

ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ CdSe ΚΑΙ Zn_xCd_{1-x}Se ΜΕ ΧΛΩΡΟΦΥΛΛΗ α

Κ. Μυλωνάκου-Κουφουδάκη, Χ. Μιτζήθρα, Σ. Χαμηλάκης*, Κ. Κόλλια, Ζ. Λοΐζος

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*hamil@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη νέων υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών, ως αποτέλεσμα του συνδυασμού λεπτών υμενίων σεληνιδίων του καδμίου και του ψευδαργύρου με χλωροφύλλη α, μια φυσική φωτοσυνθετική ένωση, η οποία απομονώθηκε από σπανάκι. Τα ανόργανα υμένια CdSe και Zn_xCd_{1-x}Se παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης και η προσαρμογή της χρωστικής σε αυτά επιχειρήθηκε μέσω δύο τεχνικών, της ηλεκτρο-συναπόθεσης και της απόθεσης πολλαπλών στρωμάτων. Η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία επιφάνειας των τελικών προϊόντων μελετήθηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), αντίστοιχα. Η εκτίμηση της σύστασης των αποθεμάτων έγινε με μικροανάλυση ακτίνων-Χ από διασπορά ενέργειας (EDAX), ενώ πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του ενεργειακού τους διακένου με τη βοήθεια φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης. Τέλος, τα αποθέματα χρησιμοποιήθηκαν ως οπτικώς ενεργά ηλεκτρόδια εργασίας εντός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου (PEC), ώστε να μελετηθεί η φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά. Διαπιστώθηκε σαφής βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης των υβριδικών προϊόντων και ιδιαιτέρως των δειγμάτων πολλαπλών στρωμάτων, τα οποία παρουσίασαν ιδιαίτερα υψηλή φωτοαγωγιμότητα, συγκριτικά τόσο με τα αμιγώς ανόργανα υμένια, όσο και με τα προϊόντα συναπόθεσης. Η ενίσχυση της απόδοσης ήταν πιο έντονη στην περίπτωση των υβριδικών συστημάτων με βάση τον τριμερή ημιαγωγό Zn_xCd_{1-x}Se, όπου ένα επαρκές ποσοστό Cd έχει υποκατασταθεί από Zn. Το γεγονός αποτιμάται ως θετικό, καθώς τα συστήματα αυτά θεωρείται ότι αποτελούν μια εναλλακτική λύση φιλικότερη προς το περιβάλλον, σε σχέση με εκείνα που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από CdSe.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και της βιομηχανίας, σε συνδυασμό με τις ολοένα αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις, έχουν δημιουργήσει την ανάγκη για παραγωγή νέων ημιαγωγικών υλικών με προηγμένες ιδιότητες και συμπεριφορά. Στο πλαίσιο αυτό, έχει αναπτυχθεί μια νέα κατηγορία ημιαγωγών, οι υβριδικοί (ανόργανοι-οργανικοί) ημιαγωγοί, όπου ο συνδυασμός ανόργανων ημιαγωγών με κατάλληλες οργανικές ουσίες σε ένα μόνον υλικό και ο αμοιβαίος συνδυασμός των ιδιοτήτων των δύο μερών μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες ^[1] και ενδεχόμενες ενδιαφέρουσες εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές και φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, καθώς επίσης και στη μικροηλεκτρονική, στην ανάπτυξη φωτοαγωγών, οπτο-ηλεκτρονικών διατάξεων, αισθητήρων, φωτο-ανιχνευτών κ.ά. ^[2].

Ταυτόχρονα, τα τελευταία χρόνια, χρωστικές προερχόμενες από φυσικές πηγές αναδεικνύονται ως πιθανές οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον εναλλακτικές λύσεις σε συμβατικά φωτοσυνθετικά υλικά, που χρησιμοποιούνται σε διάφορες κατηγορίες υβριδικών ημιαγωγών, όπως οι ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs) ^[3]. Στην κατεύθυνση αυτή, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη του συνδυασμού τέτοιων ενώσεων με λεπτά υμένια ανόργανων ημιαγωγών, όπως το CdSe και το Zn_xCd_{1-x}Se [εν συντομία (Zn,Cd)Se], που έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στο παρελθόν σε υβριδικά συστήματα εξαιρετικής φωτοαγωγιμότητας με οργανομεταλλικές ενώσεις [πχ. φερροκένιο (Fc), φερροκεναλδεΐδη (FcCHO)] ^[4, 5]. Πιο συγκεκριμένα, οι ομοιότητες που παρατηρούνται μεταξύ φωτοσύνθεσης στη φύση και φωτομετατροπής σε φωτοβολταϊκά κελιά επιτρέπουν το σχεδιασμό υβριδικών συστημάτων

