



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ**  
**ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**Στοιχειομετρία και Δομή Ηλεκτροαποθεμάτων**

**Χαλκού- Ινδίου- Σεληνίου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Βασιλική Ν. Τσαρμπού**

Επιβλέπων: **ΜΥΡΤΑΤ Σ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ**

**Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π**

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

*Μ. Μπουρουσιάν*

*Ζ. Λοΐζος*

*Κ. Παρασκευαΐδης*

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ολοκληρώνοντας την προσπάθειά μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους εκείνους που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της διπλωματικής αυτής.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Μυρτάτ Μπουρουσιάν, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα αυτό. Η καθοδήγηση και η πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα συνέβαλαν σημαντικά στην ολοκλήρωση της εργασίας μου.

Ιδιαίτερη αναφορά θα ήθελα να κάνω στην υποψήφια διδάκτορα στο εργαστήριο Γενικής Χημείας, Ρεβέκκα Κούτσικου, την οποία και θέλω να ευχαριστήσω για την πολύτιμη βοήθειά της και τη διαρκή συνεργασία κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας. Η επιμονή της, η συμπαράσταση σε κάθε βήμα και ο χαρακτήρας της συνολικά έκαναν πολύ πιο εύκολη και ευχάριστη τη συνεργασία μας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τους κ.κ. Κωνσταντίνο Παρασκευαΐδη και Ζαφείρη Λοΐζο για την ευγένεια και προθυμία τους να αναλάβουν αυτή τη θέση.

# Περίληψη

---

Η παρούσα διπλωματική είχε σκοπό την ηλεκτρολυτική παρασκευή και τον χαρακτηρισμό πολυκρυσταλλικών φιλμ  $\text{CuInSe}_2$  (CIS), τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά στοιχεία νέας γενιάς.

Στο πρώτο κεφάλαιο επιχειρείται η μελέτη της τριμερούς ένωσης  $\text{CuInSe}_2$  μέσα από τα διαγράμματα φάσεων. Αρχικά γίνεται αναφορά στα διμερή διαγράμματα ισορροπίας φάσεων των πρόδρομων συστατικών της, ενώ αναλύονται επίσης το τριμερές διάγραμμα φάσης και το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης της ένωσης, προς κατανόηση των σχηματισμών των τριμερών φάσεων συναρτήσει της σύστασης. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται μέθοδοι παρασκευής λεπτών υμενίων, ιδιαίτερα αυτές που έχουν αξιοποιηθεί για την παρασκευή λεπτών υμενίων CIS, ενώ μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης, που έχουμε χρησιμοποιήσει στο πειραματικό μέρος της διπλωματικής. Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται οι τεχνικές μελέτης, μέσω των οποίων έγινε ο χαρακτηρισμός των αποθεμάτων. Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για την ηλεκτρολυτική παρασκευή των πολυκρυσταλλικών φιλμ  $\text{CuInSe}_2$  και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Το πειραματικό μέρος που ξεκινά στο πέμπτο κεφάλαιο αφορά την ηλεκτρολυτική παρασκευή πάνω σε δοκίμια τιτανίου και νικελίου σε συνθήκες τόσο συνεχούς όσο και παλμικού δυναμικού. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τον προσδιορισμό κρυσταλλικών φάσεων με την τεχνική ακτινοανάλυσης X.R.D., τη μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με την τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης S.E.M. και τον προσδιορισμό της ατομικής σύστασής τους με την τεχνική μικροανάλυσης διασποράς ακτινών-X (E.D.A.X).

# Abstract

---

The aim of the present diploma thesis is the formation of the ternary compound  $\text{CuInSe}_2$  by electrochemical deposition in a single step – single bath process. Electrodeposition was carried out on metal substrates from acidic aqueous solution of  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{In(III)}$  and  $\text{Se(IV)}$  precursors at room temperature by constant or pulse potential plating.

The aim of the experimental part of this work is the investigation of the solid state structure of electrodeposited  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) thin polycrystalline films by XRD in normal and slow-speed angle scanning, to inquire for the primary and potential secondary phases, combined with SEM-EDX characterization of surface morphology and composition. The degree of crystallinity and the stoichiometry of the produced films are also examined by using the parameters: deviation from molecularity  $\Delta m$  and deviation from valency  $\Delta s$  (or stoichiometry deviation), with respect to the ideal composition  $\text{ABX}_2$ .

