες συγκεντρώσεις Se(IV) περιείχαν ενώσεις CuSe ή CuSe₂, ενώ η σταδιακή μείωση της ποσότητας του σεληνίου στα στρώματα οδηγούσε στην επικράτηση ενώσεων πλούσιων σε Cu, όπως Cu₂Se, Cu_{2-x}Se, Cu₂Se_x, ή Cu₃Se₂, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και για τα δύο δυναμικά απόθεσης.

Τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης EDX έδειξαν ότι η περιεκτικότητα των στερεών υμενίων σε Cu αυξάνεται με την αντίστοιχη συγκέντρωση [Cu(II)] στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και αντίστοιχα τα πλούσια σε Se(IV) λουτρά οδηγούν σε περίσσεια στοιχειακού Se στα αποθέματα. Από την άλλη, για λουτρά με ίδιο λόγο $Q_{liq} = [Cu(II)]/[Se(IV)]$, τα υμένια που αποτίθενται σε αρνητικότερα δυναμικά περιέχουν περισσότερο Cu. Έτσι, η απόθεση από λουτρά με συγκεντρώσεις Se(IV) μεγαλύτερες ή ίσες του Cu(II) ($Q_{liq} \leq 1$), ανεξαρτήτως δυναμικού απόθεσης, οδηγεί στον σχηματισμό ψαθυρών υμενίων με χαρακτηριστική φυλλοειδή μορφολογία σε αντίθεση με τα υμένια που λαμβάνονται από λουτρά με περίσσεια Cu(II) ($Q_{liq} > 1$), τα οποία είναι περισσότερο συνεκτικά και συμπαγή. Εξαιρέση αποτέλεσαν τα αποθέματα από λουτρά με υψηλά Q_{liq} (= 5 και 10) και δυναμικό απόθεσης μικρότερο του δυναμικού αναγωγής του χαλκού (-0.45 V), όπου ο σχηματισμός ενώσεων σεληνιδίων του χαλκού δεν ήταν επαρκής για την πλήρη κάλυψη του υποστρώματος. Γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις αντίστοιχες κυκλικές βολταμμετρίες, σύμφωνα με τις οποίες δεν καταγράφονται κορυφές αναγωγής ή υψηλά ρεύματα στα εξεταζόμενα δυναμικά απόθεσης.

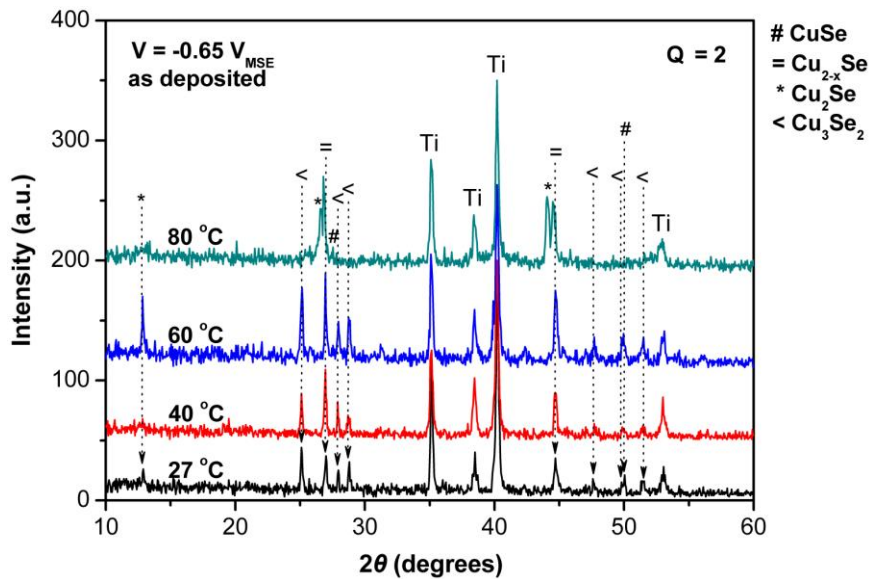
3.1.2 Θερμοκρασία λουτρού

Τα βολταμμογραφήματα του Σχήματος III-7 δείχνουν την επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού (από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 80 °C) σε διάλυμα $Q_{liq} = 2$, με pH 1.4. Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού προκαλεί αύξηση του ηλεκτρολυτικού ρεύματος, λόγω της ταχύτερης μεταφοράς μάζας προς το ηλεκτρόδιο (μείωση πάχους στοιβάδας διάχυσης), με ταυτόχρονη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης των διεπιφανειακών αντιδράσεων μεταξύ ιόντων και καθόδου.



Σχήμα III-7: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ($0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti) σε διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού για $Q = 2$.

Τα πειράματα απόθεσης πραγματοποιήθηκαν σε δυναμικό -0.65 V , για θερμοκρασίες λουτρών $27, 40, 60$ και $80\text{ }^\circ\text{C}$. Η επιλογή αυτή του δυναμικού βασίστηκε στην κυκλική βολταμετρία των διαλυμάτων σύμφωνα με την οποία η κύρια καθοδική κορυφή, που σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζεται στα -0.45 V , μετατοπίζεται προς πιο αρνητικά δυναμικά. Στο Σχήμα III-8 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD.



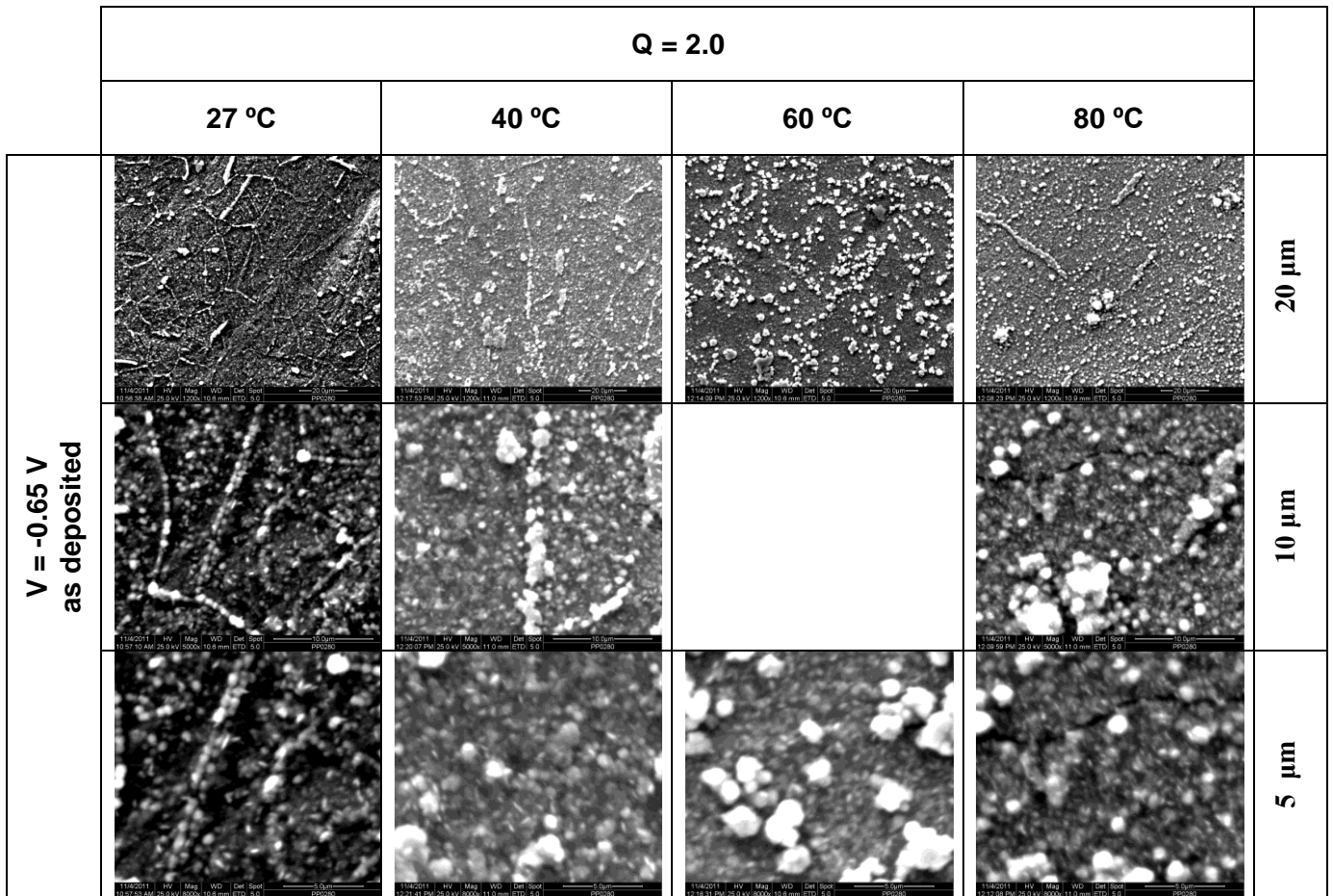
Σχήμα III-8: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -0.65 V , για διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού. Η σύσταση του λουτρού ήταν $10\text{ mM Cu(NO}_3)_2$, 5 mM SeO_2 , με $\text{pH } 1.4$.

Διαπιστώθηκε ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού απόθεσης διευκολύνει την αναγωγή του Cu(II) προς σχηματισμό σεληνιδίων πλούσιων σε χαλκό, με αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού παράλληλα με τη σταδιακή μείωση εκείνης του σεληνίου. Έτσι, σε δείγματα από λουτρά θερμοκρασίας $27, 40, 60\text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των ενώσεων CuSe , Cu_2Se , Cu_{2-x}Se , και Cu_3Se_2 , ενώ στους $80\text{ }^\circ\text{C}$ ελήφθησαν μόνο οι πλουσιότερες σε χαλκό ενώσεις Cu_2Se και Cu_{2-x}Se . Η εμφάνιση διπλών κορυφών στους $80\text{ }^\circ\text{C}$ (στις 27° και 44° περίπου) διαπιστώθηκε ότι σχετίζεται με τον σχηματισμό διμερών κρυσταλλικών ενώσεων διαφορετικής σύστασης από τις ήδη υπάρχουσες. Ειδικότερα, η παρουσία Cu_2Se συνδυάζεται με την απουσία του Cu_3Se_2 .

Πίνακας III-6

Ατομική σύσταση ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

$\theta\text{ (}^\circ\text{C)}$	Διάλυμα	$Q_{\text{liq}} = \frac{[\text{Cu(II)}]}{[\text{Se(IV)}]}$	V (V)	Cu (at.%)	Se (at.%)	Cu/Se
As deposited						
25				57.08	42.92	1.33
40	10 : 5	2	-0.65	57.32	42.68	1.34
60				60.3	39.7	1.52
80				64.56	35.44	1.82

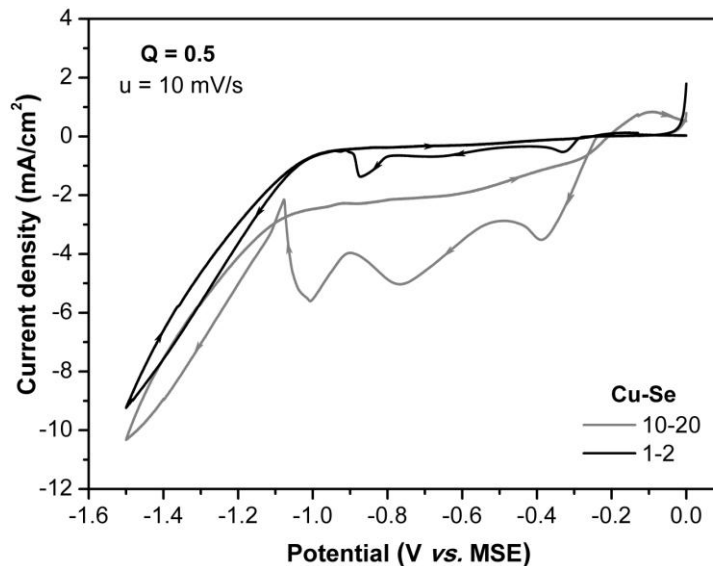
**Πίνακας III-7**

Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, που παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -0.65 V, για διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού. Η σύσταση του λουτρού ήταν 10 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 5 mM SeO_2 , με pH 1.4.

Στον Πίνακα III-6 παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης μη κατεργασμένων αποθεμάτων που προέκυψαν από την αναλογία προδρόμων $Q_{\text{liq}} = 2$ για διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού. Όπως ήταν αναμενόμενο, σε όλες τις θερμοκρασίες παρατηρήθηκε περίσσεια χαλκού στο στερεό στρώμα εξαιτίας της περισσειας χαλκού στο διάλυμα απόθεσης. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού συνδέεται με τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού, με ταυτόχρονη σταδιακή μείωση εκείνης του σεληνίου. Μορφολογικά, τα υμένια που παρήχθησαν ήταν σε κάθε περίπτωση συμπαγή (πυκνή στοιβάξη κρυσταλλιτών μικρού μεγέθους), και αποτελούνταν από διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις σεληνιδίων, χωρίς στοιχειακό Cu ή (κρυσταλλικό) Se.

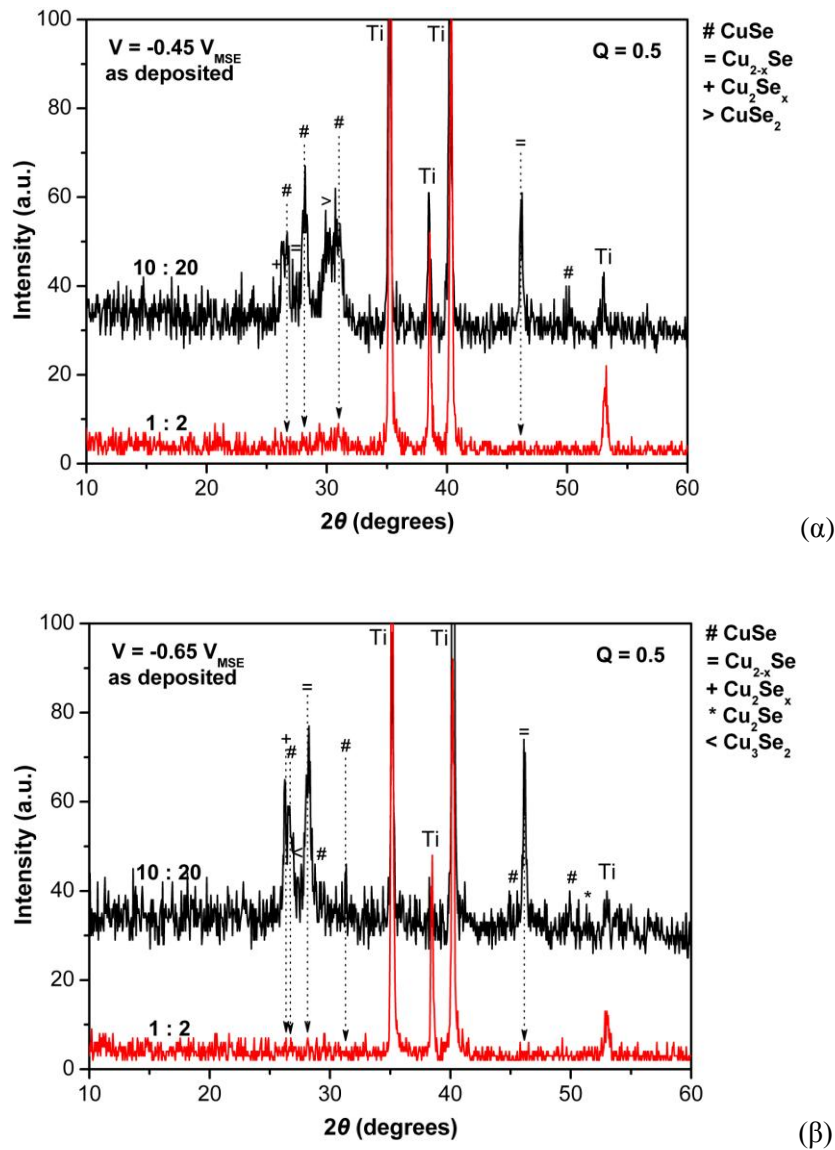
3.1.3 Σύσταση λουτρού απόθεσης – Τιμές συγκεντρώσεων

Ακολούθως παρασκευάστηκαν λεπτά υμένα χαλκοσεληνιδίων σε δυναμικά $V = -0.45$ V και $V = -0.65$ V από ηλεκτρολυτικά λουτρά (για $Q_{\text{liq}} = 0.5$) με χαμηλή [1 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM SeO_2] και υψηλή συγκέντρωση προδρόμων [10 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, 20 mM SeO_2], προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση τους στην ποιότητα των αποθεμάτων. Από την παρατήρηση των κυκλικών βολταμμετριών γίνεται φανερό ότι το διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης εμφανίζει ευδιάκριτες, καθοδικές κορυφές, υψηλότερης έντασης εξαιτίας της μεγαλύτερης συγκέντρωσης προδρόμων (Σχήμα III-9).



Σχήμα III-9: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ($0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις προδρόμων συστατικών για $Q = 0.5$.

Τα αποτελέσματα περιθλασιμετρίας έδειξαν ότι η ανάπτυξη κρυσταλλικών δομών δεν ήταν εφικτή (παρουσία χαρακτηριστικών κορυφών υποστρώματος μόνο) από λουτρά χαμηλής συγκέντρωσης, ανεξαρτήτως του δυναμικού απόθεσης. Από την άλλη, στα λουτρά υψηλής συγκέντρωσης η εμφάνιση κορυφών, που αντιστοιχούν στις κρυσταλλικές, πλούσιες σε Se, διμερείς ενώσεις Cu_2Se_x , CuSe και Cu_{2-x}Se , υποδηλώνει την ύπαρξη κρυσταλλικότητας (τυχαίος προσανατολισμός), η οποία βελτιώνεται στο πιο αρνητικό δυναμικό απόθεσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι, στο θετικότερο δυναμικό απόθεσης η παρουσία επιπλέον κορυφών στο εύρος 30 έως 44° αντιστοιχεί στη φάση CuSe_2 . Τέλος, η μεγάλη ένταση των κορυφών του υποστρώματος (Ti) δείχνει ότι τα αποτιθέμενα υμένα έχουν πολύ μικρό πάχος (Σχήμα III-10).



Σχήμα III-10: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό (α) -0.45 V και (β) -0.65 V , από διάλυμα αναλογίας $Q=0.5$ (pH 1.4), για διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομων συστατικών.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του Πίνακα III-8 δείχνουν ότι η περίσσεια Se(IV) στα ηλεκτρολυτικά λουτρά συνεπάγεται και μεγάλη περιεκτικότητα σεληνίου στα αποθέματα. Μάλιστα, η απόθεση σε πιο αρνητικά δυναμικά απόθεσης ($V = -0.65\text{ V}$) επηρεάζει περισσότερο τα λουτρά υψηλής συγκέντρωσης, τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη αύξηση στην περιεκτικότητα του σεληνίου συνοδευόμενη από μεγαλύτερη μείωση σε εκείνη του χαλκού, συγκριτικά με τα λουτρά χαμηλής συγκέντρωσης.

Όσο αφορά τώρα την μορφολογία των αποθεμάτων, στην περίπτωση του λουτρού χαμηλής συγκέντρωσης διακρίνεται κυρίως το υπόστρωμα, το οποίο καλύπτεται μερικώς από ενώσεις χαλκοσεληνιδίων, που δεν αναπτύχθηκαν επαρκώς κατά την πυρηνογένεση. Μόνο στο πιο αρνητικό δυναμικό εμφανίζονται επιμήκεις κρυσταλλίτες μικρής συγκέντρωσης, χωρίς όμως το σχηματισμό συμπαγούς κρυσταλλικού στρώματος. Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έδειξαν ότι στην περίπτωση του διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης τα παραχθέντα υμένα και από διαφορετικά δυναμικά απόθεσης ήταν ψαθυρά, με φυλλοειδή δομή. Επιπλέον, το απόθεμα από το αρνητικότερο δυναμικό φέρει σχηματισμούς μικρότερου μεγέθους και μεγαλύτερης πυκνότητας (Πίνακας III-9).

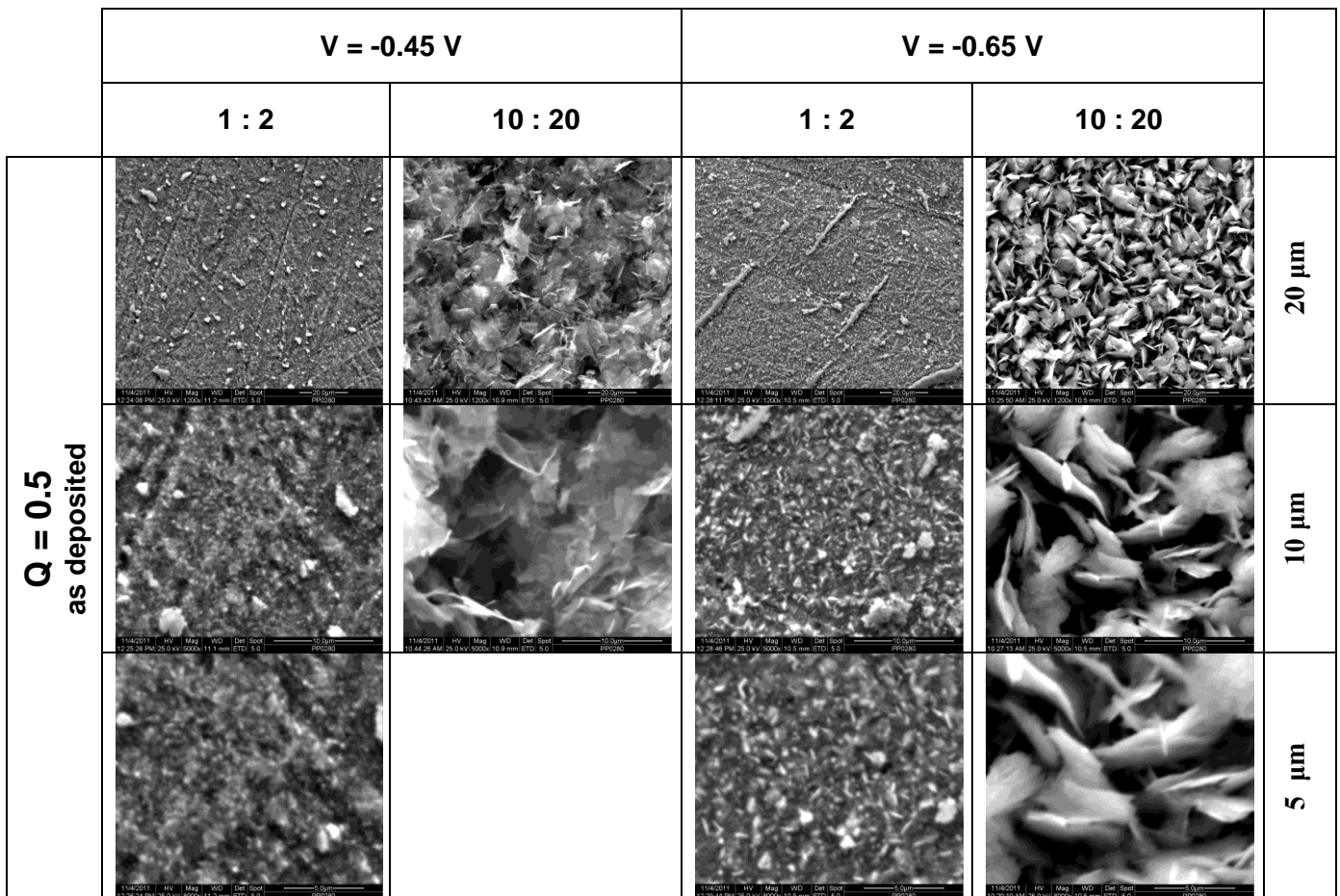
Πίνακας III-8

Ατομική σύσταση ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

Διάλυμα	$Q_{liq} = \frac{[Cu(II)]}{[Se(IV)]}$	V (V)	Cu (at.%)	Se (at.%)	Cu/Se
As deposited					
10 : 20	0.5	-0.45	40.9	59.1	0.69
1 : 2			25.88	74.12	0.35
10 : 20	0.5	-0.65	28.96	71.04	0.41
1 : 2			20.97	79.03	0.27

Πίνακας III-9

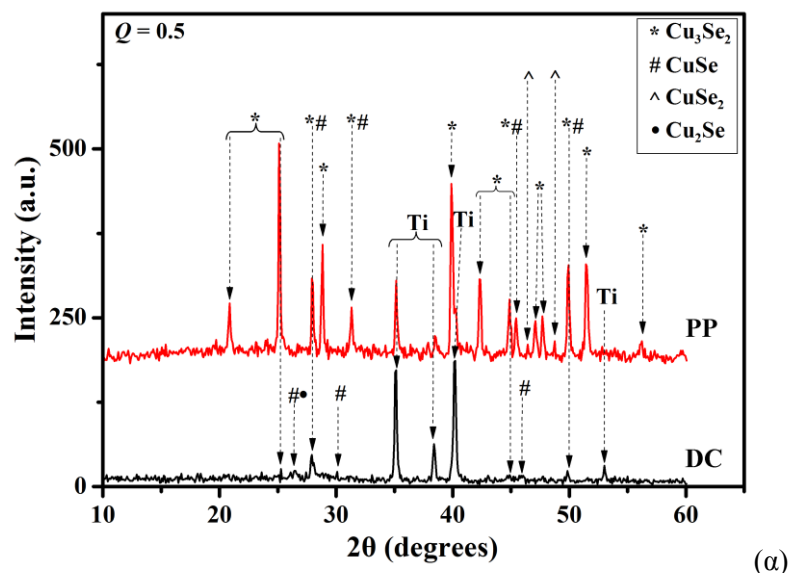
Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό (α) -0.45 V και (β) -0.65 V, από διάλυμα αναλογίας Q = 0.5 (pH 1.4), για διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομων συστατικών.

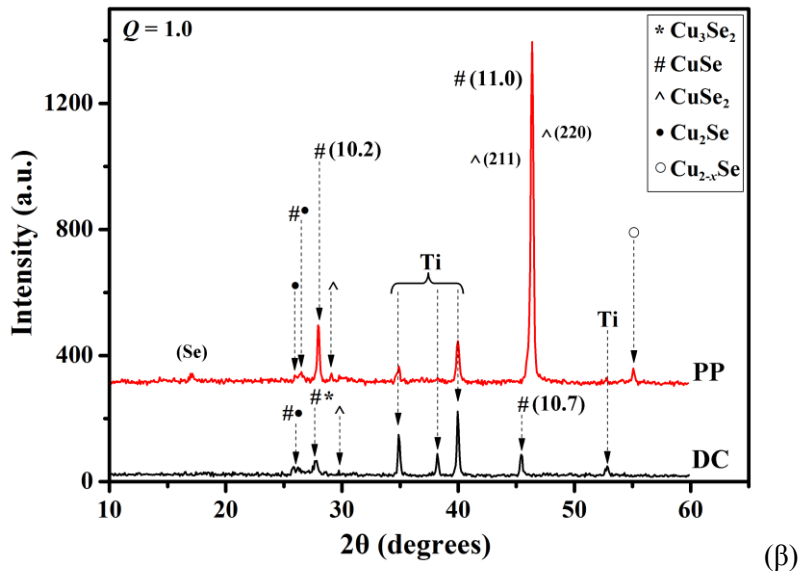


3.2 Απόθεση υπό συνθήκες PC – Επίδραση παραμέτρων

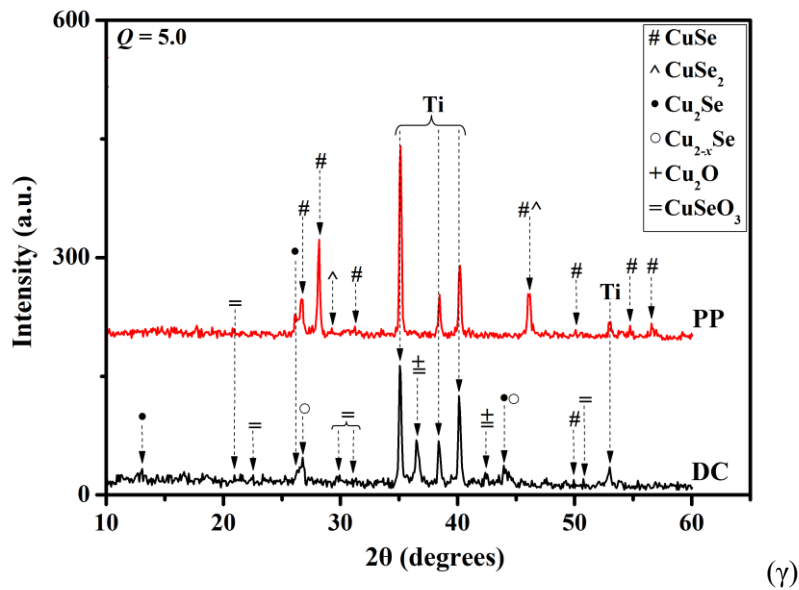
Συνοψίζοντας, η ποτενσιοστατική (DC) ηλεκτροαπόθεση σε δυναμικά -0.45 και -0.65 V, στην περιοχή δηλαδή μεταξύ πρώτης και δεύτερης καθοδικής κορυφής (Σχήμα III-2), είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή σχετικά συμπαγών υμενίων, σκούρου γκρι χρώματος. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα XRD του Σχήματος III-11, τα αποθέματα ήταν χαμηλής κρυσταλλικότητας και περιείχαν διάφορα χαλκοσεληνίδια. Ειδικότερα, η αύξηση της αναλογίας Q οδηγούσε στον εμπλουτισμό των αποθεμάτων σε χαλκό σύμφωνα με την ακολουθία $\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$, πράγμα που είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Lippkowitz¹, ο οποίος εργάστηκε σε παρόμοιες συνθήκες. Επίσης, σε $Q = 5$ και 10 ανιχνεύθηκαν μεταλλικός χαλκός, οξείδιο του χαλκού καθώς και φάσεις σεληνιδίων του χαλκού.

Για συγκρίσιμες συνθήκες απόθεσης, η εφαρμογή παλμικού δυναμικού στην απόθεση Cu_xSe_y , έδωσε διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, για $Q_{\text{liq}} = 0.5$, έγινε ταυτοποίηση κρυσταλλικού ουμανγκίτη, Cu_3Se_2 (JCPDS #47-1745) (Σχήμα III-11α), μαζί με δευτερεύουσες φάσεις CuSe , CuSe_2 και Cu_2Se , ενώ για $Q_{\text{liq}} = 1.0$ προέκυψε μια (11.0)-προσανατολισμένη εξαγωνική φάση CuSe (κλοκμαννίτης, JCPDS #06-0427) (Σχήμα III-11β) σε πρόσμιξη με ορθορομβικό CuSe_2 (JCPDS #19-0400), ένα μετασταθές προϊόν με παραμορφωμένη εξαγωνική δομή. Οι φάσεις του μπερζελιανίτη ήταν επίσης παρούσες (Cu_{2-x}Se #06-0680, #71-0044, Cu_2Se #37-1187). Η μετρούμενη ατομική σύσταση (συνολική αναλογία $\text{Cu}:\text{Se} = 2:3$) μπορεί να αντιστοιχεί σε περίπου ίσες ποσότητες CuSe και CuSe_2 στο απόθεμα, ωστόσο η πιθανή ύπαρξη (άμορφου ή/και κρυσταλλικού) στοιχειακού Se (Σχήμα III-11β, κορυφή στις $2\theta = 17^\circ$) καθώς και η παρατηρούμενη εξαγωνική μορφολογία των κρυσταλλιτών (βλέπε παρακάτω) συνηγορούν υπέρ της επικράτησης της φάσης CuSe . Η περαιτέρω αύξηση του $Q_{\text{liq}} (\geq 2)$ βελτιώνει τη συνοχή των αποθεμάτων, προκαλώντας όμως μικρές ($Q = 2$) ή μεγάλες ($Q = 5, 10$) αλλοιώσεις, με αλλαγές στη σύσταση και την κρυσταλλογραφική υφή (Σχήμα III-11γ, δ).

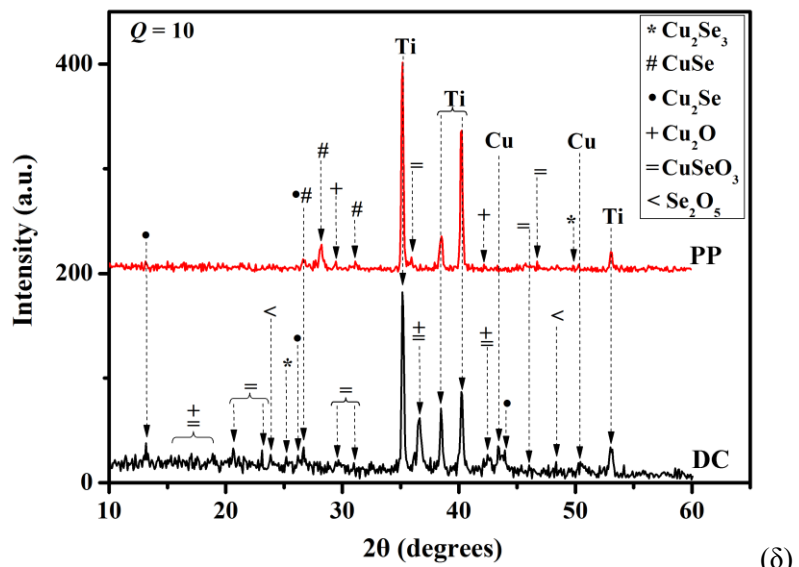




(β)



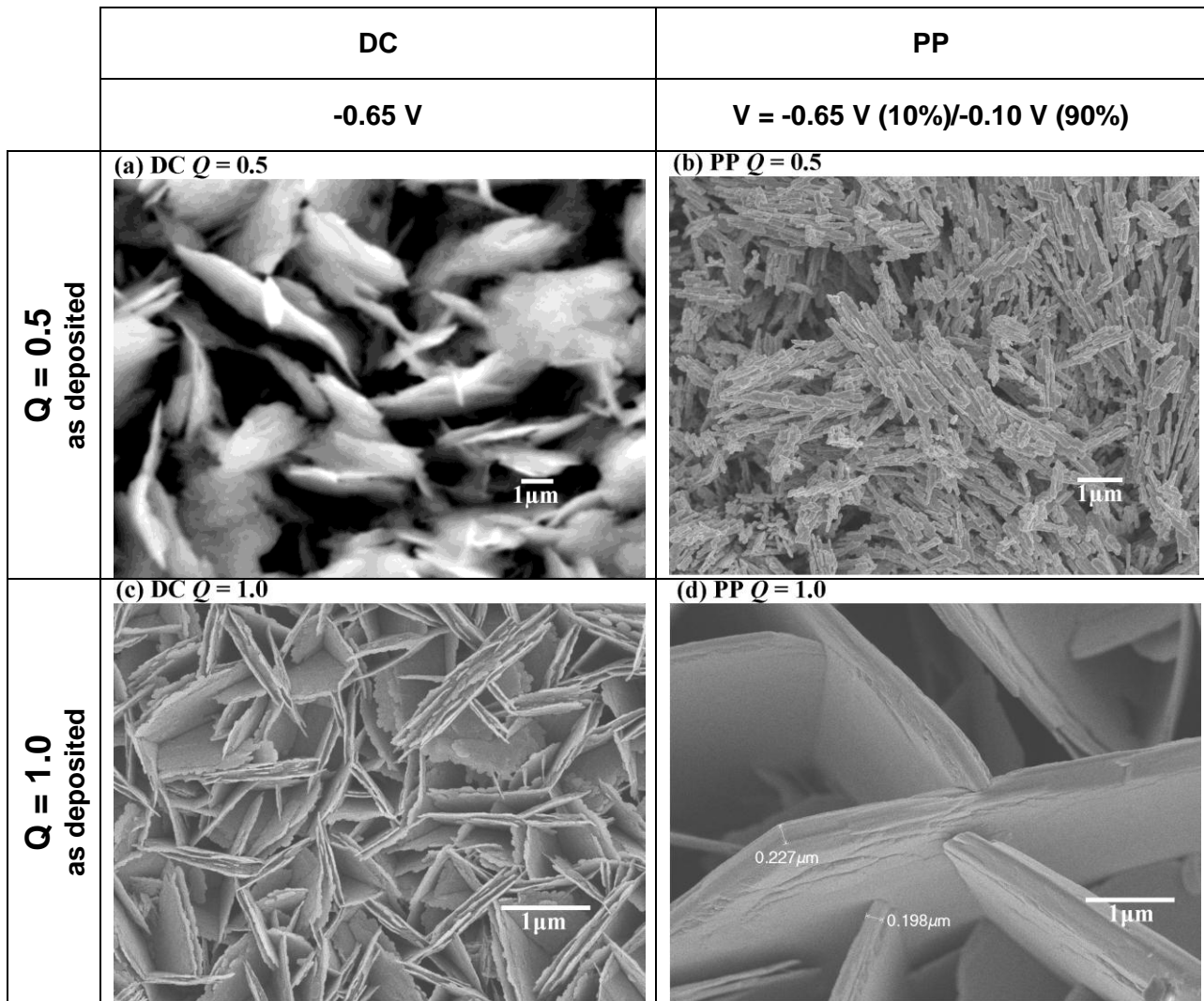
(γ)



(δ)

Σχήμα III-11: Διαγράμματα XRD υμενίων που αποτέθηκαν ποτενσιοστατικά (DC) σε δυναμικό -0.65 V και παλμικά (PP) με προφίλ -0.65 V (10%)/ -0.10 V (90%) από λουτρά με Q ίσο με 0.5 (α), 1.0 (β), 5.0 (γ) και 10.0 (δ).

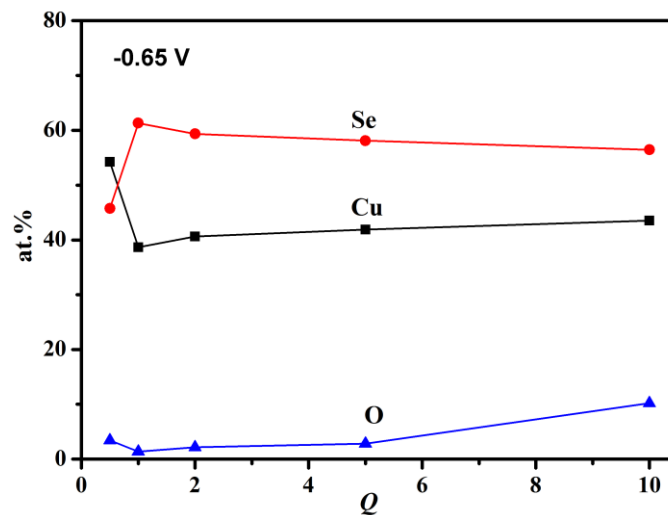
Μορφολογικά, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε $Q = 0.5$ αποτελούνταν από δομές που ομοιάζαν με νιφάδες ή φύλλα (Πίνακας III-10α), σε αντίθεση με τα αντίστοιχα παλμικά αποτιθέμενα υμένα, τα οποία αποτελούνταν από επιμήκη κρυσταλλικά θραύσματα (Πίνακας III-10β), συνθέτοντας ένα υλικό σε μορφή ιζήματος. Σε $Q = 1.0$, τα αποθέματα DC αποκτούν πυκνή μορφολογία φυλλοειδούς μορφής, πάχους περίπου 15 nm (Πίνακας III-10γ). Για τα αποθέματα PP, η περαιτέρω εξέλιξη του πάχους οδηγεί στο σχηματισμό παχύτερων πεταλιών (πλακιδίων) CuSe, κείμενων κάθετα προς το υπόστρωμα πάνω στις πρισματικές τους (11.0) άκρες, τέμνοντας το ένα το άλλο σε διάφορες διαμήκεις διευθύνσεις (Πίνακας III-10δ).



Πίνακας III-10

Εικόνες SEM δειγμάτων που αποτέθηκαν σε DC -0.65 V και PP -0.65 V (10%)/-0.10 V (90%) από λουτρά με $Q = 0.5$ (α, β) και 1.0 (γ, δ).

Η στοιχειακή (EDAX) ανάλυση στα αποθέματα DC (Σχήμα III-6) έδειξε ότι ο περιεχόμενος χαλκός αυξάνεται και το περιεχόμενο σελήνιο μειώνεται με την αύξηση του Q , όπως ήταν αναμενόμενο. Ανιχνεύθηκε πολύ οξυγόνο στις υψηλές τιμές Q , το οποίο επιβεβαιώθηκε από την ταυτοποίηση των φάσεων Cu_2O και CuSeO_3 στα αποθέματα (Σχήμα III-11). Τα αποτελέσματα της παλμικής διαδικασίας έδειξαν ότι, ακόμη και όταν ο Cu(II) βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια στο διάλυμα, η περιεκτικότητα του Se διατηρείται υψηλότερη από εκείνη του Cu στο στερεό. Γενικά, η ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού φαίνεται να οδηγεί σε σταθεροποίηση της ατομικής σύστασης, τουλάχιστον για $Q_{\text{liq}} > 0.5$ (Σχήμα III-12), υποβαθμίζοντας την επίδραση του δυναμικού απόθεσης στις ιδιότητες των δοκιμίων. Η συγκέντρωση του οξυγόνου παραμένει σε χαμηλά επίπεδα στα δείγματα και δεν ανιχνεύονται οξειδία ή οξυγονούχες φάσεις.



Σχήμα III-12: Η ατομική σύσταση συναρτήσει της αναλογίας των προδρόμων Q για παλμική απόθεση με προφίλ δυναμικού -0.65 V (10%)/ -0.10 V (90%).

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι η επιβολή παλμικού δυναμικού επιτρέπει την ελεγχόμενη απόθεση των επιθυμητών ενώσεων. Η παρούσα παλμική μέθοδος περιελάμβανε την εφαρμογή δυναμικού αιχμής για σύντομες χρονικές περιόδους, προκειμένου να επιτευχθεί καθοδική απόθεση και δυναμικού αναστροφής, λιγότερο αρνητικού για μεγαλύτερο χρόνο. Κατά τη διάρκεια του παλμού αναστροφής, η εξαντλημένη στοιβάδα διάχυσης του καθολύτη ανεφοδιάζεται από ιόντα προερχόμενα από τον κύριο όγκο του διαλύματος, έτσι ώστε κατά την εφαρμογή του παλμού αιχμής οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων του κύριου όγκου να είναι ξανά διαθέσιμες για σύνθεση. Κατά τη διάρκεια του χρόνου χαλάρωσης, τα χημικά είδη που υπέστησαν ήδη αναγωγή και τα οποία μπορεί να μην ενσωματώθηκαν απευθείας στη στερεή φάση, ενσωματώνονται από επιφανειακή διάχυση, ενώ η παρατηρούμενη, μικρή, ανοδική δραστηριότητα που σχετίζεται με την ηλεκτροχημική οξείδωση και τη μερική διάλυση των ασθενώς συνδεδεμένων ειδών, προκαλεί το σχηματισμό θερμοδυναμικά σταθερών προϊόντων. Αναλυτική παρουσίαση της μεθόδου απόθεσης υπό παλμικό δυναμικό γίνεται στο Κεφάλαιο 5.

3.3 Υπόστρωμα απόθεσης

3.3.1 Αγωγήμο γυαλί FTO

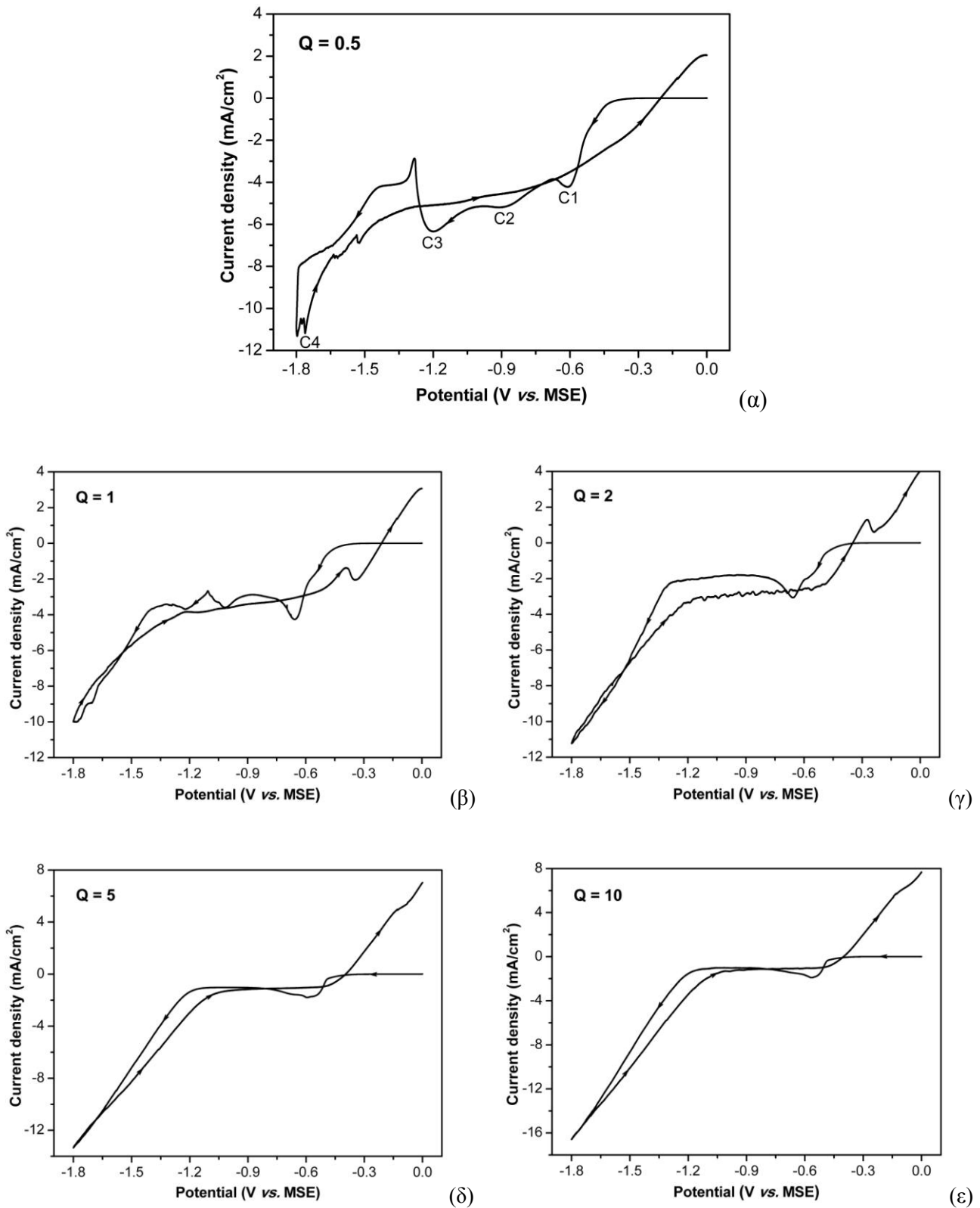
Η εκτενής μελέτη των παραμέτρων της συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης του συστήματος Cu(II)–Se(IV), που περιγράφηκε παραπάνω, έγινε σε υποστρώματα τιτανίου. Η επίδραση του υποστρώματος στην ποιότητα των αποθεμάτων εξετάστηκε πραγματοποιώντας αποθέσεις από λουτρά ίδιας σύστασης (ίδιες αναλογίες συγκεντρώσεων) πάνω σε υποστρώματα αγωγήμο γυαλιού FTO. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα βολταμετρίας και ηλεκτροαπόθεσης υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού (–0.45 και –0.65 V vs. MSE) σε όξινα (pH 1.75) διαλύματα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και SeO_2 με διαφορετικούς λόγους συγκεντρώσεων $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}] = Q_{\text{liq}}$ από 0.5 έως και 10. Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζονται οι ακριβείς συγκεντρώσεις και οι εφαρμοζόμενες συνθήκες απόθεσης και στο Σχήμα III–13 τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμμογραφήματα των διαλυμάτων εργασίας. Σημειώνεται ότι, ο λόγος Q_{liq} αποτυπώνει την περίσσεια χαλκού για τιμές μεγαλύτερες της μονάδας ή την περίσσεια σεληνίου για τιμές μικρότερες της μονάδας.

Πίνακας III–11. Διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

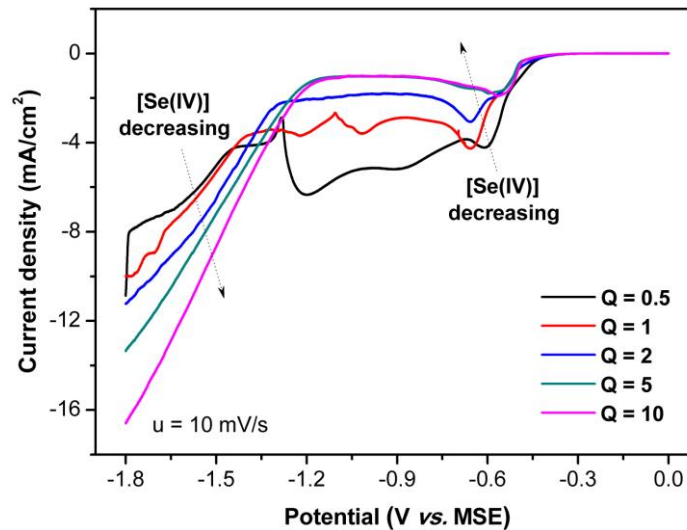
Διάλυμα	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ (mM)	$[\text{SeO}_2]$ (mM)	$Q_{\text{liq}} = \frac{[\text{Cu(II)}]}{[\text{Se(IV)}]}$	pH	θ (°C)
10 : 20	10	20	0.5	1.75	R.T.
10 : 10	10	10	1		
10 : 5	10	5	2		
10 : 2	10	2	5		
10 : 1	10	1	10		

Από την παρατήρηση του Σχήματος III–13α, το οποίο αφορά διάλυμα με $Q_{\text{liq}} = 0.5$, γίνεται φανερό ότι η σάρωση δυναμικών προς την αρνητική κατεύθυνση οδηγεί στη λήψη τουλάχιστον τεσσάρων καθοδικών κορυφών, πράγμα που συνέβαινε και στην περίπτωση του υποστρώματος Ti. Αναλυτική περιγραφή των φαινομένων καθώς και των αντίστοιχων ηλεκτροχημικών δράσεων έγινε στην Ενότητα 3.1.1. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν στην περίπτωση υποστρώματος αγωγήμο γυαλιού ήταν παρόμοια με εκείνα του υποστρώματος Ti με μόνη διαφορά τη μετατόπιση όλων των κορυφών σε πιο αρνητικές τιμές δυναμικών. Έτσι, η καθοδική κορυφή C1, με επίκεντρο περίπου στα –0.6 V/MSE, οφείλεται στην ταυτόχρονη ηλεκτροαναγωγή Cu(II) και Se(IV), ενώ η καθοδική κορυφή C2, περίπου στα –0.9 V/MSE, αποδίδεται στην αναγωγή του προηγουμένως παραγόμενου στρώματος χαλκοσεληνιδίων και τον εμπλουτισμό του με την ένωση του υποχαλκού Cu(I) (Cu_2Se). Επιπλέον, η καθοδική κορυφή C3, γύρω στα –1.2 V/SSE, αντιστοιχεί στην αναγωγή της περίσσειας στοιχειακού Se (που πιθανόν υπάρχει στο αποτιθέμενο στρώμα) προς σχηματισμό διαλυτού H_2Se , ενώ η κορυφή C4 υποδηλώνει την εκκίνηση αναγωγής του H^+ σε μοριακό υδρογόνο.

Στο Σχήμα III–14 παρουσιάζεται η επίδραση της σταδιακής προσθήκης Cu(II) στο διάλυμα, στη μορφή των καμπυλών βολταμετρίας. Καθώς η συγκέντρωση του Cu^{2+} αυξάνεται, τα προηγουμένως περιγραφέντα χαρακτηριστικά των γραφημάτων διακρίνονται ακόμη, ενώ η συμμετοχή του σεληνίου στις ηλεκτροχημικές δράσεις μειώνεται, με αποτέλεσμα την προοδευτική μείωση του μεγέθους των καθοδικών κορυφών έως ότου για $Q > 2$, στα βολταμμογραφήματα φαίνεται ουσιαστικά μόνο η καθοδική αναγωγή του χαλκού στα –0.4 V ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$).



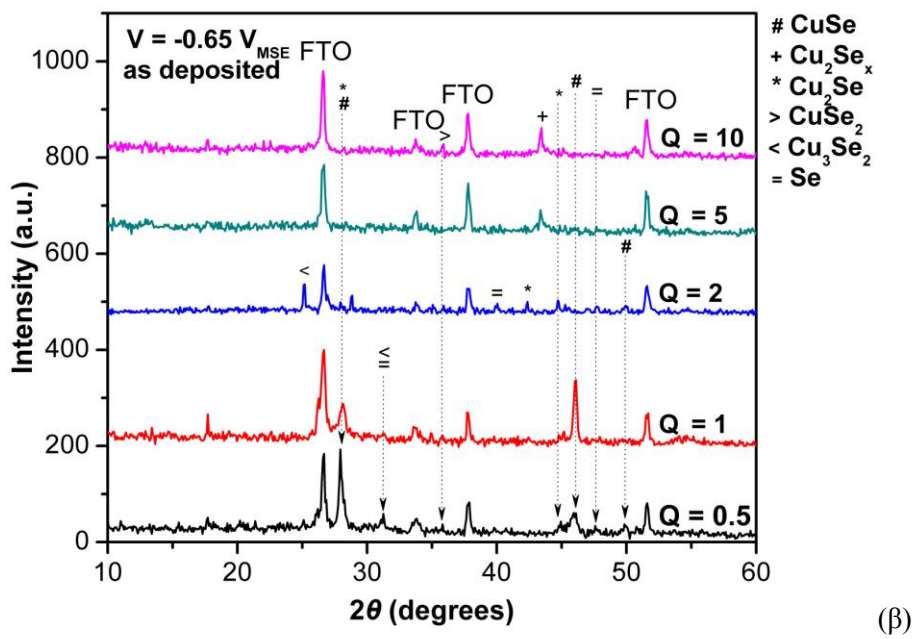
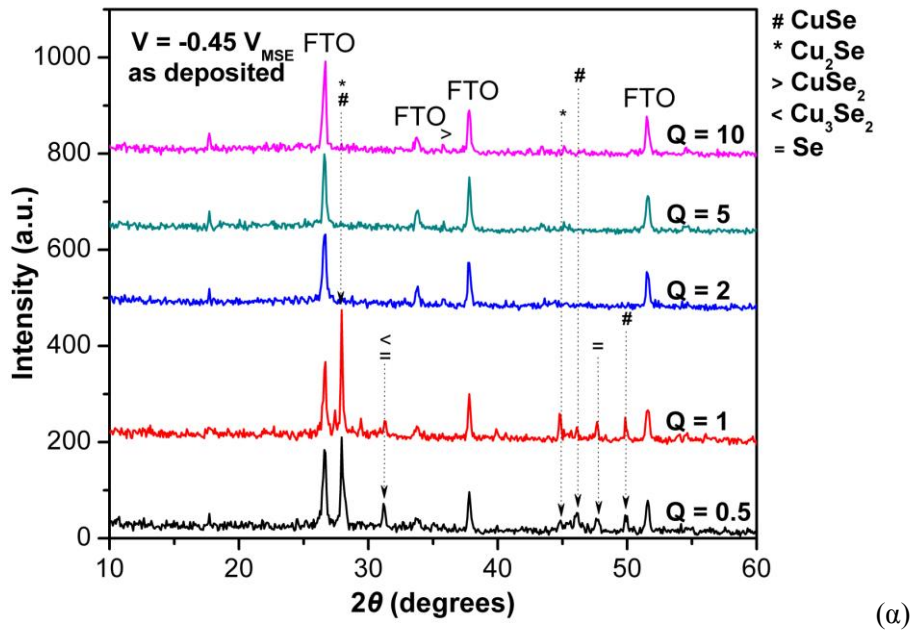
Σχήμα III-13: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο FTO, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα με $\text{pH} = 1.75$, που περιείχαν διαφορετικές αναλογίες προδρόμων συστατικών. Τα διαγράμματα αφορούν διαλύματα απόθεσης με (α) $Q=0.5$, (β) $Q=1$, (γ) $Q=2$, (δ) $Q=5$ και (ε) $Q=10$ αντίστοιχα, τα οποία καταδεικνύουν την επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του σεληνίου για σταθερή συγκέντρωση χαλκού.



Σχήμα III-14: Συγκεντρωτικά βολταμμογραφήματα ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο FTO, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα διαφορετικών αναλογιών προδρόμων συστατικών ($\text{pH} = 1.75$), κατά τη σύρωση δυναμικών προς την αρνητική κατεύθυνση.

Για την απόθεση φιλμ Cu-Se επιλέχθηκαν τα δυναμικά -0.45 και -0.65 V/MSE , διότι στις τιμές αυτές, σύμφωνα με τα βολταμμογραφήματα, παρατηρείται αντίστοιχα η έναρξη του σχηματισμού των επιθυμητών διμερών ενώσεων και η εξέλιξη του φαινομένου (Σχήμα III-15).

Διαπιστώθηκε, ότι και στην περίπτωση του FTO δεν ήταν δυνατή η απόθεση συνεκτικών υμενίων για $Q_{\text{liq}} > 1$, δηλαδή όταν Cu(II) είναι σε περίσσεια. Για $Q_{\text{liq}} = 1$ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των υποστρωμάτων. Η μοναδική διαφοροποίηση συνίσταται στη σύσταση των διμερών αποθεμάτων Cu-Se, η οποία στην περίπτωση του FTO μεταβάλλεται ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ενώ στα υποστρώματα Ti παραμένει ανεπηρέαστη. Για $Q_{\text{liq}} = 0.5$, τα αποθέματα ήταν παρόμοια, όμως, για το υπόστρωμα FTO, οι κορυφές XRD που αντιστοιχούν στις διμερείς ενώσεις $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, Cu_{2-x}Se παρουσιάζουν μεγαλύτερες εντάσεις, συγκριτικά με εκείνες στο Ti. Επίσης, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε δυναμικό -0.45 V/MSE , έδειξαν να έχουν πολύ μικρότερη περιεκτικότητα σε Cu_2Se σε σχέση με εκείνα που παρασκευάστηκαν σε δυναμικό -0.65 V/MSE . Για $Q_{\text{liq}} \geq 5$, έχουμε απόθεση στοιχειακού χαλκού, κάτι που ήταν αναμενόμενο από την αντίστοιχη μελέτη σε υπόστρωμα Ti. Η αποτίμηση των πειραματικών αποτελεσμάτων XRD δείχνει ότι υπό παρόμοιες συνθήκες, το υπόστρωμα FTO μπορεί να προτιμηθεί σε σχέση με το υπόστρωμα Ti, τουλάχιστον αναφορικά με τη δυνατότητα απόθεσης σεληνιούχων ενώσεων του υποχαλκού.



Σχήμα III-15: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν ποτενοισοστατικά σε δυναμικό (α) -0.45 V και (β) -0.65 V , από διάλυμα $0.010\text{ M Cu(NO}_3)_2$ ($\text{pH } 1.4$), με διαφορετικές συγκεντρώσεις σεληνίου όπως επισημαίνεται στο διάγραμμα.

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ D. Lippkow, H. H. Strehblow, “*Structural investigations of thin films of copper–selenide electrodeposited at elevated temperatures*”, *Electrochimica Acta* 43 (14–15) (1998) 2131–2140
- ² K. K. Mishra, K. Rajeshwar, “*A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the Cu+In+Se system*”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 271 (1989) 279–294

Π-4:

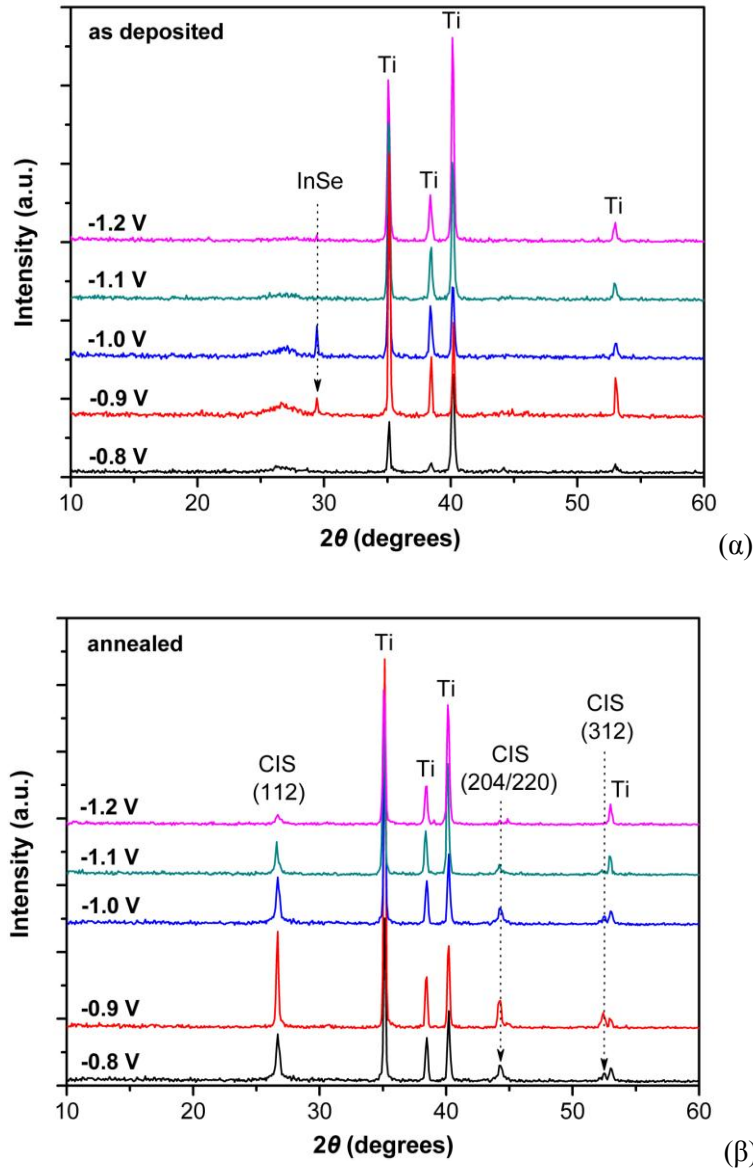
Ηλεκτροαπόθεση Cu–In–Se υπό συνθήκες συνεχούς δυναμικού – Χαρακτηρισμός αποθεμάτων

4.1 Διερεύνηση παραμέτρων ηλεκτροαπόθεσης.....	166
4.1.1 Δυναμικό απόθεσης.....	166
4.1.2 Συγκέντρωση πρόδρομων συστατικών.....	170
4.1.3 Συγκέντρωση συμπλοκοποιητικού μέσου (Na ₃ Cit).....	173
4.1.4 Θερμοκρασία ανόπτησης.....	175
4.1.5 Διάρκεια απόθεσης	179
4.1.6 Υπόστρωμα απόθεσης.....	184
4.1.6.1 Νικέλιο (Ni).....	184
4.1.6.2 Σύγκριση μεταλλικών υποστρωμάτων (Ti, Ni).....	186
4.1.6.3 Αγώγιμο γυαλί FTO.....	188

4.1 Διερεύνηση παραμέτρων ηλεκτροαπόθεσης

4.1.1 Δυναμικό απόθεσης

Τα διαγράμματα XRD των αποθεμάτων που ελήφθησαν από διάλυμα 2.5:25:5.0 με pH 1.70, υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού και ίδιου ηλεκτρολυτικού φορτίου παρουσιάζονται στο Σχήμα IV-1 για διαφορετικά δυναμικά απόθεσης από -0.8 V έως -1.2 V.