βασιζόμενων σε φυσικές φωτοσυνθετικές ενώσεις, όπως η χλωροφύλλη α , ώστε να οδηγηθούμε σε εξαιρετικά ενδιαφέροντα, βιολογικά εμπνευσμένα, συστήματα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας [6-8]. Η χλωροφύλλη α είναι μία μοναδική χρωστική ουσία, υπεύθυνη τόσο για την απορρόφηση του φωτός, όσο και για το φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό φορτίου, που πραγματοποιείται στα φυτά προκειμένου να επιτευχθεί η μετατροπή και μεταγωγή της ηλιακής ενέργειας κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης [9-11]. Επίσης, ανήκει στους οργανικούς ημιαγωγούς, είναι δότης ηλεκτρονίων [12, 13] και εξαιρετικά άφθονη στη φύση, ενώ σήμερα παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από ανώτερα φυτά και φύκια. Στη βάση αυτής της λογικής, η παρούσα εργασία στοχεύει στην αξιοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων της χλωροφύλλης α , που καθιστούν δυνατή την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας στα φυσικά συστήματα, προκειμένου να ενισχυθεί η απόδοση των ανόργανων ημιαγωγών CdSe και (Zn,Cd)Se.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

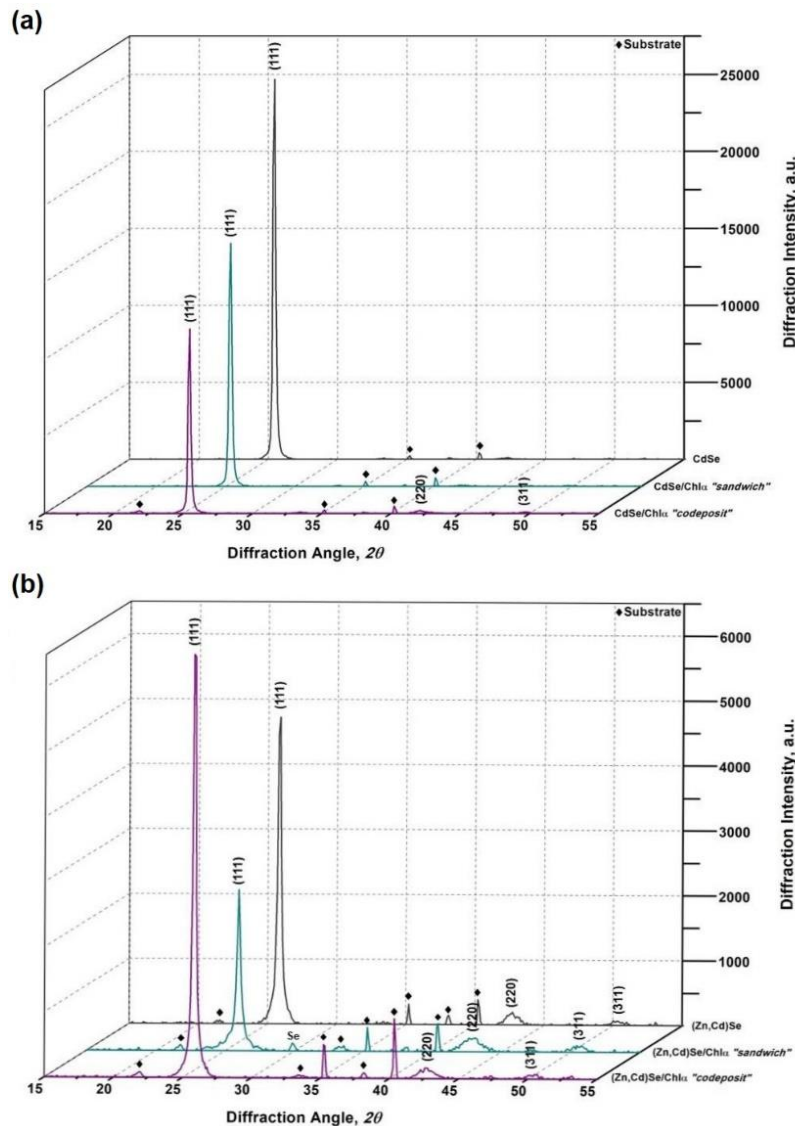
Το πρώτο βήμα για την παρασκευή των υβριδικών συστημάτων αποτέλεσε η απομόνωση της χλωροφύλλης α από σπανάκι, μία οικονομική πρώτη ύλη, μέσω κλασικής μεθόδου εκχύλισης με κατάλληλο σύστημα διαλυτών, ακολουθούμενη από χρωματογραφία στήλης προς καθαρισμό και παραλαβή της χρωστικής, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [14]. Η χλωροφύλλη α ταυτοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis, όπου λήφθηκε καθαρό φάσμα με τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές [15].

