ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΗ $CuInSe_2$. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΙΧΑΗΛ Κ. ΑΡΦΑΝΗ
Πτυχιούχου Φυσικού

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Μ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ
Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιανουάριος 2012

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΧΑΛΚΟΠΥΡΙΤΗ $CuInSe_2$. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΙΧΑΗΛ Κ. ΑΡΦΑΝΗ
Πτυχιούχου Φυσικού

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
Κ. ΡΑΠΤΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Ζ. ΛΟΪΖΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Μ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιανουάριος 2012

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο διατμηματικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών". Την επίβλεψη είχε ο επίκουρος καθηγητής Μ. Μπουρουσιάν του τομέα Ι της σχολής Χημικών Μηχανικών. Με την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω, εκτός από τους δικούς μου ανθρώπους που μου δίναν και μου δίνουν πάντα κουράγιο, τους ανθρώπους που χωρίς την δική τους συμβολή θα ήταν αδύνατον να την τελειώσω.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Μ. Μπουρουσιάν που με εμπιστεύτηκε και μου ανάθεσε την εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Με την συνεχή παρουσία του και ενδιαφέρον του ήταν πάντα πρόθυμος να μου προσφέρει την όποια βοήθεια χρειαζόμουν και την όποια απάντηση στα προβλήματα και ερωτήματα που προέκυπταν. Η βοήθεια και οι συμβουλές του ήταν πολύτιμες σε κάθε στάδιο αυτής της εργασίας.

Την Ρεβέκκα Κούτσικου, υποψήφια διδάκτωρ του Δρ. Μπουρουσιάν στο εργαστήριο Γενικής Χημείας. Την ευχαριστώ για την υπομονή της και τον χρόνο που μου αφιέρωσε κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Η συνεχής καθοδήγηση της κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν παραπάνω από ουσιαστική. Πρόθυμη σε κάθε στάδιο να μου εξηγήσει και να με κάνει κατανοήσω το κάθε τι.

Τον Διονύση Καρούσο, υποψήφιο διδάκτωρ του Δρ. Μπουρουσιάν στο εργαστήριο Γενικής Χημείας, ο οποίος έμπρακτα απέδειξε την προθυμία του να με βοηθήσει ανά πάσα στιγμή, παρά το πιεσμένο χρόνο που είχε λόγω της συγγραφής της διδακτορικής του διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Δρ. Ι. Ράπτη, ερευνητή του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος". Μας υποδέχτηκε στο εργαστήριο του και μας προσέφερε το χρόνο και την εμπειρία του, βοηθώντας μας να ολοκληρώσουμε τα πειράματα των οπτικών μετρήσεων που απαιτήθηκαν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής που δέχθηκαν να αναλάβουν αυτή τη θέση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη του μηχανισμού ηλεκτροχημικής σύνθεσης λεπτών υμενίων του χαλκοπυριτικού ημιαγωγού $CuInSe_2$ σε όξινα υδατικά ηλεκτρολυτικά λουτρά νιτρικών-σεληνιωδών ιόντων, και ο χαρακτηρισμός τους με μεθόδους στερεάς κατάστασης. Το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει κυρίως τα ακόλουθα μέρη:

1. Κυκλική (φώτο)βολταμμετρία ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων μονομερών συστημάτων με ιόντα Cu(II), In(III) και Se(IV), διμερών συστημάτων Cu(II)+In(III), Cu(II)+Se(IV) και In(III)+Se(IV), και του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV).
2. Ηλεκτροσύνθεση λεπτών υμενίων Cu_xSe από όξινα υδατικά ηλεκτρολυτικά λουτρά Cu(II)+Se(IV). Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων με την τεχνική ακτινανάλυσης X.R.D. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με την τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης S.E.M., και προσδιορισμός της ατομικής σύστασής τους με την τεχνική μικροανάλυσης E.D.A.X.
3. Λήψη φασμάτων ανακλαστικότητας για ηλεκτροαποθέματα Cu–In–Se με την τεχνική της φασματοσκοπίας ανάκλασης λευκού και υπέρυθρου φωτός W.L.R.S. Προσδιορισμός του πάχους των υμενίων, καθώς και εκτίμηση του οπτικού ενεργειακού χάσματος αυτών.

Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμμετρίας και των πειραμάτων απόθεσης έδειξαν, σε συμφωνία με τα μοντέλα που περιγράφονται στη βιβλιογραφία σχετικά με τον μηχανισμό της ηλεκτροσύνθεσης $CuInSe_2$, ότι, κατά την καθοδική 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. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κυκλικής φωτοβολλταμετρίας, αποθέματα από τα λουτρά του τριμερούς συστήματος θα είναι τύπου ημιαγωγιμότητας p (αποδέκτη).

Η μελέτη διμερών αποθεμάτων από λουτρά Cu(II)+Se(IV) έδειξε ότι λαμβάνονται ηλεκτρολυτικά οι ενώσεις CuSe, Cu_2Se, $Cu_{2-x}Se$, (επικρατέστερη μορφή το $Cu_{1.8}Se$) και Cu_3Se_2. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η στοιχειομετρία των λεπτών υμενίων που αποτέθηκαν εξαρτάται από την ακριβή συγκέντρωση των ιόντων Cu(II) και Se(IV) στο λουτρό, τη θερμοκρασία του και το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης.

Από τον υπολογισμό του πάχους των υμενίων της τριμερούς ένωσης με τη βοήθεια της τεχνικής W.L.R.S. βρέθηκε ότι το πάχος αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τον χρόνο απόθεσης.

Τα μεγαλύτερου πάχους αποθέματα πλησιάζουν περισσότερο την στοιχειομετρική αναλογία του $CuInSe_2$ και παρουσιάζουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα.

Με προσαρμογή των δεδομένων από τα πρωτογενή διαγράμματα ανάκλασης, βάσει της εξίσωσης Kubelka – Munk, έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί με ακρίβεια το όριο απορρόφησης φωτός από υμένια Cu–In–Se. Διαπιστώθηκε, ότι οι τιμές του ενεργειακού χάσματος των αποθεμάτων κυμαίνονται σε εύρος μεγαλύτερο του βιβλιογραφικά αναμενόμενου για τον χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$. Αυτό οφείλεται τόσο σε εγγενείς αδυναμίες της μεθόδου μέτρησης όσο και στην ατελή φύση μερικών αποθεμάτων (χαμηλή κρυσταλλικότητα, παρουσία διαφορετικών φάσεων κλπ.). Ωστόσο, σε στοιχειομετρικά αποθέματα καταγράφονται ενέργειες χάσματος που αντιστοιχούν με ακρίβεια στην τιμή για το $CuInSe_2$.

Λέξεις Κλειδιά: Χαλκοπυρίτης $CuInSe_2$, ηλεκτροαπόθεση, κυκλική βολταμμετρία, σεληνίδια του χαλκού, X.R.D., S.E.M., E.D.A.X., φασματοσκοπία ανάκλασης, ενεργειακό χάσμα E_g.

ABSTRACT

The aim of the present diploma thesis is the study of the electrochemical mechanism of the electrosynthesis of chalcopyrite $CuInSe_2$ thin films from acidic aqueous, selenite baths, and their characterization by means of solid state methods. The experimental part of the work mainly comprises the following parts:

1. Cyclic (photo)voltammetry in electrolytes containing one, two and three precursors; that is, in Cu(II), In(III) and Se(IV) unitary solutions; Cu(II)+In(III), Cu(II)+Se(IV) and In(III)+Se(IV) binary solutions; and a Cu(II)+In(III)+Se(IV) ternary solution.
2. Electrodeposition of copper selenide thin films from acidic aqueous electrochemical baths of Cu(II)+Se(IV) precursors. Determination of crystalline phases by the X-ray diffraction (X.R.D.) technique. Study of the samples' morphology by the scanning electron microscope technique (S.E.M.) and determination of their atomic composition using the E.D.A.X. technique.
3. Measurement of the reflectivity spectra of electrodeposited Cu−In−Se films using the white and infra red light reflection spectroscopy (W.L.R.S.) technique. Determination of thin films' thickness, as well as estimation of their optical energy gap.

The cyclic voltammetry results verified the mechanism of $CuInSe_2$ electrosynthesis as found in the literature, according to which, during the cathodic deposition of the compound, Cu_xSe phases are initially formed on the electrode substrate, which assist the underpotential reduction of In(III) and produce the chalcopyrite phase. According to the cyclic photovoltammetry results, deposits from the ternary solutions will be p-type semiconductor (acceptor).

The study of binary deposits from Cu(II)+Se(IV) baths showed that multiphase layers of CuSe, Cu_2Se, $Cu_{2-x}Se$ (prevailing form $Cu_{1.8}Se$), Cu_2Se_x, and Cu_3Se_2 are electrochemically formed. The degree of crystallinity and the stoichiometry of the produced films both depend on the precise concentration of the Cu(II) and In(III) ions in the bath, the bath temperature and the applied electric potential of deposition.

The thickness of electrodeposited films was estimated using the W.L.R.S. technique, and it was found to increase linearly with the deposition time. Cu–In–Se deposits with higher thickness were determined to be closer to the $CuInSe_2$ stoichiometry and presented higher crystallinity.

Finally, by fitting the data derived from the primary reflectivity diagrams using the Kubelka–Munk equation, an effort was made to precisely determine the limit of light absorption from Cu–In–Se films. It was found that the values of the energy gap of the deposits vary in a wider than the expected 0.94 to 1.04 eV range for $CuInSe_2$. This was due both to the inherent limitations of the measurement method, and to the structural imperfections of certain deposits (low crystallinity, multiphase nature, etc). Importantly, deposits approaching the correct Cu:In:Se stoichiometry presented the expected value for the energy gap.

Keywords: $CuInSe_2$, chalcopyrite, electrodeposition, cyclic voltammetry, copper selenides, X.R.D., S.E.M., E.D.A.X., reflectance spectroscopy, E_g energy gap.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1ο: *Το $CuInSe_2$ ως Υλικό Παρασκευής Φωτοβολταϊκών*

1.1 Φωτοβολταϊκές Διατάξεις..... 1
1.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες του Ημιαγωγού $CuInSe_2$..... 3
1.3 Κρυσταλλογραφική Δομή $CuInSe_2$..... 4
1.4 Διάγραμμα Φάσεων Τριμερούς Συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV)..... 5
1.5 Ψευδό−διμερές Διάγραμμα Φάσης..... 7
1.6 Μέθοδοι Παρασκευής Ημιαγωγού $CuInSe_2$..... 8

Κεφάλαιο 2ο: *Ηλεκτροχημικές Διεργασίες*

2.1 Βασικές Ηλεκτροχημικές Έννοιες..... 13
2.2 Κυκλική Βολταμμετρία..... 15
2.3 Ηλεκτροαπόθεση..... 16
2.3.1 Παλμική Απόθεση..... 17
2.3.2 Απόθεση Συνεχούς Ρεύματος 18
2.4 Ηλεκτροαπόθεση Λεπτών Υμενίων $CuInSe_2$..... 18
2.5 Μηχανισμοί Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων στο Ηλεκτρόδιο..... 22

Κεφάλαιο 3ο: *Τεχνικές Μελέτης*

3.1 Φασματοσκοπία Ανάκλασης Λευκού Φωτός..... 24
3.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (S.E.M.)..... 25
3.3 Μικροανάλυση Ακτίνων Χ από Διασπορά Ενέργειας (E.D.A.X.)..... 27
3.4 Περίθλαση Ακτίνων Χ (X.R.D.)..... 28

Κεφάλαιο 4ο: *Προετοιμασία και Παρασκευή Διαλύματος*

4.1 Προετοιμασία Ηλεκτροδίων Ti..... 31
4.2 Παρασκευή Διαλυμάτων..... 32
4.3 Πειραματική Διάταξη..... 34

Κεφάλαιο 5ο: *Κυκλική Βολταμμετρία*

5.1 Προετοιμασία Πειραμάτων Κυκλικής Βολταμμετρίας..... 36
5.2 Κυκλικές Μονομερών Συστημάτων Cu(II), In(III), Se(IV)..... 38
5.3 Κυκλικές Διμερών Συστημάτων Cu(II)+In(III), Cu(II)+Se(IV), In(III)+Se(IV)..... 40
5.4 Κυκλική Τριμερούς Συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV)..... 43
5.4.1 Σύγκριση Κυκλικών Τριμερούς με Μονομερών Συστημάτων..... 46
5.4.2 Σύγκριση Κυκλικών Τριμερούς με Διμερών Συστημάτων..... 48
5.5 Κυκλική Φώτο−Βολταμμετρία Τριμερούς Συστήματος..... 50

Κεφάλαιο 6ο: *Μελέτη Αποθεμάτων Συστήματος Cu(II)+Se(IV)*

6.1 Προετοιμασία Πειράματος Παλμικών Αποθέσεων..... 57
6.2 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 0.5..... 59
6.2.1 Διάλυμα Υψηλής Συγκέντρωσης..... 59
6.2.2 Διάλυμα Χαμηλής Συγκέντρωσης 62
6.2.3 Σύγκριση των Δύο Διαλυμάτων..... 64
6.3 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 1..... 64
6.4 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 2..... 66
6.4.1 Απόθεση σε Θερμοκρασία Περιβάλλοντος..... 67
6.4.2 Απόθεση σε Υψηλότερες Θερμοκρασίες..... 69
6.5 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 5..... 72
6.6 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 10..... 74
6.7 Σύγκριση Διαλυμάτων με Διαφορετικό Q_{liq}..... 76

Κεφάλαιο 7ο: *Μελέτη Αποθεμάτων Συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV)*

7.1 Υμένια Μελέτης..... 80
7.2 Σύσταση 1:10:2..... 81
7.3 Σύσταση 2.5:25:5..... 86
7.4 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων..... 89

Κεφάλαιο 8ο: *Οπτικές Μετρήσεις*

8.1 Παρουσίαση Διαγραμμάτων Ανακλαστικότητας..... 91
8.2 Μετρήσεις Πάχους Υμενίων..... 94
8.3 Διαγράμματα Απορρόφησης..... 99

8.3.1 Υπολογισμός Απορρόφησης από τα Δεδομένα Ανακλαστικότητας..... 99
8.3.2 Διαγράμματα..... 101
8.4 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Απορρόφησης..... 103

Κεφάλαιο 9ο: *Σχολιασμός Αποτελεσμάτων*

Σχολιασμός Αποτελεσμάτων..... 107

Παράρτημα

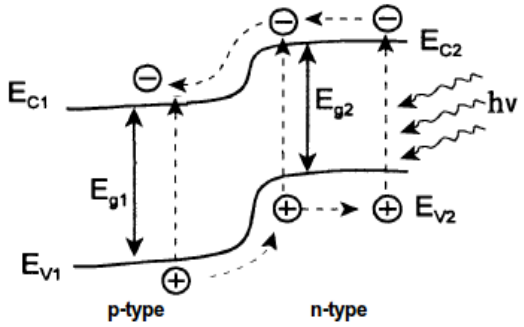
Πρότυπα Χημικών Ενώσεων και Στοιχείων από την J.C.P.D.S..... 111
Συντομογραφίες και Σύμβολα..... 126
Βιβλιογραφία..... 127
Βιογραφικό Σημείωμα..... 129

Κεφάλαιο 1ο:Το $CuInSe_2$ ως Υλικό Παρασκευής Φωτοβολταϊκών

1.1 Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι ένα φαινόμενο που βασίζεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ενός ημιαγωγού n-type με έναν ημιαγωγό p-type, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1. Συγκεκριμένα ο ημιαγωγός n-type πρέπει να έχει την ικανότητα να απορροφά μέρος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Προκειμένου να συμβεί η απορρόφηση, το ενεργειακό χάσμα E_{g2} πρέπει να έχει τιμή εφάμιλλη της ενέργειας του ορατού τμήματος της ηλιακής ακτινοβολίας, ώστε να προκαλείται διέγερση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας E_{C2} αφήνοντας οπές στη ζώνη σθένους E_{V2}. Από την διαφορά φορτίου μεταξύ της διεπιφάνειας των δύο ημιαγωγών εμφανίζεται διαφορά δυναμικού. Αυτή η διαφορά δυναμικού εξαναγκάζει τους φορείς φορτίου σε διάχυση κατά μήκος της διεπιφάνειας με τους θετικούς φορείς να κινούνται προς τον ημιαγωγό n-type και τους αρνητικούς φορείς προς τον ημιαγωγό p-type, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος. Σύνδεση της σειράς των δύο ημιαγωγών με κατάλληλα ηλεκτρικά κυκλώματα δίνει την δυνατότητα αποθήκευσης και εκμετάλλευσης της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Με αυτή την φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο παραγωγής ενέργειας είναι δυνατόν να παραχθούν τεράστιες ποσότητες, ικανές να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες τις σύγχρονης ανθρώπινης δραστηριότητας. [1]

Από την αρχή της εμπορικής κυκλοφορίας φωτοβολταϊκών διατάξεων, η παρασκευή των ημιαγωγών βασίστηκε στην χρήση πυριτίου (*Si*). Η παρασκευή πυριτικών ημιαγωγών, αν και δίνει υλικά υψηλής κβαντικής απόδοσης (αριθμός διεγερμένων ηλεκτρονίων ανά απορροφούμενο φωτόνιο [2]), θεωρείται αρκετά δαπανηρή. Η ανάγκη για την αντικατάσταση των πυριτικών ημιαγωγών με φθηνότερους και εξίσου αποδοτικούς ημιαγωγούς έγινε γρήγορα αντιληπτή. Από τα τέλη της δεκαετίας του '70 μελετώνται εντατικά από ερευνητικές ομάδες εναλλακτικοί ημιαγωγοί. Ένα από τους πιο υποσχόμενους ημιαγωγούς, που έχουν καταλήξει οι έρευνες, είναι ο τριμερής ημιαγωγός $CuInSe_2$ (εν συντομία CIS ή CISe), που ανήκει στην οικογένεια των χαλκοπυριτών με δομή I-III-VI_2 [3]. Η μέγιστη απόδοση που έχει επιτευχθεί με φωτοβολταϊκές διατάξεις βασισμένες στο $CuInSe_2$ είναι 19% [4].



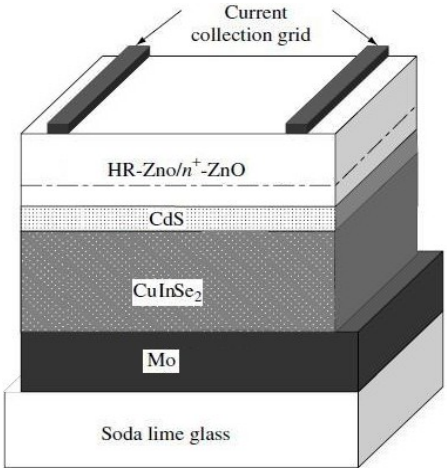
Σχήμα 1.1: Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στην διεπιφάνεια ενός ημιαγωγού p-type με έναν ημιαγωγό n-type.

Ο βασικότερος λόγος που ο χαλκοπυριτικός ημιαγωγός $CuInSe_2$ μελετάται με ιδιαίτερο ενδιαφέρον έγκειται στις ηλεκτρικές και δομικές του ιδιότητες: Καταρχήν η τιμή του ενεργειακού του χάσματος υποδεικνύει μεγάλο ποσοστό απορρόφησης του ηλιακού φάσματος, που θα οδηγήσει σε υψηλές αποδόσεις. Ο τύπος του ημιαγωγού είναι είτε p-type ή n-type, ανάλογα με τη διαδικασία παρασκευής. Ο συντελεστής θερμικής του αγωγιμότητας έχει τιμές που εγγυάται υψηλή αντοχή για λειτουργία σε συνθήκες περιβάλλοντος για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Καθοριστικής σημασίας είναι το γεγονός ότι ο ημιαγωγός, λόγω την μικρών πυκνοτήτων φορτίου, έχει μικρότερες ηλεκτρικές απώλειες αντίστασης συγκριτικά με άλλα υλικά. [4]

Οι μικρές ηλεκτρικές απώλειες δίνουν την δυνατότητα σύνθεσης υλικών με πάχος της τάξης των nm, που στην βιβλιογραφία συναντώνται με τον όρο “λεπτά υμένια” (*thin films*). Η δομή των λεπτών υμενίων προσδίδει πολύ σημαντικές ιδιότητες στον ημιαγωγό, αφού το μήκος διείσδυσης των ηλεκτρικών φορέων ξεπερνά το μήκος εξάντλησης των φορέων από τα φαινόμενα επανασυνδιασμού. Με αυτό τον τρόπο κατά την διάχυση των φορέων στον ημιαγωγό μειώνονται οι απώλειες ρεύματος. Αλλά και από οικονομική άποψη τα λεπτά υμένια του ημιαγωγού φαντάζουν ιδανικά αφού απαιτούν λιγότερες πρώτες ύλες για την παρασκευή, χωρίς να επηρεάζουν τις ιδιότητες του, άρα πτώση του κόστους. [1]

Για την παρασκευή μίας ολοκληρωμένης ηλιακής κυψελίδας, θα ήταν δυνατόν ο ημιαγωγός $CuInSe_2$ να χρησιμοποιηθεί ως υλικό παρασκευής και του p-type και του n-type ημιαγωγού. Όμως μία τέτοια κίνηση θα οδηγούσε σε ασταθή και μη αποδοτική κυψελίδα. Για αυτό τον λόγο ο χαλκοπυρίτης χρησιμοποιείται με τη μορφή p-type ημιαγωγού, ενώ ως n-type ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται άλλες ενώσεις, όπως για παράδειγμα το CdS. Οι ημιαγωγοί τοποθετούνται επί γυάλινου αγώγιμου υποστρώματος, στο οποίο έχει επιστρωθεί ως πίσω επαφή μόλυβδος (*Mo*). Το $CuInSe_2$ αποτίθεται επί του Mo, και στην συνέχεια προστίθεται το CdS. Επί του CdS τοποθετείται ένας ακόμη ημιαγωγός, όπως το ZnO, με σκοπό να αυξήσουν

την απορροφητικότητα της κυψελίδας. Το κύκλωμα ολοκληρώνεται με την τοποθέτηση ενός πλέγματος για τη συλλογή των φορέων (*current collection grid*). Λόγω της συνεχόμενων στρωμάτων η δομή αναφέρεται ως στρωματικού τύπου (σχήμα 1.2). [5]



Σχήμα 1.2: Στρωματική δομή ολοκληρωμένης ηλιακής κυψελίδας, στην οποία το $CuInSe_2$ χρησιμοποιήθηκε ως υλικό παρασκευής του p-type ημιαγωγού.

1.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες του Ημιαγωγού $CuInSe_2$

Ο ημιαγωγός $CuInSe_2$ έχει άμεσο ενεργειακό χάσμα περίπου στο 1 eV, αλλά ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής έχουν αναφερθεί τιμές από 0.94 έως 1.06 eV [6,7].Όμως το ιδανικό ενεργειακό χάσμα, το οποίο θα αντιστοιχούσε σε πλήρη απορρόφηση του ηλιακού φάσματος, πρέπει να έχει τιμή 1.45 eV [3]. Η μεγάλη διαφορά από την τιμή των 1.45 eV οφείλεται στην ύπαρξη εσωτερικών δεσμών λόγω εκτεταμένων ελαττωματικών θέσεων, που προκύπτουν από την στοιχειομετρία του ημιαγωγού [7]. Ο υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος βασίζεται στην ιδιότητα του ημιαγωγού να απορροφά ακτινοβολίες ενέργειας κοντά στο ενεργειακό του χάσμα [8]. Ο συντελεστής απορρόφησης στο $CuInSe_2$ έχει τιμές από 10^{-4} έως $10^{-5}cm^{-1}$ [6].

Χαρακτηριστικά ηλεκτρικά μεγέθη του χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$ είναι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου m_e* με τιμή 0.99 m_e, η ευκινησία ηλεκτρονίων μ_e με τιμές από 140 έως 700 cm^2/V, η ευκινησία οπών μ_p με τιμές από 4 έως 60 cm^2/V [3]. Η αγωγιμότητα του είναι είτε p-type είτε n-type, ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής. Παρασκευή με περίσσεια χαλκού (*Cu*) θα οδηγήσει σε αύξηση των κατιόντων δίνοντας p-type αγωγιμότητα, ενώ περίσσεια σελενίου (*Se*) θα αυξήσουν τον αριθμό των ανιόντων οδηγώντας σε n-type αγωγιμότητα [9].

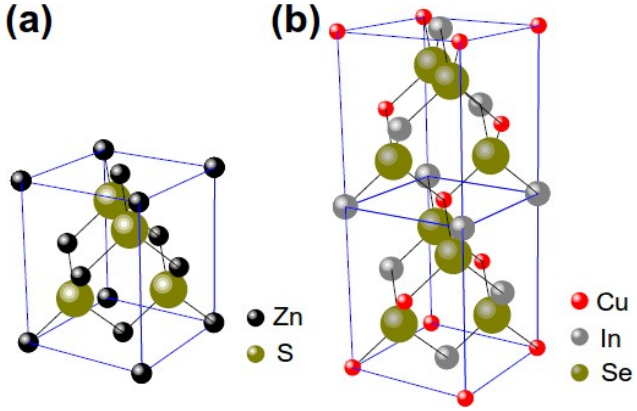
Μεταβολές στην τιμή των ηλεκτρικών και των οπτικών ιδιοτήτων του ημιαγωγού οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη ατελειών στην κρυσταλλογραφική του δομή [10], όπως κενές θέσεις χαλκού (V_{cu}), κάλυψη κενών θέσεων ινδίου από άτομα χαλκού (In_{Cu}), ή στη μορφολογία, τα όρια και το μέγεθος των κρυσταλλιτών (κόκκων) [11]. Οι ατέλειες V_{Cu} και

In_{Cu} είναι οι πιο σημαντικές γιατί έχουν μικρές ενέργειες σχηματισμού με αποτέλεσμα να σχηματίζονται για μικρές μεταβολές του θερμοδυναμικού δυναμικού [2,12]. Άλλος τρόπος σχηματισμού ατελειών μπορεί να αναζητηθεί στην θραύση δεσμών ή την μεταφορά ατόμων [2].

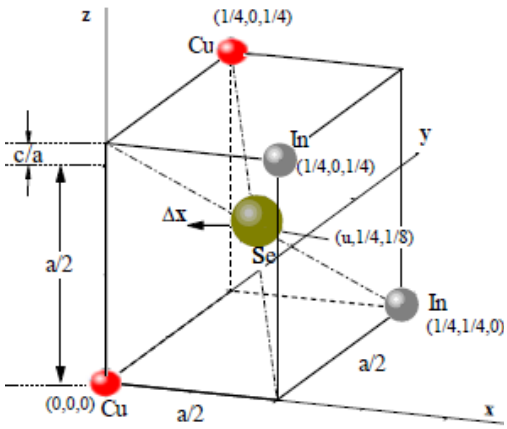
1.3 Κρυσταλλογραφική Δομή $CuInSe_2$

Ο ημιαγωγός $CuInSe_2$ ανήκει στις τριμερείς χαλκοπυριτικές ενώσεις που απορρέουν από την ομάδα IV της κατηγορίας των τετραεδρικά συνδεδεμένων ημιαγωγών, σύμφωνα με το μοντέλο Crimm – Sommerfield. 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 1.3a) αποτελείται από δύο αλληλοδιαπλεκόμενα fcc κυβικά πλέγματα [2] 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). [13]

Στους τριμερείς χαλκοπυρίτες τα κατιόντα αντικαθίστανται από ένα κατιόν ανώτερου σθένους και ένα χαμηλότερου εναλλάξ στο κάθε πλεγματικό 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 1.3b). Το πλέγμα Bravais του χαλκοπυρίτη είναι χωροκεντρωμένη τετραγωνική κυψελίδα. Με αυτή την θεώρηση το $CuInSe_2$ μπορεί να θεωρηθεί ως τριαδικό ανάλογο του ZnS με a = 57.8 nm και c = 116.12 nm [2,3] (η κυψελίδα διπλασιάζεται κατά μήκος του c κρυσταλλογραφικού άξονα). Εάν τα διαφορετικά κατιόντα κατανεμηθούν τυχαία, η τριμερής ένωση έχει δομή σφαλερίτη. [13]



Σχήμα 1.3: Κρυσταλλική δομή κυψελίδας **a)** ZnS, **b)** χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$.



Σχήμα 1.4: Παραμόρφωση υπόκυψελίδας $CuInSe_2$ στο c-άξονα κατά c/a από την μετατόπιση του ανιόντος Se, λόγω του διαφορετικού μήκους δεσμών των Cu/Se και In/Se.

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 $d_{Cu\text{-}Se}$ = 24.3 nm, ενώ ο In/Se $d_{In\text{-}Se}$ =25.7 nm (σχήμα 1.4) [3]. 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 1.4), με αποτέλεσμα να υποστεί μία επιμήκυνση της μοναδιαίας κυψελίδας που θα δώσει c/a= 2.006 [3]. Αυτές οι δομικές μετατοπίσεις αντικατροπτίζονται και στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του ημιαγωγού με μεταβολή της τιμής του ενεργειακού του χάσματος [2].

1.4 Διάγραμμα Φάσεων Τριμερούς Συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV)

Προκειμένου να γίνει αντιληπτός ο σχηματισμός των φάσεων των τριμερών δεσμών I-III-VI_2, το διάγραμμα φάσεων τους μπορεί να περιγραφεί με όρους συγκέντρωσης. Το τριαδικής σύνθεσης τρίγωνο στο σχήμα 1.5 είναι η βάση της ανάλυσης της εξάρτησης της σύνθεσης για την φασική συμπεριφορά του υλικού. Για λόγους σαφήνειας χαράζονται οι διμερείς γραμμές Cu_2Se – In_2Se_3 και CuSe – InSe. [13]

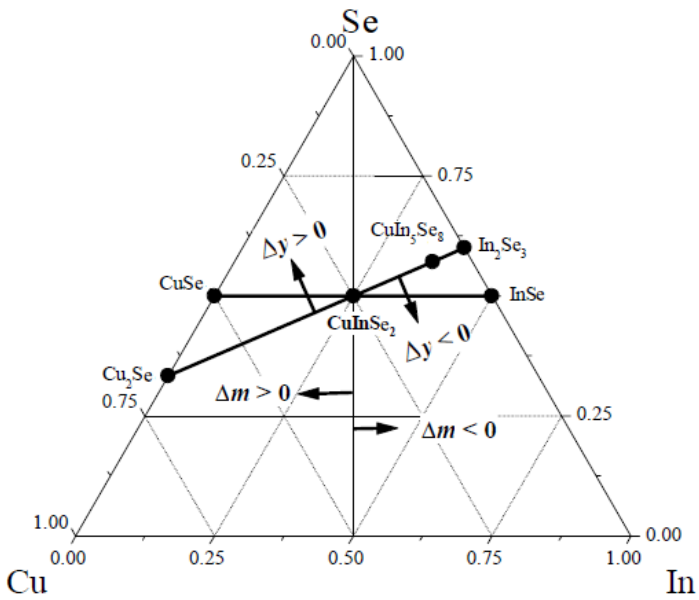
Χάρις στο διάγραμμα φάσεων του τριμερούς, οι μικρές μεταβολές της συγκέντρωσης των Cu, In, Se μπορούν να εξηγήσουν τις μεταβολές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του ημιαγωγού με βάση τις προβλεπόμενες ελαττωματικές θέσεις και το φορτίο αυτών. Οι κενές θέσεις του In θα ενισχύσουν τους αποδέκτες, συμβάλλοντας στις ενδογενείς προσμίξεις και την p-type

αγωγιμότητα. [14]

Για να περιγραφεί λεπτομερειακά η I_x−III_y−VI_z σύνθεση ενός σημείου του τριαδικού πεδίου σε σχέση με την σύνθεση του χαλκοπυρίτη, οι Croenick και Jance εισήγαγαν δύο εξαρτώμενες παραμέτρους: την απόκλιση της μοριακότητας $\Delta m = \frac{x}{y} - 1$ και την απόκλιση της στοιχειομετρίας του σθένους $\Delta y = \frac{2z}{(x+3y)} + 1$, με x, y, z τις συγκεντρώσεις των ατόμων Cu, In και Se αντίστοιχα. [13]

Το *Δm* χωρίζει το τρίγωνο σε φτωχές και πλούσιες περιοχές σε Cu. Όπως έχει δειχθεί από μελέτες, μεταβολές του *Δm* επί της ψευδό-διμερής ευθείας (*Δy=0*) έχει σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση της χημικής κατάστασης των ατελειών της ουσίας, χωρίς όμως να αλλάζει την αγωγιμότητα του χαλκοπυρίτη. [13]

Το *Δy*, που δίνει την απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία, αντανακλά στις ηλεκτρικές ιδιότητες και επηρεάζει το είδος και το επίπεδο των προσμίξεων. Όπως φαίνεται από το σχήμα, το *Δy* περιγράφει τις αποκλίσεις από την ψευδό-διμερή γραμμή Cu_2Se – In_2Se_3 με τιμή απόκλισης μεγαλύτερη της μονάδας να αντιστοιχεί σε φτωχό σε ανιόντα υλικό, ενώ μικρότερη σε φτωχό σε κατιόντα υλικό. Με άλλα λόγια οι ηλεκτρικές ιδιότητες του χαλκοπυρίτη (είδος αγωγιμότητας, συγκέντρωση φορέων, ευκινησία) προσδιορίζονται από τις ενδογενείς προσμίξεις. Πειραματικά επαληθεύονται με λήψη p-type ημιαγωγού για πύρωση παρουσία Se και n-type παρουσία In. [13]



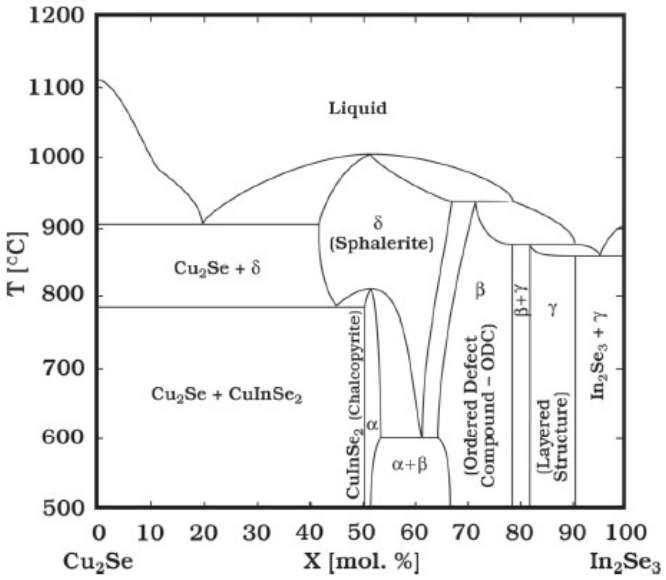
Σχήμα 1.5: Διάγραμμα φάσεων τριμερών ενώσεων I−III−VI_2 για το σύστημα Cu(II) +In(III)+Se(IV).

1.5 Ψευδό−διμερές 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 [2] καθώς υπάρχει η τάση τα αποθέματα να βρίσκονται κατά μήκος της ψευδό-δυαδικής γραμμής Cu_2Se – In_2Se_3 [14]. Οι αρχικές μελέτες υποστήριζαν ότι ο ημιαγωγός $CuInSe_2$ αντιστοιχεί στο ισομοριακό κέντρο του ψευδό-διαδοχικού τμήματος των δεσμών Cu_2Se – In_2Se_3. Με συνέχιση των μελετών προσδιορίστηκε η ύπαρξη και άλλων διμερών και τριμερών φάσεων [2]. Οι φάσεις αυτές είναι δυνατόν να παρατηρηθούν και κατά την διεξαγωγή θερμοαναλυτικών μετρήσεων (*Differential thermal analysis – DTA*) [5].

Οι μελέτες κατέληξαν στο ψευδό-διμερές διάγραμμα φάσης Cu_2Se – In_2Se_3 του τριαδικού συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπου παρουσιάζει τις διάφορες μεταβάσεις φάσεων του υλικού ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες (σχήμα 1.6). Οι διάφορες φάσεις μετασχηματισμού συμβαίνουν στο εύρος θερμοκρασιών από 600° έως 810 ^oC. Σε ανώτερες θερμοκρασίες, έως το όριο των 987 ^oC που θεωρείται η θερμοκρασία τήξης του ημιαγωγού που προκύπτει από το τριαδικό σύστημα [3], οι φάσεις δεν είναι εξακριβωμένες.

Ήδη στην αρχή αυτού του κεφαλαίου αναλύθηκε εκτενώς η χαλκοπυριτική κρυσταλλική φάση του τριμερούς συστήματος. Στα ψευδό-διμερή διαγράμματα φάσεων η χαλπυριτική δομή συμβολίζεται ως *a-CIS*. Ως πρόσθετα στοιχεία για αυτή τη φάση αναφέρεται ότι πρόκειται για μονοφασικό και ομογενή κρύσταλλο, που παρουσιάζει διαταραχές ανεξάρτητα από την στοιχειομετρική απόκριση στις συνθήκες περιβάλλοντος. [2]



Σχήμα 1.6: Ψευδό-διμερές διάγραμμα φάσης Cu_2Se – In_2Se_3 του τριαδικού συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η κρυσταλλική φάση του $CuInSe_2$ με δομή σφαλερίτη, που επίσης αναλύθηκε, συναντάται ως *δ-CIS* στο ψευδό-διμερές διάγραμμα φάσης. Είναι ασταθής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η σφαλεριτική δομή προέρχεται άμεσα από την στερεοποίηση υγρού μείγματος των τριμερών Cu+In+Se, ή από πρώτης τάξης μετασχηματισμού των φάσεων *α*- ή *β-CIS*. Τήξη εμφανίζει στους 1030 ^oC με 52% In_2Se_3, ενώ στους 600 ^oC αποσυντίθεται σε μίγμα *α*- και *β-CIS*. Τέλος η σύγκλιση μετάβασης πρώτης τάξης από *α*- σε *β-CIS* φάση στους 600 ^oC, με 24% περιεκτικότητα σε Cu, αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική τάξη διαταραχής μετασχηματισμού χαλκοπυρίτη σε σφαλερίτη. [2]

Η επόμενη βασική φάση μετασχηματισμού που απεικονίζεται στο διάγραμμα είναι η *γ-CIS*, που είναι τμήμα του Cu_2Se – In_2Se_3, με περισσότερη από 77% περιεκτικότητα In_2Se_3 σε mol. Η *γ-CIS* συναντάται είτε σαν μονοφασική κατάσταση, είτε σαν μείγμα *γ-CIS* – In_2Se_3. Σε αυτή την περίπτωση πιθανή στοιχομετρία του είναι $CuIn_5Se_8$. [2]

Τέλος η φάση *β-CIS* πιθανόν αντιστοιχεί σε στοιχειομετρία $CuIn_3Se_5$ ή $Cu_2In_4Se_7$. Σημαντικό θεωρείται στην συγκεκριμένη φάση να κατανοηθεί πως λειτουργεί η παρουσία του In σε αυτή, είτε ως τομές των *α*- και *γ-CIS* φάσεων, είτε ως δομή. [2]

Η μετατροπή της *δ*- σε *α-CIS* φάση προϋποθέτει να υπάρχει μεταξύ In_2Se_3 και $CuInSe_2$, μία ξεχωριστή φάση στη γραμμή τους, ώστε να ανταποκρίνονται στον κανόνα Gibbs. Ο Folmer προτείνε ότι κοινό χαρακτηριστικό όλων των φάσεων στο ψευδό-δυαδικό τμήμα Cu_2Se – In_2Se_3 είναι η ύπαρξη ενός υπέρπυκνου πλέγματος Se. Τέλος για το In_2Se_3 είναι γνωστό ότι φέρει πολύμορφες δομές. Χαρακτηρίζεται από άτομα με χαμηλές θερμοκρασιακές φάσεις, με εξαγωνική στοίβαξη των υπέρπυκνων δομών του Se με το υποπλέγμα των ανιόντων. Αυτή η στοίβαξη συνεπάγεται με την ύπαρξη ενός δομικού μετασχηματισμού μεταξύ της ρυθμισμένης κυβικής στοίβαξης του fcc υποπλέγματος ανιόντων και της εξαγωνικής στοίβαξης του In_2Se_3. [2]

1.6 Μέθοδοι Παρασκευής Ημιαγωγού $CuInSe_2$

Από τα πρώτα πειράματα σύνθεσης του κρυσταλλικού ημιαγωγού από πρόδρομες ενώσεις των Cu, In και Se έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για την παρασκευή του. Όλες οι τεχνικές σύνθεσης κρίνονται με γνώμονα το συνολικό κόστος παρασκευής της ολοκληρωμένης ηλιακής κυψελίδας, την κβαντική της απόδοση, τον χρόνο αντοχής της χωρίς υποβάθμισης των ιδιοτήτων της, την ευκολία παραγωγής της σε βιομηχανική κλίμακα και τον λόγο κατανάλωσης προς απώλειας πρώτων υλών κατά την παρασκευή. Ο τελευταίος

παράγοντας παραμένει κρίσιμος γιατί, πέραν του οικονομικού κόστους από την άσκοπη ανάλωση πρώτων υλών, το In είναι ένα σπάνιο στη φύση ατομικό στοιχείο και δεν υπάρχουν μεγάλα περιθώρια απώλειας του όσο δεν ανακαλύπτονται νέα κοιτάσματα [2].

Ένα κοινό πρόβλημα που έχουν όλες οι διατάξεις ευρείας χρήσης (τάξης m^2) είναι να παραμείνουν εξίσου αποδοτικές με τις πρότυπες διατάξεις εργαστηριακής κλίμακας (τάξης cm^2), γιατί οι οπές που περιέχονται στα λεπτά υμένια δρουν ως δίοδοι, μειώνοντας την συνολική απόδοση. Μία πιθανή λύση θα ήταν η τοποθέτηση μίας πρόσθετης φώτο-ευαίσθητης επιφάνειας πριν από το πίσω ηλεκτρόδιο και αμέσως μετά το πάνω ηλεκτρόδιο [1]. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η παρασκευή μονοφασικού υμενίου $CuInSe_2$, αντί πολυφασικών. Η ύπαρξη των φάσεων είναι αναπόφευκτη αλλά και απαραίτητη για την παρασκευή καλής ποιότητας υμένια, που τελικώς περιέχουν την επιθυμητή φάση $CuInSe_2$. [2]

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 στην συνέχεια πυρώνονται παρουσία Se σε θερμοκρασίες ανώτερες των 400 ^oC, 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). Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικότερες τεχνικές παρασκευής με τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα και τα αποτελέσματα τους.

Physical Vapor Deposition – P.V.D. Η τεχνική αυτή είναι δύο βημάτων, η οποία περιλαμβάνει συναπόθεση μετάλλων Cu και In υπό πίεση αερίου Se σε θερμοκρασίες που σταδιακά αυξάνονται έως τους 450 ή και τους 550 ^oC. Η απόθεση πραγματοποιείται σε θερμό υπόστρωμα CdS, το οποίο βρίσκεται επί αγώγιμου γυαλιού και έχει το ρόλο του "ενεργού παραθύρου". Κατά την παρασκευή πρέπει να ελέγχεται η ακριβής στοιχειομετρία των προδρόμων και η ύπαρξη προσμίξεων. Για ηλιακά κύτταρα CISe έχουν αναφερθεί αποδόσεις έως 11%. [3,12]

Co-deposition. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην ταυτόχρονη έκθεση ατμών των προδρόμων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ποιότητα της απόθεσης ελέγχεται από την θερμοκρασία του υποστρώματος, τις ροές των αερίων των χαλκογενιδίων και τις κινητικές τους επί των αποθεμάτων. Με την κατανόηση και την διόρθωση του μηχανισμού, για την αποφυγή δημιουργίας μη επιθυμητών φάσεων Cu_xSe, επιτεύχθηκαν αποδόσεις έως και 19%. [2]

Flash-evaporation. Επειδή με την παρασκευή σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται απώλειες Se και αποσύνθεση των ίδιων των αποθεμάτων, αυτή η τεχνική βασίζεται στην ακαριαία θέρμανση και εξάτμιση σκόνης των προδρόμων ιόντων Cu, In, Se μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης. Ανάλογα με την περίσσεια ή την έλλειψη σε Cu επιτυγχάνονται p-type ή n-type αγωγιμότητες. Ως κρίσιμοι παράγοντες της μεθόδου θεωρούνται ο έλεγχος της στοιχειομετρίας και η λήψη μονοφασικών κρυσταλλικών υλικών. Οι αποδόσεις των ηλιακών κυψελίδων CIS της μεθόδου φτάνουν το 6%. [3,12]

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 In εξατμίζεται και αντιδρά με την σκόνη. Τα παράγωγα αέρια αντιδρούν με την σειρά τους με το υπόστρωμα, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα νέες ποσότητες αερίου In. Η τεχνική θεωρείται μικρού κόστους, η οποία εύκολα μπορεί να μεταφερθεί σε βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή. Η τεχνική αυτή δίνει υμένια p-type αγωγιμότητας με χαλκοπυριτική δομή και καλή μορφολογία. [3,12]

Chemical Vapor Deposition – C.V.D. Χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής είναι η ευελιξία στην επιλογή κατάλληλου υποστρώματος, με κυριότερα τα TiO_2 και SnO_2. Ο Cu που χρησιμοποιείται παρέχεται από σύμπλοκες ενώσεις του, το In από πρόδρομες ενώσεις του, ενώ το Se από το αέριο H_2Se. Η μέθοδος, αν και δίνει καλής κρυσταλλικότητας ημιαγωγό, δεν παράγει αποδοτικές κυψελίδες. [12]

Sputtering. Η τεχνική sputtering δύναται να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες συνεχούς (dc sputering) ή παλμικού ρεύματος (rf sputering) ή ακόμη και παρουσία μαγνητικού πεδίου (magnetron sputering). Σε κάθε περίπτωση η τεχνική βασίζεται στην ύπαρξη ενός θαλάμου κενού που πληρώνεται από ατμόσφαιρα Ar ή H_2Se, ενώ υπάρχουν και πρόδρομα του τριμερούς σε στέρεη μορφή. Λόγω του εκάστοτε πεδίου τα αέρια του θαλάμου επιβάλουν την απελευθέρωση στοιχείων από τα στέρεα πρόδρομα, τα οποία τελικώς επικάθονται στο υπόστρωμα που έχει επιλεγεί (π.χ. αγώγιμο γυαλί με επίστρωμα CdS). Οι τεχνικές sputtering δίνουν υμένια πάχους από 20 έως 400 nm, με πολύ ικανοποιητικές οι αποδόσεις (ήδη από την δεκαετία του '80 είχαν ξεπεράσει το 6%) [3,14]

Laser Indused Synthesis. Στην μέθοδο αυτή η απόθεση γίνεται κατά στάδια. 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 η αύξηση της θερμοκρασίας, που οδηγεί στο λιώσιμο των στρωμάτων. Το λιώσιμο θα οδηγήσει στην σύνθεση πολυφασικών ενώσεων Cu–In–Se. [3]

Thermal Spray. Η thermal spray βασίζεται στην απόθεση θερμού διαλύματος που περιέχει όξινα διαλύματα των προδρόμων, όπως CuCl, $InCl_3$ και n,1,dimethylselinourea. Οι θερμοκρασίες απόθεσης ξεπερνάνε τους 300 ^oC. Για θερμοκρασίες μικρότερες των 300 ^oC πρέπει να ακολουθήσει πύρωση σε αδρανή ατμόσφαιρα Se για την διατήρηση της στοιχειομετρίας και την αποφυγή οξειδώσεων στην επιφάνεια. Γενικά τα υμένια έχουν πάχος της τάξης των μm. Στα υμένια περιέχονται διάφορες φάσεις πέραν των επιθυμητών, ενώ υπάρχουν και προσμίξεις O_2, Cl και C. Ωστόσο επιτυγχάνεται καλός προσανατολισμός κρυσταλλογραφικών επιπέδων. [12]

Electrodeposition – ED. Η ηλεκτροαπόθεση είναι μία φθηνή τεχνική ενός βήματος. Βασίζεται στην απόθεση του τριμερούς από πρόδρομα θειικών, νιτρικών ή χλωρικών προδρόμων. Η μέθοδος δίνει πολυφασικά αποθέματα νανοκρυσταλλικής 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] [15], 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. Οι αποδόσεις που έχουν αναφερθεί σε αυτές κυμαίνονται μεταξύ 6 και 7%. [12,16]

Electodeposition Electroless. Χωρίς την επιβολή τάσεων, κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η αργή διαδικασία της απόθεσης από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο υποψήφιο υπόστρωμα. Η διαφορά μεταξύ των δυναμικών οξειδοαναγωγής των στοιχείων και η ύπαρξη πολλών δυνατών δυναμικών για το Se οδηγούν σε ελάχιστες και σύνθετες αντιδράσεις. Η ύπαρξη Cu_xSe φάσεων φαίνεται αναπόφευκτη. [17]

Chemical Bath Deposition – C.B.D. Είναι μία μέθοδος χημικής εναπόθεσης που βασίζεται στην αυθόρμητη αλλά ελεγχόμενη αντίδραση καθίζησης ιόντων στο υπόστρωμα. Θεωρείται μια αρκετά απλή και μικρού κόστους τεχνική. Το διάλυμα του τριμερούς συστήματος βασίζεται σε διάλυματα $Na_2Se_3O_3$ ως πρόδρομο του Se, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ως πρόδρομο του Cu και ενώσεις κιτρικού με In^{3+}. 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%. [12]

Electrophoretic Deposition. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ένα διάλυμα οργανικών υγρών που αναστέλλει την σκόνη των προδρόμων του Cu, In και Se. Η μόνες αναφορές που υπάρχουν για υμένια αυτής της μεθόδου σχετίζονται την επιθυμητή συγκέντρωση των

προδρόμων για να αποφευχθεί η δημιουργία ιζήματος στο διάλυμα και με το πάχος τους. [3]

Liquid Phase Epitaxy – L.P.E Πρόκειται για μία τεχνική σύνθεσης που απαιτεί θερμοκρασίες ανάλογες των 600 ^{o}C. Η απόθεση του $CuInSe_2$ από διάλυμα των προδρόμων συστατικών του απαιτεί υπόστρωμα με παρόμοιες κρυσταλλικές σταθερές με το ίδιο. [3]

Μερικές από τις άλλες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία είναι οι τεχνικές *Roler Quenching*, *Screen Printing*, *Molecular Beam Epitaxy – M.B.E.*, *Doctor Blade* ή *Spin Coating* [3,17]. Από αυτές οι περισσότερες είναι σχετικά εύκολα εφαρμόσιμες και δίνουν υψηλές αποδόσεις. Το κόστος παρασκευής τους δεν θεωρείται ιδιαίτερα ακριβό καθώς ο λόγος κόστους παρασκευής ανά παραγόμενο Watt ακολουθεί σταθερά πτωτική πορεία. [17]

Όπως ήδη αναφέρθηκε ορισμένες τεχνικές παρασκευής, όπως η ηλεκτραπόθεση, δίνουν κακής ποιότητας λεπτά υμένια της τριμερής ένωσης, καθώς είναι πολυφασικά. Η θερμική επεξεργασία των αποθεμάτων, είτε σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar είτε σε ατμόσφαιρα H_2Se, βελτιώνει την ποιότητα και τις ιδιότητες τους [12]. Στις τεχνικές δύο βημάτων, όπως η sputtering ή η evaporation, η ανόπτιση των πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων των Cu_xIn σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας H_2Se οδηγεί στην παρασκευή των επιθυμητών αποθεμάτων $CuInSe_2$. Αυτό το τελικό βήμα παρασκευής συναντάται συχνά με τον όρο χαλκογενιδίωση πρόδρομων στρωμάτων ουσιών (*Metal Chalcogenization*). Το σημαντικό με την ανόπτιση είναι ότι πολλά από τα χαρακτηριστικά του υμενίου, όπως το πάχος ή η κρυσταλλικότητα, έχουν ήδη καθοριστεί από τις πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις και δεν επηρεάζονται [2].

Κεφάλαιο 2ο: Ηλεκτροχημικές Διεργασίες

2.1 Βασικές Ηλεκτροχημικές Έννοιες

Για τη μελέτη και την κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτραπόθεσης λεπτών υμενίων, χρειάζεται πρώτα να επισημανθούν ορισμένες βασικές ηλεκτροχημικές έννοιες. Για αυτό στις επόμενες γραμμές δίνονται οι ορισμοί της ηλεκτρόλυσης, του ηλεκτρολυτικού λουτρού, του ηλεκτροχημικού κυκλώματος, της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου − ηλεκτρολύτη και της ηλεκτροαπόθεσης.

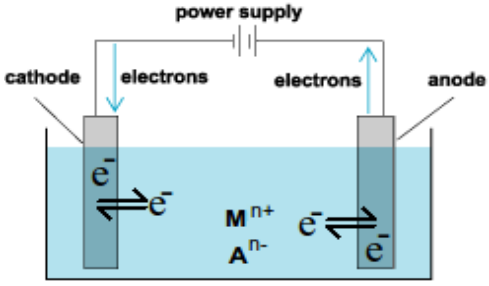
Η *ηλεκτρόλυση* είναι το φαινόμενο που δημιουργείται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από το διάλυμα ή το τήγμα ενός ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο πραγματοποιείται σε ένα δοχείο, το *ηλεκτρολυτικό κελί*, που περιέχει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τα απαραίτητα ηλεκτρόδια. Για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης απαιτείται εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μίας ορισμένης τιμής, όπως καθορίζεται από τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ιόντων του ηλεκτρολύτη. [18,19]

Ως η*λεκτρολυτικό λουτρό* (ηλεκτρολύτης), που χρησιμοποιείται στις ηλεκτροχημικές διεργασίες, ορίζεται το υδατικό λουτρό άλατος ενός μετάλλου (*MA*) Το άλας στο διάλυμα διίσταται σε μεταλλικά κατιόντα M^{n+} και ανιόντα A^{n-}. Τα ιόντα αναλαμβάνουν τον ρόλο του φορέα ρεύματος επί του λουτρού, καθώς κατά τις οξειδοαναγωγικές τους αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια συνεισφέρουν στην ροή του ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ λουτρού και κυκλώματος, όπως περιγράφεται παρακάτω. [18]

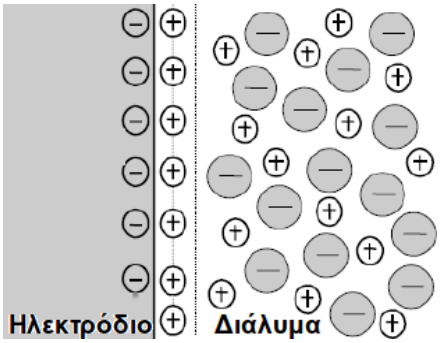
Το *ηλεκτροχημικό κύκλωμα* (σχήμα 2.1) αποτελείται από μία πηγή τάσης (*ποτενσιοστάτης*), ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό και δύο εμβαπτισμένα στο λουτρό ηλεκτρόδια [18]. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται και με τον ποτενσιοστάτη, ώστε να είναι εφικτή η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού (ρυθμιζόμενης έντασης) στο διάλυμα. Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον θετικό πόλο της πηγής ρεύματος ονομάζεται άνοδος, ενώ το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο ονομάζεται κάθοδος. Στην άνοδο λαμβάνουν χώρα οι ημιαντιδράσεις οξείδωσης, ενώ στην κάθοδο οι ημιαντιδράσεις αναγωγής:

Ημιαντίδραση Οξείδωσης: $A^{n-} \rightarrow A + ne^-$

Ημιαντίδραση Αναγωγής: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$



Σχήμα 2.1: Ηλεκτροχημικό κύκλωμα υδατικού λουτρού που περιέχει ιόντα A^{2-} και M^{+2}. Στο κύκλωμα έχει αποκατασταθεί ισορροπία χάρις στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των ιόντων και στη ροή ηλεκτρονίων στο ηλεκτρικό κύκλωμα.