Σχήμα IV-1: Διαγράμματα XRD ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων (α) όπως παρασκευάστηκαν και (β) κατόπιν ανόπτησης πάνω σε ηλεκτρόδια Ti και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από λουτρό 2.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 25 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 5 mM SeO_2 , 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit , με pH 1.70. Το δυναμικό απόθεσης (V vs. MSE) σημειώνεται δίπλα σε κάθε διάγραμμα και το ηλεκτρολυτικό φορτίο σε κάθε δείγμα διατηρείται σταθερό στο 1 C. Η θερμική κατεργασία διεξήχθη στους 350 °C για 30 min σε ατμόσφαιρα ρέοντος N_2 (με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min^{-1} και φυσική απόψυξη). Η κλίμακα της έντασης είναι η ίδια για όλα τα διαγράμματα.

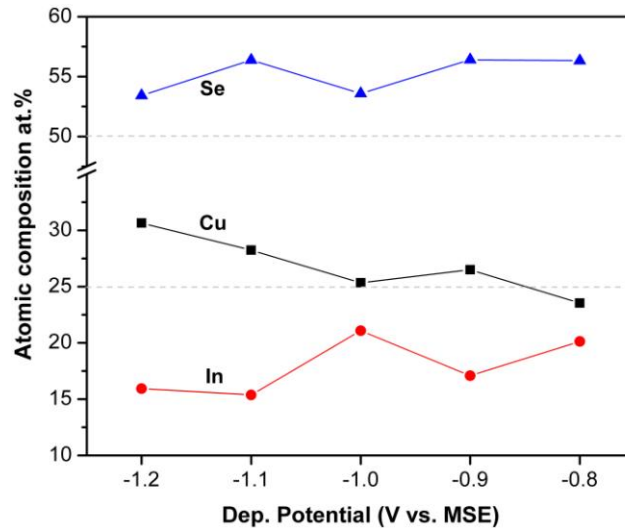
Από την μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης γίνεται φανερό ότι δεν επιτυγχάνεται ο απευθείας ηλεκτροχημικός σχηματισμός στοιχειομετρικού CuInSe_2 . Αυτό είναι αλήθεια ιδιαίτερα για τα πιο αρνητικά δυναμικά (-1.1 V και -1.2 V/MSE), όπου τα υψηλά ρεύματα αναγωγής υδρογόνου έχουν σαν αποτέλεσμα πολύ χαμηλές αποδόσεις απόθεσης και μάλιστα η έκλυση υδρογόνου διαταράσσει την δομή του υμενίου. Η κατάσταση βελτιώνεται στα πιο θετικά δυναμικά (-1.0 V και -0.9 V), παρά τον ταυτόχρονο σχηματισμό ποικίλων διμερών σεληνιδίων. Οι κυρίαρχες φάσεις στα αποθέματα ανακλούν στην περιοχή γωνιών 2θ μεταξύ 26.4° και 26.8° και περιλαμβάνουν το μπερζελιανίτη Cu_{2-x}Se (JCPDS#06-680), το $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ (#71-0044), και ίσως τον κυβικά εδροκεντρωμένο μπελιντουίτη Cu_2Se (#75-0889). Η ανάκλαση Bragg στις 29.5° αποδίδεται πιθανώς στο σεληνίδιο του ινδίου $\gamma\text{-InSe}$ (#42-0919). Μετά την θερμική κατεργασία, η παρουσία του χαλκοπυρίτη CuInSe_2 (JCPDS#40-1487) ταυτοποιήθηκε από τη ύπαρξη της χαρακτηριστικής κορυφής $(112)_{\text{τετρ}}$ στις $2\theta = 26.60^\circ$, καθώς επίσης και των πεπλεγμένων, σχεδόν αλληλοεπικαλυπτόμενων, κορυφών $(204)/(220)$, οι οποίες αναμένονταν στις $44.16^\circ/44.27^\circ$, και της (312) στις 52.44° . Οι κύριες κορυφές εμφανίζονται σε θερμοκρασίες ανόπτησης υψηλότερες των 250°C , με την πλήρη ανάπτυξή τους μεταξύ 350 και 400°C . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η τριμερής ένωση αποδομείται σε διμερή σεληνίδια. Στο εύρος δυναμικών απόθεσης που διερευνήθηκε, παρατηρήθηκε ότι ο σχηματισμός της ένωσης CuInSe_2 προάγεται στα λιγότερο αρνητικά δυναμικά, και συγκεκριμένα στην τιμή -0.9 V (Σχήμα IV-1).

Αξίζει να σημειωθεί ότι, στο Σχήμα IV-1 και σε όλα τα διαγράμματα XRD που ακολουθούν, οι υποτιθέμενες κορυφές του χαλκοπυρίτη CuInSe_2 επισημαίνονται ως CIS στις καθορισμένες τιμές γωνιών 2θ . Επίσης, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι, τα διάφορα διμερή σεληνίδια του χαλκού και του ινδίου καθώς και οι πιθανές τριμερείς φάσεις άλλων στοιχειομετριών έχουν τις κύριες ανακλάσεις Bragg πάνω ή κοντά σε εκείνες του CuInSe_2 (σε εύρος ± 1 μοίρες εκατέρωθεν των κορυφών του CIS) και μπορεί να συνεισφέρουν στα λαμβανόμενα διαγράμματα. Ωστόσο γίνεται σαφές ότι η παλμική απόθεση μετριάζει την ανάγκη περαιτέρω κατεργασιών, καθώς η δομή στερεάς κατάστασης των παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, τα καθιστά ιδανικά πρόδρομα για θερμική κατεργασία.

Πίνακας IV-1

Ατομική σύσταση διαφορετικών αποθεμάτων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

U (V_{MSE})	Electrodeposition	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited								
-1.2	potentiostatic	30.65	15.93	53.42	1.92	1.15	0.92	0.36
-1.1		28.24	15.38	56.38	1.84	1.29	0.84	0.52
-1.0		25.34	21.08	53.58	1.20	1.15	0.20	0.21
-0.9		26.5	17.09	56.41	1.55	1.29	0.55	0.45
-0.8		23.54	20.12	56.33	1.17	1.29	0.17	0.34



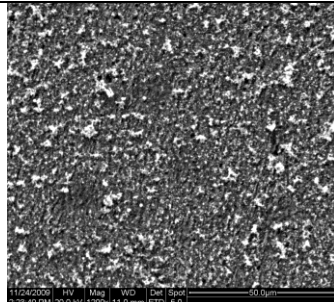
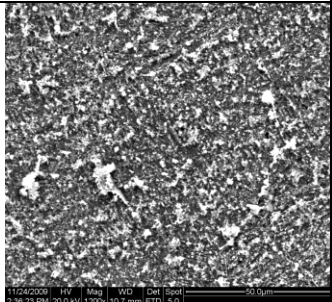
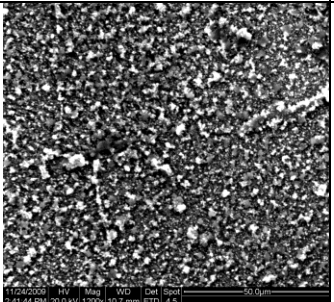
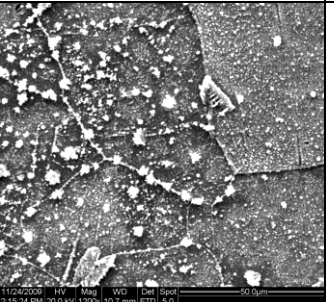
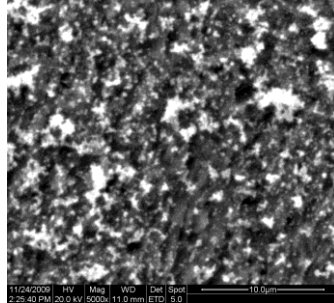
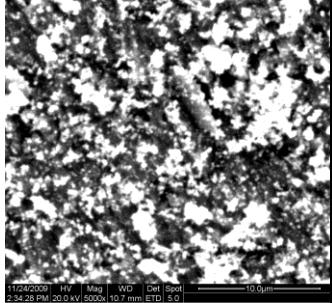
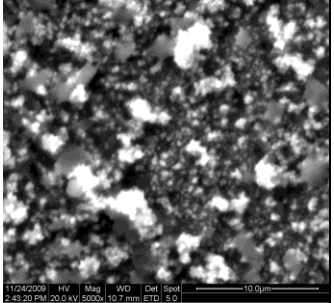
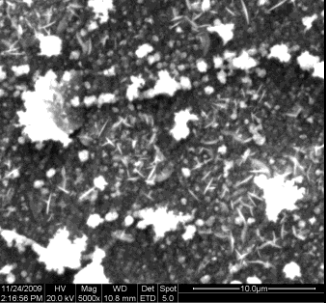
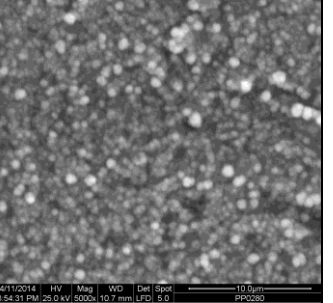
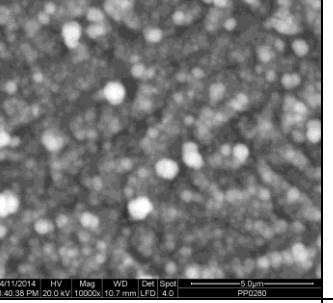
Σχήμα IV-2: Η ατομική (EDX) σύσταση μη κατεργασμένων υμενίων που παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά από διάλυμα 2.5:25:5, με pH 1.70. Το ηλεκτρολυτικό διατηρήθηκε στο 1C για κάθε δείγμα.

Στο Σχήμα IV-2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα EDX που προέκυψαν για υμένια, τα οποία παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού από λουτρό 2.5:25:5.0. Τα στρώματα αυτά είχαν πάντοτε περίσσεια σεληνίου, ενώ σε πιο αρνητικά δυναμικά απόθεσης η περιεκτικότητα του χαλκού ήταν υψηλή, επειδή υψηλότερα ρεύματα προάγουν την ανάπτυξη χαλκοσεληνιδίων. Επίσης, ο λόγος Cu/In αυξάνεται, όταν το δυναμικό απόθεσης γίνεται πιο αρνητικό στην περιοχή εργασίας. Σε λιγότερο αρνητικά δυναμικά (-0.8 έως -1.0 V), η περιεκτικότητα σε χαλκό είναι κοντά στην στοιχειομετρία αλλά υπάρχει ένα έλλειμμα ινδίου (για χάρη της περιεκτικότητας του σεληνίου), έτσι ώστε ο λόγος Cu/In στο στερεό παραμένει μεγαλύτερος της μονάδας για κάθε δυναμικό απόθεσης παρά την περίσσεια In(III) στο διάλυμα. Θετικότερα δυναμικά απόθεσης (> -0.8 V) έχουν ως αποτέλεσμα ακόμα υψηλότερους λόγους Cu/In.

Από την παρατήρηση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας φαίνεται ότι τα αποθέματα, πριν την πύρωση, ήταν λεία και ομοιόμορφα, χωρίς μεγάλες διαφορές κατά την εφαρμογή διαφορετικών δυναμικών. Μάλιστα, αποτελούνταν από κοκκώδη και σφαιρικά συσσωματώματα, η ανάπτυξη των οποίων ακολουθούσε την μορφολογία του υποστρώματος (Ti). Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στην περίπτωση του λαμβανόμενου λεπτού υμενίου, που αποτέθηκε σε δυναμικό -0.9 V. Επιπλέον, τα αποθέματα ήταν πλούσια σε διμερείς ενώσεις του σεληνίου, η αυξημένη παρουσία των οποίων αντικατοπτρίζεται στις περιοχές λευκού χρώματος και έχει σαν αποτέλεσμα τη μειωμένη πρόσφυση.

Πίνακας IV-2

Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, που αποτέθηκαν από λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO₃, 0.25 M Na₃Cit, pH 1.70 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού που κυμαίνεται στην περιοχή -1.2 έως -0.8 V

		-1.2 V	-1.1 V	-1.0 V	-0.9 V	-0.8 V	
as deposited							50 μm
							
							5 μm
Δm		0.92	0.84	0.20	0.55	0.17	
Δs		0.36	0.52	0.21	0.45	0.34	

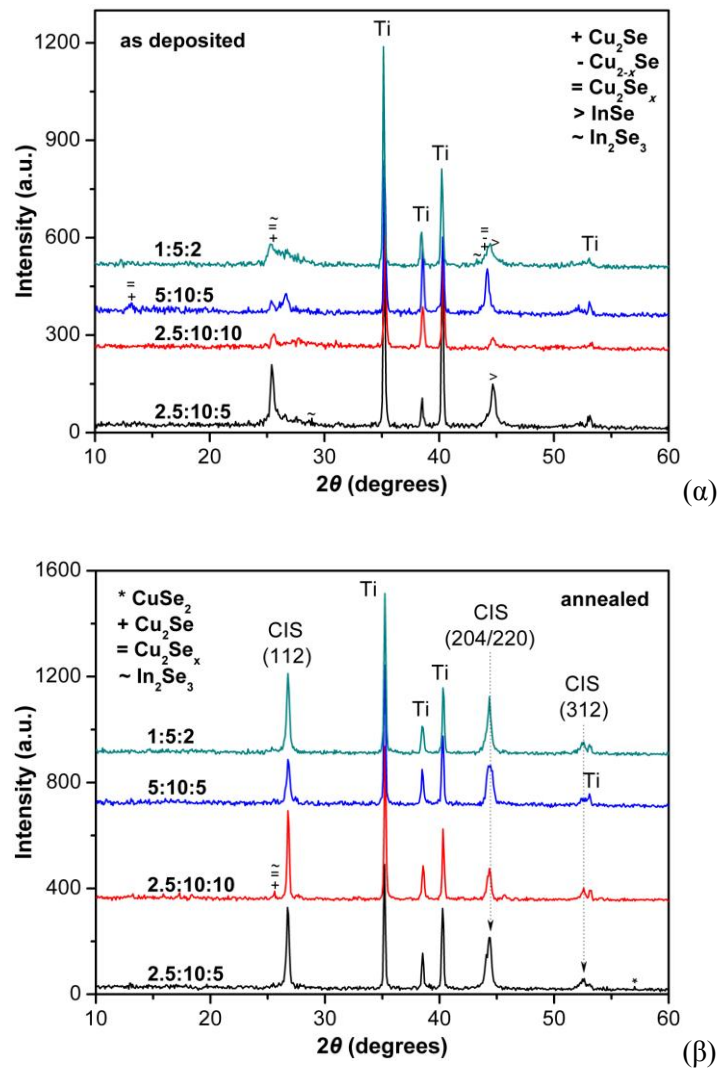
4.1.2 Συγκέντρωση πρόδρομων συστατικών

Η μελέτη του συστήματος Cu–In–Se ξεκινάει με την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων των πρόδρομων χημικών ειδών στην ποιότητα των αποθεμάτων. Οι ακριβείς συγκεντρώσεις και οι συνθήκες απόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν, παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα, ενώ στο Σχήμα IV–3 παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD των αποθεμάτων, που παρασκευάστηκαν με παρόμοιο ανηγμένο φορτίο ηλεκτρόλυσης (≈ 2 C). Επισημαίνεται ότι, οι εντάσεις της χαρακτηριστικής κορυφής CIS (112) οφείλονται στις πλούσιες σε ίνδιο συνταγές.

Πίνακας IV–3

Διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Διάλυμα	[Cu(NO ₃) ₂] (mM)	[In(NO ₃) ₃] (mM)	[SeO ₂] (mM)	[Na ₃ Cit] (mM)	[KNO ₃] (mM)	pH	$\theta_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$ (°C)
A	2.5	10	5.0	25	60	3.27	25
B	2.5	10	10	25	60		
C	5.0	10	5.0	25	60		
D	1.0	5.0	2.0	25	60		



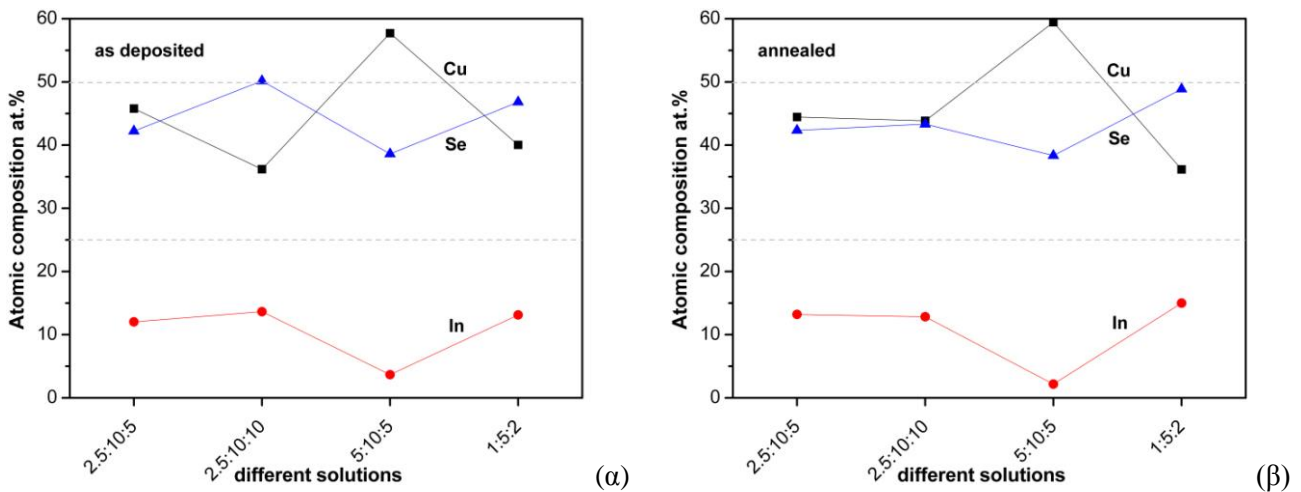
Σχήμα IV–3: Διαγράμματα XRD ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων (α) μη κατεργασμένων και (β) ανοπτημένων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από διαλύματα 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit με pH 3.27, που περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις Cu(NO₃)₂, In(NO₃)₃, SeO₂ όπως επισημαίνεται παραπάνω. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης ήταν -0.97 V με σταθερό ηλεκτρολυτικό φορτίο περίπου 2 C.

Η διερεύνηση της διεργασίας απόθεσης στο σύστημα Cu–In–Se υπό συνθήκες DC με διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομων χημικών ειδών στο λουτρό έδειξε ότι τα λαμβανόμενα αποθέματα ήταν μικρής κρυσταλλικότητας και χαρακτηρίζονταν από χαμηλή συνεκτικότητα και πρόσφυση στο υπόστρωμα, ενώ περιείχαν κυρίως άμορφες και ναοκρυσταλλικές φάσεις των συστατικών στοιχείων και διμερών σεληνιδίων. Ο απευθείας σχηματισμός της τριμερούς ένωσης CuInSe₂ σε ικανοποιητική ποσότητα και κρυσταλλική κατάσταση, δεν κατέστη εφικτός υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Για τη βελτίωση της ποιότητας των αποθεμάτων ήταν απαραίτητη η θερμική κατεργασία υπό κατάλληλες συνθήκες. Η θερμική κατεργασία σε $\theta > 250$ °C και αδρανή ατμόσφαιρα ευνοεί τον μετασχηματισμό των αρχικά λαμβανομένων ενώσεων σε καλά ορισμένη κρυσταλλική φάση χαλκοπυριτικού CuInSe₂. Γενικά, ο σχηματισμός του CuInSe₂ ήταν ευκολότερος με πύρωση στην περίπτωση αρχικά άμορφων δειγμάτων, μιας και στην περίπτωση αυτή απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την ανοικοδόμηση του κρυστάλλου.

Πίνακας IV–4

Ατομική σύσταση ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

Διάλυμα	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited							
2.5:10:5	45.77	12.02	42.22	3.81	0.73	2.81	0.03
2.5:10:10	36.19	13.65	50.16	2.65	1.01	1.65	0.30
5:10:5	57.71	3.68	38.61	15.68	0.63	14.68	0.12
1:5:2	40.04	13.13	46.83	3.05	0.88	2.05	0.18
Annealed in N₂							
2.5:10:5	44.44	13.21	42.35	3.36	0.73	2.36	0.01
2.5:10:10	43.84	12.83	43.33	3.42	0.76	2.42	0.05
5:10:5	59.46	2.18	38.35	27.28	0.62	26.28	0.16
1:5:2	36.15	14.99	48.86	2.41	0.96	1.41	0.20



Σχήμα IV–4: Εξάρτηση της ατομικής (EDX) σύστασης των πρόδρομων συστατικών από τα διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα για υμένια (α) όπως αποτέθηκαν και (β) κατόπιν θερμικής κατεργασίας.

Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε, ότι, τόσο πριν όσο και μετά τη θερμική κατεργασία, τα αποθέματα από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά δεν εμφάνιζαν την επιθυμητή στοιχειομετρία. Σε όλες τις περιπτώσεις, πριν τη θερμική κατεργασία, η αναλογία Se/(Cu+In) ήταν σχεδόν σταθερή και κοντά στη μονάδα, ενώ ο λόγος Cu/In ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις αρκετά μεγαλύτερος της μονάδας. Τα αποθέματα παρουσίαζαν μεγάλη περίσσεια χαλκού, και παράλληλα έλλειμμα ινδίου και σεληνίου. Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι όλο το ίνδιο συμμετέχει στον σχηματισμό της

II-4: Ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) και χαρακτηρισμός

ένωσης CuInSe_2 , ενώ ο Cu και το Se σχηματίζουν ενώσεις χαλκοσεληνιδίων πλούσιων σε χαλκό, όπως Cu_2Se , Cu_{2-x}Se και Cu_2Se_x , με αποτέλεσμα τη λήψη πολυφασικών υμενίων. Έτσι, παρά το γεγονός ότι η κρυσταλλικότητα τους βελτιώνεται σημαντικά με την ανόπτηση, τα αποτιθέμενα υμένα παραμένουν χαμηλής ποιότητας.

Πίνακας IV-5

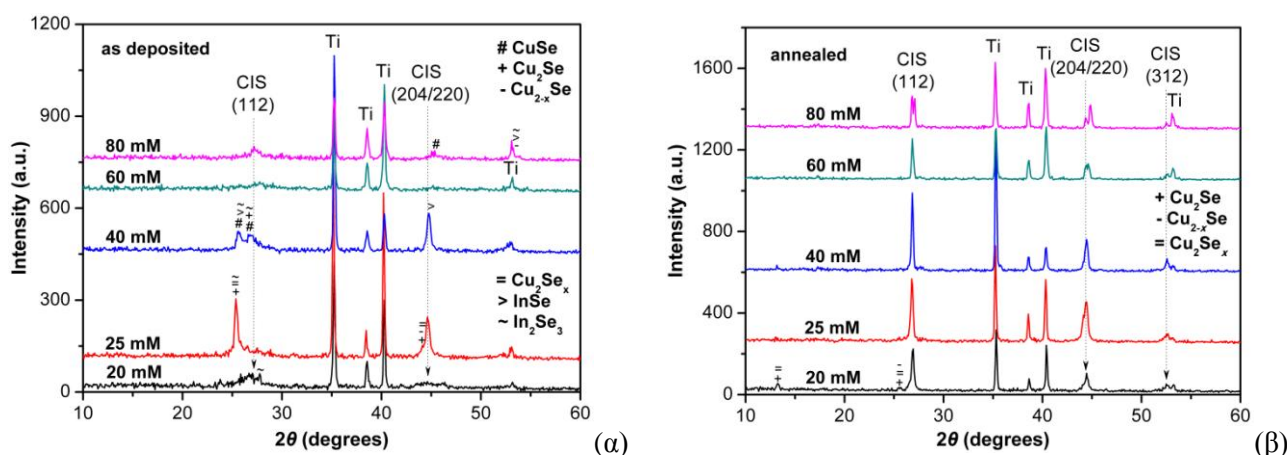
Εικόνες SEM ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, θερμικά κατεργασμένων και μη, τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρά με διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομων ειδών, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με δυναμικό -0.97 V .

	2.5 : 10 : 5	2.5 : 10 : 10	5 : 10 : 5	1 : 5 : 2	
as deposited					50 μm
					10 μm
annealed					50 μm
					10 μm

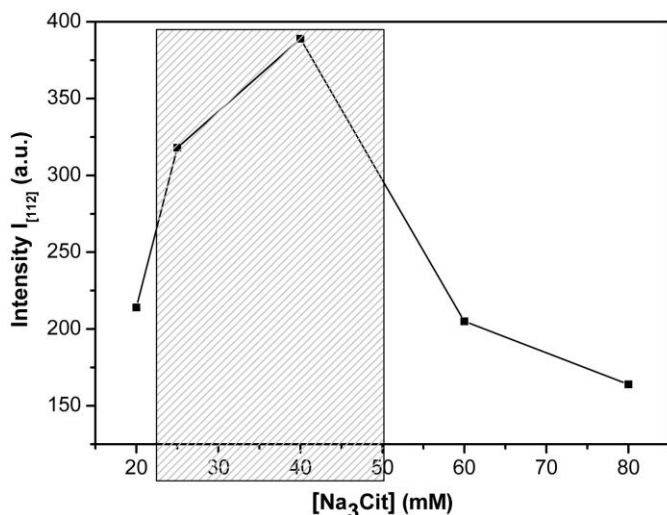
Από την παρατήρηση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας γίνεται φανερό ότι τα δείγματα που αποτέθηκαν από ηλεκτρολυτικά λουτρά, με αναλογία συστατικών $\text{Cu}:\text{Se}=1:2$, παρουσίαζαν την καλύτερη μορφολογία, όντας συνεχή και ομοιόμορφα με λίγους σφαιροειδείς σχηματισμούς. Από την άλλη, τα στρώματα που ελήφθησαν από διαλύματα μεγαλύτερης περιέσεως Se και Cu ήταν πλούσια σε επιφανειακούς σχηματισμούς (σφαιροειδείς και φυλλοειδείς, αντίστοιχα), η απομάκρυνση των οποίων πραγματοποιήθηκε με θερμική κατεργασία. Έτσι, στην τα λουτρά μεγαλύτερης περιέσεως σεληνίου έδιναν πορώδη και ανομοιογενή αποθέματα, ενώ εκείνα με μεγαλύτερη περιέσεια χαλκού οδηγούσαν στη λήψη ομογενών και σχετικά συνεκτικών υμενίων.

4.1.3 Συγκέντρωση συμπλοκοποιητικού μέσου (Na₃Cit)

Ακολούθως δοκιμάστηκαν λουτρά με συγκεντρώσεις κιτρικού προσθέτου, Na₃(Cit), από 0.020 έως 0.080 M, η παρουσία του οποίου συμβάλλει στην σταθεροποίηση του διαλύματος απόθεσης, εξασφαλίζοντας μια πιο ελεγχόμενη ανάπτυξη του υμενίου. Από τα διαγράμματα περίθλασης (Σχήμα IV-5) γίνεται φανερό ότι η επίδραση των κιτρικών στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των διαλυμάτων δεν είναι σημαντική στην περιοχή συγκεντρώσεων 0 – 20 mM, αλλά και στο εύρος 40 – 80 mM, εξαιτίας πιθανόν της παρεμποδιστικής δράσης της μεγάλης ποσότητας του προσθέτου. Τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται για συγκεντρώσεις κιτρικών ιόντων μεταξύ 25 – 40 mM με τη θερμική κατεργασία να αποκαθιστά σε κάθε περίπτωση την κρυσταλλικότητα των υμενίων. Έτσι, στο Σχήμα IV-6 αναπαρίσταται η εξάρτηση της χαρακτηριστικής κορυφής (112) του χαλκοπυρίτη από την συγκέντρωση του κιτρικού νατρίου για υμένια που υπέστησαν θερμική κατεργασία.



Σχήμα IV-5: Διαγράμματα XRD ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, τα οποία παρασκευάστηκαν με $U = -0.97$ V, από διαλύματα που περιείχαν 2.5 mM Cu(NO₃)₂, 10 mM In(NO₃)₃, 5 mM SeO₂, 60 mM KNO₃ και διαφορετικές συγκεντρώσεις Na₃Cit σε pH μεταξύ 3 και 4.5. Τα υμένια υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 350 °C για 30 min σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, ενώ το φορτίο απόθεσης καθορίστηκε στα 2 C.



Πίνακας IV-6

Τα δεδομένα του Σχήματος IV-6.

[Na ₃ Cit] (mM)	Διάλυμα	Ανοπτημένα υμένια	
		2θ _[112] (deg.)	I _[112] (a.u.)
20	2.5:10:5	26.86	214
25		26.75	318
40		26.86	389
60		26.86	205
80		26.85	164

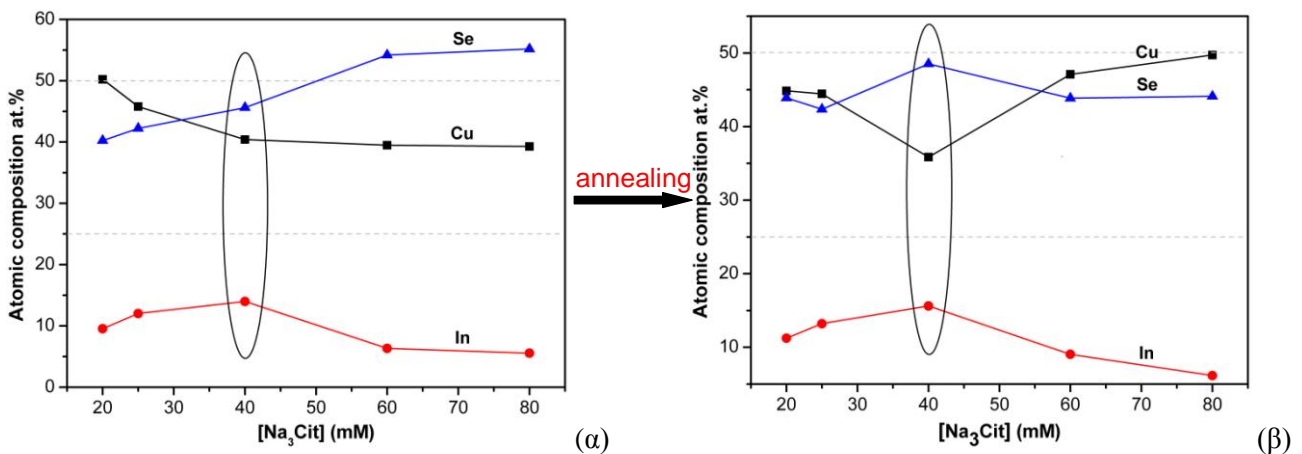
Σχήμα IV-6: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για υμένια που υπέστησαν θερμική κατεργασία, από όξινα υδατικά διαλύματα 2.5:10:5.0, 60 mM KNO₃ και διαφορετικές συγκεντρώσεις Na₃Cit.

Η μελέτη των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης έδειξε ότι τα υμένια που παρασκευάστηκαν από λουτρά 2.5:10:5.0 παρουσίαζαν σε γενικές γραμμές σημαντική περίσσεια χαλκού και μεγάλο έλλειμμα ινδίου. Αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Na₃Cit, προέκυπταν αποθέματα με λιγότερο περιεχόμενο χαλκό και περισσότερο σελήνιο, ενώ το ίνδιο που ανιχνευόταν για συγκεντρώσεις κιτρικών μεγαλύτερες από 40 mM ήταν πάρα πολύ λίγο. Μετά τη θερμική κατεργασία, παρατηρήθηκε μείωση της σχετικής αναλογίας του χαλκού και αύξηση εκείνης του ινδίου και σεληνίου μέχρι και την οριακή τιμή των 40 mM Na₃Cit. Τότε, το ατομικό κλάσμα σύστασης προσέγγιζε τη μονάδα [Se/(Cu+In) = 0.96], οδηγώντας στο σχηματισμό κρυσταλλικού CuInSe₂. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του συμπλοκοποιητικού μέσου οδηγεί σε αντιστροφή συμπεριφοράς (βλ. Πίνακας IV-7). Διαπιστώνεται λοιπόν ότι σε καμία περίπτωση, ανεξαρτήτως συνθηκών και θερμικής κατεργασίας, δεν επιτυγχάνεται η επιθυμητή στοιχειομετρία.

Πίνακας IV-7

Ατομική σύσταση ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

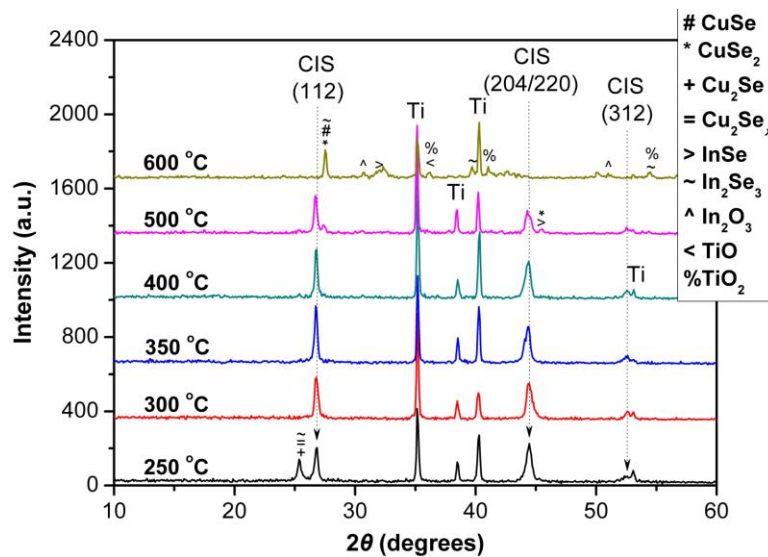
[Na ₃ Cit] (mM)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited							
20	50.24	9.54	40.22	5.27	0.67	4.27	0.02
25	45.77	12.02	42.22	3.81	0.73	2.81	0.03
40	40.41	13.98	45.61	2.89	0.84	1.89	0.11
60	39.48	6.33	54.19	6.24	1.18	5.24	0.85
80	39.28	5.56	55.16	7.06	1.23	6.06	0.97
Annealed in N₂							
20	44.86	11.24	43.9	3.99	0.78	2.99	0.12
25	44.44	13.21	42.35	3.36	0.73	2.36	0.01
40	35.85	15.63	48.53	2.29	0.94	1.29	0.17
60	47.09	9.05	43.86	5.20	0.78	4.20	0.18
80	49.73	6.16	44.12	8.07	0.79	7.07	0.29



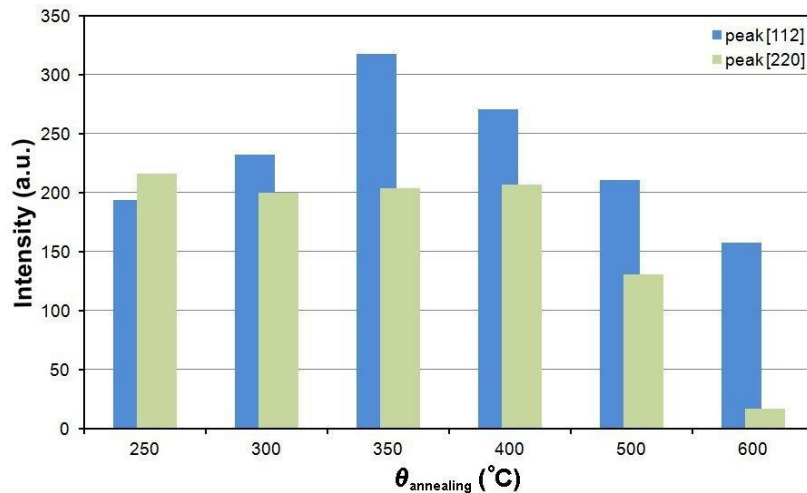
Σχήμα IV-7: Εξάρτηση της ατομικής σύστασης των πρόδρομων συστατικών από τη συγκέντρωση του κιτρικού νατρίου στο διάλυμα για υμένια (α) όπως αποτέθηκαν και (β) κατόπιν θερμικής κατεργασίας.

4.1.4 Θερμοκρασία ανόπτησης

Η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης μελετήθηκε για αποθέματα που παρασκευάστηκαν από λουτρά 2.5 mM Cu(NO₃)₂, 10 mM In(NO₃)₃, 5 mM SeO₂, 60 mM KNO₃ και 25 mM Na₃Cit, με pH 3.27. Τα υμένια υπέστησαν θερμική κατεργασία, για 30 min σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, στην περιοχή θερμοκρασιών 250 – 600 °C έχοντας καθορισμένο ηλεκτρολυτικό φορτίο (≈ 2 C). Επισημαίνεται εδώ ότι, σε συμφωνία με το Σχήμα IV–8, ανεξαρτήτως των συνθηκών απόθεσης (συνεχούς ή παλμικής), η θερμική κατεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στα ενεργά στερεά μείγματα του χαλκού και του ινδίου, ακόμη και όταν δεν υπάρχει CuInSe₂ στα αποτιθέμενα υμένια, προκειμένου να επιτευχθεί ο σχηματισμός της θερμοδυναμικά ευνοούμενης χαλκοπυριτικής φάσης, καθώς και στην σημαντική βελτίωση της κρυσταλλικότητας.



Σχήμα IV–8: Διαγράμματα XRD ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, τα οποία παρασκευάστηκαν με $U = -0.97$ V, από διαλύματα που περιείχαν 2.5 mM Cu(NO₃)₂, 10 mM In(NO₃)₃, 5 mM SeO₂, 60 mM KNO₃ και 25 mM Na₃Cit σε pH 3.27. Τα υμένια υπέστησαν θερμική κατεργασία μεταξύ 250 και 600 °C για 30 min σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, ενώ το φορτίο απόθεσης καθορίστηκε στα 2 C.



Σχήμα IV–9: Ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών (112) και (220) ανοπτημένων υμενίων CIS, τα οποία παρασκευάστηκαν με $U = -0.97$ V, από υδατικά διαλύματα που περιείχαν 2.5 mM Cu(NO₃)₂, 10 mM In(NO₃)₃, 5 mM SeO₂, 60 mM KNO₃ και 25 mM Na₃Cit σε pH 3.27 σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης.

Τα αποθέματα, πριν την πύρωση, αποτελούνταν κυρίως από άμορφες και ναοκρυσταλλικές διμερείς ενώσεις σεληνιδίων του χαλκού και του ινδίου (όπως CuSe, Cu₂Se, Cu_{2-x}Se, Cu₂Se_x, InSe και In₂Se₃), αφού ο απευθείας σχηματισμός της τριμερούς ένωσης CuInSe₂ δεν ήταν εφικτός.

Η θερμική κατεργασία ($\theta > 250$ °C) συμβάλλει καθοριστικά στο μετασχηματισμό μέρους των αρχικά λαμβανομένων ενώσεων προς σχηματισμό της καλά ορισμένης κρυσταλλικής φάσης CuInSe₂. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα περίθλασης, στα οποία παρατηρείται μικρή μετατόπιση κορυφών με την πύρωση των αποθεμάτων. Υπενθυμίζεται ότι, ο σχηματισμός του CuInSe₂ είναι ευκολότερος στην περίπτωση αρχικά άμορφων δειγμάτων, μιας και απαιτείται λιγότερη ενέργεια μετασχηματισμού φάσεων και ανοικοδόμησης του κρυστάλλου. Η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης προκαλεί αύξηση της σχετικής αναλογίας του ινδίου στο στερεό με τις συγκεντρώσεις Cu και Se να παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 °C, το τριμερές σύστημα διασπάται σε διμερή σεληνίδια χαλκού πλούσια σε σελήνιο (CuSe, CuSe₂), ενώ πριν την πύρωση επικρατούσαν σεληνίδια του χαλκού πλούσια σε χαλκό (Cu₂Se, Cu₂Se_x). Επιπλέον, παρά την εφαρμογή αδρανούς ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της πύρωσης, η εμφάνιση πολύ μικρών κορυφών οξειδίων του τιτανίου (TiO₂, TiO) και του ινδίου (In₂O₃), δείχνει την ύπαρξη μικρών ποσοτήτων ατμοσφαιρικού αέρα εντός του φούρνου.

Πίνακας IV-8

Ατομική σύσταση ποτενοιστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, τα οποία υπέστησαν θερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

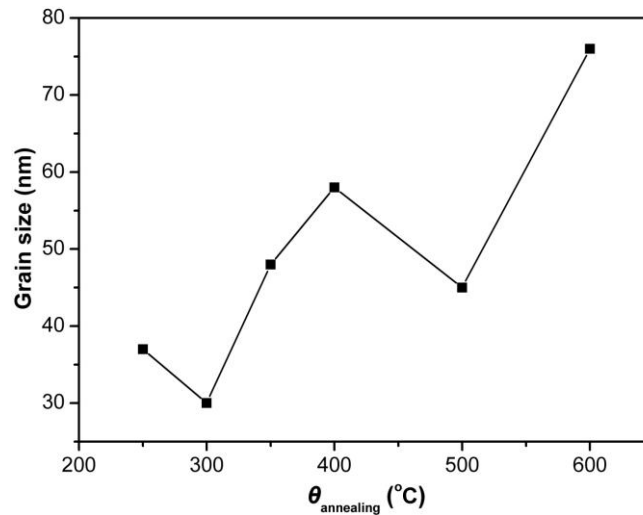
$\theta_{\text{annealing}}$ (°C)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
Annealed in N₂							
250	42.81	12.58	44.61	3.40	0.81	2.40	0.11
300	38.49	15.84	45.67	2.43	0.84	1.43	0.06
350	44.44	13.21	42.35	3.36	0.73	2.36	0.01
400	42.33	13.38	44.29	3.16	0.80	2.16	0.07
500	35.44	18.25	46.31	1.94	0.86	0.94	0.03
600	48.01	25.47	26.52	1.88	0.36	0.88	-0.57

Η μελέτη των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης έδειξε ότι τα αποθέματα παρουσίαζαν μεγάλη περίσσεια χαλκού και έλλειμμα ινδίου και σεληνίου, γεγονός που πιστοποιεί τον σχηματισμό διμερών ενώσεων χαλκοσεληνιδίων και επαληθεύεται από τα διαγράμματα XRD. Η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης προκαλεί αύξηση της σχετικής αναλογίας του ινδίου στο στερεό στρώμα με τις συγκεντρώσεις χαλκού και σεληνίου να παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες. Στους 600 °C, όμως, παρατηρήθηκε αύξηση του περιεχόμενου χαλκού με ταυτόχρονη ραγδαία μείωση της συγκέντρωσης σεληνίου, πιθανόν λόγω εξάχνωσης του πτητικού, άμορφου σεληνίου. (βλ. Πίνακας IV-8).

Πίνακας IV-9

Μέσο μέγεθος κόκκων όπως υπολογίστηκε από τον τύπο Warren της εξίσωσης Scherrer.

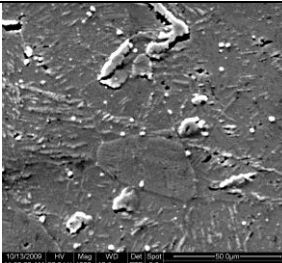
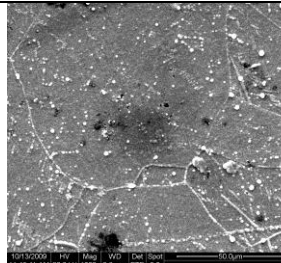
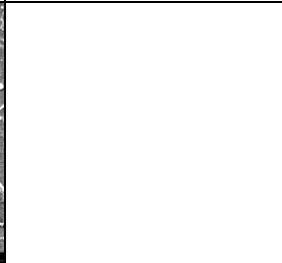
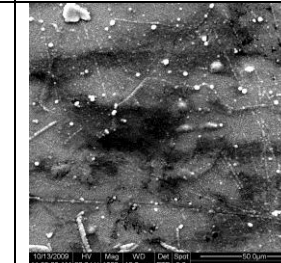
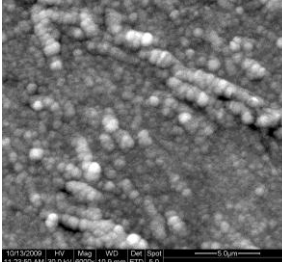
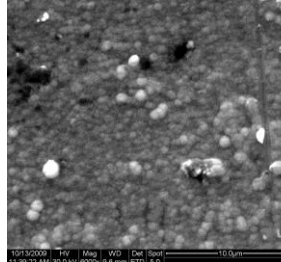
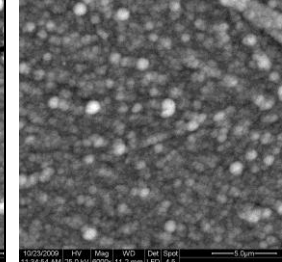
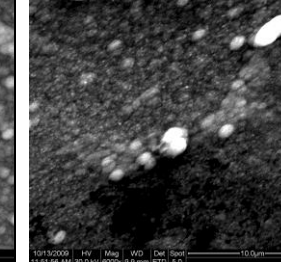
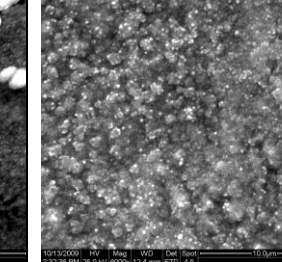
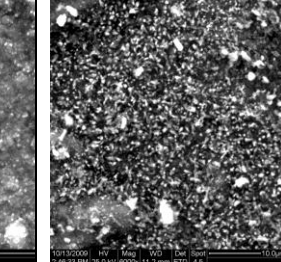
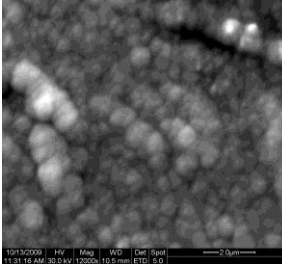
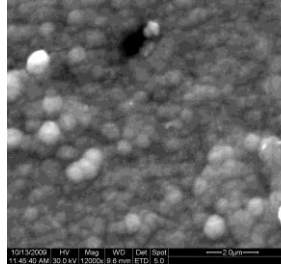
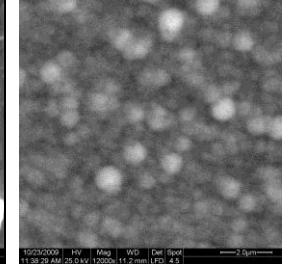
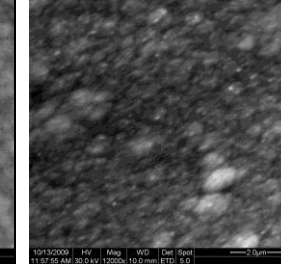
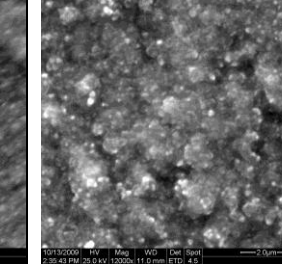
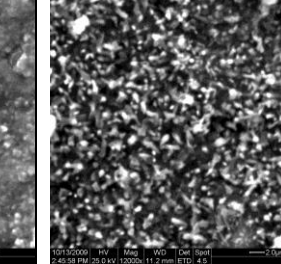
$\theta_{\text{annealing}}$ (°C)	$2\theta_{(112)}$ (deg.)	FWHM (deg.)	Grain size (nm)	Sample characterization
Annealed in N₂				
250	26.72	0.263	37	} small grain samples
300	26.88	0.270	30	
350	26.81	0.244	48	
400	27.54	0.227	58	
500	26.80	0.298	45	
600	26.85	0.335	76	



Σχήμα IV-10: Εξάρτηση του μεγέθους κόκκων από την θερμοκρασία ανόπτησης.

Στην περίπτωση υμενίων που υπέστησαν κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών υπολογίστηκε με την βοήθεια της εξίσωσης Scherrer (βλ. Πίνακας IV-9). Η βέλτιστη περιοχή θερμοκρασιών για την όσο το δυνατόν πληρέστερη μετατροπή σε CuInSe_2 βρισκόταν στο διάστημα 350 – 400 °C, όπου και οι κρυσταλλίτες της ένωσης παρουσίαζαν μεγαλύτερο μέγεθος με αποτέλεσμα τη λήψη συνεκτικών υμενίων καλής επιφανειακής μορφολογίας. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης (> 400 °C) οδηγούσε σε υμένια μεγαλύτερης κοκκομετρίας που όμως δεν αντιστοιχούσε στους κρυσταλλίτες της επιθυμητής τριμερούς ένωσης, αλλά στους κρυσταλλίτες διμερών σεληνιδίων. Τα αποθέματα που προέκυπταν τότε ήταν ανομοιομόρφα, λιγότερο συνεκτικά με πολλούς επιφανειακούς σχηματισμούς κατακόρυφης ανάπτυξης (βλ. Πίνακας IV-10).

II-4: Ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC) και χαρακτηρισμός

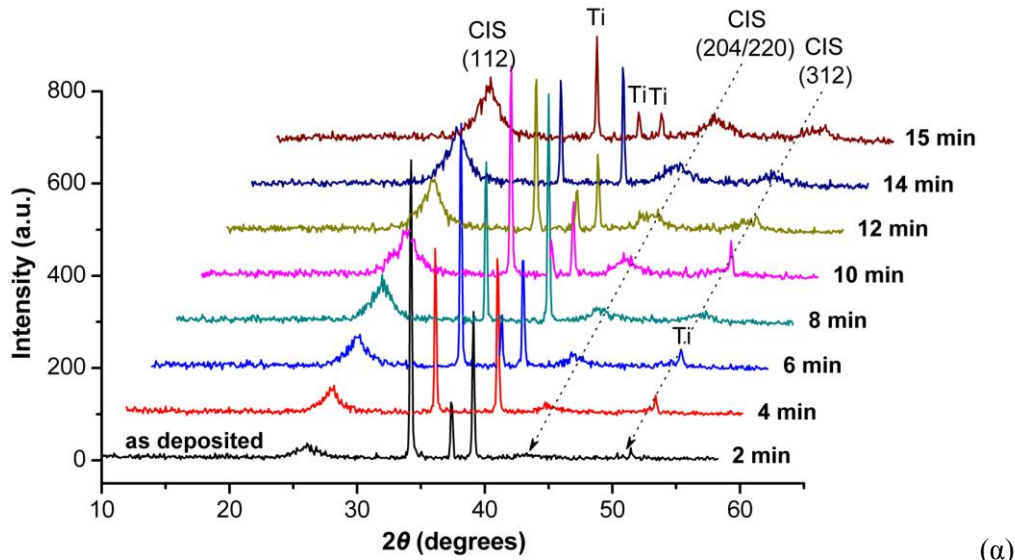
		250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	500 °C	600 °C	
annealed								50 μm
								10/5 μm
								2 μm
Δm		2.40	1.43	2.36	2.16	0.94	0.88	
Δs		0.11	0.06	0.01	0.07	0.03	-0.57	

Πίνακας IV-10

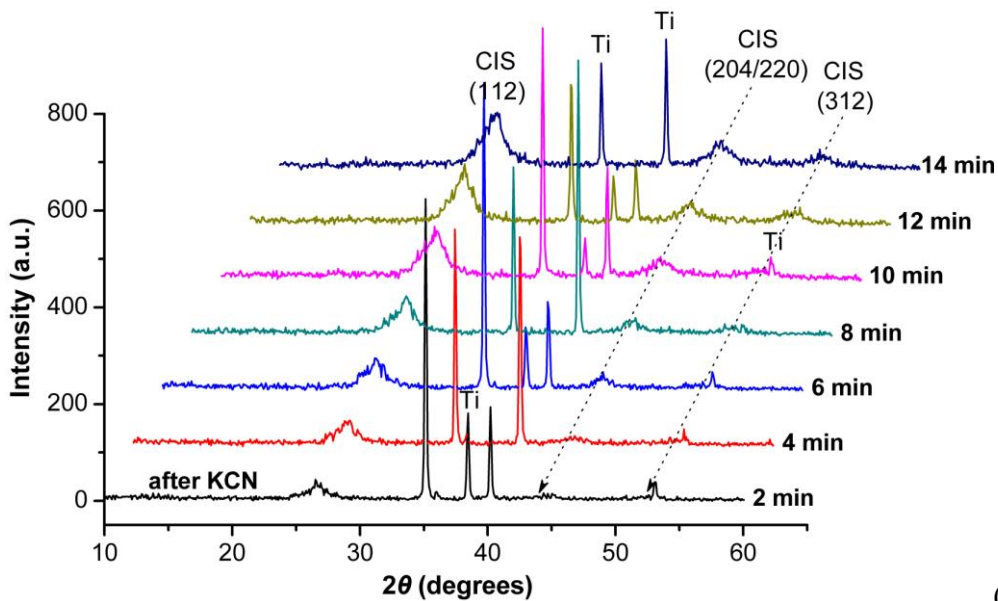
Μικρογραφίες SEM ανοητημένων υμενίων CIS, τα οποία παρασκευάστηκαν με $U = -0.97$ V, από υδατικά διαλύματα που περιείχαν 2.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 10 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 5 mM SeO_2 , 60 mM KNO_3 και 25 mM Na_3Cit σε pH 3.27 σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης, όπως υποδεικνύεται παραπάνω.

4.1.5 Διάρκεια απόθεσης

Προκειμένου να μελετηθεί η σχέση του πάχους των αποθεμάτων με την κρυσταλλικότητα τους, προσδιορίστηκε η ένταση της κορυφής (112)CIS σε δείγματα που αποτέθηκαν από διαλύματα 1:10:2 με μεταβολή του χρόνου απόθεσης. Σημειώνεται ότι το πάχος των αποθεμάτων ήταν ανάλογο του φορτίου ηλεκτρόλυσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συνθήκες των αποθέσεων ήταν ίδιες και θεωρώντας ότι η απόδοση της ηλεκτρόλυσης σε CuInSe_2 δε μεταβάλλεται στο εύρος των εφαρμοζόμενων φορτίων.



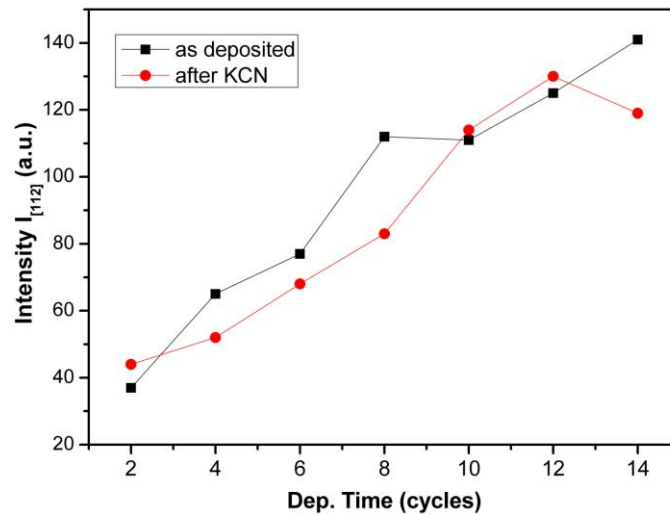
(α)



(β)

Σχήμα IV-11: Διαγράμματα XRD υμενίων (α) όπως αποτέθηκαν και (β) κατόπιν χημικής τους κατεργασίας (0.5 M KCN για 10 s). Τα αποθέματα παρασκευάστηκαν ποτενοιστατικά σε δυναμικό -1.0 V, από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , με pH 1.75 και $\Omega=600$ rpm, για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης όπως επισημαίνεται παραπάνω.

Από τα διαγράμματα περίθλασης φάνηκε ότι τα υμένια της σειράς 1 : 10 : 2 (= $[Cu(NO_3)_2]:[In(NO_3)_3]:[SeO_2] (\times 10^{-3} M)$) παρουσιάζουν μια πεπλατυσμένη κορυφή περίπου στις $2\theta = 26.5^\circ$, η οποία είναι αποτέλεσμα αλληλεπικάλυψης της κορυφής (112) του χαλκοκυρίτη με άλλες κορυφές διμερών και τριμερών μη στοιχειομετρικών ενώσεων. Επισημαίνεται ότι η ένταση της κορυφής αυτής αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το χρόνο απόθεσης, ενώ η χημική κατεργασία (με διάλυμα KCN) προκαλεί μικρή μείωση της έντασης λόγω απομάκρυνσης της περίσσειας δευτερευόντων φάσεων Cu_xSe_y (Σχήμα IV-12).



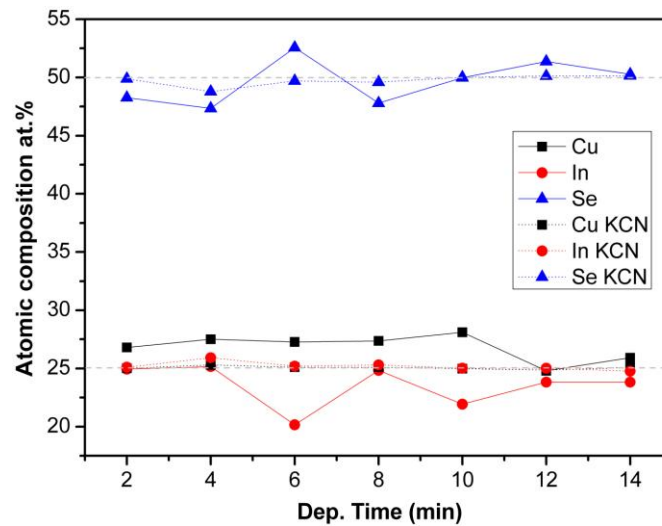
Σχήμα IV-12: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για τα υμένια όπως αποτέθηκαν (■) και κατόπιν χημικής τους κατεργασίας με KCN (●) για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης, από υδατικά λουτρά 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 και $\Omega=600$ rpm.

Πίνακας IV-11

Ατομική σύσταση ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

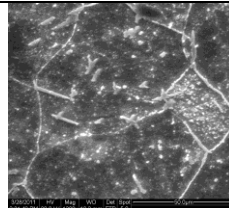
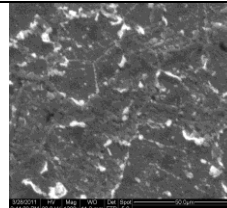
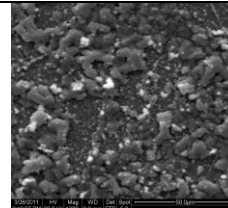
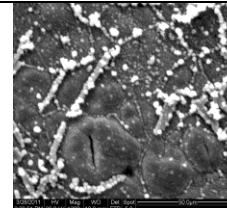
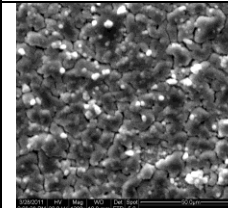
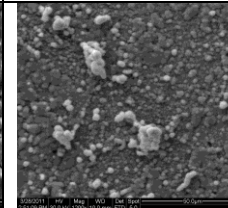
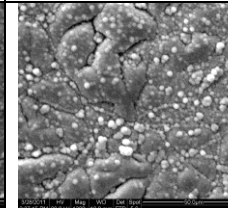
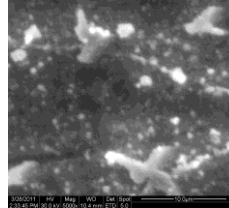
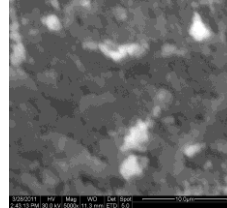
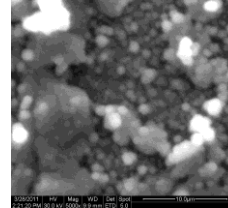
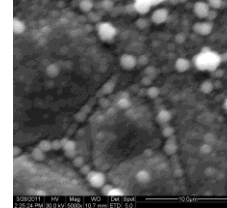
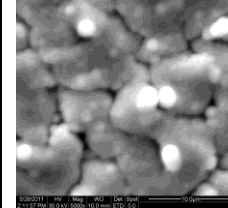
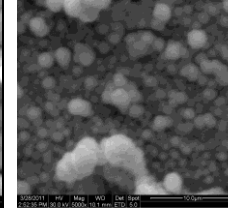
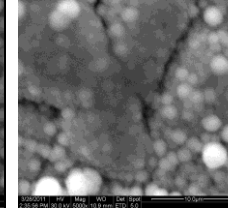
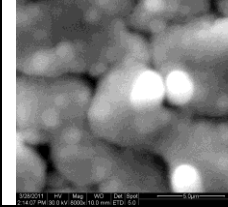
Dep. Time	Υμένια όπως αποτέθηκαν					Χημικά κατεργασμένα υμένια (0.5 M KCN για 10 s)				
	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
2 min	26.8	24.94	48.26	1.07	0.93	25.01	25.11	49.88	1.00	1.00
4 min	27.5	25.16	47.34	1.09	0.90	25.3	25.91	48.79	0.98	0.95
6 min	27.28	20.15	52.57	1.35	1.11	25.1	25.2	49.7	1.00	0.99
8 min	27.36	24.84	47.8	1.10	0.92	25.1	25.3	49.6	0.99	0.98
10 min	28.1	21.92	49.98	1.28	1.00	24.98	25.01	50.01	1.00	1.00
12 min	24.8	23.83	51.37	1.04	1.06	24.86	25.02	50.12	0.99	1.00
14 min	25.91	23.83	50.26	1.09	1.01	25.09	24.77	50.14	1.01	1.01

Στον παραπάνω Πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης αποθεμάτων που προέκυψαν από την συνταγή 1:10:2, για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης του υμενίου (≤ 10 min), τα αποθέματα παρουσίαζαν περίσσεια χαλκού και έλλειμμα σεληνίου, ενώ τα καλύτερα δείγματα ελήφθησαν για χρόνους απόθεσης > 10 min, όπου οι περιεκτικότητες προσέγγιζαν την επιθυμητή αναλογία (1:1:2). Η προσβολή με KCN φάνηκε ότι συμβάλλει καθοριστικά στην ταχεία αποκατάσταση της στοιχειομετρίας με τους λόγους να πλησιάζουν στη μονάδα, από τα πρώτα κιόλας στάδια ανάπτυξης.



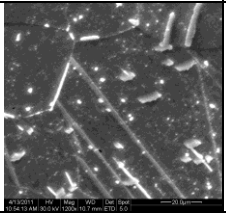
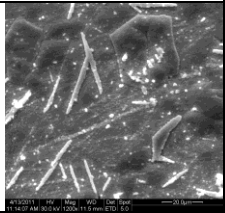
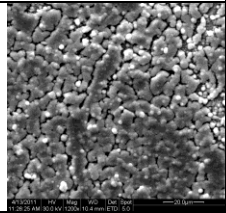
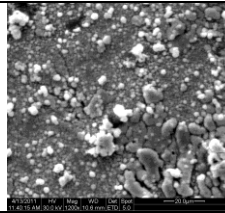
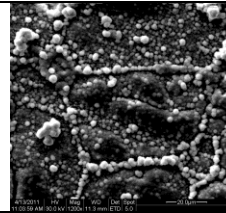
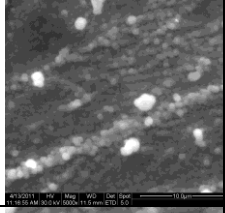
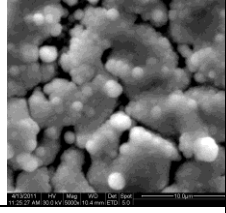
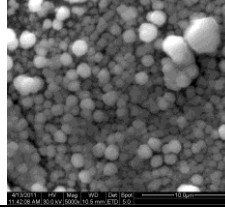
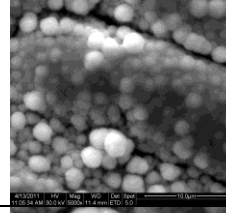
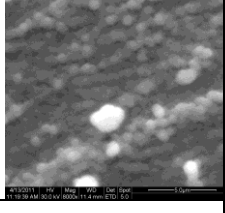
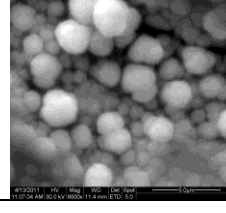
Σχήμα IV-13: Η ατομική (EDX) σύσταση υμενίων CIS, όπως αποτέθηκαν ποτενσιοστατικά (συνεχής γραμμή) και κατόπιν χημικής τους κατεργασίας (διακεκομμένη γραμμή), συναρτήσει του χρόνου απόθεσης.