Για την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων των ανόργανων και υβριδικών ημιαγωγών εφαρμόστηκε η μέθοδος της καθοδικής ηλεκτραπόθεσης, με χρήση ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT302N MBA, συνδεδεμένου με σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος) αποτέλεσε περιστρεφόμενος δίσκος τιτανίου ($\varnothing=12\text{mm}$, $\Omega=500\text{rpm}$), το αντίθετο ηλεκτρόδιο πλέγμα επιπλατινωμένου τιτανίου και το ηλεκτρόδιο αναφοράς σύστημα Hg|HgSO₄ (SSE). Το υδατικό ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε περιείχε: 1) 0.2 M CdSO₄ και 2 mM SeO₂ για τις αποθέσεις υμενίων CdSe και 2) 0.2 M ZnSO₄, 0.2 mM CdSO₄ και 0.2 mM SeO₂ για τις αποθέσεις (Zn,Cd)Se. Όλα τα αποθέματα ελήφθησαν υπό σταθερό δυναμικό, το οποίο ρυθμίστηκε στην τιμή -1.0V vs. SSE στην περίπτωση του CdSe και στην τιμή -1.2V vs. S.S.E. στην περίπτωση του (Zn,Cd)Se, αντίστοιχα. Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 2.20 και η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 85 ± 1 °C με τη βοήθεια θερμοστάτη. Στις περιπτώσεις όπου εφαρμόστηκε η τεχνική της ηλεκτροσυναπόθεσης, το ηλεκτρολυτικό λουτρό ήταν ταυτόχρονα κορεσμένο σε χλωροφύλλη α , έτσι ώστε οργανικό και ανόργανο μέρος να συναποτεθούν επί του μεταλλικού υποστρώματος, σε ένα στάδιο. Αναφορικά με τα δείγματα πολλαπλών στρωμάτων, όπου εφαρμόζεται η τεχνική εξάτμισης διαλύτη μέσω περιστροφής (spin coating), διάλυμα χλωροφύλλης α σε ακετόνη ενσταλάχτηκε στην επιφάνεια ηλεκτροαποτεθειμένου ανόργανου υμενίου CdSe ή (Zn,Cd)Se, σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα της οργανικής ένωσης και ακολούθησε δεύτερη ηλεκτρολυτική απόθεση του ίδιου ημιαγωγού [CdSe ή (Zn,Cd)Se], επί του υμενίου της χλωροφύλλης α . Με αυτόν τον τρόπο η οργανική ένωση παρεμβάλλεται μεταξύ δύο ανόργανων λεπτών υμενίων σε μία δομή τριών στρωμάτων τύπου "sandwich".