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη.

Κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση στα ηλεκτρόδια ενός διαλύματος χωρίζεται σε δύο επιμέρους αντιδράσεις: την ηλεκτρική, που σχετίζεται με την ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή ιόντων, και την οξειδοαναγωγική, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των βυθισμένων στο διάλυμα ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα στο ηλεκτρικό κύκλωμα η ροή ρεύματος γίνεται με φορείς φορτίου τα ηλεκτρόνια με φορά από την άνοδο προς την κάθοδο, ενώ στο ιοντικό κύκλωμα (υδατικό διάλυμα) τον ρόλο τον φορέων αναλαμβάνουν τα ιόντα με φορά από την κάθοδο προς την άνοδο. Με τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια των ηλεκτροδίων με το διάλυμα, το ηλεκτροχημικό κύκλωμα 'κλείνει'

Η *διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη* είναι μία περιοχή δύο φάσεων, όπου στην μία φάση γίνεται η αγωγή του ρεύματος μέσω κίνησης ηλεκτρονίων (φάση ηλεκτροδίου), και στην άλλη μέσω κίνησης ιόντων (φάση ηλεκτρολύτη). Η πρώτη φάση εκτείνεται από το ηλεκτρόδιο προς το εσωτερικό του και η δεύτερη από το ηλεκτρόδιο προς τον ηλεκτρολύτη (σχήμα 2.2). Η διεπιφάνεια, αποκτά ιδιότητες πυκνωτή λόγω της συσσώρευσης αντίθετων φορτίων στις περιοχές των δύο φάσεων, που ορίζεται ως *ηλεκτρική διπλοστιβάδα*. Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα είναι ο χώρος που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροδιακές ημιαντιδράσεις. [19]

Η *ηλεκτραπόθεση* είναι η τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα μεταλλικό στρώμα σε μία επιφάνεια χάρις στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης [18]. Η ηλεκτραπόθεση γίνεται κατά

την ημιαντίδραση αναγωγής των μεταλλικών κατιόντων M^{n+} στην επιφάνεια της καθόδου, καθώς με αυτό τον τρόπο το κατιόντα αποφορτίζονται και επικάθονται στην κάθοδο. Η καθοδική επιφάνεια μπορεί να είναι είτε μεταλλικής φύσης, είτε πολυμερικής.

Τέλος είναι χρήσιμο να αναφερθούν κάποια χρίσμα ηλεκτρικά μεγέθη για το διάλυμα: το *φαραντεϊκό ρεύμα*, που οφείλεται στην ανταλλαγή των φορέων ρεύματος, το *μη φαραντεϊκό ρεύμα*, που οφείλεται στην συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, και η *υπερτάση*, που ορίζεται ως η επιπλέον ενέργεια (υπό μορφή τάσης) που απαιτείται για να υπερνικηθούν ενδιάμεσοι ενεργειακοί φραγμοί (θετικοί για τις οξειδωτικές, ή αλλιώς ανοδικές, ημιαντιδράσεις και αρνητικές για τις αναγωγικές, ή αλλιώς καθοδικές). Όλα τα μεγέθη εξαρτώνται από την γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου. [19]

2.2 Κυκλική Βολταμμετρία

Η κυκλική βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry – C-V) είναι μία τεχνική ελέγχου που δίνει ποιοτικές πληροφορίες για τις ηλεκτροχημικές δράσεις ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Οι πληροφορίες που μπορεί να δώσει σχετίζονται με i) την θερμοδυναμική των αντιδράσεων, ii) την κινητική των ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων, και iii) τις χημικές αντιδράσεις προσρόφησης. Με τη μελέτη της τεχνικής C-V παρέχεται ένας γρήγορος τρόπος εντοπισμού των δυναμικών οξειδοαναγωγής των ηλεκτρενεργών ιόντων και μία εύκολη εκτίμηση της επίδρασης του μέσου στην διαδικασία οξειδοαναγωγής. [19]

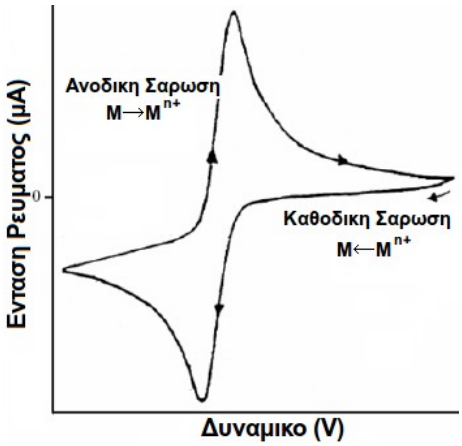
Η τεχνική βασίζεται στη σάρωση μίας περιοχής δυναμικού. Η σάρωση ξεκινά με την εφαρμογή μίας μέγιστης τιμής δυναμικού και σταδιακά η τιμή του μειώνεται έως μία ελάχιστη, ανάλογα με τον ρυθμό (ή ταχύτητα) σάρωσης που ορίζεται. Αμέσως μετά την ελάχιστη τιμή δυναμικού, με τον ίδιο ρυθμό, αρχίζει να αυξάνεται πάλι το δυναμικό έως την αρχική τιμή. Ο ποτενσιοστάτης, που είναι συνδεδεμένος με τα εμβαπτισμένα στο ηλεκτροχημικό κελί ηλεκτρόδια, καταγράφει τιμές ρεύματος για τα επιβαλλόμενα δυναμικά. Από τα ζεύγη τιμών χαράζεται η καμπύλη της κυκλικής βολταμμετρίας, της οποίας η μορφή θυμίζει την καμπύλη που ενδεικτικά παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3. [19]

Το πρώτο μισό τμήμα του γραφήματος αντιστοιχεί σε καθοδική σάρωση, δηλαδή λαμβάνει χώρα η αποφόρτιση των μεταλλικών κατιόντων κατά την αναγωγή τους. Στο γράφημα δεν καταγράφονται ρεύματα παρά μόνο όταν εφαρμοσθούν δυναμικά που αντιστοιχούν σε δυναμικό αναγωγής του μεταλλικού ιόντος. Οι περιοχές στις οποίες παρατηρείται απότομη μεταβολή των ρευμάτων, με σχηματισμό κορυφής στο γράφημα,

αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες ημιαντιδράσεις αναγωγής του μεταλλικού ιόντος. Εάν στην συνέχεια τα εφαρμοζόμενα δυναμικά δεν αντιστοιχούν σε κάποια ημιαντίδραση αναγωγής, η ένταση των καταγραφόμενων ρευμάτων μειώνεται. [19]

Με την ίδια λογική το δεύτερο μισό τμήμα της βολταμμετρίας αντιστοιχεί σε ανοδική σάρωση, δηλαδή στην μελέτη της οξείδωσης του μετάλλου Μ. Μέχρι να εφαρμοσθούν κατάλληλες τιμές δυναμικού για την καταγραφή ημιαντιδράσεων οξείδωσης υπό τη μορφή κορυφής, δεν καταγράφονται ρεύματα μεγάλης έντασης. Τα ρεύματα μικρής έντασης μπορεί να οφείλονται σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας ιόντων του ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο.

Μόλις ολοκληρωθεί η σάρωση σε όλο το εύρος του επιλεγμένου δυναμικού, γίνεται η ταυτοποίηση των κορυφών με τις αντίστοιχες ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Η ταυτοποίηση είναι μία δύσκολη διαδικασία καθώς απαιτεί την ακριβή γνώση τόσο του οξειδοαναγωγικού μηχανισμού για το εκάστοτε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όσο και τα ίδια τα δυναμικά των ημιαντιδράσεων.



Σχήμα 2.3: Γράφημα κυκλικής βολταμμετρίας σε άξονες δυναμικού – ρεύματος.

2.3 Ηλεκτροαπόθεση

Όπως ήδη έχει αναφερθεί η ηλεκτροαπόθεση (*electrodeposition – ED*) είναι μία τεχνική απόθεσης μεταλλικού στρώματος σε μία επιφάνεια / υπόστρωμα. Ο στόχος της απόθεσης είναι η βελτίωση ενός πλήθους φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υποστρώματος [20]: μηχανικές (αύξηση αντοχής σε θλίψη, εφελκυσμό, και άλλα), οπτικές (στιλπνή, λεία επιφάνεια), ηλεκτρικές (αύξηση ή μείωση αγωγιμότητας), μαγνητικές, αύξηση αντιδιαβρωτικής προστασίας, και άλλα.

Για την λήψη καλής ποιότητας ηλεκτροαποθεμάτων, προτού αρχίσει η απόθεση, πρέπει να ρυθμιστεί ένας αριθμός κρίσιμων παραγόντων. Καταρχήν η επιφάνεια του υποστρώματος πρέπει να αφαιρεθούν τυχόν ακαθαρσίες, προκειμένου να αποφευχθεί η ύπαρξη προσμίξεων

στο απόθεμα. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος σε ηλεκτρενεργά ιόντα πρέπει να καθορίζεται με απόλυτη ακρίβεια, γιατί η παραμικρή μεταβολή μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα των αποθεμάτων. Επιπλέον στο διάλυμα πρέπει να περιέχονται διάφορες πρόσθετες ουσίες, με σκοπός τη διατήρηση του pH του διαλύματος, τη βελτίωση της ποιότητας των αποθεμάτων, τον έλεγχο των παραγόμενων αερίων στα ηλεκτρόδια κατά τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (O_2 στην άνοδο, H_2 στη κάθοδο), και άλλα. Τέλος η καθαρότητα του λουτρού πρέπει να ελέγχεται τακτικά κατά την διάρκεια της απόθεσης.

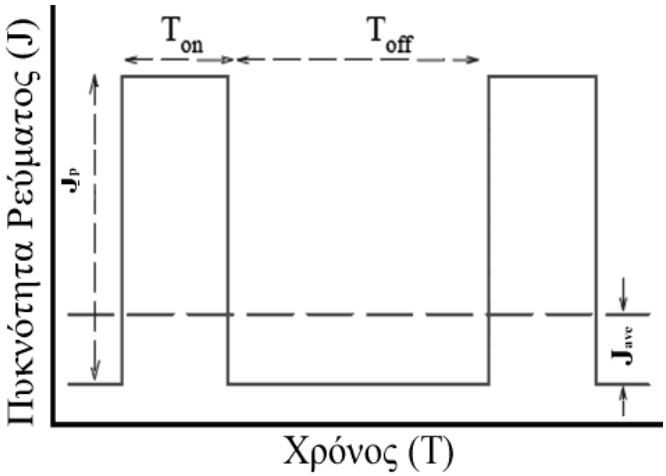
Ένας τελευταίος αλλά εξίσου σημαντικός παράγοντας για την λήψη καλής ποιότητας αποθεμάτων είναι το είδος των επιβαλλόμενων ρευμάτων. Υπάρχουν δύο δυνατότητες: η επιβολή συνεχούς ρεύματος και η επιβολή παλμικού ρεύματος.

2.3.1 Παλμική Απόθεση

Η ηλεκτροαπόθεση με παλμικά ρεύματα είναι μία τεχνική που βελτιώνει τις ιδιότητες του αποθέματος γιατί είναι δυνατόν να ελεγχθούν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση. Έτσι είναι δυνατός ο καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας του μεταλλικού στρώματος που αποτίθεται. Ως προς την ποιότητα του αποθέματος, με την παλμική απόθεση παρασκευάζονται υμένια με μικρότερη ανομοιογένεια, πιο εκλεπτυσμένους κόκκους, μικρότερο πορώδες και μεγαλύτερο πάχος. [5]

Για τον χαρακτηρισμό των παλμών κατά την παλμική απόθεση χρησιμοποιείται ένας αριθμός από χαρακτηριστικά μεγέθη: η περίοδος T του παλμού που ισούται με το άθροισμα του χρόνου επιβολής παλμού T_{on} και τον χρόνο διακοπής του παλμού T_{off} ($T= T_{on} + T_{off}$), το μέγιστο πλάτος του παλμού J_p, το μέσο πλάτος του παλμού για μία περίοδο *Jave*. Στο σχήμα 2.4 απεικονίζεται ένας χαρακτηριστικός παλμός ρεύματος για χρονική διάρκεια μίας περιόδου. [5]

Η απόθεση με παλμικά ρεύματα μπορεί να εξηγήσει τα πρώτα στάδια ανάπτυξης του υλικού γύρω από τους πυρήνες απόθεσης στο υπόστρωμα. Η πυρηνογέννηση μπορεί να περιγραφεί σε τρία βήματα. Στο πρώτο βήμα (χρονική περίοδος T_{on}) σχηματίζονται οι πρώτοι πυρήνες. Στο δεύτερο στάδιο, κατά την διάρκεια T_{off} του παλμού, οι μη συνεκτικοί πυρήνες επαναδιαλύονται. Στο τρίτο στάδιο κατά την διάρκεια επιβολής T_{on} του επόμενου παλμού υπάρχει ελεύθερο πεδίο στο υπόστρωμα για δημιουργία σταθερότερων δομών. Γενικά η παλμική ηλεκτραπόθεση ευνοεί την ηλεκτροκρυστάλλωση, που οδηγεί σε μεγαλύτερους κρυσταλλίτες. [5,19]



Σχήμα 2.4: Χρονική εξάρτησης ρεύματος, για χρονική διάρκεια μίας περιόδου, κατά την ηλεκτροαπόθεση με παλμικά ρεύματα.

2.3.2 Απόθεση Συνεχούς Ρεύματος

Η ποιοτική διαφορά της απόθεσης συνεχούς ρεύματος με την απόθεση παλμικού ρεύματος είναι ότι το φαραντεϊκό ρεύμα δεν μηδενίζεται ποτέ, καθώς 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 προσδιορισμένος 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. [5]

2.4 Ηλεκτραπόθεση Λεπτών Υμενίων $CuInSe_2$

Οι προσπάθειες σύνθεσης του ημιαγωγού $CuInSe_2$ με την μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης 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) [21]:

- $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrows Cu$

$$E = E^0(Cu^{2+/0}) + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}}\right) \text{ με } E^0(Cu^{2+/0}) = -0.2998 \text{ V vs SSE}$$

- $In^{3+} + 3e^- \leftrightarrows In$

$$E = E^0(In^{3+/0}) + \frac{RT}{3F}\ln\left(\frac{a_{In^{3+}}}{a_{In}}\right) \text{ με } E^0(In^{3+/0}) = -0.9800 \text{ V vs SSE}$$

- $H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrows Se + 3H_2O$

$$E = E^0(Se^{IV+/0}) + \frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{a_{H_2SeO_3}}{a_{Se}}\right) + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \text{ με } E^0(Se^{IV+/0}) = +0.10 \text{ V vs SSE}$$

Αυτές οι διαφορές δυσχεραίνουν την απευθείας αντίδραση μεταξύ τους για τον σχηματισμό της επιθυμητής φάσης. Συγχρόνως αυτή είναι η αιτία που ηλεκτραπόθεση 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 In [22]. Επιπλέον η ύπαρξη του στο λουτρό μεταβάλλει τις κινητικότητες των ιόντων [23], ρυθμίζει το pH [12] και ενισχύει τη μεταφορά φορτίου. Η μεταφορά φορτίου μειώνει το εύρος των δυναμικών απόθεσης, βελτιώνοντας την ποιότητα των αποθεμάτων [22]. Διάφορα συμπλοκοποιητικά μέσα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς είναι τα [17]: triethanolamine, thiocyanate ions (SCN^-), citrates, ethylene diamine, triethanolamine, glycine, EDTA, benzotriazole, οργανικά συμπλέγματα και η hydrazine (N_2H_4). Από αυτά τα κιτρικά (Na_3Cit) δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα, ενώ τα πρόδρομα N_2H_4 αποφεύγονται λόγω τοξικότητας παρά το γεγονός ότι δίνουν υμένια υψηλής ποιότητας.

Επιπλέον απαραίτητη είναι η προσθήκη ενός αδρανούς βοηθητικού ηλεκτρολύτη. Χάρις 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 KNO_3 και το TEA. [16]

Προσπάθειες κατανόησης και προσδιορισμού του σχηματισμού του $CuInSe_2$ και των υπολοίπων φάσεων από το τριμερές σύστημα Cu(II)+In(III)+Se(IV) έχουν καταβληθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες. Τα αποτελέσματα τους τα προβάλλουν είτε με διαγράμματα Pourvaix (δυναμικό απόθεσης συναρτήσει pH) [24], είτε με διαγράμματα του δυναμικού απόθεσης συναρτήσει της αναλογίας α των ροών J του Se(IV) προς του Cu(II) ($\alpha = J_{Se(IV)}/J_{Cu(II)}$) [25,23], ή με διαγράμματα του δυναμικού απόθεσης συναρτήσει των χαρακτηριστικών λόγων των συγκεντρώσεων σε Cu, In και Se των αποθεμάτων: $\frac{[Cu]}{[In]}$ και $\frac{[Se]}{[Cu]+[In]}$. 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 $CuInSe_2$ με τα κανονικά δυναμικά τους.

Η εναπόθεση λεπτού υμενίου από ηλεκτρολυτικό διάλυμα του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) εξαρτάται από τα δυναμικά σχηματισμού και τις αναλογίες των συγκεντρώσεων των προδρόμων ιόντων. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5 [27], τα ιόντα Cu(II) και Se(IV) του διαλύματος ανάγονται κατευθείαν σε CuSe με αναλογία $[Cu^{2+}]/[Se^{4+}]= 1.25$ για δυναμικό E_1. Στην συνέχεια το CuSe ανάγεται σε Cu_2Se και Se^{2-} για δυναμικό E_2. Τα Cu_2Se και Se^{2-} αντιδρούν με το In(III) που βρίσκεται στο διάλυμα μέσω μίας ομογενούς χημικής αντίδρασης (C) για να σχηματισθεί $CuInSe_2$. Ίσως το Se^{2-} αντιδράσει χημικά με το Se(IV) για τον σχηματισμό στοιχειακού Se ή με το In(III) για τον σχηματισμό In_2Se_3 (αντίδραση C'). Σύμφωνα με τα προηγούμενα Η συνολική καθοδική πορεία σχηματισμού μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι [28]:

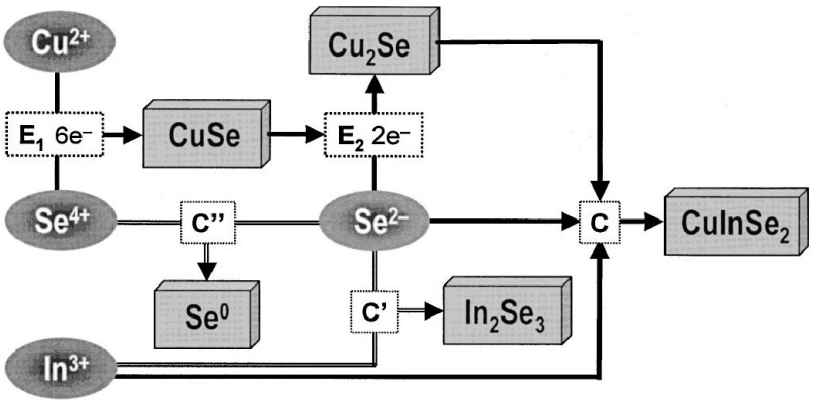
$$
\begin{array}{rl}
 & 2Se(IV) + 8e^- \rightarrow 2Se \\
 & Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+ \\
+ & Cu^+ + In^{3+} + 2Se + 4e^- \rightarrow CuInSe_2 \\
\hline
 & In^{3+} + Cu^{2+} + 2H_2SeO_3 + 8H^+ + 13e^- \rightarrow CuInSe_2 + 6H_2O
\end{array}
$$

στην οποία συμπεριλαμβάνεται η μεταφορά δεκατριών ηλεκτρονίων ανά mole παραγόμενου προϊόντος $CuInSe_2$.

Μία πιο γενική και ποιοτική παρουσίαση της παραπάνω καθοδικής αντίδρασης εναπόθεσης από ένα τυπικό λουτρό σηληνιδίων, όξινου χαρακτήρα, μπορεί να συμπεριλαμβάνει και τις φάσεις προσμίξεων Cu_xSe και In_ySe σχεδόν καθολικά παρούσες κατά την απόθεση $CuInSe_2$, σύμφωνα με την αντίδραση [29]:

$$(1+x)Cu^{2+} + (1+y)In^{3+} + (2+z)Se(IV) + (13+w)e^- \rightarrow CuInSe_2 + Cu_xSe + In_ySe + (z-2)Se$$

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 2.5: Γενική πορεία σχηματισμού $CuInSe_2$ από το ηλεκτρολυτικό λουτρό του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV).

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 εναπόθεση του ινδίου. Σύμφωνα με όλα τα προηγούμενα παρατίθεται μίας σειρά πιθανών αντιδράσεων με σειρά μειουμένου καθοδικού δυναμικού (μετρημένα με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου) [26]:

$$In^{3+} + CuSe + H_2Se + e^- \rightarrow CuInSe_2 + 2H^+ \quad (0.870\ V) \quad (1)$$

$$3In^{3+} + Cu_3Se_2 + 4H_2Se + e^- \rightarrow 3CuInSe_2 + 8H^+ \quad (0.660\ V) \quad (2)$$

$$2Cu^{2+} + In_2Se_3 + Se + 4e \rightarrow 2CuInSe_2 \quad (0.527\ V) \quad (3)$$

$$In^{3+} + Cu^{2+} + 2Se + 5e^- \rightarrow CuInSe_2 \quad (0.350\ V) \quad (4)$$

$$2In^{3+} + Cu_2Se + 3Se + 6e^- \rightarrow 2CuInSe_2 \quad (0.226\ V) \quad (5)$$

$$In^{3+} + CuSe + Se + 3e^- \rightarrow CuInSe_2 \quad (0.210\ V) \quad (6)$$

$$2Cu^{2+} + In_2Se_3 + H_2Se + 2e^- \rightarrow 2CuInSe_2 + 2H^+ \quad (0.169\ V) \quad (7)$$

$$In^{3+} + 2CuSe + 3e^- \rightarrow CuInSe_2 + Cu \quad (0.045\ V) \quad (8)$$

$$In^{3+} + 2Cu_2Se + 3e^- \rightarrow CuInSe_2 + 3Cu \quad (-0.160\ V) \quad (9)$$

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 ποίο αρνητικά δυναμικά σχηματίζονται διαφορετικές φάσεις: $CuSe \rightarrow Cu_3Se_2 \rightarrow Cu_2Se$ [26]:

$$Cu^{2+} + SeO_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CuSe + 3H_2O$$

$$3Cu^{2+} + 2SeO_3^{2-} + 12H^+ + 14e^- \rightarrow Cu_3Se_2 + 6H_2O$$

$$2Cu^{2+} + SeO_3^{2-} + 6H^+ + 8e^- \rightarrow Cu_2Se + 3H_2O$$

$$Cu^{2+} + CuSe + 2e^- \rightarrow Cu_2Se$$

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 να έχει πολύ μεγαλύτερο εύρος δυνατών τιμών. Τα προαποθέματα $Cu_{2-x}Se$ πιθανότατα προέρχονται από τις αντιδράσεις της μορφής [24]:

$$(2-x)Cu^{2+} + H_2SeO_3 + 4H^+ + (8-2x)e^- \rightarrow Cu_{2-x}Se + 3H_2O$$

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:

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Se + 3H_2O$$
$$H_2SeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow H_2Se + 3H_2O \quad (0.36\ V)$$
$$Se + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Se \quad (-0.40\ V)$$
$$Se + 2e^- \rightarrow Se^{2-} \quad (-0.68\ V)$$
$$2CuSe + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu_2Se + H_2Se \quad (-0.33\ V)$$
$$Cu_xSe + 2H^+ + 2e^- \rightarrow xCu + H_2Se$$

Τέλος ο σχηματισμός των πρόδρομων ενώσεων In_2Se_3 προκύπτει από την χημική αντίδραση ιόντων In(III) με το Se με τρεις πιθανούς τρόπους [20]:

$$In^{3+} + Se + 3e^- \rightarrow InSe \quad (0.046\ V)$$
$$2In^{3+} + 3Se + 6e^- \rightarrow In_2Se_3 \quad (0.230\ V)$$
$$\text{ή} \quad 2In^{3+} + 12H^+ + 3H_2SeO_3 + 18e^- \rightarrow In_2Se_3 + 9H_2O \quad (0.572\ V)$$

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 (*SSE*), για την μετατροπή των καταγεγραμένων τιμών δυναμικών από το SHE (E_{SHE}) σε τιμές δυναμικού με βάσει το SSE (E_{SSE}) αρκεί η γνώση της σχέσης [30]:

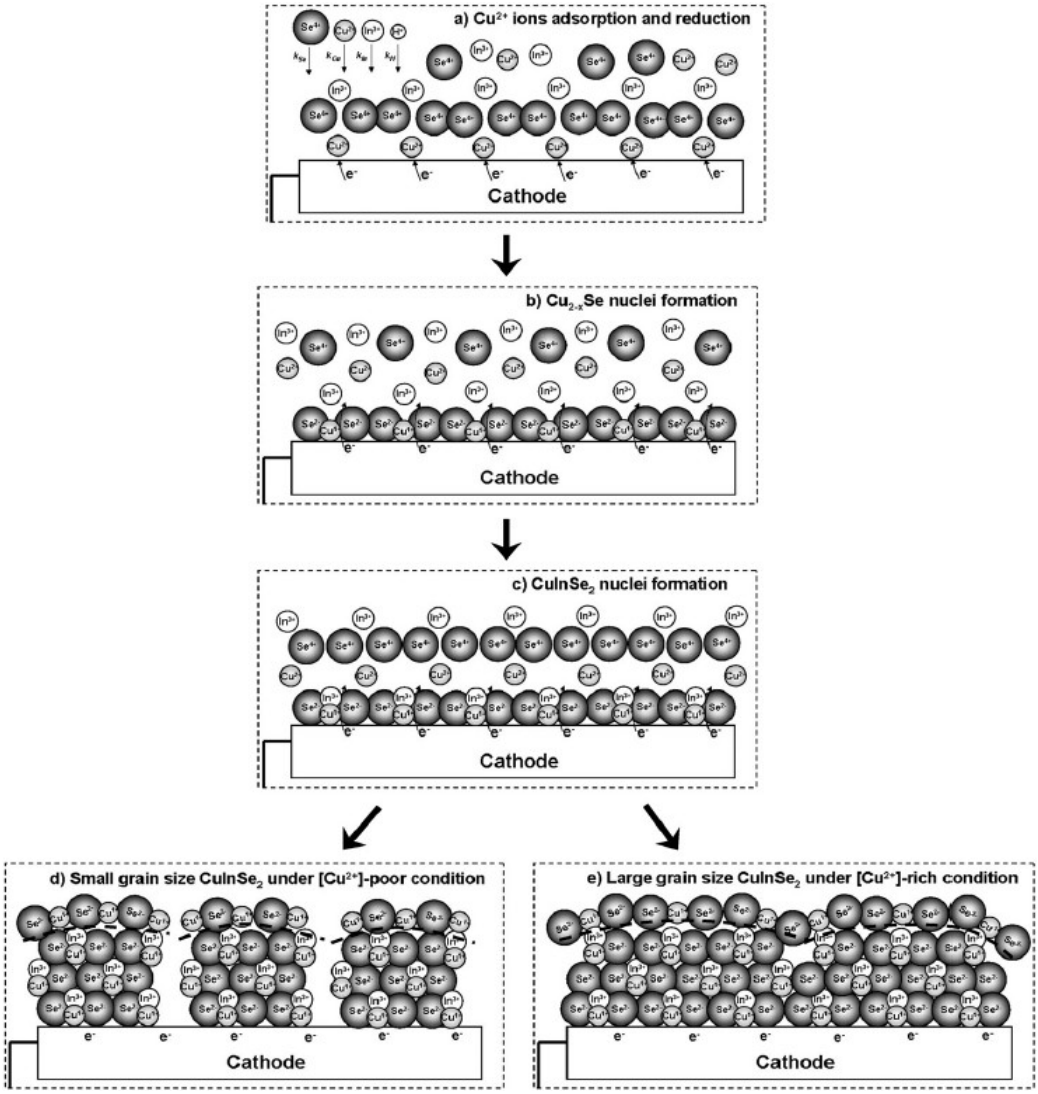
$$E_{SHE} = E_{SSE} + 0,654\ (mV)$$

2.5 Μηχανισμοί Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων στο Ηλεκτρόδιο

Όσο αφορά τον μηχανισμό ανάπτυξης συμπαγούς ηλεκτραποθέματος $CuInSe_2$ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, μπορεί να εξηγηθεί ποιοτικά με τους αλληλένδετους μηχανισμούς της πυρήνωσης, της ανάπτυξης και της εκτράχυνσης, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 2.6 [31]. Ιόντα Cu(II) απορροφούνται και ανάγονται σε Cu(I) στην κάθοδο. Σε αυτό το στάδιο τα Cu(II) δρουν ως επιφανειακά επίπεδα πυρήνωσης. 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 πυρήνωσης θα οδηγήσει στην

συνένωση των κέντρων, δίνοντας συμπαγή στρώματα.

Με το μοντέλο αυτό μπορούν εξηγηθούν ορισμένες πειραματικές παρατηρήσεις που σχετίζονται με την μορφολογία του υμενίου. Καταρχήν το μέγεθος σχηματιζόμενων κόκκων εξαρτάται από την ποσότητα του Cu: περίσσεια οδηγεί σε μεγάλους, ενώ έλλειψη σε μικρούς γιατί τα λιγοστά ιόντα Cu(II) δεσμεύονται από το H_2SeO_3. Δεύτερον η προσθήκη του In(III) δίνει νανοκρυστάλλους και όχι μεγαλύτερους κόκκους, γιατί η προσθήκη του εμποδίζει την ανάπτυξη των κέντρων πυρήνωσης Cu_xSe. Τέλος για αύξηση των συγκεντρώσεων των προδρόμων Cu(II) και Se(IV), αλλά διατηρώντας την αναλογία *[Cu(II)] / [Se(IV)]* σταθερή, παρατηρείται μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, μεγαλύτεροι κόκκοι και καλύτερες αποδόσεις στις ολοκληρωμένες ηλιακές κυψελίδες. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η απορρόφηση και η αναγωγή του Cu στο υπόστρωμα καθορίζει τον όλο μηχανισμό της πυρηνογέννησης και ανάπτυξης. [31].



Σχήμα 2.6: Μηχανισμός ανάπτυξης $CuInSe_2$ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου σύμφωνα με το μοντέλο της πυρήνωσης.

Κεφάλαιο 3ο: Τεχνικές Μελέτης

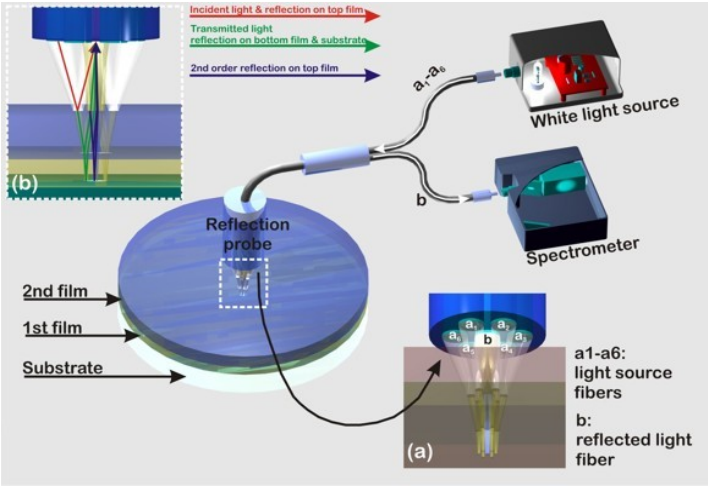
3.1 Φασματοσκοπία Ανάκλασης Λευκού Φωτός

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 διάφανων ή ημιδιάφανων υμενίων. Συγκεκριμένα από μια πηγή λευκού φωτός (*Reflection Probe,* σχήμα 3.1), μέσω οπτικής ίνας (σχήμα 3.1a), φωτίζεται η υπό μέτρηση περιοχή του δείγματος. Το δείγμα, που χρησιμοποιείται ως παράδειγμα στο σχήμα, αποτελείται από το υπόστρωμα και δύο διαδοχικά υμένια. Το προσπίπτον φως ανακλάται στις διεπιφάνειες των υμενίων, του αέρα και του υποστρώματος (εικόνα 3.1b). Λόγω της διαφορετικής οπτικής διαδρομής που ακολουθούν οι διάφορες ανακλάσεις, όταν το φως συλλέγεται από το φασματοφωτόμετρο παρουσιάζει κροσσούς συμβολής (εικόνα 3.2). Με χρήση κατάλληλων φυσικών μοντέλων και αλγόριθμων προσαρμογής, από την ανάλυση των κροσσών συμβολής μπορούν να εξαχθούν κρίσιμα χαρακτηριστικά των υμενίων όπως το πάχος τους και ο δείκτης διάθλασης. Πρέπει να σημειωθεί ότι το φως που συλλέγεται από τον φασματοφωτόμετρο καταγράφεται ως μέτρο ανακλαστικότητας R της επιφάνειας του δείγματος, αφού πρώτα υποστεί την διόρθωση:

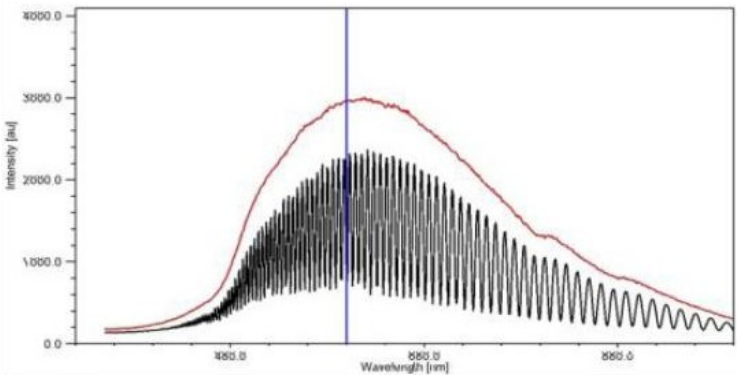
$$R(\lambda)=\left(\frac{I_{sam}-I_{dark}}{I_{ref}-I_{dark}}\right)x100$$

όπου I_{dark} η ένταση υποβάθρου που καταγράφει το όργανο απουσία πηγής φωτός, I_{ref} η ένταση της δέσμης προτού προσπίψει στο δείγμα και I_{sam} η ένταση του φωτός αφού ανακλαστεί η δέσμη από το δείγμα [32]. 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.

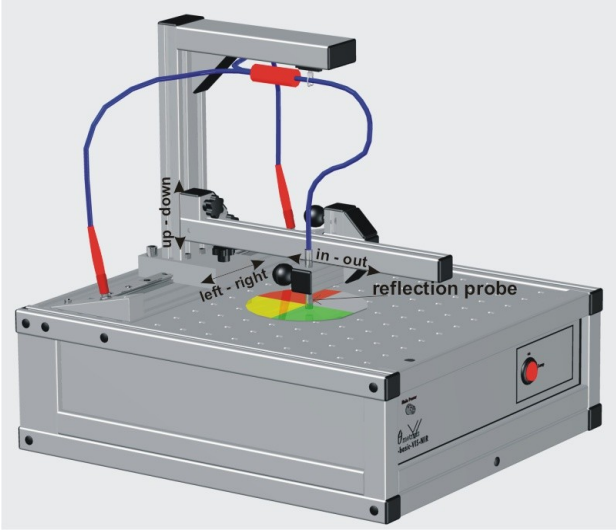
Η λήψη των φασμάτων ανάκλασης των υμενίων $CuInSe_2$ σε υπόστρωμα Ti πάρθηκαν με την χρήση του φασματόμετρου FR-Basic VIS/NIR (σχήμα 3.3), στο οποίο η δέσμη φωτός παράγεται από νήμα βολφραμίου – αλογόνου. Γενικά το φασματόμετρο μπορεί να παράγει δέσμη φωτός με μήκος κύματος από 350 nm έως 1100 nm και 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 nm.



Σχήμα 3.1: Διάταξή μέτρησης WLRS. **α)** Το Reflection Probe το οποίο φωτίζει το δείγμα από τις ίνες a1 έως a6 και λαμβάνει το ανακλώμενο φως από την οπτική ίνα b, **β)** Οι ανακλάσεις του φωτός στις διεπιφάνειες των υμενίων, του αέρα και του υποστρώματος.



Σχήμα 3.2: Το εκπεμπόμενο λευκό φως (κόκκινη καμπύλη) και το ανακλώμενο (μαύρη καμπύλη), όπως αυτό προκύπτει από την συμβολή σε ένα υμένιο σε υπόστρωμα Si.



Σχήμα 3.3: Φασματόμετρο FR-Basic VIS/NIR

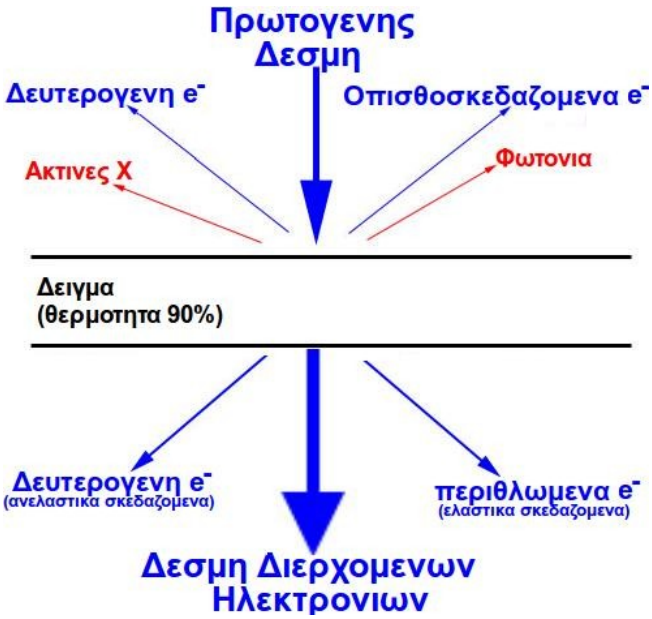
3.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (S.E.M.)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (*Scanning Electron Microscope – S.E.M.*) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και, σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα

μικροανάλυσης, για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρησης επιφάνειας. Συγκεκριμένα το μικροσκόπιο σάρωσης, χάρις στον τρόπο λειτουργίας του, προσφέρει τόσο ποιοτική ανάλυση του δείγματος δίνοντας πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας του, τη διάταξης των ατόμων και τις φάσεις που βρίσκονται διάφορες περιοχές του δείγματος. [33]

Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος γίνεται με μία δέσμη ηλεκτρονίων. Με την πρόσπτωση και την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα παράγονται, εκτός των άλλων, δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες Χ (σχήμα 3.4). Με την ανίχνευση των παραγόμενων δεσμών από κατάλληλους ανιχνευτές, και με επεξεργασία των πληροφοριών που δίνουν, εξάγονται διάφορα, αλλά αλληλοσυμπληρούμενα συνολικά, στοιχεία για το δείγμα. Συγκεκριμένα [34]:

Τα *οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια* είναι ηλεκτρόνια της δέσμης του οργάνου που, μετά την πρόσκρουση τους, διαχέονται ελαστικά στην επιφάνεια ή σε μικρό βάθος (βάθος διείσδυσης) από την επιφάνεια του δοκιμίου, έως την πλήρη αλλαγή της φοράς κίνησης τους. Η σκέδαση τους μπορεί ναι γίνει μέχρι και σε γωνίες 180°. Η μεταβολή της πορείας και της ορμής των ηλεκτρονίων εξαρτάται από την πυκνότητα της επιφάνειας που προσπίπτουν, που πρακτικά σχετίζεται με το ατομικό βάρος των στοιχείων που την απαρτίζουν. Βαριά στοιχεία θα δώσουν τελικώς πιο φωτεινές περιοχές στις λαμβανόμενες εικόνες μικροσκοπίας, συγκριτικά με ελαφρύτερα στοιχεία, που δίνουν σκοτεινότερες. Γενικά με την ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων λαμβάνονται ποιοτικές πληροφορίες για την στοιχειακή κατανομή του υλικού και την εικόνα της δομής του δείγματος.



Σχήμα 3.4: Ανάλυση της πρωτογενούς δέσμης ηλεκτρονίων (δέσμη του οργάνου) στις παράγωγες και ανιχνεύσιμες δέσμες, μετά την πρόσπτωση στην επιφάνεια του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκπέμπονται το δείγμα και οφείλονται στα ιονισμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους των ατόμων της επιφανείας του. Αυτά τα ηλεκτρόνια βρίσκουν την απαραίτητη ενέργεια από την ανελαστική πρόσκρουση της δέσμης ηλεκτρονίων του οργάνου στην επιφάνεια του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται από τον σωλήνα αντικαθόδου του οργάνου, ο οποίος στην άλλη άκρη έχει μία οθόνη φθορισμού. Όσο περισσότερα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην μονάδα του χρόνου, τόσο περισσότερο σήμα δέχεται η οθόνη, δίνοντας φωτεινές περιοχές. Η φωτεινότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται από που προέρχονται τα ηλεκτρόνια. Αν προέρχονται από όρη ή εξογκώματα της επιφάνειας του δείγματος, δίνουν φωτεινές περιοχές. Αντιθέτως αν προέρχονται από ρωγμές ή βαθύτερες ως προς την επιφάνεια του υλικού περιοχές, δίνουν σκοτεινές περιοχές. Γενικά με τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνονται πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος. Οι εικόνες που λαμβάνονται μπορούν να αποτυπώσουν υπάρχουσες κοιλάδες, όρη, ρωγμές ή και όρια κόκκων στην επιφάνεια.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του εργαστηρίου είναι το μοντέλο S.E.M. FEI Quanta 200 (σχήμα 3.5), εφοδιασμένο με στοιχειακό αναλυτή. Στην στήλη του μικροσκοπίου αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού (*accelerating voltage*) 25 KV. Η απόσταση δείγματος – πηνίου (*working distance – WD*) ορίζεται στα 10.9 mm. Τέλος η διάμετρος της δέσμης επί του δείγματος (*spot size*) ορίζεται ίση με 5, δηλαδή στο 5% της αρχικής διαμέτρου της δέσμης. Αυτές οι πληροφορίες αποτυπώνονται στο κάτω μέρος των λαμβανόμενων εικόνων, μαζί με την τάξη μεγέθυνσης της εικόνας του δείγματος.

Σχήμα 3.5: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης S.E.M. FEI Quanta 200.

3.3. Μικροανάλυση Ακτίνων Χ από Διασπορά Ενέργειας (E.D.A.X.)

Συνεχίζοντας την ανάλυση της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων του S.E.M. με το δείγμα, η προσοχή στρέφεται στα εκπεμπόμενα φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά παράγονται όταν ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος

πληρώνουν κενές θέσεις των εσωτερικών στιβάδων των ατόμων. Αυτές οι κενές θέσεις δημιουργούνται κατά την παραγωγή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από την ανελαστική σκέδαση της δέσμης το οργάνου. Οι ενέργειες των φωτονίων, ή αντίστοιχα το μήκος κύματος τους, προδίδουν ότι πρόκειται για ακτινοβολία Χ. Η γνώση του μήκους κύματος είναι σημαντική γιατί μπορεί να δώσει πληροφορίες για την πλεγματική απόσταση των ατόμων (νόμος του Bragg). [34]

Επιπλέον η γνώση της ενέργειας των φωτονίων βοηθά να προσδιοριστεί σε ποιες μεταβάσεις ενεργειακών σταθμών αντιστοιχούν. Επειδή για κάθε υλικό οι ενεργειακές αυτές διαφορές σταθμών είναι μοναδικές, πρακτικά αποτελούν ένα είδος ενεργειακού αποτυπώματος για κάθε στοιχείο. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίζοντας χαρακτηριστικά μήκη κύματος ακτινών Χ, μπορεί τελικώς να υπάρξει μια στοιχειακή ανάλυση στης σύστασης του δείγματος για την περιοχή που εστιάζεται η δέσμη. Με στατιστικού χαρακτήρα μελέτη σε διάφορα σημεία της επιφάνειας του δείγματος, μπορεί να υπολογιστεί η συνολική σύσταση του δείγματος. Πρέπει να διευκρινιστεί όμως ότι η μέθοδος E.D.A.X. δίνει την στοιχειακή σύσταση, δηλαδή αναγνωρίζει στοιχεία και όχι ενώσεις. Για παράδειγμα, σε ένα δείγμα δεν αναγνωρίζει την περιεκτικότητα της ένωσης Al_2O_3, αλλά μόνο των στοιχείων Al και O.

Η διάταξη που λαμβάνει και ψηφιοποιεί την δέσμη φωτονίων είναι η διάταξη Μικροανάλυσης Ακτίνων – Χ από Διασπορά Ενέργειας (*Energy-Dispersive X–ray Analysis, E.D.A.X.*). Η διάταξη E.D.A.X. είναι ενσωματωμένη στο οπτικό μικροσκόπιο (κάθετη στήλη στο σχήμα 3.5). Το φασματόμετρο επιλογής της ακτινοβολίας συνίσταται από έναν ανιχνευτή τύπου διόδου ημιαγωγού που, μετά από επεξεργασία, διαβιβάζει το αρχικό σήμα σε έναν πολυκάναλο αναλυτή. Αυτός ταξινομεί τα διαφορετικού μήκους κύματα ανάλογα με την ένταση τους. Η αριθμητική επεξεργασία των δεδομένων αυτών με κατάλληλο λογισμικό επιτρέπει τον καθορισμό των ποσοστιαίων αναλογίων των συστατικών στο υπό μελέτη δείγμα σε σύγκριση με πρότυπες τιμές που περιέχονται σε μία βάση δεδομένων. [19]

3.4 Περίθλαση Ακτίνων Χ (X.R.D.)

Με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ (*X-ray Diffraction – X.R.D.*) επιτυγχάνεται η ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων ή συστατικών στα υπό εξέταση δείγματα, αλλά και ο προσδιορισμός του ποσοστού της άμορφης φάσης σε αυτά. Η μέθοδος X.R.D. βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ, επάνω στα κρυσταλλικά επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Σύμφωνα με το νόμο του Bragg προσδιορίζονται τα διαστημά d_{hlk}, με

γνώση της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας Χ, (σχήμα 3.6):

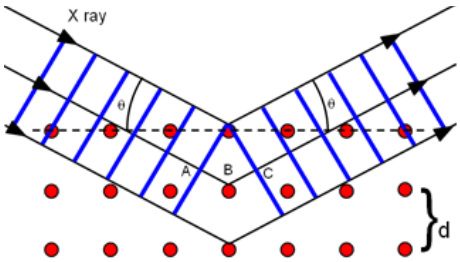
$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot sin\theta$$

Με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων d_{hkl}, που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση, γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας. Από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητα της ένωσης. [35]

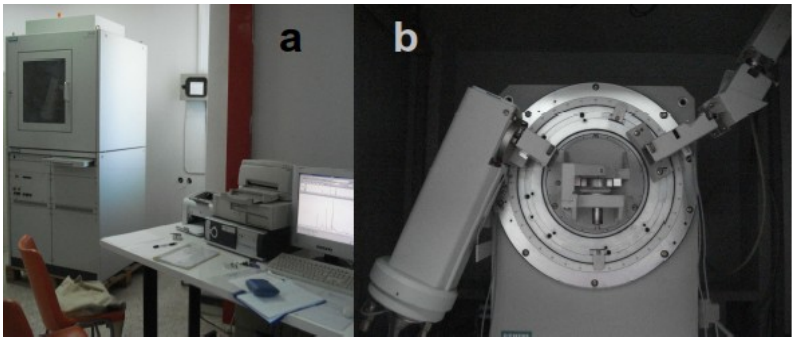
Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε (X.R.D. Siemens D5000, πηγή Cu-K_a, εικόνα 3.7a) έχει ένα ηλεκτρομηχανικό σύστημα όπου η περιθλώμενη δέσμη παρακολουθείται ηλεκτρονικά από ανιχνευτή ακτινοβολίας. Το περιθλασίμετρο αποτελείται από τρία βασικά τμήματα [3]:

- την πηγή των ακτίνων Χ,
- το δειγματοφορέα πάνω στον οποίο τοποθετείται το δείγμα,
- και τον ανιχνευτή της περιθλώμενης δέσμης.

Και τα τρία αυτά τμήματα βρίσκονται στην περιφέρεια ενός κύκλου, ο οποίος ονομάζεται κύκλος εστίασης (Εικόνα 3.7b). Συνοπτικά, ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί το περιθλασίμετρο βασίζεται στην ακόλουθη διαδικασία: Μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ 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 θ(t), ενώ η σχετική κίνηση του ανιχνευτή γίνεται με ταχύτητα 2θ(t). Αναλυτικότερες πληροφορίες του τρόπου λειτουργίας του οργάνου μπορούν να βρεθούν σε προγενέστερες εργασίες με ανάλογο θέμα [5,18,19].



Σχήμα 3.6: Σκέδαση ακτίνων Χ στα κρυσταλλικό πλέγμα μίας ένωσης, βάσει της ανάκλασης Bragg.



Σχήμα 3.7: Όργανο περίθλασης ακτίνων Χ, μοντέλο X.R.D. Siemens D5000.

Τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης X.R.D. αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα έντασης περιθλώμενων ακτίνων συναρτήσει του προσανατολισμού. Με βάση το κρυσταλλικό επίπεδο, την γωνία περίθλασης, την ένταση και το εύρος των κορυφών εξάγονται τα στοιχεία για την στοιχειομετρία και τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος.

Τέλος στο παράρτημα παρατίθενται τα πρότυπα των χημικών ενώσεων και στοιχείων κατά την J.C.P.D.S. (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – J.C.P.D.S.*), με τη βοήθεια των οποίων έγινε η ταυτοποίηση των κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης.

Κεφάλαιο 4ο: Προετοιμασία και Παρασκευή Διαλύματος

4.1 Προετοιμασία Ηλεκτροδίων Ti

Όλα τα καθοδικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατασκευασμένα από τιτάνιο (*Ti*), κυλινδρικού σχήματος με ύψος περίπου 1 cm και ακτίνα 0.6 cm (εμβαδόν επιφάνειας 1.131cm^2). Τα ηλεκτρόδια έφεραν στην περιφέρεια τους θερμοπλαστικό προς αποφυγή ηλεκτροαπόθεσης, καθώς είναι επιθυμητή η απόθεση μόνο στην μία βάση του ηλεκτροδίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιλογή ηλεκτροδίων Ti βασίζεται στα φάσματα περίθλασης ακτίνων X που δίνουν, καθώς οι κορυφές τους δεν συμπίπτουν με αυτές του ημιαγωγού [21]. Φυσικά υπάρχει η δυνατότητα απόθεσης σε άλλες μεταλλικές επιφάνειες ή και σε διαφορετικής φύσης επιφάνειες, όπως πολυμερικές ή γυάλινες [12].

Τα περισσότερα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα έπρεπε να καθαριστούν σύμφωνα με μία σειρά διεργασιών, καθώς έφεραν ήδη αποθέματα από παλαιότερα πειράματα. Επειδή η περιγραφή του καθαρισμού δεν γίνεται αναλυτικά, εκτενέστερες πληροφορίες μπορούν να βρεθούν σε παλαιότερες εργασίες ανάλογου περιεχομένου [18,19].

Αρχικά τα ηλεκτρόδια, αφού τους αφαιρεθεί το θερμοπλαστικό κάλυμμα, τρίβονται σε περιστρεφόμενο τροχό βελούδινης επιφάνειας ώστε να φύγουν τα αποθέματα (σχήμα 4.1a). Για την διευκόλυνση της διαδικασίας στο τροχό τοποθετείται σκόνη αλούμινας (*Al_2O_3, Alfa Aesar, 0.35 – 0.49 nm, A-face, 99.95%*), με διάμετρο κόκκων 0,3 μm. Το τρίψιμο σταματά όταν η επιφάνεια των ηλεκτροδίων γίνει λεία και στιλπνή. Η παραμένουσα στα ηλεκτρόδια σκόνη αλούμινας απομακρύνεται με ξέπλυμα σε νερό βρύσης, ενώ βαρύτερα στρώματα λιπαρών και άλλων ουσιών στις επιφάνειες του ηλεκτροδίου απομακρύνονται με χρήση ενός βαμβακιού, ποτισμένο με ακετόνη [20]. Κατόπιν ξεπλένονται με υπερκαθαρό νερό *(18 MΩ/cm EASYpure R*F). Σε αυτό το σημείο τοποθετείται νέο θερμοπλαστικό για την προστασία των περιφερειακών επιφανειών των ηλεκτροδίων.

Στην συνέχεια ακολουθεί ο καθαρισμός τριών σταδίων για την απομάκρυνση των υπόλοιπων λιπαρών και άλλων ακαθαρσιών με αλκαλικά διαλύματα [20]. Στο πρώτο στάδιο τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε δοχείο των 100 ml, το οποίο συμπληρώνεται με αιθανόλη 10% v/v έως ότου τα ηλεκτρόδια καλυφθούν πλήρως από το διάλυμα (σχήμα 4.1b). Αμέσως μετά το δοχείο τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων (σχήμα 4.1c) για πέντε λεπτά. Στο δεύτερο

στάδιο τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε νέο δοχείο, που θα θα συμπληρωθεί με υπερκαθαρό νερό, και τοποθετούνται πάλι για πέντε λεπτά στο λουτρό υπερήχων. Το τρίτο στάδιο είναι επανάληψη του δευτέρου, αφού πρώτα τα ηλεκτρόδια τοποθετηθούν εκ νέου σε άλλο δοχείο με επαρκή ποσότητα υπερκαθαρού.

Η τελική διαδικασία καθαρισμού των ηλεκτροδίων γίνεται ακριβώς πριν την χρήση του κάθε ηλεκτροδίου σε όποια ηλεκτροχημική διεργασία θα απαιτηθεί. Περιλαμβάνει την απομάκρυνση οξειδίων του τιτανίου με εμβάπτιση σε όξινα διαλύματα [20]. Συγκεκριμένα το ηλεκτρόδιο εμβαπτίζεται σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει υδροφθόριο (*HF*) 10% για δέκα δευτερόλεπτα. Αφού ξεπλυθεί με υπερκαθαρό νερό, το ηλεκτρόδιο τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων για ένα λεπτό. Πλέον το ηλεκτρόδιο είναι έτοιμο για χρήση.