Η προσεκτική εξέταση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έδειξε ότι τα υμένια που ελήφθησαν στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης ήταν ανομοιόμορφα και ασυνεγή, με τη παράλληλη δημιουργία επιφανειακών σφαιρικών σχηματισμών. Η αύξηση του χρόνου απόθεσης (έως τα 10 min) οδηγούσε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων, πλούσιων σε σελήνιο, η παρουσία των οποίων αντικατοπτρίζεται στις περιοχές λευκού χρώματος με μη συνεκτική και πορώδη μορφολογία. Η επιφανειακή μορφολογία φάνηκε να αποκαθίσταται με την περαιτέρω αύξηση του χρόνου απόθεσης λαμβάνοντας αποθέματα πιο ομοιογενή και στιλπνά. Η χημική προσβολή των αποθεμάτων προκαλεί, όπως ήταν αναμενόμενο, την απομάκρυνση μέρους των επιφανειακών σχηματισμών που έχει σαν αποτέλεσμα την λήψη πιο ομοιόμορφων και επίπεδων υμενίων (Πίνακες IV-12, IV-13).

	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min	12 min	14 min	
as deposited								50 μm
								10 μm
								5 μm
Δm	0.07	0.09	0.35	0.10	0.28	0.04	0.09	
Δs	-0.05	-0.08	0.20	-0.06	0.06	0.07	0.03	

Πίνακας IV-12

Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -1.0 V , από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , με pH 1.75 και $\Omega=600\text{ rpm}$, για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης.

	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min	12 min	14 min	
after KCN treatment (0.5 M KCN for 10 s)								20 μm
								10 μm
								5 μm
Δm	0.00	-0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.01	
Δs	-0.01	-0.05	-0.01	-0.02	0.00	0.00	0.01	

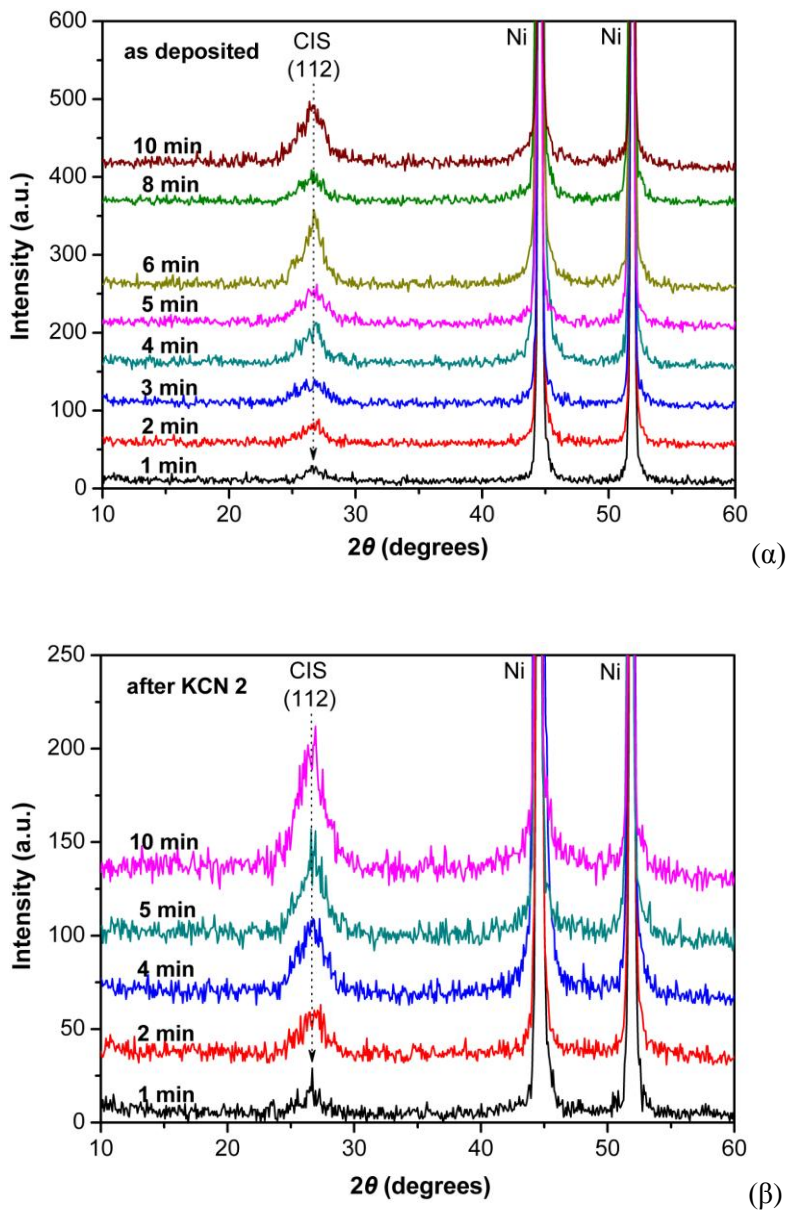
Πίνακας IV-13

Εικόνες SEM χημικά κατεργασμένων υμενίων (0.5 M KCN για 10 s), τα οποία παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -1.0 V, από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , με pH 1.75 και $\Omega=600$ rpm, για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης.

4.1.6 Υπόστρωμα απόθεσης

4.1.6.1 Νικέλιο (Ni)

Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί ότι, όλες οι σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν παραπάνω για τη μελέτη των παραμέτρων της συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης αφορούσαν υποστρώματα τιτανίου. Η επίδραση του υποστρώματος στην ποιότητα των υμενίων εξετάστηκε πραγματοποιώντας αποθέσεις από λουτρά ίδια σύστασης (1:10:2), πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα νικελίου, για διαφορετικούς χρόνους. Επισημαίνεται και εδώ ότι, το πάχος των αποθεμάτων ήταν ανάλογο του φορτίου ηλεκτρόλυσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συνθήκες των αποθέσεων ήταν ίδιες και θεωρώντας ότι η απόδοση της ηλεκτρόλυσης σε CuInSe_2 δε μεταβάλλεται στο εύρος των εφαρμοζόμενων φορτίων.



Σχήμα IV-14: Διαγράμματα XRD υμενίων (α) όπως αποτέθηκαν και (β) κατόπιν χημικής τους κατεργασίας σε 0.5 M KCN για 20 s. Τα αποθέματα παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά σε δυναμικό -1.0 V, από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , με pH 1.75 και $\Omega=600$ rpm, για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης όπως επισημαίνεται παραπάνω.

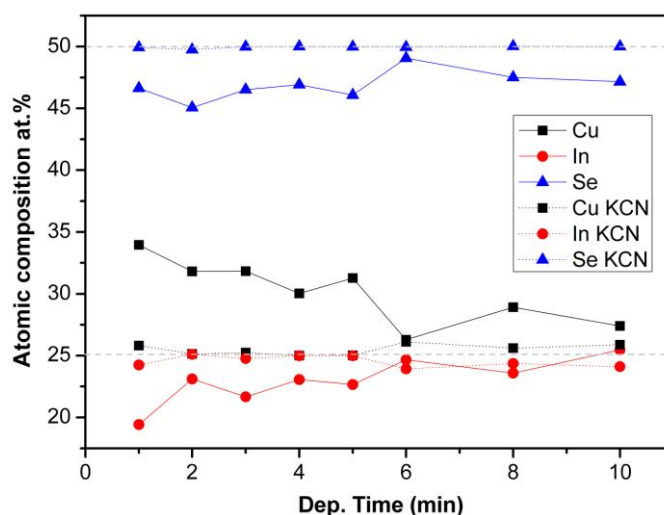
Από τα διαγράμματα περίθλασης του Σχήματος IV–14 γίνεται φανερό ότι όλα τα υμένια που παρήχθησαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού, ανεξαρτήτως περιείχαν την πεπλατυσμένη κορυφή στις 26.5°, γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία, στοιχειομετρικών και μη, διμερών και τριμερών ενώσεων. Διευκρινίζεται ότι, η επαλήθευση της πιθανής ύπαρξης στοιχειομετρικού CuInSe₂ είναι δύσκολη, εξαιτίας του ότι οι δευτερεύουσες κορυφές του χαλκοπυρίτη (204)/(220) και (312), που εμφανίζονται στις 44.2° και 52.4° αντίστοιχα, συμπίπτουν με εκείνες του υποστρώματος Ni. Η αύξηση του χρόνου απόθεσης και η χημική προσβολή επιδρούν στην κρυσταλλικότητα των δειγμάτων, αυξάνοντας ελαφρώς την ένταση αυτής της κορυφής.

Στον Πίνακα IV–14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης αποθεμάτων που προέκυψαν από την συνταγή 1:10:2, για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης πάνω σε υποστρώματα νικελίου. Στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του υμενίου (< 6 min), τα αποθέματα παρουσίαζαν περίσσεια χαλκού και έλλειμμα ινδίου και σεληνίου, με την επιθυμητή σχεδόν στοιχειομετρία να επιτυγχάνεται σε χρόνους απόθεσης ≈ 6 min. Περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί στη αύξηση του περιεχόμενου χαλκού και τη σταδιακή μείωση του σεληνίου, ενώ η χημική προσβολή των αποθεμάτων βοηθά στην καλύτερη ενσωμάτωση του ινδίου, από τα πρώτα κιόλας στάδια ανάπτυξης (Σχήμα IV–15).

Πίνακας IV–14

Ατομική σύσταση ποτενσιοστατικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

Dep. Time	Υμένια όπως αποτέθηκαν					Χημικά κατεργασμένα υμένια (0.5 M KCN για 10 s)				
	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
1 min	33.95	19.42	46.63	1.75	0.87	25.81	24.25	49.94	1.06	1.00
2 min	31.82	23.11	45.07	1.38	0.82	25.13	25.11	49.76	1.00	0.99
3 min	31.83	21.66	46.51	1.47	0.87	25.24	24.77	49.99	1.02	1.00
4 min	30.02	23.06	46.92	1.30	0.88	25.01	24.98	50.01	1.00	1.00
5 min	31.27	22.66	46.07	1.38	0.85	25.02	24.99	49.99	1.00	1.00
6 min	26.28	24.66	49.06	1.07	0.96	26.12	23.92	49.96	1.09	1.00
8 min	28.91	23.58	47.51	1.23	0.91	25.61	24.37	50.02	1.05	1.00
10 min	27.39	25.45	47.16	1.08	0.89	25.88	24.11	50.01	1.07	1.00



Σχήμα IV–15: Η ατομική (EDX) σύσταση υμενίων CIS, όπως αποτέθηκαν ποτενσιοστατικά (συνεχής γραμμή) και κατόπιν χημικής τους κατεργασίας (διακεκομμένη γραμμή), συναρτήσει του χρόνου απόθεσης.

4.1.6.2 Σύγκριση μεταλλικών υποστρωμάτων (Ti, Ni)

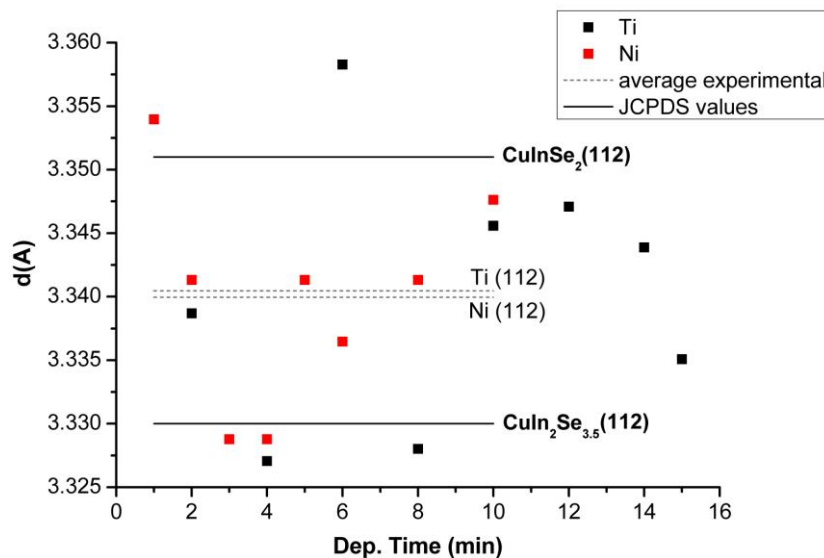
Η μελέτη των δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού (-1.0 V) σε διαφορετικά μεταλλικά υποστρώματα (Ti, Ni) από ηλεκτρολυτικά λουτρά καθορισμένης σύστασης (1:10:2) οδήγησε στην εξαγωγή ορισμένων βασικών συμπερασμάτων.

➤ Κρυσταλλογραφική δομή

Όλα τα υμένια που παρήχθησαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού, ανεξαρτήτως του υποστρώματος απόθεσης, περιείχαν την κρυσταλλική χαλκοπυριτική φάση CuInSe_2 . Η ύπαρξη της οποίας επαληθεύτηκε από τις χαρακτηριστικές κορυφές ανάκλασης, που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (112), (204)/(220), (116) και (312) της τριμερούς ένωσης. Τα αποθέματα που ελήφθησαν σε υποστρώματα Ti παρουσίαζαν όλες τις προαναφερθείσες κορυφές, σε αντίθεση με τα υποστρώματα Ni, όπου μόνο η κύρια κορυφή (112) ήταν εμφανής, μιας και οι υπόλοιπες υπερκαλύπτονταν από εκείνες του υποστρώματος. Η παρουσία των χαρακτηριστικών αυτών κορυφών σε όλα τα αποθέματα δείχνει ότι επιτυγχάνεται καλός βαθμός κρυσταλλικότητας. Η αύξηση της έντασης της κορυφής (112) δείχνει ότι η κρυσταλλικότητα των υμενίων αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου απόθεσης. Οι χαρακτηριστικές κορυφές ανάκλασης των μεταλλικών υποστρωμάτων εμφανίζονται στις γωνίες 35.093° , 38.421° , 40.170° και 53.004° για το τιτάνιο και στις 44.507° και 51.846° για το νικέλιο.

Επιπλέον, τα διαγράμματα περίθλασης εμφανίζουν κορυφές, που σύμφωνα με τα πρότυπα, αντιστοιχούν σε δευτερεύουσες φάσεις διμερών και τριμερών ενώσεων. Οι διμερείς ενώσεις που συναντώνται είναι κυρίως σεληνίδια του χαλκού όπως οι CuSe , Cu_2Se , Cu_{2-x}Se καθώς και η τριμερής ένωση $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$, η οποία αποτελεί παραλλαγή της CuInSe_2 και ανήκει στην κατηγορία των ενώσεων διατεταγμένων αταξιών (ODC). Οι δευτερεύουσες φάσεις απαντώνται σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις και η απομάκρυνσή τους γίνεται εφικτή με την κατάλληλη κατεργασία των αποθεμάτων, όπως με χημική προσβολή σε διάλυμα KCN.

Στο Σχήμα IV-16 επιχειρείται η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού σε διαφορετικά μεταλλικά υποστρώματα με τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές. Έτσι, οι έντονες μαύρες γραμμές αφορούν τις θεωρητικές τιμές της πλεγματικής απόστασης του επιπέδου (112) για τις τριμερείς ενώσεις CuInSe_2 και $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$, ενώ οι διακεκομμένες γκρι γραμμές παριστάνουν τον μέσο όρο των πειραματικών δεδομένων της πλεγματικής απόστασης για τα διαφορετικά υποστρώματα.



Σχήμα IV-16: Απεικόνιση των πειραματικών δεδομένων της πλεγματικής απόστασης d για υμένια που παρήχθησαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού σε υποστρώματα Ti και Ni.

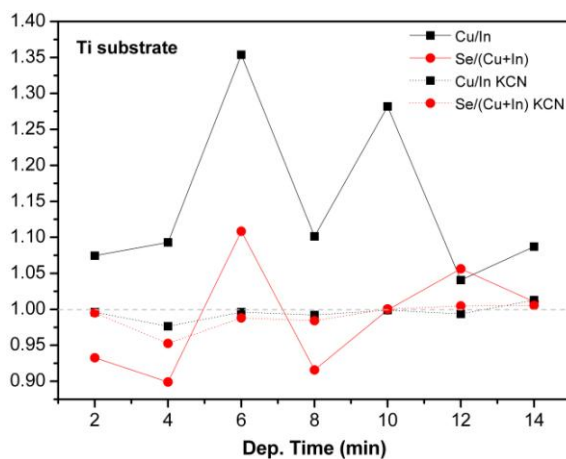
Διαπιστώνεται ότι η διασπορά των πειραματικών μετρήσεων είναι τέτοια ώστε τα μεταλλικά υποστρώματα δίνουν παρόμοια αποτελέσματα, με τον μέσο όρων των πλεγματικών τους αποστάσεων για το επίπεδο (112) να βρίσκεται μεταξύ των θεωρητικά αναμενόμενων τιμών. Ωστόσο, σε μεγαλύτερους χρόνους απόθεσης (> 10 min) γίνεται φανερό ότι τα αποθέματα, ανεξαρτήτως υποστρώματος, προσεγγίζουν την θεωρητική τιμή της επιθυμητής χαλκοπυριτικής ένωσης CuInSe₂.

➤ Στοιχειομετρία αποθεμάτων

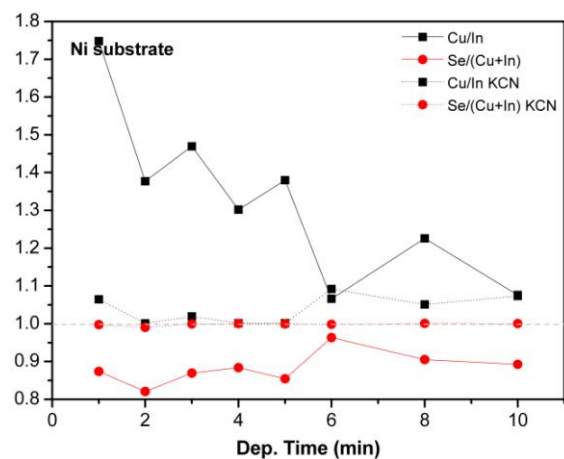
Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σχετικά με τη σύσταση της χαλκοπυριτικής φάσης χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω λόγοι: Cu/In και Se/(Cu+In). Σημειώνεται ότι, τα καλύτερα αποθέματα με την επιθυμητή στοιχειομετρία (1:1:2) λαμβάνονταν όταν οι λόγοι προσέγγιζαν τη μονάδα. Στα διαγράμματα του Σχήμα IV-17 παρουσιάζονται οι παραπάνω λόγοι πριν και μετά τη χημική κατεργασία των δοκιμίων, ξεχωριστά για κάθε υπόστρωμα.

Από την σύγκριση των λόγων Cu/In φαίνεται ότι τα υμένια που παρασκευάστηκαν σε υποστρώματα Ni παρουσίαζαν μεγαλύτερη περίσσεια χαλκού σε σχέση με εκείνα σε υποστρώματα Ti. Η χημική προσβολή με διάλυμα KCN (0.5 M για 10 s) βελτιώνει σημαντικά τη στοιχειομετρία των αποθεμάτων, απομακρύνοντας την περίσσεια δευτερευόντων φάσεων σεληνιούχαυ χαλκού, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία. Έτσι, μετά την κατεργασία οι λόγοι Cu/In προσεγγίζουν ικανοποιητικά την μονάδα με εξαίρεση την περίπτωση υποστρώματος Ni σε χρόνους απόθεσης > 5 min.

Από την άλλη, η παρατήρηση των λόγων Se/(Cu+In) δείχνει ότι στην περίπτωση υποστρώματος Ti υπάρχει ελαφρά περίσσεια σεληνίου σε αντίθεση με την περίπτωση υποστρώματος Ni, όπου τα λαμβανόμενα αποθέματα ήταν ελλειμματικά σε σελήνιο. Ωστόσο, από τα Σχήματα IV-17 φαίνεται η ευνοϊκή επίδραση της χημικής προσβολής στη στοιχειομετρία των υμενίων, ανεξαρτήτως του υποστρώματος απόθεσης, με αποτέλεσμα η σύστασή τους να πλησιάζει την αναλογία 1:1:2, με λόγους Se/(Cu+In) ≈ 1.



(α)

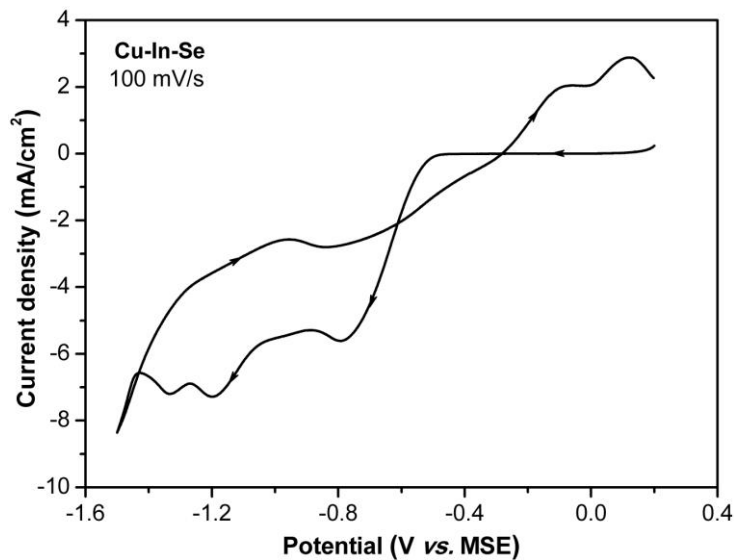


(β)

Σχήμα IV-17: Η εξέλιξη των λόγων Cu/In και Se/(Cu+In) με το χρόνο απόθεσης σε υποστρώματα (α) Ti και (β) Ni, πριν και μετά την χημική κατεργασία των υμενίων με διάλυμα KCN.

4.1.6.3 Αγωγή γυαλί FTO

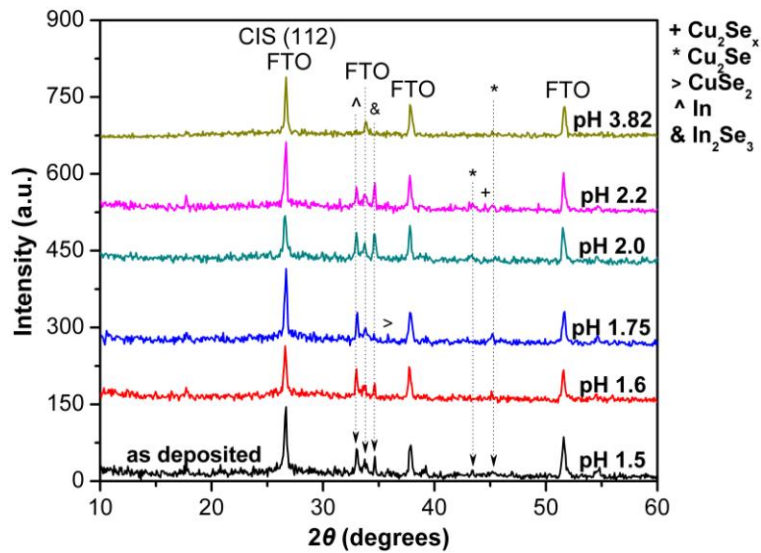
Η διερεύνηση των παραμέτρων της συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης του τριμερούς συστήματος Cu(II)–In(III)–Se(IV), που περιγράφηκε παραπάνω, έγινε κυρίως σε μεταλλικά υποστρώματα (Ti, Ni). Η επίδραση του υποστρώματος στην ποιότητα των αποθεμάτων εξετάστηκε πραγματοποιώντας αποθέσεις από λουτρά ίδιας σύστασης πάνω σε υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού FTO. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα βολταμετρίας και ηλεκτροαπόθεσης υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού σε όξινα (pH 1.75) διαλύματα που περιείχαν 2.5 mM Cu(NO₃)₂, 12.5 mM In(NO₃)₃, 5 mM SeO₂, 60 mM KNO₃ και 25 mM Na₃Cit. Στο Σχήμα IV–18 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμμογράφημα του διαλύματος εργασίας, προκειμένου να προσδιοριστεί η περιοχή δυναμικών στην οποία σχηματίζεται φωτοενεργό στρώμα.



Σχήμα IV–18: Κυκλικό βολταμμογράφημα ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο FTO, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε όξινο, υδατικό διάλυμα, που περιείχε 2.5 mM Cu(NO₃)₂, 12.5 mM In(NO₃)₃, 5 mM SeO₂, 60 mM KNO₃ και 25 mM Na₃Cit, με pH = 1.75.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων απόθεσης υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των ηλεκτροχημικών παραμέτρων (επιβαλλόμενη τάση, τιμή του pH, διάρκεια της απόθεσης) στις ιδιότητες των λαμβανόμενων υμενίων. Επισημαίνεται, ότι η παρατήρηση οξείας κορυφής στις 26.6° στα ακόλουθα διαγράμματα XRD δεν οφείλεται μόνο στην (112) του χαλκοπυρίτη, αλλά και στο υπόστρωμα FTO, χωρίς όμως να είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε την συνεισφορά καθεμίας στην ένταση της κορυφής αυτής.

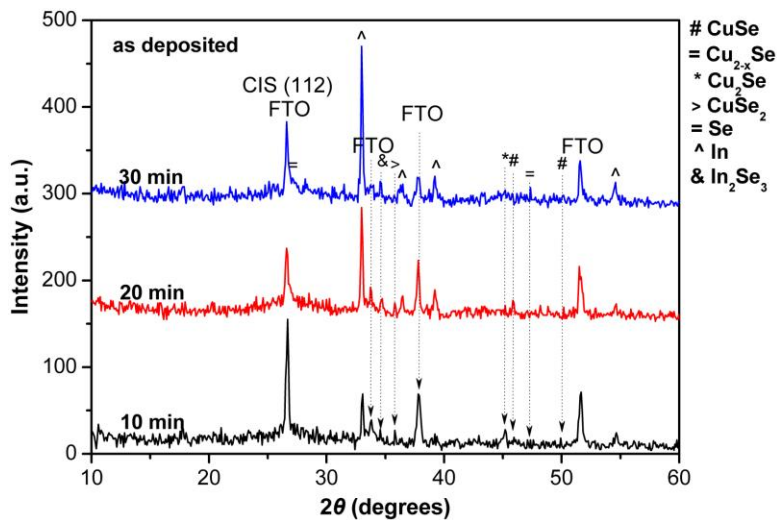
➤ Επίδραση του pH του διαλύματος



Σχήμα IV-19: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού -1.0 V/MSE από λουτρά 2.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 12.5 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 5 mM SeO_2 , 60 mM KNO_3 , 25 mM Na_3Cit με τιμές pH μεταξύ 1.5 και 3.82 .

Διαπιστώθηκε πειραματικά ότι αποθέματα μάλλον καλής ποιότητας λαμβάνονται από ισχυρά όξινα, υδατικά διαλύματα με pH στο εύρος $1.5 - 2.2$, για την ενσωμάτωση του Se στο διμερές Cu_xSe . Μορφολογικά, τα στρώματα που ελήφθησαν σε $\text{pH} > 2.2$ ήταν μη συνεκτικά και άμορφα.

➤ Επίδραση του χρόνου απόθεσης

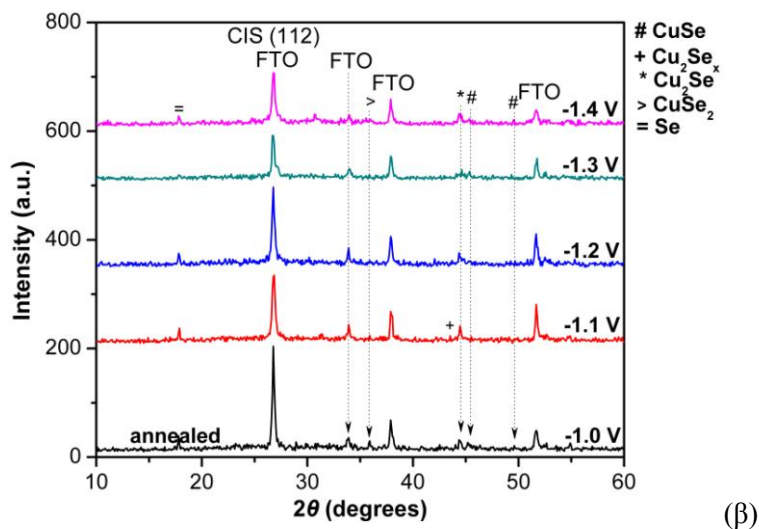
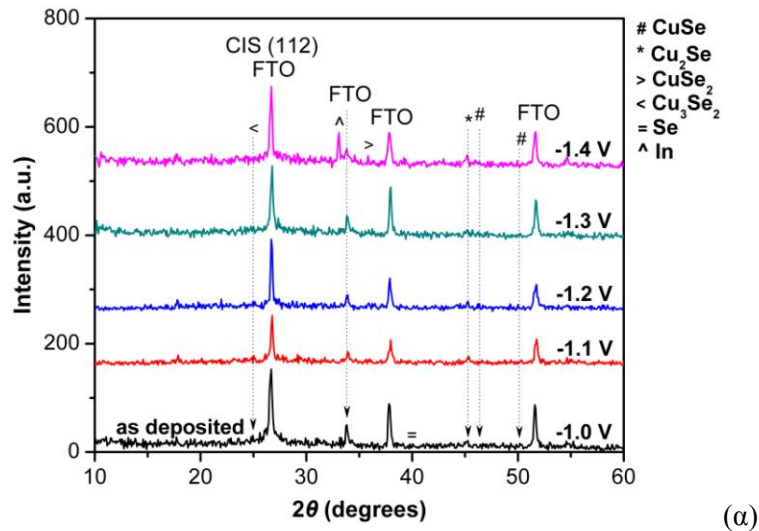


Σχήμα IV-20: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού -1.4 V/MSE από λουτρά $2.5:12.5: 5, 60$ mM KNO_3 , 25 mM Na_3Cit , pH 1.75 για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης.

Ο πειραματισμός σχετικά με το χρόνο απόθεσης δείχνει ότι η ένταση της κορυφής στις 26.6° μεγαλώνει αυξανόμενου του χρόνου έως τα 10 min, ενώ η περαιτέρω αύξηση οδηγεί στον εκφυλισμό του επιστρώματος.

➤ Επίδραση επιβαλλόμενου δυναμικού

Η επίδραση του δυναμικού στην ποιότητα των υμενίων εξετάστηκε πραγματοποιώντας αποθέσεις στο εύρος -1.0 έως -1.4 V. Από τα διαγράμματα περίθλασης διαπιστώθηκε ότι αποθέματα μάλλον καλής ποιότητας λαμβάνονται σε δυναμικό -1.0 V, ανεξαρτήτως θερμικής κατεργασίας (Σχήμα IV-21). Αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα σε υποστρώματα Ti καταδεικνύοντας ότι το φαινόμενο είναι ανεξάρτητο του υποστρώματος.



Σχήμα IV-21: Διαγράμματα XRD πολυκρυσταλλικών φιλμ CIS (α) όπως αποτέθηκαν και (β) κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας από όξινα (pH 1.75) υδατικά λουτρά που περιείχαν 2.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 12.5 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 5 mM SeO_2 , 60 mM KNO_3 , 25 mM Na_3Cit , εφαρμόζοντας διαφορετικά δυναμικά απόθεσης για χρόνο 10 min. Η θερμική κατεργασία πραγματοποιείται στους 350 °C για 30 min σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

Ένα γενικό συμπέρασμα που εξάγεται από τα παραπάνω είναι ότι η απόθεση υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού δεν είναι κατάλληλη για τη σύνθεση υψηλής ποιότητας πολυκρυσταλλικών υμενίων CIS καθώς διότι δημιουργεί πολυφασικά υμένια σχετικά μικρής κρυσταλλικότητας. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από προηγούμενες μελέτες, όπου οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε μεταλλικά υποστρώματα (Ti και Ni).

Π-5:

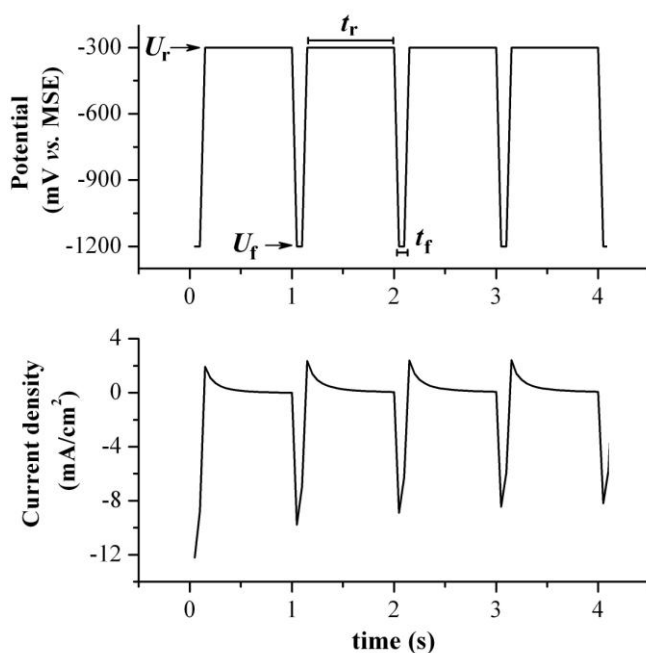
Παλμική ηλεκτροαπόθεση και χαρακτηρισμός αποθεμάτων Cu–In–Se

5.1 Ηλεκτρικές παράμετροι της παλμικής απόθεσης.....	192
5.1.1 Κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης (γ) και περίοδοι των παλμών (T).....	192
5.1.2 Δυναμικό αιχμής (U_f).....	198
5.1.3 Δυναμικό αναστροφής (U_r).....	203
5.2 Χημικές παράμετροι της παλμικής απόθεσης.....	206
5.2.1 Συγκέντρωση πρόδρομων συστατικών.....	206
5.2.2 Συγκέντρωση συμπλοκοποιητικού μέσου (Na_3Cit).....	210
5.2.3 pH του διαλύματος.....	212
5.3 Θερμοκρασία λουτρού.....	215
5.4 Διάρκεια απόθεσης.....	220
5.4.1 Διάλυμα απόθεσης 1:10:2.....	220
5.4.2 Διάλυμα απόθεσης 2.5:12.5:5.....	231
5.4.3 Σύγκριση διαλυμάτων απόθεσης 1:10:2 και 2.5:12.5:5.....	242
5.5 Υπόστρωμα απόθεσης.....	244
5.5.1 Νικέλιο (Ni).....	244
5.5.2 Σύγκριση μεταλλικών υποστρωμάτων (Ti, Ni).....	248
5.5.3 Αγώγιμο γυαλί FTO.....	250
5.6 Συμπληρωματική ανάλυση αποτελεσμάτων.....	254
5.6.1 Οπτικές μετρήσεις.....	254
5.6.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman.....	260

5.1 Ηλεκτρικές παράμετροι της παλμικής απόθεσης

5.1.1 Κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης (γ) και περίοδοι των παλμών (T)

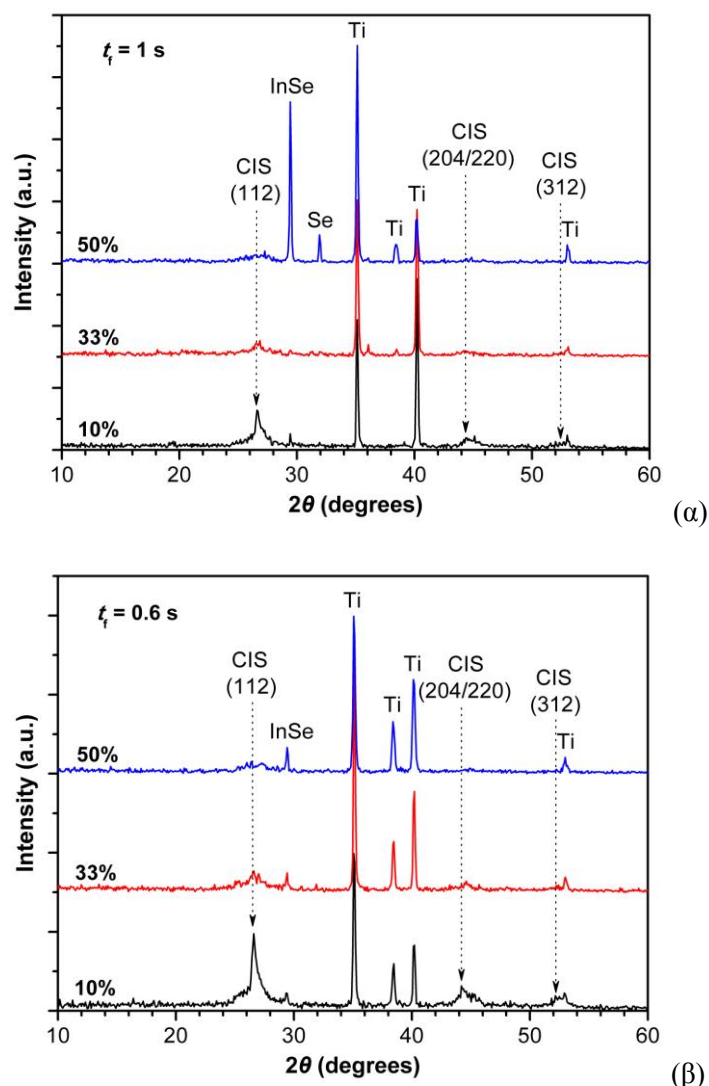
Η παλμική απόθεση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας δυναμικά (“on”) αιχμής (U_f), που κυμαίνονταν από -0.9 έως -1.2 V/MSE, και δυναμικά (“off”) αναστροφής (U_r), που κυμαίνονταν από -0.25 έως -0.50 V/MSE. Δοκιμάστηκαν διάφοροι κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης (γ) με τιμές $\gamma = 10, 33, 50, 75$ και 100% (συνεχές ρεύμα) και διάφορες παλμικές σειρές με περιόδους στην περιοχή από 0.2 έως 60 s, δηλαδή με συχνότητες από 0.017 έως 5 Hz (κύκλοι ανά δευτερόλεπτο). Προκαταρκτικά πειράματα μας οδήγησαν στην επιλογή κάποιων ευνοϊκών συνδυασμών των τιμών των παραμέτρων, κάποια από τα οποία αναφέρονται ακολούθως. Η κυματομορφή του εφαρμοζόμενου δυναμικού σαν συνάρτηση του χρόνου και μια τυπική απόκριση πυκνότητας ρεύματος κατά τη διάρκεια της παλμικής απόθεσης φαίνονται στο Σχήμα V-1 για μία αντιπροσωπευτική περίπτωση.



Σχήμα V-1: Η περιοδική κυματομορφή περιλαμβάνει ένα δυναμικό αιχμής (U_f) και ένα αναστροφής (U_r), που επιβάλλονται για χρόνους t_f και t_r αντίστοιχα, καθώς και μια τυπική απόκριση πυκνότητας ρεύματος μιας αντιπροσωπευτικής διαδικασίας απόθεσης με συχνότητα παλμού 1 s^{-1} για κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης $\gamma = 10\%$.

Επαρκώς κρυσταλλωμένα και λεία μορφολογικά υμένα με καλή σύσταση ελήφθησαν σε μια περιοχή δυναμικών πιο αρνητικών από περίπου -1.0 V/MSE, για σύντομες χρονικές περιόδους. Κατά την εφαρμογή ενός παλμού, η απόκριση του ρεύματος ήταν λίγο-πολύ παραμορφωμένη από την ορθογώνια μορφή (βλ. Σχήμα V-1). Το καθοδικό ρεύμα αυξάνεται απότομα και κατόπιν μειώνεται τείνοντας σε μια σταθερή τιμή, εκείνη του φαρανταϊκού ρεύματος που αντιστοιχεί στο εφαρμοζόμενο δυναμικό. Ωστόσο, το σταθερό αυτό ρεύμα δεν επιτυγχάνεται στην περίπτωση εφαρμογής σύντομων τυπικών καθοδικών παλμών. Με την επιβολή λιγότερο αρνητικού δυναμικού, καταγράφονται μικρά ανοδικά ρεύματα, τα οποία τείνουν να μειωθούν ταχύτατα σε μια χαμηλότερη ή μηδενική τιμή πριν το κλείσιμο του κύκλου. Οι χωρητικές συνιστώσες και ρεύματα, εξαιτίας φαινομένων προσρόφησης/εκρόφησης, περιπλέκουν την εκτίμηση για το φορτίο απόθεσης. Κατά τη διάρκεια της απόθεσης, ο χρονικός μέσος όρος ηλεκτρολυτικού ρεύματος ήταν σε γενικές γραμμές σταθερός μετά τους πρώτους κύκλους.

Τα οφέλη της παλμικής απόθεσης διαφαινούνται όταν χρησιμοποιούνται σύντομες περιόδους (όχι μεγαλύτερες του 1 s) και η χαλάρωση του ηλεκτροδίου διαρκεί για τουλάχιστον το μισό του κύκλου ($\gamma < 50\%$). Γενικά, απαιτείται χρόνος μη-απόθεσης (t_r) μεγαλύτερος εκείνου της απόθεσης (δηλαδή $t_r > t_f$), προκειμένου να επιτευχθεί καλή στοιχειομετρία και απουσία ανεπιθύμητων φάσεων. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα V-2 για χαμηλότερες (Σχήμα V-2α) και υψηλότερες (Σχήμα V-2β) συχνότητες (μεγαλύτερες και μικρότερες περιόδους), όπου τα καλύτερα αποτελέσματα, από το στάδιο ακόμα της απόθεσης, ελήφθησαν σε $\gamma = 10\%$ και παρατηρήθηκε ότι η χρονική διάρκεια του παλμού παίζει επίσης καθοριστικό ρόλο. Για παράδειγμα, η μείωση του χρόνου απόθεσης από 1 σε 0.6 s (από το Σχήμα V-2α στο β) ελαττώνει αισθητά τις φάσεις του σεληνίου και του σεληνιούχου ινδίου που λαμβάνονται για $\gamma = 50\%$, ενώ για χρόνους χαλάρωσης μεγαλύτερους από μερικά δευτερόλεπτα προάγεται σε μεγάλο βαθμό η λήψη αποθεμάτων με περίσσεια σεληνίου. Επισημαίνεται ότι, οι ενώσεις Cu_{2-x}Se , $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, $\gamma\text{-InSe}$, Se (μονοκλινές, JCPDS #24-0714) και κυβικό εδροκεντρωμένο Cu_2Se (#88-2043, #75-0889) συνοδεύουν πάντα την ύπαρξη του “CIS” (Σχήμα V-2). Έτσι, η ακολουθία $t_f = 0.1$ s, $t_r = 0.9$ s (όπως στο Σχήμα V-1) βρέθηκε ότι βελτιστοποιεί την παλμική απόθεση κάτω από ποικίλες ηλεκτροχημικές συνθήκες και χρησιμοποιήθηκε ως ρουτίνα στην μελέτη της επίδρασης των άλλων παραμέτρων.



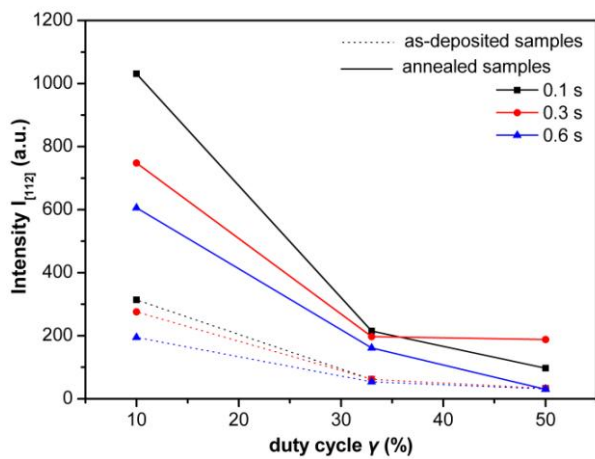
Σχήμα V-2: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν με απόθεση παλμικού δυναμικού πάνω σε ηλεκτρόδια Ti σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit , pH 1.70. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V με κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης $\gamma = 50, 33, 10\%$ όπως επισημαίνεται στα διαγράμματα, για διαφορετικές περιόδους: (α) $t_f = 1$ s, $t_r = 1, 2, 9$ s και (β) $t_f = 0.6$ s, $t_r = 0.6, 1.2, 5.4$ s. Ο αριθμός των κύκλων απόθεσης για κάθε δείγμα προσαρμόστηκε για περίπου ίσο ηλεκτρολυτικό φορτίο.

Ακολούθως μελετήθηκε η επίδραση των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης (γ) και των διαφορετικών χρόνων επιβολής παλμών (t_f) στην ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής (112) των αποθεμάτων όπως παρασκευάστηκαν και κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας (στους 350 °C για 30 min σε N₂). Η απόθεση πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας προφίλ δυναμικού -1.2/-0.3 V πάνω σε ηλεκτρόδια Ti σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από λουτρό που περιείχε 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO₃, 0.25 M Na₃Cit, με pH 1.70.

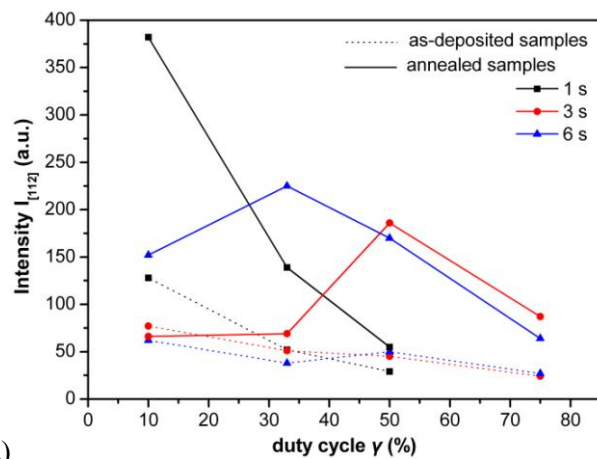
Πίνακας V-1

Επίδραση των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης (γ) και των διαφορετικών χρόνων επιβολής παλμών (t_f) στην ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112].

t_f (s)	γ (%)	Υμένα όπως αποτέθηκαν		Ανοπημένα υμένα	
		$2\theta_{[112]}$ (deg.)	$I_{[112]}$ (a.u.)	$2\theta_{[112]}$ (deg.)	$I_{[112]}$ (a.u.)
0.1	10	26.55	314	26.70	1031
	33	26.67	62	26.74	215
	50	26.98	33	26.65	97
0.3	10	26.58	276	26.69	748
	33	26.56	62	26.67	197
	50	26.61	33	26.71	188
0.6	10	26.60	195	26.67	606
	33	26.55	54	26.63	161
	50	26.34	31	26.54	30
1	10	26.66	128	26.65	382
	33	26.78	52	26.73	139
	50	26.54	29	26.62	55
3	10	26.60	77	26.75	66
	33	26.66	51	26.63	69
	50	26.61	45	26.67	186
	75	26.63	24	26.70	87
6	10	26.73	62	26.68	152
	33	26.71	38	26.70	225
	50	26.63	50	26.67	170
	75	26.83	27	26.78	64



(α)



(β)

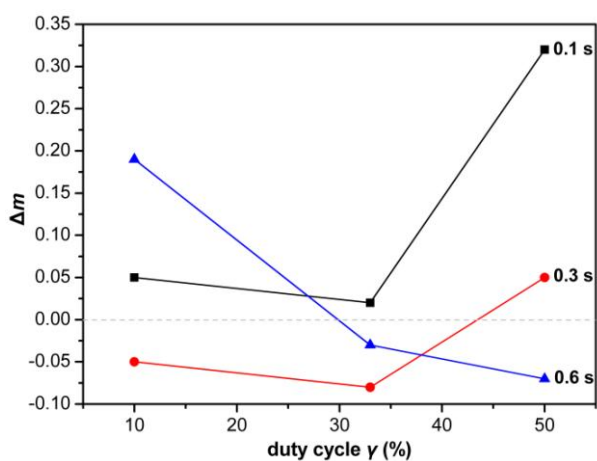
Σχήμα V-3: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για τα υμένα όπως αποτέθηκαν (διακεκομμένη γραμμή) και κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας (συνεχής γραμμή) για διαφορετικούς κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης γ και περιόδους παλμών (α) $t_f = 0.1, 0.3, 0.6$ s και (β) $t_f = 1, 3, 6$ s, από υδατικά λουτρά 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO₃, 0.25 M Na₃Cit, pH 1.70.

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής (112) αυξάνεται σταδιακά σε μικρότερους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης για την ίδια περίοδο παλμών. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η θερμική τους κατεργασία συντελεί σε όλες τις περιπτώσεις στην λήψη πιο κρυσταλλικών ενώσεων, προσεγγίζοντας περισσότερο την ιδανική στοιχειομετρία ($\Delta m, \Delta s \approx 0$) για μικρές περιόδους παλμών (0.1 και 0.3 s).

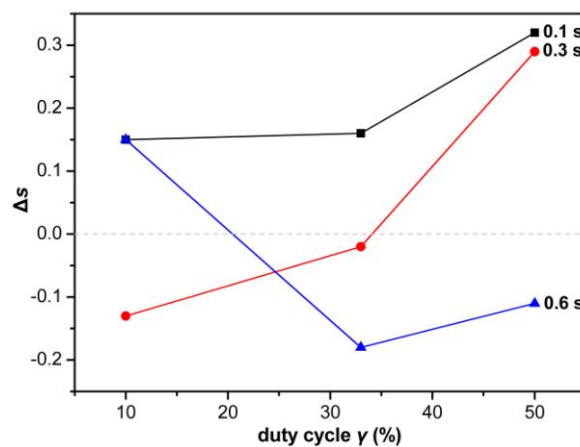
Πίνακας V-2

Ατομική σύσταση διαφορετικών αποθεμάτων CIS, τα οποία υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 350 °C για 30 min σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

t_f (s)	γ (%)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
Annealed in N₂								
0.1	10	23.87	22.83	53.3	1.05	1.14	0.05	0.15
	33	23.41	23.03	53.56	1.02	1.15	0.02	0.16
	50	25.55	19.29	55.16	1.32	1.23	0.32	0.32
0.3	10	25.82	27.24	46.94	0.95	0.88	-0.05	-0.13
	33	23.88	26.01	50.11	0.92	1.00	-0.08	-0.02
	50	22.59	21.43	55.98	1.05	1.27	0.05	0.29
0.6	10	25.86	21.71	52.43	1.19	1.10	0.19	0.15
	33	26.95	27.74	45.31	0.97	0.83	-0.03	-0.18
	50	25.23	27.24	47.53	0.93	0.91	-0.07	-0.11



(α)

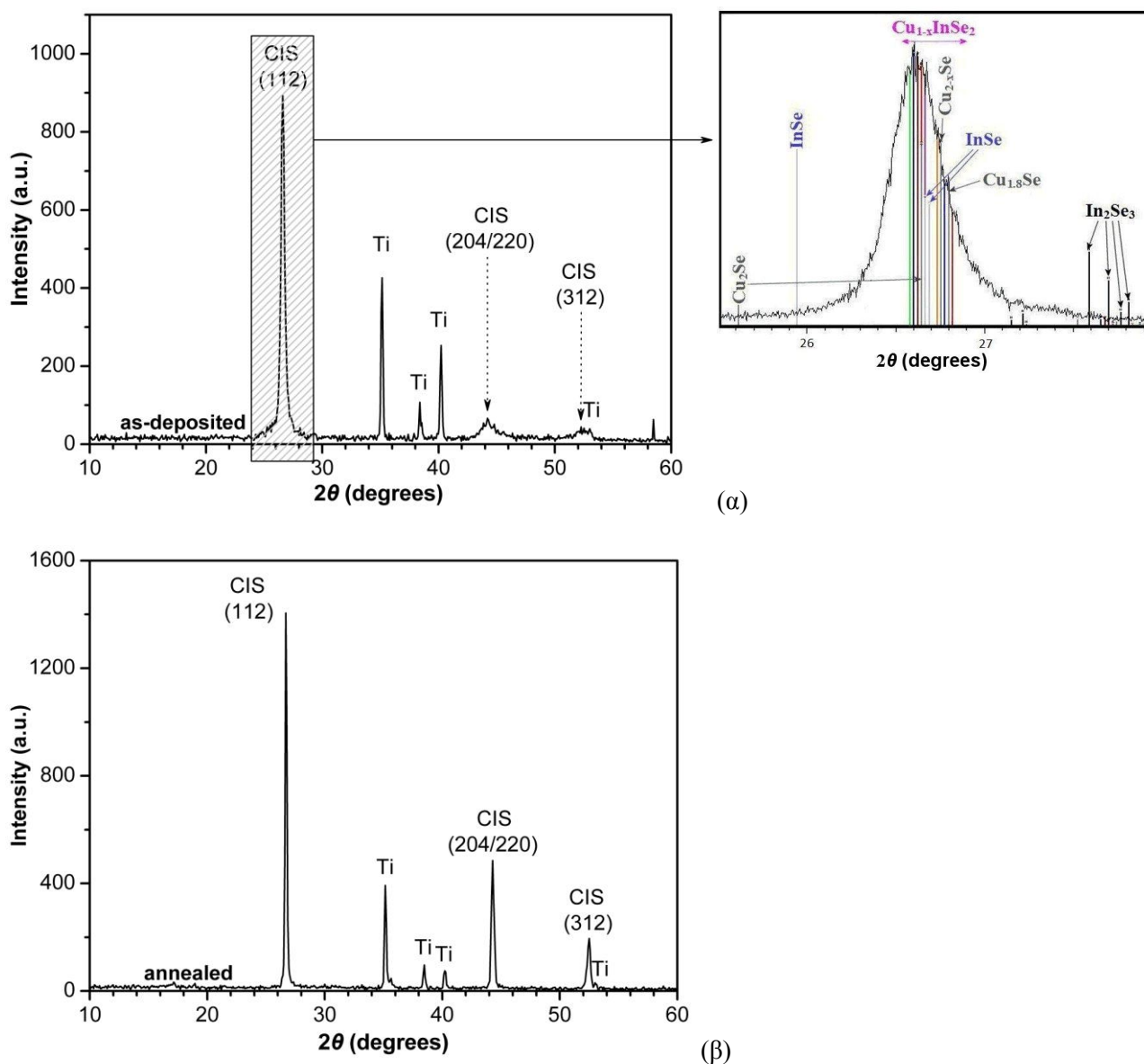


(β)

Σχήμα V-4: Η απόκλιση (α) της μοριακότητας Δm και (β) της στοιχειομετρίας σθένους Δs για ανοπτημένα υμένια συναρτήσει του κύκλου φόρτισης-εκφόρτισης γ και της διάρκειας επιβολής του παλμού t_f .

Ακολούθως παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα XRD ενός πολύ προσανατολισμένου, παλμικά αποτιθέμενου υμενίου, όπως παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από ένα λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit με pH 1.65 και κατόπιν θερμικής του κατεργασίας. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s (9000 κύκλους). Τα διαγράμματα ταυτοποιήθηκαν με βάση το JCPDS 40-1487 της χαλκοπυριτικής δομής.

Η χαρακτηριστική κορυφή (112) του χαλκοπυρίτη CIS λαμβάνεται στις $2\theta \approx 26.6^\circ$. Πριν την πύρωση, σε αυτό το εύρος γωνιών (μεταξύ 25.5 και 28°) παρατηρούνται ανακλάσεις που αντιστοιχούν σε διμερείς και τριμερείς ενώσεις των πρόδρομων συστατικών. Για την ταυτοποίηση τους πραγματοποιήθηκε αργή σάρωση με βήμα $0.005^\circ/s$. Από την μελέτη του διαγράμματος διαπιστώθηκε ότι οι κορυφές στην περιοχή $26.5-26.8^\circ$ αντιστοιχούν σε τριμερείς σχεδόν στοιχειομετρικές ενώσεις του $CuInSe_2$ και για το λόγο αυτό το συγκεκριμένο εύρος γωνιών ονομάζεται και εύρος ομοιογένειας (homogeneity range). Η περίσσεια χαλκού, από τον προσδιορισμό της ατομικής σύστασης του υμενίου με EDX, υποδηλώνει την ύπαρξη διμερών ενώσεων σεληνιούχου χαλκού $Cu_{2-x}Se$ (ειδικότερα $Cu_{1.8}Se$ και Cu_2Se) στο απόθεμα. Οι ενώσεις σεληνιούχου ινδίου ($InSe$, In_2Se_3) δεν απαντώνται στο απόθεμα, διότι απουσιάζουν οι κύριες ανακλάσεις τους.



Σχήμα V-5: Διαγράμματα XRD ενός πολύ προσανατολισμένου, παλμικά αποτιθέμενου υμενίου, όπως παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από ένα λουτρό $2.5:25:5.0$, $0.15 M KNO_3$, $0.25 M Na_3Cit$ με $pH 1.65$ και κατόπιν θερμικής κατεργασίας στους $350^\circ C$ για $30 min$. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3 V$ και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1 s$ (9000 κύκλους). Τα διαγράμματα ταυτοποιήθηκαν με βάση το JCPDS 40-1487 της χαλκοπυριτικής δομής.

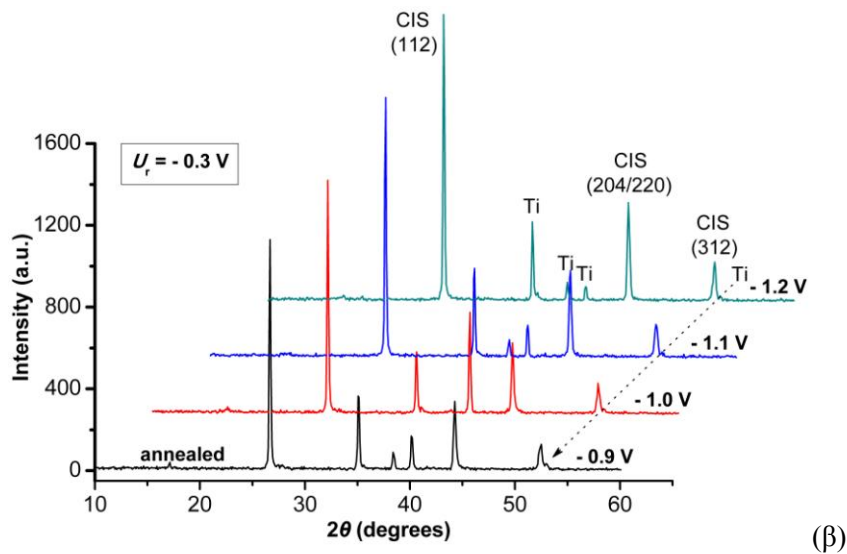
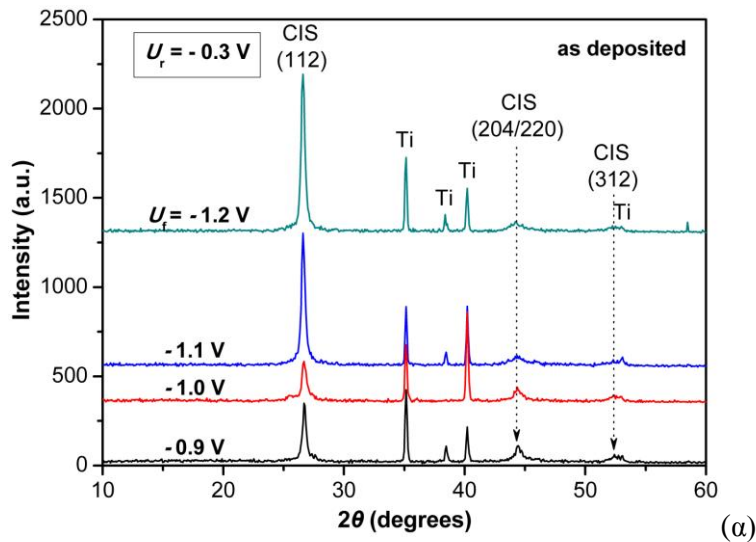
Τα διαγράμματα XRD των βέλτιστων παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως αναπτύχθηκαν και χωρίς οποιαδήποτε κατεργασία, περιλαμβάνουν μία κύρια κορυφή στη θέση CIS (112)_{τετρ}, συνοδευόμενη από δύο άλλες ασθενέστερες και ευρύτερες, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στο χαλκοπυρίτη (204)/(220) και (312) (Σχήμα V-5). Ήπια θερμική επεξεργασία των αποθεμάτων οξύνει τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις και οδηγεί σε αναπροσανατολισμό των κρυσταλλιτών προς περίπου τυχαία μικροδομή [οι τυποποιημένες καθορισμένες αναλογίες είναι (112):(204):(220):(312) = 100:41:51:25 για JCPDS 40-1487] (Σχήμα V-5).

Τα διαγράμματα αυτά, ωστόσο, δεν αποκλείουν την επικάλυψη ανακλάσεων από κοντινές σχετικές φάσεις όπως (α) διμερή χαλκοσεληνίδια, (β) ο σφαλερίτης CuInSe₂, και (γ) τριμερείς ενώσεις που βρίσκονται στην πλευρά πλούσια σε In₂Se₃ του Cu₂Se-In₂Se₃ ψευδοδιμερούς διαγράμματος^{1,2,3}. Συγκεκριμένα, ο μπερζελιανίτης Cu_{2-x}Se είναι πιθανό να υπάρχει στα περατωτικά όρια των κόκκων και στην ελεύθερη επιφάνεια του CuInSe₂, καθώς και οι δύο φάσεις έχουν παρόμοιες πλεγματικές παραμέτρους. Πράγματι, τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού στερεάς κατάστασης από την βιβλιογραφία σε πολυκρυσταλλικά υμένα CuInSe₂, τα οποία έχουν παρασκευαστεί ποικιλοτρόπως, έδειξαν την παρουσία απομονωμένου Cu_{2-x}Se σε σχεδόν στοιχειομετρικές χαλκοπυριτικές επιφάνειες κόκκων, όχι μόνο στα πλούσια, αλλά και στα ελλειμματικά σε χαλκό υλικά. Ο σχηματισμός της σφαλεριτικής φάσης του CuInSe₂ (μια μετασταθής δομή που προκύπτει από την αυξανόμενη τυχαιότητα των ατόμων του ινδίου στη μοναδιαία κυψελίδα του πλούσιου σε ινδίο CuInSe₂), της οποίας οι κύριες κορυφές βρίσκονταν κοντά σε εκείνες των ψευδοκυβικών επιπέδων της τετραγωνικής δομής, είναι δυνατός όταν η τοπική σύσταση του υμενίου ή εκείνη του κυρίως όγκου είναι πλούσια σε ινδίο. Επιπλέον, η αύξηση της περιεκτικότητας σε ινδίο μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό πλούσιων σε ινδίο, σταθερών παραγώγων της τετραγωνικής χαλκοπυριτικής δομής, τα οποία προκύπτουν από καθορισμένη ταξινόμηση των αταξιών στο κατιοντικό υποπλέγμα του CuInSe₂. Αυτά είναι γνωστά ως ενώσεις διατεταγμένων αταξιών (Ordered Defect Compounds, ODCs) και περιλαμβάνουν τα CuIn₅Se₈, CuIn₃Se₅, Cu₂In₄Se₇ και Cu₃In₅Se₉². Βιβλιογραφικά έχει βρεθεί ότι, η επαρκής περίσσεια ινδίου προάγει το σχηματισμό ποικιλίας χαλκοπυριτών ελλειμματικών σε χαλκό σε σχέση με την αναλογία 1:1:2³. Δεν υπάρχει σαφής πληροφορία για την δομή της φάσης Cu₃In₅Se₉ στην βιβλιογραφία, αλλά η αμέσως πλησιέστερη στοιχειομετρία σε εκείνη του CuInSe₂, π.χ. η φάση Cu₂In₄Se₇ (ή CuIn₂Se_{3.5}, JCPDS #35-1349), η οποία πιθανόν να βρίσκεται στα αποθέματά μας, μιας και έχει πολύ παρόμοιο διάγραμμα XRD στην παρούσα περιοχή σύρωσης.