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ .....</b>	<b>5</b>
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	5
1.2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ .....	6
1.2.1. Διμερή διαγράμματα φάσεων μεταξύ των συστατικών Cu-In-Se.....	6
1.2.2. Διάγραμμα φάσεων του τριμερούς συστήματος Cu(II) + In(III) + Se(VI).....	12
1.2.3. Ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης .....	16
<b>2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ .....</b>	<b>23</b>
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	23
2.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD) .....	24
2.3. ΦΥΣΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (PVD).....	29
2.4. ΠΑΛΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ LASER (PLD) .....	33
2.5. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ (ELECTRODEPOSITION).....	34
2.6. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ CuInSe <sub>2</sub> ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ .....	38
<b>3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....</b>	<b>40</b>
3.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (X-RAY DIFFRACTION).....	40
3.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) .....	46
3.3. ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (ENERGY DISPERSIVE X-RAY LOCAL ANALYSIS, EDAX)...	50
<b>4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....</b>	<b>53</b>
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	53
4.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ .....	53
4.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ .....	55
4.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ .....	59
4.5. ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ .....	61
4.6. ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ .....	62
4.7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	63
4.8. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ CuInSe <sub>2</sub> /Ti ΚΑΙ CuInSe <sub>2</sub> /Ni .....	63
<b>5. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>65</b>
5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	65
5.2. ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕ ΤΙΤΑΝΙΟ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ .....	66
5.3. ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕ ΝΙΚΕΛΙΟ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ .....	87
5.4. ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΣΕ ΝΙΚΕΛΙΟ ΜΕ ΕΠΙΒΟΛΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ .....	103
5.5. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	126
5.5.1. Ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες σταθερού δυναμικού σε υποστρώματα Τιτανίου και Νικελίου .....	127
5.5.2. Ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες παλμικού δυναμικού σε υπόστρωμα Νικελίου .....	134
5.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	138
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>140</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>153</b>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

---

## 1. Διαγράμματα φάσεων

### 1.1. Εισαγωγή

Φάση ονομάζεται ένα τμήμα της ύλης, ομοιογενές σε όλη την έκτασή του, τόσο από άποψη χημικής σύστασης όσο και φυσικής κατάστασης.<sup>[1]</sup>

Ανεξάρτητα συστατικά ή συνιστώσες ενός ετερογενούς συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία είναι τα καθορισμένα χημικά σώματα, οι ποσότητες των οποίων μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα στις διάφορες φάσεις του συστήματος, χωρίς να μεταβάλλεται η ισορροπία. Τα ανεξάρτητα συστατικά είναι τα λιγότερα δυνατά, απλά ή σύνθετα χημικά είδη, τα οποία είναι απαραίτητα για να περιγραφούν πλήρως οι συστάσεις όλων των φάσεων που υπάρχουν στο σύστημα. Οποιαδήποτε χημική ένωση περιέχεται στο ετερογενές σύστημα σχηματίζεται/προκύπτει χημικώς από ανεξάρτητα συστατικά του συστήματος αυτού.

Οι ανεξάρτητες από την ποσότητα κάθε φάσης ιδιότητες ενός συστήματος (π.χ. θερμοκρασία, πίεση, σύσταση, πυκνότητα, θερμοχωρητικότητα, δείκτης διάθλασης κλπ) ονομάζονται εντασιακές ιδιότητες του συστήματος. Αντίθετα, οι ιδιότητες που εξαρτώνται από την ποσότητα της κάθε φάσης (π.χ. μάζα, όγκος) ονομάζονται εκτασιακές.<sup>[1]</sup>

Προκειμένου να μελετηθεί θερμοδυναμικά ένα σύστημα, επιλέγονται συνήθως από τις εντασιακές παραμέτρους του η θερμοκρασία, η πίεση και η σύσταση των φάσεων. Ο μέγιστος αριθμός των εντασιακών παραμέτρων που είναι δυνατόν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η μία από την άλλη -μέσα βέβαια σε συγκεκριμένα όρια- χωρίς να μεταβληθεί ο αριθμός ή η φύση των φάσεων του συστήματος, προσδιορίζει τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος. Κάθε ανεξάρτητη θερμοδυναμική μεταβλητή, από το σύνολο των μεταβλητών που απαιτούνται για να καθορισθεί πλήρως ένα σύστημα, είναι ένας βαθμός ελευθερίας. Έτσι, ως βαθμός ελευθερίας ορίζεται το πλήθος των παραμέτρων που πρέπει να καθορισθεί για να είναι ένα σύστημα πλήρως ορισμένο.

Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας (F) ενός συστήματος υπολογίζεται, αν από το συνολικό αριθμό των εντασιακών ιδιοτήτων (T, P και μεταβλητές σύστασης)

αφαιρεθεί ο συνολικός αριθμός των εξισώσεων φυσικής και χημικής ισορροπίας μεταξύ των διάφορων φάσεων του συστήματος. <sup>[1]</sup>

Αν θεωρήσουμε ότι C συστατικά (συνιστώσες) ενός συστήματος κατανέμονται σε P φάσεις του, ο κανόνας των φάσεων διατυπώνεται ως εξής:

$$F + P = C + 2$$

Σε συστήματα, στα οποία η πίεση επηρεάζει ελάχιστα ή και καθόλου την ισορροπία, ο κανόνας των φάσεων λαμβάνει τη μορφή:

$$F + P = C + 1 \quad (\text{κανόνας συμπυκνωμένων φάσεων})$$

## 1.2. Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων

Ένα διάγραμμα φάσεων ισορροπίας είναι μία γραφική απεικόνιση του εύρους της θερμοκρασίας (ή της πίεσης) και της σύστασης, μέσα στο οποίο φάσεις ή μίγματα φάσεων είναι σταθερά, υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Τα διαγράμματα φάσεων κατασκευάζονται πειραματικά με καταγραφή των ρυθμών ψύξεως μιγμάτων ποικίλων συστάσεων. <sup>[1]</sup>

### 1.2.1. Διμερή διαγράμματα φάσεων μεταξύ των συστατικών Cu-In-Se

Στα παρακάτω διαγράμματα παριστάνονται τα διμερή διαγράμματα φάσεων μεταξύ των ενώσεων Cu-Se, In-Se και Cu-In, βάσει των οποίων σχηματίζεται και το πεδίο της τριμερούς ένωσης  $\text{CuInSe}_2$  που μελετάμε. Τα βασικά γνωρίσματα, που θα αναλύσουμε παρακάτω, διαφαίνονται και στο ψευδοδιμερές διάγραμμα της τριμερούς ένωσης, το οποίο θα αναλύσουμε στη συνέχεια, και επηρεάζουν την ανάπτυξή του. Σε αυτά θα παρατηρήσουμε και τις ενώσεις  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{InSe}$  και  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , που παρουσιάζουν ομοιογενή σημεία τήξης καθώς και άλλες ενώσεις που προκύπτουν από φασικούς μετασχηματισμούς στερεάς κατάστασης. <sup>[2]</sup>

#### ❖ Το διάγραμμα Cu-In

Το πρώτο ολοκληρωμένο διάγραμμα προσδιορίστηκε από τους Webke και Eggers χρησιμοποιώντας θερμικές και μικροσκοπικές μεθόδους και από τότε (προς τα τέλη της δεκαετίας του 1930) λίγες προσθήκες ή αλλαγές έχουν γίνει. <sup>[3]</sup>

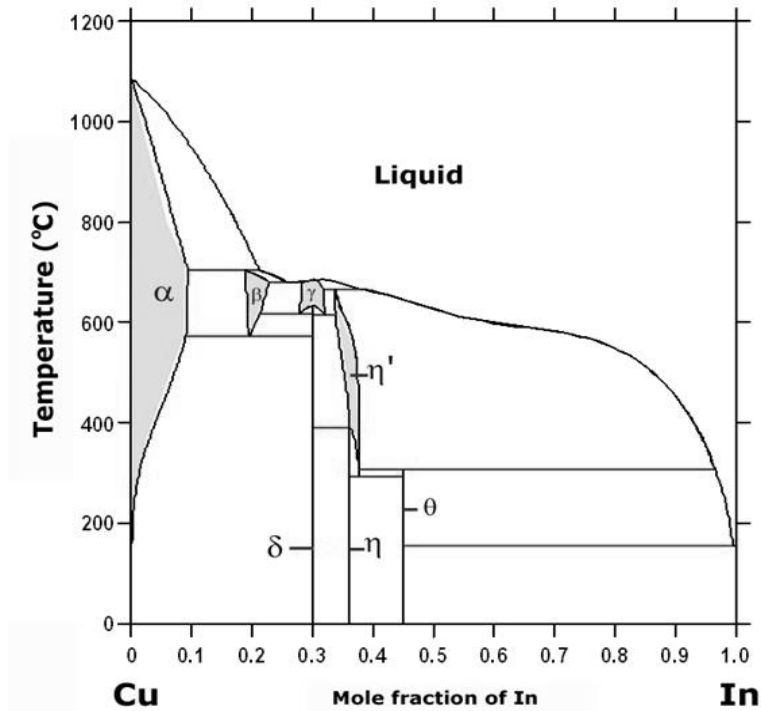
Στην α-φάση συναντάμε το στερεό διάλυμα του χαλκού ( $\alpha\text{-Cu}$ ) το οποίο χαρακτηρίζεται από τη μεγάλη διαλυτότητά του σε ίνδιο. Παίρνει τη μέγιστη τιμή