Σχήμα 4.1: a) Περιστρεφόμενος τροχός λείανσης, **b)** Τοποθέτηση ηλεκτροδίων σε δοχείο των 100 ml, το οποίο συμπληρώνεται με αιθανόλη, **c)** Το λουτρό υπερήχων, στο οποίο τοποθετούνται τα δοχεία με τα ηλεκτρόδια.

4.2. Παρασκευή Διαλυμάτων

Η παρασκευή διαλυμάτων του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) (δηλαδή το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιέχει τρία είδη ηλεκτρενεργών ιόντων), των διμερών συστημάτων Cu(II)+In(III), Cu(II)+Se(IV) και In(III)+Se(IV) και των μονομερών συστημάτων Cu(II), In(III) και Se(IV) έγινε από διαλύματα: 1 M $Cu(NO_3)_3$, 0.1 M $In(NO_3)_3$, 1 M SeO_2, 2 M KNO_3. Το λουτρά αυτά χρησιμοποιήθηκαν είτε σε πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας, είτε σε πειράματα αποθέσεων ενός σταδίου. Η ακριβής διαδικασία σύνθεσης των συγκεκριμένων διαλυμάτων παραλείπεται, καθώς έχει περιγράφει αναλυτικότατα σε παλαιότερες διπλωματικές εργασίες σχετικές με τον ημιαγωγό $CuInSe_2$ [5,18,19].

Σε αυτό το εδάφιο γίνεται ενδεικτικά μία σύντομη περιγραφή της παρασκευής 100 ml όξινου υδατικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος με απόλυτη αναλογία συγκέντρωσης ενεργών συστατικών Cu(II), In(III) και Se(IV) ίση με 1 προς 10 προς 2 mM (εν συντομία 1:10:2) από τα λουτρά των νιτρικών-σεληνιωδών ιόντων. Σε αυτό

το σημείο τονίζεται ότι η αναλογία ενεργών συστατικών, που ορίζεται ως *σύσταση*, θα έχει τον ρόλο χαρακτηρισμού / ονομασίας των λουτρών. Για την παρασκευή του διαλύματος αυτής της σύστασης απαιτήθηκαν οι εξής ποσότητες:

- 1 mM $Cu(NO_3)_3$ → 0.1 ml
- 10 mM $In(NO_3)_3$ → 10 ml
- 2 mM SeO_2 → 0.2 ml
- 60 mM KNO_3 → 3 ml
- 25 mM Na_3Cit → 0.7353 g
- υπερκαθαρό H_2O → 86.7 ml

Οι υπολογισμοί των ποσοτήτων των προδρόμων σε ml ή g των ηλεκτρολυτικών λουτρών, βάσει των απαιτούμενων συγκεντρώσεων στα 100 ml διαλύματος, μπορούν να αναζητηθούν σε παλαιότερες διπλωματικές εργασίες [5,18,19].

Η ποσότητα των ενεργών ιόντων είναι 13.3 ml, οπότε απαιτείται η προσθήκη 86.7 ml υπερκαθαρού H_2O προκειμένου η κυψελίδα να περιέχει 100 ml διαλύματος. Η προσθήκη των προδρόμων στη κυψελίδα πρέπει να γίνεται με την σειρά που καταγράφεται. Σε αντίθετη περίπτωση η σειρά αντιδράσεων δεν θα είναι σωστή και θα δημιουργηθούν ιζήματα στο πάτο της κυψελίδας. Η σταδιακή προσθήκη των αντιδρώντων πρέπει να γίνεται υπό συνεχή ανάδευση, με την βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα, για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ανάμιξη αυτών.

Η προσθήκη του κιτρικού νάτριου (*Na_3Cit ή $Na_2C_6H_5O_7$*) έχει το ρόλο του συμπλοκοποιητικού μέσου με σκοπό να μειώσει τη διαφορά μεταξύ των δυναμικών αναγωγής των ιόντων του Cu και In, ώστε να επιτραπεί οξειδοαναγωγικά η συναπόθεση τους στο καθοδικό ηλεκτροδιο. Το KNO_3 έχει το ρόλο του αδρανή βοηθητικού ηλεκτρολύτη με σκοπό την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Όπως ήδη έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο η παρουσία τους είναι απαραίτητη στις όποιες ηλεκτρολυτικές διεργασίες του τριμερούς συστήματος Cu+In+Se.

Τελευταίο στάδιο πριν αρχίσουν οι ηλεκτροχημικές διεργασίες είναι η ρύθμισή του pH καθώς από την τιμή του εξαρτάται τόσο η ποιότητα των αποθεμάτων [22], όσο και η απόδοση της ολοκληρωμένης ηλιακής κυψελίδας που θα προκύψει με την χρήση του αποθέματος [3]. Αφού το πεχάμετρο βαθμονομηθεί με πρότυπα διαλύματα, μετράται και ρυθμίζεται το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που παρασκευάστηκε. Η κάλλιστη τιμή pH έχει υπολογιστεί ίση με 1.4. Για να επιτευχθεί η αυτή τιμή στο διάλυμα προστίθεται νιτρικό οξύ (*1M HNO_3)* με pH ίσο με 1, ή υδροξείδιο του νατρίου (*1M NaOH*), με την βοήθεια σταγονόμετρου και υπό

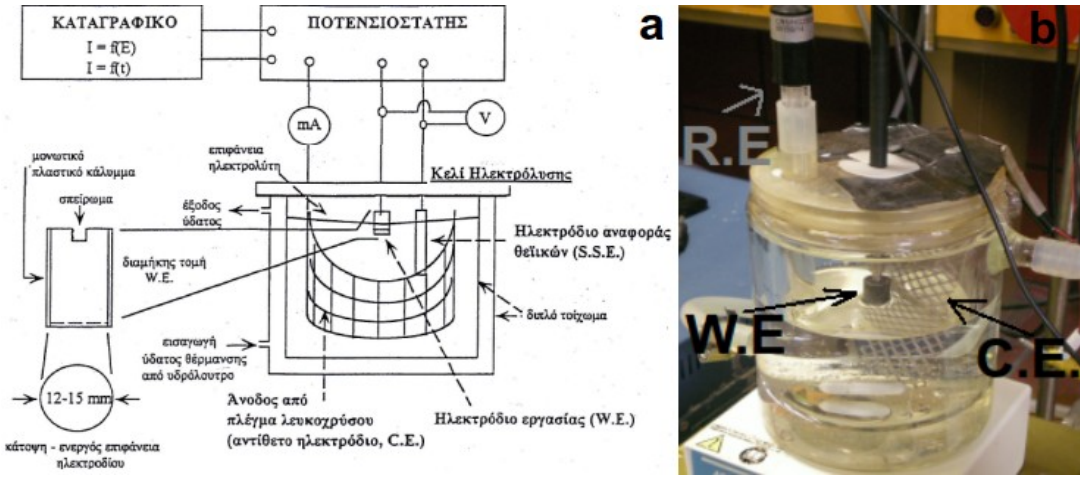
συνεχή ανάδευση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Εάν το διάλυμα έχει pH αλκαλυκότερο από την ζητούμενη τιμή, με την βοήθεια του HNO_3 το διάλυμα αποκτά πιο όξινες τιμές,. Εάν το pH έχει τιμή μικρότερη του 1.4, η προσθήκη του NaOH θα αυξήσει το pH μέχρι να επιτευχθεί η ζητούμενη τιμή.

Για ηλεκτρολυτικά λουτρά με διαφορετική αναλογία συστατικών η διαδικασία παρασκευής είναι ανάλογη. Πρώτα στην κυψελίδα θα τοποθετηθούν τα πρόδρομα συστατικά στις απαιτούμενες ποσότητες και μετά θα προστεθεί τόση ποσότητα υπερκαθαρού νερού ώστε το συνολικό διάλυμα να είναι 100 ml. Με την ρύθμιση και του pH, τα λουτρά είναι έτοιμα για τα πειράματα.

4.3. Πειραματική Διάταξη

Με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρασκευασμένο, πλέον το ηλεκτροχημική κελί (ή κυψελίδα – σχήμα 4.2a) είναι έτοιμη να ολοκληρωθεί με την προσθήκη των τριών ηλεκτροδίων, που συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη (*PGZ 301, VoltaLab*): το ηλεκτρόδιο εργασίας (*working electrode – W.E.*), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (*reference electrode – R.E.*) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (*counter electrode – C.E.*) (σχήμα 4.2b). Σημειώνεται πως αν απαιτούνται θερμοκρασίες λουτρού διαφορετικές των συνθηκών περιβάλλοντος *(Room Temprature – R.T.),* επιτυγχάνονται με την ροή ψυκτικού υγρού ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, διαμέσου του μανδύα των τοιχωμάτων της κυψελίδας.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την κάθοδο του κυκλώματος, στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές διεργασίες. Στα πειράματα που διεξήχθησαν το ηλεκτρόδιο ήταν από Ti. Θυμίζετε πως το τελευταίο στάδιο καθαρισμού (αφαίρεση οξειδίων με HF) γίνεται αφού παρασκευασθεί το διάλυμα.



Σχήμα 4.2: a) Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης πειραμάτων ηλεκτροχημείας, **b)** Ηλεκτροχημικό κελί.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται είναι ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένων θειικών Hg/Hg_2SO_4, K_2SO_4 sat. (*SSE*), έτσι ώστε να μην αποτελούν δηλητήρια για το λουτρό του τριμερούς συστήματος. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς συνδέεται στο κύκλωμα ώστε να ελέγχεται η ακριβής τιμή τάση δυναμικού στην στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Το βοηθητικό (ή αντίθετο) ηλεκτρόδιο είναι ένα ημικυλινδρικό πλέγμα από λευκόχρυσο (*Pt*). Ο λευκόχρυσος έχει τον ρόλο της ανόδου του κυκλώματος. Το πλέγμα είναι κυλινδρικό γιατί με αυτό το σχήμα κατά τη διάρκεια της απόθεσης υπάρχει η μέγιστη δυνατή συμμετρία στις δυναμικές γραμμές, ώστε το στρώμα να αναπτύσσεται συμμετρικά. Το ηλεκτρόδιο εργασίας μαζί το βοηθητικό ηλεκτρόδιο αποτελούν τα μέσα εφαρμογής τάσης δυναμικού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα από τον ποτενσιοστάτη.

Ο ποτενσιοστάτης είναι μία ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία εφαρμόζεται σταθερή ή παλμική τιμή δυναμικού ή ρεύματος, ή και να σαρωθεί μια περιοχή δυναμικού (κυκλική βολταμμετρία). Ο ποτενσιοστάτης συνδέεται σε σειρά με ένα ψηφιακό πολύμετρο που χρησιμοποιείται ως αμπερόμετρο για τον έλεγχο της έντασης του ρεύματος, αλλά και με ένα Η/Υ μέσω του οποίου καθορίζονται οι ακριβείς συνθήκες του εκάστοτε πειράματος.

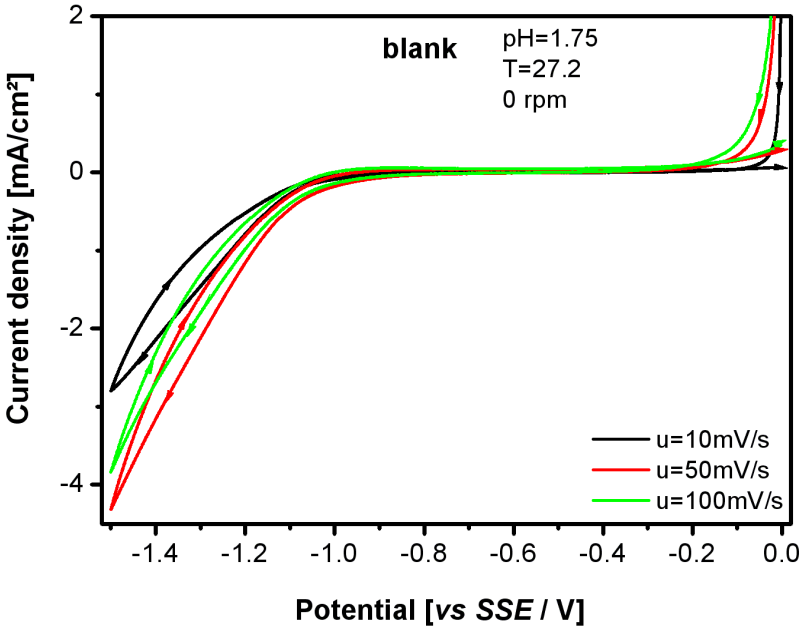
Κεφάλαιο 5ο: Κυκλική Βολταμμετρία

5.1 Προετοιμασία Πειραμάτων Κυκλικής Βολταμμετρίας

Ο πρώτος πειραματικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ενδελεχής μελέτη των γραφημάτων της κυκλικής βολταμμετρίας των μονομερών συστημάτων Cu(II), In(III) και Se(IV), των διμερών συστημάτων Cu(II)+In(III), Cu(II)+Se(IV), In(III)+Se(IV), και του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV). Από τις μεταξύ τους συγκρίσεις γίνεται προσπάθεια κατανόησης της σειράς των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που θα οδηγήσουν στο σχηματισμό του κρυσταλλικού ημιαγωγού $CuInSe_2$.

Η παρασκευή των διαλυμάτων βασίζεται στο λουτρό της σύστασης 1:10:2, παρουσία συμπλοκοποιητικού μέσου Na_3Cit και αδρανή βοηθητικού ηλεκτρολύτη KNO_3. Στην περίπτωση των διμερών συστημάτων, για παράδειγμα του Cu(II)+Se(IV), η απουσία ποσότητας In συμπληρώνεται με τόση ποσότητα υπερκαθαρού, ώστε το λουτρό να περιέχει τελικώς 100ml. Ανάλογο σκεπτικό ισχύει και για την παρασκευή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων των μονομερών. Υπενθυμίζεται ότι στα πειράματα για τις μετρήσεις δυναμικού χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένων θειικών (SSE), οπότε θα θεωρείται δεδομένο ότι όλα τα δυναμικά που αναφέρονται είναι βάσει αυτού.

Η περιοχή καθοδικής σάρωσης δυναμικών ορίζεται από τα 0 V έως τα -1.5 V, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί η ανοδική σάρωση από τα -1.5 V έως τα 0 V. Αποφεύγονται τιμές πιο αρνητικές των -1.5 V, καθώς τότε παρατηρείται έντονα η ημιαντίδραση αναγωγής του υδρογόνου (H_2), ή πιο θετικές των 0 V που λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξυγόνου (O_2). Σάρωση σε εύρος δυναμικών μεγαλύτερο από το επιλεχθέν, όπου θα είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν και οι αναγωγές των H_2 και O_2, δυσχεραίνουν τη κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού του ημιαγωγού [24]. Παρά τον περιορισμό του εύρους σάρωσης, η αναγωγή των H_2 και O_2 επιβεβαιώθηκε πειραματικά σε διάλυμα που περιείχε μόνο τα πρόσθετα Na_3Cit και KNO_3 και κανένα από τα πρόδρομα του τριμερούς συστήματος (*blank διάλυμα*). Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.1 κατά την καθοδική σάρωση για τιμές δυναμικού από -0.1 V έως -0.85 V δεν παρατηρούταν ρεύματα. Η καταγραφή καθοδικών ρευμάτων στο θετικό άκρο της σάρωσης οφείλεται στην αναγωγή του O_2. Τα καθοδικά ρεύματα λόγω της αναγωγής του H_2 καταγράφονται σε τιμές δυναμικού αρνητικότερες από τα -0.85 V. Μάλιστα από τα -1.1 V η ραγδαία αύξηση του ρεύματος οφείλεται στην έντονη αναγωγή του H_2.



Σχήμα 5.1: Κυκλική βολταμμετρία blank διαλύματος για την παρατήρηση της αναγωγικής δράσης του O_2 σε δυναμικά θετικότερα των 0 V, ή του H_2 σε αρνητικότερα των -0.85 V.

Για κάθε ηλεκτρολυτικό σύστημα ελήφθησαν γραφήματα με τρία διαφορετικά βήματα (ή ταχύτητες) σάρωσης *u* σε συνθήκες περιβάλλοντος: 10 mV/sec, 50 mV/sec και 100 mV/sec. Η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης οδηγεί σε υψηλότερα ρεύματα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.1. Με αυτό τον τρόπο η ύπαρξη αναμένεται να εντοπισθούν οξειδοαναγωγικές δράσεις που δεν ήταν δυνατόν με τις μικρότερες ταχύτητες, αφού οι κορυφές αναγωγής ή οξείδωσης θα καταγραφούν με μεγαλύτερη ευκρίνεια. Όμως η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης αναμένεται να μετατοπίσει όλες τις οξειδοαναγωγικές δράσεις σε πιο αρνητικές τιμές σε σχέση με τη θέση που εντοπίζονται στα 10 mV/sec. Αυτό συμβαίνει διότι το διάλυμα φέρει μία ωμική αντίσταση *R*, όποτε αύξηση του ρεύματος *I* οδηγεί σε αύξηση του όρου *IR*. Η αύξηση του όρου αυτού πρακτικά μεταφράζεται ως πτώση της ωμικής τάσης V, η οποία καταγράφεται στα γραφήματα ως μετατόπιση κορυφών.

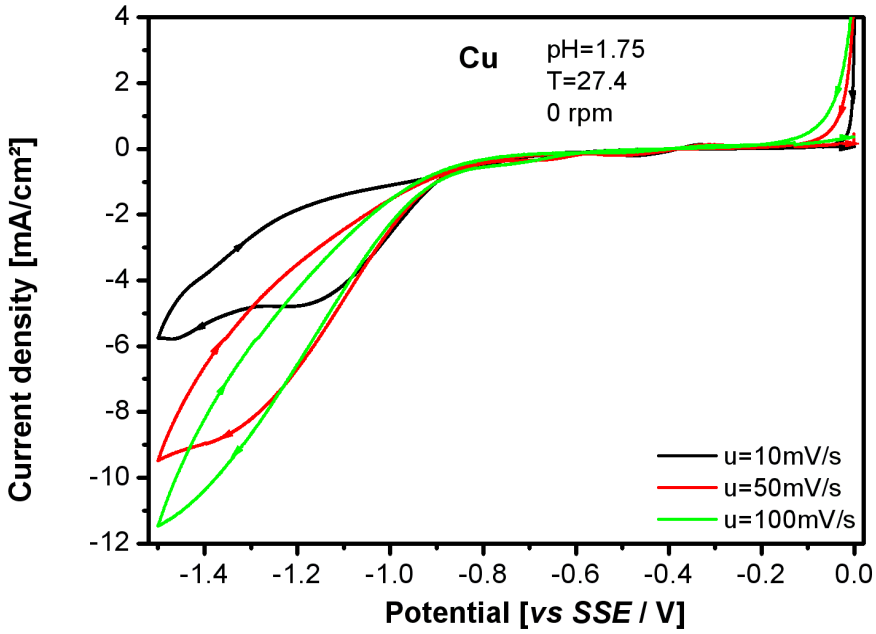
Τέλος σε όλα τα λουτρά το pH ρυθμίζεται στη τιμή 1.75. Το αρχικό pH του διαλύματος είναι ήδη μειωμένο από την προσθήκη των Na_3Cit και KNO_3, αποκτώντας τιμές ουδέτερου διαλύματος ή τιμές ασθενούς οξέος. Η τελική τιμή 1.75 επιτυγχάνεται με την βοήθεια διαλυμάτων ισχυρού οξέος HNO_3 ή ισχυρής βάσης NaOH (για την περίπτωση πειραματικού σφάλματος όπου επιτευχθούν μικρότερες τιμές pH και πρέπει να επανέλθει στο 1.75). Αν και υπάρχει η δυνατότητα παρασκευής και μελέτης αλκαλικών διαλυμάτων, οι πιο αποδοτικές ολοκληρωμένες ηλιακές κυψελίδες που έχουν παρασκευαστεί προέρχονται από όξινα

διαλύματα χαμηλού pH [3]. Ωστόσο περιορισμοί σχετικοί με τον χρόνο ζωής του ημιαγωγού απαγορεύουν διαλύματα έντονου όξινου χαρακτήρα [3].

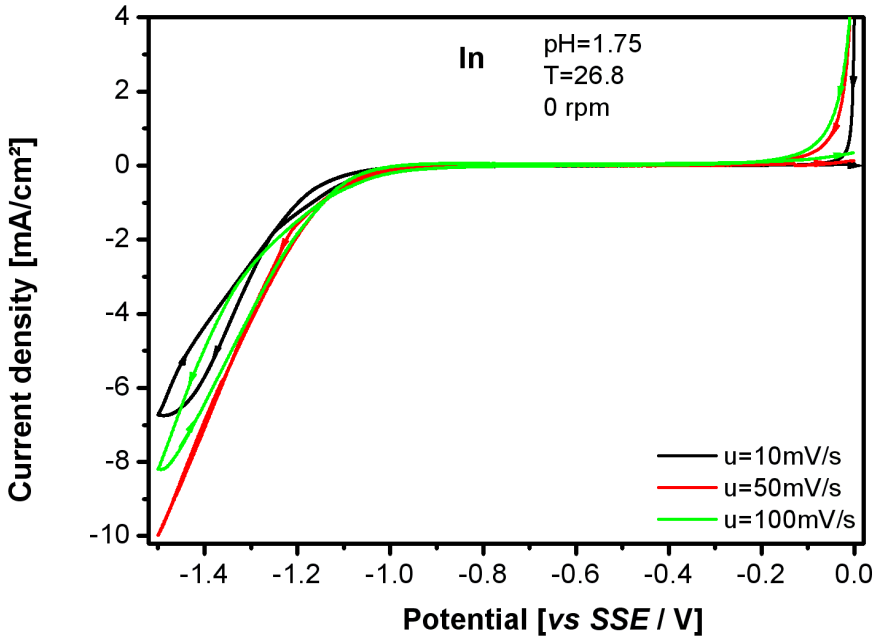
5.2 Κυκλικές Μονομερών Συστημάτων Cu(II), In(III), Se(IV)

Η κυκλική βολταμμετρία στην περίπτωση ηλεκτρολυτικού λουτρού που περιέχει 1 mM $Cu(NO_3)_3$ αναπαρίσταται στο σχήμα 5.2. Και για τα τρία δυναμικά σάρωσης δεν παρατηρούνται αναγωγικά ρεύματα έως τα -0.35 V. Από την τιμή των -0.35 V έως τα -0.87 V αρχίζει η αναγωγή του ιοντικού χαλκού προς μεταλλικό, με χαρακτηριστικές κορυφές αναγωγής στα -0.47 V και -0.56 V.

Στα -0.87 V αρχίζει να συνεισφέρει η αναγωγή του υδρογόνου, οπότε και καταγράφονται μεγαλύτερες εντάσεις ρεύματος έως τα -1.5 V. Στην περίπτωση της σάρωσης με βήμα 10 mV/sec παρατηρείται κατά την αναγωγή ένα κύρτωμα στο διάστημα -1.18 V με -1.3 V. Σε αυτή την περιοχή η έντονη αναγωγή του H_2 παρασύρει και το Cu(II). Για τα άλλα δύο δυναμικά σάρωσης δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί ανάλογη συμπεριφορά καθώς η μετατόπιση τους (λόγω του παράγοντα IR) αναμένεται σε τιμές εκτός του επιλεγμένου εύρους δυναμικού.



Σχήμα 5.2: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικού διαλύματος 1 mM $Cu(NO3)_3$.



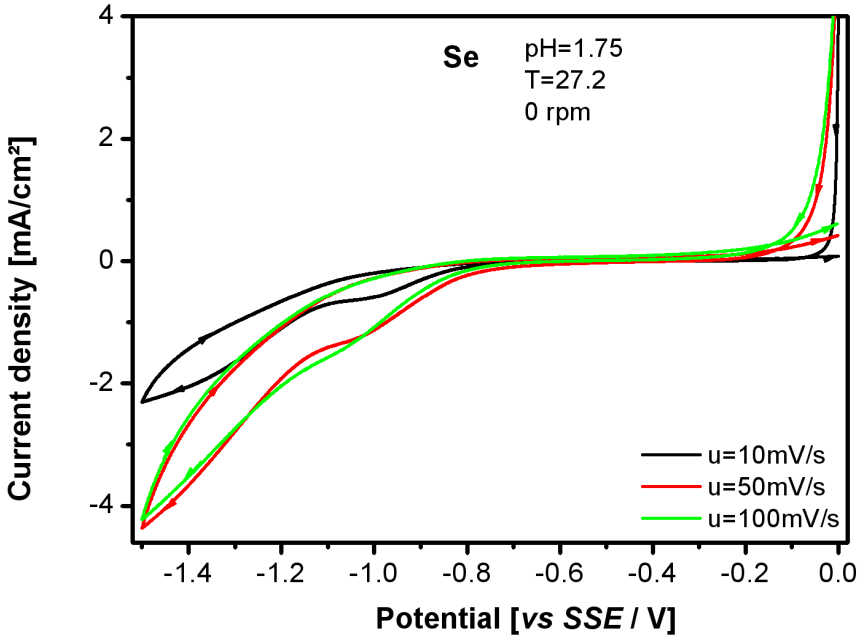
Σχήμα 5.4: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικού διαλύματος 10 mM $In(NO_3)_3$.

Κατά την επιστροφή ακολουθείται η αντίστροφη πορεία: Από τα -1.5 V έως τα –0.87 V υπάρχει έντονη οξείδωση, ενώ στο διάστημα -0.87 V με -0.35 V καταγράφονται οριακά ρεύματα που αντιστοιχούν σε ανοδική δράση. Από την τιμή των -0.35 V έως το τέλος της σάρωσης το παρατηρούμενο ρεύμα μηδενίζεται και πάλι.

Στην περίπτωση του διαλύματος με 10 mM $In(NO_3)_3$, το γράφημα του σχήματος 5.3 επιβεβαιώνει την παρατήρηση πολλών αναφορών για την δυσκολία απόθεσης του In(III) απουσία προ-αποτιθέμενων φάσεων Cu(II)+Se(IV) [9,10], αφού θυμίζει πάρα πολύ το γράφημα του blanck διαλύματος. Συγκεκριμένα δεν υπάρχει καταγραφή ρεύματος οφειλόμενο σε αναγωγή ή οξείδωση στην περιοχή μεταξύ 0 V έως -1.04 V για όλες τις ταχύτητες σάρωσης. Μόνο στη περιοχή -1.04 V έως -1.5 V καταγράφεται έντονη παραγωγή ρεύματος, όπου η αναγωγή υδρογόνου συμβάλει και στην αναγωγή των ιόντων του In.

Στο τελευταία περίπτωση διαλύματος μονομερούς, με 2 mM SeO_2, το γράφημα βολταμμετρίας του παρουσιάζεται στο σχήμα 5.4. Κατά την καθοδική σάρωση έως τα -0.57 V δεν παρατηρούνται ρεύματα. Στην συνέχεια, έως τα -1,5 V αρχίζει η αναγωγή του Se(IV). Ιδιαίτερη σημασία έχει η ύπαρξη ενός κυρτώματος στην περίπτωση σάρωσης 10 mV/sec στην περιοχή -0.98 V έως -1.09 V. Στη σάρωση 50 mV/sec το κύρτωμα παραμένει, αν και μετατοπισμένος, στο διάστημα -1.03 V με -1.11 V, ενώ στη σάρωση βήματος 100 mV/sec απουσιάζει. Κατά την επιστροφή υπάρχει σταδιακή μείωση του παραγόμενου ρεύματος από

την ημιαντίδραση οξείδωσης του Se(IV), ώσπου στα -0.57 V μηδενίζεται.



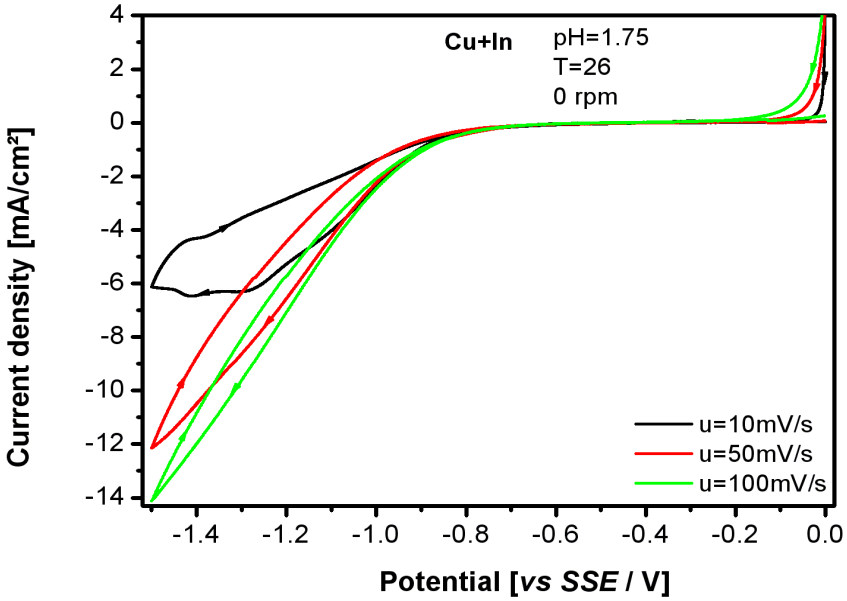
Σχήμα 5.4: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικού διαλύματος 2 mM SeO_2.

5.3 Κυκλικές Διμερών Συστημάτων Cu(II)+In(III), Cu(II)+Se(IV), In(III)+Se(IV)

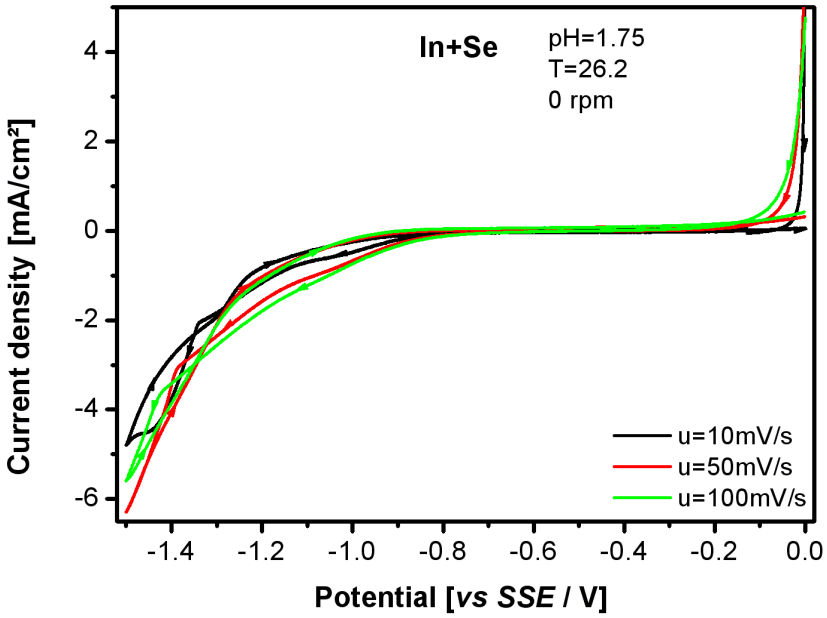
Το γράφημα βολταμμετρίας του διμερούς συστήματος Cu(II)+In(III) (σχήμα 5.5), όπως και των άλλων δύο διμερών συστημάτων, θυμίζει ένα συνδυασμό των βολταμμετριών των μονομερών του. Όποιες διαφορές εντοπίζονται οφείλονται στον σχηματισμό διμερών ενώσεων. Πλέον τα πρώτα αναγωγικά ρεύματα παρατηρούνται στα -0.68 V. Η έντονη αύξηση τους σημειώνεται από τα -0.90 V έως τα -1.5 V. Μόνο στην περίπτωση της σάρωσης 10mV/sec εμφανίζεται ένα κύρτωμα στην περιοχή από -1.29 V με -1.36 V. Αμέσως μετά υπάρχει και μία κορυφή αναγωγής στα -1.41 V και ένα δεύτερο κύρτωμα από -1.43 V έως τα -1.5 V. Στην περίπτωση του μονομερούς συστήματος Cu παρόλο που παρατηρήθηκαν οι ώμοι σε περίπου ίδια δυναμικά, δεν υπήρχε κορυφή αναγωγής. Αυτή η κορυφή υποδεικνύει τον ενδεχόμενο σχηματισμό διμερών ενώσεων χαλκοϊνδίου. Εάν όντως σχηματίζονται χαλκοΐνδια στο ηλεκτρόδιο εργασίας, οφείλεται στη δράση του υδρογόνου, του οποίου η έντονη αναγωγή στο ηλεκτρόδιο συμπαρασύρει τα ιόντα Cu(II) και In(III) προς συναπόθεση. Κατά την επιστροφή ρεύματα καταγράφονται έως και για δυναμικό ίσο με -0.68 V. Μόνο στην σάρωση των 10mV/sec εμφανίζεται μία κορυφή οξείδωσης στα -1.4 V.

Στο διμερές σύστημα In(III)+Se(IV), από το γράφημα βολταμμετρίας του (σχήμα 5.6) δεν παρατηρείται κάτι ενδιαφέρον: Ύπαρξη καθοδικών διεργασιών όταν δυναμικό ξεπεράσει τα

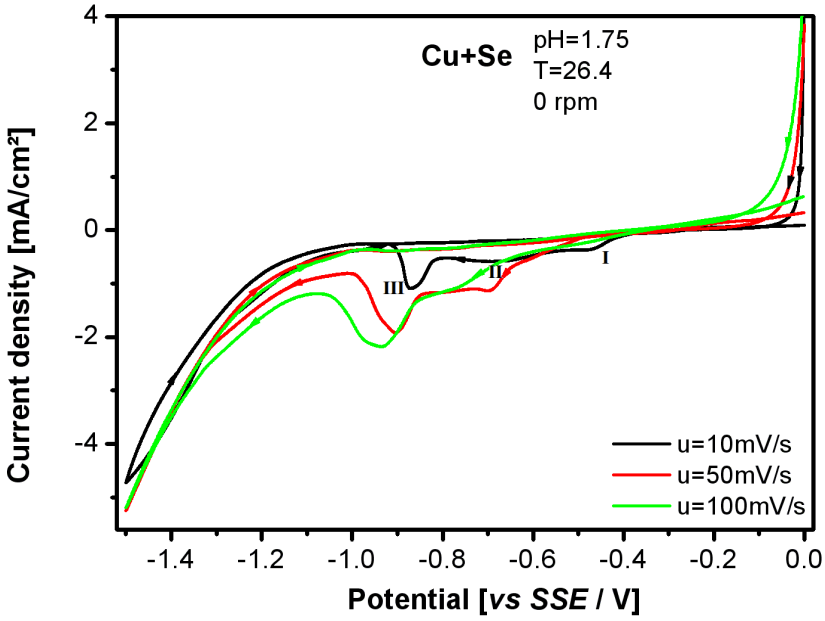
-0.82 V και αρχίσει η αναγωγή του H_2, που συνεχίζεται έως τα -1.5 V. Κατά την επιστροφή επίσης δεν υπάρχει κάτι αξιοσημείωτο. Η μη ύπαρξη κορυφών αποδεικνύει την παρατήρηση που έγινε στην ενότητα 2.4, δηλαδή ότι απευθείας σχηματισμός διμερών ενώσεων In+Se δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, παρά μόνο αν προέρχεται από αντίδραση του In(III) με Se των αποθεμάτων Cu_xSe. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η απόθεση In προϋποθέτει προ-απόθεση χαλκοσελινδίων.



Σχήμα 5.5: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικού διαλύματος του διμερούς συστήματος Cu(II)+In(III).



Σχήμα 5.6: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικού διαλύματος του διμερούς συστήματος In(III)+Se(IV).



Σχήμα 5.7: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικού διαλύματος του διμερούς συστήματος Cu(II)+Se(IV).

Τέλος κατά την βολταμμετρία του διμερούς συστήματος Cu(II)+Se(IV) (σχήμα 5.7) πλέον αρχίζουν να εμφανίζονται ευδιάκριτες αλλαγές σε σύγκριση με αυτές των μονομερών Cu και Se. Ο αριθμός και η ένταση των κορυφών κατά την καθοδική σάρωση υποδεικνύουν είτε απόθεση διμερών ενώσεων Cu+Se είτε μεταλλικού Cu στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Όμως η απόθεση μόνο μεταλλικού Cu μπορεί πιθανότητα να αποκλειστεί καθώς στο γράφημα του μονομερούς συστήματος Cu οι αντίστοιχες αναγωγικές κορυφές στα δυναμικά αυτά δεν ήταν τέτοιας έντασης. Στο ανοδικό τμήμα της σάρωσης δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες παρατηρήσεις.

Συγκεκριμένα στην σάρωση βήματος 10 mV/sec εμφανίζονται τρεις κορυφές αναγωγής. Η κορυφή *I* εμφανίζεται σε δυναμικό -0.47 V. Επειδή αυτή η κορυφή συναντάται και στο γράφημα του μονομερούς Cu είναι εύκολο να υποτεθεί ότι αντιστοιχεί στην απόθεση μεταλλικού Cu στο ηλεκτρόδιο. Όμως είναι τέτοια η διαφορά έντασης, που είναι αδύνατον να μην συμμετέχει το Se(IV) στην αναγωγή προς σχηματισμό διμερών φάσεων Cu_xSe, όπως έχει ήδη περιγραφεί αναλυτικά ο μηχανισμός σχηματισμού στην ενότητα 2.4. Στα άλλα βήματα σάρωσης αυτή η κορυφή δεν εμφανίζεται.

Η κορυφή *II* στη σάρωση των 10 mV/sec εμφανίζεται στα -0.66 V. Στη σάρωση βήματος 50 mV/sec αυτή η κορυφή μετατοπίζεται σε πιο αρνητικά δυναμικά με πιο στενό εύρος και συγκεκριμένα στα -0.69 V, ενώ στην σάρωση βήματος 100mV/sec δεν εμφανίζεται. Επειδή

έχει προηγηθεί η απόθεση φάσεων Cu_xSe σε πιο θετικά δυναμικά, αυτή η κορυφή πιθανότατα οφείλεται στην αναγωγή των αποθεμάτων προς σχηματισμό H_2Se στο λουτρό (ενότητα 2.4).

Η κορυφή *III* στη σάρωση 10 mV/sec εμφανίζεται στα -0.87 V, ενώ στους άλλους ρυθμούς σάρωσης αύξηση της ταχύτητας οδηγεί σε πιο αρνητικά δυναμικά την κορυφή με ταυτόχρονη αύξηση του εύρους της. Στα 50 mV/sec εμφανίζεται στα -0.9 V, ενώ στα 100 mV/sec στα -0.93 V. Η μη ύπαρξη αντίστοιχης κορυφής στα συγκεκριμένα εύρη δυναμικού στα γραφήματα βολταμμετρίας των μονομερών, δημιουργεί την πεποίθηση ότι συνεχίζεται η αναγωγή των αποθεμάτων Cu_xSe προς σχηματισμό H_2Se.

Στο υπόλοιπο τμήμα της σάρωσης του διμερούς συστήματος Cu+Se υπάρχει έντονη αναγωγή από τα -1.12 V έως τα -1.5 V, ενώ κατά την ανοδική πορεία δεν σημειώνεται κάποια κορυφή οξείδωσης, παρά μόνο αύξηση της τιμής του καταγραφόμενου ρεύματος στο διάστημα -1.5 V έως -1.0 V, και στο διάστημα -0.4 V έως 0.0 V. Αυτά τα ρεύματα οφείλονται στις οξειδώσεις των διαφόρων φάσεων της διμερούς ένωσης χαλκοσεληνιδίων. Πιθανές αντιδράσεις είναι:

$$CuSe \rightarrow Cu^{2+} + Se + 2e^-$$
$$Cu_3Se_2 \rightarrow 3Cu^{2+} + 2Se + 6e^-$$
$$Cu_2Se \rightarrow 2Cu^{2+} + Se + 4e^-$$
$$2Cu_2Se \rightarrow Cu^{2+} + Cu_3Se_2 + 2e^-$$
$$Cu_3Se_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2CuSe + 2e^-$$
$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + e^-$$

5.4 Κυκλική Τριμερούς Συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV)

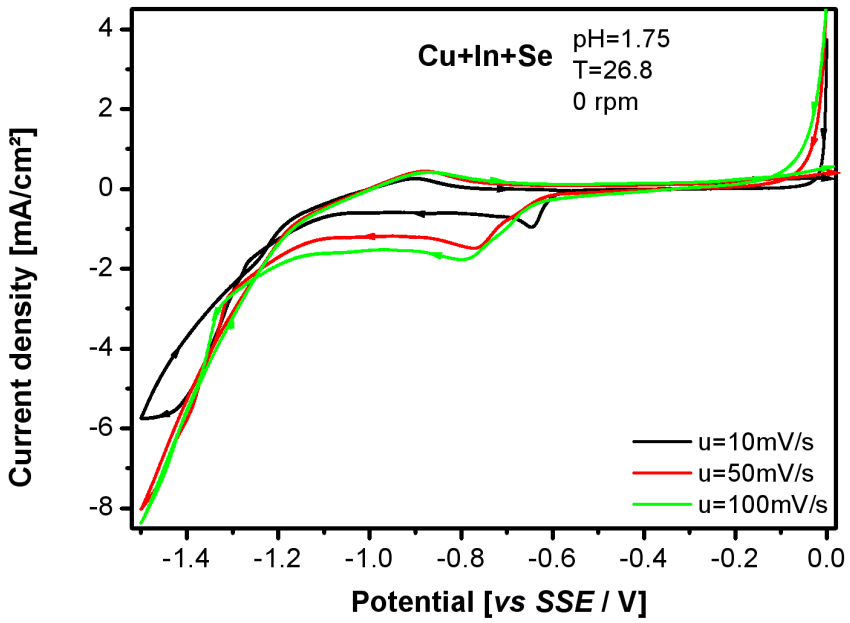
Στην περίπτωση της μελέτης της βολταμμετρίας του υδατικού λουτρού του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) (σχήμα 5.8) αναμένεται ένα περίπλοκο γράφημα, που για την επεξήγηση του απαιτείται σύγκριση με τα αντίστοιχα των μονομερών και των διμερών συστημάτων. Τα καταγραφόμενα δυναμικά οφείλονται είτε στο σχηματισμό διμερών ενώσεων Cu_xSe, In_ySe, H_2Se, είτε στην υποτασική απόθεση του In(III) στα αποθέματα χαλκοσεληνιδίων προς σχηματισμό $CuInSe_2$. Όλες οι πιθανές χημικές αντιδράσεις σχηματισμού έχουν δοθεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο. Επιπλέον στην ενότητα αυτή μελετάται η επίδραση της περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας, τακτική που εικάζεται ότι ενισχύει τον ρυθμό απόθεσης. Η φωτοαπόκριση του υπό σύνθεση χαλκοπυριτικού ημιαγωγού από λουτρό του τριμερούς συστήματος, μελετάται στην επόμενη ενότητα, με την βοήθεια

πειραμάτων φώτο-βολταμμετρίας υπό εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού − σκότους.

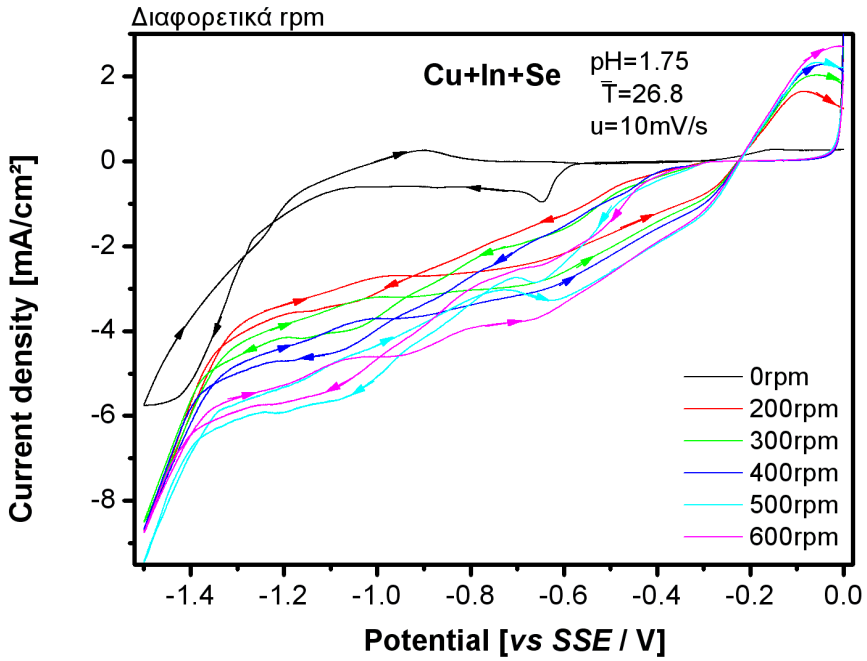
Από το γράφημα του τριμερούς φαίνεται ότι κατά την καθοδική σάρωση δεν υπάρχει ρεύμα έως την τιμή των -0.52 V. Αμέσως μετά εμφανίζεται μία αναγωγική κορυφή στα -0.68 V για την σάρωση στα 10 mV/sec, η οποία μετατοπίζεται στα -0.77 V για την σάρωση στα 50 mV/sec και στα -0.8 V για την σάρωση στα 100 mV/sec. Μετά την κορυφή, και έως το δυναμικό -1.2 V για όλες τις σαρώσεις, παρατηρείται ένα παρατεταμένο κύρτωμα σταθερού ρεύματος. Στην συνέχεια ακολουθεί απότομη πτώση του ρεύματος έως και τα -1.5V, όπου και σημαίνει το τέλος της καθοδικής σάρωσης.

Κατά την ανοδική σάρωση υπάρχει μία κορυφή οξείδωσης στα -0.9 V για την σάρωση με 10 mV/sec, ενώ στους άλλους ρυθμούς εντοπίζεται στα -0.88 V. Η μη ταύτιση της πορείας της ανοδικής σάρωσης με την καθοδική οφείλεται στο γεγονός ότι οι οξειδώσεις πραγματοποιούνται πού γρήγορα. Η οξείδωση ξεκινά στα αρνητικότερα δυναμικά για το In, συνεχίζει για το Cu, και οι τελευταίες οξειδώσεις στα πιο θετικά δυναμικά οφείλονται στο Se.

Στην συνέχεια για το τριμερές σύστημα μελετήθηκε η επίδραση της περιστροφής του ηλεκτροδίου σε διάφορες ταχύτητες, με τη βοήθεια μίας κατάλληλης διάταξης. Η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου χαρακτηρίζει την εκάστοτε βολταμμετρία. Η περιστροφή ξεκίνησε από τα 200 rpm (*revolutions per minute*) και έφτασε έως τα 600 rpm στην τελευταία βολταμμετρία. Ο ρυθμός σάρωσης ορίστηκε σταθερός στα 10mV/sec.



Σχήμα 5.8: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV).



Σχήμα 5.9: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) για αυξανόμενη ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας (μετρημένη σε rpm).

Με την περιστροφή αναμένεται να καταγραφούν αναγωγικές κορυφές ρεύματος μεγαλύτερων εντάσεων για δύο λόγους. Πρώτος λόγος είναι η μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης με αποτέλεσμα την ενίσχυση του φαινομένου μεταφοράς μάζας. Κατά δεύτερον, η περιστροφή δημιουργεί εξαναγκασμένη ροή ιόντων προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, καθώς οι δυναμικές γραμμές που δημιουργούνται τείνουν να μεταφέρουν ιόντα προς αυτό.

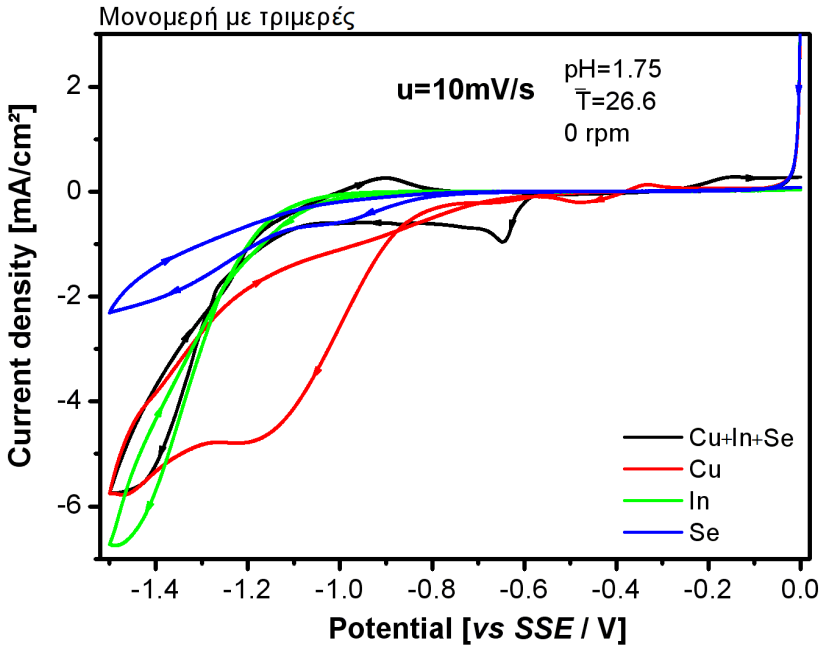
Από το γράφημα του σχήματος 5.9 υπάρχει άμεση επιβεβαίωση της προηγούμενης παρατήρησης. Μάλιστα η ένταση του ρεύματος αυξάνεται με αύξηση της ταχύτητας περιστροφής. Επιπλέον είναι δυνατή η έναρξη αναγωγικών αντιδράσεων από τα ποίο θετικά δυναμικά των -0.28 V με -0.3 V, έναντι των -0.57 V χωρίς περιστροφή. Με την ίδια αιτιολόγηση εξηγείται ο μη μηδενισμός των ρευμάτων κατά την παρατήρηση των αντιδράσεων οξείδωσης στην ανοδική σάρωση.

Αναλυτικότερα κατά την πορεία της καθοδικής σάρωσης παρατηρούνται συνεχόμενα κυρτώματα έως τα -1.4 V, γεγονός που δείχνει την πλούσια οξειδωτική δράση του διαλύματος, με πιθανή απόθεση τόσο διμερών όσο και τριμερών ενώσεων από τα πρόδρομα ιόντα του συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV). Ομοίως στην ανοδική σάρωση υπάρχει συνεχής καταγραφή κυρτωμάτων, που αντιστοιχούν σε οξειδώσεις των προηγούμενων αποθεμάτων.

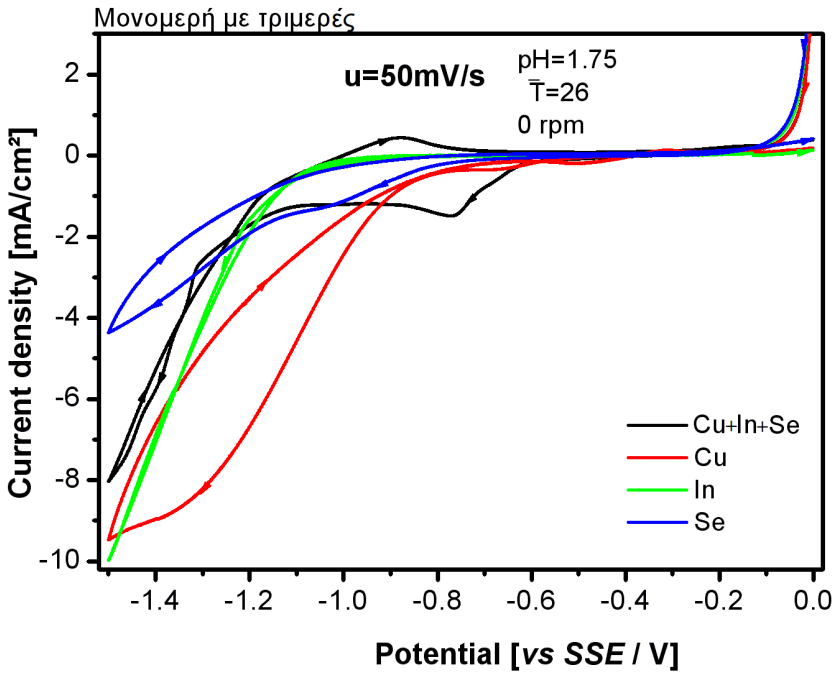
5.4.1 Σύγκριση Κυκλικών Τριμερούς με Μονομερών Συστημάτων

Συγκρίνοντας στο σχήμα 5.10 τις κυκλικές βολταμμετρίες βήματος σάρωσης 10 mV/sec των μονομερών συστημάτων Cu(II), In(III) και Se(IV) με αυτό του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV), είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα για την πορεία των αντιδράσεων στο τριμερές σύστημα.

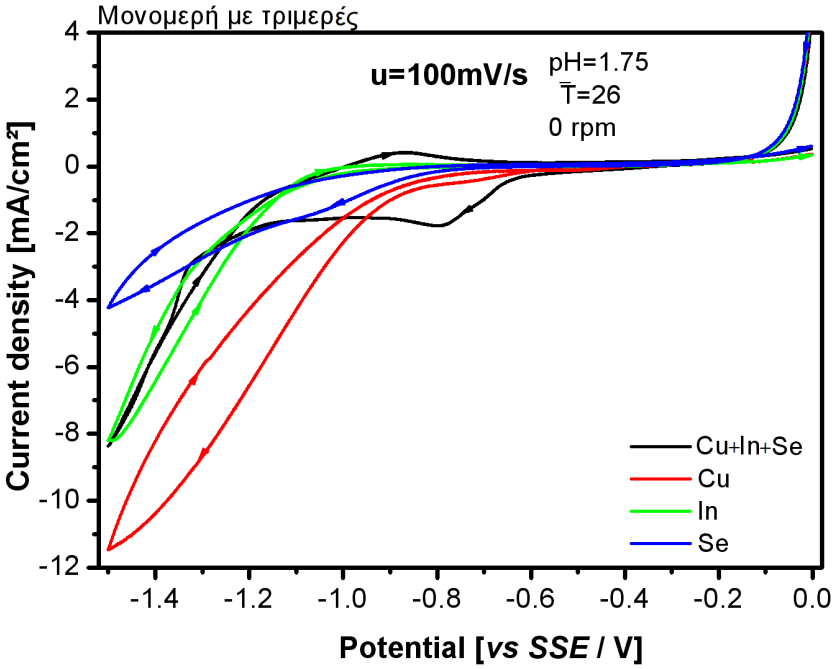
Καταρχήν από τα γραφήματα των μονομερών, μόνο ο Cu(II) εμφανίζει από τις πρώτες τιμές δυναμικού ρεύματα, άρα στο τριμερές σύστημα τα εμφανιζόμενα καθοδικά ρεύματα στα -0.57 V μάλλον οφείλονται στην απόθεση Cu. Ίσως και η κορυφή στο τριμερές να οφείλεται στην απόθεση μεταλλικού Cu, ο οποίος θα λειτουργήσει ως κέντρο πυρήνωσης για την τριμερή ένωση. Όμως είναι τέτοια η ένταση του ρεύματος όσο συνεχίζεται η σάρωση που είναι αδύνατον να μην συναποτείθεται και Se στο ηλεκτρόδιο υπό την μορφή Cu_xSe, αφού το μονομερές Se εμφανίζει ρεύματα από δυναμικά κατώτερα των -0.80 V. Μάλιστα ένα μεγάλο τμήμα του κυρτώματος αναγωγής στο τριμερές σύστημα συμπίπτει πλήρως με την αναγωγή του Se στο διάστημα -1 V με -1.17 V. Στο τελικό κομμάτι της καθοδικής σάρωσης ακολουθείται παρόμοια πορεία με αυτή του In, άρα είναι πιθανόν σε αυτό το τμήμα να γίνεται η διείσδυση του In στις αποθέσεις χαλκοσελινιδίων. Κατά την ανοδική σάρωση οι κορυφές οξείδωσης που παρατηρούνται για τα συστήματα Cu(II)+In(III)+Se(IV) και Cu δεν μπορούν να συσχετισθούν μεταξύ τους.