Καταρχήν, η σαφής ταυτοποίηση της χαλκοπυριτικής CuInSe₂ δομής πρέπει να βασίζεται στην παρατήρηση των ασθενών ανακλάσεων της τετραγωνικής υπερδομής, όπως η (101) στις 2θ ≈ 17.14°, η (103) στις 27.68°, η (211) στις 35.48° καθώς και η (323) στις 62.63°^{1,4,5}. Οι γραμμές αυτές εμφανίζονται αμυδρά πάνω στο φόντο, εάν δεν εμποδίζονται από ανακλάσεις πολλαπλών φάσεων (όπως γίνεται με την 103) ή από ανακλάσεις του υποστρώματος (Ti) (όπως η 211). Ωστόσο, οποιαδήποτε ασάφεια για την ύπαρξη τους δεν μπορεί να αποτελεί απόδειξη για δευτερεύουσες φάσεις, διότι τα ηλεκτροαποτιθέμενα υμένα CIS είναι ισχυρά προσανατολισμένα. Επίσης, η κατεργασία με διάλυμα κυανιούχου, προκειμένου να επιτευχθεί επιλεκτική απόξεση των προσμείξεων χαλκοσεληνιδίου, δεν έχει ανιχνεύσιμη επίδραση στην μικροδομή των βέλτιστων δειγμάτων. Επιπλέον, δεν παρατηρείται φαινόμενο ελίκωσης, λόγω υπέρθεσης των κορυφών του σφαλερίτη (111)_{κυβικό} και (112)_{τετρ} ακόμα και για υμένα ελλειμματικά σε χαλκό, όπου η διεύρυνση της κορυφής είναι αναμενόμενη εξαιτίας του κυρίαρχου κυβικού CuInSe₂.

5.1.2 Δυναμικό αιχμής (U_f)

Οι ευνοϊκοί συνδυασμοί παλμικού δυναμικού αιχμής (U_f) και αναστροφής (U_r) προσδιορίστηκαν αναφορικά με την παρατηρούμενη δομή στερεάς κατάστασης των αποθεμάτων. Τα διαγράμματα XRD που παρουσιάζονται στο Σχήμα V-6 αφορούν μια σειρά δειγμάτων που επετεύχθησαν με δυναμικά αιχμής U_f στην περιοχή από -0.90 έως -1.2 V, για καθορισμένο δυναμικό αναστροφής στα -0.30 V. Τα αποθέματα αυτά ελήφθησαν χρησιμοποιώντας μιας εκ των αποτελεσματικών συγκεντρώσεων λουτρών (2.5:25:5.0), για κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης 10% και συχνότητα 1 Hz. Σε κάθε απόθεση εφαρμόστηκαν συνολικά 9000 κύκλοι. Υπό αυτή τη συνθήκη, τόσο ο παρατηρούμενος προσανατολισμός – η σχετική ένταση της ανάκλασης Bragg στις $2\theta = 26.6^\circ$, αποδίδεται στο $\text{CIS}(112)_{\text{τετρ}}$ – όσο και η σύσταση EDX των αποτιθέμενων υμενίων (Σχήμα V-7α) βελτιώνεται με την μείωση του δυναμικού αιχμής, τουλάχιστον μέχρι τα -1.2 V, και κατόπιν υποχωρεί προοδευτικά (δεν παρουσιάζεται εδώ).

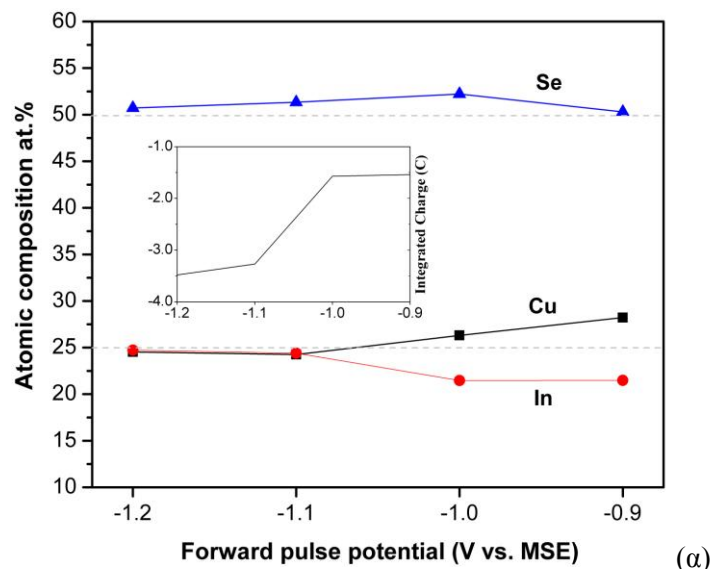


Σχήμα V-6: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων (α) όπως παρασκευάστηκαν και (β) κατόπιν θερμικής κατεργασίας από λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit , pH 1.65 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s για 9000 κύκλους) με δυναμικό αναστροφής $U_r = -0.3$ V και δυναμικό αιχμής όπως υποδεικνύεται στο διάγραμμα.

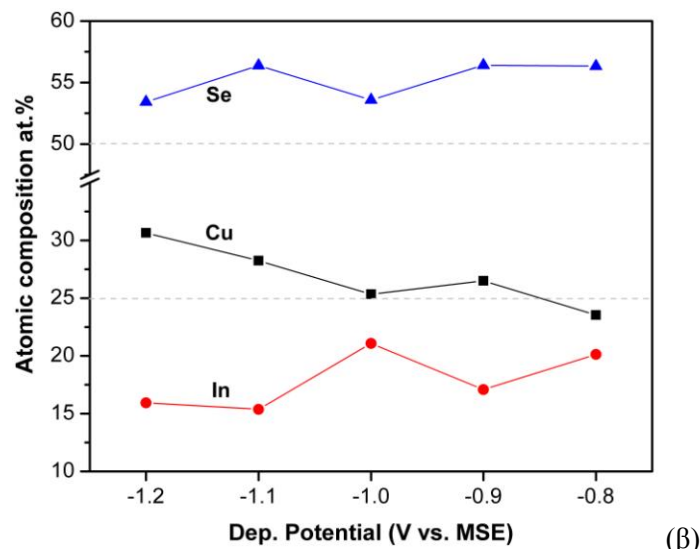
Πίνακας V-3

Ατομική σύσταση διαφορετικών αποθεμάτων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

U_f (V _{MSE})	Electrodeposition	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited								
-1.2	potentiostatic	30.65	15.93	53.42	1.92	1.15	0.92	0.36
-1.1		28.24	15.38	56.38	1.84	1.29	0.84	0.52
-1.0		25.34	21.08	53.58	1.20	1.15	0.20	0.21
-0.9		26.5	17.09	56.41	1.55	1.29	0.55	0.45
Annealed in N₂								
-1.2	pulsed	24.54	24.73	50.73	0.99	1.03	-0.01	0.03
-1.1		24.25	24.4	51.35	0.99	1.06	-0.01	0.05
-1.0		26.31	21.47	52.22	1.23	1.09	0.23	0.15
-0.9		28.22	21.48	50.3	1.31	1.01	0.31	0.09
-1.2	pulsed	25.34	23.92	50.74	1.06	1.03	0.06	0.05



(α)



(β)

Σχήμα V-7: Η ατομική (EDX) σύσταση (α) παλμικά αποτιθέμενων υμενίων του Σχήματος V-6α και (β) μη κατεργασμένων υμενίων που παρασκευάστηκαν ποτενσιοστατικά από παρόμοιο διάλυμα. Η μεταβολή του ανηγμένου φορτίου μετρήθηκε κατά την διάρκεια της παλμικής απόθεσης και παριστάνεται στο ένθετο διάγραμμα. Το ηλεκτρολυτικό φορτίο για τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού διατηρήθηκε στο 1C για κάθε δείγμα.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι, για καθορισμένο αριθμό κύκλων το ανηγμένο ηλεκτρολυτικό φορτίο, άρα και το πάχος των αποθεμάτων, δεν είναι σταθερό αλλά εξαρτάται από το δυναμικό αιχμής (βλέπε Σχήμα V-7α). Επομένως, η υψηλότερη ανάκλαση Bragg της κορυφής (112) του CIS στο Σχήμα V-6 εκφράζει εν μέρει και το μεγαλύτερο πάχος του συγκεκριμένου υμενίου σε δυναμικό -1.2 V. Ειδικότερα, τα αποτελέσματα εξαρτώνται ασθενώς από το δυναμικό, όσο το δυναμικό αιχμής πλησιάζει στην περιοχή υπέρτασης του ινδίου. Αυτό σημαίνει ότι το δυναμικό -1.2 V έπρεπε να είναι το κυρίως θεωρούμενο καθώς εξασφάλιζε ένα ευνοϊκό ρυθμό ανάπτυξης, από ότι αναπαριστά μια αυστηρή θερμοδυναμική απαίτηση για αποτελεσματική απόθεση.

Στο Σχήμα V-7 παρουσιάζονται για σύγκριση τα αποτελέσματα EDX που προέκυψαν για υμένια, τα οποία παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού από λουτρό 2.5:25:5.0. Τα στρώματα αυτά είχαν πάντοτε περίσσεια σεληνίου, ενώ σε πιο αρνητικά δυναμικά απόθεσης η περιεκτικότητα του χαλκού ήταν υψηλή, επειδή υψηλότερα ρεύματα προάγουν την ανάπτυξη χαλκοσεληνιδίων. Επίσης, ο λόγος Cu/In αυξάνεται, όταν το δυναμικό απόθεσης γίνεται πιο αρνητικό στην περιοχή εργασίας. Σε λιγότερο αρνητικά δυναμικά (-0.8 έως -1.0 V), η περιεκτικότητα σε χαλκό είναι κοντά στην στοιχειομετρία αλλά υπάρχει ένα έλλειμμα ινδίου (για χάρη της περιεκτικότητας του σεληνίου), έτσι ώστε ο λόγος Cu/In στο στερεό παραμένει μεγαλύτερος της μονάδας για κάθε δυναμικό απόθεσης, παρά την περίσσεια In(III) στο διάλυμα. Θετικότερα δυναμικά απόθεσης (> -0.8 V) έχουν ως αποτέλεσμα ακόμα υψηλότερους λόγους Cu/In.

Στην συνέχεια, με την βοήθεια της εξίσωσης Scherrer, υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών στην περίπτωση της παλμικής απόθεσης δειγμάτων πριν και μετά την θερμική τους κατεργασία (βλ. Πίνακας V-4). Διαπιστώθηκε ότι, το μέγεθος των κόκκων δεν επηρεάζεται από το δυναμικό αιχμής, αλλά από την ανόπτηση. Η σημαντική αύξηση της κοκκομετρίας οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία, η οποία ευνοεί τον σχηματισμό συσσωματωμάτων.

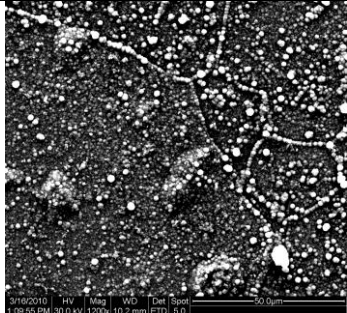
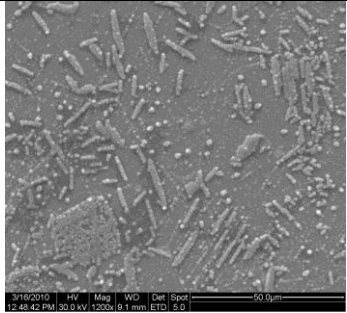
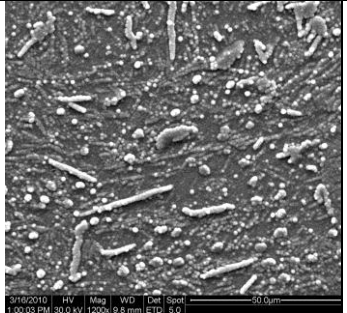
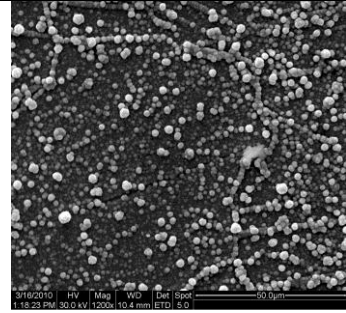
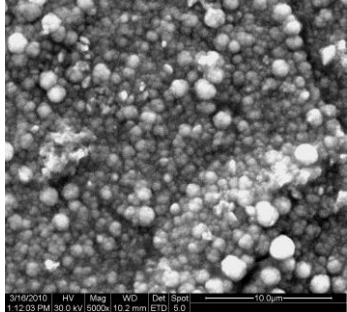
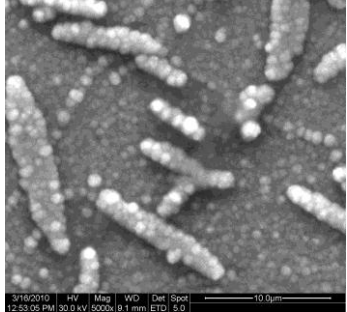
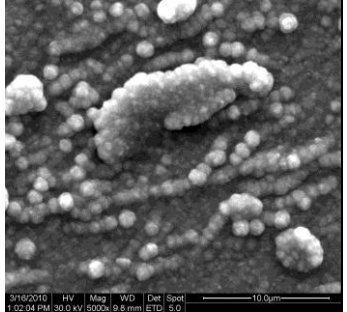
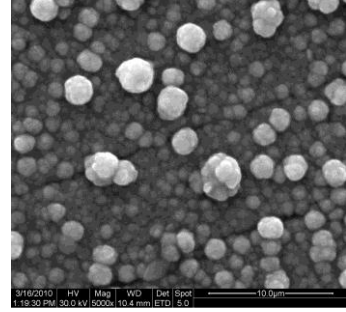
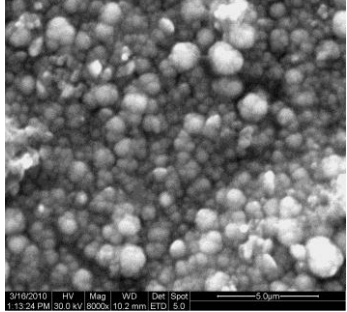
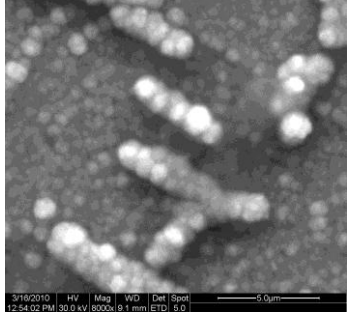
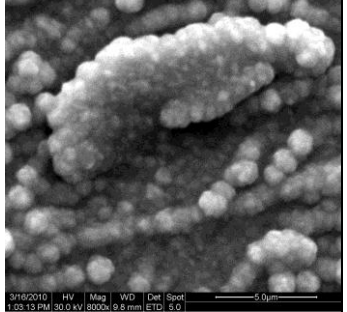
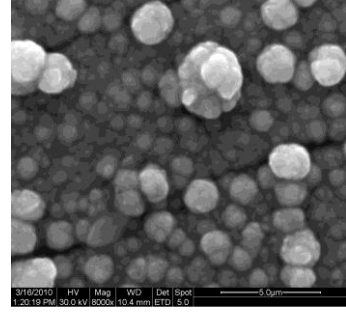
Πίνακας V-4

Μέσο μέγεθος κόκκων όπως υπολογίστηκε από τον τύπο Warren της εξίσωσης Scherrer.

Electrodeposition	U_f (V _{MSE})	$2\theta_{[112]}$ (deg.)	FWHM (deg.)	grain size (nm)	Sample characterization
As deposited					
Pulsed	-1.2	26.60	0.367	27	} small grain samples
Pulsed	-1.1	26.62	0.365	27	
Pulsed	-1.0	26.70	0.387	25	
Pulsed	-0.9	26.72	0.330	31	
Annealed in N₂					
Pulsed	-1.2	26.70	0.180	> 200	} large grain samples
Pulsed	-1.1	26.67	0.179	> 200	
Pulsed	-1.0	26.69	0.153	> 200	
Pulsed	-0.9	26.68	0.172	> 200	

Από την παρατήρηση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας φαίνεται ότι, εξαρτώμενα από τις συνθήκες απόθεσης, τα παλμικά αποτιθέμενα υμένια περιλαμβάνουν γενικά πολυπυρηνικούς κόκκους, μορφολογίας ανθοκράμβεως (cauliflower), μεγέθους μερικών μικρομέτρων (που κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες nm έως μερικά μικρά), οι οποίοι εμφανίζονται απομονωμένοι ή ενσωματωμένοι σε ένα συμπαγές στρώμα (Σχήμα V-8). Η αρχική μορφολογία μεταβλήθηκε ελάχιστα με την εφαρμογή μέτριας θερμικής κατεργασίας. Για καθορισμένες συνθήκες απόθεσης, δηλ. παρόμοιο ρυθμό ανάπτυξης, η σύσταση και η μορφολογία του υμενίου εξαρτιόνταν από τον χρόνο απόθεσης. Στα αρχικά στάδια ανάπτυξης, για πάχος περίπου 100 nm, τα υμένια βρέθηκαν να είναι πλούσια σε Cu και Se και περιελάμβαναν επιμήκεις σκωληκοειδείς σχηματισμούς, οι οποίοι αναπτύχθηκαν πάνω στα περατωτικά όρια των κόκκων του υποστρώματος. Με την πάροδο του χρόνου, προοδευτικά υψηλότερη ενσωμάτωση του ινδίου λαμβάνει χώρα, η οποία βελτιώνει τους λόγους Cu/In και Se/(Cu+In) στο στερεό. Με την αύξηση του πάχους του υμενίου, η (112)_{τετρ} κορυφή γίνεται κυρίαρχη και αφού φτάσει μερικές εκατοντάδες νανόμετρα, τα υμένια είναι ομοιόμορφα και συμπαγή. Τα καλύτερα αποθέματα, δηλ. εκείνα με τον υψηλότερο προσανατολισμό, δομής χαλκοπυρίτη (112)_{τετρ}, και συμπαγή μορφολογία, επιτυγχάνονταν με μια μέση καθοδική πυκνότητα ρεύματος όχι μεγαλύτερη από 6-7 mA·cm⁻² κατά τη διάρκεια του παλμού αιχμής, και σχεδόν μηδενικό φαρανταϊκό ρεύμα κατά την διάρκεια του παλμού αναστροφής.

Παρόλο που η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα θα μπορούσαν να μην σχετίζονται ευθέως με την EDX σύσταση των υμενίων, ωστόσο κάποιες τάσεις στην μικροδομή SEM θα μπορούσαν να παρατηρηθούν αναφορικά με την μοριακότητα (Cu/In) και τους λόγους του σεληνίου προς το μέταλλο Se/(Cu+In) στο στερεό. Η χαρακτηριστική κονδυλοειδής μορφολογία των σχεδόν στοιχειομετρικών υμενίων, όπως αποτέθηκαν, φαίνεται στον Πίνακα V-5 για δυναμικό -1.2 V.

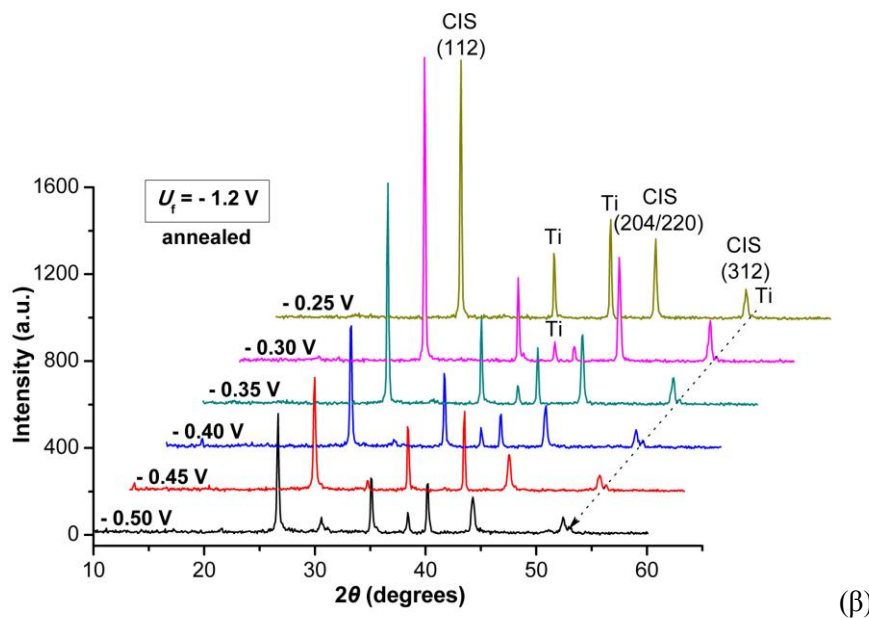
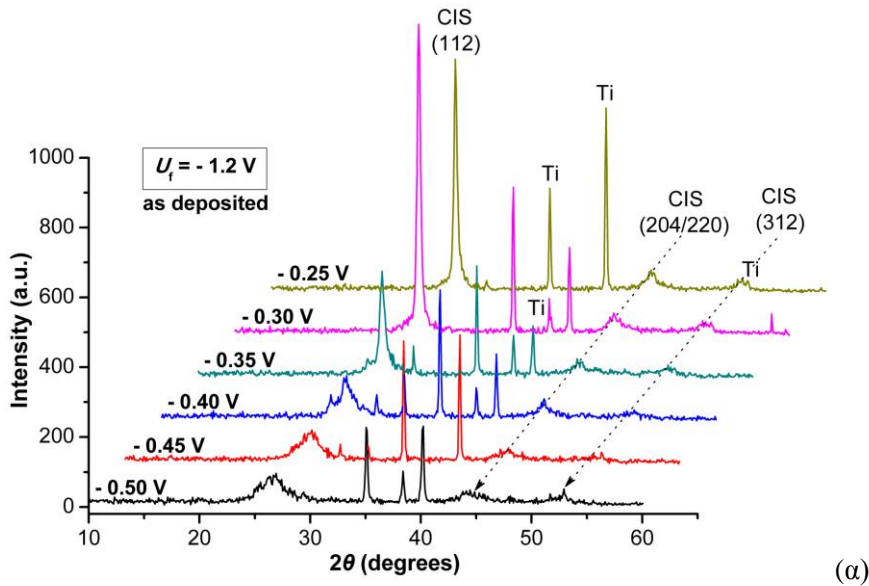
		-1.1 V	-1.0 V	-0.9 V	-1.2 V	
as deposited						50 μm
						10 μm
						5 μm
Δm		-0.01	0.23	0.31	Δm	-0.01
Δs		0.05	0.15	0.09	Δs	0.03

Πίνακας V-5

Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, που αποτέθηκαν παλμικά από λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO₃, 0.25 M Na₃Cit, pH 1.65 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s για 9000 κύκλους) με δυναμικό αναστροφής $U_r = -0.3$ V και δυναμικό αιχμής $U_r = -0.9, -1.0, -1.1$ και -1.2 V.

5.1.3 Δυναμικό αναστροφής (U_r)

Τα διαγράμματα XRD που παρουσιάζονται στο Σχήμα V-8 αφορούν μια σειρά δειγμάτων που επετεύχθησαν με δυναμικά αναστροφής U_r στην περιοχή από -0.50 έως -0.25 V, για καθορισμένο δυναμικό αιχμής στα -1.2 V. Τα αποθέματα αυτά ελήφθησαν χρησιμοποιώντας διάλυμα 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit , για κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης 10% και συχνότητα 1 Hz. Για κάθε απόθεση εφαρμόστηκαν συνολικά 9000 κύκλοι.



Σχήμα V-8: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων (α) όπως παρασκευάστηκαν και (β) κατόπιν θερμικής κατεργασίας από λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit , pH 1.65 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s για 9000 κύκλους) με δυναμικό αιχμής $U_f = -1.2$ V και δυναμικό αναστροφής όπως υποδεικνύεται στο διάγραμμα.

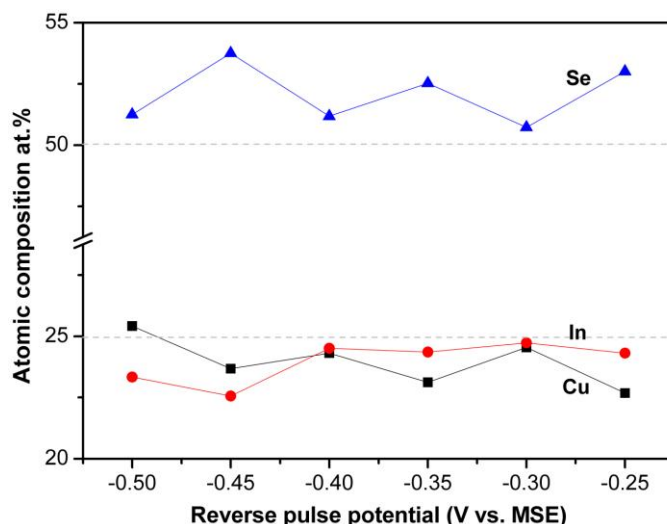
Σύμφωνα με τα διαγράμματα περίθλασης, οι βέλτιστες τιμές του δυναμικού αναστροφής που προάγουν στο σχηματισμό ενώσεων με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα ήταν τα -0.30 ή -0.25 V. Μάλιστα, το προφίλ δυναμικού $-1.2/-0.30$ V σε συνδυασμό με κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης 10% και συχνότητα 1 Hz χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα πειράματα απόθεσης των ακόλουθων ενοτήτων.

Παρακάτω παρουσιάζεται η ατομική σύσταση (at.%) αποθεμάτων που παρήχθησαν από λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit , pH 1.65 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s για 9000 κύκλους) με δυναμικό αιχμής $U_f = -1.2$ V για διαφορετικά δυναμικά αναστροφής. Στις επιλεγμένες συνθήκες (βλ. $-1.2/-0.30$ V), υψηλές εντάσεις κορυφής (112) και στοιχειομετρικά υμένια με τους ατομικούς τους λόγους Cu/In και Se/(Cu+In) να πλησιάζουν τη μονάδα (με ακρίβεια 10^{-1}) μπορούν να επιτευχθούν, χωρίς την ανίχνευση οξυγόνου ή άνθρακα από την ανάλυση EDX (Πίνακας V-6).

Πίνακας V-6

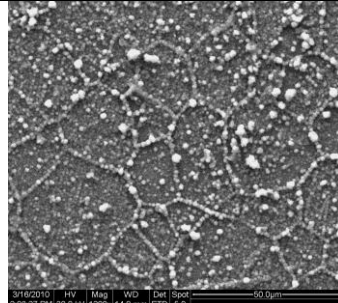
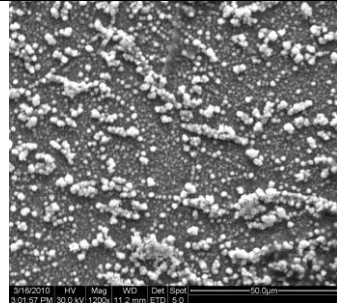
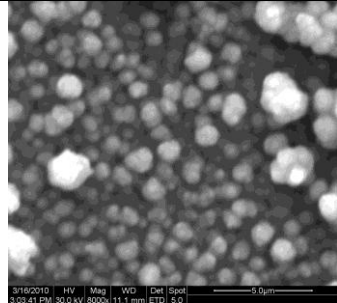
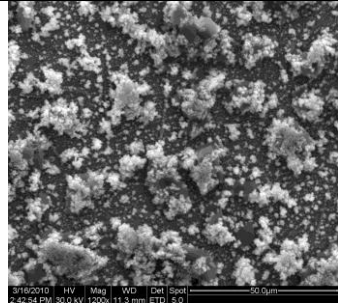
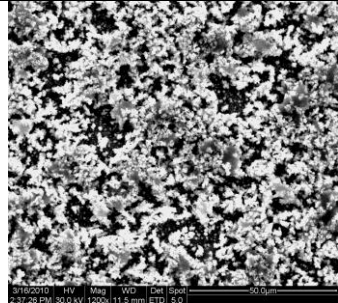
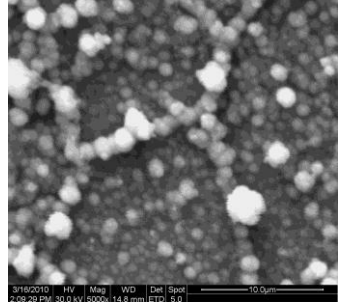
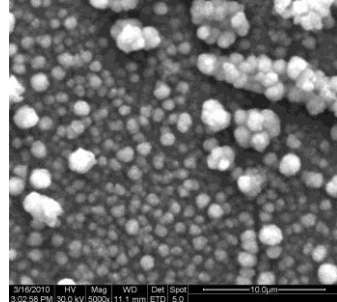
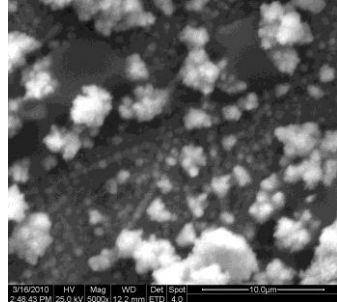
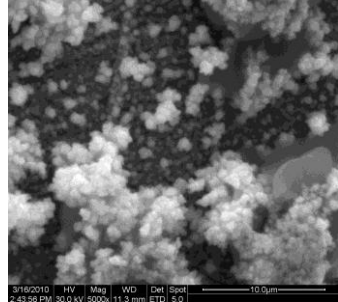
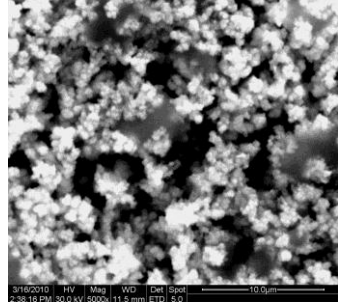
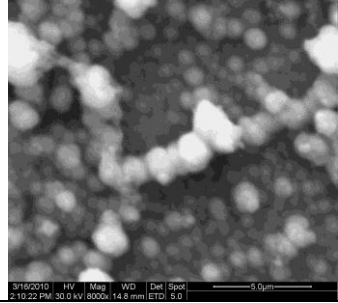
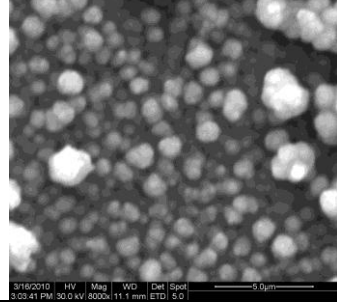
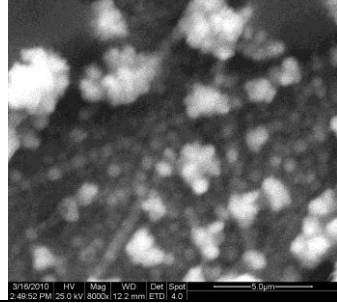
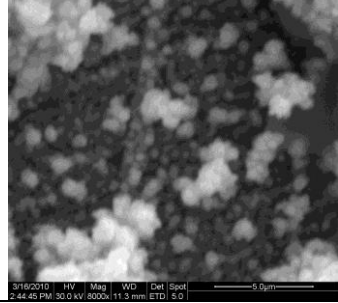
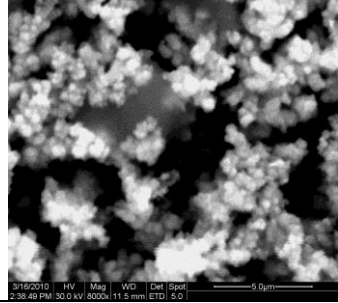
Ατομική σύσταση διαφορετικών αποθεμάτων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

U_r (V _{MSE})	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited							
-0.25	22.68	24.31	53.01	0.93	1.13	-0.07	0.11
-0.30	24.54	24.73	50.73	0.99	1.03	-0.01	0.03
-0.35	23.12	24.35	52.53	0.95	1.11	-0.05	0.09
-0.40	24.31	24.51	51.18	0.99	1.05	-0.01	0.05
-0.45	23.68	22.56	53.76	1.05	1.16	0.05	0.18
-0.50	25.42	23.33	51.25	1.09	1.05	0.09	0.07
Annealed in N₂							
-0.25	24.86	25.95	49.19	0.96	0.97	-0.04	-0.04
-0.30	25.34	23.92	50.74	1.06	1.03	0.06	0.05



Σχήμα V-9: Η ατομική (EDX) σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS συναρτήσει του δυναμικού αναστροφής U_r .

Από την παρατήρηση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας φαίνεται ότι, τα δείγματα πριν την πύρωση εμφανίζουν κάποιους επιφανειακούς σχηματισμούς στο στρώμα απόθεσης, οι οποίοι πολλαπλασιάζονται με την αύξηση του δυναμικού αναστροφής (U_r), γεγονός που οδηγεί στη λήψη λιγότερο συνεκτικών υμενίων με πιο ανοικτή δομή.

	- 0.25 V	- 0.35 V	- 0.40 V	- 0.45 V	- 0.50 V		
as deposited						50 μm	
							10 μm
							
Δm	-0.07	-0.05	-0.01	0.05	0.09		
Δs	0.11	0.09	0.05	0.18	0.07		

Πίνακας V-7

Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, που αποτέθηκαν παλμικά από λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO₃, 0.25 M Na₃Cit, pH 1.65 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (γ = 10% και περίοδο T = 1 s για 9000 κύκλους) με δυναμικό αιχμής $U_f = -1.2$ V και δυναμικό αναστροφής $U_r = -0.25, -0.30, -0.35, -0.40, -0.45$ και -0.50 V.

5.2 Χημικές παράμετροι της παλμικής απόθεσης

5.2.1 Συγκέντρωση πρόδρομων συστατικών

Η μελέτη του συστήματος Cu–In–Se συνεχίζεται με την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων των πρόδρομων χημικών ειδών στην ποιότητα των αποθεμάτων. Οι ακριβείς συγκεντρώσεις και οι συνθήκες απόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν, παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα.

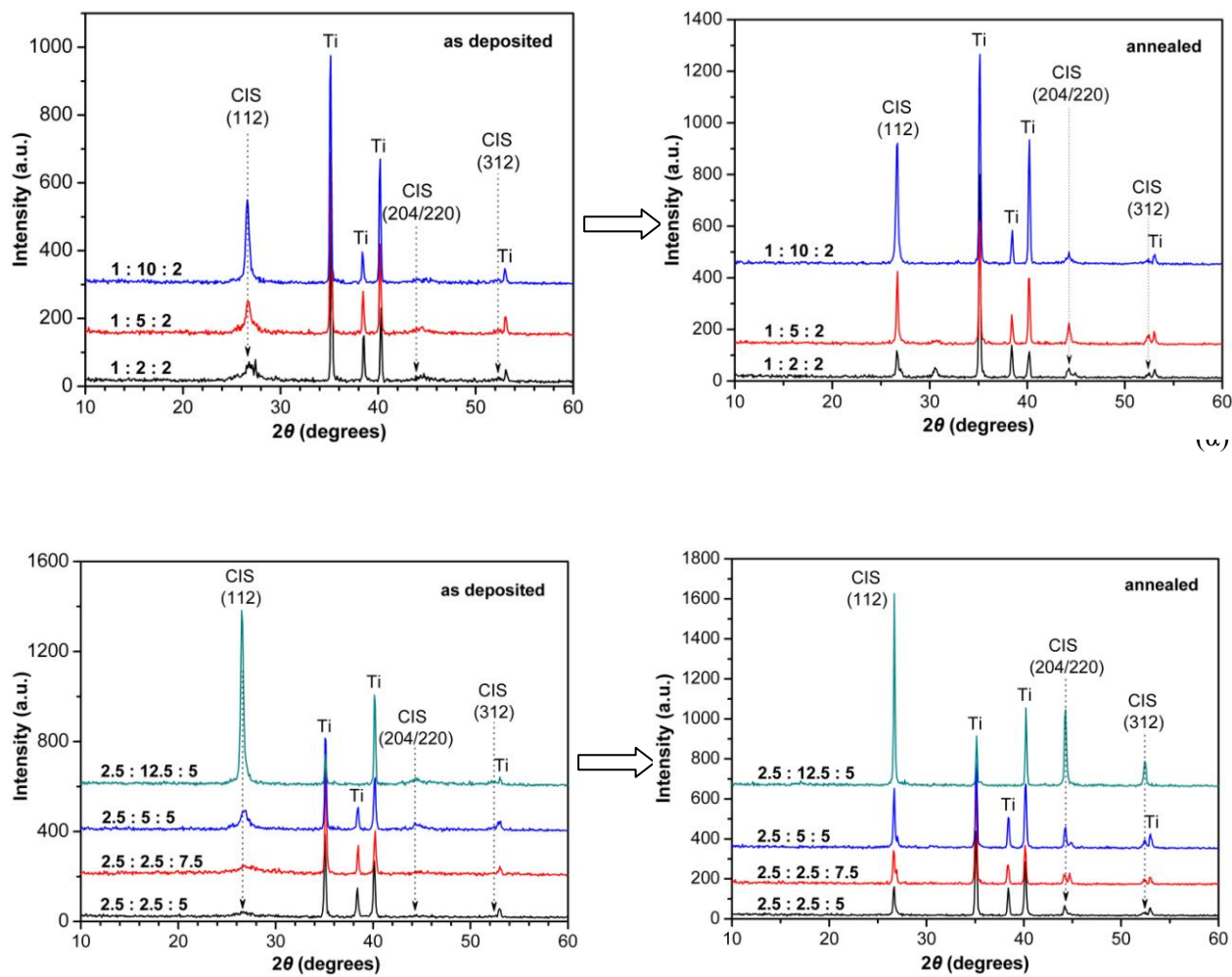
Πίνακας V–8

Διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Διάλυμα	[Cu(NO ₃) ₂] (mM)	[In(NO ₃) ₃] (mM)	[SeO ₂] (mM)	[Na ₃ Cit] (mM)	[KNO ₃] (mM)	pH
2.5:2.5:5	2.5	2.5	5	25	60	1.78
2.5:2.5:7.5	2.5	2.5	7.5	25	60	1.75
2.5:5:5	2.5	5	5	25	60	1.75
2.5:12.5:5	2.5	12.5	5	25	60	1.75
2.5:25:5	2.5	25	5	250 ¹	60	1.75
5:2.5:5	5	2.5	5	25	60	1.81
1:2:2	1	2	2	25	60	1.75
1:5:2	1	5	2	25	60	1.75
1:10:2	1	10	2	25	60	1.75

Σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες απόθεσης (DC) από διαλύματα Se(IV) παρουσία θεικών και κιτρικών ιόντων^{6,7,8}, αποτελέσματα από ποικίλες πειραματικές σειρές παλμικής απόθεσης έδειξαν ότι η χρήση περίσσειας In(III) στο διάλυμα και αναλογίας [Cu(NO₃)₂]:[SeO₂] = 1:2, με κατάλληλη ρύθμιση των υπόλοιπων παραμέτρων (pH, πυκνότητα ρεύματος, κύκλοι απόθεσης), μπορεί να οδηγήσει στην επιθυμητή στοιχειομετρία 1:1:2 από το στάδιο ακόμα της απόθεσης. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ατομικές περιεκτικότητες χαλκού και σεληνίου των υμενίων είναι ευθέως ανάλογες των ροών διάχυσης του Cu(II) και Se(IV), έτσι ώστε η σύσταση του υμενίου να ελέγχεται από την αναλογία ροής Cu(II)/Se(IV) που φτάνουν στο ηλεκτρόδιο, εξαρτώμενη γραμμικά από τις συγκεντρώσεις των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Στα πειράματά μας, οι συνθήκες του καθοδικού παλμού αιχμής (υψηλή υπέρταση για χαλκό και σελήνιο) είναι τέτοιες, ώστε το περιεχόμενο Cu+Se στο αναπτυσσόμενο στερεό να ελέγχεται από την αναλογία ροής διάχυσης των ηλεκτρενεργών ιόντων προς το υπόστρωμα. Ωστόσο, παρότι ο λόγος Cu/Se στα παλμικά αποθέματα ήταν γενικά καλύτερος για [Cu(II)]/[Se(IV)] = 1:2 απ' ότι σε διαφορετικούς λόγους συγκέντρωσης στο διάλυμα, ακόμα και τότε ο λόγος Cu/Se στο στερεό ήταν συχνά απομακρυσμένος από την αναλογία 1:2. Στην πραγματικότητα, η σύσταση του στερεού έδειξε να εξαρτάται κατά περίπλοκο τρόπο από τις συγκεντρώσεις και των τριών πρόδρομων ειδών στο διάλυμα, καθώς επίσης από το pH και την διάρκεια της απόθεσης. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο ότι δεν υπάρχουν περιορισμοί ιοντικής διάχυσης για τη διαδικασία, αφού κατά τη διάρκεια του σχετικά παρατεταμένου παλμού αναστροφής, η στοιβάδα διάχυσης στο ηλεκτρόδιο ανανεώνεται από ιόντα προερχόμενα από τον κύριο όγκο του διαλύματος, έτσι ώστε οι ενεργότητες στον κύριο όγκο του διαλύματος να είναι διαθέσιμες σε κάθε παλμό απόθεσης.

Για τη μελέτη της επίδρασης των συγκεντρώσεων των πρόδρομων χημικών ειδών στο διάλυμα, πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές αποθέσεων, με $[Cu(II)] = 1.0$ και 2.5 mM, αντίστοιχα, μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις $In(III)$ και $Se(IV)$, αλλά διατηρώντας τις αναλογίες $[Cu(II)]:[In(III)]:[Se(IV)]$ ίδιες στις δύο σειρές αποθέσεων. Χρησιμοποιήθηκαν λουτρά με pH 1.75, με παρόμοιο φορτίο ηλεκτρόλυσης και παραπλήσιους μέσους όρους καθοδικής/ανοδικής πυκνότητας ρεύματος (Σχήμα V–10).



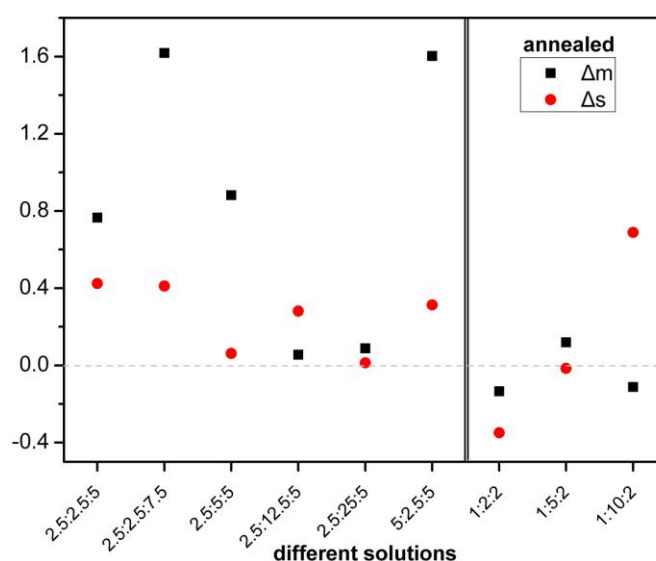
Σχήμα V–10: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων (μη κατεργασμένων και ανοπτημένων), τα οποία παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από διαλύματα 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit με pH 1.75, που περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις $Cu(NO_3)_2$, $In(NO_3)_3$, SeO_2 όπως επισημαίνεται παραπάνω. (α) Σειρές με $[Cu(NO_3)_2] = 1.0$ mM και (β) σειρές με $[Cu(NO_3)_2] = 2.5$ mM. Το προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s και 4500 κύκλους. Τα παρατηρούμενα κυρτώματα (shoulders) στις κορυφές CIS μπορούν να αποδοθούν στις ενώσεις $Cu_{2-x}Se$ και $Cu_{1.8}Se$ (δεξιά της κορυφής 112 για το δείγμα 1:2:2 στις 26.7 έως 26.8 °), και πιθανόν μια μη-κυβική παραλλαγή της Cu_2Se , όπως το ορθορομβικό #37–1187 (αριστερά της κορυφής 112 για το δείγμα 2.5:5:5 στις περίπου 26.1 °).

Πίνακας V-9

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

Διάλυμα	Υμένια όπως αποτέθηκαν					Ανοπτημένα υμένια (350 °C για 30 min)				
	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
2.5:2.5:5	21.62	13.32	65.06	1.62	1.86	28.66	16.24	55.10	1.76	1.23
2.5:2.5:7.5	21.99	6.58	71.43	3.34	2.50	34.54	13.19	52.27	2.62	1.10
2.5:5:5	28.59	16.60	54.81	1.72	1.21	34.38	18.27	47.35	1.88	0.90
2.5:12.5:5	33.92	20.35	45.73	1.67	0.84	22.67	21.49	55.84	1.05	1.26
2.5:25:5	-	-	-	-	-	26.17	24.05	49.78	1.09	0.99
5:2.5:5	41.65	11.33	47.02	3.68	0.89	35.74	13.73	50.53	2.60	1.02
1:2:2	20.99	20.08	58.93	1.05	1.43	27.71	32.01	40.28	0.87	0.67
1:5:2	22.69	20.41	56.90	1.11	1.32	27.00	24.12	48.88	1.12	0.96
1:10:2	19.72	18.58	61.70	1.06	1.61	17.18	19.34	63.49	0.89	1.74

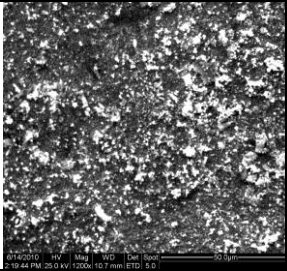
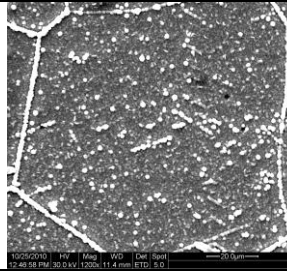
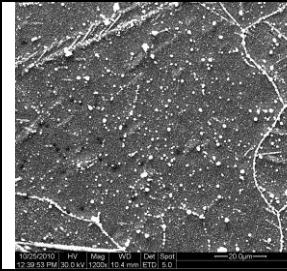
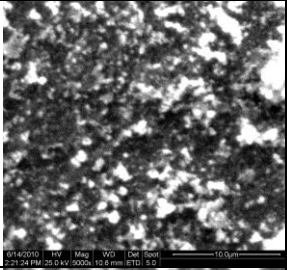
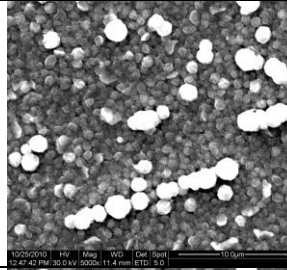
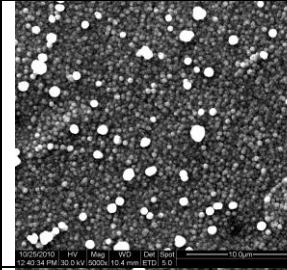
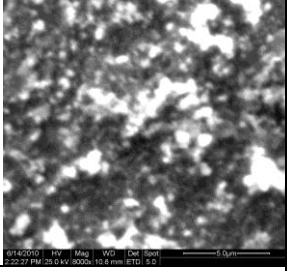
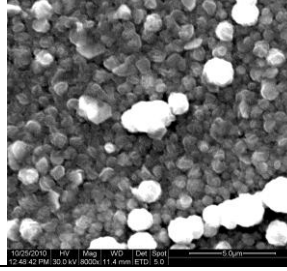
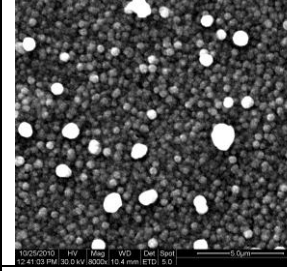
Στις σειρές με [Cu(II)] = 2.5 mM, η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι καθώς η συγκέντρωση του In(III) αυξάνεται από τα 2.5 στα 12.5 mM, το περιεχόμενο ινδίου στα υμένια προσεγγίζει την στοιχειομετρική τιμή. Ωστόσο, μεγαλύτερη περίσσεια ινδίου (25 mM) οδηγούσε σε ατελούς δομής υμένια (τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD δεν παρουσιάζονται εδώ), ίσως επειδή η υψηλή συγκέντρωση ινδίου ([In(III)] > 12.5 mM) προκαλεί τον σχηματισμό υδροξειδίων του ινδίου που εμποδίζουν την κανονική ανάπτυξη του κρυστάλλου. Αυτό επιβεβαιώνεται από το ότι η μικροδομή των υμενίων αυτών θα μπορούσε να βελτιωθεί με ρύθμιση του pH προς πιο όξινες τιμές. Από την άλλη, για τις σειρές με [Cu(II)] = 1 mM, οι οποίες περιέχουν διαφορετικές απόλυτες συγκεντρώσεις, το περιεχόμενο ινδίου στο φιλμ ήταν σχεδόν σταθερό (περίπου 20%) για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις ινδίου στο διάλυμα ([In(III)] = 2, 5, 10 mM). Μια εξαιρετική (αλλά σχετικά αργή) κρυστάλλωση επιτεύχθηκε με λουτρά 1 : 10 : 2. Στο Σχήμα V-11 παριστάνεται σχηματικά η εξάρτηση της απόκλισης της μοριακότητας (Δm) και της στοιχειομετρίας σθένους (Δs) θερμικά κατεργασμένων υμενίων CIS από τα διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.



Σχήμα V-11: Η απόκλιση της μοριακότητας Δm και της στοιχειομετρίας σθένους Δs για θερμικά κατεργασμένα υμένια CIS από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Πίνακας V-10

Εικόνες SEM θερμικά κατεργασμένων υμενίων CIS, που αποτέθηκαν παλμικά από λουτρά με διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομων συστατικών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s για 4500 κύκλους) με δυναμικό αιχμής $U_f = -1.2$ V και δυναμικό αναστροφής $U_r = -0.30$ V.

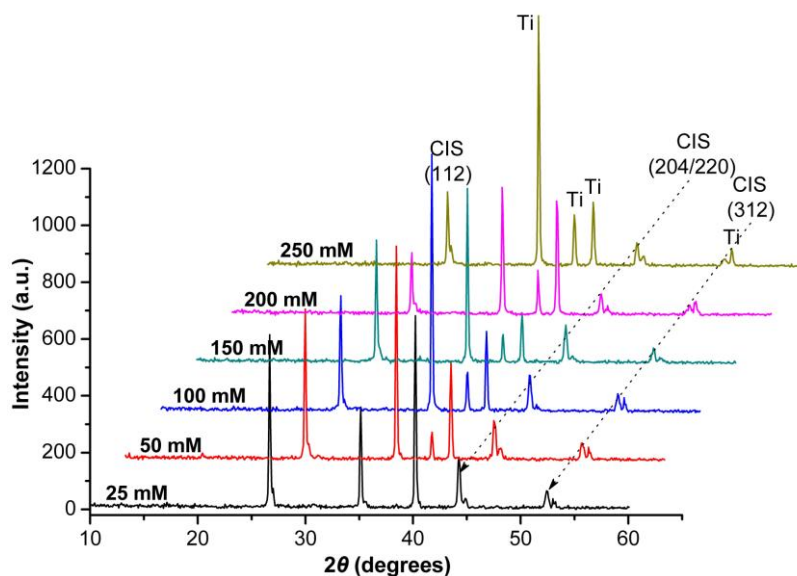
	2.5 : 2.5 : 5	2.5 : 12.5 : 5	1 : 10 : 2	
annealed				50/20 μm
				10 μm
				5 μm
Δm	0.76	0.05	-0.11	
Δs	0.42	0.28	0.69	

Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας φαίνεται ότι τα δείγματα που αποτέθηκαν από λουτρά με περίσσεια In (βλέπε ενδεικτικά συνταγή 2.5:12.5:5) ήταν συνεχή και συμπαγή ως προς τη δομή τους με επιφανειακούς σφαιροειδείς σχηματισμούς. Η χαρακτηριστική κονδυλώδης μορφολογία των αποθεμάτων στα περατωτικά όρια των κρυσταλλιτών του υποστρώματος ήταν περισσότερο εμφανής στην περίπτωση υμενίων μικρού πάχους.

Από την άλλη, τα δείγματα που αποτέθηκαν από λουτρά με χαμηλότερη συγκέντρωση ινδίου παρουσίαζαν παρόμοια μορφολογία στρωμάτων. Τα αποθέματα αυτά ήταν πλούσια σε διμερείς ενώσεις του σεληνίου, η αυξημένη παρουσία των οποίων απεικονίζεται με τις περιοχές λευκού χρώματος. Ήταν πορώδη και ανομοιογενή, με μικρή συνεκτικότητα και πρόσφυση στο υπόστρωμα.

5.2.2 Συγκέντρωση συμπλοκοποιητικού μέσου (Na₃Cit)

Στη συνέχεια δοκιμάστηκαν λουτρά με συγκεντρώσεις κιτρικού προσθέτου, Na₃(Cit), από 0.025 έως 0.25 M. Τα καρβοξυλικά άλατα, όπως τα κιτρικά ανιόντα ρυθμίζουν το pH του ηλεκτροδίου εργασίας και περιορίζουν την επίδραση της έκλυσης υδρογόνου, ενώ παράλληλα μπορούν να σχηματίζουν σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα, τα οποία μετατοπίζουν το δυναμικό αναγωγής τους σε πιο αρνητικές τιμές. Επιπλέον, τα κιτρικά συσχετίζονται με την καθιέρωση μιας δράσης μεταφοράς φορτίου σε διάφορα στάδια, η οποία μειώνει το ρυθμό απόθεσης^{9, 10, 11}. Βασισμένοι στα δικά τους διαγράμματα προσομοίωσης για τα παράγωγα του Cu(II) σαν συνάρτηση του pH, με μικρή περίσσεια κιτρικών ιόντων (1:3), οι Ribeaucourt et al.¹² διαπίστωσαν ότι σημαντική συμπλοκοποίηση του μετάλλου λαμβάνει χώρα μόνο σε pH μεγαλύτερο του 3, για να δώσει το διπυρηνικό σύμπλοκο [Cu₂Cit₂]³⁻. Σε pH χαμηλότερο του 4 θα κυριαρχούν τα διαλυτά ιόντα Cu²⁺(aq). Στα δικά μας διαλύματα, που είναι αρκετά όξινα και πλούσια σε κιτρικά (με pH < 2 και ελάχιστη συγκέντρωση [Cit³⁻] = 25 mM, δηλ. τουλάχιστον δεκαπλάσια περίσσεια έναντι του [Cu²⁺(aq)]), θα επικρατούν υδρογονωμένα είδη κιτρικού χαλκού και θα δίνουν σύμπλοκα όπως CuHCit και CuH₂Cit. Συνολικά, η επίδραση των κιτρικών στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των διαφόρων διαλυμάτων δεν ήταν σημαντική στην περιοχή συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Από την βολταμετρική μελέτη, δεν παρατηρήθηκε επίδραση του πρόσθετου στα τυπικά δυναμικά αναγωγής, πέρα από τη μείωση των ρευμάτων αιχμής (peak currents). Αρκετά πειράματα ηλεκτροαπόθεσης με ποικίλες συγκεντρώσεις κιτρικών έδειξαν ότι η δομή XRD και η σύσταση EDX των λαμβανόμενων υμενίων δεν επηρεάστηκαν από την παρουσία του πρόσθετου. Στην πραγματικότητα, υψηλές συγκεντρώσεις Na₃Cit είχαν σαν αποτέλεσμα χαμηλότερες CIS(112) XRD εντάσεις κορυφών (περισσότερο τυχαία προσανατολισμένα αποθέματα) και μικρότερη κοκκομετρία. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία των κιτρικών ήταν μάλλον απαραίτητη στη σταθεροποίηση του διαλύματος απόθεσης και στον περιορισμό μεταβολής του pH κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, εξασφαλίζοντας μια πιο ελεγχόμενη ανάπτυξη, και κυρίως καλύτερη αναπαραγωγισιμότητα. Έτσι, θεωρώντας ότι η υψηλή συγκέντρωση κιτρικού [Cit] μπορεί να οδηγεί σε έγκλειση οργανικών προσμείξεων στα αποθέματα¹⁰, τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ρυθμίζοντας τη συγκέντρωση κιτρικού νατρίου ([Na₃(Cit)]) στα 25 mM. (Σε κάθε περίπτωση, δεν παρατηρήθηκε ενσωμάτωση άνθρακα ή οξυγόνου στα ηλεκτροαποθέματα μέσω EDX).



Σχήμα V-12: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, τα οποία παρασκευάστηκαν με $U_f = -1.2$ V, $U_r = -0.30$ V, $\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s από διαλύματα που περιείχαν 2.5 mM Cu(NO₃)₂, 5 mM In(NO₃)₃, 5 mM SeO₂, 60 mM KNO₃ με διαφορετικές συγκεντρώσεις Na₃Cit σε pH 1.63. Τα υμένια υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 350 °C για 30 min σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

Η επίδραση των συγκεντρώσεων κιτρικού νατρίου (Na_3Cit) μελετήθηκε σε διάλυμα απόθεσης 2.5:5:5. Στο υπό εξέταση εύρος δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτιθέμενων στρωμάτων πριν την πύρωση, αφού τα δείγματα περιείχαν κυρίως διμερείς και τριμερείς άμορφες/νανοκρυσταλλικές ενώσεις μεταξύ των προδρόμων. Ωστόσο, η θερμική τους κατεργασία αποκαθιστά σε κάθε περίπτωση την κρυσταλλικότητα με τα καλύτερα αποτελέσματα να λαμβάνονται στην περιοχή $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 25\text{--}150\text{ mM}$.

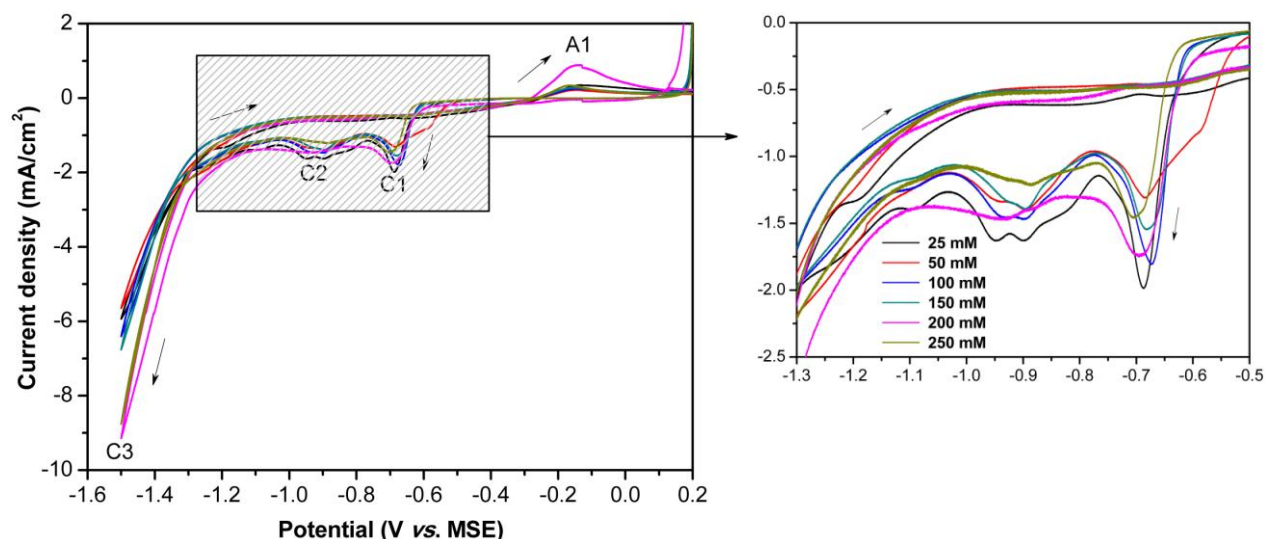
Η μελέτη των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης έδειξε ότι τα αποθέματα παρουσίαζαν μικρή περίσσεια χαλκού και σεληνίου, γεγονός που πιστοποιεί τον σχηματισμό διμερών ενώσεων χαλκοσεληνιδίων και επαληθεύεται από τα διαγράμματα XRD. Μετά τη θερμική κατεργασία, παρατηρείται μείωση της σχετικής αναλογίας του σεληνίου στο στερεό στρώμα σε σχέση με το In και τον Cu, επειδή τα αποθέματα περιείχαν στοιχειακό σελήνιο σε άμορφη κατάσταση, το οποίο είναι πτητικό και εξαχνώνεται σε θερμοκρασίες άνω των $200\text{ }^\circ\text{C}$ (βλ. Πίνακας V-11).

Πίνακας V-11

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

$[\text{Na}_3\text{Cit}]$ (mM)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited							
25	27.78	19.01	53.21	1.46	1.14	0.46	0.25
50	26.39	15.3	58.31	1.72	1.40	0.72	0.61
100	24.65	18.76	56.59	1.31	1.30	0.31	0.40
150	23.49	20.23	56.28	1.16	1.29	0.16	0.34
200	25.72	14.22	60.06	1.81	1.50	0.81	0.76
250	-	-	-	-	-	-	-
Annealed in N_2							
150	27.76	21.78	50.46	1.27	1.02	0.27	0.08
250	-	-	-	-	-	-	-

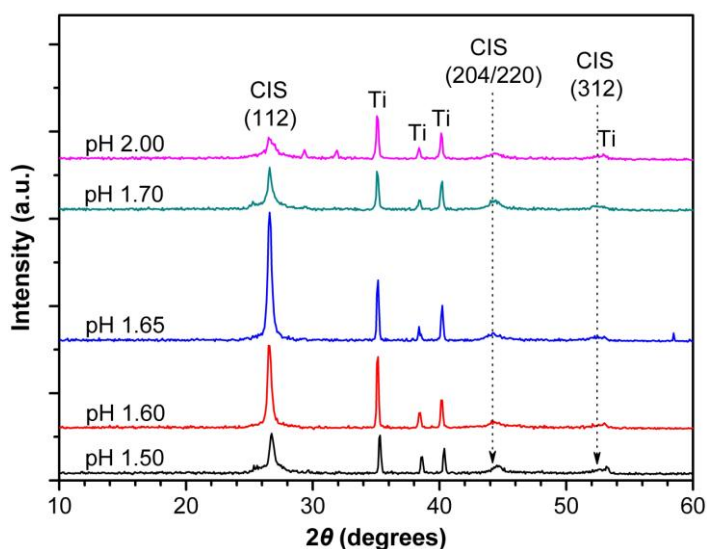
Κυκλικά βολταμμογραφήματα όξινων διαλυμάτων φαίνονται στο Σχήμα V-13 με διαφορετικές συγκεντρώσεις κιτρικού νατρίου. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ως βάση αποτελείται από $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{In}(\text{NO}_3)_3]:[\text{SeO}_2] = 2.5:5.0:5.0$ ($\times 10^{-3}\text{ M}$) με την συγκέντρωση του συμπλοκοποιητικού μέσου να αυξάνεται σταδιακά, προκειμένου να παρατηρηθεί η επίδρασή στις καμπύλες πόλωσης.



Σχήμα V-13: Κυκλικά βολταμμογραφήματα ($10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, στατικό ηλεκτρόδιο Ti, θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε διαλύματα $2.5\text{ mM Cu}(\text{NO}_3)_2$, $5\text{ mM In}(\text{NO}_3)_3$, 5 mM SeO_2 , 60 mM KNO_3 με $\text{pH } 1.63$ που περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις Na_3Cit .

5.2.3 pH του διαλύματος

Το pH του λουτρού, πέραν των θερμοδυναμικών επιπτώσεων στην αναγωγή του ιόντος σεληνίου, επηρεάζει την ανάπτυξη και τη δομή στερεάς κατάστασης μέσω της επίδρασης του στο ισοζύγιο του υδροξειδίου στην περιοχή του ηλεκτροδίου. Σε λουτρά υψηλών συγκεντρώσεων In(III) (12.5 και 25 mM), μια σχετικά χαμηλή τιμή pH εξασφαλίζει τοπική ανοχή του pH στην περιοχή της καθόδου, ικανή να αποτρέψει τον σχηματισμό ειδών In–OH. Η επίδραση του pH στην δομή και τη σύσταση των αποτιθέμενων υμενίων μελετήθηκε σε λουτρά με μικρή (2.5:5.0:5.0) και μεγάλη περίσσεια ινδίου (2.5:25:5.0) στην περιοχή pH = 1.50 έως 2.00. Παρά το γεγονός ότι εφαρμόστηκε ένας σταθερός αριθμός κύκλων για κάθε σειρά αποθέσεων, υπήρξαν διαφορές στα πραγματικά φαρανταϊκά φορτία μεταξύ των αποθεμάτων, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από την ιοντική ισχύ των διαλυμάτων, επιτρέποντας μόνο μια πρόχειρη εκτίμηση για την πιο ευνοϊκή τιμή του pH. Τα διαγράμματα περίθλασης για το λουτρό μεγάλης περισσειας ινδίου, απεικονίζονται στο Σχήμα V–14, και δείχνουν ότι μια τιμή pH στην περιοχή 1.60 έως 1.70 είναι καταλληλότερη για την λήψη προσανατολισμένων (112) υμενίων. Τα αποτελέσματα για υμένια που παρασκευάστηκαν από λουτρό μικρής περισσειας ινδίου (2.5:5.0:5.0) ήταν μικρής σημασίας και δεν παρουσιάζονται εδώ. Ωστόσο, για μια ακόμα φορά επαληθεύεται ότι η θερμική κατεργασία των υμενίων προκαλεί σημαντική βελτίωση του (112) προσανατολισμού για τιμές pH στην περιοχή από 1.60 έως 1.70.