Τέλος, όλα τα αποθέματα, προσεγγιστικού πάχους 3-5 μm , μελετήθηκαν με τις τεχνικές XRD (Bruker D8 Advance), SEM (Jeol JSM-6390), EDAX και φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (V-770 Jasco Spectrophotometer με σφαίρα ολοκλήρωσης 60mm ISV-922/ISN-901i), προκειμένου να γίνει προσδιορισμός του ενεργειακού τους διακένου. Για τη μέτρηση της φωτοευαισθησίας τους τα αποθέματα χρησιμοποιήθηκαν ως οπτικώς ενεργά ηλεκτρόδια σε φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα (PEC) με οξειδοαναγωγικό λουτρό S_x²⁻ (1M NaOH, 1M Na₂S, 1M S) και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού έντασης 1000 W/m².

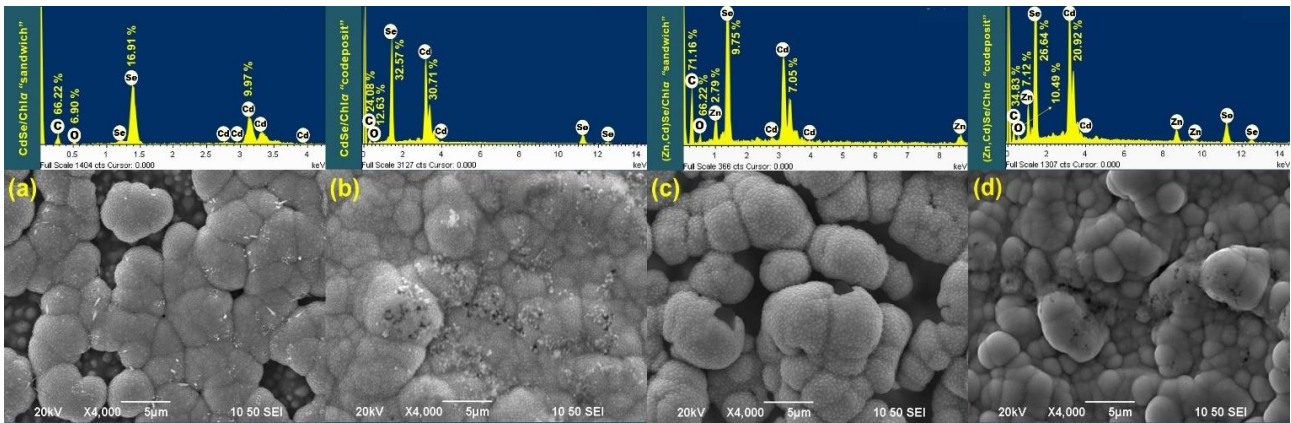
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σύμφωνα με τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ, που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 1**, όλα τα αποθέματα παρουσιάζουν κυβική δομή σφαλλερίτη με επικρατούντα προσανατολισμό των κρυσταλλιτών προς τον άξονα [111]. Επίσης, όπως αναμένονταν, κατ' αντιστοιχία με προηγούμενες εργασίες ^[16], στην περίπτωση των δειγμάτων (Zn,Cd)Se (ανόργανων και υβριδικών) όλες οι κορυφές περίθλασης μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες γωνίες σε σύγκριση με τις εκείνες του CdSe (δηλ. προς τις τιμές 2θ του ZnSe), φαινόμενο που συνεπάγεται τον σχηματισμό του τριμερούς ημιαγωγού.



Σχήμα 1. Διαγράμματα XRD ανόργανων και υβριδικών λεπτών υμενίων των ημιαγωγών (a) CdSe και (b) (Zn,Cd)Se.