Σχήμα 5.10: Σύγκριση κυκλικής βολταμμετρίας ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) με τις αντίστοιχες των μονομερών συστημάτων, για βήμα σάρωσης 10 mV/sec.



Σχήμα 5.11: Σύγκριση κυκλικής βολταμμετρίας ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) με τις αντίστοιχες των μονομερών συστημάτων, για βήμα σάρωσης 50 mV/sec.



Σχήμα 5.12: Σύγκριση κυκλικής βολταμμετρίας ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) με τις αντίστοιχες των μονομερών συστημάτων, για βήμα σάρωσης 100 mV/sec.

Τα συγκριτικά γραφήματα βολταμμετρίας για ταχύτητες σάρωσης 50 mV/sec (σχήμα 5.11) και 100mV/sec (σχήμα 5.12) σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους. Η μελέτη τους δίνει

ανάλογα συμπεράσματα με αυτά των γραφημάτων της σάρωσης 10 mV/sec. Ουσιαστικά διαφέρουν στην ένταση των παραγόμενων ρευμάτων, και στην μικρή μετατόπιση σε πιο αρνητικά δυναμικά της κορυφής και του κυρτώματος αναγωγής του τριμερούς συστήματος, όσο αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης.

Τα συμπεράσματα της σύγκρισης των βολταμμετριών των μονομερών συστημάτων με του τριμερούς περιλαμβάνουν υποθέσεις για προαπόθεση διμερών ενώσεων Cu_xSe. Η σύγκριση γραφημάτων τριμερούς με των διμερών συστημάτων στην επόμενη υποενότητα είναι απαραίτητη για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων.

5.4.2 Σύγκριση Κυκλικών Τριμερούς με Διμερών Συστημάτων

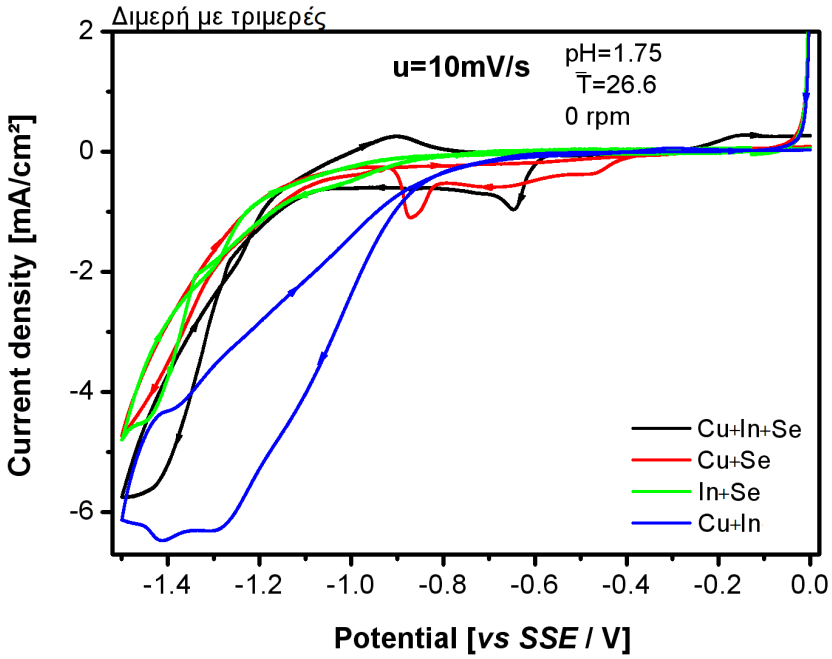
Η σύγκριση των γραφημάτων βολταμμετρίας των διμερών συστημάτων Cu(II)+Se(IV), Cu(II)+In(III), In(III)+Se(IV) με του τριμερούς Cu(II)+In(III)+Se(IV) αλλάζει αρκετά την εικόνα που δημιουργήθηκε για την πορεία σχηματισμού του τριμερούς ημιαγωγού στο προηγούμενο εδάφιο.

Στην πιο αργή σάρωση (10 mV/sec, σχήμα5.13) είναι εμφανές πλέον ότι η απόθεση τριμερών ενώσεων βασίζεται στην προ-απόθεση χαλκοσελινιδίων. Η απόθεση από το σύστημα Cu(II)+Se(IV) ξεκινά στα -0.39 V έναντι της έναρξης αναγωγικών αντιδράσεων στο τριμερές στα -0.57 V. Στο διμερές σύστημα ξεκινούσε ο σχηματισμός ενώσεων σεληνιδίων του χαλκού στα -0.47 V. Στο τριμερές σύστημα η αναγωγική κορυφή στα -0.65 V ίσως συνδέεται με την κορυφή του διμερούς στα -0.47 V, αν υποτεθεί ότι έχει μετατοπιστεί σε ποιο αρνητικά δυναμικά. Σε αυτό ίσως συμβάλλει η αναγωγή ιόντων In(III) στην επιφάνεια των διμερών αποθεμάτων. Η υπόθεση αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι σε αυτό το δυναμικό αντιστοιχεί μία από τις πιθανές αντιδράσεις σχηματισμού $CuInSe_2$ του κεφαλαίου 2.4:

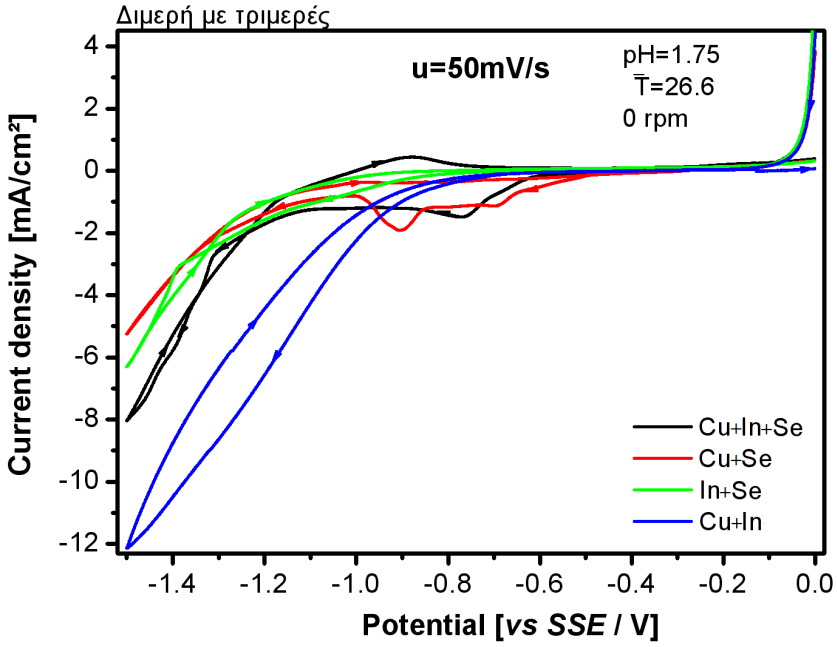
$$In^{3+} + 2CuSe + 3e^- \rightarrow CuInSe_2 + Cu \qquad (-0.045\ V\ /\ \textit{VS SHE})$$

Στο τελευταίο τμήμα των καθοδικών σαρώσεων (-1.18 V με -1.5 V) οι δράσεις αναγωγής του τριμερούς συστήματος συμπίπτουν με αυτή των διμερών που περιέχουν In. Αυτή η παρατήρηση είναι σύμφωνη με τις αναφορές στην βιβλιογραφία, όπου υποστηρίζεται ότι η απόθεση του In(III) απαιτεί υψηλά δυναμικά αναγωγής, και αφού έχουν αποτεθεί πρώτα φάσεις διμερών ενώσεων Cu_xSe.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στα διμερή συστήματα που περιέχουν ιόντα Se καταγράφονται μικρότερες τιμές ρεύματος. Αυτό οφείλεται στο ότι το Se δρα ως μόνωση για την κάθοδο, παθητικοποιώντας της. Ακριβώς για τον ίδιο λόγο όλες οι ηλεκτροχημικές δράσεις μετατοπίζονται σε ποιο αρνητικά δυναμικά.



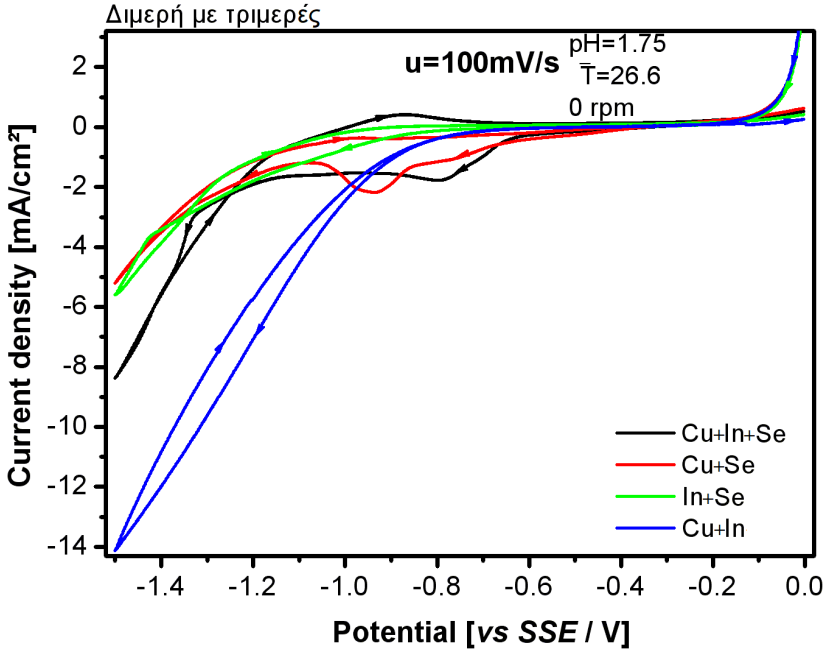
Σχήμα 5.13: Σύγκριση κυκλικής βολταμμετρίας ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) με τις αντίστοιχες των διμερών συστημάτων, για βήμα σάρωσης 10 mV/sec.



Σχήμα 5.14: Σύγκριση κυκλικής βολταμμετρίας ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) με τις αντίστοιχες των διμερών συστημάτων, για βήμα σάρωσης 50 mV/sec.

Αύξηση της ταχύτητας σάρωσης (σχήμα 5.14 για βήμα 50 mV/sec και σχήμα 5.15 για βήμα 100 mV/sec) ενισχύει τις προηγούμενες παρατηρήσεις, αφού δεν φέρουν μεγάλες διαφορές από την σάρωση των 10 mV/sec. Παρατηρούνται μονάχα μικρές μετατοπίσεις σε

πιο αρνητικά δυναμικά και αύξηση των καταγραφόμενων ρευμάτων όσο το δυναμικό προχωρά σε ποιο αρνητικές τιμές. Τέτοια συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη για αύξηση του βήματος σάρωσης.



Σχήμα 5.15: Σύγκριση κυκλικής βολταμμετρίας ηλεκτρολυτικού διαλύματος του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) με τις αντίστοιχες των διμερών συστημάτων, για βήμα σάρωσης 100 mV/sec.

5.5 Κυκλική Φώτο–Βολταμμετρία Τριμερούς Συστήματος

Σε αυτή την ενότητα περιγράφεται η μελέτη των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων των τριμερών συστημάτων Cu(II)+In(III)+Se(IV) με τη μέθοδο της φώτο−βολταμμετρίας, υπό εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού − σκότους. Με αυτό τον τρόπο ελέγχεται η ύπαρξη φώτοενεργών ειδών στο λουτρό και κατ' επέκταση στα αποθέματα (ενώσεις σεληνιδίων).

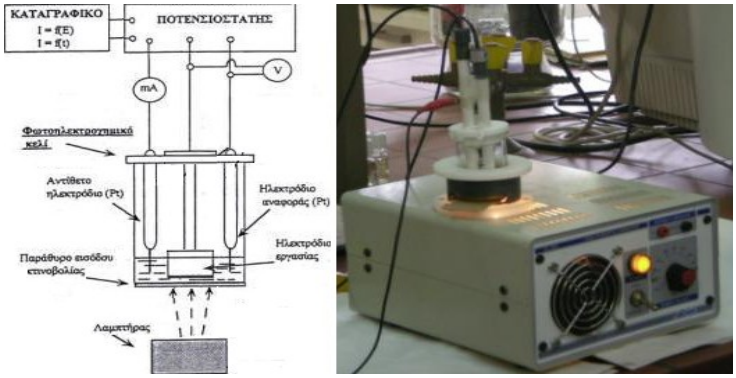
Υπό τις εναλλαγές φωτισμού − σκότους αναμένεται ότι φωτεινή ακτινοβολία με κατάλληλα μήκη κύματος θα διεγείρει τα ημιαγώγιμα στρώματα χαλκοσεληνιδίων που έχουν ήδη αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο. Οι εναλλαγές φωτισμού θα οδηγήσουν σε αύξηση των ηλεκτρικών φορέων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, που προέρχονται από τον διαχωρισμό οπών – ηλεκτρονίων κατά την διέγερση του ημιαγώγιμου αποθέματος. Αύξηση του συνολικού φορτίου στο ηλεκτρόδιο οδηγεί σε αύξηση στο φορτίο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Με την αύξηση του φορτίου της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος, αυξάνοντας έτσι και την κινητικότητα των ιόντων του διαλύματος. Η αυξημένη κινητικότητα ενισχύει το φαινόμενο μεταφοράς μάζας στο

ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα να καταλήγει σε αυτό μεγαλύτερος αριθμός ιόντων. Ο όλος μηχανισμός που περιγράφηκε έχει ως αποτέλεσμα στα γραφήματα να εμφανιστούν διαφορετικές εντάσεις ρεύματος εξαιτίας των συνεχόμενων εναλλαγών φωτισμού, συγκριτικά με την απουσία φωτός για τα ίδια δυναμικά. [36]

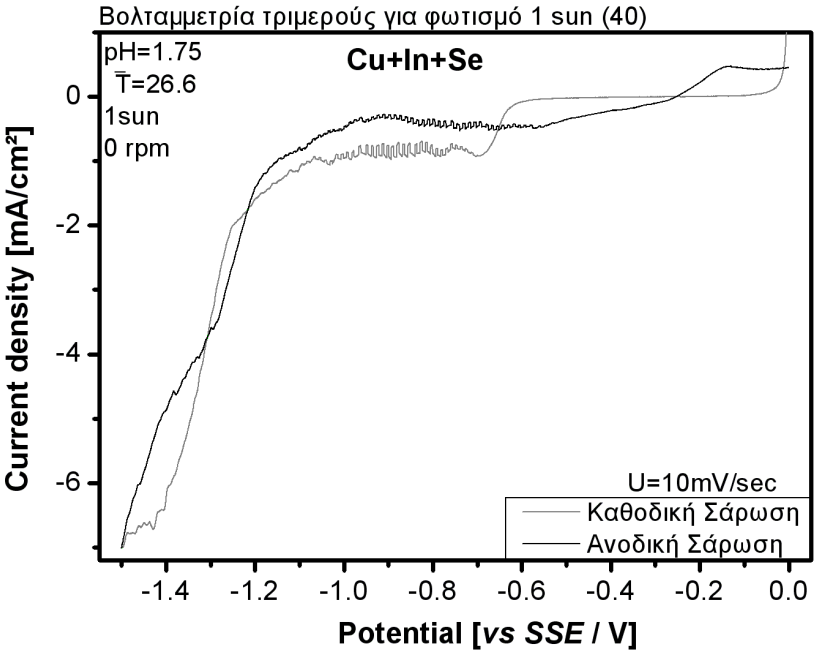
Για τις ανάγκες του συγκεκριμένου πειράματος απαιτείται η διάταξη του σχήματος 5.16. Η διαφορά από την προηγούμενη διάταξη (σχήμα 4.2, σελίδα 46) είναι ότι ηλεκτρολυτικό διάλυμα και ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε μικρότερη κυψελίδα. Η συνδεσμολογία παραμένει ίδια. Η κυψελίδα στη συνέχεια εφαρμόζει στη βάση της διάταξης όπου υποβάλλεται μηχανικά σε εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού – σκότους, με τη χρήση μίας λάμπας αλογονιδίων ρυθμιζόμενης έντασης από 30 έως 100 σύμφωνα με τις ενδείξεις του οργάνου. Η ένδειξη 50 αντιστοιχεί σε ένταση φωτός 1 sun (*1 sun ≈ 100 mW/cm²*) και το 70 σε ένταση 2 sun.

Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα φώτο−βολταμμετρίας υπό εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού – σκότους. Στο πρώτο μελετήθηκαν οι μεταβολές των εντάσεων ρεύματος για φωτισμό έντασης 40 και ταχύτητες σάρωσης 2 mV/sec, 5mV/sec και 10 mV/sec. Στο δεύτερο πείραμα το λουτρό φωτίστηκε από φως έντασης 40, 50, 60, 70 και 80. Ο ρυθμός σάρωσης καθορίστηκε, με βάση τα αποτελέσματα του πρώτου πειράματος στα 5 mV/sec. Με την σταδιακή αύξηση της έντασης του φωτός αναμένεται να φανούν φωτοαγώγιμες διεργασίες που δεν είναι εύκολο να φανούν στις χαμηλότερες εντάσεις.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.17 η βολταμμετρία για το τριμερές σύστημα υπό φωτισμό έντασης 40 (περίπου ένταση 1 sun) και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/sec θυμίζει έντονα την γενική πορεία του τριμερούς χωρίς φωτισμό (σχήμα 5.8, σελίδα 42). Η μεγαλύτερη διαφορά όμως είναι η εμφάνιση φωτοαπόκρισης υπό την μορφή ταλάντωσης της καμπύλης των ρευμάτων (φωτορεύματα), με τα μέγιστα να αντιστοιχούν σε περιόδους μη φωτισμού (σκότους) και τα ελάχιστα σε περιόδους φωτισμού. Η φωτοαπόκριση εμφανίζεται στη περιοχή δυναμικών από -0.69 V έως -1.05 V και για την καθοδική σάρωση και για την ανοδική.



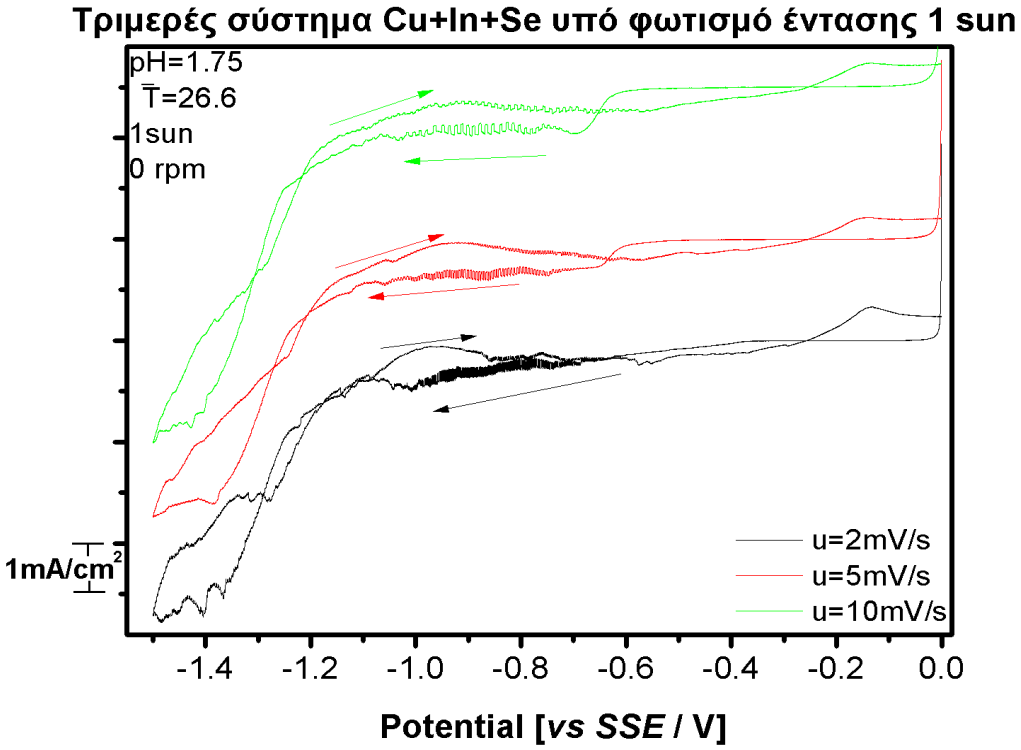
Σχήμα 5.16: Διάταξη κυκλικής φώτο−βολταμμετρίας.



Σχήμα 5.17: Κυκλική φώτο−βολταμμετρία τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV), υπό εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού (40) – σκότους, ταχύτητα σάρωσης 10 mV/sec.

Η περιοχή των φωτορευμάτων δίνει δύο σημαντικά στοιχεία για τον χαλκοπυριτικό ημιαγωγό: i) την ιδανική περιοχή δυναμικών απόθεσης για την ηλεκτροχημική παρασκευή φωτοβολταϊκών διατάξων και ii) το είδος της αγωγιμότητας, η οποία είναι p-type, καθώς για τις περιόδους φωτισμού καταγράφονται αρνητικότερα φωτορεύματα.

Στο υπόλοιπο εύρος δυναμικών οι όποιες διαφορές εντοπίζονται κατά την ανοδική και την καθοδική σάρωση, συγκριτικά με τις βολταμμετρίες χωρίς φωτισμό, μπορούν να δικαιολογηθούν επίσης από την επίδραση του φωτός, παρόλο που δεν υπάρχει εμφανής φωτοαπόκριση. Όσο η καθοδική σάρωση περνά σε πιο αρνητικά δυναμικά η φωτοαπόκριση του ημιαγωγού σταματά για δύο αίτια. Πρώτον η αναγωγή ιόντων υδρογόνου ενισχύει την παράγωγη αέριου H_2, το οποίο καλύπτει την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπλέον διαλύει τα αποθέματα χαλκοσεληνιδίων. Δεύτερον σε αυτά τα δυναμικά το στοιχειακό In (που δεν είναι φωτοαγώγιμο) προσκολλάται στην επιφάνεια των φωτοενεργών χαλκοσελινιδίων, με αποτέλεσμα να υπερκαλύπτει την επιφάνεια, άρα και να αποκόπτει και αυτό με τη σειρά του τον φωτισμό στην ενεργή επιφάνεια. Όμως, παρόλο που η κάλυψης της φωτοενεργής επιφάνειας με In και H_2 μπορεί να εμποδίζει τον πλήρη φωτισμό των αποθεμάτων, η διέγερση και ο διαχωρισμός φορών στα ημιαγώγιμα αποθέματα δεν σταματά. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι τα φωτορεύματα, αν και με πάρα πολύ μικρή ένταση, συνεχίζουν να καταγράφονται, ώστε η καμπύλη βολταμμετρίας να διαφέρει ελαφρώς από αυτή που λαμβάνεται απουσία φωτός.

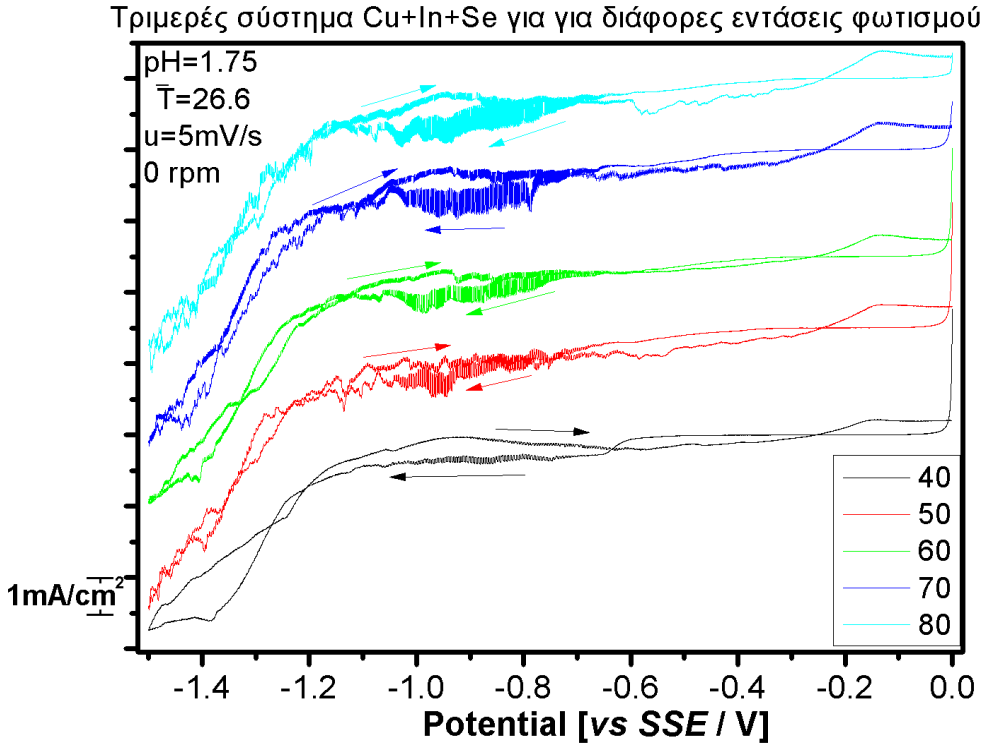


Σχήμα 5.18: Κυκλική φώτο–βολταμμετρία του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III) +Se(IV), υπό εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού – σκότους, έντασης φωτός 1sun.

Στο επόμενο σχήμα (σχήμα 5.18) δίνεται το γράφημα της φώτο-βολταμμετρίας του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) υπό φωτισμό έντασης ένδειξης 40, για βήματα σάρωσης 2 mV/sec, 5mV/sec και 10 mV/sec. Επειδή η περιοχή φωτοαπόκρισης είναι κοινή για όλες τις ταχύτητες σάρωσης, τα γραφήματα έχουν μετατοπισθεί ως προς τον άξονα των ρευμάτων για καλύτερη ευκρίνεια.

Κατά την καθοδική σάρωση, οι αναγωγές άρχισαν στα -0.37 V για την περίπτωση βήματος σάρωσης 2 mV/sec, στα -0.58 V για 5mV/sec και στα -0.6 V για 10 mV/sec. Η εμφάνιση καθοδικών ρευμάτων πριν τη φωτοαπόκριση επαληθεύει την προϋπόθεση να έχει αποτεθεί πρώτα ένα στρώμα σεληνιούχων ενώσεων στο ηλεκτρόδιο, ώστε να αποτεθεί επί αυτού το In(III).

Φωτορεύματα εντοπίζονται περίπου στο εύρος δυναμικών από -0.69 V έως -1.05 V για κάθε σάρωση. Η πυκνότητα των κροσσών κατά την ταλάντωση είναι μεγαλύτερη για μικρότερες ταχύτητες σάρωσης. Κατά την ανοδική σάρωση εμφανίζεται φωτοαπόκριση στην περιοχή δυναμικών περίπου από -0.96 V έως -0.56 V. Οι υπόλοιπες διαφορές που καταγράφονται στα άκρα των δυναμικών σάρωσης οφείλονται στη δράση των H_2 και In κατά τον φωτισμό.



Σχήμα 5.19: Κυκλική φώτο–βολταμμετρία του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III) +Se(IV) υπό εναλλασσόμενες συνθήκες φωτισμού – σκότους, για αυξανόμενη ένταση φωτός, ταχύτητα σάρωσης 5mV/sec.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων βολταμμετρίας υπό φωτισμό, τα γραφήματα ελήφθησαν για ταχύτητα σάρωσης 5mV/sec, με αύξηση της έντασης του φωτός στις ενδείξεις του οργάνου 40, 50, 60, 70 και 80. Με αυτό τον τρόπο θεωρήθηκε ότι είναι δυνατόν να υπερνικηθεί το αρνητικό φαινόμενο της υπερκάλυψης της ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας από το In και το H_2, ώστε να φανούν καλύτερα οι φώτο-οξειδοαναγωγικές δράσεις του τριμερούς συστήματος.

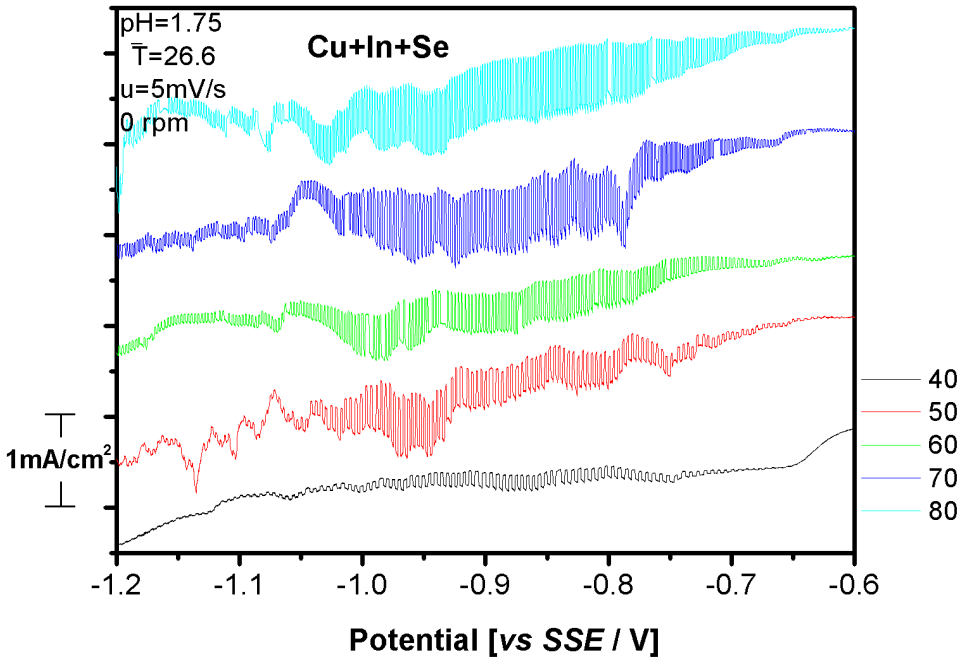
Στα γραφήματα βολταμμετρίας (σχήμα 5.19) υπό αυτές τις συνθήκες φαίνεται ότι η αύξηση της έντασης του φωτός δίνει υψηλότερη φωτοαπόκριση σε όλο το εύρος των δυναμικών συγκριτικά με την περίπτωση ένταση φωτός 40. Για λόγους ευκρίνειας τα γραφήματα της κάθε σάρωσης έχουν μετατοπισθεί μεταξύ τους ως προς τον κατακόρυφο άξονα. Η γενική πορεία των καμπυλών για αυξανόμενη ένταση φωτός δεν διαφέρει. Διαφορές εντοπίζονται κυρίως στην ένταση και το εύρος των φωτορευμάτων στην κύρια περιοχή φωτοαπόκρισης, και στην διατήρηση των φωτορευμάτων στα υπόλοιπα δυναμικά.

Συγκεκριμένα στη σάρωση για ένταση φωτός ένδειξης 40 η αναγωγή ξεκινά στα -0.6 V, ενώ σε όλες στις υπόλοιπες ξεκινούν για δυναμικό ίσο με -0.35 V. Αφού αποτεθεί το πρώτο

ημιαγώγιμο στρώμα, κατά την καθοδική σάρωση αρχίζει η καταγραφή φωτορευμάτων στα -0.57 V, εκτός της έντασης 40 που εμφανίζονται περίπου στα -0.69 V. Η φωτοαπόκριση θα διατηρηθεί οριακά με ένα σταθερό πλάτος ταλάντωσης που δε ξεπερνά τα 0.1 mA/cm^2, έως και την λήξη της συνολικής σάρωσης για τις εντάσεις φωτισμού από 50 και άνω.

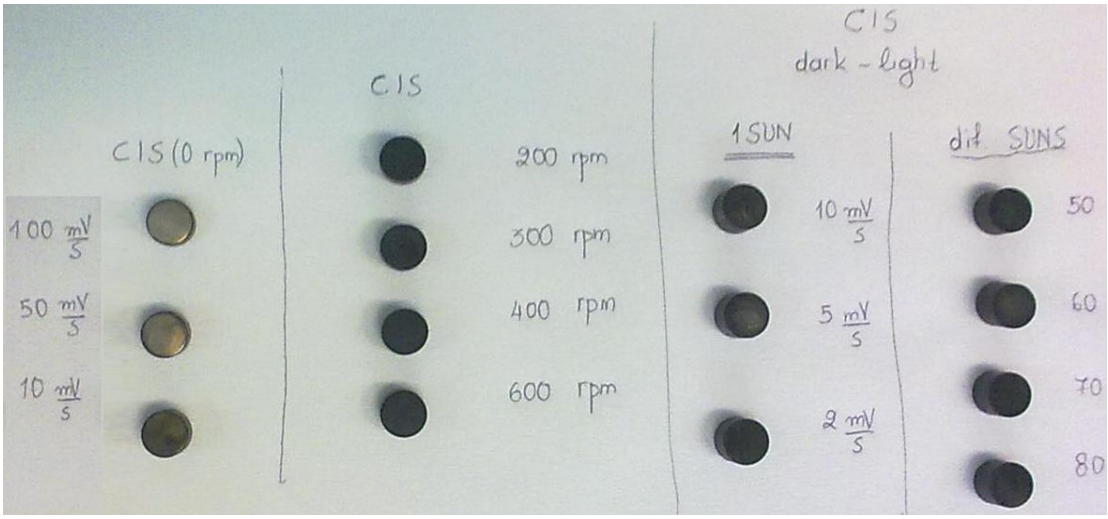
Στο σχήμα 5.20 εστιάζεται η περιοχή δυναμικών μεταξύ -0.60 V με -1.20 V κατά την αναγωγή, όπου παρατηρούνται τα μέγιστα πλάτη ταλάντωσης υπό φωτισμό. Φαίνεται ότι αύξηση της έντασης φωτισμού οδηγεί σε αύξηση του πλάτους της ταλάντωσης. Κυρίως όμως παρατηρείται η διεύρυνση της περιοχής δυναμικών που εμφανίζεται η μέγιστη φωτοαπόκριση για αύξηση της έντασης φωτός.

Αφού ολοκληρώθηκαν όλα τα πειράματα της βολταμμετρίας του τριμερούς συστήματος, συγκεντρώθηκαν όλα τα ηλεκτρόδια για να μελετηθεί οπτικά η ποιότητα των αποθεμάτων τους (σχήμα 5.21). Στη πρώτη στήλη *CIS (O rpm)* βρίσκονται τα πρώτα ηλεκτρόδια των πειραμάτων βολταμμετρίας για τα τρία βήματα σάρωσης, που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 5.4, ενώ στην δεύτερη στήλη *CIS* βρίσκονται τα ηλεκτρόδια που μελετήθηκαν υπό περιστροφή του ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόδια της ενότητας 5.5 εμφανίζονται στη στήλη *CIS dark – light*. Η υπόστυλη *1 SUN* δίνει τα ηλεκτρόδια που προέκυψαν από τις βολταμμετρίες της αντίστοιχης έντασης φωτός για τις διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Τα ηλεκτρόδια για αυξανόμενη ένταση φωτός παρουσιάζονται στη στήλη *dif SUNS*.



Σχήμα 5.20: Εύρος δυναμικών που παρατηρείται η μέγιστη φωτοαπόκριση κατά την ανοδική σάρωση της κυκλικής φώτο–βολταμμετρίας του τριμερούς συστήματος Cu(II) +In(III)+Se(IV), για αυξανόμενη ένταση φωτός.

Καταρχήν πρέπει να σημειωθεί ότι σε καμία περίπτωση δεν εμφανίστηκαν έντονες οξειδωτικές τάσεις κατά την ανοδική σάρωση, ώστε να καταστραφούν τα αποθέματα που δημιουργήθηκαν κατά την καθοδική σάρωση. Όπως είναι εμφανές τα ηλεκτρόδια που φέρουν σκουρόχρωμα στρώματα αποθεμάτων ανήκουν στην κατηγορία των πειραμάτων που η μεταφορά ιόντων στα ηλεκτρόδια ενισχύθηκε είτε με φωτισμό, είτε με περιστροφή, του ηλεκτροδίου. Συνεπώς τα σκούρα χρώματα οφείλονται στην αύξηση της αποτιθέμενης ποσότητας. Τα δε ηλεκτρόδια της πρώτης σειράς πειραμάτων δεν φέρουν επαρκείς ποσότητες αποθεμάτων για να καλυφθούν πλήρως.



Σχήμα 5.21: Ηλεκτρόδια εργασίας Ti, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας των τριμερών συστημάτων. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων έχουν σχηματιστεί αποθέματα ενώσεων Cu-In-Se, τα οποία διαφέρουν ανάλογα με τις συνθήκες των πειραμάτων.

Κεφάλαιο 6ο: Μελέτη Αποθεμάτων Συστήματος Cu(II)+Se(IV)

6.1 Προετοιμασία Πειράματος Παλμικών Αποθέσεων

Από το θεωρητικό σκέλος της παρούσας εργασίας είχε επισημανθεί ο σχηματισμός διμερών ενώσεων χαλκοσεληνιδίων ως προϋπόθεση σχηματισμού του χαλκοπυριτικού ημιαγωγού $CuInSe_2$. Τα πειράματα κυκλικής βολταμπερομετρίας επιβεβαίωσαν αυτή τη τάση. Συγκεκριμένα απεδείχθη ότι 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. Αντιθέτως στο μονομερές σύστημα In(III), ή στα διμερή συστήματα Cu(II) +In(III) ή In(III)+Se(IV), αποθέσεις παρατηρήθηκαν μόνο όταν η έντονη αναγωγή του H_2 στα αρνητικά δυναμικά παρέσυρε τα πρόδρομα ιόντα του In σε απόθεση.

Όλα αυτά τα πειραματικά δεδομένα οδήγησαν στην οργάνωση πειραμάτων απόθεσης από ηλεκτρολυτικά διαλύματα του διμερούς συστήματος Cu(II)+Se(IV) επί ηλεκτροδίου Ti, ώστε να μελετηθούν ξεχωριστά τα αποθέματα των χαλκοσεληνιδίων. Κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού των διμερών ενώσεων θα βοηθήσει να κατανοηθεί ο ρόλος των προαποθεμάτων Cu_xSe στην ανάπτυξη των λεπτών υμενίων του ημιαγωγού $CuInSe_2$.

Στα πειράματα αυτά γίνεται προσπάθεια να αναπαραχθούν υμένια ενώσεων Cu_xSe ακριβώς στις ίδιες συνθήκες με αυτά στην περίπτωση ενός ηλεκτρολυτικού λουτρού του τριμερούς συστήματος. Με αυτό το τρόπο θα είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι τα υμένια Cu_xSe που προκύπτουν ταυτίζονται με τα προαποθέματα στην περίπτωση του τριμερούς συστήματος. Συνεπώς σε ηλεκτρολυτικά λουτρά των 100 ml για διμερή συστήματα Cu(II) +Se(IV) τα πρόδρομα προέρχονται από ενώσεις $Cu(NO_3)_3$ και SeO_2. Το pH του λουτρού ρυθμίζεται στο 1.4, ενώ δεν υπάρχει περιστροφή του ηλεκτροδίου εργασίας. Ο χρόνος απόθεσης ρυθμίζεται στα 20 λεπτά. Οι περισσότερες αποθέσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (*R.T., μεταξύ 25.9 και 27 ^oC*). Το συνολικό φορτίο απόθεσης μετρήθηκε από ειδικό πρόγραμμα κουλομετρίας, που φέρει το λογισμικό του ποτενσιοστάτη.

Οι μεταβλητές παράμετροι του πειράματος ήταν η μεταβολή των συγκεντρώσεων των προδρόμων ιόντων Cu(II) και Se(IV) στο λουτρό, η οποία προσδιορίστηκε με βάση τον σχετικό λόγο Q_{liq} των συγκεντρώσεων τους:

$$Q_{liq} = \frac{[Cu(II)]}{[Se(IV)]}.$$

Οι ακριβείς συστάσεις των λουτρών παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1. Στη πρώτη στήλη δίνεται η σύσταση/όνομα των λουτρών που χρησιμοποιήθηκαν (ορισμένη με βάση την απόλυτη αναλογία συγκεντρώσεων των προδρόμων στο λουτρό), ενώ στις δύο επόμενες δίνονται οι συγκεντρώσεις των προδρόμων σε mM. Ο λόγος Q_{liq} στην τέταρτη στήλη αποτυπώνει την περίσσεια χαλκού για τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, ή σεληνίου για τιμές μικρότερες της μονάδας.

Πίνακας 6.1: Συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτικών λουτρών διμερών συστημάτων απόθεσης Cu(II)+Se(IV)

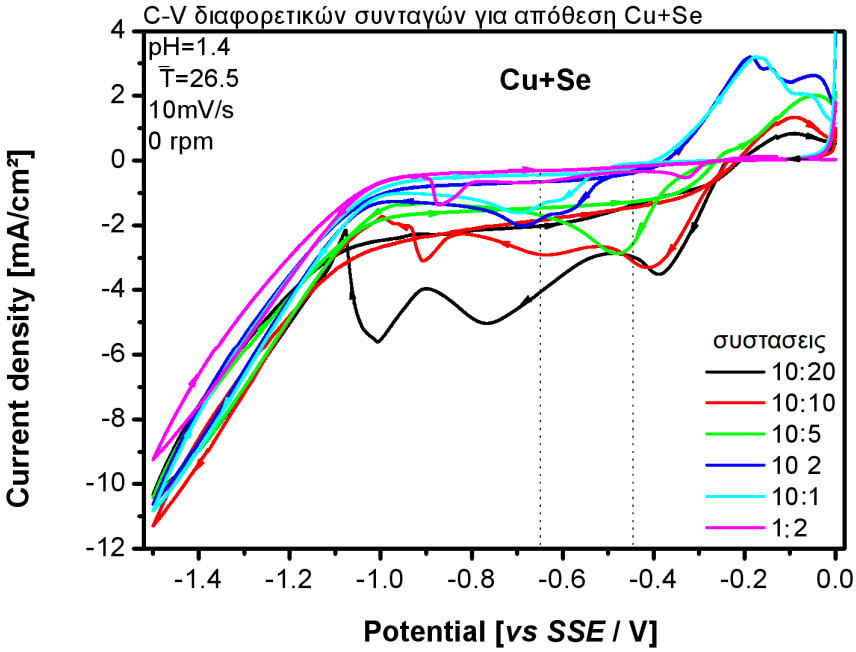
σύσταση	Cu(II) (mM)	Se(IV) (mM)	Q_{liq}
10:20	10	20	0.5
10:10	10	10	1
10:5	10	5	2
10:2	10	2	5
10:1	10	1	10
1:2	1	2	0.5

Η πρώτη και η τελευταία σύσταση λουτρών έχουν τον ίδιο λόγο Q_{liq}, αλλά με την τελευταία να περιέχει πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις προδρόμων. Αυτό αποσκοπεί στην μελέτη διαφορών στην απόθεση από λουτρό υψηλής συγκέντρωσης προδρόμων ιόντων και από λουτρό χαμηλής συγκέντρωσης, αλλά ίδιας απόλυτης αναλογίας Q_{liq}. Στην περίπτωση λουτρών με $Q_{liq} = 2$ έγιναν αποθέσεις και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (40°, 60°, 80^oC), ώστε να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού στην απόθεση.

Τελευταία παράμετρος είναι η ρύθμιση του δυναμικού απόθεσης από τις κυκλικές βολταμμετρίες των λουτρών αυτών (σχήμα 6.1). Όλα τα λουτρά εμφανίζουν από μία χαρακτηριστική κορυφή αναγωγής (ή υπό την μορφή κυρτώματος)περίπου στα δυναμικά -0.45 V και -0.65 V. Για αυτό αποφασίστηκε για κάθε σύσταση λουτρού να γίνουν δύο αποθέσεις, μία για κάθε δυναμικό (E_1 = -0.65 V και E_2 = -0.45 V). Με αυτό τον τρόπο ελέγχεται και η παράμετρος της απόθεσης σε διαφορετικά δυναμικά.

Μετά την παρασκευή των λεπτών υμενίων, σε όλα τα δείγματα έγινε μελέτη της δομής τους με περιθλασιμετρία ακτίνων X (ή ακτινανάλυση X.R.D.), της ατομικότητας τους *(At%)* με τη τεχνική E.D.A.X.. και της μορφολογίας τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία (S.E.M.). Η περιθλασιμετρία, πέραν της μελέτης της κρυσταλλικότητας, βοήθησε στην ταυτοποίηση των διμερών φάσεων Cu_xSe που σχηματίστηκαν. Αυτές αναμένεται να είναι οι CuSe, Cu_2Se, $Cu_{1.8}Se$, $Cu_{2-x}Se$, Cu_2Se_x, $CuSe_2$ και Cu_3Se_2. Σε αυτό το σημείο επισημαίνεται ότι οι ενώσεις

$Cu_{1.8}Se$ και $Cu_{2-x}Se$ δίνουν κορυφές ανάκλασης Bragg σχεδόν σε ταυτόσημες γωνίες, οπότε θα αναγράφονται όλες ως $Cu_{2-x}Se$, καθώς είναι η επικρατέστερη μορφή.



Σχήμα 6.1: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικών λουτρών των διμερών συστημάτων Cu(II)+Se(IV), διαφορετικών συγκεντρώσεων, για την ρύθμιση του δυναμικού απόθεσης.

6.2 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 0,5

Στην περίπτωση αναλογίας συστατικών του λουτρού ίση με Q_{liq}=0.5 παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια ενώσεων Cu_xSe στα δυναμικά E_1 = -0.65 V και E_2 = -0.45 V από δύο διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά: ένα με υψηλές συγκεντρώσεις προδρόμων ιόντων (*10 mM $Cu(NO_3)_3$ και 20 mM SeO_2*) και ένα χαμηλών (*1 mM $Cu(NO_3)_3$ και 2 mM SeO_2*). Για κάθε περίπτωση τα υμένια εξετάζονται ξεχωριστά, ενώ στο τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση τη διαφορά της συγκέντρωσης των προδρόμων.

6.2.1 Διάλυμα Υψηλής Συγκέντρωσης

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με το όργανο S.E.M. απέδειξαν ότι και για τα δύο δυναμικά απόθεσης τα παραχθέντα λεπτά υμένια είναι ψαθυρά, που τείνουν να αποκτήσουν φυλλοειδή δομή. Εκ των δύο, το υμένιο από δυναμικό απόθεσης -0.65 V (σχήμα 6.2) φέρει σχηματισμούς μικρότερου μεγέθους συγκριτικά με αυτό από δυναμικό απόθεσης -0.45 V (σχήμα 6.3), το οποίο φέρει μεγαλύτερους σχηματισμούς και λιγότερα κενά.

Στις πρώτες στήλες του πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 6.2) δίνονται οι συνθήκες

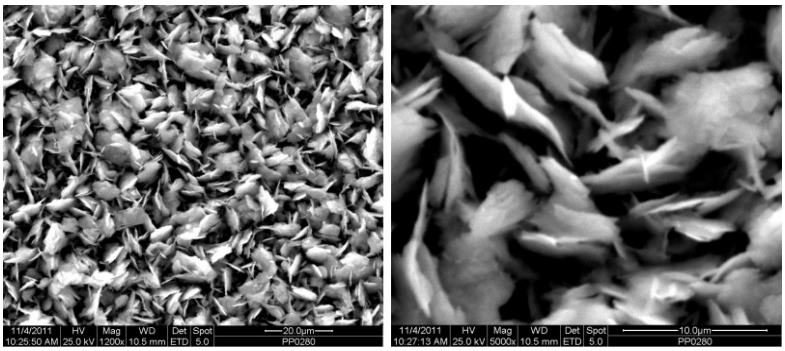
απόθεσης (σύσταση, αναλογία ιόντων Q_{liq} και θερμοκρασία λουτρού, δυναμικό απόθεσης $E_{αποθ}$). Η πέμπτη στήλη δίνει το φορτίο $Q_{ηλ}$ (S.I. Coulomb) κατά την ηλεκτρόλυση που διαπέρασε συνολικά τα ηλεκτρόδια. Το φορτίο $Q_{ηλ}$ αποτελεί ένα μέτρο υπολογισμού της συνολικής ποσότητας ιόντων του ηλεκτρολυτικού συστήματος Cu(II)+Se(IV) που ανάγονται στο ηλεκτρόδιο *Ti*. Ο υπολογισμός του βασίζεται στη απλή σχέση $Q = It$, όπου I το συνολικό καθοδικό ρεύμα που διαπέρασε το ηλεκτρόδιο στο χρόνο t της απόθεσης. Στις τελευταίες στήλες δίνονται τα αποτελέσματα της ατομικότητας (*At%*) των στερεών αποθεμάτων σε Cu και Se, και ο λόγος τους για την μελέτη της περίσσειας ποσοτήτων Cu ή Se:

$$Q_{solid} = \frac{[Cu]}{[Se]}$$

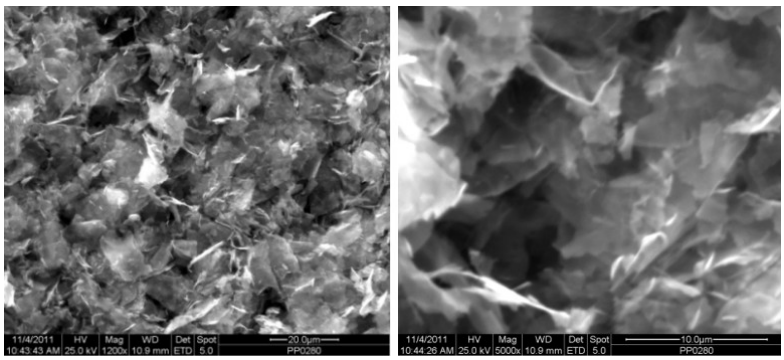
Από την τιμή της αναλογίας των συγκεντρώσεων Q_{solid} (μικρότερη της μονάδας) φαίνεται ότι υπάρχει μεγάλη περίσσεια Se στα υμένια. Αυτό ήταν αναμενόμενο από τις εικόνες μικροσκοπίας γιατί οι λευκές περιοχές αντιστοιχούν σε ενώσεις Se.

Πίνακας 6.2: Ατομικότητες Cu, Se των λεπτών υμενίων από λουτρό σύστασης 10:20

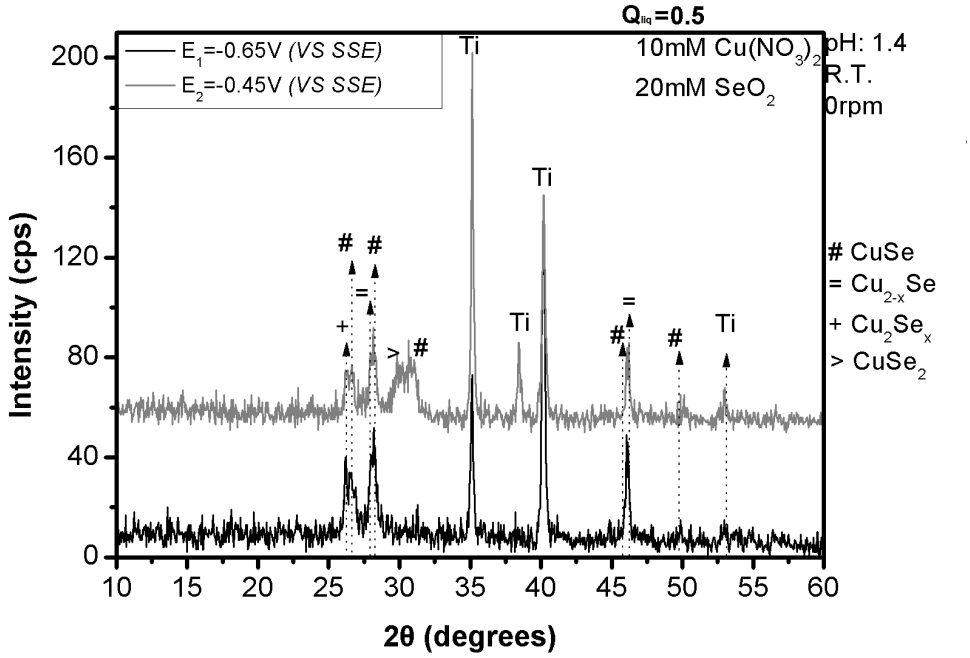
σύσταση	Q_{liq}	T (°C)	$E_{αποθ}$ (V)	$Q_{ηλ}$ (C)	[Cu] (At%)	[Se] (At%)	Q_{solid}
10:20	0.5	R.T	-0.65	-4.07	20.97	79.03	0.27
10:20	0.5	R.T	-0.45	-2.49	25.88	74.12	0.35



Σχήμα 6.2: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, που προκύπτει από λουτρό υψηλής συγκέντρωσης, σύστασης 10:20 (ή Q_{liq} = 0.5), με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.



Σχήμα 6.3: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, που προκύπτει από λουτρό υψηλής συγκέντρωσης, σύστασης 10:20 (ή Q_{liq} = 0.5), με δυναμικό απόθεσης -0.45 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.



Σχήμα 6.4: Περιθλασιμετρία λεπτών υμενίων, που προκύπτουν από λουτρό υψηλής συγκέντρωσης, σύστασης 10:20 (ή Q_{liq} = 0.5), με δυναμικά απόθεσης -0.65 V και -0.45 V.