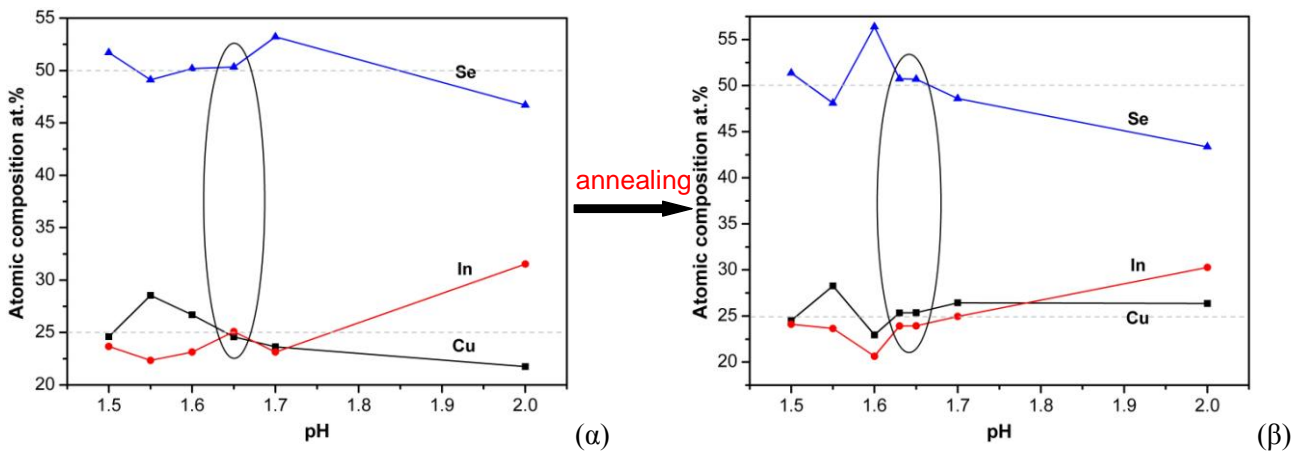
Σχήμα V–14: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s, 9000 κύκλους, θερμοκρασία περιβάλλοντος, από λουτρά 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit με τιμές pH μεταξύ 1.5 και 2.0. Ακριβής δεικτοδότηση/ταυτοποίηση δείχνει ότι πέραν του CIS και των συνήθων κυβικών εδροκεντρωμένων (f.c.c.) φάσεων $Cu_{2-x}Se$, $Cu_{1.8}Se$, και Cu_2Se (καθώς και $\gamma-In_2Se_3$ και μονοκλινές Se), τα υμένια σε pH = 2.0, 1.7 και 1.5 περιέχουν ίχνη ουμανγκίτη Cu_3Se_2 (#47–1745 στις 25.01°), ορθορομβικού Cu_2Se (#37–1187 περίπου στις 26.1°), και πολύ πιθανόν εξαγωνικού $\beta-In_2Se_3$ στις 25.064° (#23–0294 ή #20–0494).

Στοιχειομετρικά αποθέματα με ατομικούς λόγους Cu/In και Se/(Cu+In) πολύ κοντά στην μονάδα επιτυγχάνονται για $pH \leq 1.70$, αλλά σε $pH = 2$, επικρατούν διμερείς φάσεις σεληνιδίων του χαλκού και του ινδίου, με το περιεχόμενο ίνδιο στο στερεό είναι υψηλότερο, δίνοντας $Cu/In = 0.7$ και $Se/(Cu+In) = 0.9$ (βλ. Πίνακας V–12).

Πίνακας V-12

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

pH	Υμένια όπως αποτέθηκαν					Ανοπτημένα υμένια στους 350 °C για 30 min				
	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
1.50	24.61	23.68	51.71	1.04	1.07	24.52	24.11	51.37	1.02	1.06
1.55	28.55	22.34	49.11	1.28	0.97	28.27	23.64	48.09	1.20	0.93
1.60	26.69	23.14	50.17	1.15	1.01	22.96	20.65	56.39	1.11	1.29
1.63	24.54	24.73	50.73	0.99	1.03	25.34	23.92	50.74	1.06	1.03
1.65	24.58	25.09	50.33	0.98	1.01	25.37	23.93	50.7	1.06	1.03
1.70	23.65	23.13	53.22	1.02	1.14	26.44	24.96	48.6	1.06	0.95
2.00	21.75	31.54	46.71	0.69	0.88	26.37	30.28	43.35	0.87	0.77



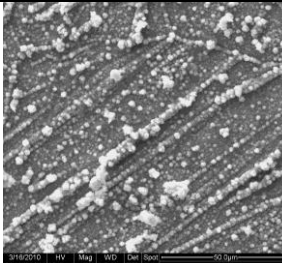
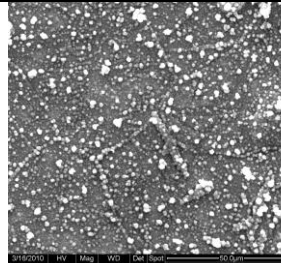
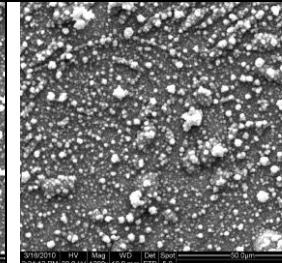
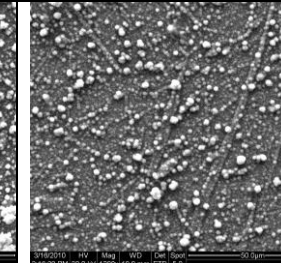
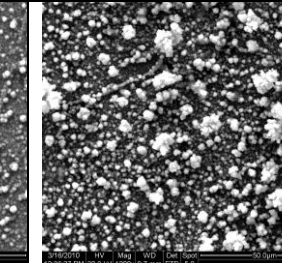
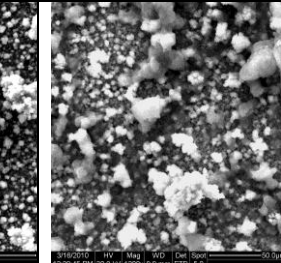
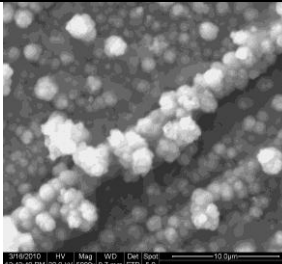
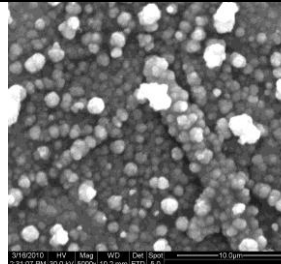
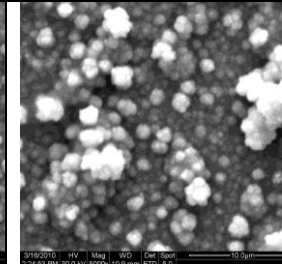
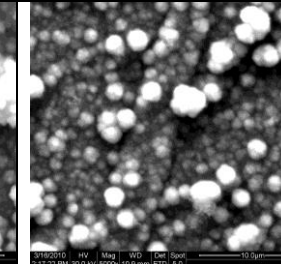
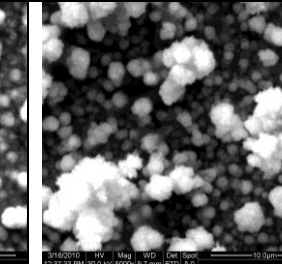
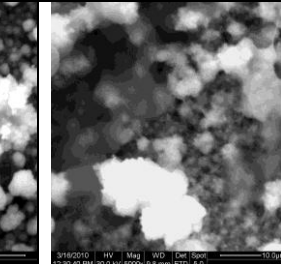
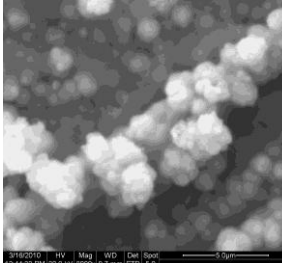
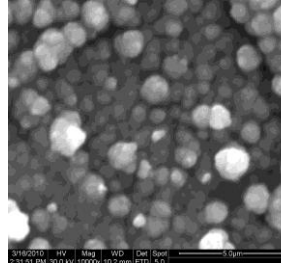
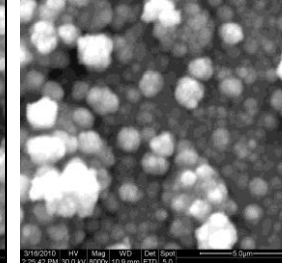
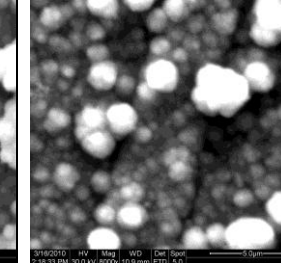
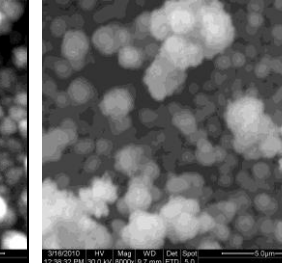
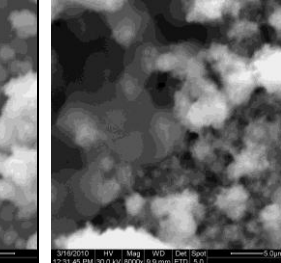
Σχήμα V-15: Εξάρτηση της ατομικής σύστασης των πρόδρομων συστατικών στο υμένιο από το pH του διαλύματος για υμένια (α) όπως αποτέθηκαν και (β) κατόπιν θερμικής κατεργασίας.

Στην συνέχεια, με την βοήθεια της εξίσωσης Scherrer, υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών στην περίπτωση της παλμικής απόθεσης μη κατεργασμένων υμενίων (βλ. Πίνακας V-13). Διαπιστώθηκε ότι, το μέγεθος των κόκκων δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή του pH και σε κάθε περίπτωση προκύπτουν αποθέματα μικρής κοκκομετρίας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την λήψη συνεκτικών υμενίων με καλή επιφανειακή μορφολογία, γεγονός που επαληθεύεται και από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (βλ. Πίνακας V-14).

Πίνακας V-13

Μέσο μέγεθος κόκκων όπως υπολογίστηκε από τον τύπο Warren της εξίσωσης Scherrer.

pH	$2\theta_{[112]}$ (deg.)	FWHM (deg.)	grain size (nm)	Sample characterization
As deposited				
1.50	26.60	0.363	27	} small grain samples
1.55	26.61	0.310	34	
1.60	26.58	0.373	26	
1.63	26.78	0.393	25	
1.65	26.76	0.404	23	
1.70	26.59	0.344	29	
2.00	26.60	0.670	13	

	1.50	1.55	1.60	1.65	1.70	2.00		
as deposited							50 μm	
								10 μm
								
Δm	0.04	0.28	0.15	-0.02	0.02	-0.31		
Δs	0.08	0.03	0.04	0.01	0.14	-0.20		

Πίνακας V-14

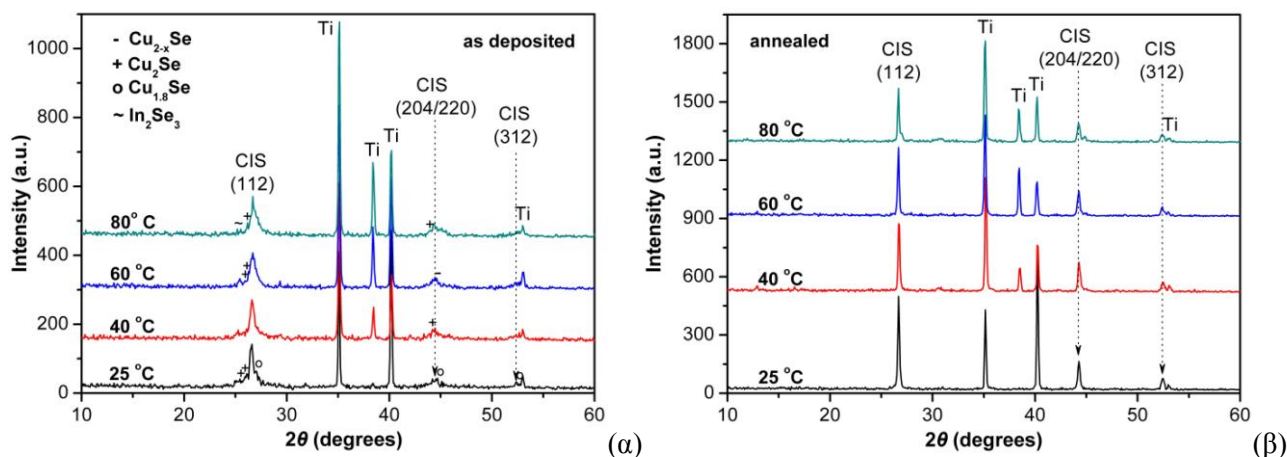
Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, που αποτέθηκαν παλμικά από λουτρό 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO₃, 0.25 M Na₃Cit, για διαφορετικές τιμές pH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s για 9000 κύκλους) με δυναμικό αιχμής $U_f = -1.2$ V και δυναμικό αναστροφής $U_r = -0.30$ V.

5.3 Θερμοκρασία λουτρού

Η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού μελετήθηκε από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 80 °C σε σειρές πειραμάτων απόθεσης για λουτρά με διαφορετικές συγκεντρώσεις. Έτσι, αποθέσεις με προφίλ $-1.2/-0.3$ V πραγματοποιήθηκαν είτε (i) διατηρώντας ένα καθορισμένο αριθμό κύκλων για όλες τις θερμοκρασίες, είτε (ii) μεταβάλλοντας τον αριθμό των κύκλων προκειμένου να εξασφαλίζεται παρόμοιο ηλεκτρολυτικό φορτίο σε κάθε θερμοκρασία, καθώς το μέσο ρεύμα απόθεσης αυξήθηκε σημαντικά με την θερμοκρασία. Η σημασία των αποτελεσμάτων εξαρτιόταν από τη σύσταση του λουτρού. Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού είχε σαν αποτέλεσμα τη λήψη αποθεμάτων δομικά κατώτερης ποιότητας, με περιεκτικότητα χαμηλότερη σε ίνδιο και υψηλότερη σε σελήνιο.

➤ Διάλυμα 2.5 : 25 : 5

Για ένα λουτρό 2.5:25:5.0, οι διαφορές στην απόκριση XRD μεταξύ των αποθεμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες δεν ήταν τόσο μεγάλες στις σειρές (i) και (ii) (βλ. Σχήμα V-16), αλλά η ατομική σύσταση των δειγμάτων βελτιώθηκε αποτελεσματικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Πίνακας V-15). Το συνολικό (ανηγμένο) ηλεκτρολυτικό φορτίο και η μέση πυκνότητα ρεύματος απόθεσης για κάθε δείγμα δίνονται στον Πίνακα V-16.

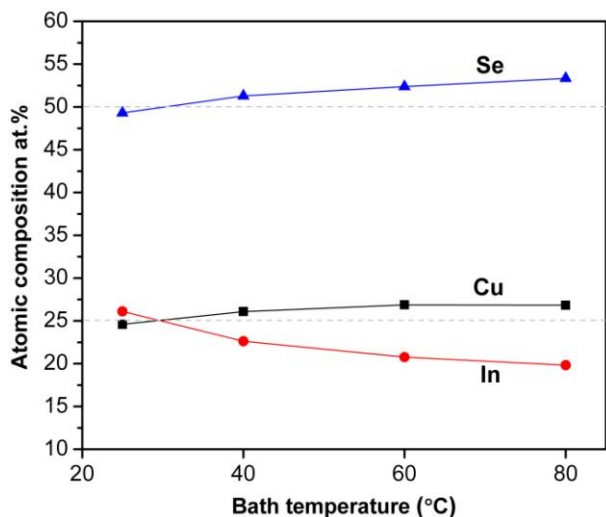


Σχήμα V-16: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων (μη κατεργασμένων και ανοπτημένων), τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ με περίοδο $T = 1$ s, 9000 κύκλους σε διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού (μεταβάλλοντας τον αριθμό των κύκλων). Η σύσταση του λουτρού ήταν 2.5:25:5.0, 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit με pH 1.65.

Πίνακας V-15

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

θ (°C)	διάλυμα	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited								
25		24.59	26.11	49.3	0.94	0.97	-0.06	-0.04
40		26.09	22.62	51.29	1.15	1.05	0.15	0.09
60		26.87	20.76	52.37	1.29	1.10	0.29	0.17
80	2.5 : 25 : 5	26.83	19.82	53.35	1.35	1.14	0.35	0.24
Annealed in N_2								
40		28.39	23.97	47.64	1.18	0.91	0.18	-0.05
80		26.11	22.65	51.24	1.15	1.05	0.15	0.09



Πίνακας V-16

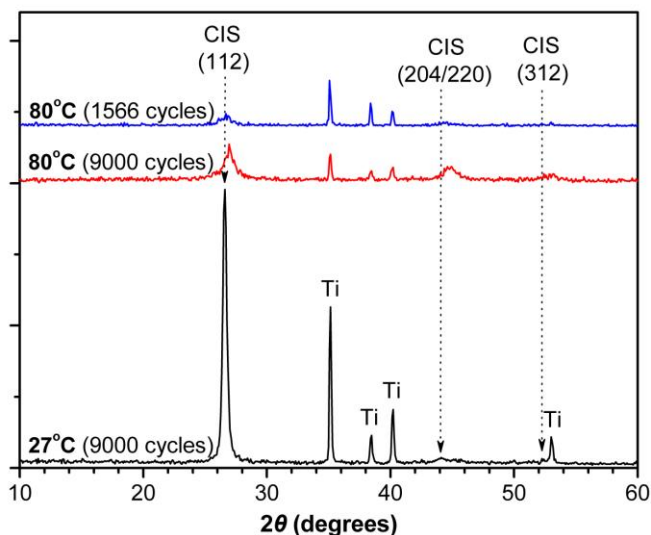
Τα δεδομένα που σχετίζονται με το Σχήμα V-17.

θ (°C)	Κύκλοι	Ανηγμένο φορτίο (C)	Πυκνότητα ρεύματος ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
25	3600	-1.36	-7.3
40	1800	-1.64	-15.3
60	900	-1.49	-21.7
80	900	-1.65	-35.3

Σχήμα V-17: Ατομική (EDX) σύσταση μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία αποτέθηκαν με προφίλ δυναμικού $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s σε διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού (μεταβάλλοντας τον αριθμό των κύκλων, Πίνακας 16). Η σύσταση του λουτρού ήταν 2.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 25 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 5.0 mM SeO_2 , 0.15 M KNO_3 , 0.25 M Na_3Cit , pH 1.65.

➤ **Διάλυμα 1 : 10 : 2**

Για ένα λουτρό 1:10:2, δηλ. με χαμηλότερες συγκεντρώσεις προδρόμων, η ποιότητα XRD των αποθεμάτων ήταν πολύ κατώτερη στους 80°C συγκρινόμενη με εκείνη στους 27°C , είτε στην περίπτωση που διατηρείται ίδιος ο αριθμός των κύκλων (9000), είτε στην περίπτωση μειούμενου αριθμού κύκλων (έως 1566), προκειμένου να επιτευχθεί παρόμοιο ηλεκτρολυτικό φορτίο (Σχήμα V-18) – το ανηγμένο φορτίο και η μέση πυκνότητα ρεύματος απόθεσης για κάθε δείγμα δίνονται στον Πίνακα V-17. Προφανώς, σε πειράματα υψηλής θερμοκρασίας, η κύρια κορυφή γύρω στις 26.6° μετατοπίζεται σε υψηλότερες γωνίες, εξαιτίας της επικράτησης του χαλκοσεληνιδίου.



Πίνακας V-17

Τα δεδομένα που σχετίζονται με το Σχήμα V-18.

θ (°C)	Κύκλοι	Ανηγμένο φορτίο (C)	Πυκνότητα ρεύματος ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
27	9000	-2.11	-5.7
80	9000	-11.62	-32.5
80	1566	-1.76	-13.8

Σχήμα V-18: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων παλμικών υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από λουτρό 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 διαφορετικών θερμοκρασιών και διαφορετικού αριθμού κύκλων, όπως επισημαίνεται στο διάγραμμα. Η κλίμακα των εντάσεων είναι ίδια και στα τρία διαγράμματα.

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης αποθεμάτων που προέκυψαν από την συνταγή 1:10:2, πριν και κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας, για διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού. Σε όλες τις θερμοκρασίες απόθεσης διαπιστώθηκε ότι τα μη κατεργασμένα υμένια παρουσίαζαν περίσσεια σεληνίου και έλλειμμα ινδίου, με εκείνο στους 80 °C να περιέχει το μικρότερο ποσοστό. Η ανόπτηση των δειγμάτων φάνηκε να μην επηρεάζει σημαντικά το χαλκό με το ίνδιο και σεληνίο να προσεγγίζουν την επιθυμητή αναλογία (1:2).

Πίνακας V-18

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, τα οποία παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

θ (°C)	Διάλυμα	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited								
10	1 : 10 : 2	21.3	22.17	56.53	0.96	1.30	-0.04	0.29
27		22.24	23.99	53.77	0.93	1.16	-0.07	0.14
80		26.36	20.94	52.71	1.26	1.11	0.26	0.18
Annealed in N₂								
10		23	28.23	48.77	0.81	0.95	-0.19	-0.09
27		22.38	26.96	50.67	0.83	1.03	-0.17	-0.02
80		26.82	25.61	47.56	1.05	0.91	0.05	-0.08

Πίνακας V-19

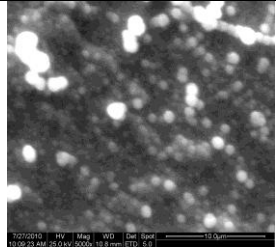
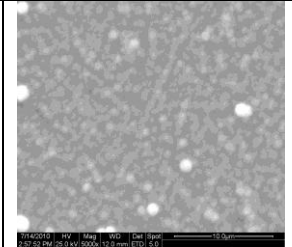
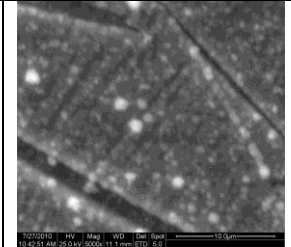
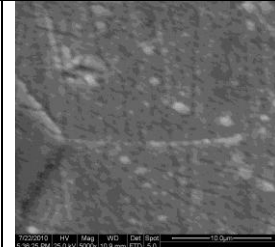
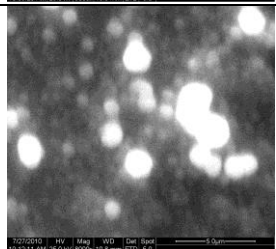
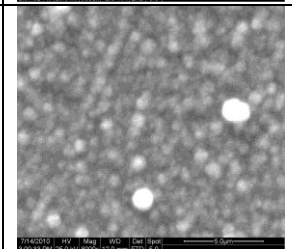
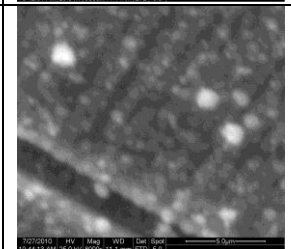
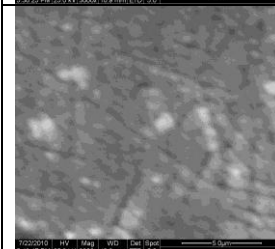



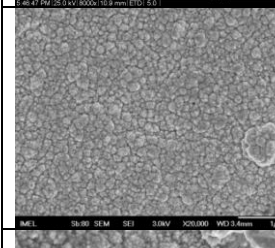



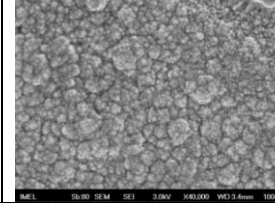
Μέσο μέγεθος κόκκων όπως υπολογίσθηκε από τον τύπο Warren της εξίσωσης Scherrer.

pH	2θ _[112] (deg.)	FWHM (deg.)	Grain size (nm)	Sample characterization
As deposited				
10	26.59	0.397	25	} small grain samples
27	26.58	0.306	35	
80	26.67	0.259	50	
Annealed in N₂				
10	26.74	0.252	53	} small grain samples
27	26.62	0.252	53	
80	26.63	0.203	235	} large grain samples

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών υπολογίσθηκε με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer στην περίπτωση της παλμικής απόθεσης υμενίων (κατεργασμένων και μη) από λουτρά διαφορετικών θερμοκρασιών (Πίνακας V-19). Στα μη κατεργασμένα δείγματα, το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα τη λήψη ομοιόμορφων και συνεκτικών αποθεμάτων με καλή επιφανειακή μορφολογία (βλ. Πίνακας V-20). Η ανόπτηση, από την άλλη, φαίνεται να επιδρά καταλυτικά στην κοκκομετρία. Μάλιστα, σε θερμοκρασία λουτρού 80 °C υπάρχει ραγδαία αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Από την παρατήρηση των εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας γίνεται φανερό ότι σε αυτή τη θερμοκρασία (των 80 °C) η ύπαρξη ρωγμών οφείλεται στην ανάπτυξη μηχανικών τάσεων, οι οποίες οδηγούν σε υμένια λιγότερο συνεκτικά. Φαίνεται επίσης ότι μια μικρή περίσσεια ινδίου, όπως στο ανοπτημένο δείγμα των 27 °C του Πίνακα V-20 (Cu/In = 0.83), σχετίζεται με μία πιο συνεκτική μωσαϊκή δομή, στην οποία η περίσσεια ινδίου πιθανόν λειτουργεί συγκολλητικά.

Πίνακας V-20

Εικόνες SEM θερμικά κατεργασμένων και μη υμενίων, που παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ με περίοδο $T = 1$ s, για διαφορετικές θερμοκρασίες λουτρού και διαφορετικό αριθμό κύκλων από λουτρά με σύσταση 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit και pH 1.75.

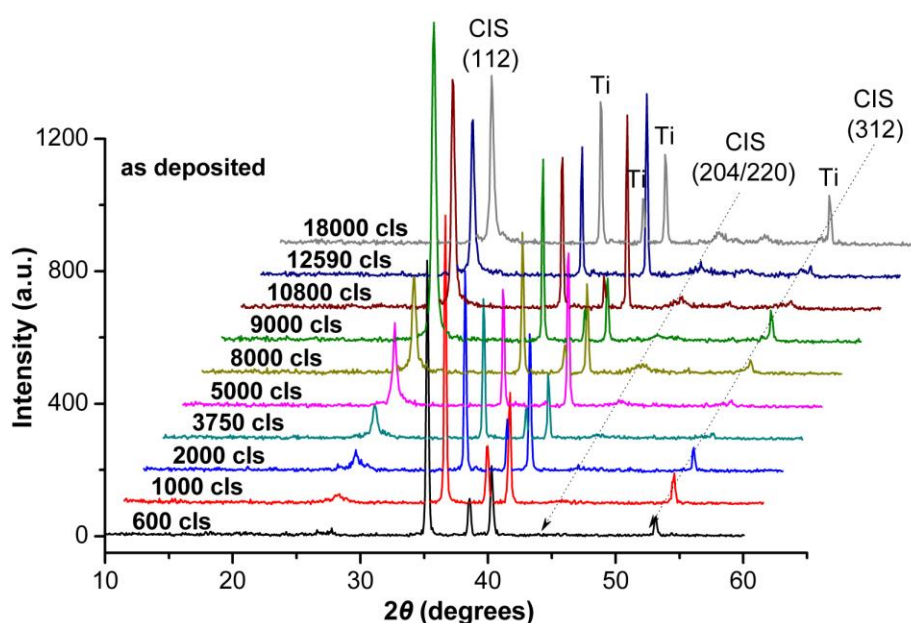
	10 °C	27 °C	80 °C		27 °C	
as deposited				annealed		10 μm
						5 μm
						1 μm (FESEM)
						100 nm (FESEM)
Δm	-0.04	-0.07	0.26		-0.17	
Δs	0.29	0.14	0.18		-0.02	

Γενικά, οι υψηλές θερμοκρασίες προάγουν την έκλυση υδρογόνου, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης απόθεσης, και υποβάθμιση των ιδιοτήτων του αποθέματος. Επιπρόσθετα, ο σχηματισμός τεφρού (ημιμεταλλικού και όχι άμορφου) Se αποπολώνει την αναγωγή Se(IV) και οδηγεί σε μια λιγότερο παθητικοποιημένη καθοδική επιφάνεια, ενισχύοντας τον ταχύ σχηματισμό κρυσταλλιτών Cu_xSe και παρεμποδίζοντας την αφομοίωση του αποτιθέμενου ινδίου, το οποίο εύκολα διαλύεται κατά τη διάρκεια του παλμού αναστροφής. Προφανώς, το σελήνιο αποτίθεται επιλεκτικά, διότι είναι πιο ευγενές από το ίνδιο, έτσι ώστε ακόμα και μεγάλη περίσσεια In(III) στο διάλυμα δεν προάγει την απόθεση του στοιχείου. Η απόθεση του In σε επιφάνεια Se θα ήταν απλούστερη, απουσία των ανταγωνιστικών δράσεων, δηλαδή αν το διάλυμα περιείχε μόνο το πρόδρομο του ινδίου, αλλά η αναγωγή του χαλκού ανταγωνίζεται δραστικά εκείνη του ινδίου¹³. Πράγματι, η κρυσταλλογραφική ανάλυση των αποθεμάτων αυτών έδειξε ότι η κύρια κορυφή CIS στις 26.6° μετατοπίζεται σε υψηλότερες γωνίες, εξαιτίας του αυξημένου σχηματισμού χαλκοσεληνιδίων. Ωστόσο, η εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών με διαφορετικά προφίλ παλμών χρήζει περαιτέρω μελέτης, αν και αίρει την απλότητα των ήπιων συνθηκών.

5.4 Διάρκεια απόθεσης

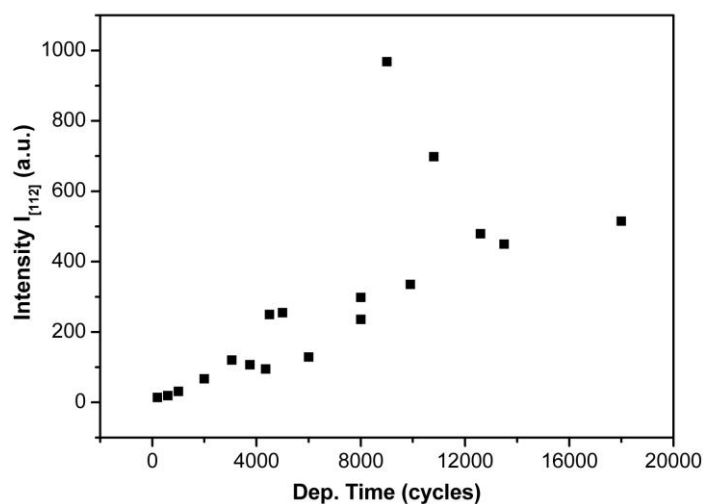
Προκειμένου να μελετηθεί η σχέση του πάχους των αποθεμάτων με την κρυσταλλικότητα τους, προσδιορίστηκε η ένταση της κορυφής (112)CIS σε δείγματα που αποτέθηκαν από διαλύματα 1:10:2 και 2.5:12.5:5, δηλαδή με χαμηλότερες και υψηλότερες συγκεντρώσεις προδρόμων, με μεταβολή του χρόνου απόθεσης (όπως καθορίζεται από την επιλογή του αριθμού των κύκλων απόθεσης). Σημειώνεται ότι για κάθε μία από τις δύο σειρές πειραμάτων το πάχος των αποθεμάτων ήταν ανάλογο του φορτίου ηλεκτρόλυσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συνθήκες των αποθέσεων ήταν ίδιες και θεωρώντας ότι η απόδοση της ηλεκτρόλυσης σε CuInSe_2 δε μεταβάλλεται στο εύρος των εφαρμοζόμενων φορτίων.

5.4.1 Διάλυμα απόθεσης 1:10:2



Σχήμα V-19: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων παλμικών υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 για διαφορετικό αριθμό κύκλων όπως επισημαίνεται στο διάγραμμα.

Από τα διαγράμματα περίθλασης φάνηκε ότι τα αποθέματα της σειράς 1:10:2 παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό τον (112) του χαλκοπυρίτη, με την ένταση του οποίου να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τον αριθμό των κύκλων. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων συνδέεται με τον χρόνο απόθεσης και άρα με το πάχος των υμενίων. Τα βέλτιστα αποθέματα με την μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα ελήφθησαν για χρόνο απόθεσης = 9000 κύκλων. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου απόθεσης οδηγεί σε καλά προσανατολισμένα υμένια, χαμηλότερης έντασης και μικρότερου πάχους, πιθανόν λόγω μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου που οφείλεται στην προοδευτική συσσώρευση των δευτερευόντων φάσεων (βλ. Σχήμα V-20).



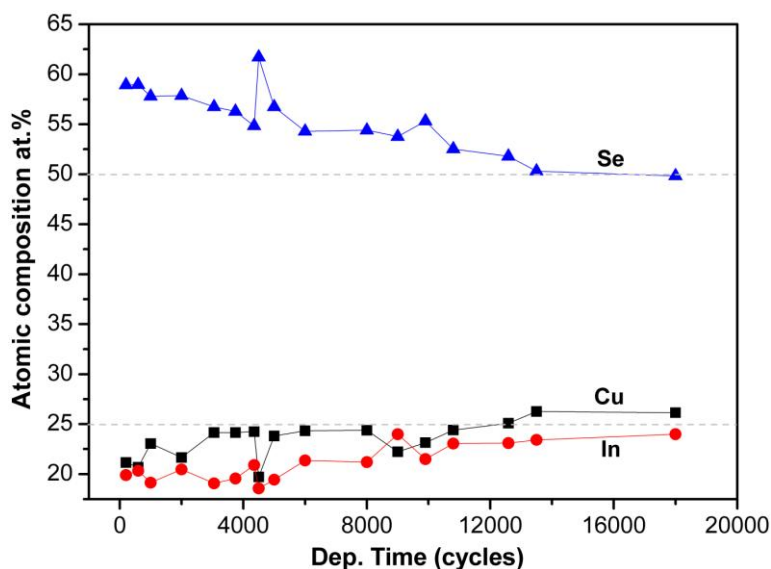
Σχήμα V-20: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για τα υμένα όπως αποτέθηκαν συναρτήσει του χρόνου απόθεσης (αριθμός κύκλων), από υδατικά λουτρά 1:10:2, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75.

Πίνακας V-21

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

A/A	Cycles	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
x1	200	21.17	19.9	58.93	1.06	1.43	0.06	0.46
x3	600	20.69	20.34	58.97	1.02	1.44	0.02	0.44
x2	1000	23.06	19.15	57.8	1.20	1.37	0.20	0.44
x4	2000	21.67	20.47	57.86	1.06	1.37	0.06	0.39
p95	3050	24.16	19.09	56.75	1.27	1.31	0.27	0.39
p128	3750	24.15	19.56	56.29	1.23	1.29	0.23	0.36
p136	4350	24.24	20.91	54.85	1.16	1.21	0.16	0.26
p91	4500	19.72	18.58	61.70	1.06	1.61	0.06	0.64
p126	5000	23.81	19.44	56.75	1.22	1.31	0.22	0.38
p135	6000	24.33	21.37	54.30	1.14	1.19	0.14	0.23
(p127)	8000	24.38	21.21	54.41	1.15	1.19	0.15	0.24
(p134)	8000	23.43	24.76	51.81	0.95	1.08	-0.05	0.06
p92	9000	22.24	23.99	53.77	0.93	1.16	-0.07	0.14
p129	9900	23.16	21.51	55.33	1.08	1.24	0.08	0.26
p148	10800	24.40	23.06	52.54	1.06	1.11	0.06	0.12
p142	12590	25.09	23.11	51.80	1.09	1.07	0.09	0.10
p145	13500	26.26	23.42	50.32	1.12	1.01	0.12	0.04
p149	18000	26.16	24.00	49.84	1.09	0.99	0.09	0.02

Στον παραπάνω Πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης αποθεμάτων που προέκυψαν από την συνταγή 1:10:2, για διαφορετικό αριθμό εφαρμοζόμενων κύκλων. Στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του υμενίου (< 2000 κύκλους), τα αποθέματα παρουσίαζαν περίσσεια σεληνίου και έλλειμμα ινδίου και χαλκού. Η επιθυμητή περιεκτικότητα του χαλκού αποκαθίσταται σύντομα (≈ 3500 κύκλους) και η περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί βαθμιαία στη μείωση του περιεχόμενου σεληνίου και την αύξηση του χαλκού. Τα καλύτερα δείγματα ελήφθησαν σε χρόνους απόθεσης > 9000 κύκλων, όπου οι τιμές προσεγγίζουν την επιθυμητή στοιχειομετρία (1:1:2).

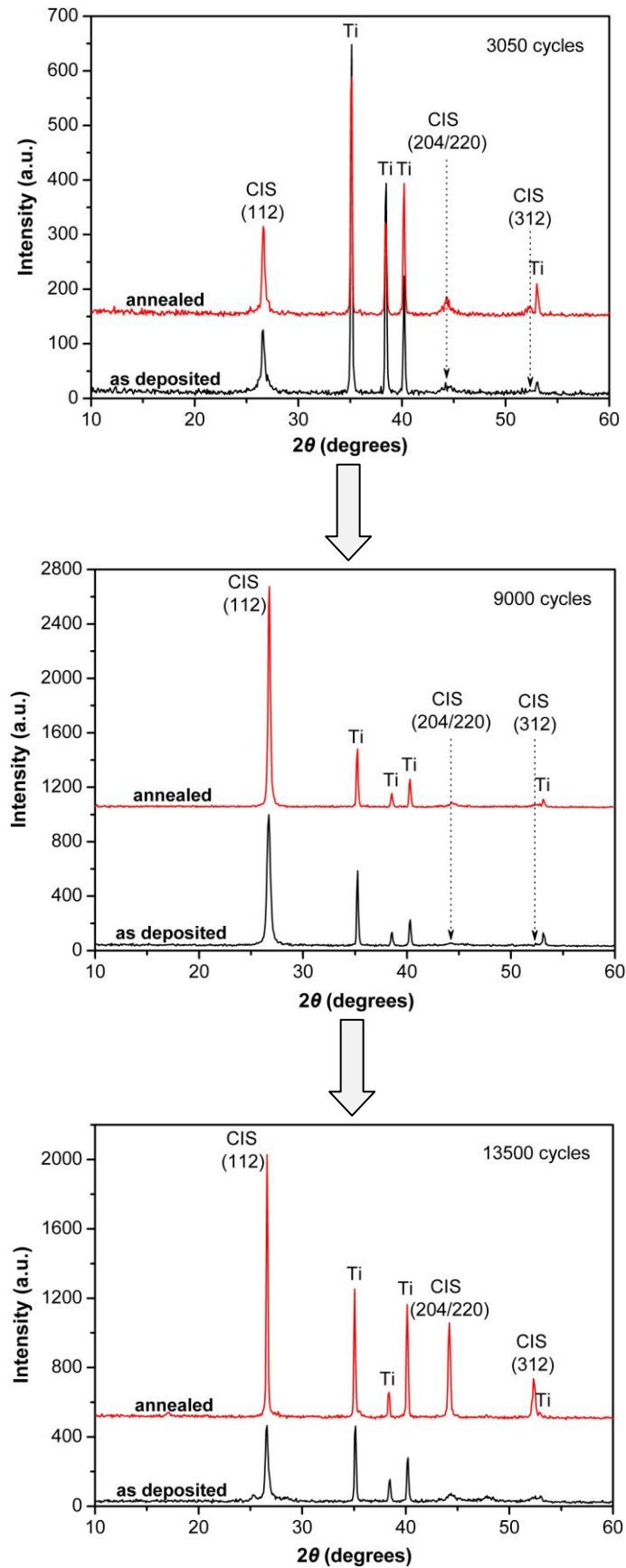


Σχήμα V-21: Ατομική (EDX) σύσταση μη κατεργασμένων υμενίων CIS, τα οποία αποτέθηκαν με προφίλ δυναμικού $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s μεταβάλλοντας τον αριθμό των κύκλων. Η σύσταση του λουτρού ήταν 1.0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 10 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75.

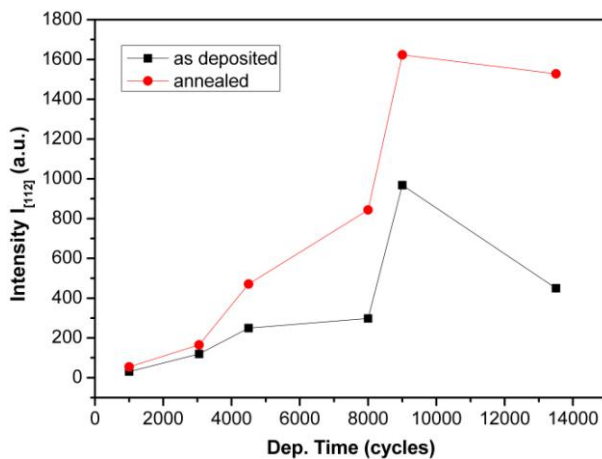
➤ **Θερμική κατεργασία**

Στην συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια διαγράμματα περίθλασης παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 και κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s. Σκοπός αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης της ανόπτησης στην κρυσταλλικότητα των υμενίων, για διαφορετικό αριθμό κύκλων (χρόνο απόθεσης).

Τα δείγματα της σειράς 1:10:2 παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό των (112)CIS από το στάδιο ακόμα της απόθεσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ανόπτηση βελτιώνει σημαντικά την κρυσταλλικότητα των αποθεμάτων, λόγω μετασχηματισμού των θερμοδυναμικά ασταθών διμερών και τριμερών φάσεων σε κρυσταλλικό CuInSe_2 . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υμένια που παρασκευάστηκαν σε μεγάλους αριθμούς κύκλων (13500 κύκλους), τα οποία μετά την πύρωση αποκτούν τυχαίο προσανατολισμό με την εμφάνιση όλων των χαρακτηριστικών κρυσταλλικών επιπέδων (112), (204), (220) και (312) της χαλκοπυριτικής δομής. Στο Σχήμα V-23 φαίνεται ότι η θερμική κατεργασία των υμενίων επιφέρει αύξηση στην ένταση της κύριας κορυφής (112), η οποία είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος απόθεσης.



Σχήμα V-22: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 και κατόπιν θερμικής κατεργασίας στους $350^\circ C$ για 30 min. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s για διαφορετικό αριθμό κύκλων, όπως επισημαίνεται παραπάνω.



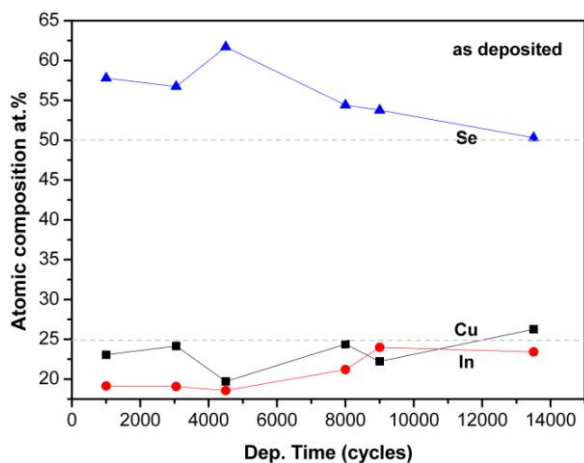
Σχήμα V-23: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για τα υμένια όπως αποτέθηκαν και κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας συναρτήσει του χρόνου απόθεσης (αριθμός κύκλων), από υδατικά λουτρά 1:10:2, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα δείχνουν ότι η θερμική κατεργασία των αποθεμάτων δεν επηρεάζει αισθητά τις περιεκτικότητες των πρόδρομων συστατικών στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του υμενίου (< 4500 κύκλους). Ωστόσο, η περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί σε αποθέματα των οποίων η περιεκτικότητα σε χαλκό διατηρείται σταθερή, ενώ η περιεκτικότητα του ινδίου αυξάνεται ελαφρώς με ταυτόχρονη μείωση εκείνης του σεληνίου στο στερεό στρώμα. Το άμορφο στοιχειακό σελήνιο που περιέχεται στα αποθέματα είναι πτητικό και εξαχνώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες.

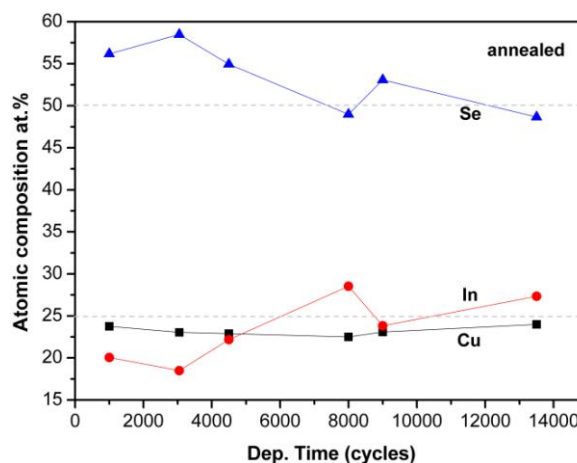
Πίνακας V-22

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

cycles	Υμένια όπως αποτέθηκαν					Ανοπτημένα υμένια (350 °C για 30 min)				
	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
1000	23.06	19.15	57.8	1.20	1.37	23.76	20.05	56.19	1.19	1.28
3050	24.16	19.09	56.75	1.27	1.31	23.04	18.48	58.48	1.25	1.41
4500	19.72	18.58	61.7	1.06	1.61	22.89	22.17	54.94	1.03	1.22
8000	24.38	21.21	54.41	1.15	1.19	22.51	28.52	48.98	0.79	0.96
9000	22.24	23.99	53.77	0.93	1.16	23.09	23.83	53.08	0.97	1.13
13500	26.26	23.42	50.32	1.12	1.01	24	27.34	48.67	0.88	0.95

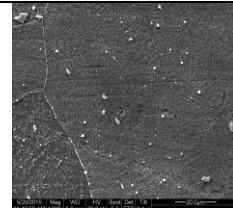
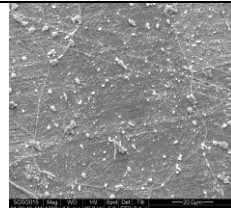
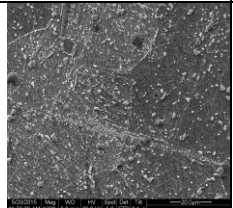
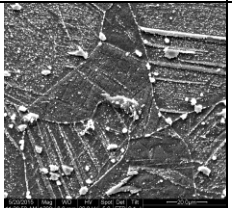
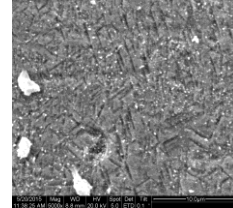
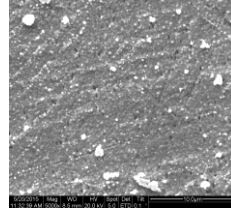
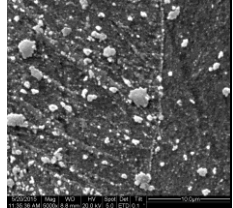
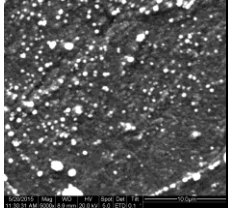
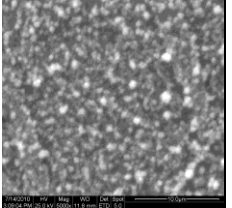

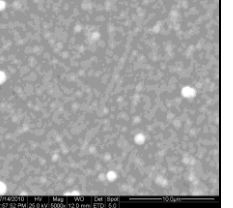
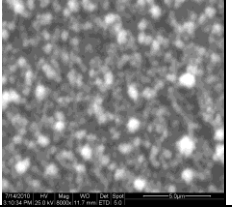
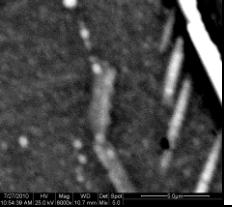
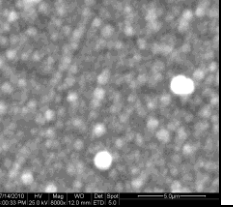


(α)



(β)

Σχήμα V-24: Ατομική (EDX) σύσταση για (α) μη κατεργασμένα και (β) ανοπτημένα υμένια CIS, τα οποία αποτέθηκαν σε -1.2/-0.3 V, γ = 10% και T = 1 s από διάλυμα 1.0 mM Cu(NO₃)₂, 10 mM In(NO₃)₃, 2.0 mM SeO₂, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75, μεταβάλλοντας τον αριθμό των κύκλων.

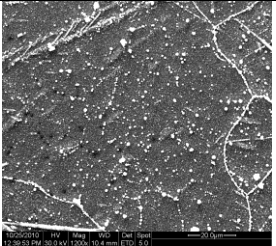
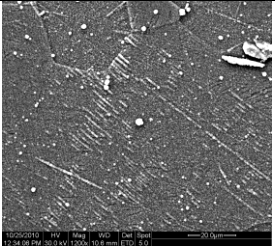
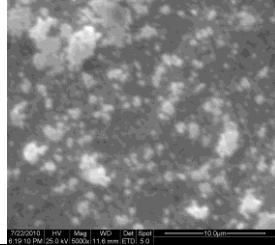
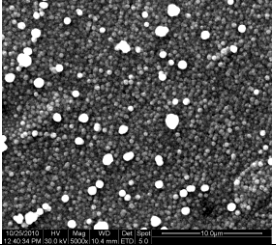
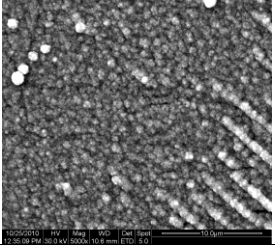
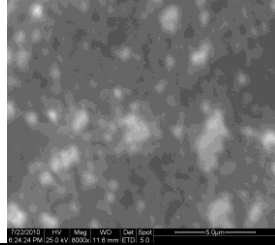
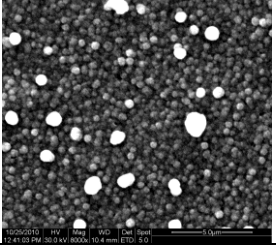
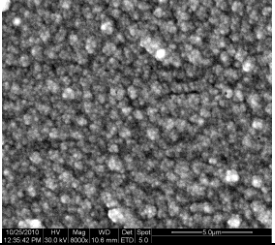
	200 cycles	600 cycles	1000 cycles	2000 cycles	3050 cycles	4500 cycles	9000 cycles	
as deposited								20 μm
								10 μm
								5 μm
Δm	0.06	0.02	0.20	0.06	0.27	0.06	-0.07	
Δs	0.46	0.44	0.44	0.39	0.39	0.64	0.14	

Πίνακας V-23

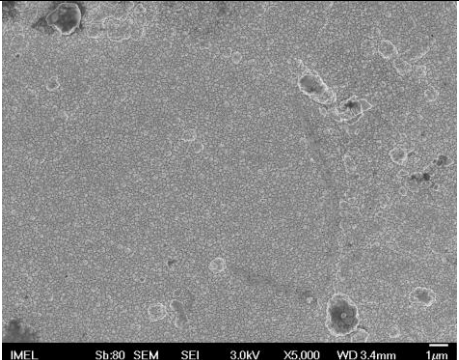
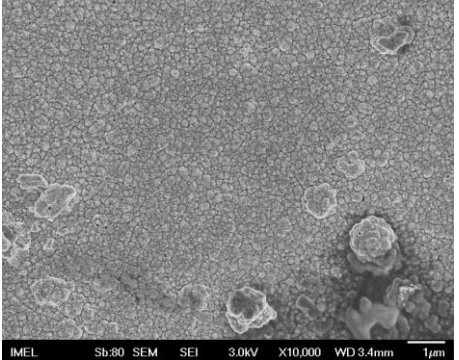
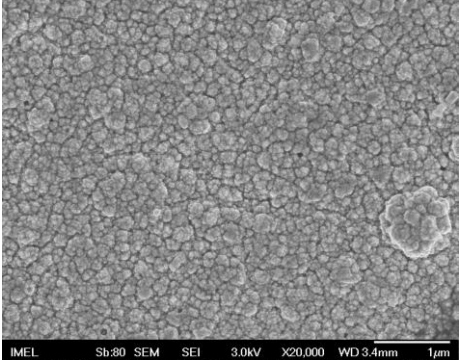
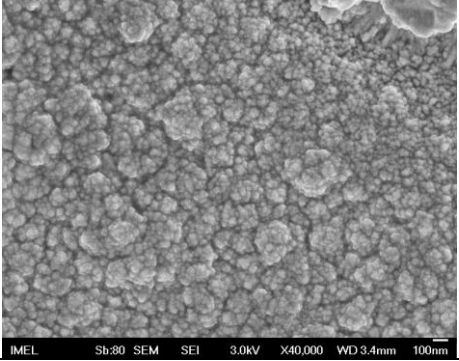
Εικόνες SEM μη κατεργασμένων παλμικών υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 για διαφορετικό αριθμό κύκλων.

Πίνακας V-24

Εικόνες SEM θερμικά κατεργασμένων (στους 350 °C για 30 min) παλμικών υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75 για διαφορετικό αριθμό κύκλων.

	3050 cycles	4500 cycles	9000 cycles	
annealed				20 μm
				10 μm
				5 μm
Δm	0.25	0.03	-0.03	
Δs	0.49	0.23	0.12	

Με προσεκτική εξέταση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, διαπιστώνεται ότι τα υμένια που παρασκευάστηκαν από λουτρά 1:10:2 αποτελούνται από σφαιρικούς σχηματισμούς με σχετικά συμπαγή δομή. Έχουν στιλπνή επιφανειακή μορφολογία και η αύξηση του αριθμού των κύκλων συνεπάγεται μεγαλύτερη ομοιομορφία των αποθεμάτων. Η θερμική κατεργασία των αποθεμάτων σε συνδυασμό με το υψηλό λόγο Se/(Cu+In) έχει σαν αποτέλεσμα πιο συνεκτικά υμένια, αποτελούμενα από μικρότερα σωματίδια (Πίνακες V-24, V-25).

		9000 cycles (FESEM)	
annealed			
		1 µm x10000	
		1 µm x20000	
		100 nm x40000	
Δm		-0.03	
Δs		0.12	

Πίνακας V-25

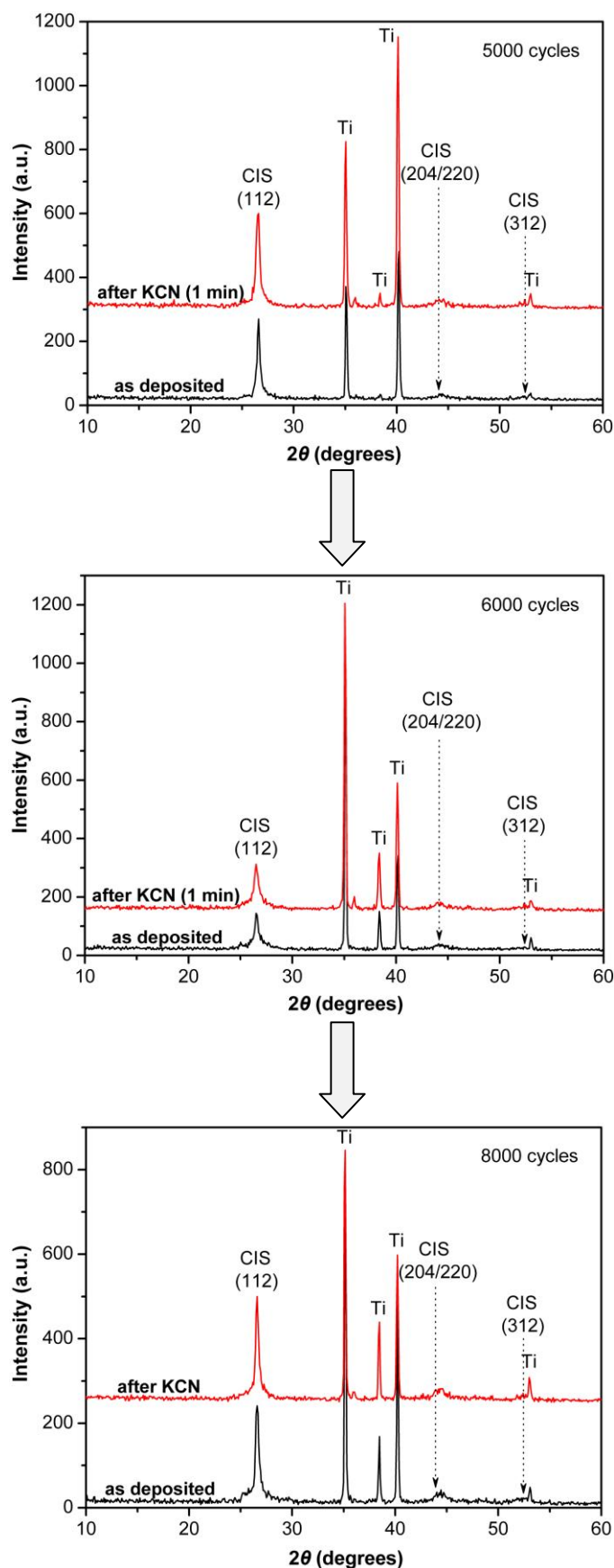
Εικόνες FESEM θερμικά κατεργασμένου (στους 350 °C για 30 min) υμενίου, το οποίο παρασκευάστηκε σε -1.2/-0.3 V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 για χρόνο απόθεσης 9000 κύκλων.

➤ Χημική κατεργασία με KCN

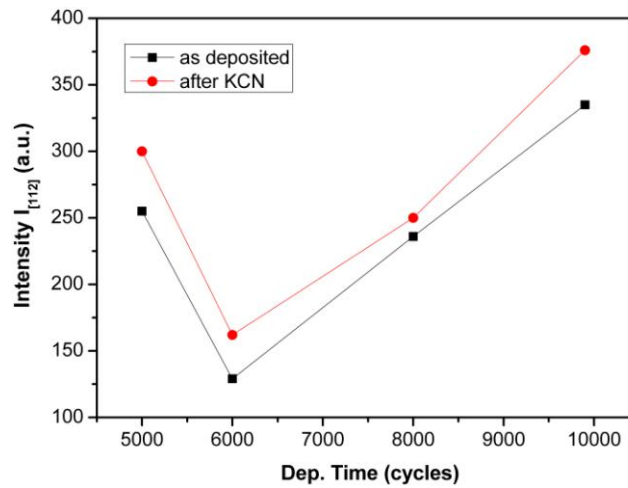
Η χημική προσβολή των αποθεμάτων με διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) συγκέντρωσης 0.5 M είναι μία διαδικασία που ακολουθεί την ηλεκτροαπόθεση και επιδρά στη σύνθεση, τη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα των υμενίων, επηρεάζοντας παράλληλα και τις οπτικές ιδιότητες. Η κατεργασία αυτή εφαρμόζεται για την απομάκρυνση περίσσειας χαλκού και γενικά χαλκογενιδίων από τα δείγματα, ενώ η διάρκεια της χημικής προσβολής φαίνεται να μην επιδρά στη στοιχειομετρία των υμενίων. Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε εμβάπτιση του δοκιμίου σε διάλυμα KCN για διαφορετικούς χρόνους (10 sec και 1 min). Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε υμένα μικρού πάχους η κατεργασία αυτή μπορεί να αποβεί καταστρεπτική, λόγω μερικής αποκόλλησης του αποθέματος από το δοκίμιο.

Ακολούθως παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια διαγράμματα περίθλασης παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75 και κατόπιν χημικής τους κατεργασίας με KCN. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν -1.2/-0.3 V, γ = 10% για περίοδο T = 1 s. Σκοπός αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης της χημικής προσβολής στην κρυσταλλικότητα των υμενίων, για διαφορετικό αριθμό κύκλων (χρόνο απόθεσης).

Από την παρατήρηση των διαγραμμάτων περίθλασης φαίνεται ότι η χημική κατεργασία των αποθεμάτων οδηγεί στην ομαλοποίηση του υποβάθρου, με ταυτόχρονη λήψη πιο ομοιόμορφων και οξέων κορυφών. Αυτό επιβεβαιώνει την απομάκρυνση διμερών ενώσεων χαλκοσεληνιδίων, οι χαρακτηριστικές κορυφές των οποίων βρίσκονται στην περιοχή γύρω από τις κύριες κορυφές του χαλκοπυρίτη CIS. Επιπλέον, από το Σχήμα V-26 γίνεται φανερό ότι η απομάκρυνση αυτή συνδέεται άμεσα με την μικρή μείωση της έντασης της κορυφής (112), εξαιτίας της συνεισφοράς των κορυφών των διμερών ενώσεων στην ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής του CuInSe₂.



Σχήμα V-25: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 και κατόπιν χημικής κατεργασίας σε διάλυμα 0.5 M KCN για διαφορετικούς χρόνους (10 sec, 1 min). Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s για διαφορετικό αριθμό κύκλων, όπως επισημαίνεται παραπάνω.



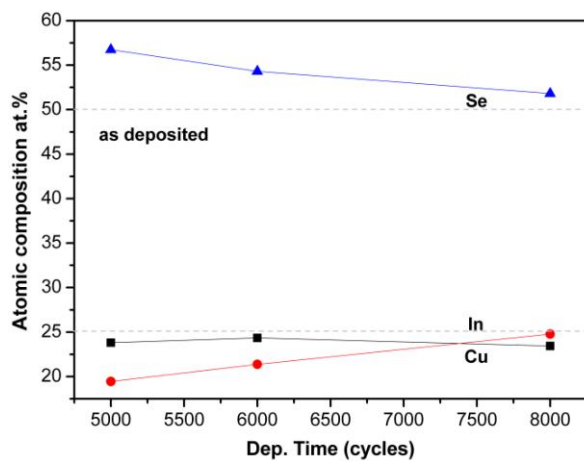
Σχήμα V-26: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για τα υμένια όπως αποτέθηκαν και κατόπιν χημικής τους κατεργασίας σε διάλυμα 0.5 M KCN συναρτήσει του χρόνου απόθεσης (αριθμός κύκλων), από υδατικά λουτρά 1:10:2, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα δείχνουν ότι η χημική προσβολή των αποθεμάτων, που παρασκευάστηκαν σε χρόνους μέχρι 10 min (6000 κύκλους), προκαλεί σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού με ταυτόχρονη μικρή αύξηση εκείνης του σεληνίου. Στην περίπτωση, τώρα, υμενίων μεγαλύτερου πάχους (σε χρόνους απόθεσης > 10 min) η χημική κατεργασία με KCN συνεπάγεται μικρή μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού με σημαντική μείωση εκείνης του σεληνίου. Όσο για την συγκέντρωση του ινδίου, αυτή αυξάνεται σταδιακά βαθμιαία με τον χρόνο απόθεσης (Σχήμα V-27).