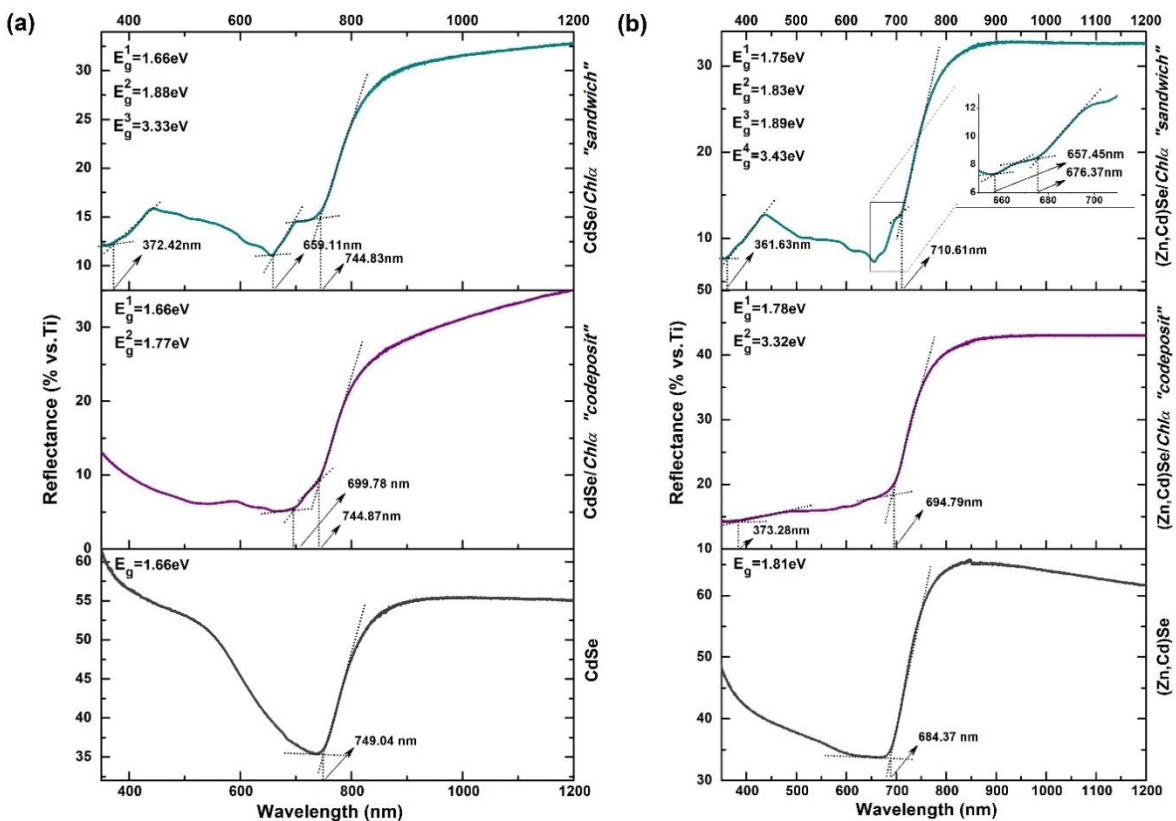
Στο **Σχήμα 2** δίνονται οι μικρογραφίες SEM των υβριδικών δειγμάτων, από τις οποίες αναγνωρίζεται ότι ακολουθείται σε όλες τις περιπτώσεις επιφανειακή ανάπτυξη τύπου "cauliflower". Η μελέτη των δεδομένων που ελήφθησαν από αναλύσεις EDAX, επιβεβαιώνει, υψηλή παρουσία άνθρακα στα υβριδικά προϊόντα, περίπου 65-70% στις περιπτώσεις των δειγμάτων τύπου "sandwich" και 25-35% στις περιπτώσεις συναπόθεσης. Η παρουσία της χλωροφύλλης *a* ανιχνεύεται εύκολα και οπτικά, ως σκούρα γκριζα σημεία στις αντίστοιχες μικρογραφίες SEM. Τέλος, η περιεκτικότητα των αποθεμάτων $Zn_xCd_{1-x}Se$ σε ψευδάργυρο (γραμμομοριακό κλάσμα, *x*), η οποία εκτιμάται βάσει των δεδομένων της ανάλυσης EDAX (**Πίνακας 1**), κυμαίνεται μεταξύ 20-30% και θεωρείται ικανοποιητική για τις εφαρμοζόμενες συνθήκες παρασκευής.



Σχήμα 2. Μικρογραφίες SEM και διαγράμματα EDAX υβριδικών αποθεμάτων τριών στρωμάτων (“sandwich”) και συναποθεμάτων (“codeposits”) των ημιαγωγών (a), (b) CdSe και (c), (d) (Zn,Cd)Se.