Τέλος οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ με το όργανο X.R.D. έγιναν σε γωνίες *2θ* από 10° έως 60°, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25° C). Το βήμα σάρωσης ήταν 0.083°, με χρονική διάρκεια 1 sec. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε άξονες γωνίας ανάκλασης Bragg 2θ προς ένταση, μετρημένη σε cps (*counts per second*). Σε αυτά τα γραφήματα δεν έχει σημασία η ακριβής γνώση των εντάσεων των κορυφών, αλλά η ποιοτική γνώση της έντασης τους ως δείκτης της κρυσταλλικότητας του εκάστοτε υμενίου, ή της μεταβολής της έντασης και της θέσης μίας κορυφής μεταξύ των διαφόρων συνθηκών απόθεσης. Τέλος, συγκρίνοντας τις τιμές των γωνιών που εντοπίζονται πειραματικά οι κορυφές με τις πρότυπες τιμές της J.C.P.D.S., είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν κρυσταλλικά επίπεδα και διμερείς ενώσεις που έχουν αναπτυχθεί στα στερεά υμένια. Μικρές αποκλίσεις των πειραματικών τιμών από αυτές των προτύπων (μεγαλύτερες των ±0.05°) αποκλείονται ως επίπεδα διαφορετικού κρυσταλλικού προσανατολισμού ή διμερείς ενώσεις διαφορετικής στοιχειομετρίας.

Τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας των δύο υμενίων προβάλλονται στο σχήμα 6.4. Σε αυτά εμφανίζονται κορυφές στις γωνίες 35.19°, 38.42°, 40.17° και 53°, που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα του Ti. Η μεγάλη ένταση των κορυφών Ti δείχνει ότι το πάχος των λεπτών υμενίων είναι σχετικά μικρό ώστε οι ακτίνες Χ μπορούν να διακρίνουν το υπόστρωμα. Μόνο στην περίπτωση του υμενίου των -0.65 V απουσιάζει μια εκ των κορυφών. Ενδεχομένως σε αυτή τη περίπτωση να δημιουργήθηκε υμένιο κατάλληλου πάχους και κρυσταλλικού

προσανατολισμού ώστε να υπερκαλύψει το συγκεκριμένο κρυσταλλικό επίπεδο του Ti.

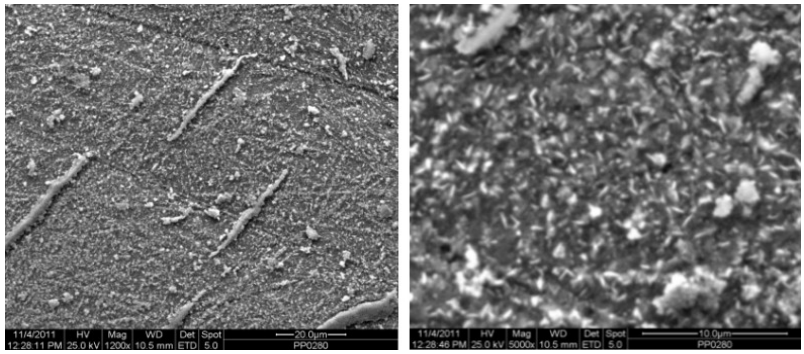
Μεταξύ των δύο δυναμικών απόθεσης, το πιο αρνητικό δυναμικό εμφανίζει κορυφές μεγαλύτερης έντασης, άρα και κρυσταλλικότητας, οι οποίες αντιστοιχούν στις ενώσεις Cu_2Se_x, CuSe και $Cu_{2-x}Se$. Όλες οι κορυφές εμφανίζονται σε τυχαίους προσανατολισμούς, χωρίς να μπορεί να γίνει η αντιστοίχιση σε κάποιο γνωστό κρυσταλλογραφικό επίπεδο (hkl). Η συνεχής διακύμανση του υποβάθρου αντιστοιχεί σε κρυσταλλικούς προσανατολισμούς διαφόρων διμερών ενώσεων Cu_xSe που δεν αναπτύχθηκαν πολύ κατά την πυρήνωση.

Στο υμένιο στους -0.45 V, αν και με μικρότερης έντασης κορυφές, εμφανίζει ένα επιπλέον εύρος κορυφών σε γωνίες μεταξύ 30° και 32°, υπό μορφή πλατώματος. Η ταυτοποίηση έδειξε ότι η γωνία περίπου στους 30° οφείλεται σε μια επιπλέον διμερή ένωση που εμφανίζεται, την $CuSe_2$.

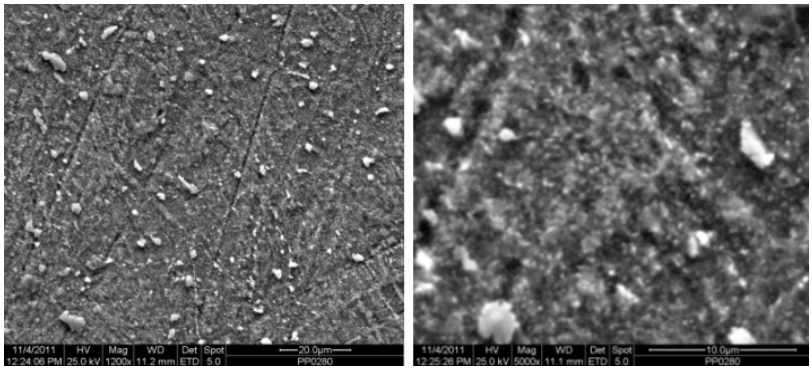
6.2.2 Διάλυμα Χαμηλής Συγκέντρωσης

Η μελέτη των αποθεμάτων από ηλεκτρολυτικό λουτρό μικρής συγκέντρωσης προδρόμων (σύσταση 1:2) έδειξε ότι δεν αναμένεται να σχηματισθεί υμένιο μεγάλου πάχους και κρυσταλλικότητας, για κάθε περίπτωση δυναμικού απόθεσης. Συγκεκριμένα από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για το υμένιο από δυναμικό απόθεσης -0.65 V (σχήμα 6.5) και το υμένιο από δυναμικό απόθεσης -0.45 V (σχήμα 6.6) φαίνεται κυρίως το υπόστρωμα Ti, το οποίο καλύπτεται ελάχιστα από διμερείς ενώσεις σελινιδίων του χαλκού. Μόνο στην περίπτωση του πιο αρνητικού δυναμικού απόθεσης εμφανίζονται μικροί επιμήκεις κρυσταλλίτες μικρής συγκέντρωσης, οι οποίοι αναπτύσσονται στις δύο διαστάσεις, χωρίς να σχηματίζουν ένα συμπαγές κρυσταλλικό στρώμα.

Στον πίνακα 6.3 δίνονται τα αποτελέσματα της στοιχειομετρίας από το όργανο E.D.A.X. Η αναλογία συγκεντρώσεων δείχνει και πάλι μεγάλη περίσσεια Se, με την περίσσεια να αυξάνεται για τα αποθέματα που προέρχονται από πιο αρνητικό δυναμικό απόθεσης.



Σχήμα 6.5: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, που προκύπτει από λουτρό χαμηλής συγκέντρωσης, σύστασης 1:2 (ή Q_{liq}=0.5), με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.

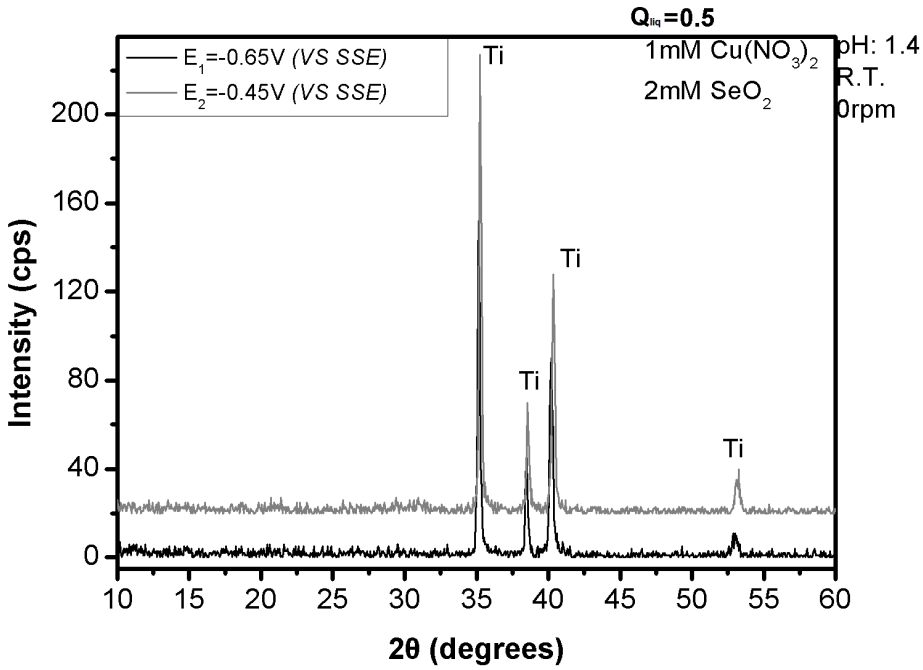


Σχήμα 6.6: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, που προκύπτει από λουτρό χαμηλής συγκέντρωσης, σύστασης 1:2 (ή Q_{liq}=0.5), με δυναμικό απόθεσης -0.45 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.

Πίνακας 6.3: Ατομικότητες Cu, Se των λεπτών υμενίων από λουτρό σύστασης 1:2

σύσταση	Q_{liq}	T (°C)	$E_{αποθ}$ (V)	$Q_{ηλ}$ (C)	[Cu] (At%)	[Se] (At%)	Q_{solid}
1:2	0.5	R.T	-0.65	-0.37	28.96	71.04	0.41
1:2	0.5	R.T	-0.45	-0.26	40.90	59.10	0.69

Από τα αποτελέσματα ακτινανάλυσης X.R.D. στο σχήμα 6.7 δεν προκύπτει κάτι διαφορετικό. Τα δείγματα δεν εμφανίζουν κάποια χαρακτηριστική κορυφή πέραν αυτών του υποστρώματος. Όσο αυξάνεται το δυναμικό απόθεσης αρχίζουν να αναπτύσσονται κρυσταλλικά στρώματα που σταδιακά αυξάνουν την ένταση των διακυμάνσεων του υποβάθρου και μειώνουν τις εντάσεις των κορυφών του υποστρώματος.



Σχήμα 6.7: Περιθλασιμετρία λεπτών υμενίων, που προκύπτουν από λουτρό χαμηλής συγκέντρωσης, σύστασης 1:2 (ή Q_{liq}= 0.5), με δυναμικά απόθεσης -0.65 V και -0.45 V.

6.2.3 Σύγκριση των Δύο Διαλυμάτων

Στις δύο προηγούμενες ενότητες μελετήθηκαν λεπτά υμένια που προέρχονται από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα απόθεσης του διμερούς συστήματος Cu(II)+Se(IV), με ίδια σχετική αναλογία συγκεντρώσεων προδρόμων Q_{liq}, αλλά με διαφορετικές απόλυτες συγκεντρώσεις. Καταρχήν οι εικόνες μικροσκοπίας απέδειξαν ότι στην περίπτωση του λουτρού χαμηλής συγκέντρωσης δεν υπήρχε η δυνατότητα απόθεσης στρώματος μεγάλου πάχους ή κρυσταλλικότητας. Μόνο στο πιο αρνητικό δυναμικό απόθεσης άρχισαν να αναπτύσσονται μεμονωμένες κρυσταλλικές δομές. Στην περίπτωση του λουτρού υψηλής συγκέντρωσης προδρόμων ιόντων, με την απόθεση στα θετικότερα δυναμικά ελήφθησαν υμένια με σχηματισμούς μεγαλύτερου μεγέθους.

Από τα αποτελέσματα της τεχνικής E.D.A.X. φάνηκε ότι σε όλα τα αποθέματα που προέρχονται από λουτρά με περίσσεια Se(IV) υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα σε Se . Ανεξάρτητα από την ακριβή σύσταση των λουτρών, απόθεση στα πιο αρνητικά δυναμικά οδήγησε σε αύξηση της περίσσειας του Se στα αποθέματα.

Τέλος τα αποτελέσματα περιθλασιμετρίας των λεπτών υμενίων από λουτρά χαμηλής συγκέντρωσης έδειξαν ότι αναπτύχθηκαν δομές ισχνής κρυσταλλικότητας, καθώς δεν παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικές κορυφές διμερών ενώσεων. Η κρυσταλλικότητα εμφάνισε ανεπαίσθητη αύξηση στα πιο αρνητικά δυναμικά. Στα λουτρά υψηλής συγκέντρωσης ιόντων ήταν δυνατόν να σχηματιστούν αποθέματα με διμερείς κρυσταλλικές ενώσεις Cu_2Se_x, CuSe και $Cu_{2-x}Se$, ικανές να δώσουν περίθλαση ακτίνων X. Στο θετικότερο δυναμικό απόθεσης εμφανίστηκε μία επιπλέον φάση, η $CuSe_2$.

Συνοψίζοντας, στα αποθέματα από λουτρά υψηλής συγκέντρωσης προδρόμων ιόντων Cu(II) και Se(IV) αναπτύσσονται κρυσταλλικές διμερείς ενώσεις, πλούσιες σε Se. Αντιθέτως στα αποθέματα που προέρχονται από λουτρά χαμηλής συγκέντρωσης δεν είναι δυνατόν να αναπτυχθούν μεγάλες κρυσταλλικές δομές.

6.3 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 1

Τα λεπτά υμένια από λουτρό της σύστασης 10:10 αρχίζουν να διαφέρουν μορφολογικά από τα υμένια της σύστασης 10:20. Στο λεπτό υμένιο της απόθεσης σε δυναμικό -0.65 V οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μαρτυρούν μία πιο πυκνή δομή (σχήμα 6.8). Από την εικόνα μεγέθυνσης ×5000 φαίνεται ότι οι δομές αυτές προέρχονται από την πυκνότερη στοίβαξη ψαθυρών φυλλοειδών δομών. Ωστόσο η απόθεση σε θετικότερο δυναμικό δεν

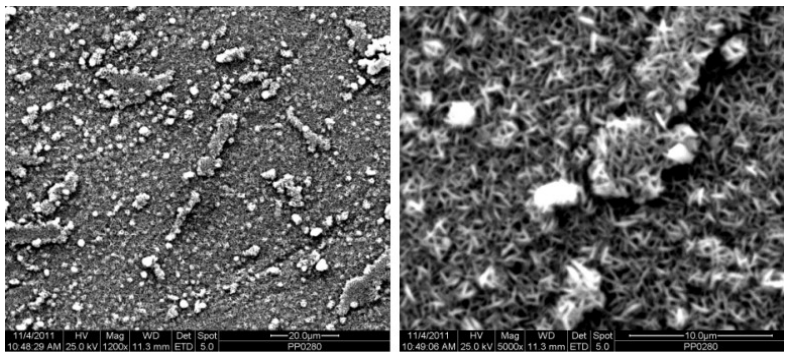
οδήγησε σε πυκνές δομές. Παραμένει η ψαθυρή φυλλοειδής δομή, κάθετη στο υπόστρωμα (σχήμα 6.9).

Από την ατομικότητα των λεπτών υμενίων στο πίνακα 6.4, όπως προέκυψαν από το όργανο E.DA.X., φαίνεται πως πλέον συναντάται περίσσεια Cu στο λεπτό υμένιο. Η περίσσεια αυτή αυξάνεται για το αρνητικότερο δυναμικό απόθεσης

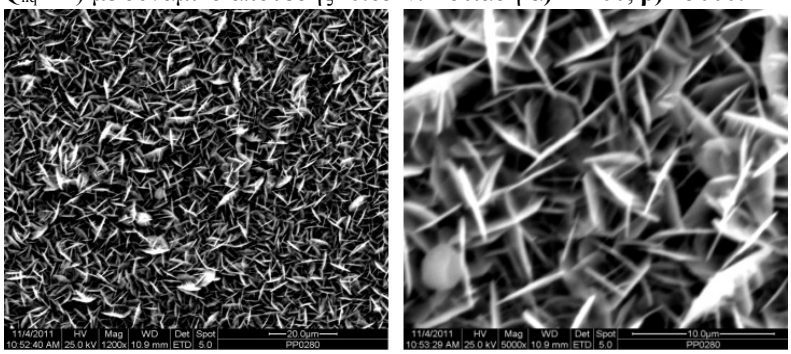
Πίνακας 6.4: Ατομικότητες Cu, Se των λεπτών υμενίων από λουτρό σύστασης 10:10

σύσταση	Q_{liq}	T (°C)	$E_{\alpha\pi o\theta}$ (V)	$Q_{\eta\lambda}$ (C)	[Cu] (At%)	[Se] (At%)	Q_{solid}
10:10	1	R.T	-0.65	-2.10	57.32	42.68	1.34
10:10	1	R.T	-0.45	-2.06	60.30	39.70	1.52

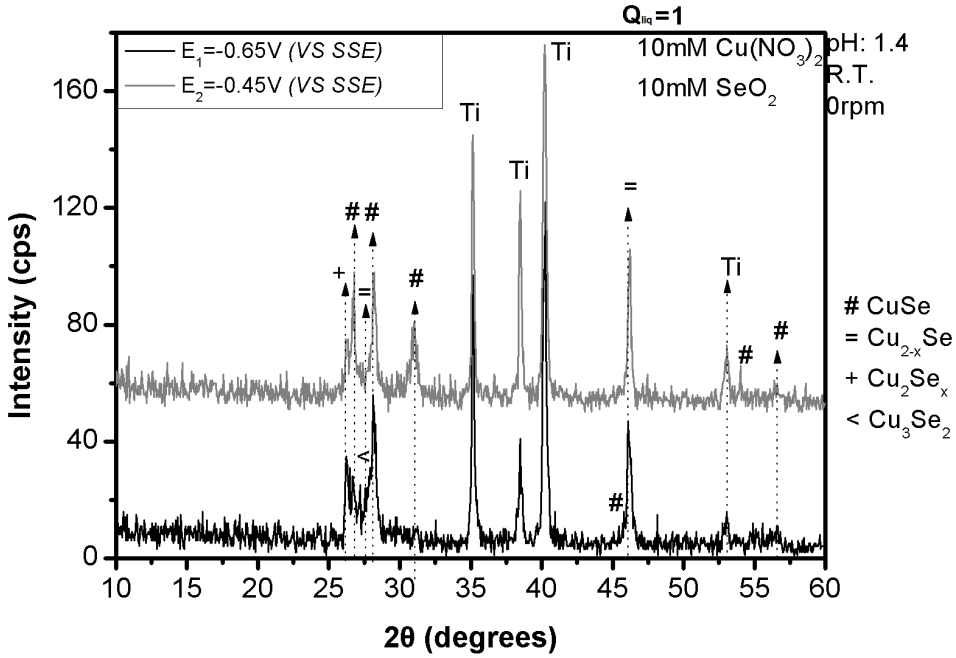
Στην συνέχεια ακολουθεί η ακτινανάλυση X.R.D. των δειγμάτων (σχήμα 6.10). Και στις δύο περιπτώσεις τα υμένια δεν εμφανίζουν μεγάλη κρυσταλλικότητα καθώς οι κορυφές δεν έχουν μεγάλη ένταση. Οι δομές που αναπτύχθηκαν δεν έχουν μεγάλο πάχος ώστε να υπερκαλύψουν τα κρυσταλλικά επίπεδα του υποστρώματος, και να μην ληφθούν οι κορυφές του. Για το υμένιο από δυναμικό απόθεσης -0.65 V οι μεγάλες διακυμάνσεις υποβάθρου και οι μικρότερες εντάσεις των κορυφών του Ti υποδεικνύουν υψηλότερη κρυσταλλικότητα συγκριτικά με το υμένιο από το θετικότερο δυναμικό. Όπως και στη σύσταση 10:20, το υμένιο από τα -0.45 V εμφανίζει μία επιπλέον κορυφή στις 31° περίπου.



Σχήμα 6.8: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου από λουτρό σύστασης 10:10 (ή $Q_{liq} = 1$) με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.



Σχήμα 6.9: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:10 (ή $Q_{liq} = 1$) με δυναμικό απόθεσης -0.45 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.



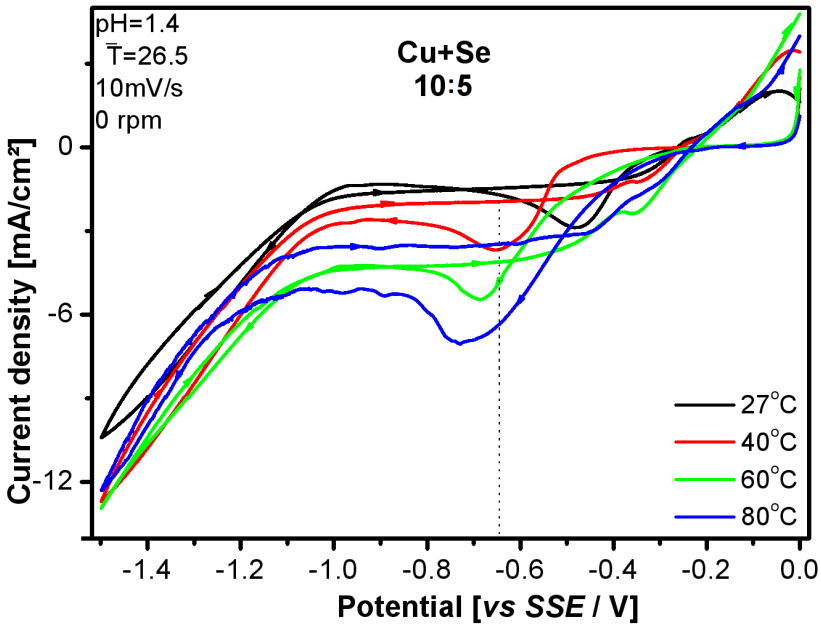
Σχήμα 6.10: Ακτινανάλυση X.R.D. λεπτών υμενίων, από λουτρά σύστασης 10:10 (ή Q_{liq} = 1) με δυναμικά απόθεσης -0.45 V και -0.65 V.

Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών επιπέδων έδειξε ότι δεν προτιμάται κάποιος συγκεκριμένος προσανατολισμός. Για παράδειγμα το υμένιο από δυναμικό απόθεσης -0.65 V εμφάνισε τα κρυσταλλικά επίπεδα (101) και (102) μεταξύ 26.2° και 28.1°, ενώ το υμένιο για δυναμικό -0.45 V στο αντίστοιχο εύρος γωνιών τα επίπεδα (-220) και (111). Η ταυτοποίηση των ενώσεων με βάση τις πρότυπες τιμές δείχνει ότι στα υμένια περιέχονται φάσεις CuSe, $Cu_{2-x}Se$ και Cu_2Se_x. Το υμένιο για δυναμικό -0.65 V εμφανίζει μια πιο πεπλατυσμένη κορυφή μεταξύ 26.5° και 27°, η οποία οφείλεται στην πρόσθετη φάση Cu_3Se_2. Τέλος η επιπλέον κορυφή στις 31° στο υμένιο από το δυναμικό των -0.45 V οφείλεται στη κρυσταλλική ένωση CuSe, διαφορετικού κρυσταλλικού προσανατολισμού από αυτούς των κορυφών ανάκλασης Bragg της ένωσης στις υπόλοιπες γωνίες.

6.4 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 2

Στην περίπτωση του ηλεκτρολυτικού λουτρού με σύσταση 10:5 (Q_{liq}=2) οι αποθέσεις γίνονται αρχικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (*R.T. = 27 °C*), ενώ στην συνέχεια ακολουθούν αποθέσεις σε θερμοκρασίες λουτρού 40, 60 και 80 °C. Με αυτό τον τρόπο μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού στην απόθεση. Οι διαφορές που θα προκύψουν μεταξύ των υμενίων θα οφείλονται αποκλειστικά στην αύξηση της θερμοκρασίας, αφού οι υπόλοιπες παράμετροι της απόθεσης θα παραμείνουν σταθερές.

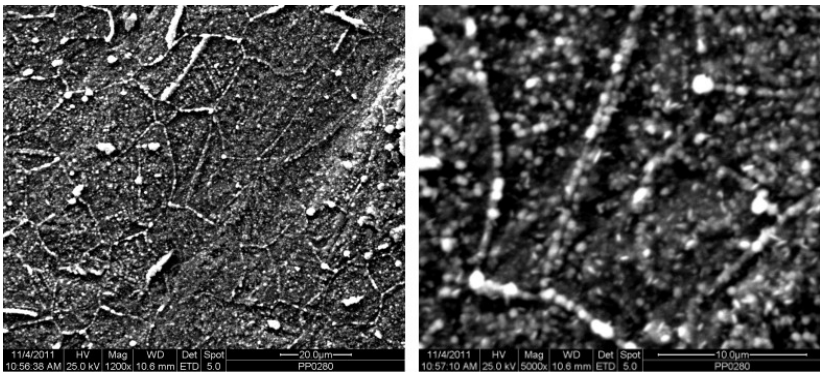
Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος γίνονται αποθέσεις στα δυναμικά των -0.45 V και -0.65 V. Στα πειράματα με μεγαλύτερη θερμοκρασία επιλέχθηκε μόνο το αρνητικότερο δυναμικό των -0.65 V. Η επιλογή αυτή βασίστηκε στην κυκλική βολταμμετρία των διαλυμάτων, όπως εμφανίζεται στο σχήμα 6.11, καθώς οι κορυφές στα δυναμικά αυτά μπορούν να θεωρηθούν ως η μετατόπιση της κορυφής στα -0.45 V για την περίπτωση του λουτρού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται να αυξηθεί το ηλεκτρολυτικό ρεύμα λόγω της ταχύτερης μεταφοράς μάζας προς το ηλεκτρόδιο (μείωση πάχους στοιβάδας διάχυσης) και της ελάττωσης της ενέργειας ενεργοποίησης των διεπιφανειακών αντιδράσεων μεταξύ ιόντων – καθόδου.



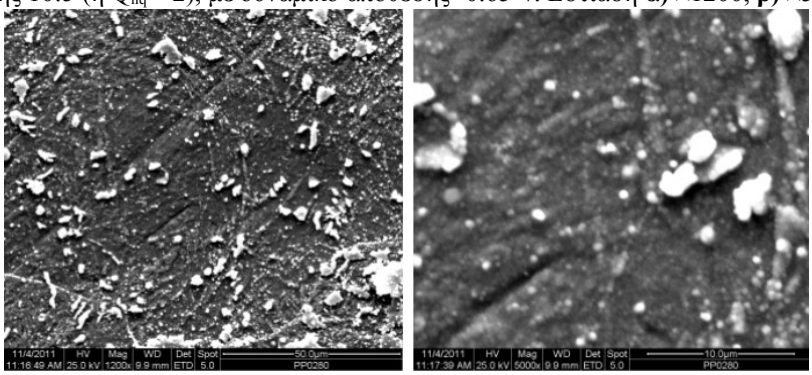
Σχήμα 6.11: Κυκλική βολταμμετρία ηλεκτρολυτικών λουτρών του διμερούς συστήματος Cu(II)+Se(IV) με σύσταση 10:5 (ή Q_{liq} = 2), για αυξανόμενη θερμοκρασία λουτρών, με σκοπό την ρύθμιση του δυναμικού απόθεσης.

6.4.1 Απόθεση σε Θερμοκρασία Περιβάλλοντος

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αυτής της σύστασης λουτρού, για θερμοκρασία περιβάλλοντος, αναδεικνύουν ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις. Στο υμένιο για δυναμικό απόθεσης -0.65 V φέρεται να έχει σχηματιστεί ένα συμπαγές στρώμα κρυσταλλιτών, ενώ οι επιμήκεις δισδιάστατοι κρυσταλλίτες που έχουν αναπτυχθεί εμφανίζονται ως ένα διευρυμένο κρυσταλλικό δίκτυο (σχήμα 6.12). Αντιθέτως το υμένιο δυναμικού -0.45 V (σχήμα 6.13) δεν φέρει κρυσταλλικό δίκτυο. Φέρει μόνο ένα συμπαγές στρώμα μικρών κρυσταλλιτών, ενώ μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες εμφανίζονται μεμονωμένα.



Σχήμα 6.12: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου από λουτρό σε R.T. σύστασης 10:5 (ή $Q_{liq} = 2$), με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.



Σχήμα 6.13: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:5 (ή $Q_{liq} = 2$,) σε R.T. με δυναμικό απόθεσης -0.45 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.

Στις προηγούμενες εικόνες S.E.M. απουσιάζουν σε μεγάλο βαθμό λευκές περιοχές που αντιστοιχούν σε ενώσεις Se. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις E.D.A.X. των υμενίων (πίνακας 6.5). Πλέον στα αποθέματα εμφανίζεται περίσσεια Cu, περίπου σε ίδια ποσότητα και για τις δύο περιπτώσεις δυναμικών απόθεσης.

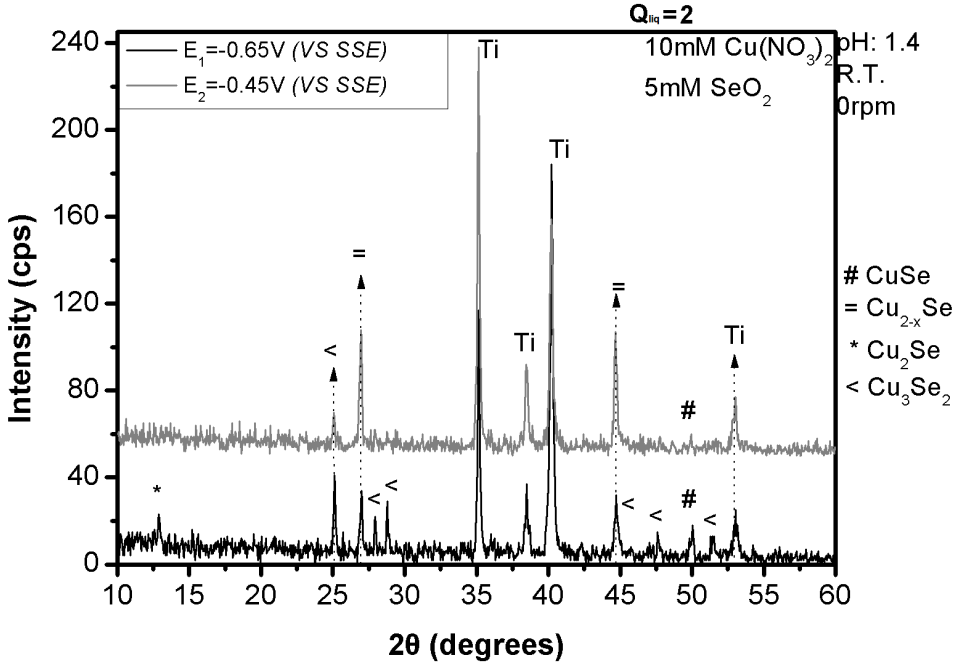
Πίνακας 6.5: Ατομικότητες Cu, Se των λεπτών υμενίων από λουτρό σύστασης 10:5, σε R.T.

σύσταση	Q_{liq}	T (ºC)	$E_{αποθ}$ (V)	$Q_{ηλ}$ (C)	[Cu] (At%)	[Se] (At%)	Q_{solid}
10:5	2	R.T	-0.65	-1.43	64.56	35.44	1.82
10:5	2	R.T	-0.45	-1.25	65.34	34.66	1.89

Τέλος η μελέτη της κρυσταλλικότητας με περιθλασιμετρία (σχήμα 6.14) έδειξε ότι το υμένιο από δυναμικό απόθεσης -0.65 V έχει πολύ περισσότερες κορυφές από το υμένιο για θετικότερο δυναμικό, αλλά πολύ μικρότερης έντασης. Τα πάχη των στρωμάτων πάλι είναι αρκετά μικρά, αφού δεν μπόρεσαν να αποκόψουν την ανάκλαση Bragg των ακτίνων X από το υπόστρωμα.

Η ταυτοποίηση κρυσταλλικών επιπέδων με τα πρότυπα της J.C.P.D.S. δεν έδειξε κάποιον συγκεκριμένο προσανατολισμό, παρά μόνο τυχαίους. Η δε ταυτοποίηση των ενώσεων έδειξε

ότι στο υμένιο δυναμικού -0.45 V περιέχεται κυρίως η φάση $Cu_{2-x}Se$, ενώ υπάρχει και η φάση Cu_3Se_2. Αντιθέτως στο υμένιο δυναμικού -0.65 V μεταξύ των δύο κρυσταλλικών φάσεων κυριαρχεί κυρίως η Cu_3Se_2. Πρόσθετα συναντάται η φάση CuSe σε γωνία 50° και η Cu_2Se σε γωνία 12.5° περίπου.



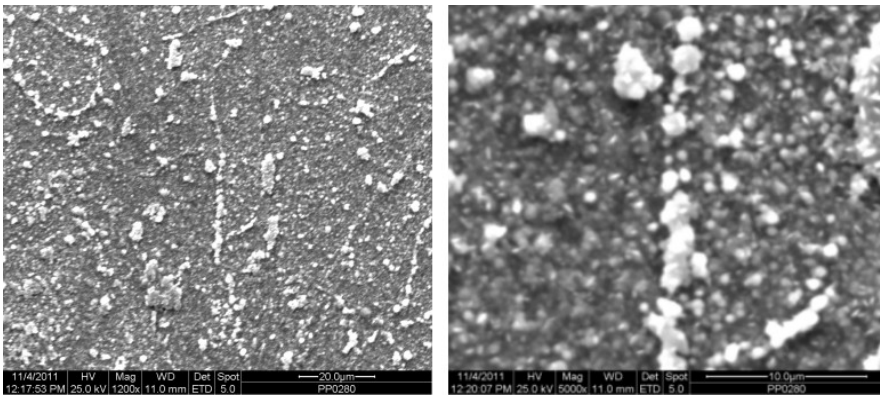
Σχήμα 6.14: Ακτινανάλυση X.R.D. λεπτών υμενίων, από λουτρό σε R.T. σύστασης 10:5 (ή $Q_{liq} = 2$,) με δυναμικά απόθεσης -0.45 V και -0.65 V.

6.4.2 Απόθεση σε Υψηλότερες Θερμοκρασίες

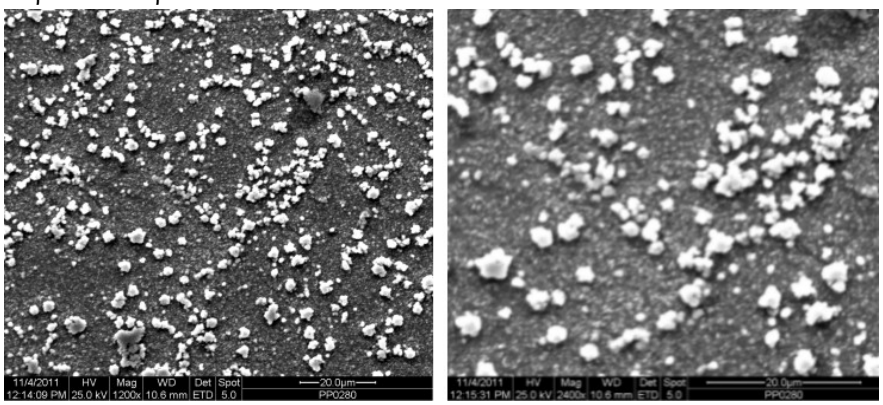
Οι εικόνες S.E.M. των υμενίων για δυναμικό απόθεσης -0.65 V και λουτρά σύστασης 10:5 σε θερμοκρασίες λουτρού 40, 60 και 80 °C δίνονται στα σχήματα 6.15, 6.16 και 6.17 αντίστοιχα. Σε όλα τα υμένια έχει αναπτυχθεί ένα βασικό κρυσταλλικό απόθεμα επί του υποστρώματος. Η μεγέθυνση ×5000 αποδεικνύει ότι τα στρώματα προέρχονται από πυκνή στοίβαξη κρυσταλλιτών μικρού μεγέθους. Μία γενική παρατήρηση είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις θερμοκρασιών οι μικροί κρυσταλλίτες συγκροτούν και μεγαλύτερες κρυσταλλικές δομές. Η ακριβής μορφολογία τους διαφέρει ανάλογα με το λουτρό απόθεσης. Αν κρίνει κανείς από το πλήθος των λευκών περιοχών στα υμένια, αναμένεται να υπάρχει αρκετή ποσότητα Se.

Στην περίπτωση θερμοκρασίας 40 °C οι κρυσταλλίτες έχουν μικρό μέγεθος και είναι διάσπαρτοι σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Σε ορισμένα σημεία συμπύκνωση πολλών μικρών κρυσταλλιτών δημιουργεί μεγαλύτερους κρυσταλλίτες, οι

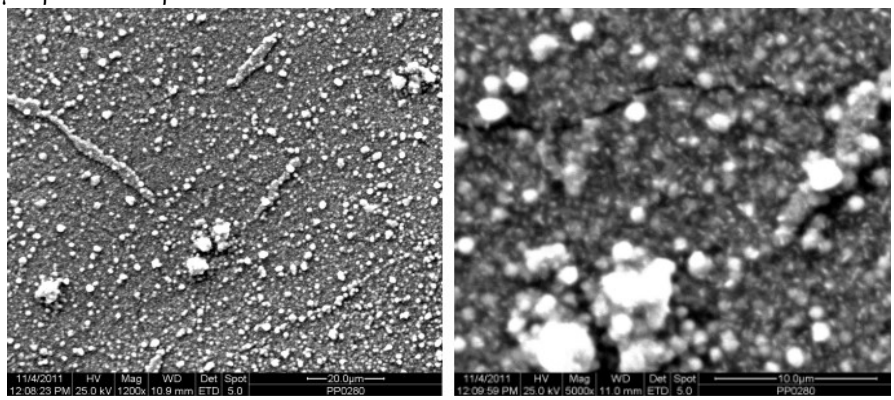
οποίοι σε πολλές περιπτώσεις τείνουν να δημιουργήσουν επιμήκεις δομές. Στην περίπτωση του υμενίου των 60 ºC οι κρυσταλλίτες αυτοί έχουν αναπτύξει ομοιόμορφες και συμπαγείς δομές με ευδιάκριτα όρια, που απλώνονται σε όλη την έκταση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Τάση δημιουργίας μακρόστενων δομών δεν παρατηρείται. Τέλος στην περίπτωση των 80 ºC οι κρυσταλλίτες αυτοί συναντώνται είτε ως μεμονωμένες κρυσταλλικές δομές μεγάλου μεγέθους είτε ως επιμήκεις δομές.



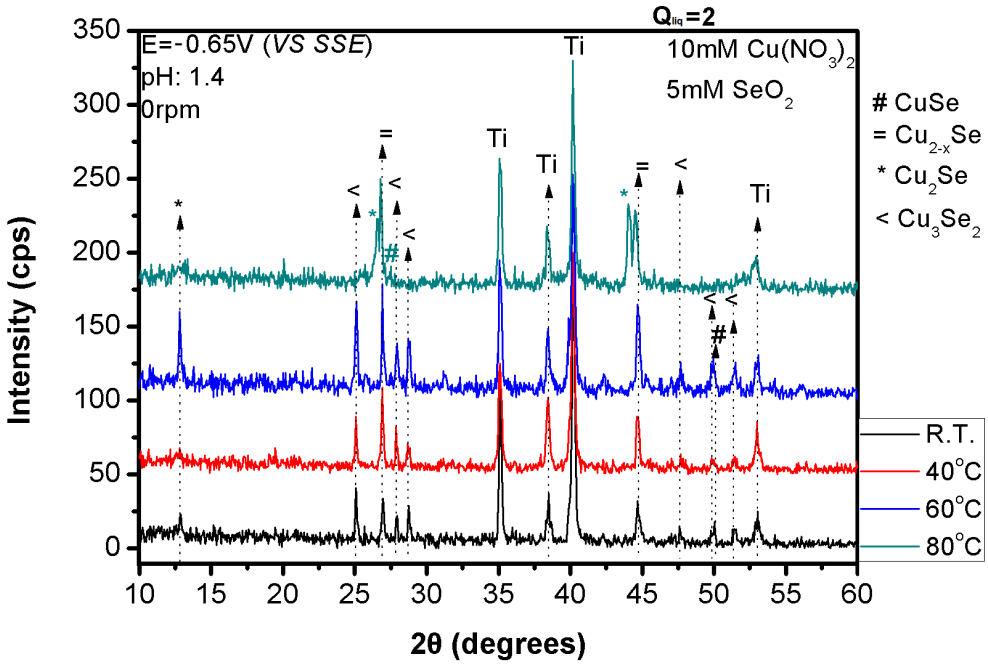
Σχήμα 6.15: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:5 (ή Q_{liq} = 2), με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000. Θερμοκρασία λουτρού 40 ºC.



Σχήμα 6.16: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:5 (ή Q_{liq} = 2) με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×2400. Θερμοκρασία λουτρού 60 ºC.



Σχήμα 6.17: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:5 (ή Q_{liq} = 2) με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000. Θερμοκρασία λουτρού 80 ºC.



Σχήμα 6.18: Ακτινανάλυση X.R.D. λεπτών υμενίων, από λουτρό σύστασης 10:5 (ή Q_{liq} = 2) με δυναμικά απόθεσης -0.45 V και -0.65 V, για αυξανόμενες θερμοκρασίες.

Στο επόμενο πίνακα δίνονται οι ατομικότητες των υμενίων (πίνακας 6.6). Φαίνεται πως η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 27 στους 60 ºC οδηγεί συνεχώς σε αύξηση της περίσσειας του Se. Όμως αυτή η πορεία αλλάζει στους 80 ºC, όπου παρατηρείται και πάλι περίσσεια Cu.

Πίνακας 6.6: Ατομικότητες Cu, Se των λεπτών υμενίων της σύστασης 10:5, για αυξανόμενη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού

σύσταση	Q_{liq}	T (ºC)	$E_{\alpha\pi o\theta}$ (V)	$Q_{\eta\lambda}$ (C)	[Cu] (At%)	[Se] (At%)	Q_{solid}
10:5	2	27	-0.65	-1.43	64.56	35.44	1.82
10:5	2	40	-0.65	-2.05	44.15	55.85	0.79
10:5	2	60	-0.65	-3.77	45.02	54.98	0.82
10:5	2	80	-0.65	-5.60	57.08	42.92	1.33

Η μελέτη των υμενίων για διαφορετικές θερμοκρασίες ολοκληρώθηκε με τα διαγράμματα ακτινανάλυσης X.R.D., όπως απεικονίζονται στο σχήμα 6.18. Καταρχήν το πάχος των υμενίων που αναπτύχθηκαν δεν είχαν και πάλι το κατάλληλο πάχος ώστε να υπερκαλύψουν το υπόστρωμα Ti και να μην εμφανισθούν τα κρυσταλλικά του επίπεδα. Αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από την αύξηση της διακύμανσης υποβάθρου, χωρίς όμως και την αισθητή αύξηση της έντασης των κορυφών των κρυσταλλικών επιπέδων που εμφανίζονται.

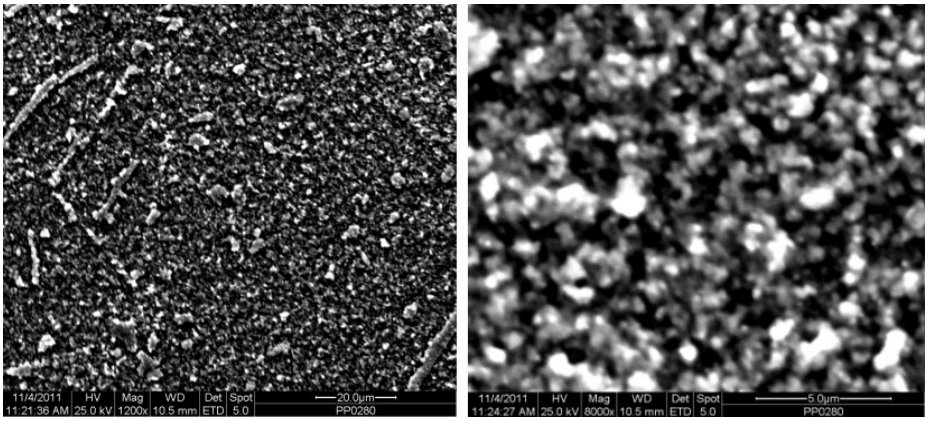
Επιπλέον οι κορυφές αυτές, εκτός από την ίδια ένταση, συναντώνται περίπου στις ίδιες γωνίες 2θ για θερμοκρασίες λουτρού από 27 έως 60 ^{o}C. Εξαίρεση αποτελεί μόνο η κορυφή σε γωνία 12.5^{o} περίπου, όπου παρατηρείται συνεχής αυξομείωση της έντασης της με μεταβολή της θερμοκρασίας λουτρού.

Όμως για την θερμοκρασία λουτρού στους 80 ^{o}C καταγράφεται μία αρκετά διαφορετική συμπεριφορά. Εμφανίζονται μόνο οι κορυφές στις 27° και 44° περίπου και μάλιστα ως διπλές. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στον σχηματισμό κρυσταλλικών διμερών ενώσεων διαφορετικής σύστασης από αυτές που ήδη υπήρχαν, αλλά με κατάλληλα κρυσταλλικά επίπεδα για να δώσουν ανακλάσεις Bragg σε αυτές τις γωνίες. Οι ενώσεις που δίνουν τις υπόλοιπες κορυφές στις χαμηλότερες θερμοκρασίες είτε δε σχηματίσθηκαν καθόλου, είτε η θερμοκρασία του λουτρού δεν ευνόησε την ανάπτυξη τους.

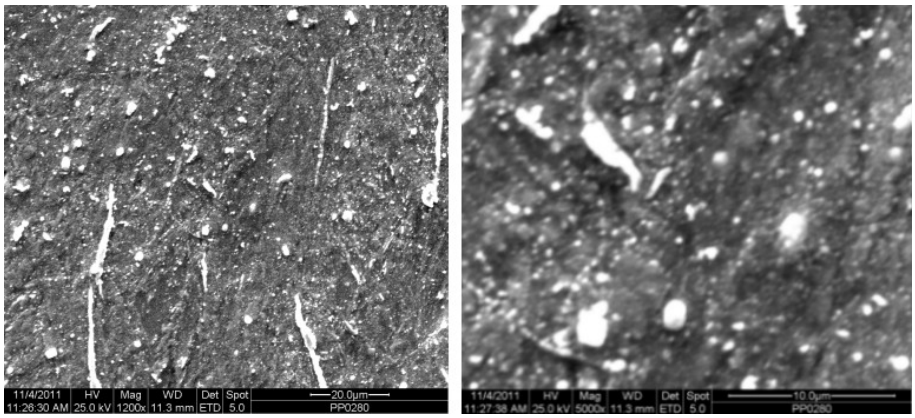
Τέλος η ταυτοποίηση επιπέδων με τα πρότυπα δεν έδειξε κάποιον ιδιαίτερο κρυσταλλικό προσανατολισμό με την αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού απόθεσης. Όσο αφορά τις σχηματισμένες ενώσεις, στις θερμοκρασίας από 27° έως 60 ^{o}C εμφανίζονται οι ίδιες κρυσταλλικές ενώσεις $Cu_{2-x}Se$ και Cu_3Se_2, ενώ υπάρχουν μεμονωμένα σε κάποια από τα υμένια κρυσταλλικά επίπεδα των CuSe και Cu_2Se. Αντιθέτως στην περίπτωση του υμενίου που προέρχεται από θερμοκρασία λουτρού στους 80 ^{o}C υπάρχουν μόνο οι διπλές κορυφές στις 27 και 44° περίπου. Οι κορυφές, που υπήρχαν και στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες, αντιστοιχούν στο $Cu_{2-x}Se$, ενώ οι νέες κορυφές ανήκουν στην ένωση Cu_2Se με διαφορετικό προσανατολισμό από αυτόν που έχει η ένωση στις 12.5^{o}. Η εμφάνιση του Cu_2Se συνδυάζεται με κάποιο τρόπο με την απουσία του Cu_3Se_2.

6.5 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 5

Οι εικόνες μικροσκοπίας των λεπτών υμενίων από λουτρά της σύστασης 10:2 έχουν αρκετά διαφορετικές μορφολογίες ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης. Το υμένιο από δυναμικό απόθεσης -0.65 V (σχήμα 6.19) συγκροτείται από πυκνό στρώμα κρυσταλλιτών. Οι κρυσταλλίτες συνιστούν κυρίως μικρούς σφαιροειδείς σχηματισμούς με ευδιάκριτα όρια, χωρίς να απουσιάζουν επιμήκεις δομές. Το απόθεμα αναμένεται να είναι πλούσιο σε Cu επειδή δεν υπάρχουν πολλές λευκές περιοχές στους σχηματισμούς. Αντιθέτως τα υμένια από δυναμικό απόθεσης -0.45 V (σχήμα 6.20) φέρουν πολύ μικρούς κρυσταλλίτες πιθανότατα με αρκετά αραιή δόμηση. Οι σφαιροειδείς και οι επιμήκεις σχηματισμοί είναι ελάχιστοι.



Σχήμα 6.19: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:2 (ή $Q_{liq} = 5$) με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×8000.



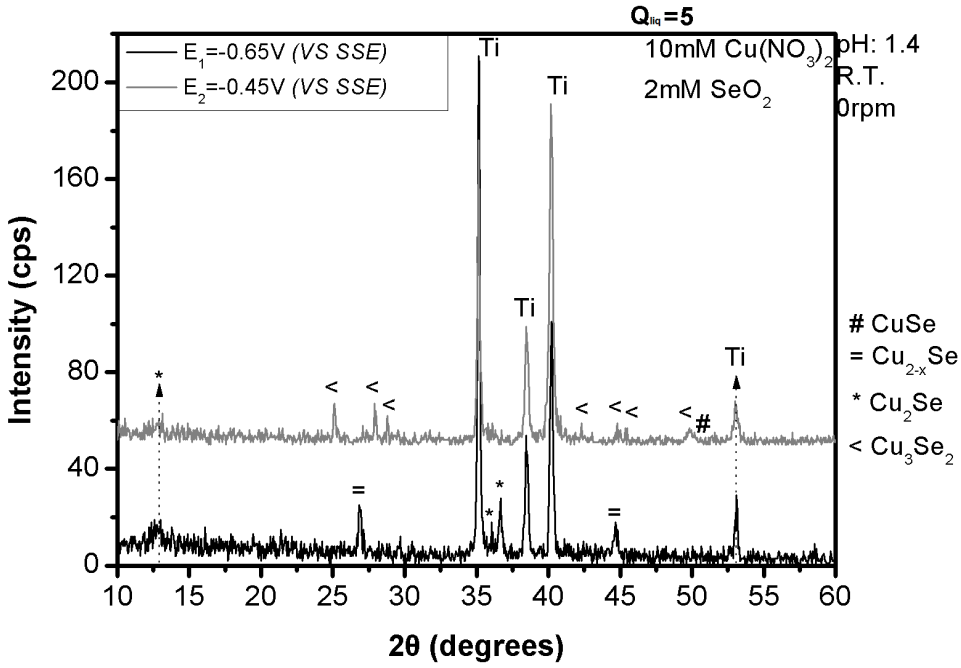
Σχήμα 6.20: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:2, (ή $Q_{liq} = 5$) με δυναμικό απόθεσης -0.45 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.

Τα αποτελέσματα E.D.A.X. του πίνακα 6.7 επιβεβαιώνουν τις εικόνες μικροσκοπίας: για δυναμικό -0.65 V υπάρχει μεγάλη περίσσεια Cu, η οποία για τα -0.45 V παραμένει αλλά με πολύ μικρότερη τιμή αναλογίας [Cu] προς [Se].

Πίνακας 6.7: Ατομικότητες Cu, Se των λεπτών υμενίων από λουτρό σύστασης 10:2

σύσταση	Q_{liq}	T (^oC)	$E_{\alpha\pi o\theta}$ (V)	$Q_{\eta\lambda}$ (C)	[Cu] (At%)	[Se] (At%)	Q_{solid}
10:2	5	R.T	-0.65	-0.81	83.83	16.17	5.18
10:2	5	R.T	-0.45	-0.56	55.99	44.01	1.27

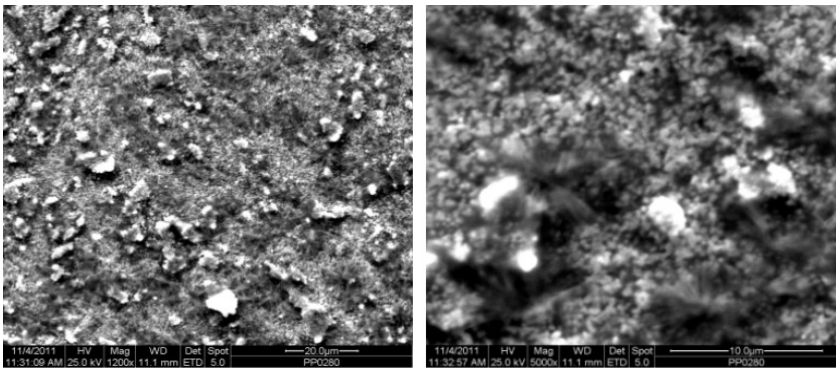
Τα περάματα περιθλασιμετρίας των υμενίων της σύστασης 10:2 παρουσιάζονται στο σχήμα 6.21. Σε καμία περίπτωση δεν εμφανίζεται υψηλή κρυσταλλικότητα, με τις κορυφές του Ti να επικρατούν σε ένταση. Η ταυτοποίηση κρυσταλλικών επιπέδων για ακόμη μία φορά δεν έδειξε κάποιον προτιμητέο προσανατολισμό. Η ταυτοποίηση ενώσεων έδειξε πως η υψηλότατη περίσσεια Cu για το δυναμικό απόθεσης -0.65 V οδηγεί στον σχηματισμό κρυσταλλικών ενώσεων πλούσιες σε Cu: Cu_2Se και Cu_2Se_x. Το υμένιο από δυναμικό απόθεσης -0.45 V περιείχε κυρίως Cu_3Se_2.



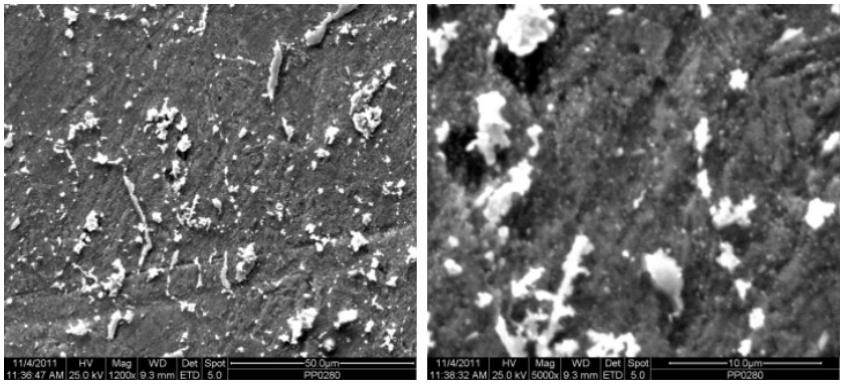
Σχήμα 6.21: Ακτινανάλυση X.R.D. λεπτών υμενίων, από λουτρό σύστασης 10:2 (ή Q_{liq} = 5) με δυναμικά απόθεσης -0.45 V και -0.65 V.