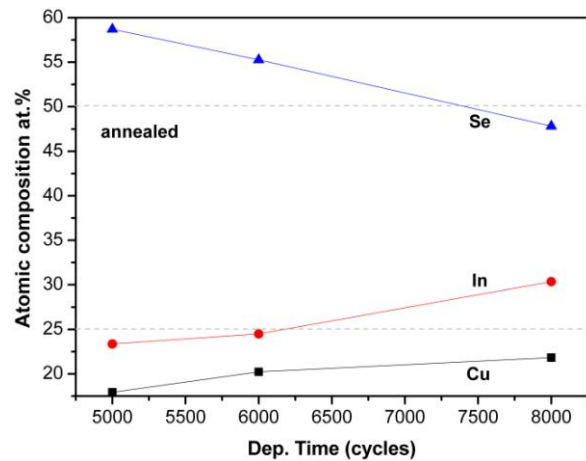
Πίνακας V-26

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

cycles	Υμένια όπως αποτέθηκαν					Κατεργασμένα υμένια (0.5 M KCN)				
	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
5000 (1 min)	23.81	19.44	56.75	1.22	1.31	17.92	23.36	58.72	0.77	1.42
6000 (1 min)	24.33	21.37	54.3	1.14	1.19	20.23	24.49	55.28	0.83	1.24
8000	23.43	24.76	51.81	0.95	1.08	21.81	30.36	47.82	0.72	0.92



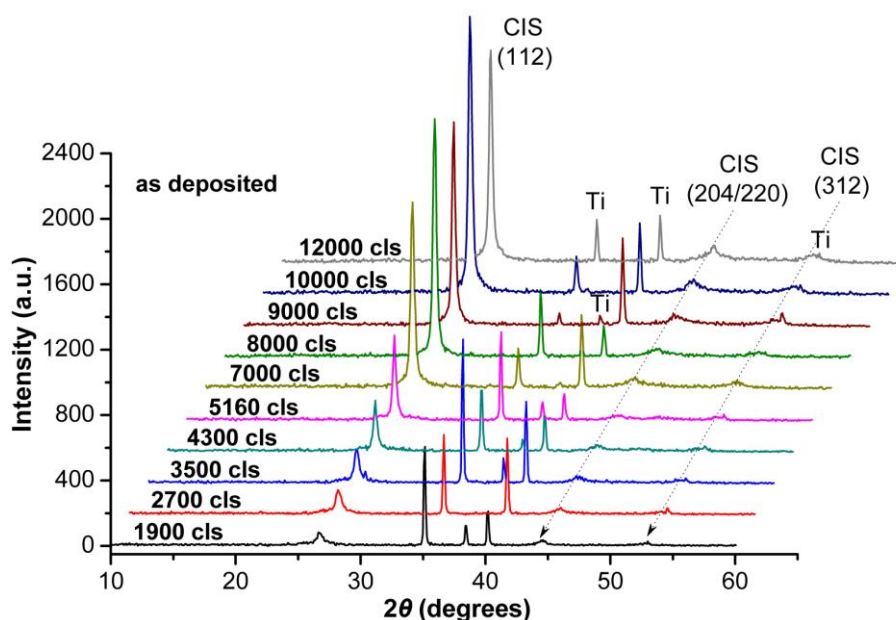
(α)



(β)

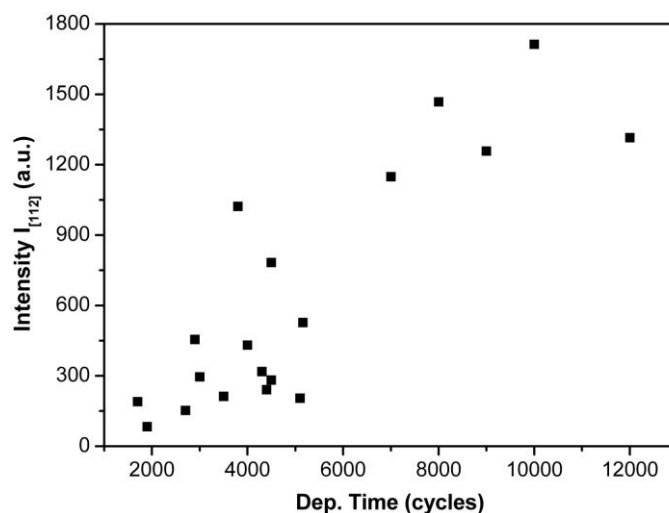
Σχήμα V-27: Ατομική (EDX) σύσταση υμενίων CIS (α) όπως αποτέθηκαν και (β) κατόπιν χημικής τους κατεργασίας συναρτήσει του αριθμού των κύκλων. Τα αποθέματα παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ και $T = 1$ s από διάλυμα 1.0 mM Cu(NO₃)₂, 10 mM In(NO₃)₃, 2.0 mM SeO₂, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, με pH 1.75.

5.4.2 Διάλυμα απόθεσης 2.5:12.5:5



Σχήμα V-28: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων παλμικών υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 για διαφορετικό αριθμό κύκλων όπως επισημαίνεται στο διάγραμμα.

Από τα διαγράμματα περίθλασης φάνηκε ότι τα αποθέματα της σειράς 2.5:12.5:5 παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό τον (112) του χαλκοπυρίτη, με την ένταση του οποίου να αυξάνεται και εδώ σχεδόν γραμμικά με τον αριθμό των κύκλων. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων συνδέεται με τον χρόνο απόθεσης και άρα με το πάχος των υμενίων. Τα βέλτιστα αποθέματα με την μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα ελήφθησαν για χρόνο απόθεσης = 10000 κύκλων. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου απόθεσης οδηγεί σε καλά προσανατολισμένα υμένια, όμως χαμηλότερης έντασης και μικρότερου πάχους, πιθανόν λόγω μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης εξαιτίας της προοδευτικής συσσώρευσης δευτερευόντων φάσεων (βλ. Σχήμα V-29).



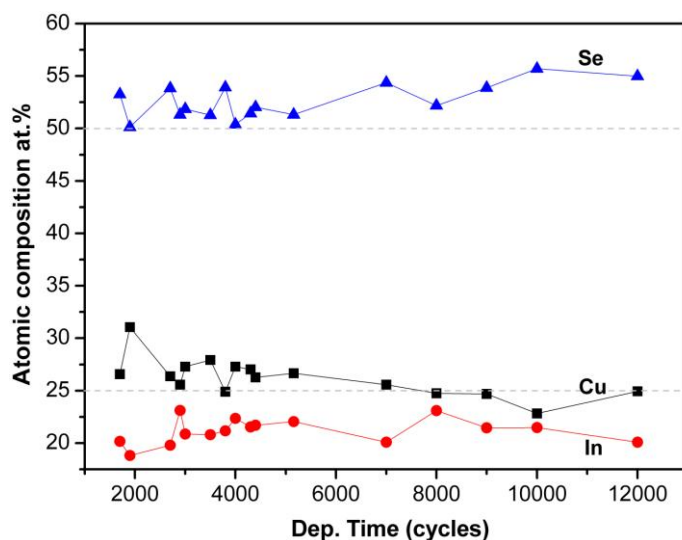
Σχήμα V-29: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για τα υμένια όπως αποτέθηκαν συναρτήσει του χρόνου απόθεσης (αριθμός κύκλων), από υδατικά λουτρά 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75.

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης αποθεμάτων που προέκυψαν από την συνταγή 2.5:12.5:5, για διαφορετικό αριθμό εφαρμοζόμενων κύκλων. Στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του υμενίου (< 5000 κύκλους), τα αποθέματα παρουσίαζαν περίσσεια χαλκού και σεληνίου και έλλειμμα ινδίου. Η επιθυμητή περιεκτικότητα του χαλκού αποκαθίσταται περίπου στους 7000 κύκλους και η περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί βαθμιαία στη μείωση του περιεχόμενου ινδίου και την αύξηση του σεληνίου. Τα καλύτερα δείγματα ελήφθησαν σε χρόνους απόθεσης \approx 8000 κύκλων, όπου οι τιμές προσεγγίζουν την επιθυμητή στοιχειομετρία (1:1:2).

Πίνακας V-27

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

A/A	Cycles	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
p97	1700	26.57	20.17	53.26	1.32	1.14	0.32	0.22
p132	1900	31.06	18.8	50.14	1.65	1.01	0.65	0.15
p138	2700	26.37	19.79	53.84	1.33	1.17	0.33	0.26
p96	2900	25.57	23.1	51.33	1.11	1.05	0.11	0.08
p131	3000	27.28	20.86	51.86	1.31	1.08	0.31	0.15
p139	3500	27.92	20.8	51.28	1.34	1.05	0.34	0.14
p130	3800	24.9	21.17	53.93	1.18	1.17	0.18	0.22
p140	4000	27.28	22.35	50.37	1.22	1.01	0.22	0.07
p144	4300	27.01	21.54	51.45	1.25	1.06	0.25	0.12
p141	4400	26.26	21.7	52.04	1.21	1.09	0.21	0.14
p143	5160	26.65	22.04	51.31	1.21	1.05	0.21	0.11
x6	7000	25.56	20.08	54.36	1.27	1.19	0.27	0.27
x8	8000	24.74	23.09	52.18	1.07	1.09	0.07	0.11
x5	9000	24.68	21.45	53.88	1.15	1.17	0.15	0.21
x9	10000	22.82	21.48	55.7	1.06	1.26	0.06	0.28
x7	12000	24.94	20.08	54.98	1.24	1.22	0.24	0.29

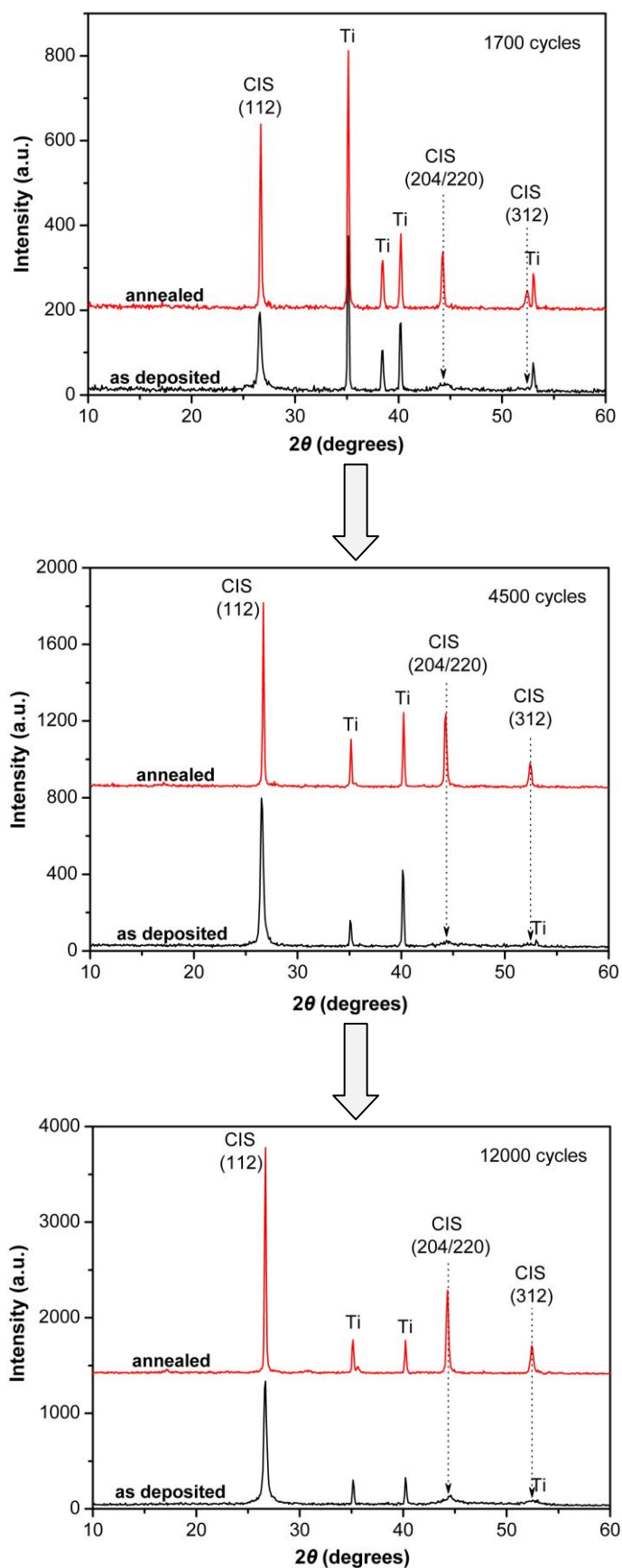


Σχήμα V-30: Ατομική (EDX) σύσταση μη κατεργασμένων υμενίων CIS, τα οποία αποτέθηκαν με προφίλ δυναμικού $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s μεταβάλλοντας τον αριθμό των κύκλων. Η σύσταση του λουτρού ήταν 2.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 12.5 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 5.0 mM SeO_2 , 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75.

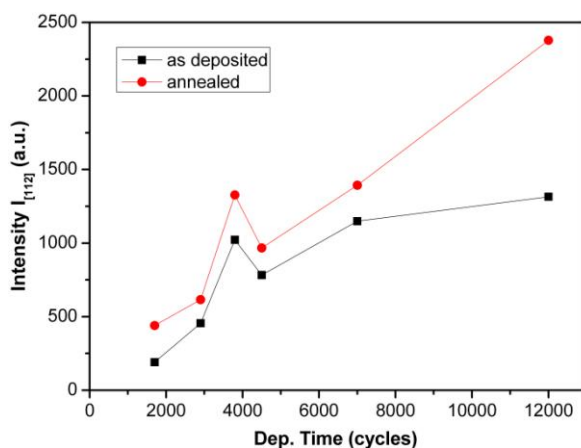
➤ **Θερμική κατεργασία**

Ακολουθώς παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια διαγράμματα περίθλασης παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διάλυμα 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 και κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s. Σκοπός αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης της ανόπτησης στην κρυσταλλικότητα των υμενίων, για διαφορετικό αριθμό κύκλων (χρόνο απόθεσης).

Τα δείγματα της σειράς 2.5:12.5:5 παρουσιάζουν από το στάδιο ακόμα της απόθεσης μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα συγκριτικά με εκείνα της 1:10:2 για τον ίδιο αριθμό κύκλων, γεγονός που σημαίνει ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των πρόδρομων συστατικών στο διάλυμα ευνοούν την ταχύτερη ανάπτυξη της χαλκοπυριτικής ένωσης CuInSe_2 . Σε κάθε περίπτωση, τα μη κατεργασμένα υμένια εμφάνιζαν εκλεκτικό προσανατολισμό $\text{CuInSe}_2(112)_{\text{τετρ}}$ σε αντίθεση με τα θερμικά κατεργασμένα που ήταν τυχαία προσανατολισμένα. Αυτό εξηγήθηκε από την εμφάνιση των κυριότερων χαρακτηριστικών ανακλάσεων (112), (204)/(220) και (312) του χαλκοπυρίτη CIS. Από τα διαγράμματα περίθλασης γίνεται φανερό ότι η ανόπτηση σε συνδυασμό με την αύξηση του χρόνου απόθεσης (αριθμού κύκλων) οδηγεί στη λήψη κορυφών διαρκώς υψηλότερης έντασης και άρα μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας, λόγω μετασχηματισμού των θερμοδυναμικά ασταθών διμερών και τριμερών ενώσεων σε κρυσταλλικό CuInSe_2 . Μάλιστα, η θερμική κατεργασία προκαλεί σχεδόν διπλασιασμό της έντασης της κυρίας κορυφής (112), ενώ οι εντάσεις των μικρότερων κορυφών (204)/(220) και (312) καθίστανται τουλάχιστον τετραπλάσιες των αρχικών. Στο Σχήμα V-32 φαίνεται ότι η θερμική κατεργασία των υμενίων επιφέρει σχεδόν σταθερή αύξηση στην ένταση της κύριας κορυφής (112) μέχρι του 7000 κύκλους, η οποία γίνεται μεγαλύτερη σε μεγαλύτερους χρόνους απόθεσης.



Σχήμα V-31: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διάλυμα 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 και κατόπιν θερμικής κατεργασίας στους 350 °C για 30 min. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s για διαφορετικό αριθμό κύκλων, όπως επισημαίνεται παραπάνω.



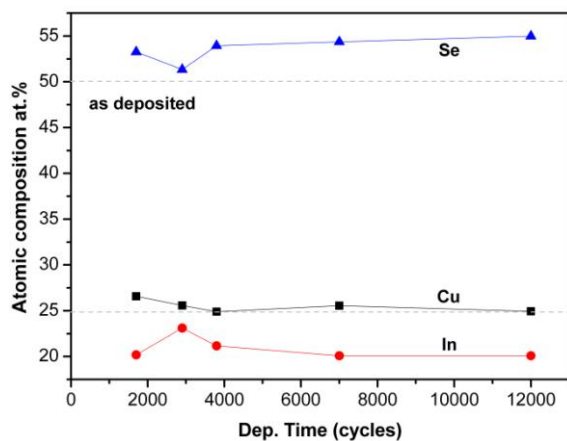
Σχήμα V-32: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για τα υμένια όπως αποτέθηκαν και κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας συναρτήσει του χρόνου απόθεσης (αριθμός κύκλων), από υδατικά λουτρά 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα δείχνουν ότι η θερμική κατεργασία των αποθεμάτων στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του υμενίου (< 3000 κύκλους) δεν επηρεάζει την περιεκτικότητα του σεληνίου, προκαλώντας ταυτόχρονη μείωση εκείνης του χαλκού και αύξηση του ινδίου. Η αποκατάσταση της στοιχειομετρίας πραγματοποιείται πολύ σύντομα με την ανόπτηση των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε χρόνους μόλις 5 min (≈ 3000 κύκλους). Περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί σε αποθέματα των οποίων η περιεκτικότητα σε χαλκό διατηρείται, ενώ η περιεκτικότητα του ινδίου μειώνεται σταδιακά με ταυτόχρονη αύξηση εκείνης του σεληνίου. Τέλος, η απόκλιση αυτή από την επιθυμητή αναλογία 1:1:2 ρυθμίζεται εκ νέου με την θερμική κατεργασία των υμενίων μεγαλύτερου πάχους (> 12000 κύκλους).

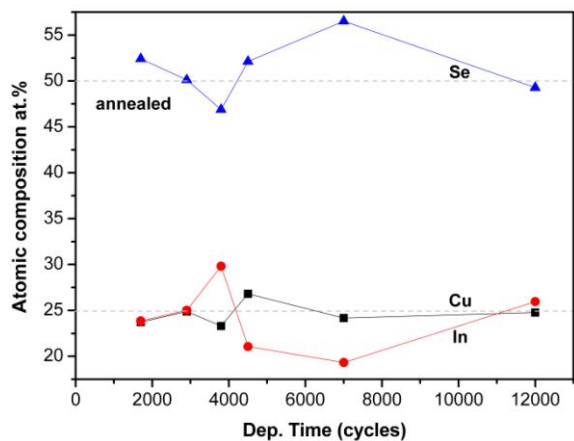
Πίνακας V-28

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

cycles	Υμένια όπως αποτέθηκαν					Ανοπτημένα υμένια (350 °C για 30 min)				
	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
1700	26.57	20.17	53.26	1.32	1.14	23.72	23.86	52.42	0.99	1.10
2900	25.57	23.1	51.33	1.11	1.05	24.87	25.01	50.13	0.99	1.01
3800	24.9	21.17	53.93	1.18	1.17	23.3	29.81	46.88	0.78	0.88
4500	-	-	-	-	-	26.8	21.07	52.13	1.27	1.09
7000	25.56	20.08	54.36	1.27	1.19	24.16	19.33	56.52	1.25	1.30
12000	24.94	20.08	54.98	1.24	1.22	24.76	25.96	49.28	0.95	0.97



(α)

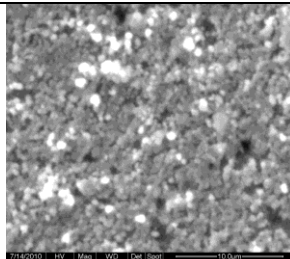
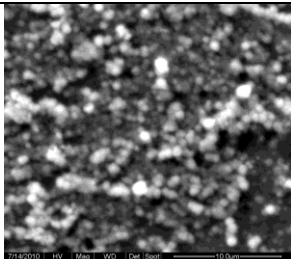
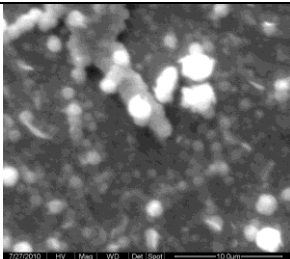
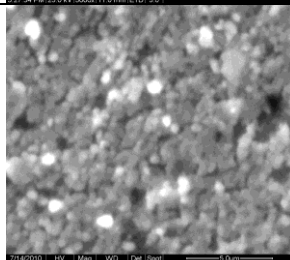
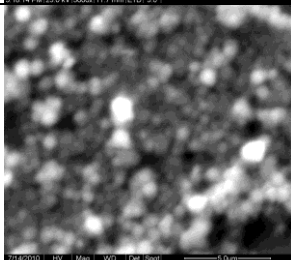
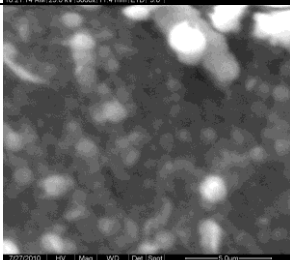
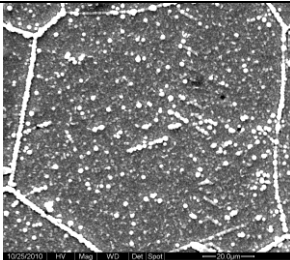
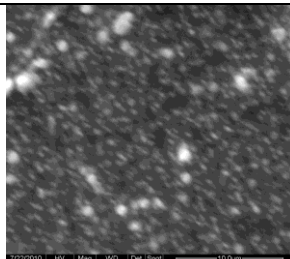
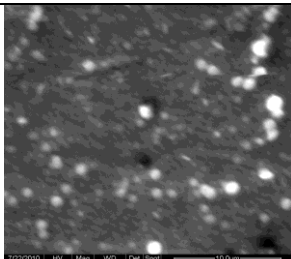
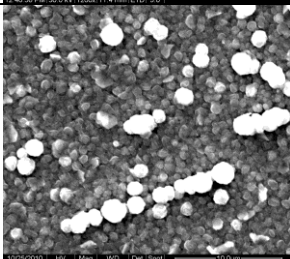
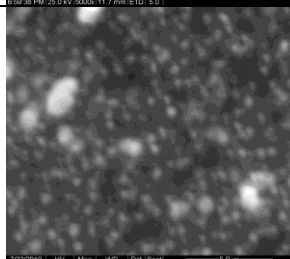
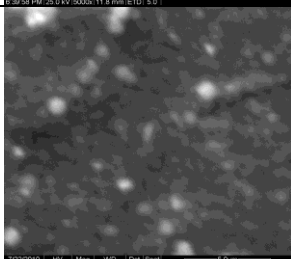
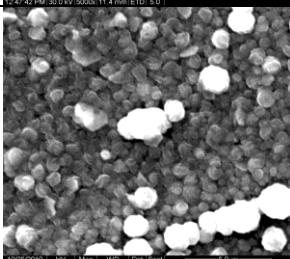


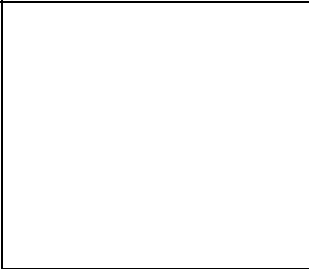
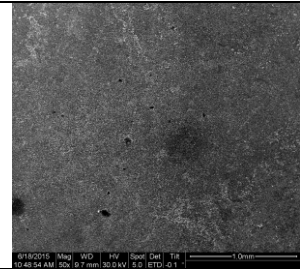
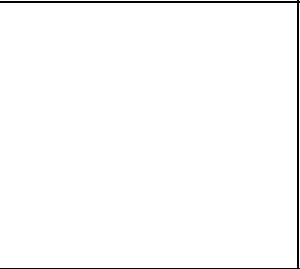
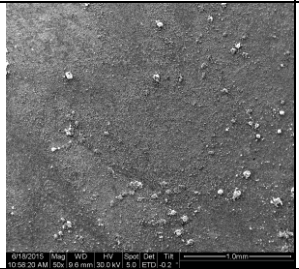
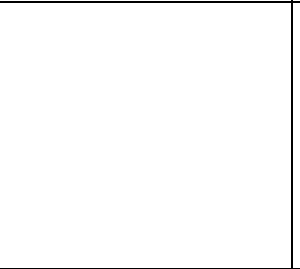
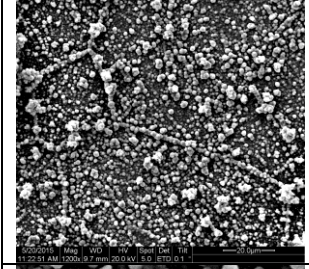
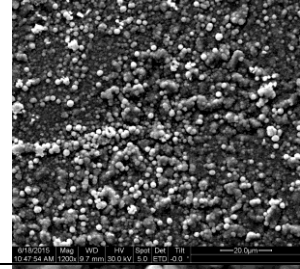
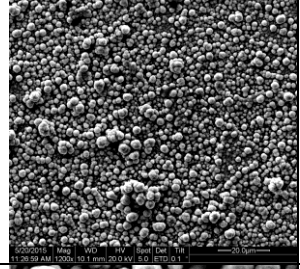
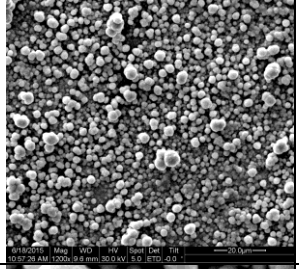
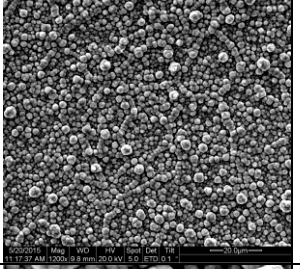
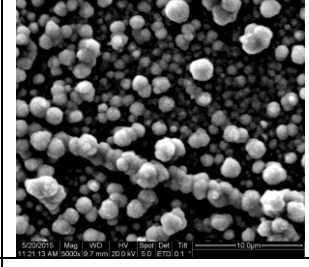
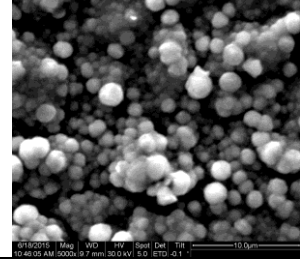
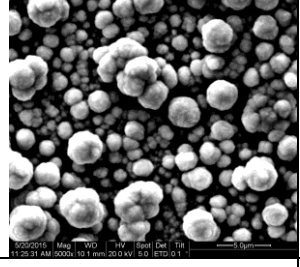
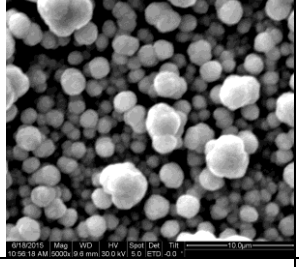
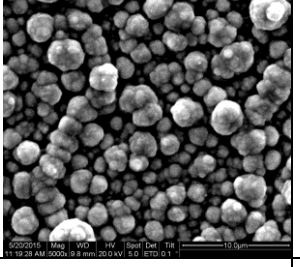
(β)

Σχήμα V-33: Ατομική (EDX) σύσταση για (α) μη κατεργασμένα και (β) ανοπτημένα υμένια CIS, τα οποία αποτέθηκαν σε -1.2/-0.3 V, γ = 10% και T = 1 s από διάλυμα 2.5 mM Cu(NO₃)₂, 12.5 mM In(NO₃)₃, 5.0 mM SeO₂, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75, μεταβάλλοντας τον αριθμό των κύκλων.

Πίνακας V-28

Εικόνες SEM, θερμικά κατεργασμένων και μη, παλμικών υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 για μικρό αριθμό κύκλων.

	1700 cycles	2900 cycles	4500 cycles	
as deposited				10 μm
				5 μm
Δm	0.32	0.11	-	
Δs	0.22	0.08	-	
annealed				20 μm
				10 μm
				5 μm
Δm	-0.01	-0.01	0.27	
Δs	0.10	0.00	0.16	

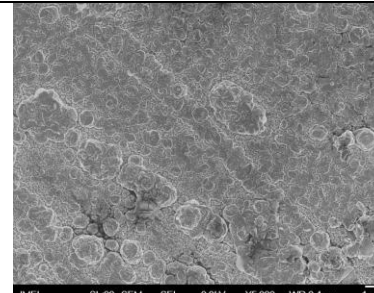
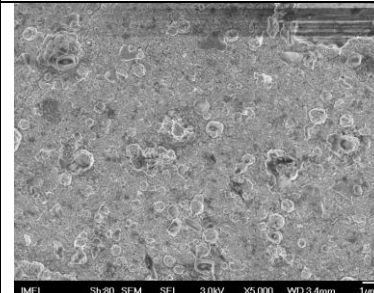
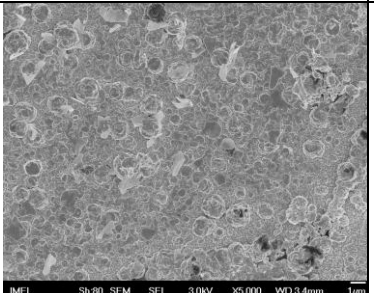
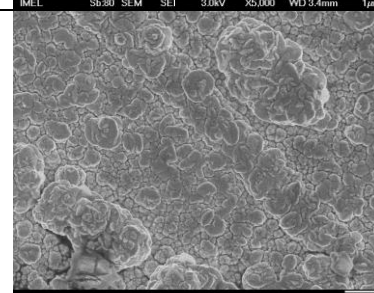
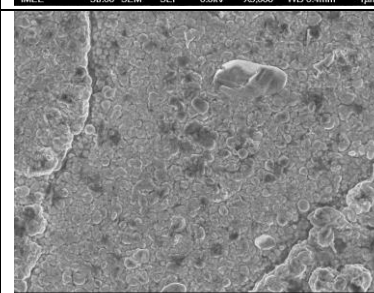
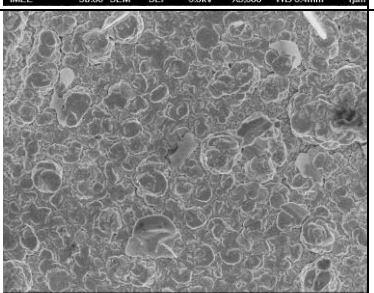
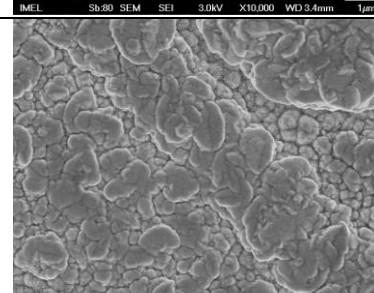
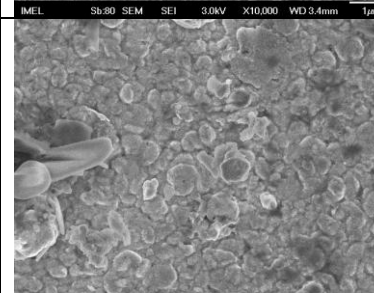
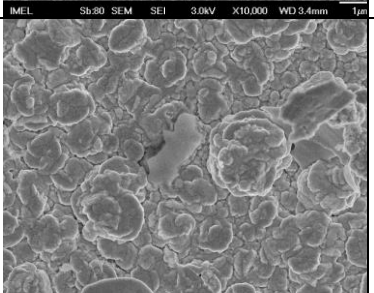
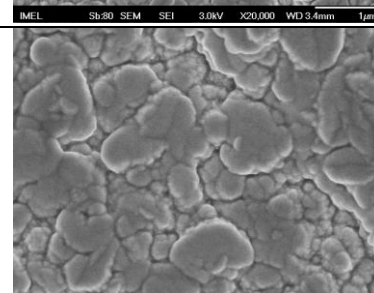
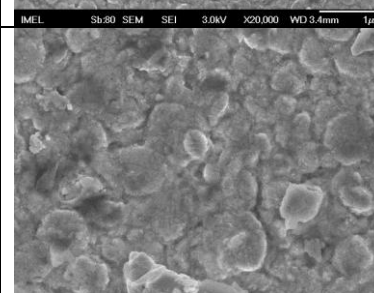
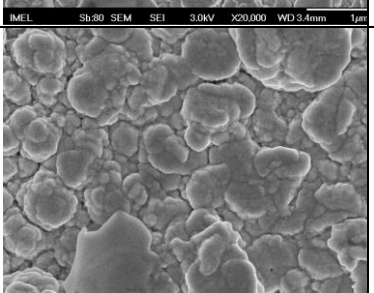
	7000 cycles	8000 cycles	9000 cycles	10000 cycles	12000 cycles	
as deposited						1 mm
						20 μm
						5 / 10 μm
Δm	0.27	0.07	0.15	0.06	0.24	
Δs	0.27	0.11	0.21	0.28	0.29	

Πίνακας V-29

Εικόνες SEM μη κατεργασμένων, παλμικών υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 για μεγάλο αριθμό κύκλων.

Πίνακας V-30

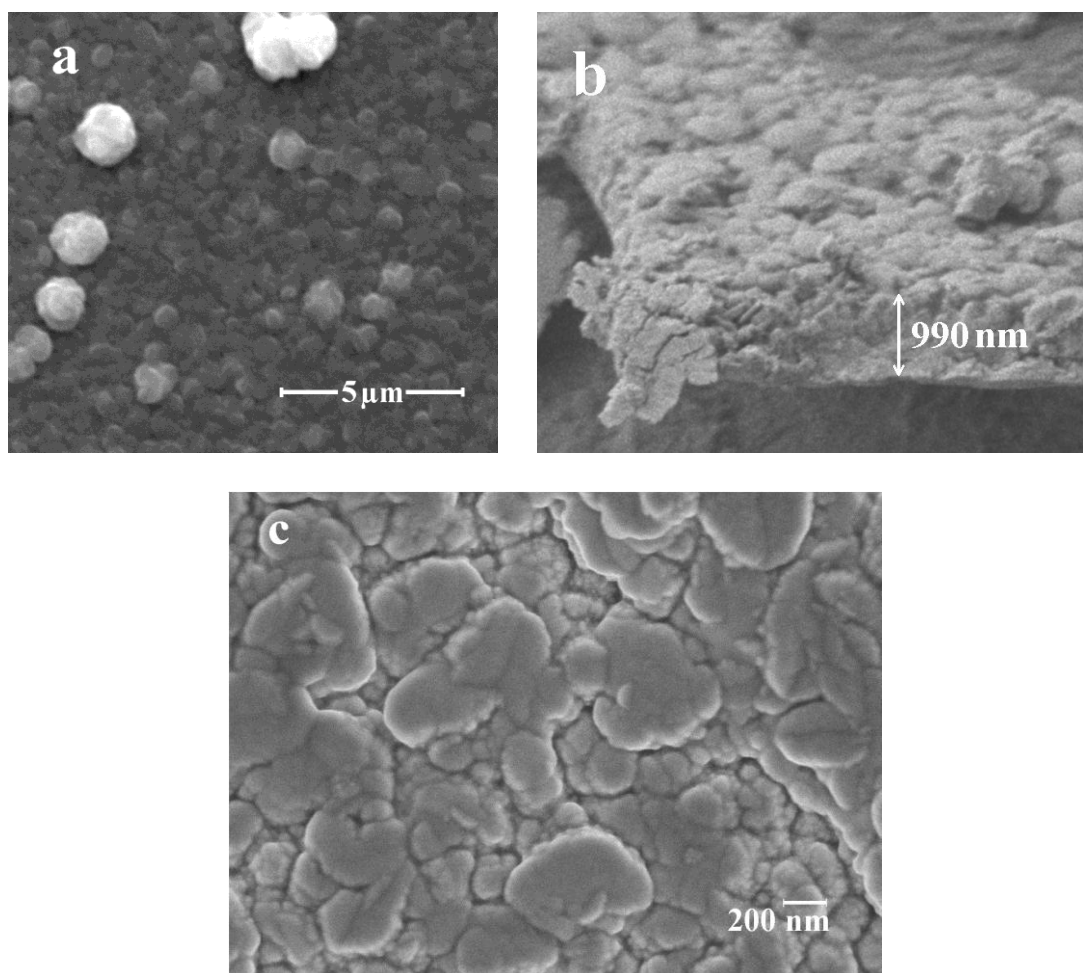
Εικόνες FESEM θερμικά κατεργασμένων (στους 350 °C για 30 min) και μη υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 για διαφορετικό αριθμό κύκλων.

		3800 cycles	2900 cycles	4500 cycles	
as deposited	annealed				1 μm x5000
					1 μm x10000
					1 μm x20000
					100 nm x40000
Δm		0.18	Δm	-0.01	0.27
Δs		0.22	Δs	0.00	0.16

Από την παρατήρηση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπιστώνεται ότι τα υμένια, που παρασκευάστηκαν από λουτρά 2.5:12.5:5, στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης αποτελούνται από συσσωματώματα κόκκων σε διάφορα μεγέθη τα οποία με την εξέλιξη του πάχους μετατρέπονται σε σφαιρικούς σχηματισμούς με πιο συνεκτική δομή. Έχουν στιλπνή επιφανειακή μορφολογία και η αύξηση του αριθμού των κύκλων συνεπάγεται μεγαλύτερη ομοιομορφία των αποθεμάτων. Η θερμική κατεργασία σε συνδυασμό με τον υψηλό λόγο $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ έχει σαν αποτέλεσμα λιγότερο συνεκτικά υμένια, αποτελούμενα από μικρότερα σωματίδια (4500 κύκλοι,

Πίνακας V-28). Η κατανομή των κόκκων σε υψηλή ανάλυση είναι αξιοσημείωτα ομοιόμορφη για τα στοιχειομετρικά υμένια [Cu/In = 0.99; Se/(Cu+In) = 1.01] στη νανοκλίμακα όπως φαίνεται στον Πίνακα V-30 (2900 κύκλοι).

Όταν οι λόγοι Cu/In είναι μεγαλύτεροι της μονάδας, τα φιλμ είναι συμπαγή και πυκνά, υπό την προϋπόθεση ότι η περιεκτικότητα σε ίνδιο δεν πέφτει κάτω από 20 at.%, γιατί σε αυτή την περίπτωση, ιδιαίτερα όταν συνοδεύεται με υψηλή περιεκτικότητα σεληνίου, λαμβάνονται φυλλοειδείς μορφές και λιγότερο συνεκτικές δομές, χαρακτηριστικές των σεληνιδίων του χαλκού. Οι μικρογραφίες του Σχήματος V-34 αφορούν ένα τέτοιο υμένιο ελλειμματικό σε ίνδιο με στοιχειομετρικό χαλκό (Cu/In = 1.18). Αυτό είναι το πιο τυπικό αποτέλεσμα απόθεσης από λουτρό μέτριας περίσσειας In(III) με όχι και τόσο χαμηλό pH (2.5 : 12.5 : 5, pH 1.75). Η μικρογραφία SEM της επιφάνειας (Σχήμα V-34α) καθώς και η εγκάρσια τομή του υμενίου πάχους 1 μm (Σχήμα V-34β), αποκαλύπτουν μια σημαντικά ομογενή και συνεκτική μορφολογία. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η υψηλή ανάλυση της δομής των κόκκων (Σχήμα V-34γ) φαίνεται κάπως πιο απομονωμένη και τραχιά από ότι στον Πίνακα V-25.

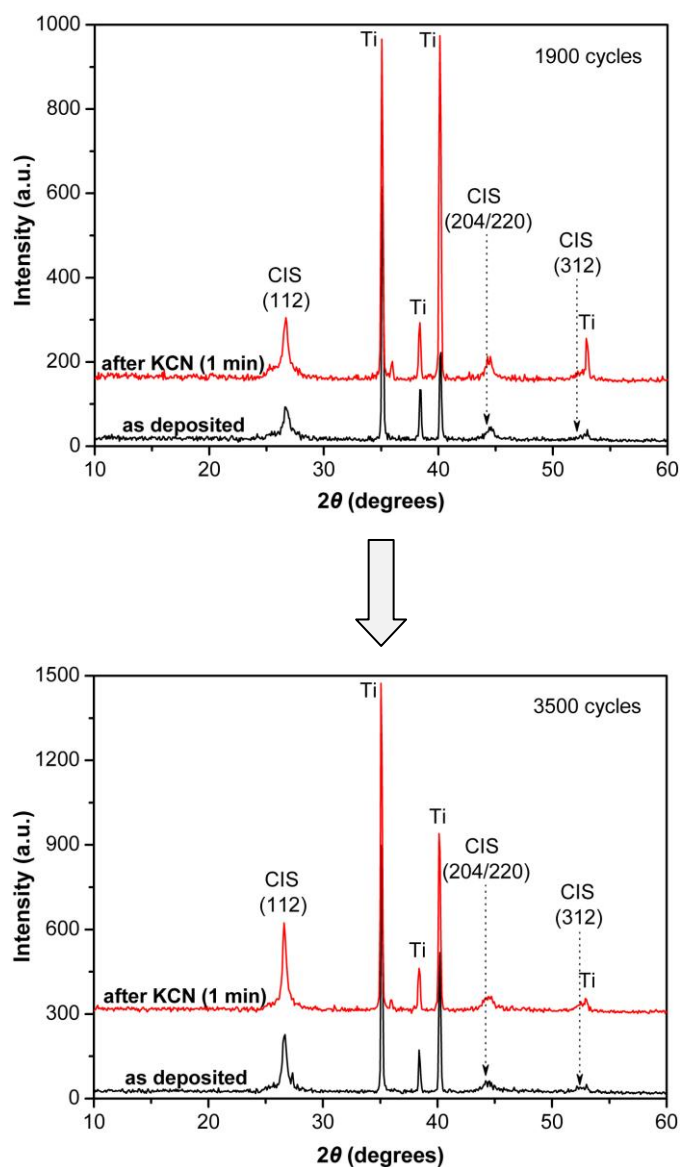


Σχήμα V-34: Μικρογραφίες υμενίου ελλειμματικού σε ίνδιο με στοιχειομετρικό χαλκό. EDX (at.%): Cu 24.90, In 21.17, Se 53.93, Cu/In = 1.18, Se/(Cu+In) = 1.17. (a) επιφανειακή μορφολογία SEM, (b) εγκάρσια τομή, η οποία ελήφθη από ένα αποκολλημένο θραύσμα του υμενίου και (c) εικόνα υψηλής ανάλυσης FESEM.

➤ Χημική κατεργασία με KCN

Ακολούθως παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια διαγράμματα περίθλασης παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διάλυμα 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75 και κατόπιν χημικής τους κατεργασίας με KCN. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s. Σκοπός αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης της χημικής προσβολής στην κρυσταλλικότητα των υμενίων, για διαφορετικό αριθμό κύκλων (χρόνο απόθεσης).

Η χημική προσβολή οδηγεί στην ομαλοποίηση του υποβάθρου των διαγραμμάτων περίθλασης, με ταυτόχρονη λήψη πιο ομοιόμορφων και οξείων κορυφών, που καταδεικνύει την απομάκρυνση διμερών ενώσεων χαλκοσεληνιδίων, οι χαρακτηριστικές κορυφές των οποίων βρίσκονται στην περιοχή γύρω από τις κύριες κορυφές του χαλκοπυρίτη CIS.



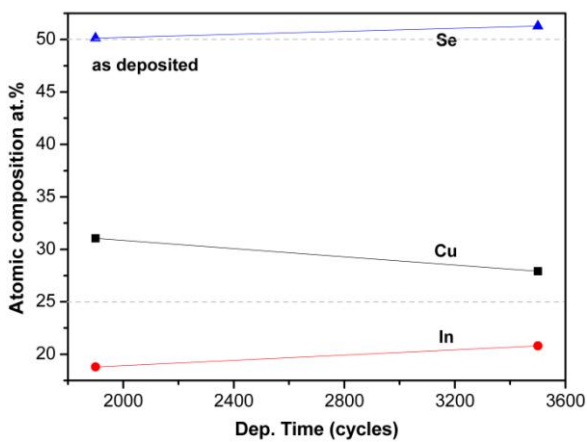
Σχήμα V-35: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διάλυμα 2.5:12.5:5, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75 και κατόπιν χημικής κατεργασίας σε διάλυμα 0.5 M KCN για 1 min. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s για διαφορετικό αριθμό κύκλων, όπως επισημαίνεται παραπάνω.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα δείχνουν ότι η χημική προσβολή με διάλυμα KCN, προκαλεί σημαντική βελτίωση της συγκέντρωσης του χαλκού και του ινδίου στο στερεό στρώμα. Μάλιστα, ακόμα και στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του κρυστάλλου (χρόνος απόθεσης < 4 min) επιτυγχάνεται η επιθυμητή στοιχειομετρία Cu:In=1:1 (Σχήμα V-36). Ωστόσο, η χημική κατεργασία των αποθεμάτων προκαλεί μικρή απόκλιση στην συγκέντρωση του σεληνίου, η οποία σχεδόν αποκαθίσταται σε μεγαλύτερους χρόνους απόθεσης (> 6 min).

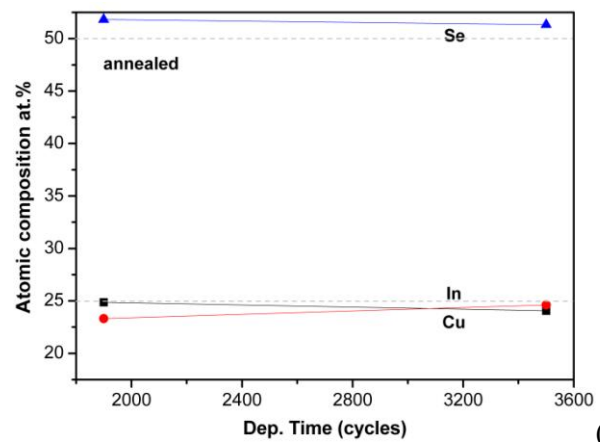
Πίνακας V-31

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

cycles	Υμένια όπως αποτέθηκαν					Κατεργασμένα υμένια (0.5 M KCN)				
	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
1900 (1 min)	31.06	18.8	50.14	1.65	1.01	24.87	23.31	51.82	1.07	1.08
3500 (1 min)	27.92	20.8	51.28	1.34	1.05	24.06	24.61	51.34	0.98	1.05



(α)

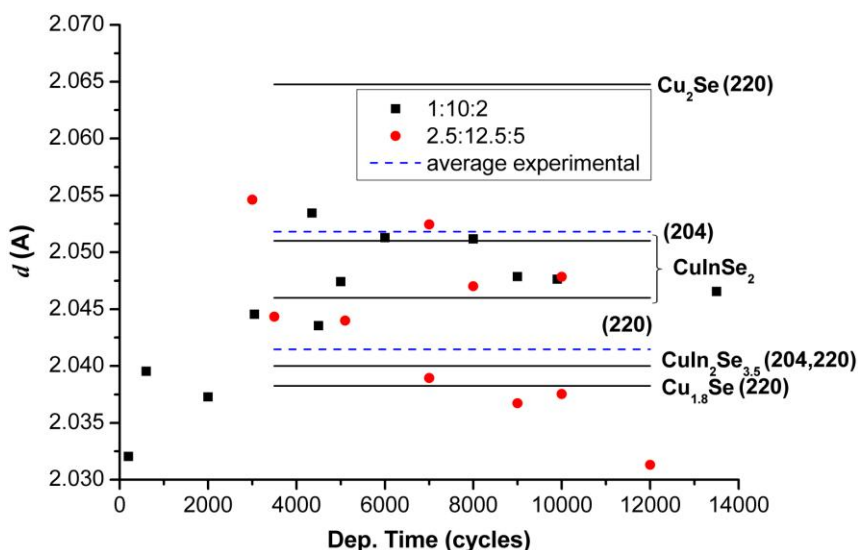
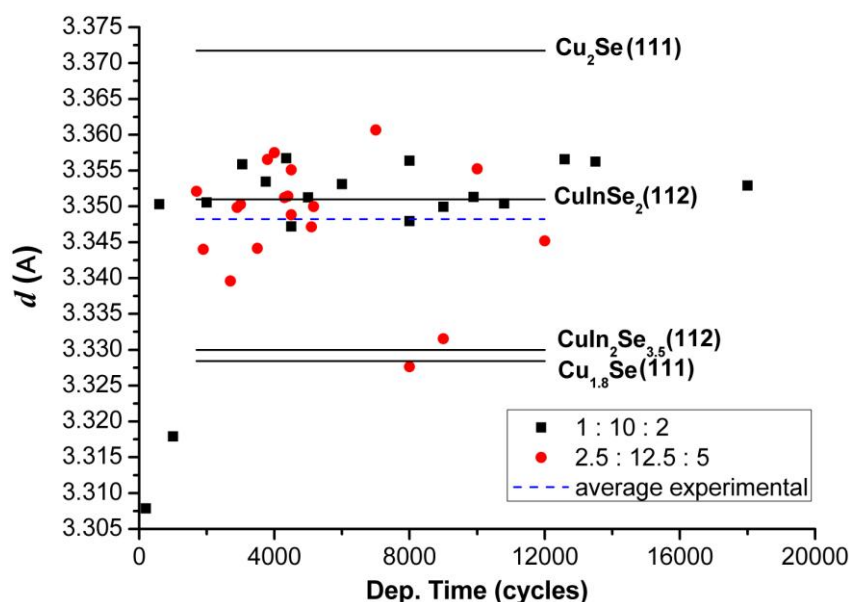


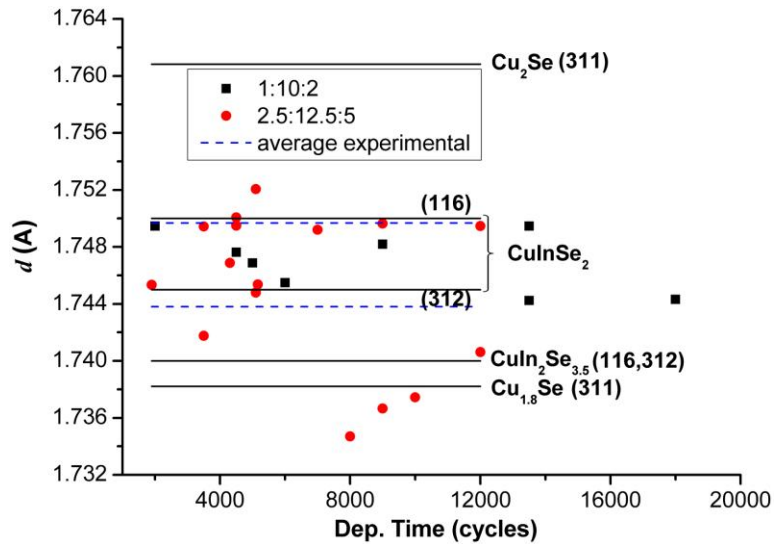
(β)

Σχήμα V-36: Ατομική (EDX) σύσταση υμενίων CIS (α) όπως αποτέθηκαν και (β) κατόπιν χημικής τους κατεργασίας συναρτήσει του αριθμού των κύκλων. Τα αποθέματα παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ και $T = 1$ s από διάλυμα 2.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 12.5 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 5.0 mM SeO_2 , 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , με pH 1.75.

5.4.3 Σύγκριση διαλυμάτων απόθεσης 1:10:2 και 2.5:12.5:5

Οι θέσεις 2θ των παρατηρούμενων ανακλάσεων Bragg προσδιορίστηκαν επανειλημμένα με πειράματα σάρωσης μικρής γωνίας και συγκρίθηκαν με τις ακριβείς αναμενόμενες θέσεις των τετραγωνικών (χαλκοπυριτικών) (112), (204), (220), (312) και (116) γραμμών. Κάποιες από τις παρατηρούμενες τιμές της ισαπόστασης των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (d-spacing), βρίσκονται στην περιοχή των τετραγωνικών (112), (204) και (220) γραμμών για δείγματα που παρασκευάστηκαν εντός ευρέως φάσματος συνθηκών παλμικής απόθεσης, απεικονίζονται στα διαγράμματα του Σχήματος V-37, μαζί με τις κοντινά εντοπισμένες πρότυπες γραμμές του μπερζελιανίτη και του $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$. Φαίνεται ότι οι πειραματικοί μέσοι όροι συμπίπτουν ή βρίσκονται πολύ κοντά με τις πρότυπες, αναμενόμενες τιμές Bragg για τον χαλκοπυρίτη CuInSe_2 . Ως εκ τούτου, η εμφάνιση των συνήθων δευτερευόντων φάσεων στο κύριο μέρος του υμενίου δεν είναι σημαντική.



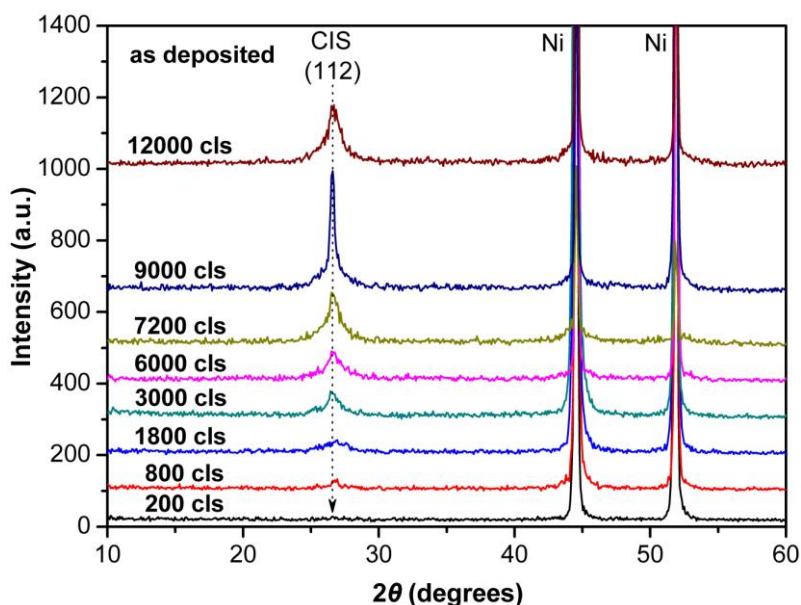


Σχήμα V-37: Συνήθειες ανακλάσεις XRD (*d*-spacing) που παρατηρήθηκαν στην περιοχή των κύριων πρότυπων τιμών, όπως ανιχνεύθηκαν με σάρωση μικρής γωνίας (0.005 %/sec) για σειρές παλμικά αποτιθέμενων δειγμάτων σε ποικίλες συνθήκες από δύο διαφορετικά διαλύματα: Cu(II)/In(III)/Se(IV) = 1:10:2 και 2.5:12.5:5.0. Τα πειραματικά σημεία που φαίνονται στα διαγράμματα αφορούν ενδιάκριτες κορυφές με ένταση τουλάχιστον 20 cps πάνω από το υπόβαθρο. Οι συνεχείς γραμμές δηλώνουν τις *d*-τιμές των προτύπων JCPDS για CuInSe₂ (#40-1487), Cu_{1.8}Se (#71-0044), Cu₂Se (#75-0889) και CuIn₂Se_{3.5} (#35-1349). Οι πειραματικές τιμές της διαπλεγματικής απόστασης *d* επικεντρώνονται στις κατάλληλες γραμμές της χαλκοπυριτικής δομής.

5.5 Υπόστρωμα απόθεσης

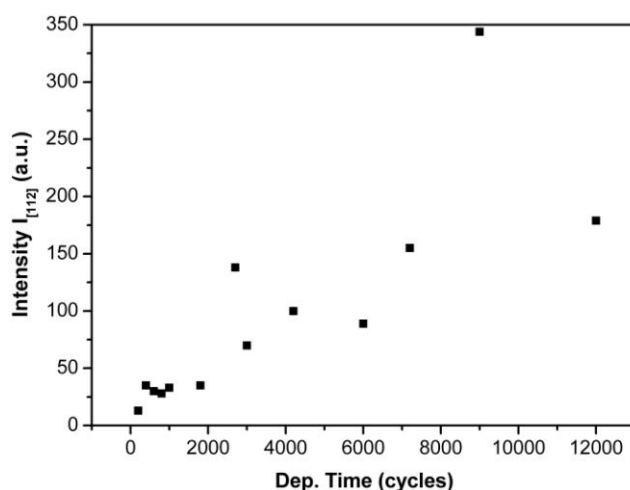
5.5.1 Νικέλιο (Ni)

Η μελέτη των παραμέτρων της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης που περιγράφηκε προηγουμένως αφορούσε υποστρώματα τιτανίου. Η επίδραση του υποστρώματος στην ποιότητα των υμενίων εξετάστηκε πραγματοποιώντας αποθέσεις από λουτρά ίδια σύστασης (1:10:2), σε μεταλλικά υποστρώματα νικελίου, για διαφορετικούς χρόνους. Επισημαίνεται και εδώ ότι, το πάχος των αποθεμάτων ήταν ανάλογο του φορτίου ηλεκτρόλυσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συνθήκες των αποθέσεων ήταν ίδιες και θεωρώντας ότι η απόδοση της ηλεκτρόλυσης σε CuInSe_2 δε μεταβάλλεται στο εύρος των εφαρμοζόμενων φορτίων.



Σχήμα V-38: Διαγράμματα XRD παλμικά αποτιθέμενων υμενίων, όπως παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από διαλύματα που περιείχαν 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , με pH 1.75 πάνω σε υποστρώματα Ni. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν $-1.2/-0.3$ V και $\gamma = 10\%$ για περίοδο $T = 1$ s για διαφορετικό αριθμό κύκλων, όπως επισημαίνεται παραπάνω.

Από τα διαγράμματα περίθλασης φάνηκε ότι τα παλμικά αποτιθέμενα δοκίμια της σειράς 1:10:2 σε υπόστρωμα νικελίου παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό τον (112) του χαλκοπυρίτη, με την ένταση του οποίου να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τον αριθμό των κύκλων. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων συνδέεται με τον χρόνο απόθεσης και άρα με το πάχος των υμενίων. Τα βέλτιστα αποθέματα με την μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα ελήφθησαν για χρόνο απόθεσης = 9000 κύκλων, όπως άλλωστε συνέβη και στην περίπτωση υποστρώματος τιτανίου, όπου η ένταση της κορυφής (112) είχε πολύ υψηλότερη ένταση. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου απόθεσης οδηγεί σε καλά προσανατολισμένα υμένια, χαμηλότερης έντασης και μικρότερου πάχους, πιθανόν λόγω μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου που οφείλεται στην προοδευτική συσσώρευση των δευτερευόντων φάσεων (βλ. Σχήμα V-39). Επισημαίνεται ότι, η ταυτοποίηση των υπόλοιπων χαρακτηριστικών κορυφών του χαλκοπυρίτη δεν ήταν εφικτή, εξαιτίας του ότι συμπίπτουν με εκείνες του υποστρώματος νικελίου, οι οποίες αναμένονταν ακριβώς στις ίδιες θέσεις.



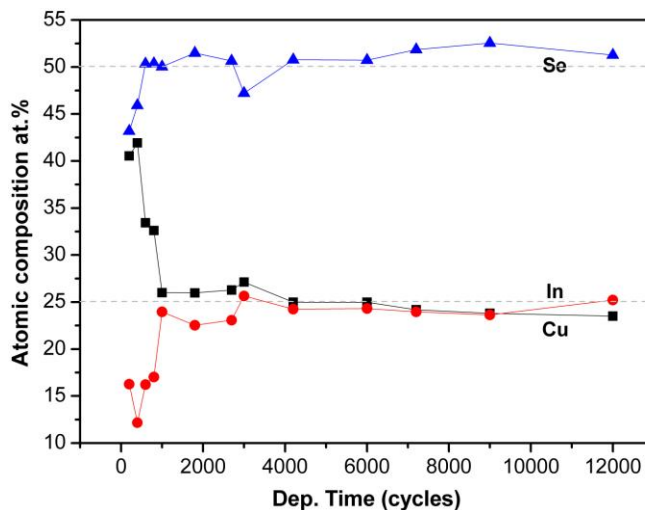
Σχήμα V-39: Ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] για τα αποτιθέμενα υμένια συναρτήσει του χρόνου απόθεσης (αριθμός κύκλων), από υδατικά λουτρά 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , με pH 1.75 πάνω σε υποστρώματα Ni.

Πίνακας V-32

Ατομική σύσταση παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS, όπως προσδιορίστηκε από το EDX.

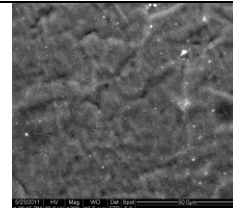
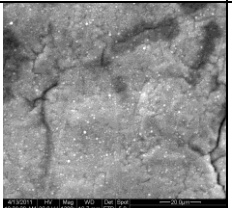
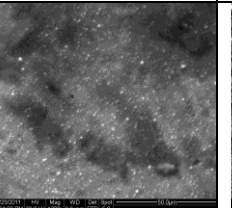
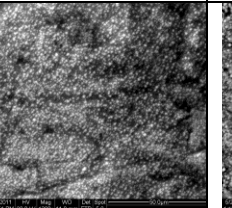
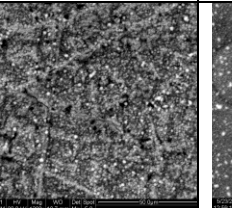
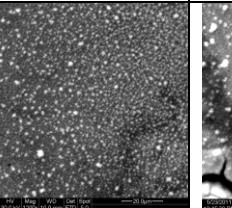
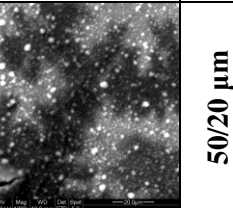
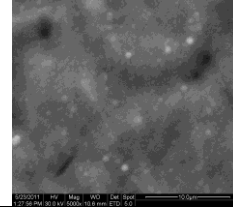
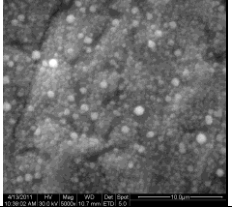
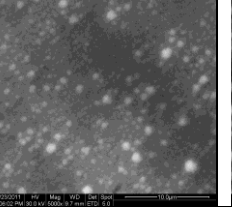
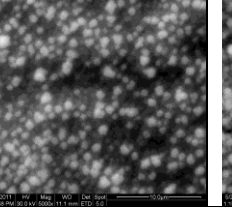
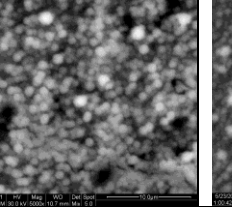
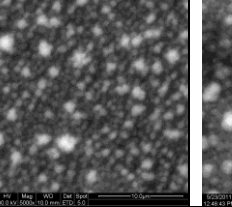
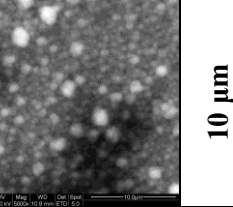
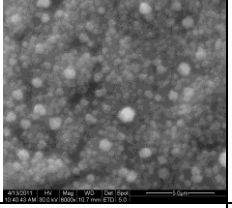
cycles	διάλυμα	Cu (at.%)	In (at.%)	Se (at.%)	Cu/In	Se/(Cu+In)	Δm	Δs
As deposited								
200	1 : 10 : 2	40.54	16.27	43.19	2.49	0.76	1.49	-0.03
400		41.92	12.16	45.91	3.45	0.85	2.45	0.17
600		33.43	16.22	50.35	2.06	1.01	1.06	0.23
800		32.61	17.03	50.36	1.91	1.01	0.91	0.20
1000		26.00	23.96	50.04	1.09	1.00	0.09	0.02
1800		25.98	22.53	51.49	1.15	1.06	0.15	0.10
2700		26.28	23.07	50.65	1.14	1.03	0.14	0.06
3000		27.13	25.66	47.21	1.06	0.89	0.06	-0.09
4200		24.98	24.25	50.77	1.03	1.03	0.03	0.04
6000		24.97	24.3	50.72	1.03	1.03	0.03	0.04
7200		24.18	23.96	51.85	1.01	1.08	0.01	0.08
9000		23.81	23.64	52.55	1.01	1.11	0.01	0.11
12000	23.5	25.22	51.27	0.93	1.05	-0.07	0.03	

Στον παραπάνω Πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης αποθεμάτων που προέκυψαν από την συνταγή 1:10:2, για διαφορετικό αριθμό εφαρμοζόμενων κύκλων. Στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του υμενίου (< 1000 κύκλους), τα αποθέματα παρουσίαζαν περίσσεια χαλκού και έλλειμμα ινδίου και σεληνίου. Η επιθυμητή περιεκτικότητα του χαλκού αποκαθίσταται σύντομα (≈ 1000 κύκλους) και η περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί στη αύξηση των περιεχόμενων σεληνίου και ινδίου. Τα καλύτερα δείγματα ελήφθησαν σε χρόνους απόθεσης μεταξύ 4000 και 6000 κύκλων, όπου οι τιμές προσεγγίζουν την επιθυμητή στοιχειομετρία (1:1:2). Σε υμένια με μεγαλύτερα πάχη (> 6000 κύκλους) παρατηρείται μικρή περίσσεια σεληνίου συνοδευόμενη από μικρό έλλειμμα ινδίου και χαλκού, τα οποία εξισορροποούνται εκ νέου στους 12000 κύκλους.