Μέσω μελέτης και γραφικής επεξεργασίας των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης των αποθεμάτων, επιτεύχθηκε ο άμεσος προσδιορισμός των ακμών απορρόφησης και των αντίστοιχων ενεργειακών διακένων των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν, όπως υποδεικνύεται στο **Σχήμα 3** [16-18]. Τα φάσματα των υβριδικών δειγμάτων τριών στρωμάτων παρουσιάζουν, πέραν των μεταπτώσεων που αντιστοιχούν στους αντίστοιχους ανόργανους ημιαγωγούς (περί τα 1.7 eV για υμένια CdSe ή 1.8 eV για υμένια $Zn_xCd_{1-x}Se$, αντίστοιχα), έναν αριθμό επιπλέον μεταπτώσεων, που αποδίδονται στην παρουσία της χλωροφύλλης α [19, 20] και επιβεβαιώνουν το σχηματισμό υβριδικού συστήματος.

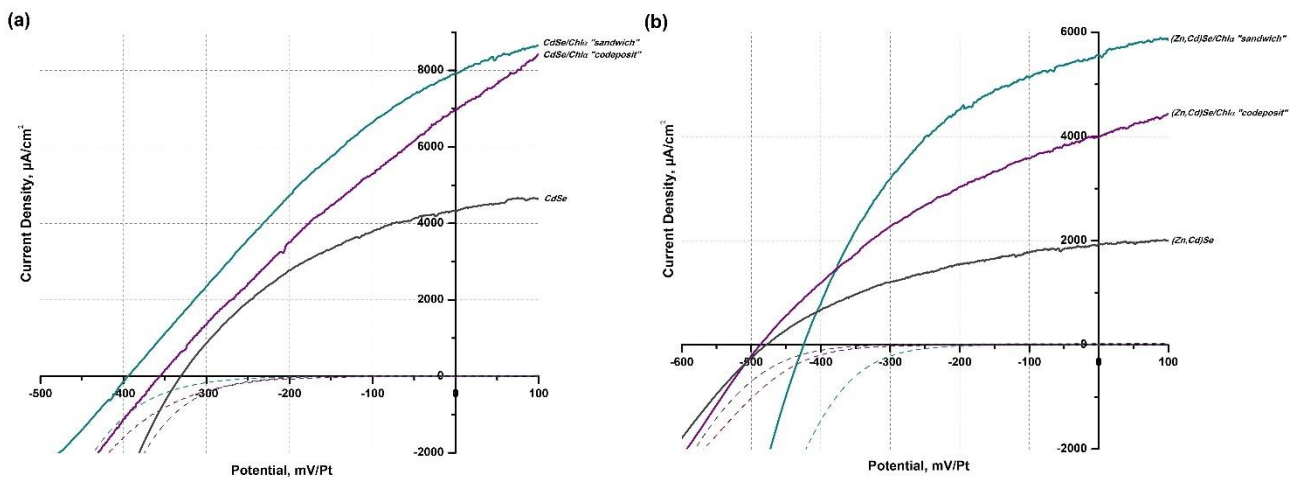
Αναλυτικότερα, εμφανίζονται τρεις δευτερεύουσες μεταπτώσεις περίπου στα (i) 1.7-1.8 eV, (ii) 1.8-1.9 eV και (iii) 3.3-3.4 eV. Στην περίπτωση των αποθεμάτων συναπόθεσης, η επίδραση της χλωροφύλλης α στο φάσμα είναι επίσης εμφανής, αλλά λιγότερο έντονη, ενδεχομένως λόγω της



Σχήμα 3. Φάσματα ανάκλασης και προσδιορισμός τιμών ενεργειακού διακένου (E_g) ανόργανων και υβριδικών λεπτών υμενίων τριών στρωμάτων (“sandwich”) και συναποθεμάτων (“codeposits”) των ημιαγωγών (a) CdSe και (b) (Zn,Cd)Se.

μικρότερης περιεκτικότητας της σε αυτά, συγκριτικά με τα δείγματα τύπου “sandwich”, με αποτέλεσμα μόνο η συμβολή της κύριας μετάπτωσης της χλωροφύλλης a να είναι εμφανής. Πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι, λόγω εγγύτητας των δύο μεταπτώσεων μικρότερης ενέργειας της χλωροφύλλης a με τις ακμές απορρόφησης των ανόργανων ημιαγωγών και του συνδυασμού ανόργανου και οργανικού μέρους σε ένα πλέον υβριδικό υλικό, υπάρχουν περιπτώσεις όπου αυτές αλληλεπικαλύπτονται, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται ως μία ενιαία μετάπτωση [CdSe/Chla “sandwich”], (Zn,Cd)Se/Chla “codeposit”].