6.6 Αναλογία Συγκεντρώσεων Q_{liq} = [Cu] / [Se] = 10

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία του υμενίου για δυναμικό απόθεσης -0.65 V από το λουτρό της σύστασης 10:1 απεκάλυψε ένα άμορφο στερεό απόθεμα, με αραιή δόμηση από μικρόκοκκους σχηματισμούς (σχήμα 6.22). Σε πολλά σημεία της επιφάνειας έχουν σχηματιστεί δομές που μάλλον λειτούργησαν ως κέντρα πυρήνωσης και ανάπτυξης του υμενίου. Αντιθέτως στο υμένιο για δυναμικό απόθεσης -0.45 V (σχήμα 6.23) είναι εμφανές ότι το υπόστρωμα Ti δεν έχει καλυφθεί από χαλκοσεληνίδια. Το υπόστρωμα καλύπτεται σε ελάχιστη έκταση από κρυσταλλίτες, που σε πολλές περιπτώσεις αναπτύσσουν επιμήκεις σχηματισμούς.



Σχήμα 6.22: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:1 (ή Q_{liq} = 10), με δυναμικό απόθεσης -0.65 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.

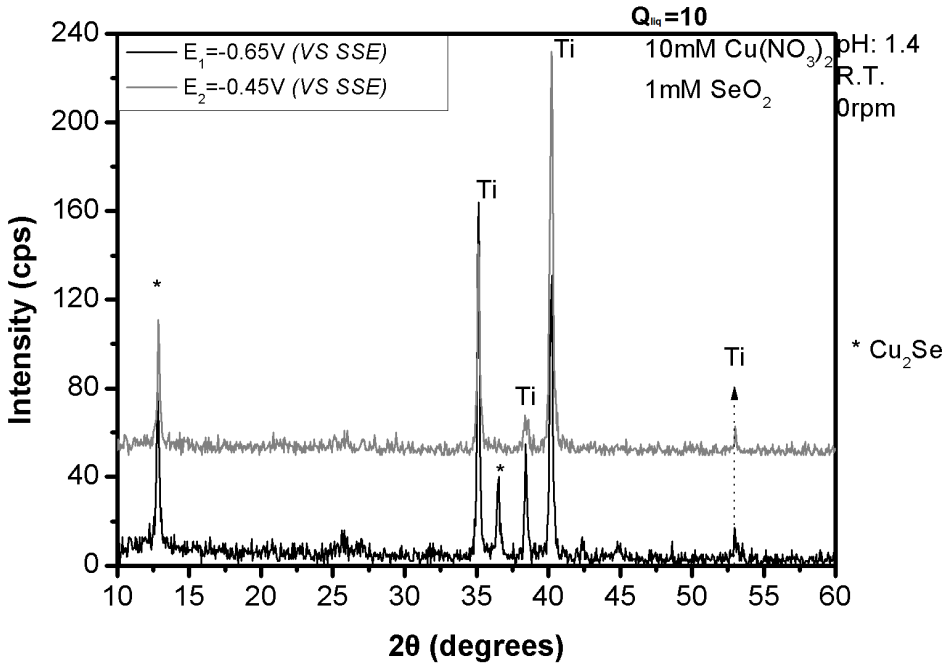


Σχήμα 6.23: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας λεπτού υμενίου, από λουτρό σύστασης 10:1 (ή Q_{liq} = 10), με δυναμικό απόθεσης -0.45 V. Εστίαση **α)** ×1200, **β)** ×5000.

Αν και οι εικόνες μικροσκοπίας δημιουργούν την εντύπωση ότι υπάρχει αρκετό Se στα αποθέματα, τα αποτελέσματα E.D.A.X. (πίνακας 6.8) δείχνουν επικράτηση του Cu. Η περίσσεια αυξάνεται για το αρνητικότερο δυναμικό απόθεσης.

Πίνακας 6.8: Ατομικότητες Cu, Se των λεπτών υμενίων από λουτρό σύστασης 10:1

σύσταση	Q_{liq}	T (°C)	$E_{\alpha\pi o\theta}$ (V)	$Q_{\eta\lambda}$ (C)	[Cu] (At%)	[Se] (At%)	Q_{solid}
10:1	10	R.T	-0.65	-0.77	74.60	25.40	2.94
10:1	10	R.T	-0.45	-0.42	58.28	41.72	1.40



Σχήμα 6.24: Περιθλασιμετρία λεπτών υμενίων, από λουτρό σύστασης 10:1 (ή Q_{liq} = 10) με δυναμικά απόθεσης -0.45V και -0.65V.

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, δηλαδή το άμορφο απόθεμα για δυναμικό απόθεσης -0.65 V και οι ελάχιστοι σχηματισμοί σεληνιδίων του χαλκού στο απόθεμα από δυναμικό -0.45 V, αναμένεται να αποτυπωθούν ως έλλειψη κρυσταλλικότητας στα διαγράμματα ακτινανάλυσης X.R.D. (σχήμα 6.24). Πράγματι για δυναμικό απόθεσης E_2 = -0.45 V εμφανίζεται μόνο μία κορυφή μεγάλης έντασης στις 12.8°, ενώ στο δυναμικό -0.65 V εμφανίζεται μία επιπλέον κορυφή στις 37°. Όλες οι κορυφές του διαγράμματος αντιστοιχούν στην κρυσταλλική ένωση Cu_2Se, ακαθόριστου κρυσταλλικού προσανατολισμού. Πέραν των κορυφών του Cu_2Se, υπάρχουν οι κορυφές ανάκλασης Bragg του υποστρώματος και η διακύμανση του υποβάθρου, που στην περίπτωση του αποθέματος από τα -0.65V είναι πιο έντονη.

6.7 Σύγκριση Διαλυμάτων με Διαφορετικό Q_{liq}

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετήθηκαν τα αποθέματα από ηλεκτρολυτικά λουτρά διμερών συστημάτων Cu(II)+Se(IV), για εφαρμοζόμενα δυναμικά E_1 = -0.65 V και E_2 = -0.45 V. Τα πρώτα πειράματα ξεκίνησαν με αποθέσεις από διαλύματα με μεγάλη συγκέντρωση προδρόμων ιόντων Se(IV) (Q_{liq} ίσο με 0.5 και 1), έως τα τελευταία που περιείχαν περίσσεια προδρόμων Cu (Q_{liq} ίσο με 2, 5 και 10).

Από την μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία και E.D.A.X. φάνηκε ότι οι μεγάλες περιεκτικότητες των λουτρών σε ιόντα Se(IV) (Q_{liq} = 0.5 και 1) έδωσαν αποθέματα με ψαθυρή και φυλλοειδή δομή, τα οποία ήταν πλούσια σε Se. Τα αποθέματα από πιο αρνητικά δυναμικά εμφάνισαν μικρότερους κρυσταλλικούς σχηματισμούς, με μεγαλύτερη περίσσεια Se έναντι των θετικότερων δυναμικών.

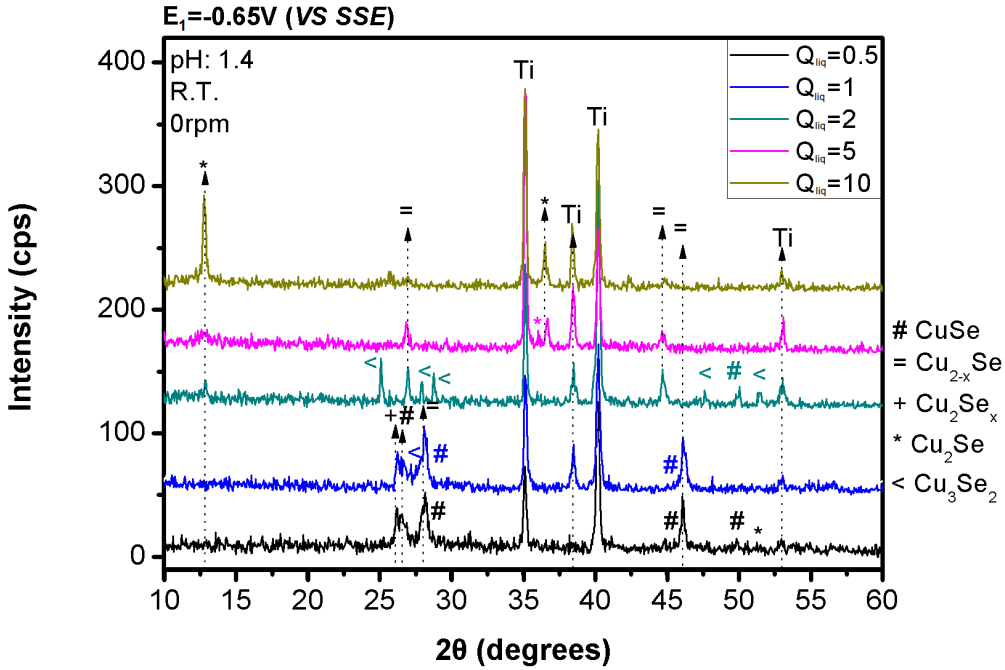
Για τα λουτρά με Q_{liq} = 2, 5 και 10, τα αποθέματα είναι πλουσιότερα σε Cu, όσο η συγκέντρωση των προδρόμων ιόντων Se(IV) στο λουτρό μειώνονταν. Η ακριβής σύσταση και μορφολογία των υμενίων εξαρτάται από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά απόθεσης. Για τις ηλεκτροαποθέσεις με εφαρμοζόμενο δυναμικό τα -0.65 V σχηματίστηκαν υμένια με δόμηση υψηλής πυκνότητας και περιεκτικότητα σε χαλκό άνω του 65% (At). Αντιθέτως τα υμένια για δυναμικό απόθεσης -0.45 V είχαν τόσο αραιή δόμηση, που σε πολλά σημεία διακρίνονταν το υπόστρωμα. Η περιεκτικότητα του Cu δεν ξεπέρασε το 65% (At). Αν κανείς μελετήσει ξανά τα διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας των λουτρών με χαμηλή σύσταση σε ιόντα Se(IV) στη αρχή του κεφαλαίου (σελίδα 59), θα διαπιστώσει τον λόγο που τα υμένια από δυναμικό απόθεσης -0.45 V υστερούν έναντι των αντίστοιχων από δυναμικό -0,65 V: στα -0.45 V δεν

καταγράφονται ρεύματα υψηλής έντασης, άρα δεν υπάρχει μεγάλος ρυθμός απόθεσης ιόντων Cu(II) ή Se(IV) στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

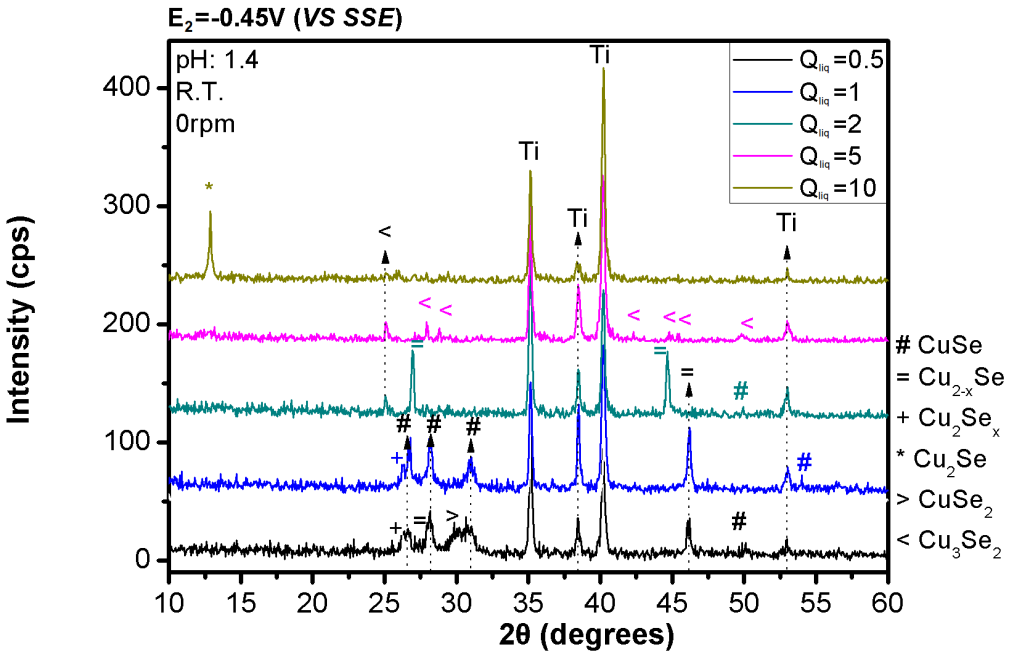
Όσο αφορά την μελέτη της κρυσταλλικότητας των στρωμάτων που σχηματίστηκαν από τα διαφορετικά λουτρά απόθεσης, φάνηκε καταρχήν ότι σε καμία περίπτωση δεν εμφανίστηκαν στρώματα κατάλληλου πάχους ή κατάλληλου προσανατολισμού, ώστε να μην καταγραφούν οι κορυφές του υποστρώματος. Οι κορυφές ανακλάσης Bragg των χαλκοσεληνιδίων ποτέ δεν εμφάνισαν ιδιαίτερα μεγάλες εντάσεις. Όπως φαίνεται στον πίνακα 6.9, η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών επιπέδων των διμερών ενώσεων στα υμένια όλων των συνθηκών απόθεσης σε καμία περίπτωση δεν έδειξε κάποιον προτιμητέο προσανατολισμό. Στον πίνακα δίνεται επιπλέον το χαρακτηριστικό μέγεθος ενός κρυστάλλου d_{hkl}, το οποίο υπολογίζει την απόσταση μεταξύ των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων της οικογένειας *(hkl)*. Στη στήλη *2θ* καταγράφονται οι γωνίες ανάκλασης Bragg των ακτίνων X που δίνουν τα επίπεδα (hkl), ενώ στην στήλη *Intensity* η ένταση τους.

Πίνακας 6.9: Εμφανιζόμενα κρυσταλλικά επίπεδα των λεπτών υμενίων, ανάλογα με τις συνθήκες απόθεσης

σύσταση	Q_{liq}	T (°C)	$E_{\alpha\pi o\theta}$ (V)	(hkl)	d_{hkl} (nm)	2θ (°)	Intensity (cps)
10:20	0.5	R.T.	-0.65	(101)	3.3606	26.500	34
10:20	0.5	R.T.	-0.45	(101)	3.3902	26.270	16
10:10	1	R.T.	-0.65	(101)	3.39106	26.259	35
				(102)	3.17302	28.100	56
				(220)	1.96615	46.131	47
				(041)	1.73091	52.850	12
10:10	1	R.T.	-0.45	(-220)	3.3851	26.310	25
				(111)	3.3289	26.760	48
				(201)	1.6973	53.980	16
10:5	2	27	-0.45	(108)	1.8252	49.930	10
10:5	2	40	-0.65	(108)	1.8275	49.859	11
10:5	2	60	-0.65	(020)	3.1007	28.770	42
				(107)	2.0013	45.280	18
				(0 11 0)	1.862	48.880	10
10:5	2	80	-0.65	(071)	2.3306	38.600	37
				(-731)	1.7543	52.092	17
10:1	10	R.T.	-0.65	(200)	6.9041	12.810	78



Σχήμα 6.25: Σύγκριση γραφημάτων ακτινανάλυσης X.R.D. λεπτών υμενίων για όλες τις αναλογίες συγκεντρώσεων Q_{liq}. Εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης E_1 = -0.65 V.



Σχήμα 6.26: Σύγκριση γραφημάτων ακτινανάλυσης X.R.D. λεπτών υμενίων για όλες τις αναλογίες συγκεντρώσεων Q_{liq}. Εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης E_2 = -0.45 V.

Στα δύο προηγούμενα σχήματα παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα περιθλασιμετρίας ανά περίπτωση εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης (σχήματα 6.25 για E_1 = -0.65 V και 6.26 για E_2 = -0.45 V). Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να μελετηθούν οι

μεταβολές που οφείλονται αποκλειστικά στην διαφορετική αναλογία των συγκεντρώσεων των προδρόμων ιόντων (Q_{liq}) στα λουτρά, διατηρώντας σταθερές όλες τις υπόλοιπες συνθήκες απόθεσης. Οι μεταβολές εμφανίζονται ως μετατόπιση, εμφάνιση ή απουσία κορυφών ανάκλασης Bragg μεταξύ των διαγραμμάτων.

Στα λουτρά με μεγάλες συγκεντρώσεις Se(IV), και για τα δύο δυναμικά απόθεσης, σχηματίζονται κυρίως κρυσταλλικές ενώσεις CuSe, $Cu_{2-x}Se$, και Cu_2Se_x, από τις οποίες επικρατεί σε ποσότητα η CuSe. Στην περίπτωση του λουτρού με Q_{liq} = 2 φαίνεται να επικρατεί η φάση Cu_3Se_2 για δυναμικό απόθεσης -0.65 V, ενώ για τα -0.45 V η $Cu_{2-x}Se$. Για τα λουτρά με Q_{liq} = 5 και 10 τα στρώματα αρχίζουν να γίνονται άμορφα, καθώς στα γραφήματα περιθλασιμετρίας τους εμφανίζονται κορυφές μικρής έντασης. Αυτές ταυτοποιούνται ως ενώσεις Cu_2Se_x ή $Cu_{2-x}Se$ για Q_{liq}= 5 ανά περίπτωση δυναμικού, και Cu_2Se για Q_{liq}=10.

Με πιο προσεκτική παρατήρηση γίνεται κατανοητό πως στην ηλεκτροαπόθεση από λουτρά με μεγάλες ποσότητες ιοντικού Se(IV) σχηματίζονται ενώσεις σελινιδίων του χαλκού, με μεγάλη στοιχειομετρική αναλογία σε Se (CuSe ή $CuSe_2$). Η τάση αυτή αυξάνεται για τα θετικότερα δυναμικά απόθεσης, αφού ευνοείται η απόθεση του Se συγκριτικά με του Cu. Όσο όμως αυξάνεται ο ιοντικός χαλκός στα λουτρά συντίθενται τα σελινίδια του χαλκού Cu_2Se, $Cu_{2-x}Se$, Cu_2Se_x και Cu_3Se_2, στα οποία ο Cu υπερτερεί στην στοιχειομετρία των ενώσεων. Ο αριθμός και η ένταση των κορυφών των διμερών ενώσεων διαφέρει ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό κατά την απόθεση.

Κεφάλαιο 7ο: Μελέτη Αποθεμάτων Συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV)

7.1 Υμένια Μελέτης

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού σε υπόστρωμα Ti. Η χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των υμενίων είναι ο διαφορετικός χρόνος απόθεσης. Ενώ η σύσταση του λουτρό παραμένει πάντα ίδια, η σταδιακή αύξηση του χρόνου απόθεσης αναμένεται να δώσει υμένια πυκνότερης δόμησης και μεγαλύτερου πάχους. Διαφορά πάχους και πυκνότητας στα στρώματα των υμενίων ίσως οδηγήσει σε διαφοροποίηση των οπτικών φασμάτων τους. Σκόπιμο κρίνεται να προηγηθεί η μελέτη της δομής, της μορφολογίας και της στοιχειομετρίας τους συναρτήσει του αυξανόμενου χρόνου απόθεσης σε αυτό το κεφάλαιο, ώστε στο επόμενο κεφάλαιο να υπάρξει μία συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων των οπτικών μετρήσεων.

Τα περισσότερα δείγματα έχουν προέλθει από ηλεκτρολυτικό λουτρό της σύστασης 1:10:2, όπως αυτό έχει ήδη περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Τα υπόλοιπα λουτρά βασίζονται στη σύστασης 2.5:25:5, δηλαδή η συγκέντρωση των προδρόμων ιόντων στα 100 ml λουτρού είναι 2.5 mM $Cu(NO_3)_3$, 25 mM $In(NO_3)_3$ και 5 mM SeO_2. Και στις δύο περιπτώσεις οι αποθέσεις γίνονται παρουσία 25 mM συμπλοκοποιητικού μέσου Na_3Cit και 60 mM αδρανή βοηθητικού ηλεκτρολύτη KNO_3. Στις ηλεκτροαποθέσεις ορίστηκαν V_{on} = -1.2 V για 0.1 sec και V_{off} = -0.3 V για 0.9 sec, καθως ήταν παλμικών ρευμάτων.

Η αρίθμηση των δειγμάτων βασίστηκε στο αυξανόμενο φορτίο $Q_{\eta\lambda}$ (S.I. Coulomb) που διαπέρασε συνολικά τα ηλεκτρόδια κατά την ηλεκτρόλυση. Το φορτίο $Q_{\eta\lambda}$ αποτελεί ένα μέτρο υπολογισμού της συνολικής ποσότητας των ιόντων του συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) που ανάγονται στο ηλεκτρόδιο *Ti*. Ανάλογες πληροφορίες με το $Q_{\eta\lambda}$ δίνει το μέγεθος *cycles*, που δίνει τον αριθμό των επιβαλλόμενων παλμών κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Ο αριθμός των παλμών καθορίζεται από τον συνολικό χρόνο απόθεσης προς την περίοδο *T* του κάθε παλμού. Είναι προφανές ότι $Q_{\eta\lambda}$ και cycles είναι ανάλογα με το συνολικό χρόνο απόθεσης, άρα η ταξινόμηση των δειγμάτων με σειρά αυξανόμενου φορτίου, ισοδυναμεί με ταξινόμηση αυξανόμενου χρόνου απόθεσης ή αυξανόμενου αριθμού cycles.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι τέσσερα εκ των δειγμάτων (D1, D4, D13 και D21) είχαν πυρωθεί σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N_2) σε θερμοκρασία 350 ºC για 30 λεπτά. Η μελέτη πυρωμένων δειγμάτων αποσκοπεί στην παρατήρηση μεταβολών στις

ιδιότητες τους συγκριτικά με αυτά που δεν πυρώθηκαν, καθώς σύμφωνα με μελέτες η πύρωση των ηλεκτροχημικά παρασκευασμένων υμενίων βελτιώνει τις ιδιότητες τους [12].

Η επιφανειακή μορφολογία των υμενίων εξετάστηκε με την τεχνική S.E.M., ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της ατομικότητας τους *(At%)* με τη τεχνική E.D.A.X. Τέλος η μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής τους έγινε με τη τεχνική X.R.D. Δείγματα με υμένια καλής κρυσταλλικότητας, που περιέχουν την επιθυμητή φάση $CuInSe_2$, αναμένεται να εμφανίσουν τα κρυσταλλικά επίπεδα (112), (204), (220), (116) και (312) σε γωνίες *2θ* ίσες με 26.2°, 44.1°, 44.2°, 52.2° και 52.4° αντίστοιχα [1]. Όσο περισσότερα επίπεδα εντοπιστούν, τόσο πιο κρυσταλλική δομή θα φέρει το υμένιο. Ύπαρξη των κρυσταλλικών επιπέδων στην ακτινανάλυση X.R.D. σε γωνίες που διαφέρουν περισσότερο από 0.05° (±0.05) από τις πρότυπες τιμές, αντιστοιχούν σε μη επιθυμητές κρυσταλλικές φάσεις είτε διμερών ενώσεων, ή τριμερών ενώσεων διαφορετικής στοιχειομετρίας από την ιδανική. Το κρυσταλλικό επίπεδο που αναμένεται να συναντηθεί σε όλα τα λεπτά υμένια είναι το (112), καθώς κατά την ηλεκτροσύνθεση σε αυτό το επίπεδο δομούνται τα ημιαγώγιμα στρώματα με τη μέγιστη δυνατή πυκνότητα.

7.2 Σύσταση 1:10:2

Τα χαρακτηριστικά των υμενίων που προέρχονται από λουτρά σύστασης 1:10:2 δίνονται στον συγκεντρωτικό πίνακα 7.1. Στη πρώτη στήλη δίνονται οι κωδικοί – ονόματα των δειγμάτων με βάση το συνολικό φορτίο της απόθεσης στην δεύτερη στήλη. Η τρίτη στήλη δίνει τον αριθμών των κύκλων της απόθεσης, ως μέτρο της χρονικής διάρκειας της απόθεσης. Οι τρεις τελευταίες στήλες δίνουν την ατομικότητα (At%) των στερεών υμενίων σε Cu, In και Se με βάση την τεχνική E.D.A.X. Τα πυρωμένα δείγματα σημειώνονται.

Η αναλογία της στοιχειομετρίας Cu προς In προς Se φαίνεται ότι είναι περίπου 1 προς 1 προς 2. Αυτό αποτελεί μία καλή ένδειξη ότι στα δείγματα πιθανότατα θα περιέχονται και η επιθυμητή φάση του $CuInSe_2$. Η ύπαρξη του $CuInSe_2$ θα επιβεβαιωθεί από τα δεδομένα της περιθλασιμετρίας.

Πίνακας 7.1: Στοιχεία υμενίων από λουτρό σύστασης 1:10:2

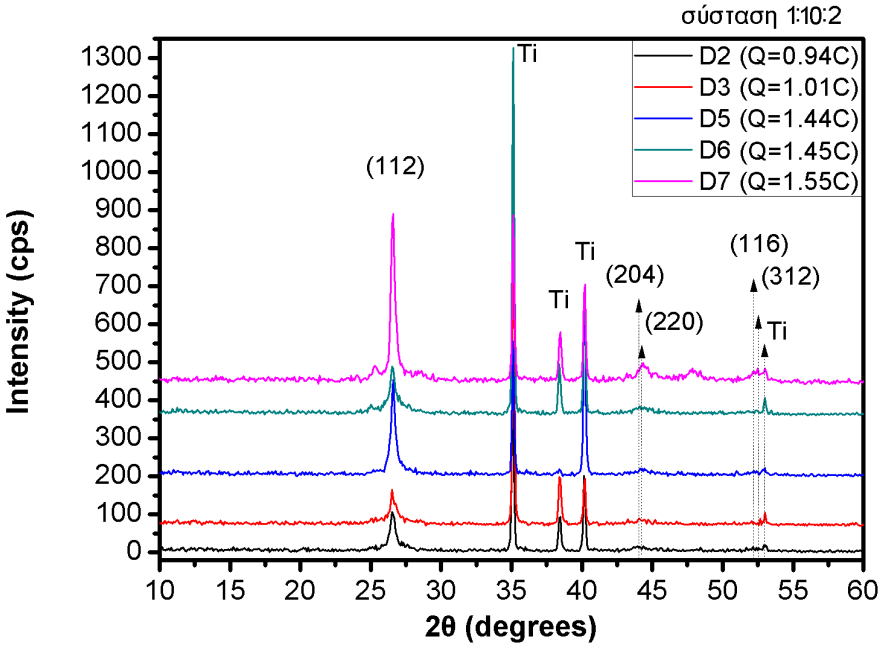
A/A	Q (C)	cycles	[Cu] (At %)	[In] (At%)	[Se](At%)	
D1	0.9	3050	23.04	18.48	58.48	πυρωμένο
D2	0.94	3750	24.15	19.56	56.29	
D3	1.01	4350	24.24	20.91	54.85	

A/A	Q (C)	cycles	[Cu] (At %)	[In] (At%)	[Se](At%)	
D4	1.27	4500	22.89	22.17	54.94	πυρωμένο
D5	1.44	5000	23.81	19.44	56.75	
D6	1.45	6000	24.33	21.37	54.30	
D7	1.55	13500	26.26	23.42	50.32	
D8	1.69	12590	25.09	23.11	51.80	
D9	1.91	10800	24.4	23.06	52.54	
D10	2.01	9900	23.16	21.51	55.33	
D11	2.09	18000	26.16	24	49.84	
D12	2.1	8000	24.38	21.21	54.41	
D13	2.38	9000	23.09	23.83	53.08	πυρωμένο

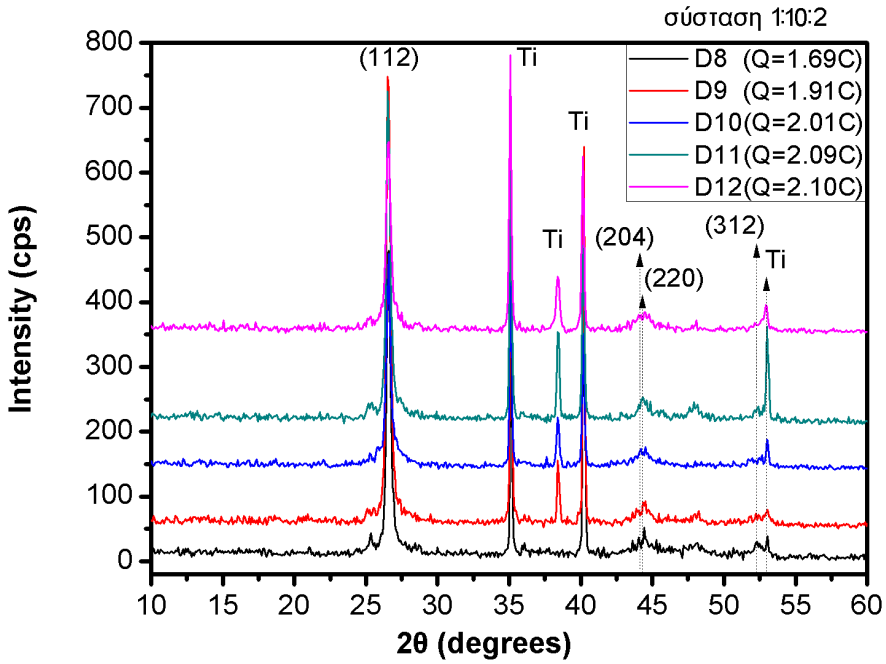
Οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας έγιναν σε γωνίες *2θ* από 10° έως 60°, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25° C). Το βήμα σάρωσης ήταν 0.083^{o} ανά 1 sec. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε άξονες γωνίας 2θ προς ένταση, μετρημένη σε cps (*counts per second*). Σε αυτά τα γραφήματα δεν έχει σημασία η ακριβής γνώση των εντάσεων των κορυφών, αλλά η ποιοτική γνώση της έντασης ως δείκτης της κρυσταλλικότητας του εκάστοτε υμενίου ή της μεταβολής της έντασης μίας κορυφής μεταξύ των δειγμάτων διαφορετικού χρόνου απόθεσης. Έπειτα εστιάζεται το ενδιαφέρον στη ταυτοποίηση των κορυφών με τις πρότυπες τιμές, ώστε να εντοπιστούν γνωστά κρυσταλλικά επίπεδα. Η περίπτωση απουσίας κορυφών μεταξύ των διαφόρων δειγμάτων είναι επίσης σημαντική.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ακτινανάλυσης X.R.D. χωρίζονται σε τρεις ομάδες. Στην πρώτη και στην δεύτερη ομάδα (σχήματα 7.1 και 7.2) απεικονίζονται τα φάσματα ακτινανάλυσης των μη πυρωμένων δειγμάτων για λόγους καλύτερης εποπτείας. Τα πυρωμένα δείγμα D1, D4 και D5 παρουσιάζονται ξεχωριστά στο σχήμα 7.3 επειδή η πύρωση αναμένεται να διαφοροποιήσει τις ιδιότητες τους, άρα και τον βαθμό κρυσταλλικότητας τους.

Σε όλα τα γραφήματα εμφανίζονται οι κορυφές ανάκλασης Bragg του μεταλλικού υποστρώματος του Ti. στις γωνίες 35.19^{o}, 38.42^{o}, 40.17^{o} και 53° περίπου. Η μεγάλη ένταση των κορυφών δείχνει ότι οι ακτίνες X μπορούν να διακρίνουν τα κρυσταλλικά επίπεδα του υποστρώματος, καθώς το πάχος και ο προσανατολισμός των κρυσταλλικών επιπέδων των αποθεμάτων δεν είναι ικανά να τα υπερκαλύψουν. Οι υπόλοιπες κορυφές στα γραφήματα αντιστοιχούν σε τριμερείς ενώσεις που περιέχονται στα υμένια, χωρίς να αποκλείεται ότι η ταυτοποίηση θα αποκαλύψει και κορυφές διμερών ενώσεων.

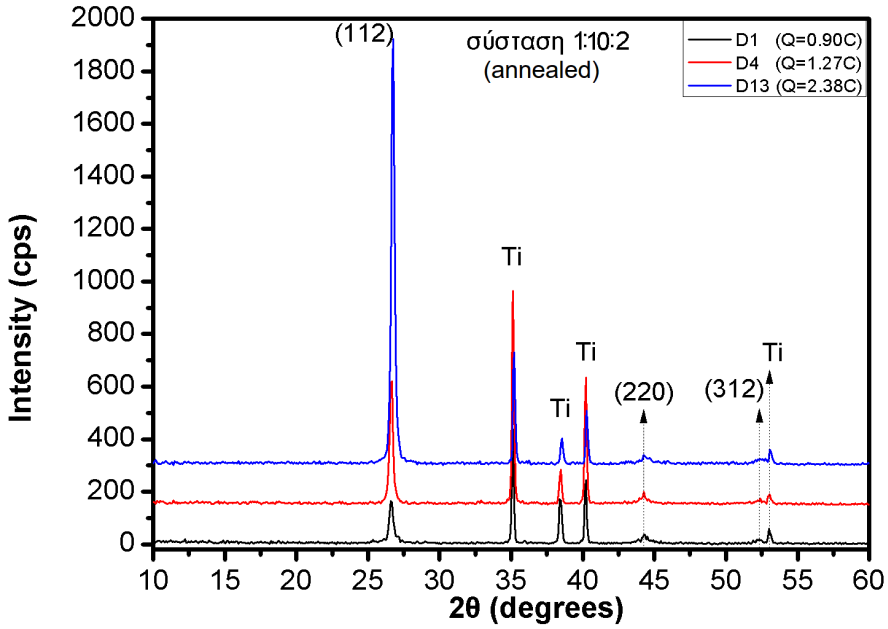


Σχήμα 7.1: Περιθλασιμετρία της πρώτης ομάδας των μη πυρωμένων δειγμάτων από το λουτρό σύστασης 1:10:2.



Σχήμα 7.2: Περιθλασιμετρία της δεύτερης ομάδας των μη πυρωμένων δειγμάτων από το λουτρό σύστασης 1:10:2.

Σε όλα τα μη πυρωμένα υμένια είναι εμφανές ότι υπάρχει σημαντική διακύμανση του υποβάθρου στις γωνίες που δε συναντάται κάποια κορυφή μεγάλης ένταση. Όλη αυτή η αυξομείωση οφείλεται στην ύπαρξη μη επιθυμητών φάσεων διμερών ή και τριμερών ενώσεων μικρής συγκέντρωσης που δεν αναπτύχθηκαν πολύ κατά την ηλεκτροσύνθεση.



Σχήμα 7.3: Περιθλασιμετρία των πυρωμένων (annealed) δειγμάτων από το λουτρό σύστασης 1:10:2.

Στα μη πυρωμένα δείγματα αύξηση του φορτίου (άρα αύξηση του χρόνου απόθεσης) οδηγεί σε αυξημένες εντάσεις κορυφών. Συνεπώς αποθέσεις για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια οδηγεί σε αύξηση της κρυσταλλικότητας των υμενίων, αφού εναποτίθεται περισσότερο υλικό στο ηλεκτρόδιο. Με τη ταυτοποίηση των κορυφών με τα πρότυπα της J.C.P.D.S. αποδεικνύεται ότι από όλα τα επιθυμητά επίπεδα του $CuInSe_2$, μόνο το επίπεδο (112) εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα περίπου στις 26.2°. Οι υπόλοιπες κορυφές, ανάλογα με το δείγμα, αντιστοιχούν σε τριμερείς ενώσεις με στοιχειομετρία είτε την επιθυμητή, είτε ελαφρώς διαφοροποιημένη. Επειδή ο κύριος σκοπός της περιθλασιμετρίας ήταν ο έλεγχος ύπαρξης του χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$ στα αποθέματα, δεν έγινε προσπάθεια να αναζητηθούν ποίες φάσεις τριμερών ενώσεων Cu-In-Se έδωσαν τις υπόλοιπες κορυφές ανάκλασης Bragg.

Όπως έχει αναφερθεί, οι ιδιότητες και η ποιότητα των αποθεμάτων βελτιώνονται, εάν αυτά πυρωθούν σε αδρανή ατμόσφαιρα. Με την πύρωση αναμένεται ο μετασχηματισμός των θερμοδυναμικά ασταθών διμερών και τριμερών φάσεων σε κρυσταλλικό $CuInSe_2$. Η πειραματική επιβεβαίωση έρχεται με την ομαλοποίηση του υποβάθρου, την σημαντική ενίσχυση της κορυφής του επιπέδου (112) του κρυσταλλικού ημιαγωγού και την αισθητή μείωση των κορυφών του υποστρώματος σε ένταση (σχήμα 7.3). Επιπλέον στα διαγράμματα εμφανίζονται κορυφές, μικρή έντασης, που αντιστοιχούν στο επίπεδο (220) του $CuInSe_2$. Όλες οι ενδείξεις συνηγορούν ότι με την πύρωση ενισχύθηκε η κρυσταλλικότητα των

δειγμάτων. Πρέπει να επισημανθεί ότι στο δείγμα D13, το οποίο έχει το μέγιστο χρόνο απόθεσης, με την πύρωση η κορυφή του επιπέδου (112) ενισχύεται κατά μία τάξη μεγέθους, συγκριτικά με τα λεπτά υμένια μικρότερου χρόνου απόθεσης.

Στον επόμενο πίνακα (πίνακας 7.2) παρουσιάζονται αναλυτικά οι γωνίες *2θ* και εντάσεις (*Intensity*) των κορυφών που αντιστοιχούν σε κρυσταλλικά επίπεδα του $CuInSe_2$. Στον πίνακα δίνεται και η στήλη με τη ποσότητα d_{hkl}, η οποία υπολογίζει την απόσταση μεταξύ των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων της οικογένειας (hkl).

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα ακτινανάλυσης X.R.D. υμενίων από το λουτρό σύστασης 1:10:2

Δείγμα	**$Q_{\eta\lambda}$ (C)**	**(hkl)**	**d_{hkl}**	**2θ (°)**	**Intensity (cps)**	
D1	0.90	(112)	3.35588	26.54	120	πυρωμένο
		(220)	2.04455	44.266	24	
D2	0.94	(112)	3.35347	26.559	107	
D3	1.01	(112)	3.35671	26.533	95	
		(204)	2.05345	44.064	20	
D4	1.27	(112)	3.3472	26.61	250	πυρωμένο
		(220)	2.04355	44.289	15	
		(312)	1.74763	52.306	14	
D5	1.44	(112)	3.35127	26.577	255	
		(220)	2.04741	44.201	21	
		(312)	1.74688	52.33	14	
D6	1.45	(112)	3.3531	26.562	129	
		(204)	2.05129	44.113	25	
		(312)	1.74549	52.375	14	
D7	1.55	(112)	3.35624	26.537	450	
		(220)	2.04656	44.22	53	
		(116)	1.74946	52.247	37	
		(312)	1.74424	52.415	44	
D8	1.69	(112)	3.35658	26.534	479	
D9	1.91	(112)	3.35042	26.584	698	
D10	2.01	(112)	3.35132	26.576	335	
		(220)	2.04763	44.196	34	
D11	2.09	(112)	3.3529	26.564	512	
		(116)	1.74424	52.415	44	

Δείγμα	$Q_{ηλ}$ (C)	(hkl)	d_{hkl}	2θ (°)	Intensity (cps)	
D12	2.10	(112)	3.3564	26.536	298	
		(204)	2.05118	44.115	31	
D13	2.38	(112)	3.34995	26.588	968	πυρωμένο
		(220)	2.04787	44.19	26	
		(312)	1.74818	52.288	22	

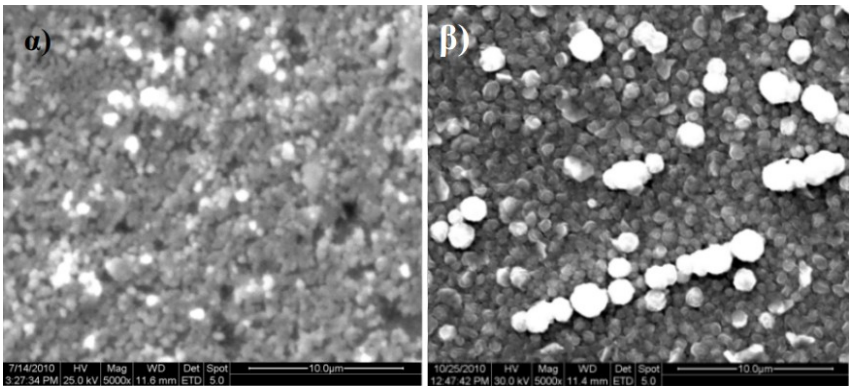
7.3 Σύσταση 2.5:25:5

Για τα υμένια από λουτρά της σύστασης 2.5:25:5 δίνονται στον πίνακα 7.3 οι στοιχειομετρικές ποσότητες (*At%*) από τις μετρήσεις E.D.A.X. Σε αυτή την σύσταση υπάρχει μόνο ένα πυρωμένο δείγμα, το D21. Από τις τιμές του πίνακα φαίνεται ότι στα υμένια πλέον δεν διατηρείται η στοιχειομετρική αναλογία του $CuInSe_2$, χωρίς βέβαια να σημαίνει ότι δεν περιέχεται. Συγκεκριμένα ο χαλκός εμφανίζεται σε περίσσεια, ενώ το ίνδιο σε έλλειψη.

Πίνακας 7.3: Στοιχεία υμενίων από λουτρό σύστασης 2.5:25:5

A/A	$Q_{ηλ}$ (C)	cycles	[Cu] (At%)	[In] (At%)	[Se] (At%)	
D14	1.03	1900	31.06	18.8	50.14	
D15	1.07	1700	26.57	20.17	53.26	
D16	1.14	2700	26.37	19.79	53.84	
D17	1.47	3000	27.28	20.86	51.86	
D18	1.54	2900	25.57	23.1	51.33	
D19	1.67	4000	27.28	22.35	50.37	
D20	2.27	3800	26.65	22.04	51.31	
D21	2.32	5160	26.80	21.07	52.13	πυρωμένο

Ακολούθως στο σχήμα 7.4 παρουσιάζονται για τα δείγματα D15 και το πυρωμένο D21 οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, σε μεγέθυνση ×5000. Καταρχήν και στα δύο υμένια περιέχονται ενώσεις σεληνιδίων (λευκές περιοχές). Στην περίπτωση του D15 η επιφάνεια του ηλεκτροδίου καλύπτεται πλήρως από μικρούς κρυσταλλίτες. Η στοίβαξη των κρυσταλλιτών είναι αρκετά πυκνή και χωρίς κενά, με αποτέλεσμα τα όρια τους να μην είναι ευδιάκριτα. Το απόθεμα του δείγματος D21, λόγω της πύρωσης, φέρει πολύ μεγαλύτερους κρυσταλλίτες, με ευδιάκριτα όρια. Η επιφανειακής δομή του υμενίου εμφανίζεται ακόμη πιο συμπαγής και κρυσταλλική συγκριτικά με την μορφολογία του μη πυρωμένου D15. Σύγκριση της μορφολογίας των δύο υμενίων δεν έχει νόημα, καθώς το δείγμα D21, πέραν της πύρωσης, έχει σχηματιστεί για πολύ μεγαλύτερο χρόνο απόθεσης.

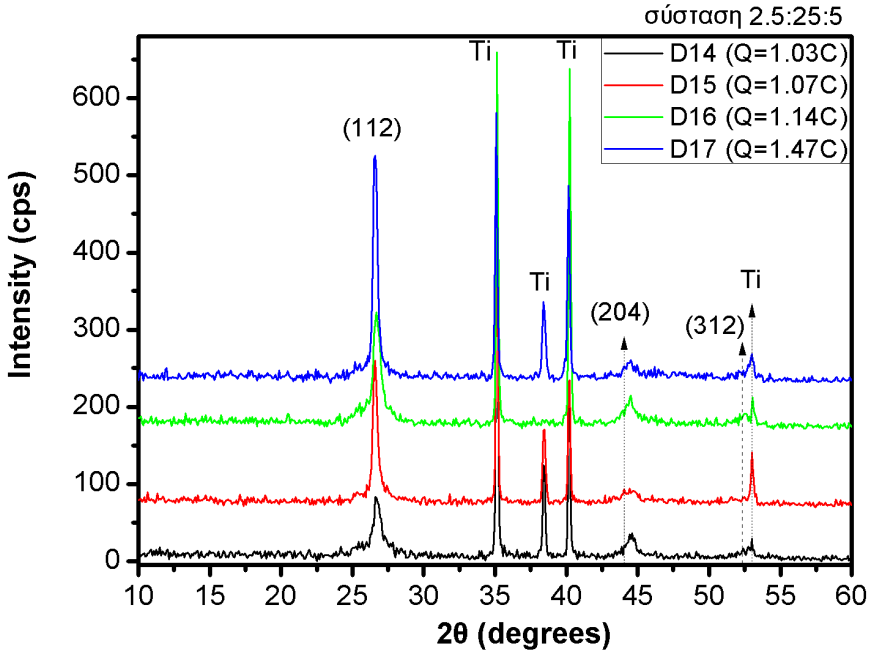


Σχήμα 7.4: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για μεγέθυνση ×5000 για **α)** το μη πυρωμένο δείγμα D15και **β)** πυρωμένο δείγμα D21.

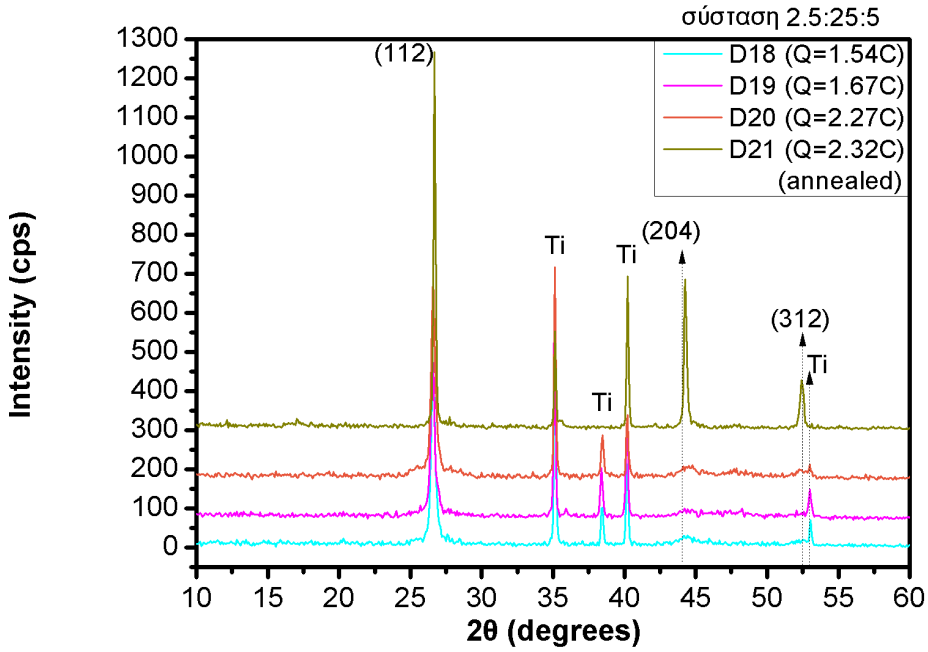
Τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης X.R.D. των δειγμάτων παρουσιάζονται στα σχήματα 7.5 και 7.6, χωρισμένα σε δύο ομάδες των τεσσάρων για εποπτικούς λόγους. Επειδή για αυτή την σύσταση λουτρού δεν υπάρχουν πυρωμένα δείγματα, πέραν του D21, αυτό ομαδοποιείται μαζί με τα υπόλοιπα. Ανεξάρτητα από την αλλαγή της αναλογίας των προδρόμων συστατικών στο λουτρό, πάλι στα γραφήματα αναζητούνται τα κρυσταλλικά επίπεδα (112), (204), (220), (116) και (312) στα σωστά εύρη γωνιών. Ύπαρξη κορυφών στις αποδεκτές θέσεις σηματοδοτεί την ύπαρξη του $CuInSe_2$ στο υμένιο, ενώ μικρές αποκλίσεις μεταφράζεται ως ύπαρξη τριμερών ενώσεων με παρεμφερή στοιχειομετρία.

Σε όλα τα δείγματα εμφανίστηκαν πάλι όλες οι κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα. Αυτό σημαίνει ότι είναι τέτοιο το πάχος των υμενίων, που οι ακτίνες X 'βλέπουν' το ηλεκτρόδιο. Δεύτερη κοινή παρατήρηση για όλα τα μη πυρωμένα δείγματα είναι η ύπαρξη ενώσεων άγνωστης στοιχειομετρίας, είτε διμερών είτε τριμερών, που δίνουν τις διακυμάνσεις στο υπόβαθρο. Ως γενική παρατήρηση είναι εμφανές ότι η κρυσταλλικότητα αυξάνεται για αύξηση του χρόνου απόθεσης, όπως υποδεικνύει η ένταση των κορυφών. Η κορυφή (112) σε όλα τα υμένια βρίσκεται περίπου στην γωνία 26.6^o πιστοποιώντας την παρουσία του $CuInSe_2$. Από τις υπόλοιπες κορυφές κρυσταλλικών επιπέδων, εμφανίζονται μόνο το επίπεδο (312) στο D14 και το επίπεδο (204) στο D17, αλλά όχι σε μεγάλες εντάσεις. Όλες οι παρατηρήσεις για τα κρυσταλλικά επίπεδα του $CuInSe_2$ που συναντώνται στα υμένια από λουτρά σύστασης 2.5:25:5 δίνονται αναλυτικά στον πίνακα 7.4.

Το πυρωμένο δείγμα, χάρις στους μετασχηματισμούς φάσεων, φέρει μικρές κορυφές ανάκλασης Bragg που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα, και μικρές διακυμάνσεις υπόβαθρου. Με την πύρωση ενισχύθηκαν σημαντικά σε ένταση οι κορυφές των κρυσταλλικών επιπέδων (112) και (312) του αποθέματος. Τα πειραματικά δεδομένα της περιθλασιμετρίας αποδεικνύουν ότι η πύρωση ενίσχυσε την κρυσταλλικότητα του λεπτού υμενίου.



Σχήμα 7.5: Περιθλασιμετρία πρώτης ομάδας υμενίων από το λουτρό σύστασης 2.5:25:5.



Σχήμα 7.6: Περιθλασιμετρία δεύτερης ομάδας υμενίων από το λουτρό σύστασης 2.5:25:5.

Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα ακτινανάλυσης X.R.D. υμενίων από το λουτρό σύστασης 2.5:25:5

Δείγμα	$Q_{ηλ}$ (C)	(hkl)	d_{hkl}	2θ (°)	Intensity (cps)
D14	1.03	(112)	3.344	26.636	83
		(312)	1.74533	52.38	16
D15	1.07	(112)	3.3521	26.57	190

Δείγμα	$Q_{\eta\lambda}$ (C)	(hkl)	d_{hkl}	2θ (°)	Intensity (cps)	
D16	1.14	(112)	3.3396	26.671	153	
D17	1.47	(112)	3.3503	26.585	296	
		(204)	2.05462	44.038	23	
D18	1.54	(112)	3.34985	26.588	455	
D19	1.67	(112)	3.35751	26.527	431	
D20	2.22	(112)	3.35655	26.534	1022	
D21	2.27	(112)	3.34999	26.587	527	
		(312)	1.74536	52.379	29	πυρωμένο

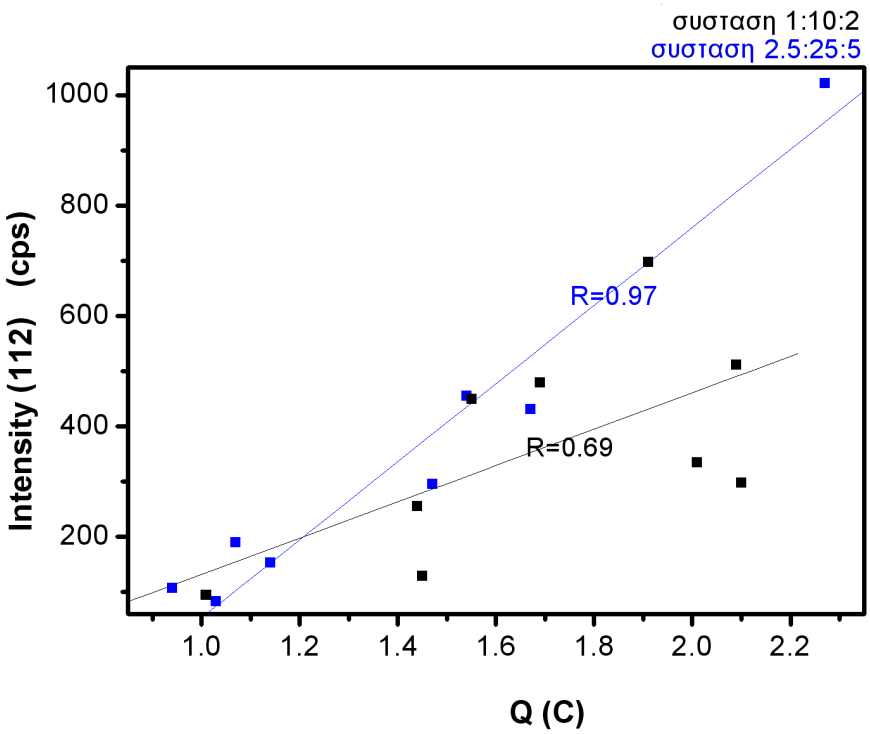
7.4 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Από την μελέτη της όλων των δειγμάτων, που φέρουν ηλεκτραποθέματα από λουτρά σύστασης 1:10:2 ή 2.5:25:5, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Τα υμένια που προκύψαν και για τις δύο συνταγές ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων απόθεσης περιείχαν τη κρυσταλλική φάση $CuInSe_2$. Η ύπαρξη κορυφών ανάκλασης Bragg στα διαγράμματα ακτινανάλυσης X.R.D., που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (112), (204) και (312) του ημιαγωγού, το αποδεικνύει. Αν ληφθεί υπόψιν η ένταση των κορυφών και ο μέσος αριθμός εμφανιζόμενων επιπέδων ανά δείγμα, είναι προφανές ότι τα υμένια της σύστασης 1:10:2 έχουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας. Αντίστοιχα μεταξύ πυρωμένων και μη πυρωμένων δειγμάτων, η πύρωση ενισχύει την κρυσταλλική δομή.

Ως τελικός έλεγχος της κρυσταλλικότητας των λεπτών υμενίων γίνεται μία προσπάθεια να συνδεθεί το συνολικό φορτίο της απόθεσης με την ένταση της κορυφής του επιπέδου (112) για τα μη πυρωμένα υμένια στο σχήμα 7.7. Τα πυρωμένα υμένια, λόγω της μεταβολής των ιδιοτήτων τους, δεν συμπεριλαμβάνονται στην εξέταση αυτή, ούτε μπορούν να εξεταστούν ξεχωριστά λόγω του μικρό αριθμού τους. Με τη στατιστική μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων [37] μελετήθηκε αν μπορεί η κατανομή να προσεγγιστεί με γραμμική εξάρτηση. Στην περίπτωση της σύστασης 2.5:25:5 (μπλε γραμμή) η προσαρμογή είναι πολύ ικανοποιητική, καθώς η τιμή η τιμή R σχεδόν προσεγγίζει την μονάδα. Η προσαρμογή στην περίπτωση της σύστασης 1:10:2 (μαύρη γραμμή) δεν είναι το ίδιο είναι ικανοποιητική (R = 0.69).