Σχήμα V-40: Ατομική (EDX) σύσταση μη κατεργασμένων υμενίων CIS, τα οποία αποτέθηκαν πάνω σε υποστρώματα Ni σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ και $T = 1$ s από διαλύματα 1.0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 10.0 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 2.0 mM SeO_2 , 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , με pH 1.75, μεταβάλλοντας τον αριθμό των κύκλων.

Από την παρατήρηση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπιστώθηκε ότι η μορφολογία και η συνεκτικότητα των υμενίων μεταβάλλονται ανάλογα με το χρόνο απόθεσης. Μάλιστα, τα υμένια που ελήφθησαν σε μικρούς χρόνους απόθεσης ήταν πολύ λεπτά, με αποτέλεσμα το υπόστρωμα να είναι διακριτό ακόμα και με γυμνό μάτι. Όσο αφορά τη μορφολογία τώρα, ήταν σχετικά λεία, σκούρου γκρι χρώματος, με διάσπαρτους λευκούς κόκκους. Η αύξηση του χρόνου απόθεσης οδηγεί στο σχηματισμό συσσωματωμάτων αποτελούμενων από λευκούς κόκκους, η παρουσία των οποίων δηλώνει τοπική περίσσεια σεληνίου. Στο σύνολό τους τα παραχθέντα υμένια εμφάνιζαν συμπαγή και ομοιόμορφη δομή, ενώ οι όποιες ασυνέχειες υπήρχαν στην περιφέρεια του δοκιμίου, οφείλονταν πιθανόν σε μερική αποκόλληση.

	1800 cycles	2700 cycles	3000 cycles	4200 cycles	6000 cycles	7200 cycles	9000 cycles	
as deposited								50/20 μm
								10 μm
								
Δm	0.15	0.14	0.06	0.03	0.03	0.01	0.01	
Δs	0.10	0.06	-0.09	0.04	0.04	0.08	0.11	

Πίνακας V-33

Εικόνες SEM μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία αποτέθηκαν παλμικά πάνω σε υποστρώματα Ni σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, από διάλυμα 1:10:2, 0.060 M KNO_3 , 0.025 M Na_3Cit , pH 1.75 για διαφορετικό αριθμό κύκλων.

5.5.2 Σύγκριση μεταλλικών υποστρωμάτων (Ti, Ni)

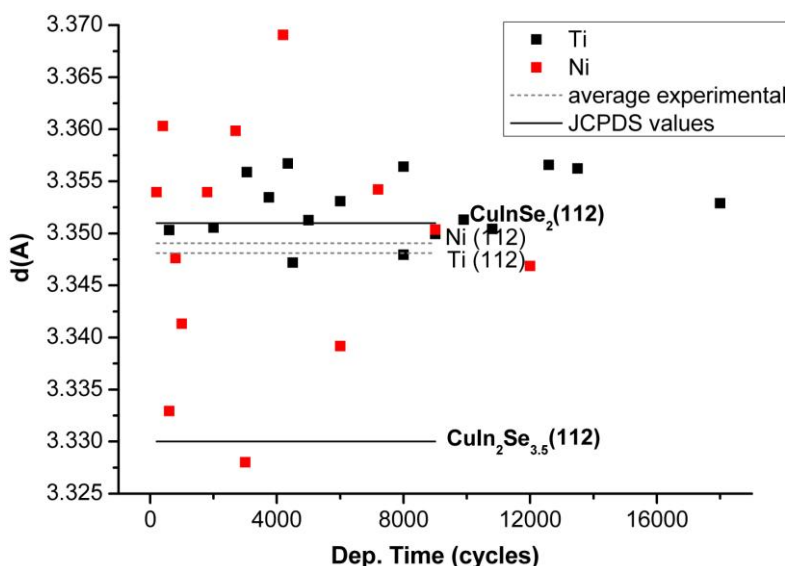
Η μελέτη των δειγμάτων που αποτέθηκαν υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού ($-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, για περίοδο $T = 1$ s) σε διαφορετικά μεταλλικά υποστρώματα (Ti, Ni) από ηλεκτρολυτικά λουτρά καθορισμένης σύστασης (1:10:2) οδήγησε στην εξαγωγή ορισμένων βασικών συμπερασμάτων.

➤ Κρυσταλλογραφική δομή

Από τα ακτινοδιαγράμματα XRD των υμενίων που αποτέθηκαν σε συνθήκες παλμικού δυναμικού πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα Ti και Ni, παρατηρείται ο σχηματισμός χαλκοπυριτικής φάσης με καλώς καθορισμένες κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στην επιθυμητή τριμερή ένωση, καθώς επίσης και ο σχηματισμός δευτερευόντων φάσεων διμερών ενώσεων, κυρίως σεληνιδίων του χαλκού, όπως οι CuSe, Cu₂Se και Cu_{2-x}Se.

Η ένταση της κορυφής (112) CuInSe₂ αυξάνεται με τον χρόνο απόθεσης των υμενίων. Μεγαλύτερες τιμές ελήφθησαν κατά την ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες παλμικού δυναμικού, άρα εκεί επιτυγχάνονται και μεγαλύτερες κρυσταλλικότητες στα υμένια συγκριτικά με την ηλεκτροαπόθεση υπό σταθερό δυναμικό. Επίσης οι πειραματικές τιμές που παίρνουμε κατά την ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες παλμικά μεταβαλλόμενου δυναμικού για την πλεγματική απόσταση της κορυφής (112) είναι αυτές που προσεγγίζουν καλύτερα τη θεωρητική τιμή.

Στο Σχήμα V-41 επιχειρείται η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού σε διαφορετικά μεταλλικά υποστρώματα με τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές. Έτσι, οι έντονες μαύρες γραμμές αφορούν τις θεωρητικές τιμές της πλεγματικής απόστασης του επιπέδου (112) για τις τριμερείς ενώσεις CuInSe₂ και CuIn₂Se_{3.5}, ενώ οι διακεκομμένες γκρι γραμμές παριστάνουν τον μέσο όρο των πειραματικών δεδομένων της πλεγματικής απόστασης για τα διαφορετικά υποστρώματα.



Σχήμα V-41: Απεικόνιση των πειραματικών δεδομένων της πλεγματικής απόστασης d για υμένια που παρήχθησαν υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού σε υποστρώματα Ti και Ni.

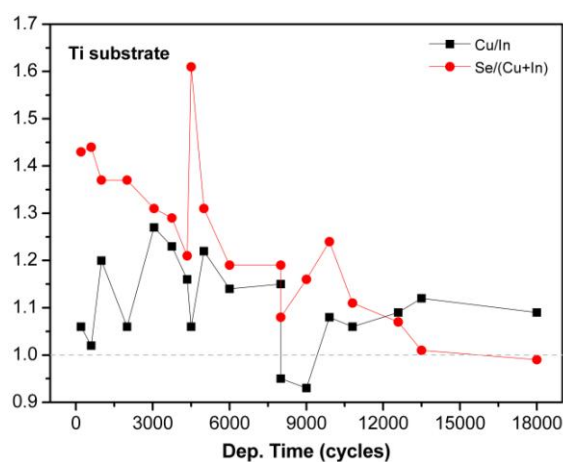
Διαπιστώθηκε ότι υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού προκύπτουν εξίσου καλά αποτελέσματα, ανεξαρτήτως υποστρώματος, με την ένταση της κορυφής (112) CuInSe₂ να αυξάνεται με το χρόνο. Μάλιστα, ο πειραματικός μέσος όρος της γωνίας περίθλασης για την κύρια κορυφή (112) του χαλκοπυριτή σε υπόστρωμα Ni παρουσιάζει μικρή απόκλιση από την θεωρητικά αναμενόμενη τιμή

σε αμιγή χαλκοκυρίτη, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ο σχηματισμός δευτερευόντων φάσεων είναι περιορισμένος. Από την άλλη, η μικρότερη διασπορά των πειραματικών δεδομένων στην περίπτωση υποστρώματος Ti, το καθιστούν καταλληλότερο για χρήση.

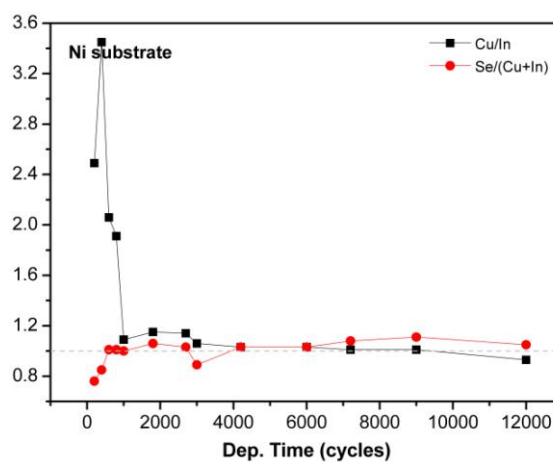
➤ Στοιχειομετρία αποθεμάτων

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σχετικά με τη σύσταση της χαλκοκυριτικής φάσης χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω λόγοι: Cu/In και Se/(Cu+In). Σημειώνεται ότι, τα καλύτερα αποθέματα με την επιθυμητή στοιχειομετρία (1:1:2) λαμβάνονταν όταν οι λόγοι προσέγγιζαν τη μονάδα. Στα διαγράμματα του Σχήματος V-42 παρουσιάζονται οι παραπάνω λόγοι, ξεχωριστά για κάθε υπόστρωμα.

Από τη σύγκριση των λόγων Cu/In και Se/(Cu+In) συναρτήσει του χρόνου απόθεσης γίνεται φανερό ότι τα παλμικά αποτιθέμενα υμένα σε υποστρώματα Ni προσεγγίζουν πολύ σύντομα, δηλαδή για χρόνους απόθεσης μεγαλύτερους των 5 min (3000 κύκλων), τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή (≈ 1), σε αντίθεση με εκείνα του Ti όπου απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι απόθεσης (περίπου 8000 κύκλοι) για την αποκατάσταση της αναλογίας (1:1). Αυτό οφείλεται στο ότι τα παρασκευασθέντα υμένα ήταν πλούσια σε σελήνιο και ελλειμματικά σε ίνδιο με αποτέλεσμα να απαιτείται περισσότερος χρόνος για την αποκατάσταση της στοιχειομετρίας.



(α)



(β)

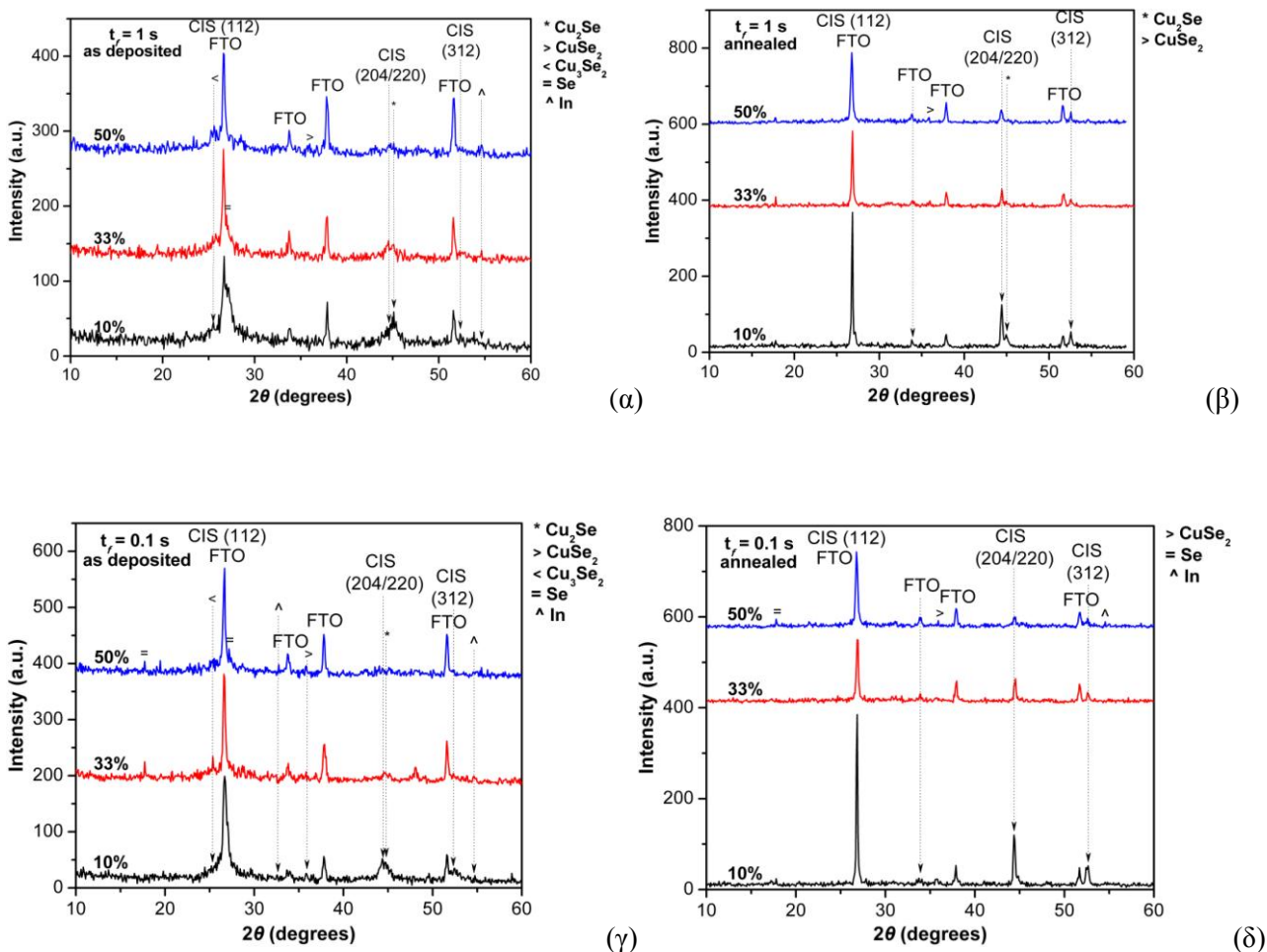
Σχήμα V-42: Η εξέλιξη των λόγων Cu/In και Se/(Cu+In) με το χρόνο απόθεσης σε υποστρώματα (α) Ti και (β) Ni.

Συνοψίζοντας, η ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού δίνει αποτελέσματα με μεγάλη διασπορά και άρα μικρότερη αναπαραγωγισιμότητα. Για το λόγο αυτό, δεν ενδείκνυται για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων αναφορικά με τη σύσταση και την κρυσταλλικότητα της χαλκοκυριτικής φάσης CuInSe₂. Από την άλλη, η παλμική ηλεκτροαπόθεση οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα λόγω του ότι οι πειραματικές συνθήκες ελέγχονται με βάση περισσότερες ανεξάρτητες παραμέτρους. Σημαντικό ρόλο για την επίτευξη καλής στοιχειομετρίας παίζει ο χρόνος χαλάρωσης (t_r) της απόθεσης, που εξασφαλίζει τη διάλυση των ανεπιθύμητων σχηματισμών. Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια του καθοδικού παλμού πραγματοποιείται ο σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης (πυρηνογένεση) και η ανάπτυξη των σταθερότερων από αυτών, ενώ στο στάδιο της χαλάρωσης, οι μη συνεκτικοί σχηματισμοί-πυρήνες επαναδιαλύονται αφήνοντας το πεδίο ελεύθερο για την ανάπτυξη των σταθερότερων σχηματισμών, με τον επόμενο παλμό.

5.5.3 Αγώγιμο γυαλί FTO

Η διερεύνηση των παραμέτρων της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης του τριμερούς συστήματος Cu(II)–In(III)–Se(IV), που περιγράφηκε παραπάνω, έγινε κυρίως σε μεταλλικά υποστρώματα (Ti, Ni). Η επίδραση του υποστρώματος στην ποιότητα των αποθεμάτων εξετάστηκε πραγματοποιώντας αποθέσεις από διαφορετικά λουτρά πάνω σε υποστρώματα αγώγιμου γυαλιού FTO. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ηλεκτροαπόθεσης υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού σε όξινα (pH 1.75) διαλύματα προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση (i) των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης (γ) και της περιόδου των παλμών (T), (ii) του δυναμικού αιχμής, (iii) της συγκέντρωσης των πρόδρομων συστατικών καθώς και (iv) του χρόνου ενεργοποίησης του υποστρώματος FTO στην κρυσταλλικότητα των λαμβανόμενων υμενίων.

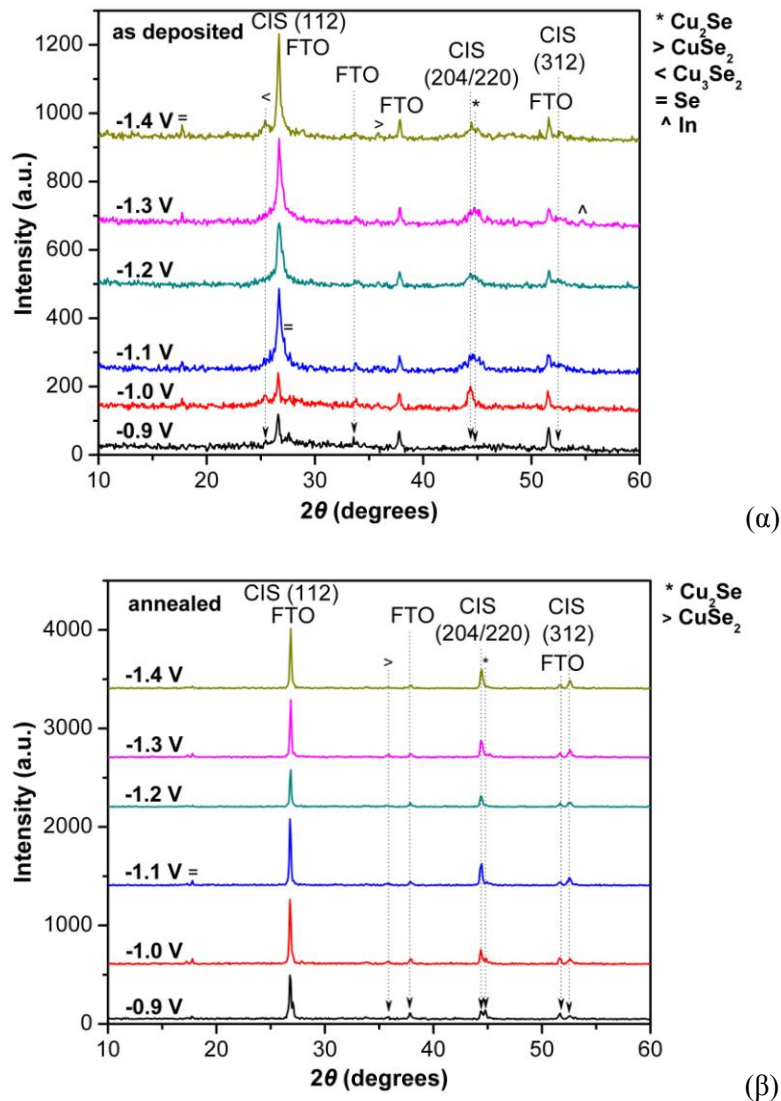
➤ Κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης (γ) και περίοδοι των παλμών (T)



Σχήμα V-43: Διαγράμματα XRD πολυκρυσταλλικών υμενίων CIS, (α, γ) όπως αποτέθηκαν πάνω σε ηλεκτρόδια FTO και (β, δ) κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας, από λουτρό 2.5:12.5:5.0, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, με pH 1.75. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν −1.2/−0.4 V με κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης $\gamma = 50, 33, 10\%$ όπως επισημαίνεται στα διαγράμματα, για διαφορετικές περιόδους: (α, β) $t_f = 1$ s, $t_r = 1, 2, 9$ s και (γ, δ) $t_f = 0.1$ s, $t_r = 0.1, 0.2, 0.9$ s. Η διάρκεια της απόθεσης για κάθε δείγμα προσαρμόστηκε στα 10 min (600 και 6000 κύκλοι απόθεσης, αντίστοιχα).

Και σ' αυτή την περίπτωση, αναγκαία συνθήκη για την επίτευξη καλής στοιχειομετρίας, αλλά κυρίως για την αποφυγή σχηματισμού ανεπιθύμητων φάσεων είναι η εφαρμογή χρόνου t_f πολύ μεγαλύτερης διάρκειας σε σχέση με το t_f σε συνδυασμό με περιόδους μικρής χρονικής διάρκειας. Ειδικότερα, το μη κατεργασμένο απόθεμα που παρασκευάστηκε με χρόνο φόρτισης 0.1 s και $\gamma = 10\%$ παρουσίαζε κορυφή μεγαλύτερης έντασης (κατά περίπου 50%) συγκριτικά με εκείνα που ελήφθησαν σε μεγαλύτερους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης (33%, 50%), ενώ η θερμική κατεργασία φάνηκε ότι προκαλεί μικρή αύξηση στην ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής (μόλις 5%). Επιπλέον, η θερμική κατεργασία στην περίπτωση μεγάλων περιόδων απόθεσης βελτιώνει σημαντικά (έως και 300%) την κρυσταλλικότητα των υμενίων σε $\gamma = 10\%$, ενώ στα υψηλότερα γ η αύξηση της κύριας (112) κορυφής ήταν μικρότερη (προσέγγιζε μόλις 95%). Παρόμοια συμπεράσματα εξήχθησαν και σε αποθέσεις που έγιναν σε υποστρώματα Ti και Ni.

➤ Δυναμικό αιχμής (U_f)



Σχήμα V-44: Διαγράμματα XRD αποτιθέμενων υμενίων CIS (α) όπως παρασκευάστηκαν και (β) κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας από λουτρό 2.5:12.5:5.0, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s για 6000 κύκλους) με δυναμικό αναστροφής $U_r = -0.4$ V και δυναμικό αιχμής όπως υποδεικνύεται στο διάγραμμα.

Η μελέτη της επίδρασης του επιβαλλόμενου δυναμικού έδειξε ότι καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται σε δυναμικό $U_f = -1.1 \text{ V/MSE}$, με $\gamma = 10\%$ και παλμό χρονικής διάρκειας 0.1 s , ενώ σε πιο αρνητικά δυναμικά η έκλυση υδρογόνου λειτουργεί ανασταλτικά, παρά την καλή ποιότητα των υμενίων. Ο μεγάλος πραγματικός χρόνος απόθεσης (> 10 λεπτών), που αντιστοιχεί σε συνολικό χρόνο διεργασίας ηλεκτρόλυσης 100 λεπτών (με $\gamma = 10\%$), εδώ φαίνεται να ευνοεί τη δημιουργία ποιοτικού πολυκρυσταλλικού στρώματος χαλκοπυρίτη CuInSe_2 .

➤ Συγκέντρωση πρόδρομων συστατικών

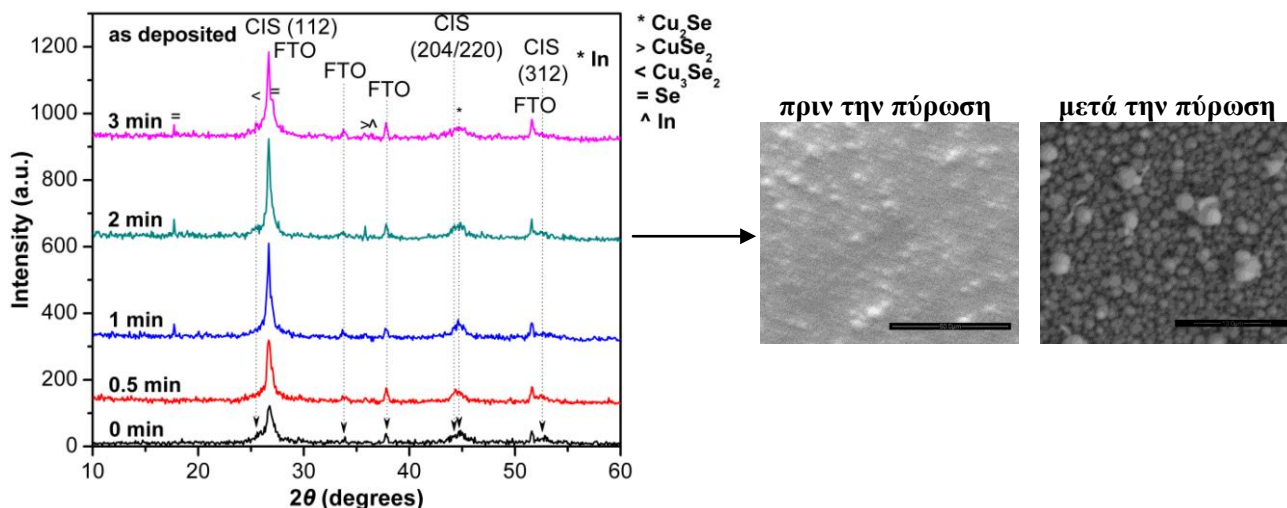
Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού παίζει καθοριστικό ρόλο στη λήψη του επιθυμητού χαλκοπυρίτη CuInSe_2 . Μάλιστα, συστάσεις με λόγους προδρόμων $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}] = 0.5$ ευνοούν τον σχηματισμό της τριμερούς ένωσης CuInSe_2 , με την σύσταση $2.5:10:5$ να δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Σημειώνεται ότι, υψηλότερες συγκεντρώσεις ινδίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ($[\text{In}^{+3}] > 10 \text{ mM}$) οδηγούν στη λήψη υμενίων χαμηλότερης ποιότητας. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο υπόστρωμα FTO, στο οποίο η παρουσία ινδίου με τη μορφή οξειδίου συντελεί στην παραλαβή αποθεμάτων, πλούσιων σε ίνδιο. Η υπόθεση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι στα υποστρώματα Ti και Ni, τα καλύτερα αποθέματα προέκυπταν για συστάσεις λουτρού $[\text{In}^{+3}] = 12.5 \text{ mM}$.

Πίνακα V-34

Επίδραση της συγκέντρωσης των πρόδρομων συστατικών στην ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής [112] του χαλκοπυρίτη.

Διάλυμα	[Cu(NO ₃) ₂] (mM)	[In(NO ₃) ₃] (mM)	[SeO ₂] (mM)	Υμένια όπως αποτέθηκαν	Ανοπημένα υμένια
				I _[112] (a.u.)	I _[112] (a.u.)
1:2:2	1	2	2	185	169
1:5:2	1	5	2	145	258
1:10:2	1	10	2	152	246
2.5:2.5:5	2.5	2.5	5	189	240
2.5:2.5:7.5	2.5	2.5	7.5	194	249
2.5:5:5	2.5	5	5	195	517
2.5:10:5	2.5	10	5	210	565
2.5:10:10	2.5	10	10	249	509
2.5:12.5:5	2.5	12.5	5	201	210
5:2.5:5	5	2.5	5	171	267
5:10:5	5	10	5	212	549

➤ Χρόνος ενεργοποίησης του υποστρώματος FTO



Σχήμα V-45: Διαγράμματα XRD μη κατεργασμένων υμενίων CIS από λουτρό 2.5:12.5:5.0, 0.060 M KNO₃, 0.025 M Na₃Cit, pH 1.75 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το εφαρμοζόμενο προφίλ δυναμικού ήταν -1.2/-0.4 V ($\gamma = 10\%$ και περίοδο $T = 1$ s για 6000 κύκλους), για διαφορετικούς χρόνους ενεργοποίησης του υποστρώματος FTO, όπως υποδεικνύεται στο διάγραμμα καθώς και ενδεικτικές εικόνες SEM των υμενίων με χρόνο ενεργοποίησης 2 min.

Η διαδικασία της καθοδικής ενεργοποίησης του υποστρώματος φαίνεται να ευνοεί σημαντικά την απόθεση του χαλκοπυρίτη CuInSe₂. Έτσι, η σταδιακή αύξηση του χρόνου ενεργοποίησης συνεπάγεται αύξηση της κρυσταλλικότητας του δείγματος μέχρι την οριακή τιμή των 2 min (Σχήματος V-45). Το φαινόμενο οφείλεται πιθανώς στη δημιουργία ενός στρώματος μεταλλικού Sn στην επιφάνεια του FTO, λόγω αναγωγής του SnO₂, που αυξάνει κατάλληλα την αγωγιμότητα και την ομοιογένεια του υποστρώματος.

Συμπερασματικά, φαίνεται ο σχηματισμός του καθαρού χαλκοπυρίτη CuInSe₂ σε υπόστρωμα FTO είναι εφικτός μέσω της ηλεκτροαπόθεσης ενός βήματος από ένα ενιαίο λουτρό των προδρόμων [Cu⁺²], [In⁺³] και [Se⁺⁴], με εφαρμογή συνθηκών παλμικού δυναμικού. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ανεξάρτητες παραμέτρους των συνθηκών παλμικού δυναμικού. Γενικά, διαπιστώθηκε ότι αναγκαία συνθήκη για την επίτευξη καλής στοιχειομετρίας, αλλά κυρίως για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων είναι η εφαρμογή χρόνου t_r πολύ μεγαλύτερης διάρκειας σε σχέση με το t_f . Ταυτόχρονα, απαραίτητη είναι η διαδικασία ενεργοποίησης της επιφάνειας του FTO για χρόνο μεγαλύτερο των 30 s. Τα καλύτερα ηλεκτροαποθέματα που παρασκευάστηκαν είναι πλούσια σε κρυσταλλίτες CuInSe₂ και συγγενών τριμερών, ακόμη και πριν τη θερμική κατεργασία, αλλά περιέχουν και διμερείς ενώσεις σεληνιδίων του χαλκού (Cu_{2-x}Se, CuSe, κλπ.) σε μικρές όμως ποσότητες. Είναι σημαντικό ότι η μικροδομή αυτή ήταν εξαιρετικά κατάλληλη για υποβολή σε θερμική κατεργασία, δηλαδή τα φιλμ που παρασκευάστηκαν με την τεχνική παλμικής απόθεσης αποδείχτηκε ότι αποτελούν ιδανική πρώτη ύλη για την πραγματοποίηση επιτυχημένης θερμικής κατεργασίας, καθώς και μετά την πύρωση εμφανίζεται μια καλά σχηματισμένη κρυσταλλική φάση CuInSe₂.

5.6 Συμπληρωματική ανάλυση αποτελεσμάτων

5.6.1 Οπτικές μετρήσεις

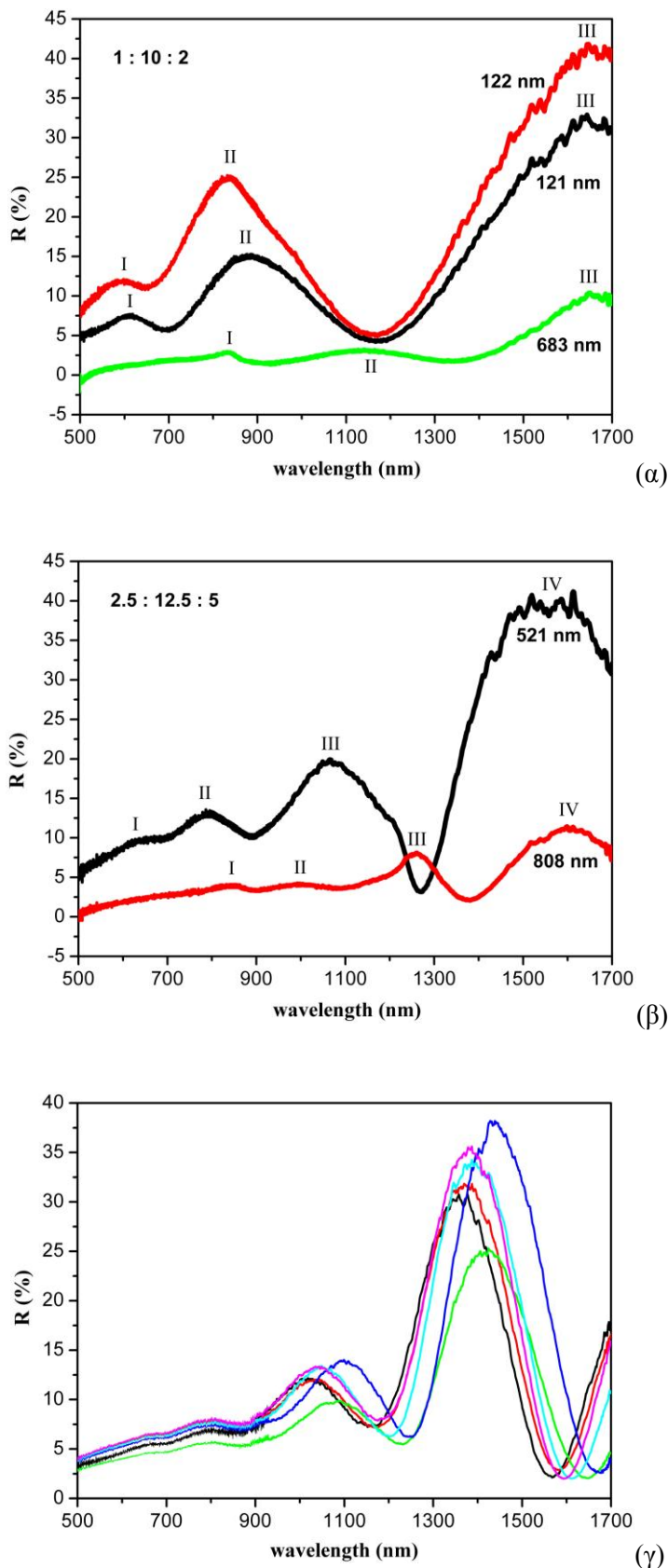
➤ Διαγράμματα ανακλαστικότητας

Προκειμένου να μελετηθεί η ανακλαστική συμπεριφορά του ημιαγωγού πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανακλαστικότητας με πρόσπτωση φωτός διαφορετικού μήκους κύματος. Εκτός από τα άμεσα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρατήρηση των διαγραμμάτων αυτών, μπορούν να ληφθούν πληροφορίες και για την απορροφητική ικανότητα του ημιαγωγού στα συγκεκριμένα μήκη κύματος κατόπιν κατάλληλης επεξεργασίας.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την διάταξη φασματοσκοπίας FR–Basic VIS/NIR, η οποία είναι μια διάταξη ανάκλασης λευκού φωτός (White Light Reflectance Spectroscopy, WLRS), που ρυθμίστηκε να εκπέμπει ακτινοβολία μεταβαλλόμενου μήκους κύματος στην περιοχή 340 έως 1730 nm. Μέσω του οργάνου ήταν δυνατή η καταγραφή την ανακλαστικότητας R(%) καθώς και του πάχους του ημιαγωγίου υμενίου. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζεται η % μετρούμενη ανακλαστικότητα συναρτήσει του μήκους κύματος (450 – 1700 nm).

Όλα τα μετρούμενα αποθέματα ήταν πολυκρυσταλλικά με έντονες κορυφές ανάκλασης, που αντιστοιχούσαν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα της τριμερούς CuInSe_2 ή ενώσεων παρεμφερούς στοιχειομετρίας. Η ύπαρξη κρυσταλλικότητας αποτελεί ένδειξη καλών ανακλαστικών επιφανειών. Ωστόσο, ο σχετικός προσανατολισμός των επιπέδων προς το υπόστρωμα σε συνδυασμό με την τραχύτητα των επιφανειών των υμενίων, είναι οι κύριοι παράγοντες για την εμφάνιση διάχυσης.

Το πλάτος του οπτικού ενεργειακού διακένου διαφόρων θερμικά κατεργασμένων και μη υμενίων προσδιορίστηκε προς επιβεβαίωση του ότι το υλικό που συντέθηκε παρουσιάζει το όριο απορρόφησης του ημιαγωγού CuInSe_2 . Ο προσδιορισμός του συντελεστή απορρόφησης λεπτών υμενίων, που έχουν αποτεθεί με θερμικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους πάνω σε μη απορροφητικά υποστρώματα, πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις ανάκλασης και διαπερατότητας^{16,17}. Στην αυτή την περίπτωση, αναφορικά με τα υμένια που ελήφθησαν σε αδιαφανή, μεταλλικά υποστρώματα, το φάσμα ανάκλασης που χρησιμοποιήθηκε προέκυψε από καταγραφή σε διαφορετικά σημεία του υμενίου προκειμένου να κατασταλεί το σφάλμα από την απουσία της συνιστώσας διάχυσης της ανακλώμενης δέσμης. Από τα διαγράμματα του Σχήματος V–46 ένα ενεργειακό διάκενο 1 ± 0.04 eV μπορεί να εξαχθεί απευθείας από το όριο απορρόφησης, γύρω στα 1200 nm. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει ότι το CuInSe_2 είναι η κυρίαρχη ημιαγώγιμη φάση καθώς τα χαλκοσεληνίδια και οι διάφορες ποικιλίες χαλκοπυριτικών φάσεων δεν παρουσιάζουν άμεσο διακένου στα 1 eV, αλλά σε υψηλότερες τιμές.



Σχήμα V-46: Φάσματα ανάκλασης μη κατεργασμένων υμενίων, τα οποία παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s, με pH 1.75 από διαλύματα (α) 1:10:2 και (β) 2.5:12.5:5 αντίστοιχα. Το μετρούμενο πάχος των αποθεμάτων επισημαίνεται διπλά από κάθε καμπύλη. (γ) Φάσματα ανάκλασης σε διαφορετικά σημεία θερμικά κατεργασμένου υμενίου, το οποίο παρασκευάστηκε από διάλυμα 1:10:2 κάτω από τις ίδιες συνθήκες απόθεσης. Το πάχος του υμενίου είναι περίπου 900 nm και οι πολλαπλές ανακλάσεις στο εγγύς υπέρυθρο οφείλονται στην ύπαρξη των πυκνών (112) ατομικών επιπέδων παράλληλων στο υπόστρωμα.

➤ Υπολογισμός πάχους υμενίων

Γενικά, το πάχος των ηλεκτροαποθεμάτων μπορεί να προσδιορισθεί με ποικίλες θεωρητικές μεθόδους¹⁸, η πιο διαδεδομένη από τις οποίες βασίζεται στο νόμο του Faraday. Η ανάπτυξη, όμως, πολυφασικών υμενίων από τα ηλεκτρολυτικά λουτρά του συστήματος Cu(II)–In(III)–Se(IV) καθώς η δυσκολία προσδιορισμού του ακριβή αριθμού των παραγόμενων ηλεκτρονίων (κρίσιμη παράμετρος για τον υπολογισμό) αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες στη χρήση του νόμου αυτού¹⁹.

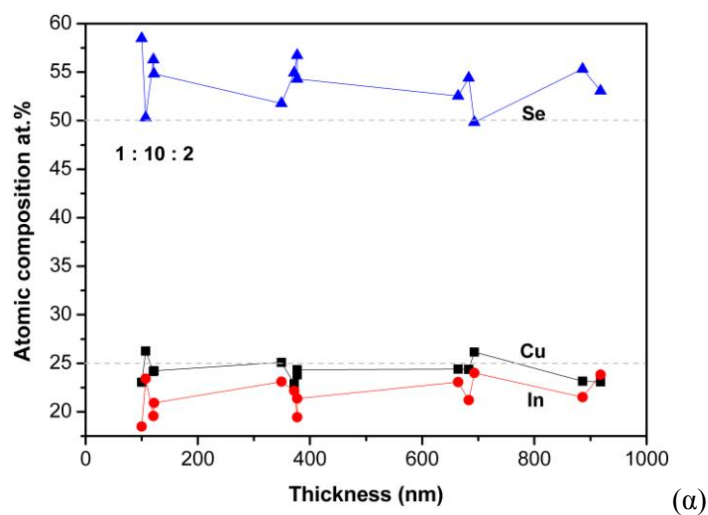
Μία διαφορετική προσέγγιση στον πειραματικό υπολογισμό του πάχους των υμενίων έδωσε η διάταξη FR–Basic. Από επεξεργασία των μετρήσεων ανακλαστικότητας, με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, προσδιορίστηκε το πάχος των υμενίων με σφάλμα περίπου ± 20 nm. Τα δεδομένα του Πίνακα V–35 επιβεβαιώνουν την εξάρτηση του πάχους από φορτίο απόθεσης $Q_{\eta\lambda}$ (μεγαλύτερο πάχος, μεγαλύτερο φορτίο απόθεσης).

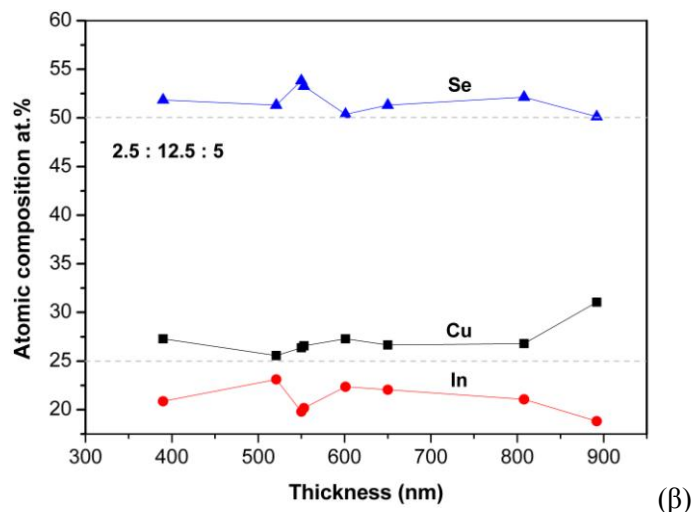
Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης για διάλυμα απόθεσης 1:10:2 έδειξαν ότι η συγκέντρωση του χαλκού ήδη από τα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του υμενίου παρουσιάζει την επιθυμητή τιμή ($\approx 25\%$), σε αντίθεση με το ίνδιο και το σελήνιο των οποίων οι συγκεντρώσεις βελτιώνονται με την αύξηση του πάχους. Τα βέλτιστα αποτελέσματα λαμβάνονται σε πάχη περίπου 700 nm, δηλαδή για φορτίο απόθεσης $Q_{\eta\lambda} \approx 2$ C, ενώ η περαιτέρω αύξηση του πάχους οδηγεί σε υμένια που αποκλίνουν από την επιθυμητή στοιχειομετρία. Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών στο στερεό στρώμα που προέκυψαν από την συνταγή 1:10:2 παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση σε σχέση με την 2.5:12.5:5, η οποία εμφανίζει πιο ομαλή συμπεριφορά. Από την άλλη, τα αποθέματα που ελήφθησαν από διάλυμα 2.5:12.5:5 στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης παρουσίαζαν, όπως ήταν αναμενόμενο, περίσσεια χαλκού και σεληνίου και έλλειψη ινδίου. Η αύξηση του πάχους (έως τα 800 nm) είχε ως αποτέλεσμα την σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων του χαλκού–σεληνίου με μικρή περίσσεια και την σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του ινδίου. Στην περίπτωση τώρα που το πάχος προσεγγίζει τα 900 nm παρατηρήθηκε ποιοτική υποβάθμιση των αποθεμάτων, τα οποία γίνονται πλουσιότερα σε χαλκό και ακόμα πιο πτωχά σε ίνδιο. Τα υμένια, με αναλογία πιο κοντά στη επιθυμητή ελήφθησαν σε πάχη περίπου 520 nm, δηλαδή για φορτίο απόθεσης $Q_{\eta\lambda} \approx 1.5$ C. Τέλος, η συνταγή 2.5:12.5:5 ευνοεί τον σχηματισμό υμενίων μεγαλύτερου πάχους για ίδιο αριθμό εφαρμοζόμενων κύκλων (Πίνακας V–35).

Πίνακας V-35

Πάχος παλμικά αποτιθέμενων υμενίων CIS συναρτήσει του χρόνου απόθεσης (αριθμός κύκλων).

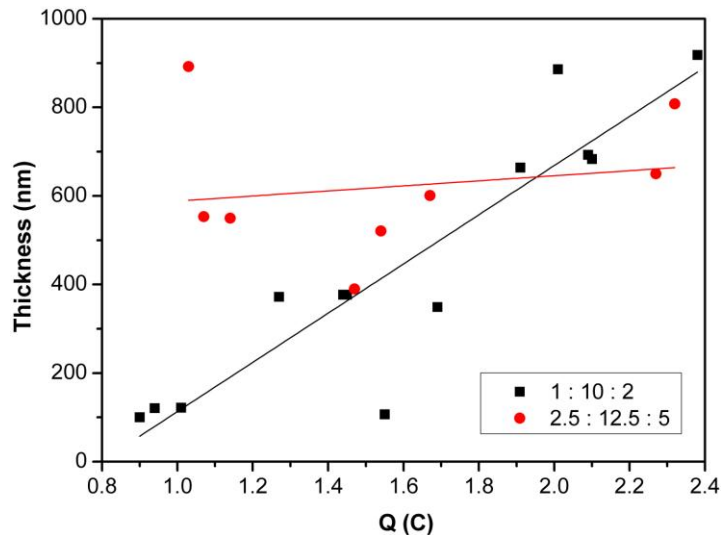
Dep. Time (cycles)	Διάλυμα	Q (C)	Πάχος (nm)	Cu/In	Se/Cu+In	Παρατηρήσεις	
3050	1 : 10 : 2	0.9	100	1.25	1.41	ανοπτημένο	
3750		0.94	121	1.23	1.29		
4350		1.01	122	1.16	1.21		
4500		1.27	372	1.03	1.22	ανοπτημένο	
5000		1.44	377	1.22	1.31		
6000		1.45	377	1.14	1.19		
8000		2.1	683	1.15	1.19		
9000		2.38	918	0.97	1.13	ανοπτημένο	
9900		2.01	886	1.08	1.24		
10800		1.91	664	1.06	1.11		
12590		1.69	349	1.09	1.07		
13500		1.55	107	1.12	1.01		
18000		2.09	693	1.09	0.99		
1700		2.5 : 12.5 : 5	1.07	553	1.32	1.14	ανοπτημένο
1900			1.03	892	1.65	1.01	
2700	1.14		550	1.33	1.17		
2900	1.54		521	1.11	1.05		
3000	1.47		390	1.31	1.08		
4000	1.67		601	1.22	1.01		
4500	2.32		808	1.27	1.09		
5160	2.27		650	1.21	1.05		





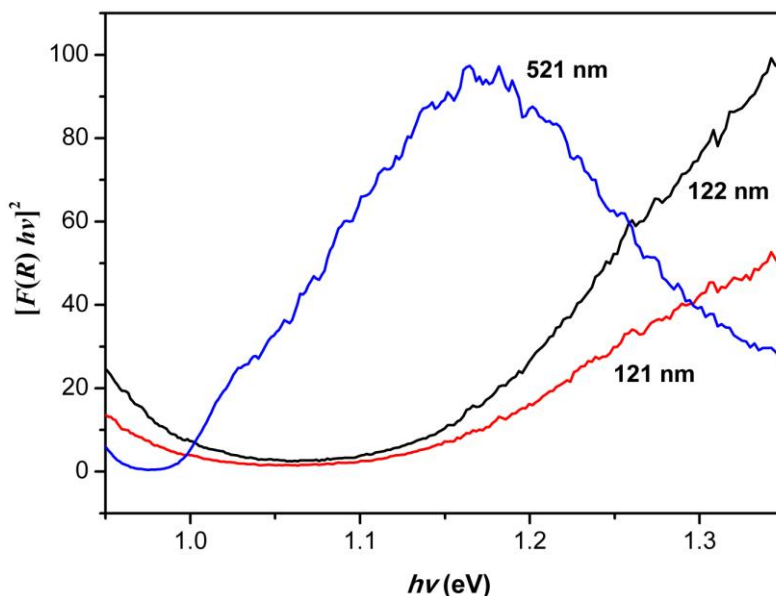
Σχήμα V-47: Ατομική (EDX) σύσταση υμενίων CIS συναρτήσει του μετρούμενου πάχους. Τα αποθέματα παρασκευάστηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$ και $T = 1$ s από διαλύματα (α) 1:10:2 και (β) 2.5:12.5:5, με pH 1.75.

Ακολούθως, μελετήθηκε η σχέση του μετρούμενου πάχους με το φορτίο απόθεσης για υμένια που παρασκευάστηκαν από διαφορετικά διαλύματα. Στο Σχήμα V-48 γίνεται φανερό ότι στη συνταγή 1:10:2 υπάρχει σχεδόν γραμμική εξάρτηση μεταξύ των μεγεθών, ενώ στη συνταγή 2.5:12.5:5 ελήφθησαν αποθέματα μεγάλου πάχους ακόμα και σε μικρά φορτία απόθεσης παρουσιάζοντας ταυτόχρονα μικρή ανάπτυξη αυξανόμενου του φορτίου.



Σχήμα V-48: Εξάρτηση του πάχους των υμενίων από τον αριθμό των κύκλων.

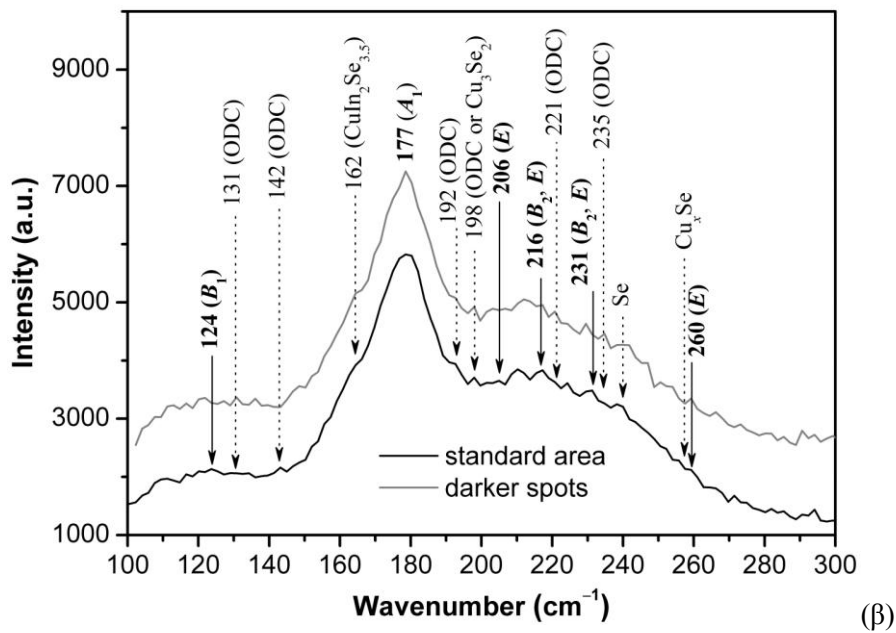
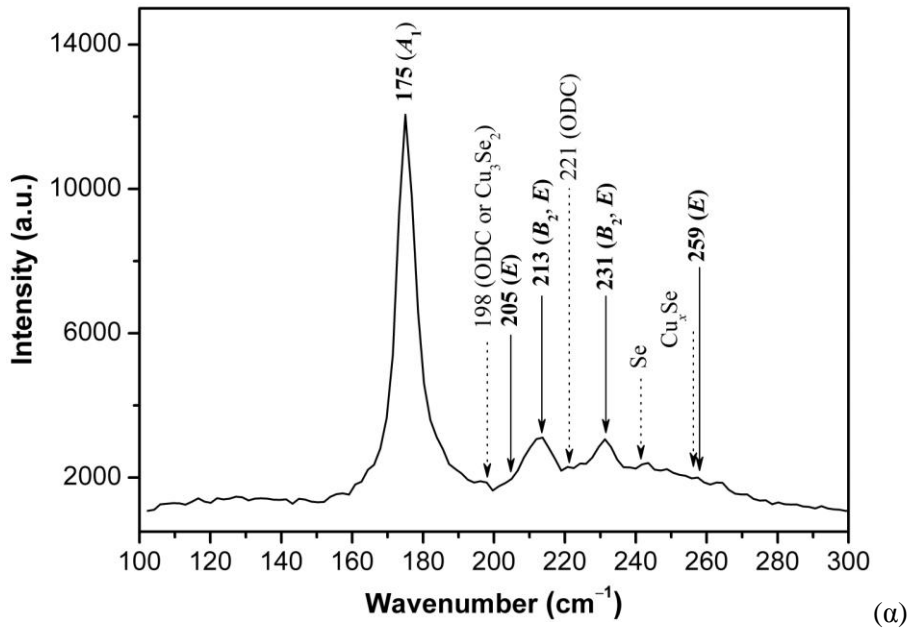
➤ Διαγράμματα απορρόφησης



Σχήμα V-49: Η προσέγγιση κατά Kubelka-Munk των φασμάτων ανάκλασης από μη κατεργασμένα υμένα, τα οποία αποτέθηκαν σε $-1.2/-0.3$ V, $\gamma = 10\%$, $T = 1$ s από λουτρά 1:10:2 και 2.5:12.5:5 με pH 1.75. Το μετρούμενο πάχος των υμενίων επισημαίνεται δίπλα σε κάθε καμπύλη.

Το πλάτος του ενεργειακού διακένου E_g για μία άμεση, επιτρεπόμενη μετάπτωση σε ένα ημιαγωγό όπως το CuInSe_2 μπορεί να εκτιμηθεί από το γραμμικό συντελεστή απορρόφησης, α , σύμφωνα με τη γνωστή σχέση $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$. Ο συντελεστής απορρόφησης θα μπορούσε να υπολογισθεί προσεγγιστικά μέσω της συνάρτησης Kubelka-Munk $F(R)$, η οποία ορίζεται σε σχέση με την ανακλαστικότητα ενός απείρως πυκνού δείγματος ($R = R_\infty$) μέσω της εξίσωσης $F(R) = (1-R)^2/2R$. Οι τιμές $[F(R)h\nu]^2$, υπολογίσθηκαν από πρωτογενή δεδομένα, απεικονίστηκαν συναρτήσει της ενέργειας φωτονίου $h\nu$. Οι τιμές των E_g εκτιμήθηκαν από το όριο ανάκλασης, με κατάλληλη προβολή στον άξονα των τετημένων ($h\nu$). Πολλαπλές μετρήσεις σε στοιχειομετρικά και κρυσταλλικά δείγματα έδωσαν εκτιμήσεις ενεργειακού διακένου μεταξύ 0.9 και 1.0 eV. Γενικά, η επιδείνωση της δομής στερεάς κατάστασης που σχετίζεται με την μετατόπιση του μετρούμενου διακένου σε υψηλότερες τιμές, είναι σε συμφωνία με άλλες μελέτες. Έτσι για παράδειγμα, τα ανομοιογενή και πλούσια σε χαλκό λεπτά υμένα (πάχους 100 nm), τα οποία τυπικά παρατηρούνται κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων ανάπτυξης, παρουσίαζαν υψηλότερα πλάτη ενεργειακών διακένων, συγκριτικά με τα κρυσταλλικά υμένα μεγαλύτερων παχών (> 0.5 μm) που είχαν ένα σχετικά στενότερο διάκενο (Σχήμα V-49).

5.6.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman



Σχήμα V-50: Φάσματα Raman που προέκυψαν (α) από την καθιερωμένη, τεφρά περιοχή καθώς και από ένα σκοτεινό σημείο ενός μη κατεργασμένου υμενίου με λόγους ατομικής σύστασης $Cu/In \approx 1.2$ (στοιχειομετρικός Cu) και $Se/(Cu+In) \approx 1.2$, (β) από ένα ανοπτημένο απόθεμα ($350\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) με $Cu/In \approx 1.0$ και $Se/(Cu+In) \approx 1.0$. Οι κορυφές του $CuInSe_2$ επισημαίνονται με έντονη γραφή, ενώ ως ODC παριστάνεται η ποικιλία των χαλκοπυριτών, δηλαδή οι ενώσεις διατεταγμένων αταξιών.

Μια συμπληρωματική επίγνωση της επιφανειακής σύστασης των ηλεκτροαποθεμάτων αποκτήθηκε από την μικροανάλυση Raman. Το φάσμα Raman που προέκυψε από ένα τυπικό, καλά προσανατολισμένο, μη κατεργασμένο υμένιο, με έλλειμμα ινδίου και περίσσεια σεληνίου παρουσιάζεται στο Σχήμα V-50α. Η έντονη κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 177 cm^{-1} αποδόθηκε στην κύρια δόνηση A_1 του χαλκοπυρίτη CuInSe_2 . Οι ιδιότητες του φάσματος αυτού του δεσμού συνδέονταν στενά με την ποιότητα κρυστάλλωσης του υμενίου καθώς και με την ηλιακή απόδοση του φωτοβολταϊκού απορροφητή²⁰. Η δόνηση A_1 βρέθηκε εδώ σε μια ενεργειακή θέση περίπου 3 cm^{-1} υψηλότερα από την πρότυπη τιμή στα 174 cm^{-1} . Η μετατόπιση αυτή (blue shift) οφείλεται πιθανόν στις δομικές ατέλειες και σε παραμένουσες μηχανικές τάσεις στο πολυκρυσταλλικό δείγμα^{20, 21}. Η χαρτογράφηση Raman της δόνησης A_1 σε μια περιοχή $40 \times 40\ \mu\text{m}$ έδειξε την παρουσία σχεδόν ομοιόμορφα κρυσταλλωμένου CuInSe_2 . Άλλες δονήσεις δεσμών του CuInSe_2 είναι παρούσες, όπως η πεπλατυσμένη κορυφή στα 124 cm^{-1} , η οποία μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση B_1 (δεύτερη χαμηλότερη συχνότητα), καθώς και η πλατιά φασματική κατανομή στην περιοχή 210 έως 231 cm^{-1} , που περιέχει τις παρεμποδισμένες δονήσεις $B_1^{(2)} + B_2^{(2)} + 2E^{(3,4)}$ ²⁰. Πάνω από τα 240 cm^{-1} υπάρχει ασθενής δραστηριότητα Raman, υποδεικνύοντας την πιθανή εμφάνιση του τριγωνικού στοιχειακού Se ή των ενώσεων Cu_xSe (κορυφές περίπου στα 240 και 260 cm^{-1} αντίστοιχα). Η προσαρμογή του φάσματος βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη μιας δόνησης στα 162 cm^{-1} , η οποία μπορεί να αποδοθεί στο δεσμό A_1 του $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ ²². Πιθανές αποκρίσεις αυτής της ένωσης και άλλων ελλειμματικών σε Cu ενώσεων ODC (κυρίως CuIn_3Se_5) μπορούν να παρατηρηθούν επίσης σε διάφορες θέσεις, από τα 124 έως 235 cm^{-1} . Είναι πιθανό αυτές οι δευτερεύουσες ODC φάσεις, οι οποίες δεν ανιχνεύονται με XRD, να εμφανίζονται παροδικά στην επιφάνεια εξαιτίας των πλούσιων σε ίνδιο συνθηκών που επικρατούν κατά την παλμική ανάπτυξη και προάγουν τον παρατηρούμενο ισχυρό (112) προσανατολισμό του υμενίου. Το Σχήμα V-50β αφορά ένα EDX-στοιχειομετρικό υμένιο, που έχει υποστεί θερμική κατεργασία. Εδώ, η θέση της κορυφής A_1 προσεγγίζει την πρότυπη τιμή στα 174 cm^{-1} και παρουσιάζει σημαντική λεπτονση ενδεικτική της κρυστάλλωσης του ημιαγωγού. Οι δονήσεις $B_1^{(2)} + B_2^{(2)} + 2E^{(3,4)}$ του CuInSe_2 παρατηρούνται εμφανώς στην περιοχή από 205 έως 231 cm^{-1} , με πολύ καλή αναλυτική διακριτικότητα για τις κορυφές στα 213 και 231 cm^{-1} . Το κύρτωμα που παρατηρείται πάνω από τα 240 cm^{-1} αποτελεί πιθανόν ένδειξη ύπαρξης μικρών ποσοτήτων στοιχειακού σεληνίου και διμερών χαλκοσεληνιδίων.

Αναφορές Κεφαλαίου

- ¹ F. J. Pern, R. Noufi, A. Mason, A. Franz, “Characterizations of electrodeposited CuInSe_2 thin films: structure, deposition and formation mechanisms”, *Thin Solid Films* 202 (1991) 299–314
- ² S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, “Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor”, *Physical Review B* 57 (1998) 9642–9656
- ³ Y. Li, S. S. Shaikh, S. Menezes, “Film growth mechanism for electrodeposited copper indium selenide compounds”, *Thin Solid Films* 524 (2012) 20–25
- ⁴ A. F. Fray, P. Lloyd, “Electrical and optical properties of thin p-type films prepared by vacuum evaporation from the chalcopyrite CuInSe_2 ”, *Thin Solid Films* 58 (1979) 29–34
- ⁵ C. Rincón, C. Bellabarba, J. González, G. Sánchez Pérez, “Optical properties and characterization of CuInSe_2 ”, *Solar Cells* 16 (1986) 335–349
- ⁶ L. Thouin, S. Massaccesi, S. Sanchez, J. Vedel, “Formation of copper indium diselenide by electrodeposition”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 374 (1994) 81–88
- ⁷ L. Thouin, J. Vedel, “Electrodeposition and characterization of CuInSe_2 thin films”, *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) 2996–3001
- ⁸ C. Sene, M. E. Calixto, K. D. Dobson, R. W. Birkmire, “Electrodeposition of CuInSe_2 absorber layers from pH buffered and non-buffered sulfate-based solutions”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2188–2194
- ⁹ D. Pottier, G. Maurin, “Preparation of polycrystalline thin films of CuInSe_2 by electrodeposition”, *Journal of Applied Electrochemistry* 19 (1987) 361–367
- ¹⁰ C. Guillén, E. Galiano, J. Herrero, “Cathodic electrodeposition of CuInSe_2 thin films”, *Thin Solid Films* 195 (1991) 137–146
- ¹¹ F. Chraïbi, M. Fahoume, A. Ennaoui, J. L. Delplancke, “Influence of citrate ions as complexing agent for electrodeposition of CuInSe_2 thin films”, *physica status solidi (a)* 186 (2001) 373–381
- ¹² L. Ribeaucourt, G. Savidand, D. Lincot, E. Chassaing, “Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper–indium–gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se_2 thin film solar cells”, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 6628–6637
- ¹³ M. Kemell, H. Saloniemi, M. Ritala, M. Leskelä, “Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition mechanisms of CuInSe_2 thin films”, *Journal of Electrochemical Society* 148(2) (2001) C110–C118
- ¹⁴ M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, “Effects of post-deposition treatments on the photoactivity of CuInSe_2 thin films deposited by the induced co-deposition mechanism”, *Journal of Material Chemistry*, 11 (2) (2001) 668–672
- ¹⁵ M. Kemell, “Electrodeposition of CuInSe_2 and doped ZnO thin films for solar cells” Academic Dissertation University of Helsinki, Helsinki (2003)
- ¹⁶ J. R. Tuttle, D. S. Albin, R. J. Matson, R. Noufi, “A comprehensive study on the optical properties of thin film CuInSe_2 as a function of composition and substrate temperature”, *Journal of Applied Physics* 66 (1989) 4408–4417
- ¹⁷ C. Guillén, J. Herrero, “Optical properties of electrochemically deposited CuInSe_2 thin films”, *Solar Energy Materials* 23 (1991) 31–45
- ¹⁸ S. Siebentritt, U. Rau, “Wide-gap chalcopyrites”, Springer, (2006)
- ¹⁹ L. Thouin, S. Rouquette-Sanchez, J. Vedel, “Electrodeposition of copper–selenium binaries in a citric acid medium”, *Electrochimica Acta* 38 (16) (1993) 2387–2394
- ²⁰ V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, V. Bermudez, P. P. Grand, O. Ramdani, L. Parissi, O. Kerrec, “Raman microprobe characterization of electrodeposited S-rich CuIn(S,Se)_2 for photovoltaic applications: Microstructural analysis”, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 103517-8
- ²¹ M. H. Valdés, M. Vázquez, “Pulsed electrodeposition of p-type CuInSe_2 thin films”, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 6866–6873
- ²² C. Rincón, S. M. Wasim, G. Marín, J. M. Delgado, J. R. Huntzinger, A. Zwick, J. Galibert, “Raman spectra of the ordered vacancy compounds CuIn_3Se_5 and CuGa_3Se_5 ”, *Applied Physics Letters* 73(4) (1998) 441–443

II-6:

Σύνοψη Αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

Σκοπός της διατριβής είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση του δισεληνιδίου του χαλκο-ινδίου, CuInSe_2 (CIS), και παρασκευή του υπό τη μορφή πολυκρυσταλλικών φιλμ πάνω σε αγωγίμο υπόστρωμα, για χρήση σε εφαρμογές ημιαγωγών και σε φωτοβολταϊκά/ηλιακά στοιχεία νέας γενιάς. Η πειραματική εργασία αφορά ηλεκτρολυτικές αποθέσεις διμερών και τριμερών ενώσεων στο σύστημα Cu-In-Se από όξινα, νιτρικά ηλεκτρολυτικά λουτρά πρόδρομων συστατικών, παρουσία κιτρικών, ως συμπλοκοποιητή, και βοηθητικού ηλεκτρολύτη KNO_3 . Η σύνθεση των ζητούμενων ενώσεων και η παρασκευή των λεπτών υμενίων πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες παλμικού ή σταθερού δυναμικού απόθεσης με μεταβολή των ηλεκτρικών και χημικών παραμέτρων, του χρόνου απόθεσης, του υποστρώματος απόθεσης καθώς και της θερμοκρασίας του λουτρού. Μετά την ηλεκτροαπόθεση, τα δοκίμια που ελήφθησαν υποβλήθηκαν σε θερμική ή χημική κατεργασία, κατάλληλη για τη βελτίωση της σύστασης, της κρυσταλλικότητας και της μορφολογίας τους.