Στο **Σχήμα 4** απεικονίζεται η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτροχημικό δυναμικό υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού 1000 W/m^2 («φωτοκαμπύλες») για τα ανόργανα και υβριδικά αποθέματα με βάση το CdSe και το (Zn,Cd)Se, όπου παρατηρείται ότι τα παρεχόμενα φωτορεύματα είναι πάντοτε ανοδικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα αποθέματα παρουσιάζουν n -τύπου ημιαγωγικό χαρακτήρα.



Σχήμα 4. Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε κυσέλιδα PEC ανόργανων και υβριδικών λεπτών υμενίων τριών στρωμάτων (“sandwich”) και συναποθεμάτων (“codeposits”) των ημιαγωγών (a) CdSe και (b) (Zn,Cd)Se, σε συνθήκες σκότους και φωτισμού 1000 W/m^2 .

Τέλος, ο **Πίνακας 1** συνοψίζει όλα τα υβριδικά συστήματα που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, την σύστασή και τις αντίστοιχες τιμές των τεσσάρων παραμέτρων των φωτοκαμπύλων τους (πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης, j_{sc} , τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} , συντελεστής πλήρωσης, FF και φωτοηλεκτροχημική απόδοση, η).

Πίνακας 1. Επισκόπηση δεδομένων σύστασης και φωτοηλεκτροχημικών παραμέτρων παρασκευασθέντων ανόργανων και υβριδικών συστημάτων CdSe και (Zn,Cd)Se με χλωροφύλλη a .

Σύστημα	$V_{απ}$ (V/SSE)	x	J_{sc} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV/Pt)	FF	$\eta(\%)$
CdSe	-1.00	0	4310.27	-330.96	0.39	0.56
CdSe/Chla “sandwich”	-1.00	0	7923.77	-394.59	0.30	0.95
CdSe/Chla “codeposit”	-1.00	0	6981.20	-355.78	0.29	0.71
$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$	-1.20	0.21	1926.36	-478.36	0.40	0.37
$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}/\text{Chla}$ “sandwich”	-1.20	0.28	5549.88	-424.80	0.42	1.00
$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}/\text{Chla}$ “codeposit”	-1.20	0.25	3992.67	-487.06	0.35	0.69

Παρατηρείται ότι όλα τα υβριδικά αποθέματα, παρουσιάζουν σημαντικά βελτιωμένες τιμές j_{sc} και η , συγκριτικά με τα ανόργανα δείγματα αναφοράς CdSe και (Zn,Cd)Se. Είναι επίσης εμφανές ότι τα δείγματα τύπου “sandwich” παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενίσχυση της φωτοηλεκτροχημικής απόδοσής τους, σε σχέση με τα συναποθέματα. Στην περίπτωση του (Zn,Cd)Se/Chla η αύξηση αυτή