Το συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από αυτή την προσαρμογή είναι ότι ο βαθμός κρυστάλλικότητας των υμενίων από ηλεκτρολυτικά λουτρά σύστασης 2.5:25:5 έχει μεγαλύτερη εξάρτηση από τον χρόνο απόθεσης. Τα υμένια από λουτρό σύστασης 1:10:2

παρουσιάζουν μεγαλύτερη διασπορά στην ένταση της κορυφής του επιπέδου (112) συναρτήσει του χρόνου. Αυτό σημαίνει ότι στα αποθέματα αυτά ότι η αύξηση του χρόνου απόθεσης δε θα δώσει απαραίτητα μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα. Πιο συνοπτικά διατυπωμένο, το συμπέρασμα από την μελέτη των κορυφών ανάκλασης Bragg του κρυσταλλικού επιπέδου (112) των αποθεμάτων, είναι ότι υπάρχει μεγαλύτερη επαναληπτικότητα στην κρυσταλλικότητας με το χρόνο απόθεσης από ηλεκτρολυτικά λουτρά σύστασης 2.5:25:5 έναντι των λουτρών σύστασης 1:10:2.



Σχήμα 7.7: Γραμμική προσαρμογή με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων του συνολικού φορτίου απόθεσης με την ένταση της κορυφής του κρυσταλλικού επιπέδου (112) των αποθεμάτων από τα λουτρά σύστασης 1:10:2 (μαύρη γραμμή) και 2.5:25:5 (μπλε γραμμή).

Κεφάλαιο 8ο: Οπτικές Μετρήσεις

8.1 Παρουσίαση Διαγραμμάτων Ανακλαστικότητας

Τα πειράματα ανακλαστικότητας πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η ανακλαστική συμπεριφορά των ηλεκτροαποθεμάτων από ηλεκτρολυτικά λουτρά του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV). Εκτός από τα άμεσα συμπεράσματα που δίνει η ανάγνωση αυτών των διαγραμμάτων, είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα και για την απορροφητική ικανότητα του ημιαγωγού στα συγκεκριμένα μήκη κύματος, ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων με την εξίσωση Kubelka – Munk $F(R_\infty)$.

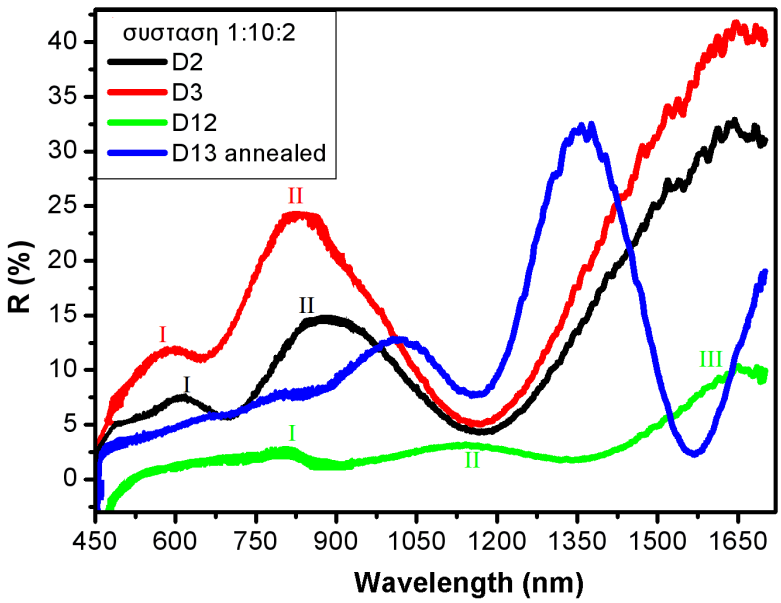
Οπτικές μετρήσεις ανακλαστικότητας έγιναν στα δείγματα D1 έως D21, στα οποία έχει ήδη προηγηθεί μελέτη της μορφολογίας και της δομής τους με τις μεθόδους S.E.M., E.D.A.X. και X.R.D. Όλα τα λεπτά υμένια είναι κρυσταλλικά,τα οποία φέρουν σχηματισμούς της τριμερούς ένωσης $CuInSe_2$. Η ύπαρξη των μεταλλικών ιόντων στις τριμερείς ενώσεις είναι μία ένδειξη ότι τα υμένια θα δράσουν ως καλές ανακλαστικές επιφάνειες, αφού θα έχουν μεταλλικές ιδιότητες.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την διάταξη FR-Basic VIS/NIR, της οποίας η λειτουργία βασίζεται στη φασματοσκοπίας ανάκλασης λευκού φωτός (*White Light Reflectance Spectroscopy – W.L.R.S.*). Ρυθμίστηκε να εκπέμπει μία δέσμη ακτινοβολίας με μεταβαλλόμενο μήκος κύματος από τα 340 nm έως τα 1730 nm. Με βάση τον τρόπο λειτουργίας του οργάνου είναι δυνατή η καταγραφή της ανακλαστικότητας *R (%)* του λεπτού υμενίου του τριμερούς ημιαγωγού, καθώς και το πάχος του. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται σε άξονες μήκους κύματος, σε εύρος από 450 nm έως 1700 nm, με ένταση της ανακλαστικότητας, μετρημένη επί τοις εκατό (%).

Όμως η ύπαρξη πολλών φάσεων στο λεπτό υμένιο (κάθε φάση έχει διαφορετικές ιδιότητες επειδή αλλάζει η στοιχειομετρία), μαζί με τη τραχύτητα της επιφάνειας ήταν οι κύριοι παράγοντες εμφάνισης διάχυτης ανάκλασης. Λήψη των φασμάτων απουσία σφαίρας ολοκλήρωσης από την διάταξη είχε ως αποτέλεσμα να μην ληφθούν ικανοποιητικά γραφήματα, αφού δεν καταγράφονταν η διάχυτη ανάκλαση της δέσμης. Η μέγιστη ένταση ανάκλασης που καταγράφηκε για δείγμα δεν ξεπέρασε το 45%, όταν κατά μέσο όρο η ένταση κυμάνθηκε μεταξύ 10 με 15%. Επιπλέον, ανεξάρτητα της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού ή του χρόνου απόθεσης, δεν υπήρξε ομοιομορφία στην ανακλαστική συμπεριφορά

των λεπτών υμενίων. Για αυτό το λόγο παρουσιάζονται στις επόμενες σελίδες γραφήματα μόνο από δείγματα με μεγάλη ένταση ανακλαστικότητας και ομοιομορφία στην συμπεριφορά. Η απόφαση απόρριψης ή μη βασίστηκε και στα γραφήματα απορρόφησης, που παρουσιάζονται σε επόμενο εδάφιο. Αντιθέτως το πειραματικά υπολογιζόμενο πάχος είχε μία λογική πορεία αύξησης με αύξηση του χρόνου και του φορτίου απόθεσης των αποθεμάτων.

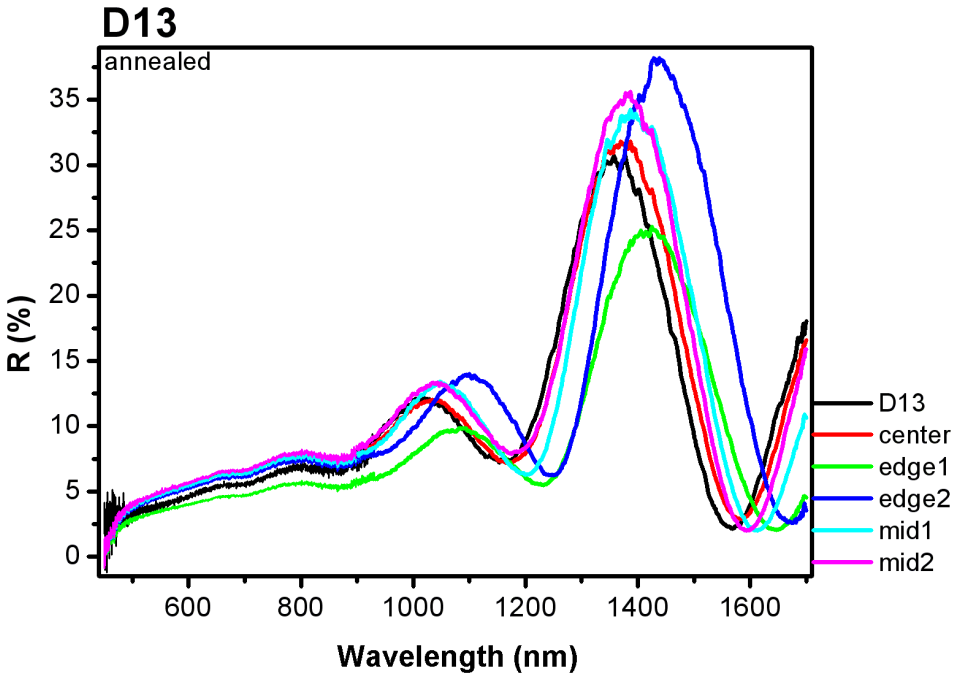
Στο σχήμα 8.1 δίνονται τα φάσματα ανάκλασης των δειγμάτων D2, D3, D12 και του πυρωμένου (*annealed*) D13. Από όλα τα αποθέματα που προέρχονται από το λουτρό σύστασης 1:10:2, μόνο αυτά ικανοποιούσαν τις απαιτούμενες προϋποθέσεις. Ξεκινώντας από το δείγμα D2 αυτό εμφανίζει τη πρώτη κορυφή ανάκλασης (I) στα 610 nm και την δεύτερη (II) στα 870 nm. Στην συνέχεια εμφανίζεται μία σταθερή αύξηση της ανάκλασης στη περιοχή του υπεριώδους (από τα 1170 nm). Το γράφημα του δείγματος D3 έχει ανάλογη μορφή, αν και υπάρχει μετατόπιση των κορυφών σε πιο μικρά μήκη κύματος (*redshift*), και συγκεκριμένα στα 591 nm η πρώτη (I) και στα 832 nm η δεύτερη (II). Η σταθερή αύξηση της ανάκλασης εμφανίζεται στην ίδια περιοχή, αλλά ελαφρώς με αυξημένο ποσοστό. Για το δείγμα D12 οι δύο κορυφές μετατοπίζονται προς το υπεριώδες (*blueshift*) και συγκεκριμένα στα 817 nm και τα 1135 nm, ενώ η αύξηση της ανάκλασης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος καταλήγει σε μία νέα κορυφής ανάκλασης (III) στα 1630 mn περίπου. Το D12 παρουσιάζεται ως ένα χαρακτηριστικό υμένιο, στο οποίο καταγράφεται μικρό ποσοστό ανάκλασης. Η διαφορά κλίμακας με τα υπόλοιπα δυσχεραίνει τη μεταξύ τους σύγκριση για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.



Σχήμα 8.1: Φάσματα ανακλαστικότητας R υμενίων (από λουτρά σύστασης ίση με 1:10:2) συναρτήσει του μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός.

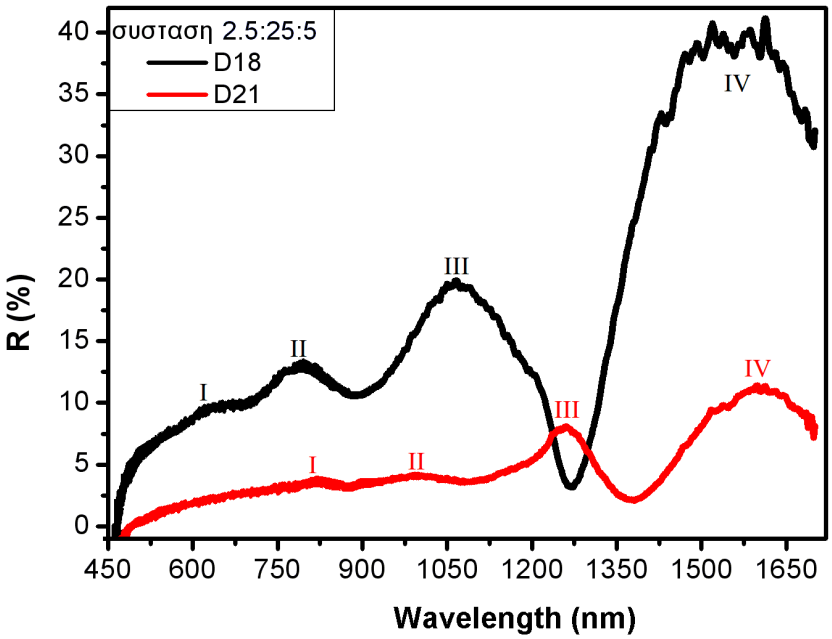
Η πύρωση του υμενίου D13 οδηγεί σε ένα πιο ιδιόμορφο γράφημα, το οποίο μπορεί να ειπωθεί ότι εμφανίζει ομοιότητες με τα γραφήματα των άλλων υμενίων. Η πρώτη δυνατή ερμηνεία μπορεί να βασιστεί στην υπόθεση ότι οι κορυφές του είναι ανάλογες με τις I και II των δειγμάτων D2 και D3, μετατοπισμένες αρκετά προς το υπεριώδες σε μήκη 1020 και 1361 nm αντίστοιχα. Στη δεύτερη περίπτωση, οι κορυφές του D13 αντιστοιχούν στις κορυφές II και III του D12, ενώ η πύρωση κατέστρεψε τα επίπεδα που θα έδιναν την πρώτη ανάκλαση. Το μόνο ασφαλές συμπέρασμα είναι ότι η πύρωση του δείγματος άλλαξε αρκετά την ανακλαστική του συμπεριφορά σε σχέση με τα μη πυρωμένα.

Μία επιπλέον έρευνα που έγινε στο δείγμα D13 ήταν εάν υπάρχει επαναληπτικότητα στην μορφή του γραφήματος σε όλη την επιφάνεια του υμενίου. Συγκεκριμένα η δέσμη του φωτός εστιάστηκε σε διαφορετικά σημεία της κυκλικής επιφάνειας: στο κέντρο (*center*), σε δύο αντιδιαμετρικά σημεία της περιφέρειας (edge) και σε δύο αντιδιαμετρικά σημεία μεταξύ περιφέρειας και κέντρου (mid). Το αποτέλεσμα ήταν να ληφθούν τα γραφήματα του σχήματος 8.2. Στα γραφήματα αυτά φαίνεται ότι η ανακλαστικότητα του υμενίου παρουσιάζει μεγάλη ομοιομορφία σε όλη την επιφάνεια. Είναι σημαντικό ότι, παρά τις απώλειες του ανακλώμενου σήματος (λόγω διάχυσης), οι μετατοπίσεις και οι διαφορές στις εντάσεις δεν αλλάζουν την γενική μορφή του φάσματος. Για αυτό μπορεί να γίνει ο ισχυρισμός ότι οι απώλειες λόγω διάχυτης ανάκλασης μπορεί να μειώνουν τις καταγραφόμενες εντάσεις, αλλά ίσως δεν επηρεάζουν την γενική μορφή της καμπύλης.



Σχήμα 8.2: Επανάληψη των μετρήσεων ανάκλασης στο δείγμα D13, για εστίαση της δέσμης φωτός σε διαφορετικά σημεία της κυκλικής επιφάνειας του λεπτού υμενίου.

Τέλος στο σχήμα 8.3 δίνονται τα γραφήματα ανακλαστικότητας για τα υμένια D18 και D21, που προέρχονται από λουτρό της σύστασης 2.5:25:5. Αν και η μορφή των καμπυλών τους είναι παρόμοια, λόγω της ποσοστιαίας διαφοράς των εντάσεων τους δεν εύκολη η σύγκριση σε διάγραμμα κοινής κλίμακας. Συγκεκριμένα το υμένιο D18 εμφανίζει τέσσερις κορυφές ανάκλασης: την *I* στα 627 nm, την *II* στα 780 nm, την *III* στα 1066 nm και την *IV* στα 1472 με 1523 nm ως μία οικογένεια κορυφών. Το D21 εμφανίζει τις κορυφές αυτές ποίο ασθενείς και μετατοπισμένες προς το υπέρυθρο: την *I* στα 816 nm, την *II* στα 1005 nm, την *III* στα 1260 nm και την *IV* στα 1601 nm.



Σχήμα 8.3: Φάσματα ανακλαστικότητας R υμενίων (από λουτρά σύστασης ίση με 2.5:25:5) συναρτήσει του μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός.

8.2 Μετρήσεις Πάχους Υμενίων

Γενικά το πάχος των ηλεκτροαποθεμάτων μπορεί να υπολογισθεί με πολλές διαφορετικές θεωρητικές μεθόδους [4]. Η πλέον διαδεδομένη βασίζεται σε υπολογισμό με βάση τον νόμο του Faraday. Όμως η ανάπτυξη πολυφασικών υμενίων από τα ηλεκτρολυτικά λουτρά του συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) δεν επιτρέπει τη χρήση του νόμου, καθώς ο αριθμός των παραγόμενων ηλεκτρονίων (κρίσιμη παράμετρος για τον υπολογισμό) δεν μπορεί να προσδιορισθεί επακριβώς [15].

Μία διαφορετική προσέγγιση στον πειραματικό υπολογισμό του πάχους των υμενίων έδωσε η διάταξη FR-Basic. Το λογισμικό της διάταξης, μετά από επεξεργασία των μετρήσεων

ανακλαστικότητας με κατάλληλες πολυωνυμικές συναρτήσεις, υπολογίζει τιμές πάχους των υμενίων. Η ασθενής καταγραφή ανάκλασης έχει επηρεάσει την ακρίβεια των υπολογιζόμενων παχών με σφάλμα ανά μέτρηση κοντά στα ±20 nm. Παρόλα αυτά η αύξηση της τιμής του πάχους με αύξηση του φορτίου απόθεσης $Q_{\eta\lambda}$ είχε μία λογική πορεία.

Για τον χαρακτηρισμό των μετρήσεων θα χρησιμοποιηθούν οι λόγοι των συγκεντρώσεων των στερεών υμενίων, όπως υπολογίστηκαν οι ατομικότητες (At%) από τις μετρήσεις μικροανάλυσης E.D.A.X. στο προηγούμενο κεφάλαιο: $\frac{[Cu]}{[In]}$ και $\frac{[Se]}{[Cu]+[In]}$. Οι τιμές αυτών των λόγων είναι χαρακτηριστικά μεγέθη για την εξέταση των λεπτών υμενίων του συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV), που σκοπό έχουν να ελέγξουν τις αποκλίσεις από την στοιχειομετρία της ιδανικής τριμερούς ένωσης $CuInSe_2$. Συγκεκριμένα η στοιχειομετρική αναλογία είναι 1 προς 1 προς 2, άρα τέλειες προσεγγίσεις θεωρείται και για τις δύο περιπτώσεις η μονάδα.

Στον πίνακα 8.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι μετρήσεις πάχους. Αρχικά στις πρώτες στήλες δίνονται τα στοιχεία των υμενίων (όνομα, σύσταση, φορτίο απόθεσης). Στην τέταρτη στήλη δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων πάχους. Στις δύο τελευταίες στήλες δίνονται οι λόγοι των συγκεντρώσεων.

Πίνακας 8.1: Πειραματικές μετρήσεις πάχους υμενίων

A/A	**σύσταση**	**$Q_{\eta\lambda}$ (C)**	**Πάχος (nm)**	$\frac{[Cu]}{[In]}$	$\frac{[Se]}{[Cu]+[In]}$	
D1	01:10:02	0.9	99.7	1.27	1.41	πυρωμένο
D2	01:10:02	0.94	121.3	1.23	1.29	
D3	01:10:02	1.01	122.0	1.16	1.21	
D4	01:10:02	1.27	372.1	1.03	1.22	πυρωμένο
D5	01:10:02	1.44	376.6	1.22	1.31	
D6	01:10:02	1.45	377.0	1.14	1.19	
D7	01:10:02	1.55	107.0	1.12	1.01	
D8	01:10:02	1.69	349.0	1.09	1.07	
D9	01:10:02	1.91	663.8	1.06	1.11	
D10	01:10:02	2.01	886.2	1.08	1.24	
D11	01:10:02	2.09	693.3	1.09	0.99	
D12	01:10:02	2.1	683.2	1.15	1.19	
D13	01:10:02	2.38	918.0	0.97	1.13	πυρωμένο

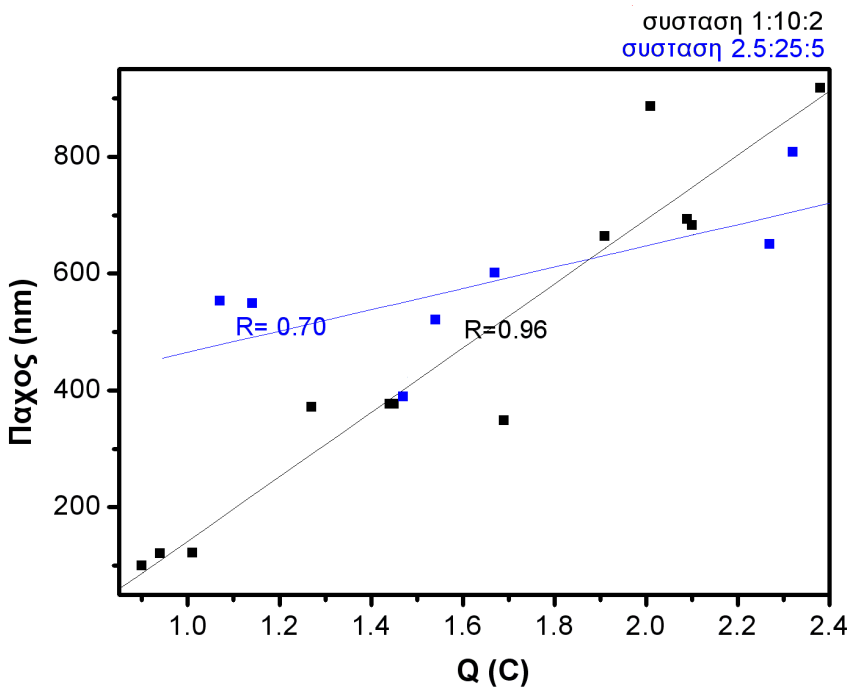
A/A	σύσταση	$Q_{\eta\lambda}$ (C)	Πάχος (nm)	$\frac{[Cu]}{[In]}$	$\frac{[Se]}{[Cu]+[In]}$	
D14	2.5:25:5	1.03	891.5	1.65	1.01	
D15	2.5:25:5	1.07	553.4	1.32	1.14	
D16	2.5:25:5	1.14	549.6	1.33	1.17	
D17	2.5:25:5	1.47	389.9	1.31	1.08	
D18	2.5:25:5	1.54	521.0	1.11	1.05	
D19	2.5:25:5	1.67	601.2	1.22	1.01	
D20	2.5:25:5	2.27	650.3	1.21	1.05	
D21	2.5:25:5	2.32	807.8	1.27	1.09	πυρωμένο

Από τις τιμές του πίνακα είναι εμφανής η καλή αντιστοιχία της αύξησης των τιμών πάχους με τις τιμές φορτίου απόθεσης. Απόκλιση από τον κανόνα εντοπίζονται σε ελάχιστες περιπτώσεις. Τα αίτια αυτών των αποκλίσεων μπορούν να ποικίλουν: i) Να οφείλονται σε τυχαία ηλεκτροχημικά σφάλματα κατά την απόθεση των ημιαγώγιμών στρωμάτων, ii) Να οφείλονται στην διάχυτη ανάκλαση που δεν καταγράφηκε στο ποσοστό ανάκλασης, άρα η επεξεργασία των δεδομένων οδήγησε σε λανθασμένους υπολογισμούς πάχους. Φυσικά δεν μπορεί να αποκλεισθεί το ενδεχόμενο να είναι όντως αυτή η πραγματική τιμή πάχους. Όμως κατά την παρούσα εργασία δεν ήταν δυνατός ο επανέλεγχος των οπτικών μετρήσεων με νέα σειρά δειγμάτων, οπότε οι τιμές αυτές θεωρούνται απόρροια πειραματικού σφάλματος.

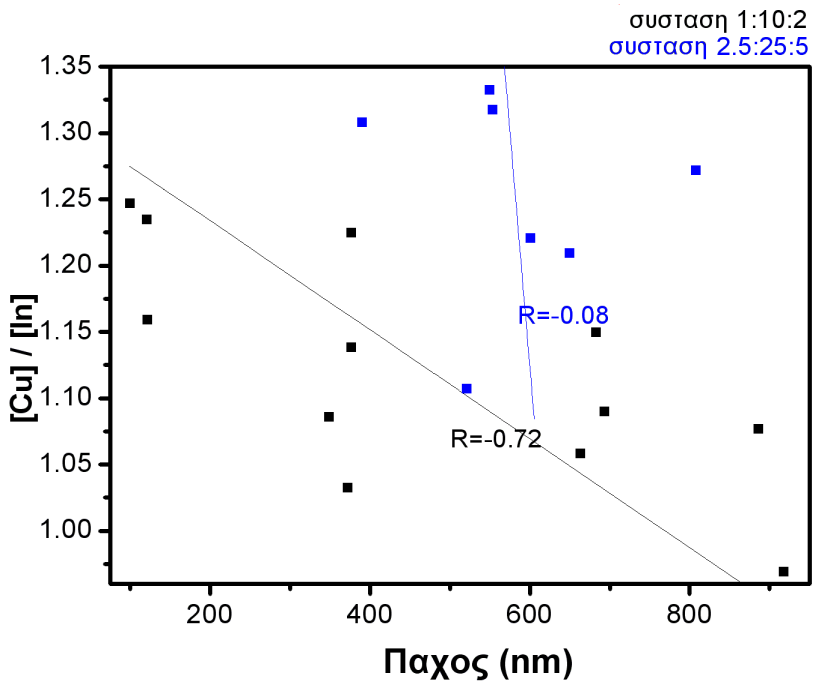
Στο σχήμα 8.4, σε άξονες πάχους – φορτίου απόθεσης, ελέγχεται και γραφικά η σχέση μεταξύ των δύο ποσοτήτων. Όντως εμφανίζεται μία γραμμική εξάρτηση, με την προσέγγισης της γραμμικότητας στη σύσταση 1:10:2 να φτάνει το R=0.97, ενώ στην σύσταση 2.5:25:5 το R=0.70.

Στην συνέχεια ακολουθεί η εξέταση του πάχους συναρτήσει των λόγων των στοιχειομετρικών ποσοτήτων. Στο γράφημα 8.5 είναι προφανής η μεγάλη διασπορά των τιμών του πάχους συναρτήσει του λόγου Cu προς In και για τις δύο συνταγές, η οποία πρέπει να αναζητηθεί σε τυχαία ηλεκτροχημικά σφάλματα κατά την απόθεση και τις εγγενείς δυσκολίες της μεθόδου υπολογισμού πάχους. Το μόνο ασφαλές συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η περίσσεια Cu στο απόθεμα συνοδεύεται με μείωση του πάχους, ενώ αύξηση της στοιχειομετρικής αναλογίας (τείνει προς την μονάδα) οδηγεί σε μεγαλύτερα πάχη. Εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς μπορεί να δοθεί λαμβάνοντας υπ' όψιν τον συνολικό χρόνο απόθεσης και την υποτασική απόθεση του In, δηλαδή την τάση του κυρίως να διαχέεται/επικάθεται στο στερεό απόθεμα των Cu_xSe. Συγκεκριμένα η αύξηση του χρόνου

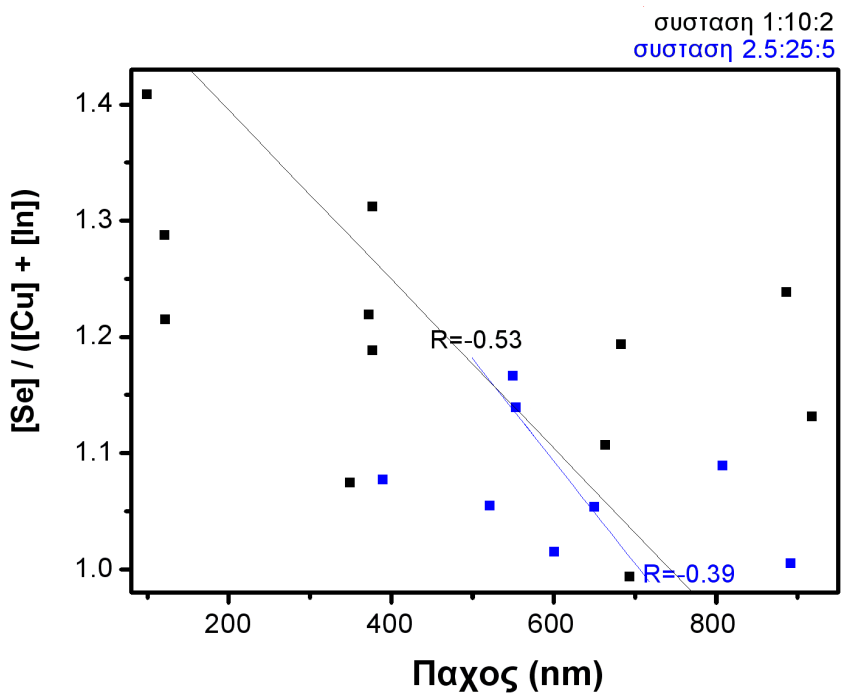
απόθεσης οδηγεί σε αυξανόμενο αριθμό εναλλαγών V_{on} και V_{off},κατά τις οποίες ο Cu αποτίθεται και διαλύεται αντίστοιχα. Στα χρονικά διαστήματα μεταξύ t_{on} και t_{off} το In κατορθώνει να εισέλθει στο στερεό απόθεμα. Αύξηση του συνολικό χρόνου απόθεσης οδηγεί σε αύξηση αυτών των διαστημάτων, άρα και σε αύξηση της συνολικής αποτιθέμενης ποσότητας του In.



Σχήμα 8.4: Εξάρτηση των ποσοτήτων πάχους υμενίων από το συνολικό φορτίο απόθεσης τους.



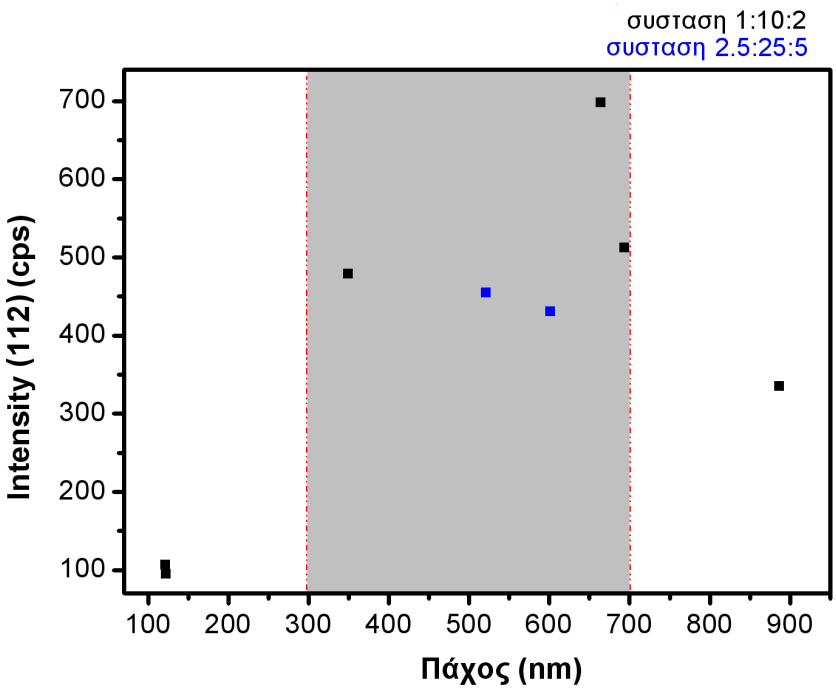
Σχήμα 8.5: Εξάρτηση του λόγου συγκεντρώσεων Cu προς In στο στερεό ως προς το πάχος.



Σχήμα 8.6: Εξάρτηση του λόγου συγκέντρωσης Se προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων Cu και In στο στερεό ως προς το πάχος.

Στην περίπτωση ελέγχου του πάχους με την ποσότητα $\frac{[Se]}{[Cu]+[In]}$ στο σχήμα 8.6, πάλι φαίνεται να υπάρχει μεγάλη διασπορά των μετρήσεων, η οποία οδηγεί σε μία γραμμική προσέγγιση όχι με τόσο μεγάλη επιτυχία και για τις δύο συστάσεις λουτρών. Η γενική τάση όμως παραμένει κοινή με το προηγούμενο γράφημα: όσο η στοιχειομετρία των ποσοτήτων [Cu], [In] και [Se] στο απόθεμα προσεγγίζει την ιδανική, με τον λόγο της υπολογιζόμενης ποσότητας να τείνει στην μονάδα, παρατηρείται αύξηση του πάχους. Ή διαφορετικά διατυπωμένο η περίσσεια Se οδηγεί σε υμένια μικρότερου πάχους. Σε κάθε περίπτωση όταν η της τιμή του λόγου τείνει προς της μονάδα μπορεί να οφείλεται είτε στην αύξηση της διάχυσης του In στο στερεό απόθεμα, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, είτε στην μειωμένη απόθεση Se στο ηλεκτρόδιο για τις συγκεκριμένες συνθήκες απόθεσης.

Τέλος μελετάται η κρυσταλλικότητα συναρτήσει του πάχους σε γράφημα της έντασης της κορυφής ανάκλασης Bragg του κρυσταλλικού επιπέδου (112) με το πάχος (σχήμα 8.7), αφού το επίπεδο αυτό εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα κατά την ακτινανάλυση X.R.D. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υψηλής κρυσταλλικότητας υμένια έχουν τιμές πάχους μεταξύ 300 με 700 nm. Επειδή τα αποθέματα μικρότερου πάχους δεν έχουν αναπτυχθεί πλήρως, δεν εμφανίζουν μεγάλες εντάσεις. Τα δε υμένια μεγάλου πάχους εμφανίζουν μικρή ένταση γιατί ο μεγάλος χρόνος απόθεσης οδηγεί σε υποβάθμιση των κρυσταλλικών του ιδιοτήτων.



Σχήμα 8.7: Κρυσταλλικότητα υμενίων, όπως μετράται από την ένταση της κορυφής του επιπέδου (112), συναρτήσει του πάχους τους.

8.3 Διαγράμματα Απορρόφησης

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας των λεπτών υμενίων στα δείγματα D1 έως D21. Στην συνέχεια από αυτά τα διαγράμματα θα υπολογιστεί το ενεργειακό χάσμα των ημιαγώγιμων υμενίων. Οι τιμές χάσματος που αντιστοιχούν σε $CuInSe_2$ αναμένονται σε τιμές μεταξύ 0.94 eV με 1.04 eV. Μεγάλες αποκλίσεις από αυτές τις τιμές πρέπει να αναζητηθούν τόσο στη πολυφασική φύση των υμενίων, όσο και στις ατέλειες της μεθόδου λήψης των γραφημάτων ανάκλασης. Πρώτα όμως απαιτείται να παρουσιαστεί η μέθοδος μετατροπής των πρωτογενών δεδομένων ανάκλασης σε όρους γραμμικού συντελεστή απορρόφησης α.

8.3.1 Υπολογισμός Απορρόφησης από τα Δεδομένα Ανακλαστικότητας

Η σύνδεση του γραμμικού συντελεστή απορρόφησης με το ενεργειακό χάσμα E_g ενός ημιαγωγού δίνεται από την σχέση [38]:

$$\alpha = \frac{C_1}{h\nu}\left(h\nu - E_g\right)^{\beta} \qquad (1),$$

όπου h η σταθερά του Planck, ν η συχνότητα της ακτινοβολίας που προσπίπτει στον ημιαγωγό, και C_1 ένας συντελεστή αναλογίας. Το β είναι ένας συντελεστής διόρθωσης, ο οποίος παίρνει τιμές ανάλογα με το είδος του ενεργειακού χάσματος E_g: i) 1/2 για άμεσο και

επιτρεπτό E_g, ii) 3/2 για άμεσο αλλά μη επιτρεπτό E_g, iii) 2 για έμμεσο και επιτρεπτό E_g, iv) 3 για έμμεσο αλλά μη επιτρεπτό E_g. Ο ημιαγωγός $CuInSe_2$ αντιστοιχεί σε άμεσο ενεργειακό χάσμα με παραβολικές δομές ζωνών, άρα λαμβάνει τιμή β=1/2 [39]. Συνεπώς για τον ημιαγωγό $CuInSe_2$ η (1) γίνεται :

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - Eg)^{1/2} \quad (2)$$

Στην περίπτωση ενός απείρως πυκνού δείγματος ο υπολογισμός του *α* δυσκολεύει, καθώς ο υπολογισμός γίνεται είτε συναρτήσει της διαπερατότητας *T* [40], είτε συναρτήσει της διαπερατότητας *T* και της ανακλαστικότητας *R* του δείγματος [41]. Το πάχος πρακτικά δεν έχει καμία επίδραση στην ανακλαστικότητα *R*, όμως η ακτινοβολία δεν διαπερνά το δείγμα ώστε να καταγραφούν τιμές *T*. Λύση στο πρόβλημα θα δώσει η χρήση της εξίσωση Kubelka – Munk $F(R_\infty)$, η οποία συνδέεται με την ανακλαστικότητα *R* και εν συνεχεία με το E_g [39]:

$$F\left(R_\infty\right) = \frac{\left(1 - R_\infty\right)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \qquad (3),$$

όπου $R_\infty = \frac{R_{sample}}{R_{standard}}$, με R_{sample} οι πειραματικές τιμές ανακλαστικότητας που μετρήθηκαν με την διάταξη FR-Basic, και $R_{standard}$ είναι η τιμή της ανακλαστικότητας μίας πρότυπης επιφάνειας Al με την οποία έχει βαθμονομηθεί το όργανο. *K* είναι ο συντελεστής απορρόφησης και *S* ο συντελεστής σκέδασης στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Όταν ο ημιαγωγός φωτίζεται υπό γωνία 60° ή η προσπίπτουσα δέσμη φωτός διασκορπίζεται διάχυτα κατά απόλυτο τρόπο, τότε για τον συντελεστή απορρόφησης *K* και τον γραμμικό συντελεστή απορρόφησης *α* ισχύει $K=2\alpha$. Σε αυτή την περίπτωση ο συντελεστής σκέδασης *S* θεωρείται ότι έχει σταθερή τιμή. Άρα η εξίσωση (3), με διαδοχικά βήματα μπορεί να γραφεί [39]:

$$Kh\nu/2 = C_1 (h\nu - Eg)^{1/2} \quad \leftrightarrow$$
$$Kh\nu/2S = C_1/S (h\nu - Eg)^{1/2} \quad \leftrightarrow$$
$$Kh\nu/S = C_2 (h\nu - Eg)^{1/2} \quad \leftrightarrow$$
$$F(R_\infty)h\nu = C_2 (h\nu - Eg)^{1/2} \quad \leftrightarrow$$
$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2 (h\nu - Eg) \quad (4)$$

Η σχέση (4) είναι η τελική σχέση που χρησιμοποιείται για την μετατροπή των διαγραμμάτων, η οποία προέκυψε με διαίρεση και στα δύο μέλη με τη σταθερή ποσότητα *S*, την απορρόφηση της ποσότητας *2/S* στον συντελεστή C_1, που πλέον συμβολίζεται με C_2, και τελικώς την χρήση της σχέσης (3). Με αυτό το τέχνασμα έχει αποδειχθεί ότι η ποσότητα $F(R_\infty)h\nu$ έχει διαστάσεις απορρόφησης καθώς είναι ανάλογη της ποσότητας $\alpha h\nu$.

Πλέον είναι γνωστή η εξίσωση που συνδέει την εξίσωση Kubelka – Munk $F(R_\infty)$ με το ενεργειακό χάσμα E_g. Εάν χαραχθεί η καμπύλη $[F(R_\infty)hv]^2$ συναρτήσει της ενέργειας hv, το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται από την τομή της εφαπτομένης της καμπύλης με τον άξονα των ενεργειών. Αυτό το τέχνασμα βασίζεται στον υπολογισμό του σημείου τομής μίας ευθείας, όπου η εξίσωση (4) είναι ισοδύναμη με την εξίσωση $y=\alpha x+\beta$, με το άξονα της ενέργειας hv: θεωρώντας $[F(R_\infty)hv]^2=0$ η ευθεία δίνει $hv = E_g$. [42,43]

Σημειώνεται ότι το μήκος κύματος λ (nm) στην παράγραφο 8.1 μετατρέπεται σε hv (eV) σύμφωνα με την σχέση (όπου c η ταχύτητα του φωτός):

$$E=hv= hc/\lambda \qquad (5)$$

8.3.2 Διαγράμματα

Τα φάσματα απορρόφησης που ακολουθούν, παρουσιάζονται σε εύρος ενεργειών μεταξύ 0.9 έως 1.5 eV, και όχι σε όλο το εύρος ενεργειών (0.7 έως 2.4 eV.). Τα φάσματα στο πλήρες εύρος ενεργειών έχουν μια σύνθετη μορφή, που δύσκολα ερμηνεύονται. Συγκεκριμένα για όλα τα δείγματα προκύπτει μία μέγιστη κορυφή απορρόφησης σε ενέργειες χαμηλότερες από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, της οποίας η προέλευση πιθανότατα συνδέεται με την ανακλαστική συμπεριφορά των δειγμάτων και όχι με με την απορροφητικές ιδιότητες του ημιαγωγού. Με βάση αυτό το σκεπτικό οι κορυφές ίσως οφείλονται σε συνεχόμενες ανακλάσεις του φωτός μεταξύ του υποστρώματος Ti και του λεπτού υμενίου, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η ένταση της ανακλώμενης δέσμης, όπως παρουσιάζεται περίπου στα 1400 nm στα διαγράμματα ανακλαστικότητας. Με την μετατροπή των πρωτογενών δεδομένων ανακλαστικότητας σε όρους απορρόφησης, με χρήση της συνάρτησης $F(R_\infty)$, οι κορυφές αυτές μεταφέρονται λανθασμένα και στα φάσματα απορρόφησης.

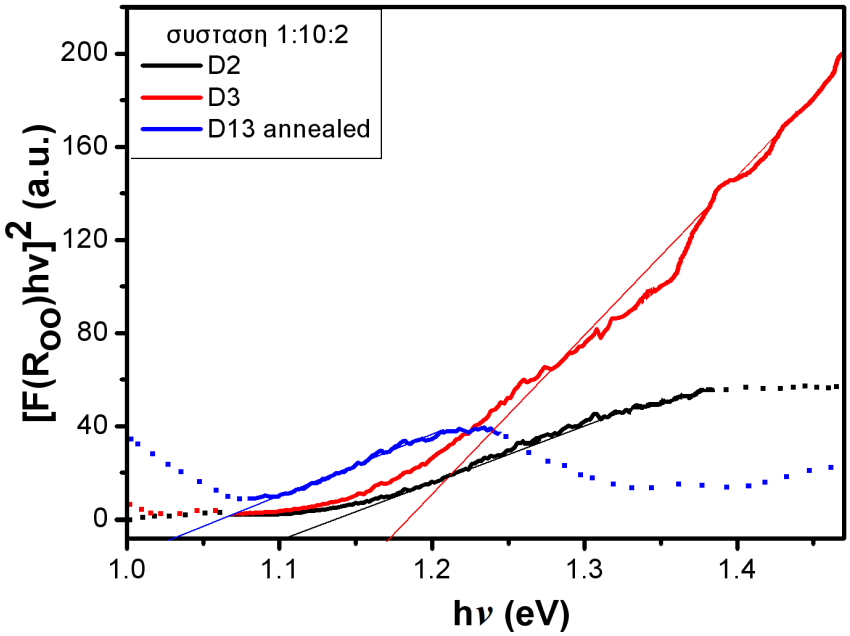
Σύμφωνα με τα προηγούμενα, στο σχήμα 8.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα απορρόφησης των δειγμάτων D2, D3 και του πυρωμένου δείγματος D13. Με τις τομές των εφαπτομένων των καμπυλών με τον άξονα των ενεργειών υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα E_g του ημιαγώγιμου λεπτού υμενίου του δείγματος D2 ίσο με 1.11 eV, του D3 ίσο με 1.17 eV και του D13 ίσο με 1.04 eV. Η ακρίβεια της μεθόδου περιορίζεται στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την πορεία των καμπυλών στο υπόλοιπο φάσμα ενεργειών.

Το πυρωμένο δείγμα D13 έδωσε τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθώς η τιμή 1.04 eV αντιστοιχεί σε τιμές ενεργειακού χάσματος του $CuInSe_2$, για αυτό κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί εκτενέστερα. Οι επαναληπτικές μετρήσεις ανακλαστικότητας στο κέντρο (center),

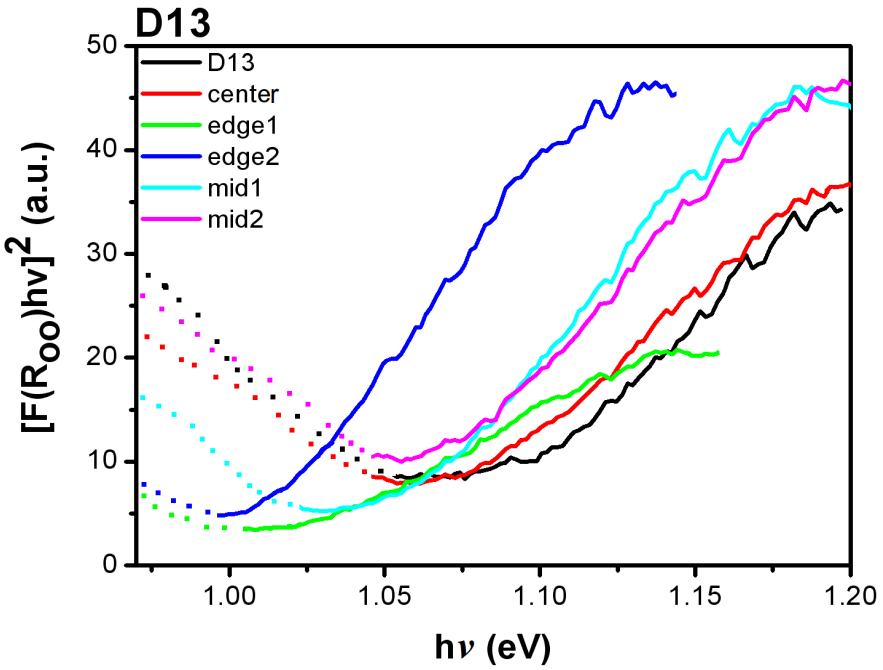
στα δύο αντιδιαμετρικά σημεία της περιφέρειας (edge) και στα δύο αντιδιαμετρικά σημεία μεταξύ περιφέρειας και κέντρου (mid) της κυκλικής επιφάνειας του υμενίου έγιναν με σκοπό τον έλεγχο της επαναληπτικότητας στη τιμή του ενεργειακού χάσματος σε όλη την επιφάνεια. Επιβεβαίωση τιμών του χαλκοπυριτικού ημιαγωγού $CuInSe_2$ σε όλη την επιφάνεια του υμενίου, θα αποτελούσε μία ακόμη ισχυρή απόδειξη ύπαρξης της φάσης αυτής.

Ανάλογα με το σημείο που εστιάζεται η δέσμη, το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται μεταξύ 0.90 με 1.05 eV (σχήμα 8.9). Παρά τα σφάλματα που έχουν εισαχθεί από την μέθοδο λήψης των φασμάτων, οι τιμές είναι σε παρά πολύ καλή αντιστοιχία τόσο μεταξύ τους μεταξύ τους, όσο και με τις τιμές του χαλκοπυρίτη. Άρα όντως έχει ηλεκτραποτεθεί η επίθυμητή φάση $CuInSe_2$ στο λεπτό υμένιο, του οποίου η παρουσία έχει ενισχυθεί από το μετασχηματισμό ασταθών φάσεων κατά την πύρωση. Σημειώνεται ότι οι εφαπτομένες δεν απεικονίζονται στο γράφημα ώστε να μην γίνει ιδιαίτερα πολύπλοκο.

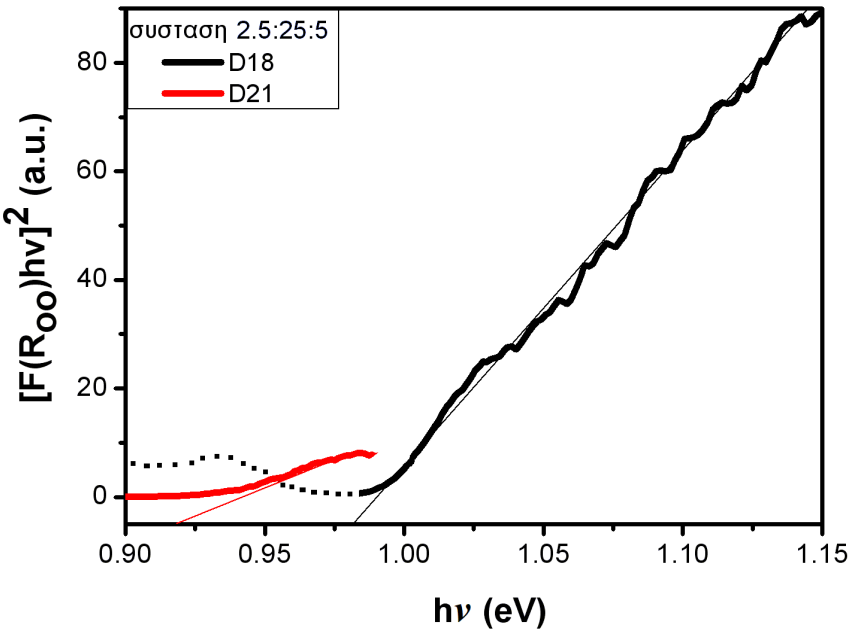
Τέλος για τα υμένια των D18 και D21, που παράχθηκαν από τα λουτρά σύστασης 2.5:25:5, υπολογίστηκαν τα ενεργειακά χάσματα από το σχήμα 8.10 ίσα με 0.98 και 0.92 eV αντίστοιχα. Η διαφορά έντασης της κορυφής απορρόφησης μεταξύ των δύο δειγμάτων είναι απόρροια της μη καταγραφής της διάχυτης ανάκλασης στα αντίστοιχα γραφήματα.



Σχήμα 8.8: Φάσμα απορρόφησης των ημιαγώγιμων υμενίων (από λουτρό σύστασης 1:10:2) στο εύρος ενεργειών που εμφανίζεται η κορυφή απορρόφησης του ενεργειακού χάσματος.



Σχήμα 8.9: Φάσμα απορρόφησης του ημιαγώγιμου υμενίου D13, το οποίο είναι πυρωμένο, για διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του στο εύρος ενεργειών που εμφανίζεται η κορυφή απορρόφησης του ενεργειακού χάσματος.



Σχήμα 8.10: Φάσμα απορρόφησης των ημιαγώγιμων υμενίων (από λουτρό σύστασης 2.5:25:5) στο εύρος ενεργειών που εμφανίζεται η κορυφή απορρόφησης του ενεργειακού χάσματος.

8.4 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Απορρόφησης

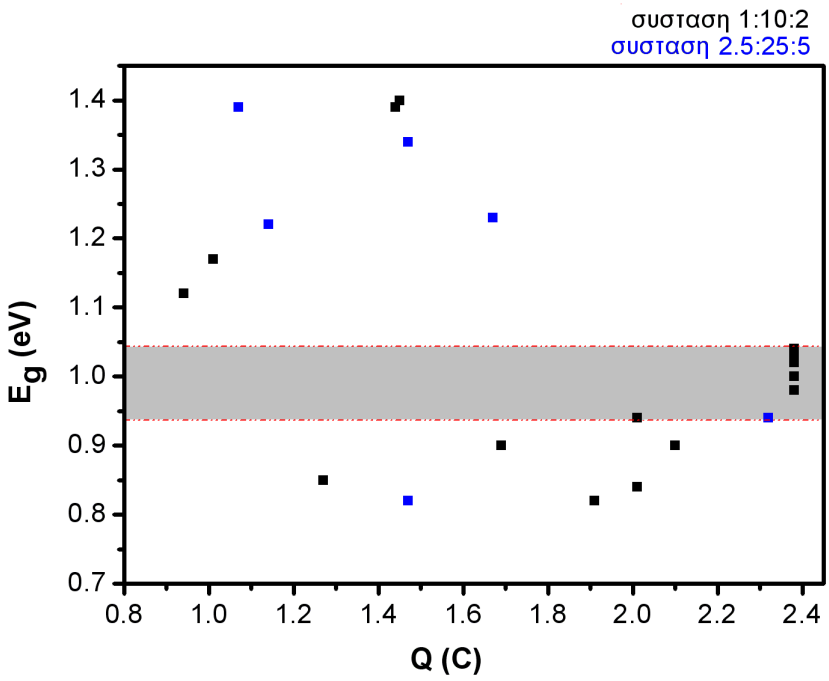
Από τα γραφήματα απορρόφησης των δειγμάτων ήταν δύσκολο να υπολογισθεί το ενεργειακό χάσμα με ακρίβεια μεγαλύτερη του δεύτερου δεκαδικού ψηφίου (σφάλμα ανά

μέτρηση ±0.05 eV). Η εισαγωγή σφαλμάτων μπορεί να αναζητηθεί σε δύο κύριες κατευθύνσεις: κατά την πειραματική διαδικασία λήψης των φασμάτων ανάκλασης και κατά την επεξεργασία των δεδομένων, χωρίς να μπορεί να αποκλειστεί όμως και η πολυφασικότητα των υμενίων.

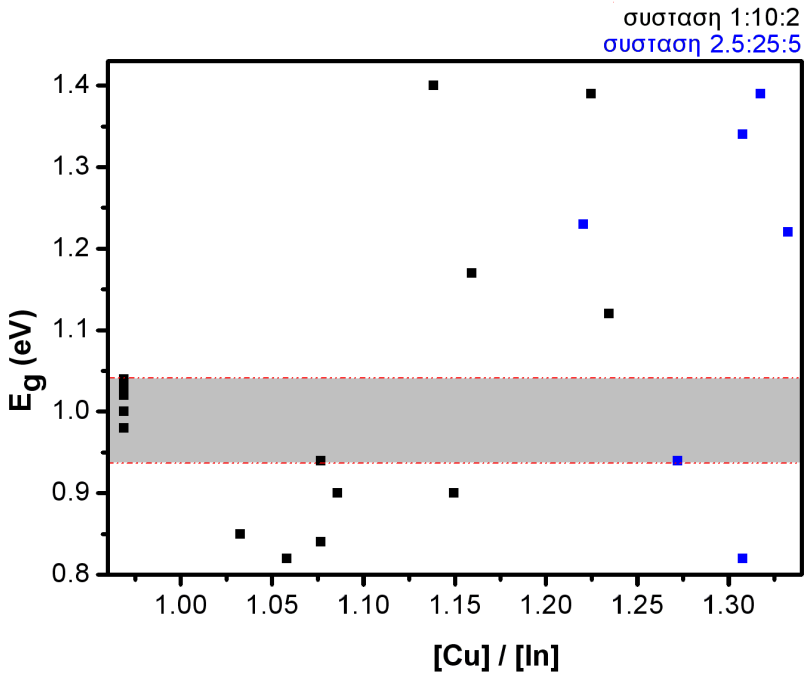
Καταρχήν οργανολογικό σφάλμα εισήγαγε η απουσία σφαίρα ολοκλήρωσης από την διάταξη FR-Basic. Αποτέλεσμα ήταν να μην ληφθεί η διάχυτη ανάκλαση, που οφείλεται στην πολυφασικότητα των λεπτών υμενίων, καθώς κάθε φάση έχει διαφορετική ανακλαστική συμπεριφορά, και στη μορφολογία της επιφάνειας τους. Χωρίς την καταγραφή της διάχυτης ανάκλασης, καταγράφηκαν μικρότερες εντάσεις ανάκλασης. Αν και από τις επαναληπτικές μετρήσεις στο δείγμα D13 φάνηκε ότι ίσως να μην επηρεάζεται η γενική πορεία της καμπύλης ανακλαστικότητας ή ο υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος, δεν είναι γνωστό αν αυτό ισχύει για το σύνολο των δειγμάτων.