Η ηλεκτροχημεία των παραπάνω συστημάτων μελετήθηκε με την **τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας**, κυρίως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε λουτρά διαφορετικών συστάσεων. Η βολταμμετρική μελέτη κατέδειξε ότι η απόθεση του χαλκού, με αναγωγή του Cu(II) προαπαιτείται για την αναγωγή των ιόντων Se(IV) (χωρίς παθητικοποίηση της καθόδου) προς σχηματισμό σεληνιδίων Cu_xSe , καθώς και για την αναγωγή των ιόντων In(III) , προς σχηματισμό CuInSe_2 και παρεμφερών ενώσεων. Η ηλεκτροσύνθεση της επιζητούμενης τριμερούς ένωσης με την επιθυμητή στοιχειομετρία πραγματοποιείται ουσιαστικά μόνο σε δυναμικά θετικότερα από το δυναμικό αναγωγής των ιόντων In(III) , δηλαδή σε συνθήκες υποτασικής απόθεσης για το ίνδιο, η οποία καθίσταται δυνατή όταν στην καθοδική επιφάνεια του υποστρώματος έχουν προσχηματιστεί πυρήνες Cu_xSe , επειδή η διεργασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας αναγωγής του In(III) .

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των χαλκοπυριτών εξαρτώνται κατά ένα πολύπλοκο τρόπο από τη μη στοιχειομετρία τους, δηλ. την παρουσία απλών ή σύνθετων ενδογενών ατελειών, όπως οι κενές θέσεις και οι ατέλειες αντιδομής. **Πειράματα (φωτο)βολταμμετρίας** έδειξαν ότι στρώματα Cu-In-Se με ημιαγωγικές ιδιότητες σχηματίζονται σε δυναμικά θετικότερα των -0.7 V/MSE , εξαιτίας της υποτασικής απόθεσης του ινδίου, που περιγράφηκε παραπάνω. Διαπιστώθηκε, ότι το φωτοενεργό υμένιο συνίσταται από την ένωση CuInSe_2 , καθώς αποθέματα από λουτρά που δεν περιείχαν ίνδιο δεν είναι φωτοενεργά στο μεγαλύτερο εύρος δυναμικών σάρωσης, εκτός μιας πολύ μικρής περιοχής στην οποία σχηματίζονται χαλκοσεληνίδια p -τύπου και πιθανώς ελεύθερο σελήνιο. Τα υμένια CuInSe_2 παρουσιάζουν αγωγιμότητα p -τύπου.

Στα πειράματα ηλεκτροαπόθεσης, διερευνήθηκε αρχικά ο **μηχανισμός απόθεσης διμερών ενώσεων** στο σύστημα Cu(II)-Se(IV) από διαλύματα χαλκού-σεληνίου, που αποτελεί βασική προϋπόθεση για την περαιτέρω σύνθεση του χαλκοπυριτή CuInSe_2 με την προσθήκη ινδίου στο λουτρό. Η απόθεση στο σύστημα αυτό οδηγεί στη σύνθεση σεληνιδίων του χαλκού, όπως το CuSe , το Cu_2Se και άλλες συγγενείς ενώσεις (π.χ. ελλειμματικές σε χαλκό ενώσεις του Cu(I) , όπως $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, Cu_{2-x}Se). Έτσι, πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις, σε ηλεκτρόδια Ti , υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού από λουτρά διαφορετικών συγκεντρώσεων στα δυναμικά -0.45 και -0.65 V/MSE , που επιλέχθηκαν βάσει των κυκλικών βολταμμετριών. Όλες οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν δίχως ανάδευση, από όξινα υδατικά διαλύματα, για την ίδια καθορισμένη χρονική διάρκεια. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η σχετική αναλογία των συγκεντρώσεων ενεργών ιόντων, όπως εκφράζεται μέσω του λόγου $Q_{\text{liq}} = [\text{Cu(II)}]/[\text{Se(IV)}]$, η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η απόλυτη τιμή της συγκέντρωσης κάθε χημικού είδους.

Η ταυτοποίηση των κορυφών έδειξε ότι τα λεπτά υμένα περιείχαν τις ακόλουθες ενώσεις: CuSe , Cu_2Se , Cu_{2-x}Se , Cu_2Se_x , CuSe_2 ή Cu_3Se_2 . Γενικά, τα υμένα που ελήφθησαν από λουτρά με μεγάλες συγκεντρώσεις Se(IV) περιείχαν ενώσεις CuSe ή CuSe_2 , ενώ η σταδιακή μείωση της ποσότητας του σεληνίου στα στρώματα οδηγούσε στην επικράτηση ενώσεων πλούσιων σε Cu , όπως Cu_2Se , Cu_{2-x}Se , Cu_2Se_x , ή Cu_3Se_2 , γεγονός που επιβεβαιώθηκε και για τα δύο δυναμικά απόθεσης. Τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης EDX έδειξαν ότι η περιεκτικότητα των στερεών υμενίων σε Cu αυξάνεται με την αντίστοιχη συγκέντρωση $[\text{Cu(II)}]$ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και αντίστοιχα τα πλούσια σε Se(IV) λουτρά οδηγούν σε περίσσεια στοιχειακού Se στα αποθέματα. Από την άλλη, για λουτρά με ίδιο λόγο $Q_{\text{liq}} = [\text{Cu(II)}]/[\text{Se(IV)}]$, τα υμένα που αποτίθενται σε αρνητικότερα δυναμικά περιέχουν περισσότερο Cu . Έτσι, η απόθεση από λουτρά με συγκεντρώσεις Se(IV) μεγαλύτερες ή ίσες του Cu(II) ($Q_{\text{liq}} \leq 1$), ανεξαρτήτως δυναμικού απόθεσης, οδηγεί στον σχηματισμό ψαθυρών υμενίων με χαρακτηριστική φυλλοειδή μορφολογία σε αντίθεση με τα υμένα που λαμβάνονται από λουτρά με περίσσεια Cu(II) ($Q_{\text{liq}} > 1$), τα οποία είναι περισσότερο συνεκτικά και συμπαγή. Εξαιρέση αποτέλεσαν τα αποθέματα από λουτρά με υψηλά Q_{liq} ($= 5$ και 10) και δυναμικό απόθεσης μικρότερο του δυναμικού αναγωγής του χαλκού (-0.45 V/MSE), όπου ο σχηματισμός ενώσεων σεληνιδίων του χαλκού δεν ήταν επαρκής για την πλήρη κάλυψη του υποστρώματος. Γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις αντίστοιχες κυκλικές βολταμετρικές, σύμφωνα με τις οποίες δεν καταγράφονται κορυφές αναγωγής ή υψηλά ρεύματα στα εξεταζόμενα δυναμικά απόθεσης.

Η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού μελετήθηκε σε όξινο διάλυμα με διπλάσια συγκέντρωση χαλκού έναντι του σεληνίου ($Q_{\text{liq}} = 2$). Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού προκαλεί αύξηση του ηλεκτρολυτικού ρεύματος, λόγω της ταχύτερης μεταφοράς μάζας προς το ηλεκτρόδιο (μείωση πάχους στοιβάδας διάχυσης), με ταυτόχρονη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης των διεπιφανειακών δράσεων μεταξύ ιόντων και καθόδου. Διαπιστώθηκε ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού απόθεσης διευκολύνει την αναγωγή του Cu(II) προς σχηματισμό σεληνιδίων πλούσιων σε χαλκό, με αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού παράλληλα με τη σταδιακή μείωση εκείνης του σεληνίου. Έτσι, σε δείγματα από λουτρά θερμοκρασίας 27 , 40 , 60 °C παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των ενώσεων CuSe , Cu_2Se , Cu_{2-x}Se , και Cu_3Se_2 , ενώ στους 80 °C ελήφθησαν μόνο οι πλουσιότερες σε χαλκό ενώσεις Cu_2Se και Cu_{2-x}Se . Η εμφάνιση διπλών κορυφών στους 80 °C (στις 27° και 44° περίπου) διαπιστώθηκε ότι σχετίζεται με τον σχηματισμό διμερών κρυσταλλικών ενώσεων διαφορετικής σύστασης από τις ήδη υπάρχουσες. Ειδικότερα, η παρουσία Cu_2Se συνδυάζεται με την απουσία του Cu_3Se_2 . Μορφολογικά, τα υμένα που παρήχθησαν ήταν σε κάθε περίπτωση συμπαγή (πυκνή στοιβάξη κρυσταλλιτών μικρού μεγέθους), και αποτελούνταν από διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις σεληνιδίων, χωρίς στοιχειακό Cu ή (κρυσταλλικό) Se .

Για συγκρίσιμες συνθήκες απόθεσης, η εφαρμογή παλμικού δυναμικού στην απόθεση Cu_xSe_y έδωσε διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, για $Q_{\text{liq}} = 0.5$, έγινε ταυτοποίηση κρυσταλλικού ουμανγκίτη, Cu_3Se_2 , μαζί με δευτερεύουσες φάσεις CuSe , CuSe_2 και Cu_2Se , ενώ για $Q_{\text{liq}} = 1.0$ προέκυψε μια (11.0)-προσανατολισμένη εξαγωνική φάση CuSe (κλοκμαννίτης) σε πρόσμιξη με ορθορομβικό CuSe_2 , ένα μετασταθές προϊόν με παραμορφωμένη εξαγωνική δομή. Οι φάσεις του μπερζελιανίτη ήταν επίσης παρούσες (Cu_{2-x}Se , Cu_2Se). Η μετρούμενη ατομική σύσταση (συνολική αναλογία $\text{Cu}:\text{Se} = 2:3$) μπορεί να αντιστοιχεί σε περίπου ίσες ποσότητες CuSe και CuSe_2 στο απόθεμα, ωστόσο η πιθανή ύπαρξη (άμορφου ή/και κρυσταλλικού) στοιχειακού Se καθώς και η παρατηρούμενη εξαγωνική μορφολογία των κρυσταλλιτών συνηγορούν υπέρ της επικράτησης της φάσης CuSe . Η περαιτέρω αύξηση του Q_{liq} (≥ 2) βελτιώνει τη συνοχή των αποθεμάτων, προκαλώντας όμως μικρές ($Q = 2$) ή μεγάλες ($Q = 5, 10$) αλλοιώσεις, με αλλαγές στη σύσταση και την κρυσταλλογραφική υφή. Πάντως, ακόμη και όταν ο Cu(II) βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια στο διάλυμα, η περιεκτικότητα του Se διατηρείται υψηλότερη από εκείνη του Cu στο στερεό. Γενικά, η ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού φαίνεται να οδηγεί σε σταθεροποίηση της ατομικής σύστασης, τουλάχιστον για $Q_{\text{liq}} > 0.5$, υποβαθμίζοντας την επίδραση του δυναμικού απόθεσης στις ιδιότητες των δοκιμίων. Η συγκέντρωση του οξυγόνου παραμένει σε χαμηλά επίπεδα στα δείγματα και δεν ανιχνεύονται οξειδία ή οξυγονούχες φάσεις. Αναφορικά με τη

μορφολογία, τα παλμικά αποτιθέμενα υμένια για $Q_{liq} = 0.5$ αποτελούνται από επιμήκη κρυσταλλικά θραύσματα, συνθέτοντας ένα υλικό σε μορφή ιζήματος, ενώ για $Q_{liq} = 1.0$, σχηματίζονται πετάλια (πλακίδια) CuSe, κάθετα στο υπόστρωμα πάνω στις πρισματικές τους (11.0) πλευρές.

Η επίδραση του υποστρώματος στην ποιότητα των αποθεμάτων εξετάστηκε πραγματοποιώντας πειράματα βολταμετρίας και ηλεκτροαπόθεσης σε υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού FTO υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού (-0.45 και -0.65 V/MSE) με αναλογίες συγκεντρώσεων στο διάλυμα απόθεσης $[Cu(II)]/[Se(IV)] = Q_{liq}$ από 0.5 έως και 10, και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα σε υπόστρωμα τιτανίου. Διαπιστώθηκε, ότι και στην περίπτωση του FTO δεν ήταν δυνατή η απόθεση συνεκτικών υμενίων για $Q_{liq} > 1$, δηλαδή όταν Cu(II) είναι σε περίσσεια. Για $Q_{liq} = 1$ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των υποστρωμάτων. Η μοναδική διαφοροποίηση συνίσταται στη σύσταση των διμερών αποθεμάτων Cu-Se, η οποία στην περίπτωση του FTO μεταβάλλεται ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ενώ στα υποστρώματα Ti παραμένει ανεπηρέαστη. Για $Q_{liq} = 0.5$, τα αποθέματα ήταν παρόμοια, όμως, για το υπόστρωμα FTO, οι κορυφές XRD που αντιστοιχούν στις διμερείς ενώσεις $Cu_{1.8}Se$, $Cu_{2-x}Se$ παρουσιάζουν μεγαλύτερες εντάσεις, συγκριτικά με εκείνες στο Ti. Επίσης, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε δυναμικό -0.45 V/MSE, έδειξαν να έχουν πολύ μικρότερη περιεκτικότητα σε Cu_2Se σε σχέση με εκείνα που παρασκευάστηκαν σε δυναμικό -0.65 V/MSE. Για $Q_{liq} \geq 5$, έχουμε απόθεση στοιχειακού χαλκού, κάτι που ήταν αναμενόμενο από την αντίστοιχη μελέτη σε υπόστρωμα Ti. Η αποτίμηση των πειραματικών αποτελεσμάτων XRD δείχνει ότι υπό παρόμοιες συνθήκες, το υπόστρωμα FTO μπορεί να προτιμηθεί σε σχέση με το υπόστρωμα Ti, τουλάχιστον αναφορικά με τη δυνατότητα απόθεσης σεληνιούχων ενώσεων του υποχαλκού.

Στη συνέχεια, με οδηγό τα παραπάνω αποτελέσματα, έγιναν **αποθέσεις στο τριμερές σύστημα Cu-In-Se σε ηλεκτρόδια Ti**, αρχικά υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού και ακολούθως με την επιβολή παλμικού δυναμικού.

Στις εφαρμοζόμενες **συνθήκες σταθερού δυναμικού** (συνθήκες DC), δεν επιτυγχάνεται ο απευθείας ηλεκτροχημικός σχηματισμός στοιχειομετρικού $CuInSe_2$. Αυτό είναι αλήθεια ιδιαίτερα για τα πιο αρνητικά δυναμικά (-1.1 V και -1.2 V/MSE), όπου τα υψηλά ρεύματα αναγωγής υδρογόνου έχουν σαν αποτέλεσμα πολύ χαμηλές αποδόσεις απόθεσης και μάλιστα η έκλυση υδρογόνου διαταράσσει τη δομή του υμενίου. Η κατάσταση βελτιώνεται στα πιο θετικά δυναμικά (-1.0 V και -0.9 V/MSE), παρά τον ταυτόχρονο σχηματισμό ποικίλων διμερών σεληνιδίων. Οι κυρίαρχες φάσεις στα αποθέματα αυτά περιλαμβάνουν τον μπερζελιανίτη ($Cu_{2-x}Se$, $Cu_{1.8}Se$), ίσως τον μπελλιντουίτη Cu_2Se , και πιθανώς το σεληνίδιο του ινδίου $\gamma-InSe$. Μετά τη θερμική κατεργασία, η παρουσία του χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$ ταυτοποιήθηκε από την ύπαρξη της χαρακτηριστικής κορυφής $(112)_{\text{τετρ}}$, καθώς επίσης και των πεπλεγμένων, σχεδόν αλληλοεπικαλυπτόμενων, κορυφών $(204)/(220)$ και της (312) . Στο εύρος **δυναμικών απόθεσης** που διερευνήθηκε, παρατηρήθηκε ότι ο σχηματισμός της ένωσης $CuInSe_2$ προάγεται στα λιγότερο αρνητικά δυναμικά, και συγκεκριμένα στην τιμή -0.9 V/MSE. Η *επίδραση των κιτρικών* δεν είναι σημαντική στην περιοχή συγκεντρώσεων $0 - 20$ mM, αλλά και στο εύρος $40 - 80$ mM, εξαιτίας πιθανόν της παρεμποδιστικής δράσης της μεγάλης ποσότητας του προσθέτου. Τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται για συγκεντρώσεις κιτρικών ιόντων μεταξύ $25 - 40$ mM με τη θερμική κατεργασία να αποκαθιστά σε κάθε περίπτωση την κρυσταλλικότητα των υμενίων.

Η διερεύνηση της διεργασίας απόθεσης στο σύστημα Cu-In-Se υπό συνθήκες DC με *διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομων χημικών ειδών στο λουτρό* έδειξε ότι τα λαμβανόμενα αποθέματα ήταν μικρής κρυσταλλικότητας και χαρακτηρίζονταν από χαμηλή συνεκτικότητα και πρόσφυση στο υπόστρωμα, ενώ περιείχαν κυρίως άμορφες και ναοκρυσταλλικές φάσεις των συστατικών στοιχείων και διμερών σεληνιδίων. Μορφολογικά, τα λουτρά μεγαλύτερης περισσειας σεληνίου έδιναν πορώδη και ανομοιογενή αποθέματα, ενώ εκείνα με μεγαλύτερη περίσσεια χαλκού οδηγούσαν στη λήψη ομογενών και σχετικά συνεκτικών υμενίων. Ο απευθείας σχηματισμός της τριμερούς ένωσης $CuInSe_2$ σε ικανοποιητική ποσότητα και κρυσταλλική κατάσταση, δεν κατέστη εφικτός υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Για τη βελτίωση της ποιότητας των αποθεμάτων ήταν απαραίτητη η θερμική κατεργασία υπό κατάλληλες συνθήκες. Η θερμική κατεργασία σε $\theta > 250$ °C και αδρανή ατμόσφαιρα ευνοεί τον μετασχηματισμό των αρχικά λαμβανομένων ενώσεων σε καλά

ορισμένη κρυσταλλική φάση χαλκοκυριτικού CuInSe_2 . Γενικά, ο σχηματισμός του CuInSe_2 ήταν ευκολότερος με πύρωση στην περίπτωση αρχικά άμορφων δειγμάτων, μιας και στην περίπτωση αυτή απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την ανοικοδόμηση του κρυστάλλου. Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε, ότι, τόσο πριν όσο και μετά τη θερμική κατεργασία, τα αποθέματα από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά δεν εμφάνιζαν την επιθυμητή στοιχειομετρία. Σε όλες τις περιπτώσεις, πριν τη θερμική κατεργασία, η αναλογία $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ ήταν σχεδόν σταθερή και κοντά στη μονάδα, ενώ ο λόγος Cu/In ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις αρκετά μεγαλύτερος της μονάδας. Τα αποθέματα παρουσίαζαν μεγάλη περίσσεια χαλκού, και παράλληλα έλλειμμα ινδίου και σεληνίου. Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι όλο το ινδίο συμμετέχει στον σχηματισμό της ένωσης CuInSe_2 , ενώ ο Cu και το Se σχηματίζουν ενώσεις χαλκοσεληνιδίων πλούσιων σε χαλκό, όπως Cu_2Se , Cu_{2-x}Se και Cu_2Se_x . Η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της σχετικής αναλογίας του ινδίου στο στερεό με τις συγκεντρώσεις Cu και Se να παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες. Σημειώνεται, πως, ενώ πριν την πύρωση επικρατούσαν σεληνίδια του χαλκού πλούσια σε χαλκό (Cu_2Se , Cu_2Se_x), η πύρωση σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500°C είχε σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση της τριμερούς ένωσης σε σεληνίδια πλούσια σε σελήνιο (CuSe , CuSe_2).

Αναφορικά με τη *διάρκεια απόθεσης*, γίνεται φανερό ότι τα υμένια της σειράς $1 : 10 : 2$ ($= [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{In}(\text{NO}_3)_3]:[\text{SeO}_2] (\times 10^{-3} \text{ M})$) παρουσιάζουν μια πεπλατυσμένη κορυφή περίπου στις 26.5° , η οποία είναι αποτέλεσμα αλληλεπικάλυψης της κορυφής (112) του χαλκοκυρίτη με άλλες κορυφές διμερών και τριμερών μη στοιχειομετρικών ενώσεων. Επισημαίνεται ότι η ένταση της κορυφής αυτής αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το χρόνο απόθεσης, ενώ η χημική κατεργασία (με διάλυμα KCN) προκαλεί μικρή μείωση της έντασης λόγω απομάκρυνσης της περίσσειας δευτερευόντων φάσεων Cu_xSe_y . Αναφορικά με τη στοιχειομετρία, τα αποθέματα στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης ($\leq 10 \text{ min}$) είναι ανομοιόμορφα, ασυνεχή και πορώδη εξαιτίας της περίσσειας χαλκού και του ελλείμματος σεληνίου, ενώ σε χρόνους απόθεσης $> 10 \text{ min}$ λαμβάνονται πιο ομοιογενή και στιλπνά αποθέματα. Παράλληλα, η χημική προσβολή με KCN συμβάλλει στην ταχεία αποκατάσταση της στοιχειομετρίας από τα πρώτα κιόλας στάδια ανάπτυξης, με τους λόγους να πλησιάζουν στη μονάδα, οδηγώντας στην λήψη πιο ομοιόμορφων και επίπεδων υμενίων.

Η *επίδραση του υποστρώματος* εξετάστηκε πραγματοποιώντας αποθέσεις από λουτρά ίδιας σύστασης, σε μεταλλικά υποστρώματα νικελίου, για διαφορετικούς χρόνους. Όλα τα υμένια που παρήχθησαν **υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού**, ανεξαρτήτως υποστρώματος, περιείχαν την πεπλατυσμένη κορυφή στις 26.5° , γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία, στοιχειομετρικών και μη, διμερών και τριμερών ενώσεων. Διευκρινίζεται ότι, η επαλήθευση της πιθανής ύπαρξης στοιχειομετρικού CuInSe_2 είναι δύσκολη, εξαιτίας του ότι οι δευτερεύουσες κορυφές του χαλκοκυρίτη (204)/(220) και (312), που εμφανίζονται στις 44.2° και 52.4° αντίστοιχα, συμπίπτουν με εκείνες του υποστρώματος Ni . Η αύξηση του χρόνου απόθεσης και η χημική προσβολή επιδρούν στην κρυσταλλικότητα των δειγμάτων, αυξάνοντας ελαφρώς την ένταση αυτής της κορυφής. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδειξαν ότι στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του υμενίου ($< 6 \text{ min}$), τα αποθέματα παρουσίαζαν περίσσεια χαλκού και έλλειμμα ινδίου και σεληνίου, με την επιθυμητή σχεδόν στοιχειομετρία να επιτυγχάνεται σε χρόνους απόθεσης $\approx 6 \text{ min}$. Περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου οδηγεί στη αύξηση του περιεχόμενου χαλκού και τη σταδιακή μείωση του σεληνίου, ενώ η χημική προσβολή βοηθά στην καλύτερη ενσωμάτωση του ινδίου, από τα πρώτα κιόλας στάδια ανάπτυξης.

Παράλληλα, **υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού**, μελετήθηκε η επίδραση βασικών παραμέτρων στην περίπτωση υποστρώματος αγωγίμου γυαλιού FTO. Επισημαίνεται, ότι η παρατήρηση οξείας κορυφής στις 26.6° στα διαγράμματα XRD δεν οφείλεται μόνο στην (112) του χαλκοκυρίτη, αλλά και στο υπόστρωμα FTO, χωρίς όμως να είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε την συνεισφορά καθεμιάς στην ένταση της κορυφής αυτής. Ωστόσο, από την μελέτη των παραμέτρων διαπιστώθηκε ότι αποθέματα μάλλον καλής ποιότητας λαμβάνονται σε δυναμικό $-1.0 \text{ V}/\text{MSE}$ με pH διαλύματος στο εύρος $1.5 - 2.2$. Μορφολογικά, τα στρώματα που ελήφθησαν σε $\text{pH} > 2.2$ ήταν μη συνεκτικά και άμορφα. Ο πειραματισμός σχετικά με το χρόνο απόθεσης δείχνει ότι η ένταση της κορυφής στις 26.6° μεγαλώνει αυξανόμενου του χρόνου έως τα 10 min , ενώ η περαιτέρω αύξηση οδηγεί στον εκφυλισμό του επιστρώματος.

Ένα γενικό συμπέρασμα που εξάγεται από την απόθεση υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού είναι ότι δεν είναι κατάλληλη μέθοδος για τη σύνθεση πολυκρυσταλλικών υμενίων CuInSe_2 , καθώς δημιουργεί πολυφασικά στρώματα σχετικά μικρής κρυσταλλικότητας.

Η ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού οδήγησε σε μεγάλη βελτίωση των αποτελεσμάτων. Τα οφέλη της παλμικής απόθεσης διαφαίνονται όταν χρησιμοποιούνται σύντομες περίοδοι (όχι μεγαλύτερες του 1 s) και η χαλάρωση του ηλεκτροδίου διαρκεί για τουλάχιστον το μισό του κύκλου φόρτισης–εκφόρτισης ($\gamma < 50\%$). Γενικά, απαιτείται χρόνος μη-απόθεσης (t_{off}) μεγαλύτερος εκείνου της απόθεσης (δηλαδή $t_{\text{off}} > t_{\text{on}}$), προκειμένου να επιτευχθεί καλή στοιχειομετρία και απουσία ανεπιθύμητων φάσεων. Τα καλύτερα αποτελέσματα, από το στάδιο ακόμα της απόθεσης, ελήφθησαν σε $\gamma = 10\%$, με τη χρονική διάρκεια του παλμού να παίζει επίσης καθοριστικό ρόλο. Έτσι, η μείωση του t_{on} από 1 σε 0.6 s ελαττώνει αισθητά τις φάσεις του σεληνίου και του σεληνιούχου ινδίου που λαμβάνονται για $\gamma = 50\%$, ενώ για χρόνους χαλάρωσης t_{off} μεγαλύτερους από μερικά sec προάγεται σε μεγάλο βαθμό η λήψη αποθεμάτων με περίσσεια σεληνίου. Επισημαίνεται ότι, οι ενώσεις Cu_{2-x}Se , $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, $\gamma\text{-InSe}$, μονοκλινές Se, και Cu_2Se συνοδεύουν πάντα την ύπαρξη του CuInSe_2 . Έτσι, η ακολουθία $t_{\text{on}} = 0.1$ s, $t_{\text{off}} = 0.9$ s βρέθηκε ότι βελτιστοποιεί την παλμική απόθεση κάτω από ποικίλες ηλεκτροχημικές συνθήκες και χρησιμοποιήθηκε ως ρουτίνα στην μελέτη της επίδρασης των άλλων παραμέτρων.

Οι ευνοϊκοί συνδυασμοί παλμικού δυναμικού αιχμής (E_{on}) και αναστροφής (E_{off}) προσδιορίστηκαν αναφορικά με την παρατηρούμενη δομή στερεάς κατάστασης των αποθεμάτων. Από την μελέτη του δυναμικού αιχμής έγινε φανερό ότι ο παρατηρούμενος προσανατολισμός (η σχετική ένταση της ανάκλασης Bragg στις $2\theta = 26.6^\circ$, που αποδίδεται στο $\text{CIS}(112)_{\text{τετρ}}$) όσο και η σύσταση EDX των αποτιθέμενων υμενίων βελτιώνεται με την μείωση του δυναμικού αιχμής, τουλάχιστον μέχρι τα -1.2 V/MSE, και κατόπιν φθίνει σταδιακά. Μάλιστα, η επίδραση του δυναμικού εξασθενεί πλησιάζει στην περιοχή υπέρτασης του ινδίου. Επομένως, το δυναμικό -1.2 V/MSE χρησιμοποιείται ως βάση αφού εξασφαλίζει ένα ευνοϊκό ρυθμό ανάπτυξης και αναπαριστά μια αυστηρή θερμοδυναμική απαίτηση για αποτελεσματική απόθεση. Αναφορικά με τη στοιχειομετρία τους, τα στρώματα παρουσιάζουν πάντοτε περίσσεια σεληνίου, ενώ η υψηλή περιεκτικότητα του χαλκού στα πιο αρνητικά δυναμικά απόθεσης, οφείλεται στο ότι τα υψηλότερα ρεύματα προάγουν την ανάπτυξη χαλκοσεληνιδίων. Επίσης, ο λόγος Cu/In αυξάνεται, όταν το δυναμικό απόθεσης γίνεται πιο αρνητικό. Σε λιγότερο αρνητικά δυναμικά (-0.8 έως -1.0 V/MSE), η περιεκτικότητα σε χαλκό είναι κοντά στην στοιχειομετρία αλλά υπάρχει ένα έλλειμμα ινδίου (για χάρη της περιεκτικότητας του σεληνίου), παρά την περίσσεια In(III) στο διάλυμα. Θετικότερα δυναμικά απόθεσης (> -0.8 V) συνεπάγονται ακόμα υψηλότερους λόγους Cu/In. Από την άλλη, βρέθηκε ότι οι βέλτιστες τιμές του δυναμικού αναστροφής ήταν -0.30 ή -0.25 V/MSE. Συνεπώς, το προφίλ δυναμικού $-1.2/-0.30$ V/MSE χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα απόθεσης των ακόλουθων ενοτήτων. Στις επιλεγμένες συνθήκες, επιτυγχάνεται η παρασκευή φιλμ με υψηλή ένταση προσανατολισμού (112) και καλή στοιχειομετρία, με τους ατομικούς λόγους Cu/In και $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ να πλησιάζουν τη μονάδα, και χωρίς να ανιχνεύεται στα δοκίμια οξυγόνο ή άνθρακας.

Σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες απόθεσης (DC) από διαλύματα Se(IV) παρουσία θεικών και κιτρικών ιόντων, αποτελέσματα από ποικίλες πειραματικές σειρές παλμικής απόθεσης έδειξαν ότι η χρήση περίσσειας In(III) στο διάλυμα και αναλογίας $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{SeO}_2] = 1:2$, με κατάλληλη ρύθμιση των υπόλοιπων παραμέτρων (pH, πυκνότητα ρεύματος, κύκλοι απόθεσης), μπορεί να οδηγήσει στην επιθυμητή στοιχειομετρία 1:1:2 από το στάδιο ακόμα της απόθεσης. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ατομικές περιεκτικότητες χαλκού και σεληνίου των υμενίων είναι ευθέως ανάλογες των ροών διάχυσης του Cu(II) και Se(IV), έτσι ώστε η σύσταση του υμενίου να ελέγχεται από την αναλογία ροής Cu(II)/Se(IV) που φτάνουν στο ηλεκτρόδιο, εξαρτώμενη γραμμικά από τις συγκεντρώσεις των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Στα πειράματά μας, οι συνθήκες του καθοδικού παλμού αιχμής (υψηλή υπέρταση για χαλκό και σεληνίο) είναι τέτοιες, ώστε το περιεχόμενο Cu+Se στο αναπτυσσόμενο στερεό να ελέγχεται από την αναλογία ροής διάχυσης των ηλεκτρενεργών ιόντων προς το υπόστρωμα. Ωστόσο, παρότι ο λόγος Cu/Se στα παλμικά αποθέματα ήταν γενικά καλύτερος για $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Se}(\text{IV})] = 1:2$ απ' ότι σε διαφορετικούς λόγους συγκέντρωσης στο διάλυμα, ακόμα και τότε ο λόγος Cu/Se στο στερεό ήταν συχνά απομακρυσμένος από την αναλογία 1:2.

Στην πραγματικότητα, η σύσταση του στερεού έδειξε να εξαρτάται κατά περίπλοκο τρόπο από τις συγκεντρώσεις και των τριών πρόδρομων ειδών στο διάλυμα, καθώς επίσης από το pH και την διάρκεια της απόθεσης. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο ότι δεν υπάρχουν περιορισμοί ιοντικής διάχυσης για τη διαδικασία, αφού κατά τη διάρκεια του σχετικά παρατεταμένου παλμού αναστροφής, η στοιβάδα διάχυσης στο ηλεκτρόδιο ανανεώνεται από ιόντα προερχόμενα από τον κύριο όγκο του διαλύματος, έτσι ώστε οι ενεργότητες στον κύριο όγκο του διαλύματος να είναι διαθέσιμες σε κάθε παλμό απόθεσης.

Για τη μελέτη της επίδρασης των συγκεντρώσεων των πρόδρομων χημικών ειδών στο διάλυμα, πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές αποθέσεων, με $[Cu(II)] = 1.0$ και 2.5 mM, αντίστοιχα, μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις $In(III)$ και $Se(IV)$, αλλά διατηρώντας τις αναλογίες $[Cu(II)]:[In(III)]:[Se(IV)]$ ίδιες στις δύο σειρές αποθέσεων. Χρησιμοποιήθηκαν λουτρά με pH 1.75, με παρόμοιο φορτίο ηλεκτρόλυσης και παραπλήσιους μέσους όρους καθοδικής/ανοδικής πυκνότητας ρεύματος. Στις σειρές με $[Cu(II)] = 2.5$ mM, η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι καθώς η συγκέντρωση του $In(III)$ αυξάνεται από τα 2.5 στα 12.5 mM, το περιεχόμενο ίνδιο στα υμένια προσεγγίζει την στοιχειομετρική τιμή. Ωστόσο, μεγαλύτερη περίσσεια ινδίου (25 mM) οδηγούσε σε ατελούς δομής υμένια, ίσως επειδή η υψηλή συγκέντρωση ινδίου ($[In(III)] > 12.5$ mM) προκαλεί τον σχηματισμό υδροξειδίων του ινδίου που εμποδίζουν την κανονική ανάπτυξη του κρυστάλλου. Αυτό επιβεβαιώνεται από το ότι η μικροδομή των υμενίων αυτών θα μπορούσε να βελτιωθεί με ρύθμιση του pH προς πιο όξινες τιμές. Από την άλλη, για τις σειρές με $[Cu(II)] = 1$ mM, οι οποίες περιέχουν διαφορετικές απόλυτες συγκεντρώσεις, το περιεχόμενο ίνδιο στο φιλμ ήταν σχεδόν σταθερό (περίπου 20%) για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις ινδίου στο διάλυμα ($[In(III)] = 2, 5, 10$ mM). Τα δείγματα που αποτέθηκαν από λουτρά με περίσσεια ινδίου (βλ. ενδεικτικά 2.5 : 12.5 : 5) ήταν συνεχή και συμπαγή ως προς τη δομή τους με επιφανειακούς σφαιροειδείς σχηματισμούς. Μια εξαιρετική (αλλά σχετικά αργή) κρυστάλλωση επιτεύχθηκε με λουτρά 1 : 10 : 2. Η χαρακτηριστική κονδυλώδης μορφολογία των αποθεμάτων στα περατωτικά όρια των κρυσταλλιτών του υποστρώματος ήταν περισσότερο εμφανής στην περίπτωση υμενίων μικρού μέσου πάχους.

Η επίδραση των κιτρικών στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των διαφόρων διαλυμάτων δεν ήταν σημαντική στην περιοχή συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για τις αποθέσεις DC. Από την βολταμετρική μελέτη, δεν παρατηρήθηκε επίδραση του πρόσθετου αυτού στα τυπικά δυναμικά αναγωγής, πέρα από τη μείωση των ρευμάτων αιχμής στις αντίστοιχες κορυφές αναγωγής. Επίσης, πειράματα ηλεκτροαπόθεσης με ποικίλες συγκεντρώσεις κιτρικών έδειξαν ότι η δομή και η σύσταση των λαμβανόμενων υμενίων δεν εξαρτώνται από την παρουσία τους. Μάλιστα, υψηλές συγκεντρώσεις του προσθέτου είχαν σαν αποτέλεσμα χαμηλότερες εντάσεις κορυφών CIS(112) στα αποθέματα και μικρότερη κοκκομετρία. Εν τούτοις, η παρουσία των κιτρικών ήταν απαραίτητη για τη σταθεροποίηση του διαλύματος απόθεσης και τον περιορισμό μεταβολής του pH κατά τη διάρκεια της διεργασίας, εξασφαλίζοντας μια πιο ελεγχόμενη ανάπτυξη, όπως επίσης και βελτίωση της αναπαραγωγισιμότητας. Έτσι, λαμβάνοντας επίσης υπόψη ότι η υψηλή συγκέντρωση κιτρικών μπορεί να οδηγεί σε μόλυνση των αποθεμάτων με οργανικές προσμείξεις, τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ρυθμίζοντας τη συγκέντρωση κιτρικού νατρίου ($[Na_3Cit]$) στα 25 mM.

Το pH του λουτρού, πέραν των θερμοδυναμικών επιπτώσεων στην αναγωγή του ιόντος σεληνίου, επηρεάζει την ανάπτυξη και τη δομή στερεάς κατάστασης μέσω της επίδρασής του στο ισοζύγιο του υδροξειδίου στην περιοχή του ηλεκτροδίου. Σε λουτρά υψηλών συγκεντρώσεων $In(III)$ (12.5 και 25 mM), μια σχετικά χαμηλή τιμή pH εξασφαλίζει τοπική ανοχή του pH στην περιοχή της καθόδου, ικανή να αποτρέψει τον σχηματισμό ειδών $In-OH$. Η επίδραση του pH στην δομή και τη σύσταση των αποτιθέμενων υμενίων μελετήθηκε σε λουτρά με μεγάλη περίσσεια ινδίου (2.5 : 25 : 5.0) στην περιοχή μεταξύ 1.50 και 2.00. Παρά το γεγονός ότι εφαρμόστηκε ένας σταθερός αριθμός κύκλων για κάθε σειρά αποθέσεων, υπήρξαν διαφορές στα πραγματικά φαρανταϊκά φορτία μεταξύ των αποθεμάτων, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από την ιοντική ισχύ των διαλυμάτων, επιτρέποντας μόνο μια πρόχειρη εκτίμηση για την πιο ευνοϊκή τιμή του pH. Τα διαγράμματα περίθλασης για το λουτρό μεγάλης περισσειας ινδίου δείχνουν ότι μια τιμή pH στην

περιοχή 1.60 έως 1.70 είναι καταλληλότερη για την λήψη προσανατολισμένων (112) υμενίων. Στοιχειομετρικά αποθέματα με ατομικούς λόγους Cu/In και Se/(Cu+In) πολύ κοντά στην μονάδα επιτυγχάνονται για $pH \leq 1.70$, αλλά σε $pH = 2$, επικρατούν διμερείς φάσεις σεληνιδίων του χαλκού και του ινδίου.

Η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού εξετάστηκε αρχικά σε διάλυμα 2.5 : 25 : 5 και βρέθηκε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις κρυσταλλοδομικές ιδιότητες των αντίστοιχων αποθεμάτων, παρά μόνο στην ατομική σύσταση, η οποία ήταν σαφώς βελτιωμένη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μελετήθηκε επίσης διάλυμα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις (1 : 10 : 2), όπου διαπιστώθηκε ότι η ποιότητα των αποθεμάτων ήταν πολύ κατώτερη στους 80 °C συγκρινόμενη με εκείνη στους 27 °C, τόσο στην περίπτωση ίδιου αριθμού εφαρμοζόμενων κύκλων, όσο και στην περίπτωση μειούμενου αριθμού κύκλων (προκειμένου να εξασφαλισθεί παρόμοιο ηλεκτρολυτικό φορτίο). Γενικά, οι υψηλές θερμοκρασίες προάγουν την έκλυση υδρογόνου, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης απόθεσης, και υποβάθμιση των ιδιοτήτων του αποθέματος. Επιπρόσθετα, ο σχηματισμός τεφρού (ημιμεταλλικού και όχι άμορφου) Se αποπλώνει την αναγωγή Se(IV) και οδηγεί σε μια λιγότερο παθητικοποιημένη καθοδική επιφάνεια, ενισχύοντας τον ταχύ σχηματισμό κρυσταλλιτών Cu_xSe και παρεμποδίζοντας την αφομοίωση του αποτιθέμενου ινδίου, το οποίο εύκολα διαλύεται κατά τη διάρκεια του παλμού αναστροφής. Προφανώς, το σεληνίο αποτίθεται επιλεκτικά, διότι είναι πιο ευγενές από το ίνδιο, έτσι ώστε ακόμα και μεγάλη περίσσεια In(III) στο διάλυμα δεν προάγει την απόθεση του στοιχείου. Η απόθεση του In σε επιφάνεια Se θα ήταν απλούστερη, απουσία των ανταγωνιστικών δράσεων, δηλαδή αν το διάλυμα περιείχε μόνο το πρόδρομο του ινδίου, αλλά η αναγωγή του χαλκού ανταγωνίζεται δραστικά εκείνη του ινδίου. Πράγματι, η κρυσταλλογραφική ανάλυση των αποθεμάτων αυτών έδειξε ότι η κύρια κορυφή CIS στις 26.6° μετατοπίζεται σε υψηλότερες γωνίες, εξαιτίας του αυξημένου σχηματισμού χαλκοσεληνιδίων. Ωστόσο, η εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών με διαφορετικά προφίλ παλμών χρήζει περαιτέρω μελέτης, αν και αίρει την απλότητα των ήπιων συνθηκών.

Ακολούθως μελετήθηκε η σχέση του πάχους των αποθεμάτων με την κρυσταλλικότητα (σε διαλύματα 1 : 10 : 2 και 2.5 : 12.5 : 5), μεταβάλλοντας το χρόνο απόθεσης. Διαπιστώθηκε, ότι η ένταση του εκλεκτικού προσανατολισμού χαλκοπυρίτη(112) αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τον αριθμό των εφαρμοζόμενων κύκλων. Τα δείγματα της σειράς 2.5 : 12.5 : 5 παρουσιάζουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα συγκριτικά με εκείνα της 1 : 10 : 2 για τον ίδιο αριθμό κύκλων, γεγονός που δείχνει ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των προδρόμων ευνοούν την ταχύτερη ανάπτυξη της χαλκοπυριτικής φάσης $CuInSe_2$. Τα βέλτιστα αποθέματα με την μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα ελήφθησαν για τη σειρά 1 : 10 : 2 σε χρόνο απόθεσης = 9,000 κύκλων, ενώ για την 2.5 : 12.5 : 5 σε χρόνο απόθεσης = 10,000 κύκλων. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου απόθεσης οδηγεί σε καλά προσανατολισμένα υμένια, όμως χαμηλότερης έντασης και μικρότερου πάχους, πιθανόν λόγω μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης εξαιτίας της προοδευτικής συσσώρευσης δευτερευόντων φάσεων. Η ανόπτηση σε συνδυασμό με την αύξηση του χρόνου απόθεσης οδηγεί στη λήψη κορυφών διαρκώς υψηλότερης έντασης και άρα μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας, λόγω μετασχηματισμού των θερμοδυναμικά ασταθών διμερών και τριμερών φάσεων σε κρυσταλλικό $CuInSe_2$. Όμως, τα θερμικά κατεργασμένα υμένια ήταν τυχαία προσανατολισμένα σε αντίθεση με τα μη κατεργασμένα, τα οποία εμφάνιζαν εκλεκτικό προσανατολισμό $CuInSe_2(112)_{τετρ.}$. Στην περίπτωση της σειράς 2.5 : 12.5 : 5, η θερμική κατεργασία προκαλεί σχεδόν διπλασιασμό της έντασης της κυρίας κορυφής (112), ενώ οι εντάσεις των μικρότερων κορυφών (204)/(220) και (312) καθίστανται τουλάχιστον τετραπλάσιες των αρχικών. Η χημική προσβολή (με διάλυμα KCN) οδηγεί στην ομαλοποίηση του υποβάθρου των διαγραμμάτων περίθλασης, με ταυτόχρονη λήψη πιο ομοιόμορφων και οξείων κορυφών, που καταδεικνύει την απομάκρυνση διμερών ενώσεων χαλκοσεληνιδίων, οι χαρακτηριστικές κορυφές των οποίων βρίσκονται στην περιοχή γύρω από τις κύριες κορυφές του χαλκοπυρίτη CIS. Η μικροσκοπική μελέτη κατέδειξε ότι τα υμένια που παρασκευάστηκαν από λουτρά χαμηλότερης συγκέντρωσης προδρόμων αποτελούνται από σφαιρικούς σχηματισμούς με σχετικά συμπαγή δομή. Έχουν στιλπνή επιφανειακή μορφολογία και η αύξηση του αριθμού των κύκλων συνεπάγεται μεγαλύτερη ομοιομορφία των αποθεμάτων. Η

θερμική κατεργασία των αποθεμάτων σε συνδυασμό με το υψηλό λόγο $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ έχει σαν αποτέλεσμα πιο συνεκτικά υμένια, αποτελούμενα από μικρότερα σωματίδια.

Η μελέτη της **παλμικής ηλεκτροαπόθεσης** που παρουσιάστηκε παραπάνω αφορά υποστρώματα τιτανίου. Η *επίδραση του υποστρώματος* εξετάστηκε πραγματοποιώντας αποθέσεις από λουτρό σύστασης (1 : 10 : 2), σε μεταλλικά υποστρώματα νικελίου και διαπιστώθηκε ότι προκύπτουν εξίσου καλά αποτελέσματα με το Ti. Μάλιστα, ο πειραματικός μέσος όρος της γωνίας περίθλασης για την κύρια κορυφή (112) του χαλκοπυρίτη σε υπόστρωμα Ni παρουσιάζει μικρή απόκλιση από την θεωρητικά αναμενόμενη τιμή σε αμιγή χαλκοπυρίτη, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ο σχηματισμός δευτερευόντων φάσεων είναι περιορισμένος. Από την άλλη, η μικρότερη διασπορά των πειραματικών δεδομένων στην περίπτωση υποστρώματος Ti, το καθιστούν καταλληλότερο για χρήση. Από την σύγκριση των λόγων Cu/In και $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In})$ συναρτήσει του χρόνου απόθεσης γίνεται φανερό ότι τα παλμικά αποτιθέμενα υμένια σε υποστρώματα Ni προσεγγίζουν πολύ σύντομα τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή (≈ 1), σε αντίθεση με εκείνα του Ti, όπου απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι απόθεσης. Αυτό οφείλεται στο ότι τα παρασκευασθέντα υμένια ήταν πλούσια σε σελήνιο και ελλειμματικά σε ίνδιο με αποτέλεσμα να απαιτείται περισσότερος χρόνος για την αποκατάσταση της στοιχειομετρίας. Τα αποθέματα στο σύνολό τους ήταν συμπαγή με ομοιόμορφη δομή. Ακολούθως πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις, **υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού**, πάνω σε υποστρώματα αγώγιμου γυαλιού FTO. Και σ' αυτή την περίπτωση, αναγκαία συνθήκη για την επίτευξη καλής στοιχειομετρίας, αλλά κυρίως για την αποφυγή σχηματισμού ανεπιθύμητων φάσεων είναι η εφαρμογή χρόνου t_{off} πολύ μεγαλύτερης διάρκειας σε σχέση με το t_{on} (10%) σε συνδυασμό με περιόδους μικρής χρονικής διάρκειας (0.1 s). Επιπλέον, η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού παίζει καθοριστικό ρόλο στη λήψη του επιθυμητού χαλκοπυρίτη CuInSe_2 . Μάλιστα, συστάσεις με λόγους προδρόμων $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Se}(\text{IV})] = 0.5$ ευνοούν τον σχηματισμό της τριμερούς ένωσης CuInSe_2 , με την σύσταση 2.5 : 10 : 5 να δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Σημειώνεται ότι, υψηλότερες συγκεντρώσεις ινδίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ($[\text{In}(\text{III})] > 10 \text{ mM}$) οδηγούν στη λήψη υμενίων χαμηλότερης ποιότητας. Η μελέτη της επίδρασης του επιβαλλόμενου δυναμικού έδειξε ότι καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται σε δυναμικό αιχμής -1.1 V/MSE , ενώ σε πιο αρνητικά δυναμικά η έκλυση υδρογόνου λειτουργεί ανασταλτικά, παρά την καλή ποιότητα των υμενίων. Ταυτόχρονα, απαραίτητη είναι η διαδικασία καθοδικής ενεργοποίησης της επιφάνειας του FTO για χρόνο τουλάχιστον 30 s, ώστε να σχηματιστεί στην επιφάνεια του FTO μεταλλικός Sn, λόγω αναγωγής του SnO_2 , που αυξάνει κατάλληλα την αγωγιμότητα και την ομοιογένεια του υποστρώματος. Τέλος, ο μεγάλος πραγματικός χρόνος απόθεσης (> 10 λεπτών), που αντιστοιχεί σε συνολικό χρόνο διεργασίας ηλεκτρόλυσης 100 λεπτών (με $\gamma = 10\%$), εδώ φαίνεται να ευνοεί τη δημιουργία ποιοτικού πολυκρυσταλλικού στρώματος χαλκοπυρίτη CuInSe_2 .

Όσον αφορά το **ενεργειακό διάκενο** των στοιχειομετρικών και κρυσταλλικών δειγμάτων, αυτό προσδιορίστηκε στο εύρος μεταξύ 0.9 και 1.0 eV, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το CuInSe_2 είναι η κυρίαρχη ημιαγώγιμη φάση, αφού τα χαλκοσεληνίδια και οι διάφορες ποικιλίες χαλκοπυριτικών φάσεων παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ενεργειακού διακένου. Τα ανομοιογενή και πλούσια σε χαλκό λεπτά υμένια (πάχους 100 nm), τα οποία λαμβάνονται κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων ανάπτυξης, παρουσίαζαν υψηλότερα πλάτη ενεργειακών διακένων, συγκριτικά με τα κρυσταλλικά υμένια μεγαλύτερου πάχους ($> 0.5 \mu\text{m}$). Η επιφανειακή σύσταση των ηλεκτροαποθεμάτων μελετήθηκε επίσης με μικροανάλυση Raman. Στα βέλτιστα αποθέματα, ο χαρακτηρισμός αυτός έδειξε την παρουσία σχεδόν ομοιόμορφα κρυσταλλωμένου CuInSe_2 παράλληλα με την ύπαρξη δευτερευουσών ενώσεων. Διαπιστώθηκε η παρουσία της ένωσης $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ και άλλων ελλειμματικών σε Cu ενώσεων ODC (κυρίως CuIn_3Se_5). Είναι πιθανό αυτές οι δευτερεύουσες ODC φάσεις, οι οποίες δεν ανιχνεύονται με XRD, να εμφανίζονται παροδικά στην επιφάνεια εξαιτίας των πλούσιων σε ίνδιο συνθηκών που επικρατούν κατά την παλμική ανάπτυξη και προάγουν τον παρατηρούμενο ισχυρό (112) προσανατολισμό του υμενίου.

Συνοψίζοντας αξίζει να τονιστεί ότι, με την εφαρμογή συνθηκών παλμικού δυναμικού κατέστη δυνατός ο σχηματισμός υψηλής ποιότητας επιστρωμάτων χαλκοπυριτικού CuInSe_2 από το στάδιο της ηλεκτροαπόθεσης και μόνο. Αναφορικά με τη δομική και μορφολογική τους ποιότητα, τα καλύτερα δοκίμια που παρασκευάστηκαν είναι παρόμοια με τα πολυκρυσταλλικά φιλμ που λαμβάνονται με χρήση των καθιερωμένων, τυπικών θερμικών μεθόδων απόθεσης (π.χ., εξαέρωση υπό κενό), ενώ, σε πολλές περιπτώσεις, υπερτερούν σε σχέση με θερμικά κατεργασμένα ηλεκτροαποθέματα.

Π-7:

Προοπτικές

- Παλμική απόθεση του τριμερούς συστήματος σε διαφορετικά υποστρώματα (Μο, αγώγιμο γυαλί, πλαστικό) και μελέτη των ιδιοτήτων των λαμβανόμενων υμενίων.
- Ηλεκτρολυτική παρασκευή και χαρακτηρισμός λεπτών φιλμ χαλκογενιδίων της σειράς Cu(In,Ga)X_2 [όπου $X = \text{Se, Te, S}$] υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού. Παρόμοια μελέτη για διμερείς ενώσεις στη σειρά Cu-X , που παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.
- Ανάπτυξη ολοκληρωμένης ηλιακής κυψελίδας με ενεργό στρώμα CIS ή CIGS.

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ

Ευρετήριο συμβόλων

- α : Πλεγματική σταθερά
 $\alpha(\lambda)$: Συντελεστής απορρόφησης
 γ : Κύκλος φόρτισης–εκφόρτισης
 c : Πλεγματική σταθερά
 c_0 : Αρχική συγκέντρωση
 c_e : Συγκέντρωση που επιτεύχθηκε στη διεπιφάνεια στο τέλος του παλμού
 Cu_{In} : Αταξία αντιδομής του Cu
 δ_p : Πάχος της παλλόμενης στιβάδας διάχυσης
 Δm : Απόκλιση της μοριακότητας
 Δs : Απόκλιση της στοιχειομετρίας σθένους
 ΔE_v : Ζώνη σθένους
 ΔE_c : Ζώνη αγωγιμότητας
 d : Διαχωριστική απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων
 D : Συντελεστής διάχυσης
 $E_{1/2}$: Δυναμικό ημίσεως κύματος (*half-wave potential*)
 E : Εφαρμοζόμενο δυναμικό
 E_g : Ενεργειακό διάκενο
 E_{max} : Μέγιστη τιμή δυναμικού
 E_{off} ή U_r : Δυναμικό αναστροφής
 E_{on} ή U_f : Δυναμικό αιχμής
 E_{pa} : Ανοδικό δυναμικό αιχμής (*anodic peak potential*)
 E_{pc} : Καθοδικό δυναμικό αιχμής (*cathodic peak potential*)
 E_A : Δυναμικό ισορροπίας ανοδικής δράσης
 E_C : Δυναμικό ισορροπίας καθοδικής δράσης
 E^0 : Πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης αναγωγής
 f : Συχνότητα
 ff : Συντελεστής πλήρωσης (*fill factor*)
 F : Σταθερά του *Faraday*
 $F(\mathbf{R})$: Συντελεστής απορρόφησης μέσω της συνάρτησης Kubelka–Munk
 h : Σταθερά του *Planck*
 η : Απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας
 η_A : Ανοδική υπέρταση
 η_C : Καθοδική υπέρταση
 θ : Γωνία μεταξύ της δέσμης και της επιφάνειας της έδρας
 θ_B : Γωνία Bragg για μια συγκεκριμένη ανάκλαση
 i_{pa} : Μέγιστο ανοδικό ρεύμα (*anodic peak current*)
 i_{pc} : Μέγιστο καθοδικό ρεύμα (*cathodic peak current*)
 I : Ένταση φωτός
 I : Ένταση κορυφής
 I_c : Χωρητικό ρεύμα (*capacitive ή charging current*)
 I_{dark} : Ρεύμα σκότους
 I_f : Φαρανταϊκό ρεύμα (*faradaic current*)
 I_p : Εφαρμοζόμενο παλμικό ρεύμα
 I_t : Ολικό ρεύμα
 J : Πυκνότητα ρεύματος (*current density*)
 J_{ave} : Μέση πυκνότητα ρεύματος
 J_p ή j_p : Πυκνότητα παλμικού ρεύματος
 J_{sc} : Ρεύμα βραχυκύκλωσης
 k : Σταθερά του *Boltzmann*
 k : Συντελεστής διηλεκτρικής σταθεράς

K_a : Μετάπτωση ηλεκτρονίου από στιβάδα L \rightarrow K
 K_b : Μετάπτωση ηλεκτρονίου από στιβάδα M \rightarrow K
 λ : Μήκος κύματος
 m : Στοιχειομετρία μοριακότητας
 ν : Συχνότητα
 n : Συγκέντρωση ελευθέρων ηλεκτρονίων
 P_{in} : Ισχύς εισόδου
 $Q_{ηλ}$: Φορτίο απόθεσης
 Q_{liq} : Λόγος συγκεντρώσεων προδρόμων χαλκού προς σελήνιο ($=[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]$)
 R : Συντελεστής ανάκλασης
 R_s : Αντίσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού
 s : Στοιχειομετρία σθένους
 t_c ή t_f ή t_{on} ή T_{on} : Χρόνος απόθεσης παλμικού δυναμικού
 t_d ή t_r ή t_{off} ή T_{off} : Χρόνος χαλάρωσης παλμικού δυναμικού
 T : Περίοδος του παλμού
 v : Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού
 V_m : Μέγιστη τάση
 V_{oc} : Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (*open circuit voltage*)
 V_{Cu} : Κενή θέση χαλκού
 V_{In} : Κενή θέση ινδίου
 V_{Se} : Κενή θέση σεληνίου
 z : Αριθμός φορτίου των ιόντων

Ευρετήριο συντμήσεων

A

AES:	Atomic Emission Spectroscopy
AFM:	Atomic Force Microscopy (μικροσκοπία ατομικής δύναμης)
AM:	Air Mass
ASTM:	American Society for Testing and Material

B

bcc:	body centered cubic structure (κυβική χωροκεντρωμένη ή ενδοκεντρωμένη δομή)
BTA:	benzotriazole (C ₆ H ₅ N ₃)

C

CB ή ZA:	Conduction Band (ζώνη αγωγιμότητας)
CBD:	Chemical Bath Deposition
ccp:	cubic close-packed structure (κυβική δομή πυκνής στοιβαξης)
CE:	Counter electrode (βοηθητικό ηλεκτρόδιο)
CGS:	Copper Gallium Selenide
CH:	chalcopyrites (χαλκοπυρίτες)
CIS:	Copper Indium Selenide
CVD:	Chemical Vapor Deposition

D

dc:	duty cycle (κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης)
DC:	Direct Current (ηλεκτροαπόθεση συνεχούς ρεύματος)
DLTS:	Deep Level Transient Spectroscopy
DTA:	Differential Thermal Analysis

E

ED:	Electrodeposition (ηλεκτροαπόθεση)
EDAX ή EDS:	Energy-Dispersive Analysis of X-Ray
EDTA:	ethylenediamine tetraacetic acid (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ)
EN:	αιθυλενοδιαμίνη (C ₂ H ₈ N ₂)
EPMA:	Electron Probe Micro-Analysis
ER:	Electroreflectance

F

fcc:	face centered cubic structure (κυβική εδροκεντρωμένη δομή)
FESEM:	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FTO:	Fluorine doped Tin Oxide glass (αγώγιμο γυαλί / εκφυλισμένο n-SnO ₂ με F)
FWHM:	Full Width at Half Maximum

H

hcp:	hexagonal close packed structure (εξαγωνική δομή πυκνής στοιβαξης)
HER:	Hydrogen Evolution Reaction (έκλυση υδρογόνου)
HR:	High-Resistance

I

IHP:	Inner Helmholtz Plane (εσωτερικό επίπεδο Helmholtz)
IR:	Infrared radiation (υπέρυθρη ακτινοβολία)

ITO: Indium Tin Oxide (αγώγιμο γυαλί = στερεό διάλυμα με 10% SnO₂ σε In₂O₃)

J

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

L

LPE: Liquid Phase Epitaxy

M

MBE: Molecular Beam Epitaxy

MOCVD: Metallorganic CVD

MSE: Mercury Sulfate Electrode (πιο ορθή σύντηξη για το SSE)

N

NHE: Normal Hydrogen Electrode (πρότυπο / κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου)

NIR: Near-infrared radiation (εγγύς υπέρυθη ακτινοβολία)

O

OCP ή ocp: Open Circuit Potential (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος)

ODC: Ordered Defect Compounds (ενώσεις διατεταγμένων αταξιών)

OHP: Outer Helmholtz Plane (εξωτερικό επίπεδο Helmholtz)

OVC: Ordered Vacancy Compounds (ενώσεις διατεταγμένων κενών θέσεων)

Ox: Οξειδωμένη μορφή οξειδοαναγωγικού ζεύγους Redox

P

PC: Pulse Current (ηλεκτροαπόθεση παλμικού ρεύματος)

PEC: Φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

PP: Pulse Potential (ηλεκτροαπόθεση παλμικού δυναμικού)

PRC: Pulse Reverse Current (διπολικά παλμικά ρεύματα)

PVD: Physical Vapor Deposition (φυσική απόθεση ατμών)

R

RDE: Rotating Disc Electrode (ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου)

RE: Reference Electrode (ηλεκτρόδιο αναφοράς)

Red: Ανηγμένη μορφή οξειδοαναγωγικού ζεύγους

RF sputtering: radio frequency sputtering

rpm: revolutions per minute

rps: revolutions per second

RRS: Resonance Raman Spectrometry

RT: Room Temperature (θερμοκρασία περιβάλλοντος)

RTIL: choline chloride/urea eutectic Reline

S

SCE: Standard Calomel Electrode (ηλεκτρόδιο καλομέλινα)

SEM: Scanning Electron Microscopy (ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης)

SHE: Standard Hydrogen Electrode (ηλεκτρόδιο υδρογόνου-ταυτίζεται με το NHE)

SLG: Soda Lime Glass

SSE: Saturated Sulfate Electrode (ηλεκτρόδιο κορεσμένων θεικών, δηλ. υδραργύρου / υψυδραργύρου: Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ (sat.))

T

TCO:	Transparent Conducting Oxide
TEA:	Triethanolamine (C ₆ H ₁₅ NO ₃)
TEM:	Transmission electron microscopy (ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάπτωσης)
THM:	Traveling Heater Method
TOP:	tri- <i>n</i> -octylphosphine
TOPO:	tri- <i>n</i> -octylphosphine oxide
TOPSe:	tri- <i>n</i> -octylphosphine selenide

V

VB ή ΖΣ:	Valence Band (ζώνη σθένους)
VIS:	Visible light Irradiation Spectrum

W

WE:	Working Electrode (ηλεκτρόδιο εργασίας)
WLRS:	White Light Reflectance Spectroscopy (φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός)

X

XPS:	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X)
XRD:	X-Ray Diffraction Analysis (περιθλασιμετρία ακτίνων X)

Z

ZB:	Zinc Blende
-----	-------------

Πρότυπα JCPDS

Ti	Ni	SnO₂
44-1294	04-0850	46-1088

Cu	In	Se
04-0836	05-0642	06-0362
		32-0992
		24-0714
		24-1202

CuInSe₂	CuIn_{2,0}Se_{3,5}
40-1487	35-1349

CuSe	CuSe₂	Cu_{2-x}Se	Cu_{1,8}Se	Cu₂Se	Cu₂Se_x	Cu₃Se₂
34-0171	19-0400	06-0680	71-0044	37-1187	47-1448	47-1745
06-0427				75-0889		
27-0184				27-1131		
27-0185						
20-1020						

InSe	In₂Se₃
42-0919	34-1279
34-1431	34-0455
	40-1408
	20-0494
	23-0294
	40-1407