αγγίζει το 170%, κάτι το οποίο αποτιμάται ως θετικό, δεδομένου ότι στην περίπτωση αυτή ένα σημαντικό ποσοστό του καδμίου έχει υποκατασταθεί από ψευδάργυρο, επομένως θεωρείται ότι αποτελεί μία περιβαλλοντικά φιλικότερη εναλλακτική σε ημιαγωγικά συστήματα βασιζόμενα αποκλειστικά σε CdSe [21]. Στη βάση ότι, όπως προαναφέρθηκε, η χλωροφύλλη *a* συμμετέχει καταλυτικά στην συλλογή ενέργειας, τον διαχωρισμό φορτίου και τη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης, θεωρείται ότι λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων στα υβριδικά συστήματα, διευκολύνοντας ταυτόχρονα τις διεργασίες μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίου, κατ'αντιστοιχία με τον ρόλο της στη φύση.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση και μελέτη υβριδικών (ανόργανων-οργανικών) ημιαγωγών βασισμένων σε μία φωτοσυνθετική χρωστική ένωση, την χλωροφύλλη *a*, ως εναλλακτικά, βιολογικά εμπνευσμένα συστήματα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, μέσω δύο διαφορετικών τεχνικών. Η χλωροφύλλη *a* επιλέχθηκε ως μία άφθονη και μη τοξική φυτική χρωστική, που συμμετέχει σε διεργασίες συλλογής ενέργειας, διαχωρισμού φορτίου και μεταφοράς ηλεκτρονίων στη φύση. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων της και του χαρακτήρα της ως δότης ηλεκτρονίων, συνέβαλε στη βελτίωση της φωτοαπόκρισης όλων των υβριδικών συστημάτων CdSe και (Zn,Cd)Se που παρασκευάστηκαν, τα οποία παρουσίασαν αυξημένη φωτοηλεκτροχημική απόδοση σε μετρήσεις εντός κυψελίδας PEC. Στην περίπτωση των δειγμάτων (Zn,Cd)Se/Chl*a* τύπου "sandwich" η ενίσχυση της απόδοσης έφτασε το 170%, σε σχέση με αντίστοιχα ανόργανα αποθέματα. Δεδομένης της μεγάλης ποικιλίας άφθονων και οικονομικών φυσικών ενώσεων με ιδιαίτερες φωτοχημικές ιδιότητες, ανοίγεται η δυνατότητα μίας ευρύτερης έρευνας που θα αξιοποιήσει μεγάλες ομάδες οργανικών μορίων προερχόμενες από φυσικές πηγές σε αντίστοιχες υβριδικές φωτοβολταϊκές διατάξεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Mitzithra, V. Kaniaris, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos. *Mater. Lett.* 65 (2011) 1651–1654.
- [2] S. H. Mir, L. A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, A. Khosla. *J. Electrochem. Soc.* 165 (8) (2018) B3137-B3156.
- [3] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, B. Gupta. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 69 (2017) 705-718.
- [4] S. Hamilakis, N. Gallias, C. Mitzithra, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos. *Mater. Lett.* 143 (2015) 63–66.
- [5] M. Yfanti-Katti, F. Prokopos-Chouliaras, K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, K. Kordatos, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos. *Semiconductors* 51 (12) (2017) 1592–1596.
- [6] S. Z. Siddick, C. W. Lai, J. C. Juan. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 74 (2018) 267–276.
- [7] L. Tugulea. Photoelectrochemical behavior of chlorophyll *a* in thin films. In: Chow et al (eds.) *Nanostructured Films and Coatings*. NATO Science Series 78. Springer, Dordrecht (2000) 347-354.
- [8] R. Syafinara, N. Gomesha, M. Irwantoa, M. Fareqa, Y. M. Irwana. *Energy Procedia* 79 (2015) 896-902.
- [9] B. R. Green. *D. G. Durnford Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 47 (1996) 685-714.
- [10] J. Kargul, J. Barber. *Journal FEBS* 275 (2008) 1056–1068.
- [11] M. Werwie, L. Dworak, A. Bottin, L. Mayer, T. Basché, J. Wachtveitl, H. Paulsen *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* 1859 (2018) 174-181.
- [12] S. Boussaad, A. Tazi, R. M. Leblanc. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 94 (8) (1997) 3504-350.
- [13] D. Das, J. S. Manna, M. K. Mitra. *J. Phys. Chem. C* 119 (13) (2015) 6939–6946.
- [14] E. D. Dikio, D. A. Isabirye. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 22 (2008) 301-304.
- [15] H. K. Lichtenthaler, C. Buschmann. *Curr. Protoc. Food Anal. Chem.* 1 (2001) F4.3.1
- [16] K. Milonakou-Koufoudaki, T. Lyros, C. Mitzithra, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos. *J. Appl. Electrochem.* 47 (2017) 1023-1033.
- [17] J. Zhu, X. Liao, X. Zhao, J. Wang. *Mater. Lett.* 47 (2001) 339-343.
- [18] M. Bouroushian, Z. Loizos, N. Spyrellis. *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 125-13.
- [19] D. Sengupta, B. Mondal, K. Mukherjee. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 148 (2015) 85-92.
- [20] J. Zhang, W. Han, L. Huang, Z. Zhang, Y. Ma, Y. Hu. *Sensors* 16 (2016) 437-447.
- [21] N. C. Aery, B. L. Jagetiya. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 28 (11-12) (1997) 949-960.