Αυτά τα σφάλματα στην ανακλαστικότητα ακολούθησαν και στα διαγράμματα απορρόφησης, αφού απορρέουν από την επεξεργασία των δεδομένων ανάκλασης με την εξίσωση Kubelka – Munk. Κατά την επεξεργασία των δεδομένων απορρόφησης εισηχθεί το αστάθμητο σφάλμα του ανθρώπινου παράγοντα. Πρώτο πρόβλημα ήταν η αδυναμία προσδιορισμού της ακριβούς ευθείας εφαπτομένης που αντιστοιχεί στο τμήμα της κορυφής απορρόφησης, ώστε να υπολογισθεί το ενεργειακό χάσμα. Επόμενο πρόβλημα ήταν η τομή της ευθείας με τον άξονα των ενεργειών. Το ακριβές σημείο τομής εξαρτάται από την φαινομενική απόσταση μεταξύ καμπύλης απορρόφησης και άξονα ενεργειών. Όσο πιο μικρή ήταν αυτή η απόσταση είχε ως αποτέλεσμα την μετατόπιση του σημείου τομής σε πιο υψηλές ενέργειες. Για αυτό έγινε προσπάθεια να διατηρείται σταθερή η σχετική απόσταση μεταξύ καμπύλης και άξονα στα γραφήματα των δειγμάτων.

Οι μετρήσεις για όλα τα ημιαγώγιμα στρώματα παρουσιάζονται στο γράφημα του σχήματος 8.11, σε άξονες ενεργειακού χάσματος συναρτήσει του συνολικού φορτίου απόθεσης $Q_{\eta\lambda}$, (πιο χαρακτηριστικό μέγεθος των αποθεμάτων). Η γραμμοσκιασμένη περιοχή, σε ενέργειες μεταξύ 0.94 με 1.04 eV, αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού $CuInSe_2$. Φαίνεται ότι η μεγάλη διασπορά τιμών γύρω από το επιθυμητό εύρος είναι ανεξάρτητη από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού που προέρχονται τα λεπτά υμένια. Αύξηση του χρόνου απόθεσης (ανάλογος του $Q_{\eta\lambda}$) δίνει λεπτά υμένια με τιμές χάσματος που πλησιάζουν αυτές της επιθυμητής φάσης. Αν συνυπολογισθούν τα γραφήματα της ακτινανάλυσης X.R.D. στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι εμφανές ότι η αύξηση του χρόνου απόθεσης δίνει αποθέματα με καλύτερες κρυσταλλικές και οπτικές ιδιότητες.



Σχήμα 8.11: Ενεργειακό χάσμα λεπτών υμενίων συναρτήσει του φορτίου απόθεσης τους.



Σχήμα 8.12: Ενεργειακό χάσμα λεπτών υμενίων συναρτήσει λόγου [Cu] προς [In].

Τέλος μελετάται η επίδραση της περίσσειας Cu στα υμένια ως προς το φερόμενο ενεργειακό χάσμα. Στο σχήμα 8.12 παρουσιάζεται το γράφημα του λόγου [Cu]/[In] προς το ενεργειακό χάσμα. Φαίνεται ότι υπάρχει η τάση της διασποράς των τιμών του ενεργειακού χάσματος όσο η στοιχειομετρία του στερεού αποθέματος απομακρύνεται από την ιδανική. Αντίστροφα για λεπτά υμένια με τιμή του λόγου [Cu]/[In] κοντά στη μονάδα, τα αντίστοιχα ενεργειακά χάσματα έχουν τιμές που υποδεικνύουν ότι περιέχουν την επιθυμητή φάση του

ημιαγωγού $CuInSe_2$.

Όσο αφορά την μελέτη του ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της περίσσειας Se, η διασπορά που εμφανίζεται δεν υπακούει σε κάποιον γενικό κανόνα. Είναι πολύ πιθανόν να μην υπάρχει κάποια άμεση εξάρτηση της τιμής του ενεργειακού χάσματος με την ποσότητα [Se] στο απόθεμα.

Μία πιθανή εξήγηση της απόκλισης των τιμών του ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της στοιχειομετρίας μπορεί να αναζητηθεί στις ενώσεις που σχηματίζονται στα αποθέματα. Κατά την ηλεκτροσύνθεση δημιουργούνται διάφορες τριμερείς και διμερείς φάσεις, με διαφορετική στοιχειομετρία. Η διαφορετική στοιχειομετρία μεταξύ των φάσεων έχει ως αποτέλεσμα στο λεπτό υμένιο να μεταβάλλονται κατά μήκος της επιφάνειας του οι ιδιότητες του, άρα και η ανακλαστικότητα. Συνεπώς οι διάφορες φάσεις στο απόθεμα προκαλούν διάχυτη ανάκλαση στη προσπίπτουσα δέσμη φωτός, με αποτέλεσμα να εισαχθούν στις οπτικές μετρήσεις τα σφάλματα που έχουν ήδη αναλυθεί.

Κεφάλαιο 9ο: Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η ηλεκτροχημεία όξινων υδατικών διαλυμάτων απόθεσης διμερών και τριμερών ενώσεων στο σύστημα χαλκού – ινδίου – σεληνίου με σκοπό τη μελέτη του μηχανισμού της ηλεκτροχημικής απόθεσης του χαλκοπυριτικού ημιαγωγού $CuInSe_2$. Παρασκευάστηκαν δείγματα Cu–Se και Cu–In–Se με απόθεση υπό σταθερό και παλμικό, αντίστοιχα, δυναμικό, σε κατάλληλες συνθήκες. Τα αποθέματα μελετήθηκαν με τις μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας S.E.M., της μικροανάλυσης E.D.A.X. και της ακτινανάλυσης X.R.D.

Κυκλική βολταμμετρία και μηχανισμός απόθεσης

Χρησιμοποιήθηκε κυκλική (φώτο)βολταμμετρία ηλεκτροδίων (υποστρωμάτων) τιτανίου με σκοπό τη μελέτη της ηλεκτροχημείας διαλυμάτων που περιέχουν είτε ένα είδος ηλεκτρενεργών ιόντων, Cu(II), In(III) ή Se(IV), είτε συνδυασμούς δύο ιόντων, Cu(II)+In(III), Cu(II)+Se(IV) ή In(III)+Se(IV), είτε όλα τα πρόδρομα οξειδωτικά ιόντα, Cu(II)+In(III) +Se(IV), με τα οποία πραγματοποιείται η απόθεση της τριμερούς ένωσης σε ένα στάδιο.

Η σύγκριση της κυκλικής βολταμμετρίας του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III) +Se(IV) με τις αντίστοιχες των μονομερών και διμερών συστημάτων επαλήθευσε τα αποτελέσματα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία. Ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές αναγωγής και οξείδωσης των διαφόρων χημικών ειδών στα διαλύματα εργασίας και προσδιορίστηκαν τα δυναμικά τους. Με λήψη των καμπυλών πόλωσης υπό διακοπτόμενο φωτισμό, προσδιορίστηκε η περιοχή δυναμικών εντός της οποίας είναι δυνατή η απόθεση του ημιαγώγιμου χαλκοπυρίτη. Η παρατήρηση καθοδικού φωτορεύματος στα πειράματα αυτά έδειξε ότι οι κρύσταλλοι $CuInSe_2$ που σχηματίζονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας είναι τύπου ημιαγωγιμότητας p (αποδέκτη). Ο τύπος της ημιαγωγιμότητας καθορίζεται βασικά από την ακριβή στοιχειομετρία της ένωσης, δηλαδή την ύπαρξη περίσσειας ή έλλειψης των συστατικών χημικών ειδών. Στην παρούσα περίπτωση καθορίζεται από την ύπαρξη περίσσειας Se στα στερεά υμένια.

Από τα αποτελέσματα της βολταμμετρίας, σε συνδυασμό με εκείνα πειραμάτων ηλεκτροαπόθεσης υπό σταθερό δυναμικό, διαπιστώθηκε επίσης ότι κατά τον σχηματισμό της τριμερούς ένωσης $CuInSe_2$ στο ηλεκτρόδιο εργασίας, η απόθεση του Cu προαπαιτείται για να

γίνει δυνατή η αναγωγή των ιόντων Se(IV) (χωρίς παθητικοποίηση της καθόδου) προς σχηματισμό, αρχικά, σεληνιδίων Cu_xSe και στη συνέχεια η απόθεση του In(III) προς σχηματισμό $CuInSe_2$ και παρεμφερών ενώσεων. Η ηλεκτροσύνθεση της επιζητούμενης τριμερούς ένωσης, με κατάλληλη στοιχειομετρία, 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. Σημειώνεται ότι, συμπαγή κρυσταλλικά αποθέματα $CuInSe_2$ συνεκτικής μορφολογίας ελήφθησαν σε συνθήκες παλμικής μεταβολής του δυναμικού, όπως αυτές έχουν καθοριστεί από προηγούμενες εργασίες επάνω στο αντικείμενο αυτό. Τα αποθέματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τους οπτικούς χαρακτηρισμούς που περιγράφονται παρακάτω.

Αποθέματα Cu–Se

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι ενώσεις Cu_xSe που σχηματίζονται στο εύρος δυναμικών απόθεσης κρυσταλλικού $CuInSe_2$ παίζουν σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό της ηλεκτραπόθεσης. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η απόθεση διμερών ενώσεων χαλκού–σεληνίου από ηλεκτρολυτικό λουτρό Cu(II)+Se(IV) σε διάφορες συνθήκες.

Πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις υπό σταθερό δυναμικό (συνεχούς ρεύματος) από λουτρά με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cu(II) και Se(IV) και δυναμικά απόθεσης, $E_1 = -0.65$ V και $E_2 = -0.45$ V/SSE, όπως επιλέχθηκαν βάσει των κυκλικών βολταμμετριών. Η σημαντική παράμετρος ήταν η σχετική αναλογία των συγκεντρώσεων ενεργών ιόντων, όπως εκφράζεται δια του λόγου Q_{liq} = [Cu(II)]/[Se(IV)], καθώς και η απόλυτη τιμή της συγκέντρωσης κάθε χημικού είδους.

Τα αποτελέσματα μικροανάλυσης E.D.A.X. έδειξαν ότι η περιεκτικότητα των στερεών υμενίων σε Cu αυξάνεται με την αντίστοιχη συγκέντρωση [Cu(II)] στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης. Παρομοίως, λουτρά πλούσια σε Se(IV) οδηγούν σε περίσσεια στοιχειακού Se στα αποθέματα. Από την άλλη, για λουτρά με ίδιο λόγο Q_{liq}, τα υμένια που αποτίθενται σε αρνητικότερα δυναμικά περιέχουν περισσότερο Cu. Σύμφωνα με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, απόθεση από λουτρά με συγκεντρώσεις Se(IV) μεγαλύτερες ή ίσες του Cu(II) ($Q_{liq} \leq 1$), ανεξάρτητα από το δυναμικό απόθεσης, οδηγεί στον σχηματισμό ψαθυρών υμενίων με χαρακτηριστική φυλλοειδή μορφολογία. Τα υμένια που λαμβάνονται από λουτρά με περίσσεια Cu(II) ($Q_{liq} > 1$) είναι περισσότερο συνεκτικά και συμπαγή.

Εξαίρεση αποτέλεσαν τα αποθέματα από λουτρά με υψηλά Q_{liq} (= 5 και 10) και δυναμικό απόθεσης –0.45 V, όπου η μικρή περιεκτικότητα σε Se(IV) και το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης με τιμή μικρότερη του δυναμικού αναγωγής του χαλκού δεν επέτρεψαν τον σχηματισμό επαρκών ποσοτήτων ενώσεων σεληνιδίων του χαλκού ώστε να καλυφθεί πλήρως το υπόστρωμα. Αυτό ήταν αναμενόμενο από τις κυκλικές βολταμμετρίες των λουτρών τους καθώς, σε αυτά τα δυναμικά δεν καταγράφονται κορυφές αναγωγής ή υψηλά ρεύματα.

Σύμφωνα με την ταυτοποίηση κορυφών X.R.D. με τα πρότυπα της J.C.P.D.S, τα λεπτά υμένια έφεραν ενώσεις CuSe, Cu_2Se, $Cu_{2-x}Se$, Cu_2Se_x, $CuSe_2$ ή Cu_3Se_2. Η γενική τάση ήταν τα υμένια από λουτρά με μεγάλες συγκεντρώσεις Se(IV) να περιέχουν ενώσεις CuSe ή $CuSe_2$, ενώ όσο η ποσότητα του σεληνίου μειώνονταν στα στρώματα υπερίσχυαν ενώσεις πλούσιες σε Cu, δηλαδή Cu_2Se, $Cu_{2-x}Se$, Cu_2Se_x, ή Cu_3Se_2. Η τάση αυτή παρατηρήθηκε και για τα δύο δυναμικά απόθεσης.

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων απόθεσης διμερών ενώσεων μελετήθηκε η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας των ηλεκτρολυτικών λουτρών, στα λαμβανόμενα αποτελέσματα. Τα πειράματα αφορούν λουτρά με Q_{liq} = 2 και θερμοκρασίες 27, 40, 60 και 80 °C, ενώ το δυναμικό απόθεσης ρυθμίστηκε στα – 0.65 V. Η επιλογή αυτή βασίστηκε στην κυκλική βολταμμετρία των διαλυμάτων, λαμβάνοντας υπόψη την μετατόπιση προς αρνητικά δυναμικά της κύριας καθοδικής κορυφής, η οποία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζεται στα -0.45 V. Σε κάθε περίπτωση αναπτύχθηκαν συμπαγή στρώματα, τα οποία περιείχαν διάφορες κρυσταλλικές φάσεις σεληνιδίων και όχι στοιχειακό Cu ή (κρυσταλλικό) Se. Συγκεκριμένα, σε αποθέματα από λουτρά θερμοκρασίας 27, 40, 60 °C παρατηρήθηκε ο σχηματισμός όλων των ενώσεων CuSe, Cu_2Se, $Cu_{2-x}Se$, και Cu_3Se_2, ενώ στους 80 °C σχηματίστηκαν μόνο οι πλουσιότερες σε χαλκό ενώσεις Cu_2Se και $Cu_{2-x}Se$. Έτσι, διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού απόθεσης έχει σαν αποτέλεσμα τη διευκόλυνση της αναγωγής του Cu(II) και τον σχηματισμό σεληνιδίων πλούσιων σε χαλκό.

Αποθέματα Cu–In–Se. Οπτικός χαρακτηρισμός

Στο τελευταίο σκέλος των πειραμάτων αποτέθηκαν λεπτά υμένια Cu–In–Se από λουτρά του τριμερούς συστήματος Cu(II)+In(III)+Se(IV) με συγκεντρώσεις ενεργών ιόντων 1:10:2 και 2.5:25:5 ($\times 10^{-3}$ M), αντίστοιχα. Τα δοκίμια αυτά παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της παλμικής απόθεσης, και διαφορετικούς αριθμού κύκλων. Η ταυτοποίηση των κορυφών X.R.D. έδειξε ότι γενικά από λουτρά με σύσταση 1:10:2 λαμβάνονται υμένια χαλκοπυριτικού

$CuInSe_2$ με έντονες κορυφές (112), (204) και (220), ενώ για τα λουτρά σύστασης 2.5:25:5 προτιμάται περισσότερο ο προσανατολισμός κατά τα επίπεδα (112).

Από τα πειράματα ανακλαστικότητας λευκού φωτός, και τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, υπολογίστηκαν τα πάχη των λεπτών υμενίων. Όπως ήταν αναμενόμενο, μεγαλύτερος χρόνος απόθεσης οδήγησε σε υμένια μεγαλύτερου πάχους. Συνυπολογίζοντας τα αποτελέσματα μικροανάλυσης βρέθηκε ότι λόγοι [Cu]/[In] στα αποθέματα που πλησιάζουν τη μονάδα επιτυγχάνονται με σχετικά μεγάλους χρόνους απόθεσης. Γενικά, τα υμένια με μεγαλύτερο πάχος παρουσιάζουν αναλογία συστατικών που πλησιάζει περισσότερο τη στοιχειομετρία του χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$. Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής, διαπιστώθηκε ότι εντάσεις κορυφών X.R.D. (112) χαλκοπυρίτη πάνω από 400 cps επιτεύχθηκαν στο εύρος πάχους 300 με 700 nm. Σε υμένια με πάχος μικρότερο των 300 nm δεν υπάρχει αρκετή ποσότητα αποθέματος για να δώσει απόκριση περίθλασης, ενώ διαφαίνεται ότι για πάχη μεγαλύτερα των 700 nm, η κρυσταλλική ποιότητα των υμενίων, όπως μετράται από την ένταση της κορυφής (112), αρχίζει να υποβαθμίζεται.

Τέλος, από τα διαγράμματα ανακλαστικότητας των υμενίων, καθώς και από διαγράμματα απορρόφησης, όπως προσδιορίστηκαν με χρήση της συνάρτησης $F(R_\infty)$ Kubelka – Munk, υπολογίστηκαν τιμές ενεργειακού χάσματος από 0.82 έως 1.39 eV. Οι τιμές αυτές εμφανίζουν απόκλιση από το αποδεκτό εύρος 0.94 έως 1.04 eV, για το ενεργειακό χάσμα του $CuInSe_2$, ιδιαίτερα στο άνω όριο. Ελέγχοντας το ενεργειακό χάσμα συναρτήσει της στοιχειομετρίας των ημιαγώγιμων στρωμάτων, βρέθηκε ότι τα στοιχειομετρικά υμένια δίνουν τιμές εντός του αναμενόμενου εύρους, ενώ για τα μη στοιχειομετρικά δεν μπορεί να προσδιοριστεί σαφώς η περιοχή απορρόφησης. Οι αποκλίσεις στον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος οφείλονται τόσο στην ατελή φύση μερικών αποθεμάτων (χαμηλή κρυσταλλικότητα, ύπαρξη κρυσταλλιτών διαφορετικών φάσεων και προσανατολισμών, ιδιαίτερα η συγκρυστάλλωση διμερών ενώσεων του χαλκού, μερικές από τις οποίες παρουσιάζουν μεταλλικές ιδιότητες) όσο και σε εγγενείς αδυναμίες της μεθόδου μέτρησης της ανακλαστικότητας, που έγκεινται κυρίως στο γεγονός ότι δεν μπορεί να προσμετρηθεί η διάχυτη ανάκλαση από τα εξεταζόμενα δείγματα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ακρίβεια της μεθόδου, αφού καταγράφονται μικρότερες εντάσεις ανακλώμενου φωτός. Εάν χρησιμοποιείτο φασματόμετρο με σφαίρα ολοκλήρωσης, θα ήταν δυνατόν να συγκεντρωθεί η διαχεόμενη ακτινοβολία και να προσμετρηθεί ως ανακλώμενη, ώστε να αυξηθεί η ακρίβεια των μετρούμενων ποσοτήτων.

Παράρτημα

Πρότυπα Χημικών Ενώσεων και Στοιχείων από την J.C.P.D.S.

Pattern : 00-044-1294 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** High

Ti

Titanium

Lattice : Hexagonal ***Mol. weight =*** 47.90

S.G. : P63/mmc (194) ***Volume [CD] =*** 35.30

a = 2.95050 ***Dx =*** 4.506

c = 4.68260

Z = 2 ***I/Icor =*** 0.90

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
35.094	25	1	0	0
38.422	30	0	0	2
40.171	100	1	0	1
53.005	13	1	0	2
62.951	11	1	1	0
70.662	11	1	0	3
74.160	1	2	0	0
76.221	9	1	1	2
77.370	6	2	0	1
82.292	1	0	0	4
86.762	1	2	0	2
92.732	1	1	0	4
102.364	2	2	0	3
105.802	1	2	1	0
109.046	4	2	1	1
114.283	3	1	1	4
119.260	1	2	1	2

Gereral Comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Component of pyrotechnic boom powders. Additional Patterns: Validated by calculated pattern. To replace 00-005-0682. Color: Gray. Sample Source or Locality: Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1993)

CAS Number: 7440-32-6

Radiation : CuKα1 ***Filter :*** Monochromator crystal

Lambda : 1.54056 ***d-sp :*** Diffractometer

SS/FOM : F17=414(0.0020,17)

Pattern : 00-027-0184 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

CuSe

Copper Selenide
Also called: β-Cu Se

Lattice : Base-centered orthorhombic
S.G. : Cmcm (63)

a = 3.94800
b = 6.95800
c = 17.23900
a/b = 0.56740
c/b = 2.47758

Z = 12

Mol. weight = 142.51
Volume [CD] = 473.56
Dx = 5.996

Gereral Comments: Modification stable from 323 to 393 K at atmospheric pressure. Pattern at 324 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Murray, Heyding, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada., Private Communication (1974)

Radiation : CuKα
Lambda : 1.54180
SS/FOM : F21= 14(0.0206,78)

Filter :
d-sp : Guinier

2th	I	h	k	l
25.895	5	1	1	0
26.434	65	1	1	1
27.629	50	0	2	2
27.929	100	1	1	2
29.982	15	0	2	3
30.294	15	1	1	3
31.104	45	0	0	6
45.282	75	1	1	7
45.643	2	1	3	1
45.937	45	2	0	0
48.104	1	1	3	3
49.728	20	0	2	8
49.991	40	1	1	8
52.847	1	0	4	1
53.649	1	2	2	1
54.442	2	2	2	2
55.955	20	1	3	6
56.517	20	2	0	6
70.058	5	2	2	8
73.263	1	2	4	2
73.997	1	1	5	3

Pattern : 00-034-0171 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Calculated

CuSe

Copper Selenium
Klockmannite, syn

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63/mmc (194)

a = 3.93900
c = 17.25000
Z = 6

Mol. weight = 142.51
Volume [CD] = 231.79
Dx = 6.125
Dm = 5.990
I/Icor = 3.26

Additional Patterns: See PDF 01-083-1814.
Data collection flag: Ambient.

Smith, D., Zolensky, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1983)
Effenberger, H., Pertlik., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., page 197 (1981)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=374(0.0019,56)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

2th	I	h	k	l
20.576	2	0	0	4
26.103	11	1	0	0
26.619	75	1	0	1
28.109	100	1	0	2
30.442	20	1	0	3
31.082	69	0	0	6
41.030	6	1	0	6
45.364	22	1	0	7
46.048	64	1	1	0
47.303	4	1	1	2
49.999	44	1	0	8
50.932	5	1	1	4
53.697	2	2	0	0
53.977	6	2	0	1
54.823	6	2	0	2
56.208	3	2	0	3
56.600	31	1	1	6
60.051	2	1	0	10
63.353	3	2	0	6
66.629	4	2	0	7
70.317	8	2	0	8
73.608	2	2	1	1
74.323	3	2	1	2
75.508	2	2	1	3
83.316	5	1	0	14
83.714	3	2	0	11
85.285	3	3	0	0
85.518	2	3	0	1
88.229	6	2	1	8
88.949	2	3	0	4
93.519	2	3	0	6
100.928	2	2	0	14
101.333	2	2	1	11
109.081	2	1	1	
119.703	2	2	1	14

Pattern : 00-027-0185 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

CuSe

Copper Selenide
Also called: γ-Cu Se

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63/mmc (194)

a = 3.98400
c = 17.28800
Z = 6

Mol. weight = 142.51
Volume [CD] = 237.64
Dx = 5.975

Gereral Comments: Modification stable above 393 K at atmospheric pressure. Pattern at 430 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Murray, Heyding, Queen`s University, Kingston, Ontario, Canada., Private Communication (1974)

Radiation : CuKα
Lambda : 1.54180
SS/FOM : F16= 11(0.0394,37)

Filter :
d-sp : Guinier

2th	I	h	k	l
25.704	10	1	0	0
26.299	35	1	0	1
27.805	100	1	0	2
30.158	30	1	0	3
31.016	40	0	0	6
40.740	1	1	0	6
45.116	30	1	0	7
45.474	90	1	1	0
49.757	20	1	0	8
53.345	60	2	0	1
54.163	10	2	0	2
56.103	40	1	1	6
64.830	1	0	0	12
66.070	1	2	0	7
69.760	5	2	0	8
73.396	5	2	1	2

Pattern : 00-019-0400 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

$CuSe_2$

Copper Selenide

Lattice : Orthorhombic

S.G. : Pnnm (58)

a = 5.02400

b = 6.19400

c = 3.74500

a/b = 0.81111

c/b = 0.60462

Z = 2

Mol. weight = 221.47

Volume [CD] = 116.54

Dx = 6.311

Dm = 6.310

Gereral Comments: Synthesized by S. Sugaike, Central Research Laboratory, Toshiba Electric Company Limited, Kawasaki, Japan. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Sadanaga, R., University of Tokyo, Japan., Private Communication (1966)

Radiation : CuKα1

Lambda : 1.54050

SS/FOM : F30= 24(0.0264,47)

Filter : Beta

d-sp : Not given

2th	I	h	k	l
22.724	6	1	1	0
27.769	20	0	1	1
28.776	25	0	2	0
29.757	100	1	0	1
33.153	80	1	1	1
33.929	85	1	2	0
35.744	6	2	0	0
38.610	18	2	1	0
41.786	20	1	2	1
45.888	70	2	1	1
46.535	6	2	2	0
47.569	20	1	3	0
48.596	35	0	0	2
50.434	35	0	3	1
52.880	30	2	2	1
53.853	35	1	3	1
54.302	4	1	1	2
56.936	30	3	1	0
57.480	6	0	2	2
57.756	6	2	3	0
59.641	6	0	4	0
60.634	35	1	2	2
63.736	8	2	1	2
70.359	10	1	3	2
71.465	14	2	4	0
78.768	4	2	3	2
78.923	4	1	0	3
80.434	4	0	4	2
80.678	8	1	1	3
81.842	14	0	5	1

Pattern : 00-006-0680 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Blank

Cu_2-xSe

Copper Selenide
Berzelianite

2th	i	h	k	l
26.750	90	1	1	1
31.027	10	2	0	0
44.600	100	2	2	0
52.913	80	3	1	1
64.982	30	4	0	0
71.590	20	3	3	1
82.267	40	4	2	2
88.390	20	5	1	1
98.869	10	4	4	0
105.300	10	5	3	1
116.065	20	6	2	0
123.125	10	5	3	3
136.967	5	4	4	4

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : F-43m (216)
a = 5.73900
Z = 4
Mol. weight = 196.52
Volume [CD] = 189.02
Dx = 6.906
Dm = 6.650

Gereral Comments: For the formula, x=~0.15. Weak reflections due to umangite omitted. Additional Patterns: See PDF 01-071-0044. Color: Black. Sample Source or Locality: Specimen from Skrikerum, Sweden. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Earley., Am. Mineral., volume 35, page 337 (1950)

Radiation : CuKα
Lambda : 1.54180
SS/FOM : F13= 9(0.0892,17)
Filter : Beta
d-sp : Other

Pattern : 01-071-4324 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

$Cu_{1.8}Se$

Copper Selenide
Also called: copper(I) selenide

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 5.75900

Z = 4

Mol. weight = 193.34
Volume [CD] = 191.00
Dx = 6.723
I/Icor = 8.84

ANX: A7X4. ICSD Collection Code: 53342. Polymorphism/Phase Transition: High-temperature form. Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 404 K. a=5.765 Cu-rich, a=5.743 at Se-rich boundary. Minor Warning: No R value given in the paper. Wyckoff Sequence: c a (FM3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++
Heyding, R.D., Can. J. Chem., volume 44, page 1233 (1966)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F19=1000(0.0000,19)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
26.791	532	1	1	1
31.032	69	2	0	0
44.459	999	2	2	0
52.670	171	3	1	1
55.206	11	2	2	2
64.691	116	4	0	0
71.327	52	3	3	1
73.479	8	4	2	0
81.880	179	4	2	2
88.057	32	5	1	1
98.337	46	4	4	0
104.616	29	5	3	1
106.746	2	6	0	0
115.547	63	6	2	0
122.588	11	5	3	3
125.056	1	6	2	2
135.848	17	4	4	4
145.572	19	7	1	1
149.386	1	6	4	0

Pattern : 01-088-2045 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

$Cu_{1.8}Se$

Copper Selenide
Also called: copper(I) selenide

2th	i	h	k	l
27.748	940	1	1	1
32.149	3	2	0	0
46.105	999	2	2	0
54.666	397	3	1	1
57.316	14	2	2	2
67.253	69	4	0	0
74.236	80	3	3	1
76.506	43	4	2	0
85.411	108	4	2	2

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 5.56400

Z = 4

Mol. weight = 193.34
Volume [CD] = 172.25
Dx = 7.455
I/Icor = 4.63

ANX: A7X4. ICSD Collection Code: 41142. Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 00-024-0061, antifluorite-type. Temperature Factor: ITF. Temperature of Data Collection: 300 K. Wyckoff Sequence: f c a (FM3-M).
Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++
Yamamoto, K., Kashida, S., J. Solid State Chem., volume 93, page 202 (1991)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F9=1000(0.0000,9)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

Pattern : 03-065-3562 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

CuSe

Copper Selenide
Klockmannite

Lattice : Hexagonal **Mol. weight =** 142.51

S.G. : P63/mmc (194) **Volume [CD] =** 233.32

a = 3.94800 **Dx =** 6.085

c = 17.28500

Z = 6 **I/Icor =** 4.85

NIST M&A collection code: N AL5751 3669. Temperature Factor: IB=Cu,Se. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from NIST using POWD-12++
J.E.Early, Am. Mineral., volume 34, page 435 (1949)

Radiation : CuKα1 **Filter :**

Lambda : 1.54060 **d-sp :** Calculated spacings

SS/FOM : F30=1000(0.0002,31)

2th	i	h	k	l
10.227	1	0	0	2
20.537	9	0	0	4
26.040	9	1	0	0
26.554	283	1	0	1
28.043	999	1	0	2
30.375	244	1	0	3
31.018	515	0	0	6
33.391	5	1	0	4
36.948	3	1	0	5
40.932	1	1	0	6
41.773	8	0	0	8
45.263	125	1	0	7
45.937	703	1	1	0
47.190	1	1	1	2
49.889	410	1	0	8
50.809	4	1	1	4
52.929	14	0	0	10
53.563	2	2	0	0
53.846	29	2	0	1
54.687	114	2	0	2
56.069	34	2	0	3
56.464	409	1	1	6
57.968	1	2	0	4
59.915	26	1	0	10
60.354	1	2	0	5
63.195	1	2	0	6
63.817	9	1	1	8
64.657	5	0	0	12
65.300	15	1	0	11
66.465	29	2	0	7
70.140	114	2	0	8
70.942	5	1	0	12
72.647	26	1	1	10
73.178	2	2	1	0
73.416	19	2	1	1
74.127	73	2	0	9
*74.127	73	2	1	2
75.307	17	2	1	3
76.867	8	1	0	13
*76.867	8	2	1	4
77.204	5	0	0	14
78.654	9	2	0	10
81.582	1	2	1	6
82.906	15	1	1	12
83.110	58	1	0	14
84.562	25	2	1	7
85.046	72	3	0	0
85.274	37	3	0	1
87.984	102	2	1	8
88.742	3	2	0	12
*88.742	3	3	0	4
89.726	5	1	0	15
90.965	8	0	0	
91.853	1	2	1	9
93.247	65	3	0	6
94.435	4	2	0	13
94.765	13	1	1	14
96.189	10	3	0	7
*96.189	10	2	1	10
96.797	6	1	0	
99.662	1	3	0	8
100.636	30	2	0	14
101.024	19	2	1	11
102.603	41	2	2	0
104.443	2	1	0	
106.414	3	2	1	12
*106.414	3	2	2	4
106.674	1	0	0	
107.443	3	2	0	15
108.110	9	3	0	10
108.746	33	3	1	0
*108.746	33	1	1	
109.608	25	3	1	2
110.821	5	3	1	3
111.173	45	2	2	6
112.450	6	2	1	13
*112.450	6	3	1	4
112.858	9	1	0	
113.219	3	3	0	11
115.018	4	2	0	
117.561	1	3	1	6
118.190	1	2	2	8
119.052	9	3	0	12
119.283	46	2	1	14
120.953	11	3	1	7
123.640	2	2	0	
125.023	50	3	1	8
126.072	3	0	0	
126.262	3	1	1	
127.179	5	2	1	15
127.980	8	2	2	10
128.627	4	4	0	0
128.919	3	4	0	1
129.802	10	4	0	2
*129.802	10	3	1	9
131.300	2	4	0	3
133.801	11	2	0	
*133.801	11	3	0	14
135.800	6	3	1	10
136.673	8	2	1	
140.107	1	4	0	6
142.200	5	2	2	12
143.160	4	3	1	11
143.837	1	3	0	15
144.973	5	4	0	7
148.558	5	1	0	
149.151	3	2	1	

37-1187 Quality: I

CAS Number:

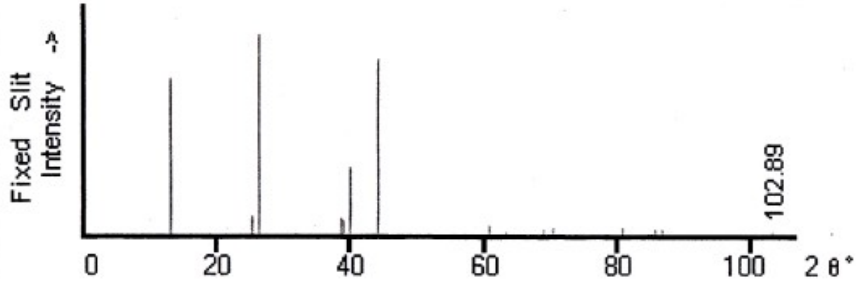
Molecular Weight: 206.05
Volume[CD]: 1189.19
Dx: Dm:

Sys: Orthorhombic

S.G.:
Cell Parameters:
a 14.10 b 20.40 c 4.133
α β γ

SS/FOM: F16= 1 (0.032,838)
I/Icor:
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54059
Filter:
d-sp: diffractometer

Cu2 Se
Copper Selenide
Ref: Kopp, O., Cavin, O., J. Cryst. Growth, 67, 391 (1984)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
13.040	78	0	3	0	39.764	34	0	9	0	80.842	4	6	0	3
25.376	10	2	1	1	44.006	87	0	1	2	85.480	3	10	4	2
26.189	100	0	6	0	60.987	5	6	9	1	86.713	3	7	3	3
26.498	72	2	2	1	63.444	2	9	0	1	102.89	2	6	16	2
38.662	8	5	0	1	68.940	3	7	5	2					
38.923	7	5	1	1	70.118	4	8	0	2					

Pattern : 00-027-1131 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** Indexed

Cu_2Se

Copper Selenide
Also called: α-Cu2 Se

Lattice : Monoclinic
S.G. : P (0)

a = 14.08700
b = 20.48100 ***beta =*** 90.38
c = 4.14500
a/b = 0.68781 ***Z =*** 24
b = 0.20238

Mol. weight = 206.05
Volume [CD] = 1195.87
Dx = 6.867

Gereral Comments: Pattern at 298 K. Additional Patterns: To replace 00-019-0401. Deleted Or Rejected By: To be deleted by W25758, present work is better. Sample Preparation: Prepared by equilibration of "Cu2 Se" with Cu. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Murray, Heyding, Queen`s University, Kingston, Ontario, Canada., Private Communication (1974)

Radiation : CuKα
Lambda : 1.54180
SS/FOM : F30= 3(0.0639,141)

Filter :
d-sp : Guinier

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
12.949	40	0	3	0
25.274	10	4	0	0
25.377	5	2	1	1
26.111	40	0	6	0
26.331	20	-2	2	1
26.466	50	2	2	1
33.293	1	2	5	1
33.732	1	4	1	1
34.223	1	5	3	0
35.936	5	4	3	1
36.404	10	2	6	1
37.057	5	2	8	0
38.303	5	6	0	0
38.507	10	-5	0	1
38.645	1	6	1	0
38.697	1	5	0	1
38.888	5	5	1	1
39.170	1	-3	6	1
39.312	1	6	2	0
39.655	40	0	9	0
39.856	1	2	7	1
40.115	20	1	9	0
40.302	1	4	5	1
40.434	2	6	3	0
41.011	2	5	3	1
41.285	5	0	8	1
41.404	2	5	6	0
41.664	2	2	9	0
41.826	5	-1	8	1
43.038	5	4	6	1
43.232	15	-2	8	1
43.649	15	0	0	2
43.872	100	0	1	2
44.233	1	3	9	0
44.950	5	7	0	0
45.571	2	-2	0	2
45.790	2	-4	7	1
46.560	2	2	2	2
48.023	5	6	4	1
48.874	2	0	11	0
49.961	5	6	5	1
50.825	1	7	1	1
51.254	40	4	0	2
51.533	25	0	6	2
51.753	40	-4	2	2
51.879	20	8	0	0
52.101	35	-7	3	1
53.717	5	8	3	0
54.198	5	-4	4	2
54.512	2	4	4	2
55.992	2	-4	5	2

Pattern : 01-088-2043 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** High

Cu_2Se

Copper Selenide
Also called: copper(I) selenide, Berzelianite, syn

2th	I	h	k	l
27.103	999	1	1	1
31.396	2	2	0	0
44.994	991	2	2	0
53.318	460	3	1	1
55.891	15	2	2	2
65.521	38	4	0	0
72.269	38	3	3	1
74.458	35	4	2	0
83.020	66	4	2	2
89.328	43	5	1	1

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)
a = 5.69400
Z = 4
Mol. weight = 206.05
Volume [CD] = 184.61
Dx = 7.414
I/Icor = 3.08

ANX: A2X. ICSD Collection Code: 41140. Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 00-046-1129, antifluorite-type. Temperature Factor: ITF. Temperature of Data Collection: 293 K. Wyckoff Sequence: f c a (FM3-M).
Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++
Yamamoto, K., Kashida, S., J. Solid State Chem., volume 93, page 202 (1991)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F10=1000(0.0000,10)
Filter :
d-sp : Calculated spacings

Pattern : 00-047-1448 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

Cu_2Sex

Copper Selenide

Lattice : Orthorhombic

S.G. : P (0)

a = 13.80700

b = 20.39300

c = 3.92300

a/b = 0.67705

/b = 0.19237

Z = 22

Mol. weight = 206.05

Volume [CD] = 1104.58

Dx = 6.815

Gereral Comments: Thin film pattern. Color: Black. Sample Preparation: A copper plate was placed in a solution of selenious acid and 0.3% "H2 S O4" for 30 minutes. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Haram, S., Santhanam, K., Neumann-Spallart, M., Levy-Clement, C., Mater. Res. Bull., volume 27, page 1185 (1992)

Radiation : CuKα

Lambda : 1.54180

SS/FOM : F24= 1(0.0416,426)

Filter :

d-sp : Diffractometer

2th	i	h	k	l
12.831	4	2	0	0
13.011	17	0	3	0
25.310	13	2	5	0
26.166	21	0	6	0
*26.166	21	4	1	0
26.450	40	2	1	1
38.576	5	0	7	1
38.888	3	4	4	1
39.728	16	0	9	0
40.153	6	5	1	1
*40.153	6	6	2	0
43.385	3	3	7	1
43.917	100	4	6	1
*43.917	100	5	4	1
51.378	7	3	2	2
*51.378	7	7	5	0
51.847	15	7	0	1
53.751	1	4	0	2
54.547	1	4	2	2
60.459	1	9	1	0
60.987	2	2	8	2
*60.987	2	9	2	0
63.348	1	9	4	0
68.883	1	4	9	2
*68.883	1	7	3	2
69.760	2	0	11	2
70.359	1	2	15	0
72.224	1	0	0	3
*72.224	1	5	9	2
77.177	1	8	5	2
77.775	1	9	10	0
*77.775	1	7	13	0

Pattern : 00-047-1745 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

Cu_3Se_2

Copper Selenide
Umangite

Lattice : Tetragonal
S.G. : P-421m (113)

a = 6.40340
c = 4.27760
Z = 2

Mol. weight = 348.56
Volume [CD] = 175.40
Dx = 6.600
Dm = 6.440

Gereral Comments: Average relative standard deviation in intensity of the 10 strongest reflections for three specimen mounts = 3.2%. Trace chalcomenite present. Validated by a calculated pattern with structure data from Heyding, Can. J. Chem., 54 841 (1976). Additional Patterns: To replace 00-019-0402. See PDF 01-071-0045. Analysis: X-ray emission analysis under SEM: Major Cu and Se. Color: Violet metallic. Sample Source or Locality: Specimen from Sierra de Cacheuta, Argentina (Royal Ontario Museum M12864). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Grier, D., McCarthy, G., Bayliss, P., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., ICDD Grant-in-Aid (1993)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54056
SS/FOM : F30= 20(0.0360,41)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

2th	i	h	k	l
19.633	4	1	1	0
20.747	14	0	0	1
25.014	100	1	0	1
27.840	55	2	0	0
28.672	61	1	1	1
31.205	19	2	1	0
34.981	20	2	0	1
37.768	10	2	1	1
39.783	51	2	2	0
42.215	19	0	0	2
44.740	30	3	1	0
45.282	21	2	2	1
46.943	14	1	1	2
47.556	34	3	0	1
49.775	63	3	1	1
51.328	47	2	0	2
53.406	4	2	1	2
56.010	10	3	2	1
57.527	3	4	0	0
59.401	4	2	2	2
60.921	2	3	3	0
*60.921	2	3	0	2
61.813	2	4	0	1
63.712	2	4	1	1
65.526	5	3	3	1
67.214	3	1	0	3
68.647	4	3	2	2
68.993	5	1	1	3
69.132	5	4	2	1
73.977	2	4	3	0
75.642	2	4	1	2
*75.642	2	5	1	0
77.318	5	3	3	2
77.790	3	5	0	1
79.496	13	5	1	1
80.719	9	4	2	2
*80.719	9	5	2	0
81.015	7	3	0	3
82.705	7	3	1	3
84.514	3	5	2	1
85.781	3	4	4	0
87.691	2	3	2	3
89.051	2	5	3	0
*89.051	2	4	3	2

Pattern : 00-040-1487 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

$CuInSe_2$

Copper Indium Selenide

Lattice : Body-centered tetragonal **Mol. weight =** 336.29

S.G. : I-42d (122) **Volume [CD] =** 388.44

a = 5.78200 **Dx =** 5.750

c = 11.61900

Z = 4

Additional Patterns: To replace 00-023-0209. Sample Preparation: Prepared by taking the exact stoichiometric proportions of the elements in evacuated and sealed quartz capsules. Due to high vapor pressure of selenium, the possible damage to the capsule at the maximum heating temperature was avoided by using a specially thickened quartz capsule. The capsule containing total charge of about 4-6 gm was heated up to 1150 C in a small rocking furnace. The rocking was done for about 6 hours to ensure the complete miscibility of the respective elements in the molten state and the capsule was allowed to cool to room temperature with the furnace.
Data collection flag: Ambient.

Suri, D., Nagpal, K., Chadha, G., J. Appl. Crystallogr., volume 22, page 578 (1989)

Radiation : CuKα **Filter :**

Lambda : 1.54180 **d-sp :** Diffractometer

SS/FOM : F30= 9(0.0524,66)

2th	i	h	k	l
17.137	6	1	0	1
26.579	100	1	1	2
27.681	4	1	0	3
30.873	1	2	0	0
35.481	7	2	1	1
41.907	2	1	0	5
*41.907	2	2	1	3
44.119	41	2	0	4
44.233	51	2	2	0
47.755	3	3	0	1
52.230	9	1	1	6
52.391	25	3	1	2
62.634	3	3	0	5
*62.634	3	3	2	3
64.080	1	0	0	8
64.378	6	4	0	0
67.089	1	2	1	7
*67.089	1	4	1	1
70.785	6	3	1	6
70.969	4	3	3	2
71.403	2	3	2	5
*71.403	2	4	1	3
79.790	1	4	1	5
81.172	3	2	2	8
81.338	10	4	2	4
83.928	1	5	0	1
87.102	1	1	1	10
87.395	2	3	3	6
87.592	4	5	1	2
92.205	1	5	2	1
*92.205	1	4	1	7
96.103	1	5	0	5
97.405	2	4	0	8
97.724	1	4	4	0
103.497	1	3	1	10
103.794	3	5	1	6
104.079	1	5	3	2
108.658	1	6	1	1
114.015	1	2	0	12
114.771	3	6	2	0
*114.771	3	6	0	4
121.124	1	3	3	10
121.516	1	5	3	6
121.818	1	3	2	11
132.491	1	6	3	3
*132.491	1	5	4	5
134.169	1	4	4	8
137.856	1	5	2	9
142.612	1	1	1	14
143.328	2	5	1	10
144.280	1	7	1	2

Συντομογραφίες και Σύμβολα

W.L.R.S.	→ Φασματοσκοπίας Ανάκλασης Λευκού Φωτός (White Light Reflectance Spectroscopy)
S.E.M.	→ Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope)
E.D.A.X.	→ Διασπορά Ενέργειας Ακτίνων-Χ (Energy-Dispersive X-ray Analysis)
X.R.D.	→ Περίθλασης Ακτίνων Χ (X-ray Diffraction)
C-V	→ Κυκλική Βολταμπερομετρία (Cyclic Voltamperometry)
W.E.	→ Ηλεκτρόδιο Εργασίας (working electrode)
R.E.	→ Ηλεκτρόδιο Αναφοράς (Reference Electrode)
C.E.	→ Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο (Counter Electrode)
R.T.	→ Θερμοκρασία Δωματίου (Room Temprature)
E_g	→ Ενεργειακό Χάσμα
CIS ή CISe	→ $CuInSe_2$

Βιβλιογραφία

1. Alvin D. Compaan, *Photovoltaics: Clean power for the 21st century*, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2170–2180
2. B. J. Stanbery, *Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices*, 2002, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 27(2):73–117 (2002)
3. D. Haneman, *Properties and applications of copper indium diselenide*, Critical Reviews in SolidState and Materials Sciences, 14: 4, 377 — 413 (1988)
4. Susanne Siebentritt, Uwe Rau, *Wide-gap chalcopyrites*, Springer, 2006
5. Ε. Παπαδοπούλου, *Παρασκευή στοιχειομετρικού $CuInSe_2$ με παλμική ηλεκτροαπόθεση από υδατικά διαλύματα,* Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
6. C. RINCON, C. BELLABARBA, J. GONZALEZ, G. SANCHEZ PEREZ, O*PTICAL PROPERTIES AND CHARACTERIZATION OF $CuInSe_2$*, Solar Cells, 16 (1986) 335 - 349 335
7. S. M. WASIM, *TRANSPORT PROPERTIES OF $CuInSe_2$*, Solar Cells, 16 (1986) 289 - 316
8. H. NEUMANN, *OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC BAND STRUCTURE OF $CuInSe_2$*, Solar Cells, 16 (1986) 317 - 333 317
9. *R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, S. K. Deb, Electronic properties versus composition of thin films of CulnSe2*, Solar Energy Research Institute, Golden, Colorado 80401
10. C. RINCON, G. SANCHEZ PEREZ, *DEGENERACY EFFECT ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $CuInSe_2$,* Solar Cells, 16 (1986) 363 - 368
11. S. Siebentritt1, M. Igalson, C. Persson, Stephan Lany, *The electronic structure of chalcopyrites—bands, point defects and grain boundaries*, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2010; 18:390–410
12. M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, *Thin Film Deposition Methods for $CuInSe_2$ Solar Cells*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 30:1–31, 2005
13. A. Neisser, *Gallium as an Isovalent Substitution in $CuInS_2$ Absorber Layers for Photovoltaic Applications*, phd thesis, Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, June 2001
14. A. Rockett, FL W. Birkmire, *$CulnSe_2$ for photovoltaic applications*, J. Appl. Phys. 70 (7), 1 October 1991
15. L. THOUIN, S. ROUQUETTE-SANCHEZ, J. VEDEL, *ELECTRODEPOSITION OF COPPER-SELENIUM BINARIESIN A CITRIC ACID MEDIUM*, Electrochimica Acta, Vol. 38, No. 16, pp. 2387 2394, 1993
16. C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, *Formation of $CuInSe_2$ thin films on flexiblesubstrates by electrodeposition (ED) technique*, Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004) 553–565
17. 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*,Prog. Photovolt: Res. Appl. 2010; 18:434–452
18. Δ. Νόνης, *Ηλεκτροσύνθεση και Χαρακτηρισμός του χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$,* Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009
19. Γ. Μιχελάκης, *Ηλεκτρολυτική παρασκευή $CuInSe_2$ υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού,* Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα 200
20. Ν. Σπυρέλλης, *Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων,* Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997
21. Ρ. Κούτσικου, Δ. Νονης, Μ. Μπουρουσιαν, *Ηλεκτροσύνθεση και Χαρακτηρισμός Λεπτών Φιλμ $CuInSe_2$,* 13° Πανελλήνιο Συνέδριο Ένωσης Ελλήνων Φυσικών, 17 – 21 Μαρτίου, Πάτρα 2010

22. C. GUILLEN, E. GALIANO AND J. HERRERO, *CATHODIC ELECTRODEPOSITION OF $CuInSe_2$ THIN FILMS*,Thin Solid Films, 195 (1991) 137-146

23. 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

24. K.K. Mishra and K. Rajeshwar, *A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the Cu + In + Se system*, J. Electroanal. Chem., 271 (1989) 279-294

25. L. Thouin, S. Massaccesi, S.e Sanchez. J.Vedel, *Formation of copper indium diselenide by electrodeposition*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 374 (1994) 81-88

26. R. Koutsikou, M. Arfanis, D. Karoussos and 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

27. S. Menezes: *Molecular Layer Electrodeposition for Synthesis of Semiconductor Compounds*, Electrochem. Solid-State Lett. 5(9) (2002) C79–C81

28. Y. UENO, H. KAWAI, T SUGIURA AND H. MINOURA, *ELECTRODEPOSITION OF $CuInSe_2$ FILMS FROM A SULPHATE BATH*, Thin Solid Films, 157 (1988) 159 168

29. F. J. PERN, R. NOUFI, A. MASON AND A. FRANZ, *CHARACTERIZATIONS OF ELECTRODEPOSITED $CuInSe_2$ THIN FILMS: STRUCTURE, DEPOSITION AND FORMATION MECHANISMS*, Thin Solid Films, 202 (1991) 299 314

30. http://www.consultrsr.com/resources/ref/refpotls.htm

31. 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 & Solar Cells 95(2011)510–520

32. www.thetametrisis.com

33. *Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών (Υποχρεωτικό μάθημα Α΄ τετραμήνου),* Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2002

34. Γ. Φούρλαρης, *Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης*, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010

35. Πετροπούλου - Όξενκιουν Μαρία, Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006

36. Ι. Πούλιος, *Φωτοηλεκτροχημεία Ημιαγωγών – Βασικές Αρχές και εφαρμογές*, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη 2007

37. Εργαστήριο Φυσικής Ι, *Εισαγωγή στη Θεωρία Σφαλμάτων*, Τμήμα Φυσικής Ε.Κ.Π.Α., Αθήνα 2002

38. K. Konan, J.K. Saraka, P. Gbada, K.D. Konan, B. Hadjoudja, *Absorption Coefficient and Energy Gap of Vacuum Free CSVT Deposited $CuInSe_2$ Thin Films*, J. Applied Sci. 7 (18): 2646-2650, 2007

39. A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, U. Pal*, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,* REVISTA MEXICANA DE FISICA S 53 (5) 18–22 SEPTIEMBRE 2007

40. T. EDAMURA, J. MUTO, *Preparation and characterization of pulse-plating electrodeposited $CuInSe_2$ thin films*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS 5 (1994) 275-279

41 F.B. Dejene, V. Alberts, *Structural and optical properties of homogeneous $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films prepered by thermal reaction of InSe/Cu/GaSe alloys with elemental Se vapour*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 22-25

42 L. Djellal a, A. Bouguelia b, M. Trari, *Physical and photoelectrochemical properties of p-$CuInSe_2$ bulk material*,Materials Chemistry and Physics 109 (2008) 99–104

43 L. Djellal, A. Bouguelia, M. Kadi Hanifi, M. Trari,*Bulk p-$CuInSe_2$ photo-electrochemical solar cells*,Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 594–600

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ονοματεπώνυμο : Αρφάνης Μιχαήλ

Πατρώνυμο : Κωνσταντίνος

Έτος Γεννήσεως : 1985

ΣΠΟΥΔΕΣ

- Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2010 – σήμερα)

- Τμήμα Φυσικής, Σχολή Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (2003 – 2010),
  Γενικός βαθμός "Καλώς", ειδίκευση στη Κατεύθυνση Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

- 1ο Ενιαίο Λύκειο Παλλήνης (2003),
  Γενικός βαθμός "Λίαν Καλώς"

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά, επιπέδου Lower (άνευ πιστοποίησης)

ΛΟΙΠΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

Γνώσεις Η/Υ (με τίτλο ισοδύναμο του ECDL)

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Εργαστήριο Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης της Ηλιακής Ενέργειας,
  Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» στα πλαίσια της πτυχιακής εργασίας "*Νανοδομημένοι Ημιαγωγοί για Ηλιακές Κυψελίδες*" (Νοέμβριος 2008 – Απρίλιος 2010)

- Εργαστήριο Γενικής Χημείας,
  Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας "*Ηλεκτροχημική απόθεση χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$. Δομή και Οπτικές Ιδιότητες*" (Ιούνιος 2011 – Ιανουάριος 2012)

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

- Θερινό Σχολείο 2010, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», 5 έως 16 Ιουλίου, 2010
  Πατριάρχου Γρηγορίου Ε' και Νεαπόλεως, Αγία Παρασκευή Τ.Κ 15310
  Γενικός Κύκλος: "*Πεδία δραστηριότητας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. με τις τελευταίες ερευνητικές εξελίξεις*"
  Ειδικός Κύκλος: "*Προηγμένα Υλικά και Νανοτεχνολογία*"

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- R. Koutsikou, M. Arfanis, D. Karoussos and 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