της στους 575° C με περιεκτικότητα σε ίνδιο 11%. Αντίθετα, το ίνδιο βλέπουμε να μη διαλύει εξίσου το χαλκό, παρουσιάζει πολύ μικρή έως και μηδενική διαλυτότητα σε χαλκό. Γι' αυτό στο διάγραμμα στην τελική φάση του ινδίου δε συναντάμε κάποια καλά ορισμένη φάση με το χαλκό, παρά μόνο το στερεό διάλυμα ινδίου, σχεδόν καθαρό ίνδιο.

Η α-φάση στερεάς διαλυτότητας έχει προσδιοριστεί να βρίσκεται μέσα στα πλαίσια του σφάλματος σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 574 έως 710°C. Η β-φάση ευρύνεται σε περιεκτικότητες ινδίου μεταξύ των τιμών 18.1% και 24.5% σε θερμοκρασίες άνω των 550°C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (άνω των 700°C) και με περιεκτικότητες ινδίου να κυμαίνονται στο 30% δε συναντάμε κάποια ξεχωριστή φάση.<sup>[3]</sup>

Όσον αφορά την κρυσταλλική δομή, οι πλεγματικές παράμετροι έχουν καθορισθεί από τους Webke και Eggers αλλά και αργότερα από τον Owen. Για το άτομο του χαλκού, η πλεγματική σταθερά  $a$  από  $a=3.6174 \text{ \AA}$  αυξάνεται κατά 0.1 όταν η περιεκτικότητα του ινδίου είναι 10.9%. Στη β-φάση με μία αναλογία 3:2 η ιδανική ένωση  $\text{Cu}_3\text{In}$  κρυσταλλώνεται σε κυβική χωροκεντρωμένη δομή (bcc) και έχει παράμετρο  $a=3.046 \text{ \AA}$  στους 672°C και  $a=3.046 \text{ \AA}$  στους 672°C. Η γ-φάση είναι ισοτυπική με την γ-brass με  $a=9.250 \text{ \AA}$  για κάθε κράμα με περιεκτικότητα σε ίνδιο 29.6% στους 650°C. Η στοιχειομετρική ένωση  $\text{Cu}_9\text{In}_4$  που εμφανίζεται όταν η περιεκτικότητα του ινδίου είναι 30.77% με ηλεκτρονική συγκέντρωση 21:13 συναντάται στο διάγραμμα ακριβώς έξω από το πάνω όριο της γ-φάσης. Για τη δ-φάση η δομή που έχει καταγραφεί έως τώρα είναι ένα υπερπλέγμα αντίστοιχο της δομής του NiAs, παραμορφωμένη τετραγωνική με  $a=8.99 \text{ \AA}$ ,  $c=9.16 \text{ \AA}$  και  $c/a=1.02$ . Στην η-φάση η δομή είναι πάλι αντίστοιχη του NiAs, με  $a=4.277 \text{ \AA}$ ,  $c=5.249 \text{ \AA}$  και  $c/a=1.227$  για περιεκτικότητα ινδίου 35.6%, λόγος που ελάχιστα αυξάνεται όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα ινδίου. Οι Jones και Owen επαναπροσδιόρισαν την καμπύλη μέγιστης στερεάς διαλυτότητας (καμπύλη Solvus) από τη θερμοκρασία που έγκειται στο περιτηκτικό σημείο (710°C) μέχρι τους 250 °C, ενώ η προηγούμενη πρόβλεψη περιοριζόταν μόνο στο στην περιοχή 516-476 °C αντίστοιχα. Συναντάμε τη μέγιστη διαλυτότητα στους 575 °C που η συγκέντρωση του ινδίου είναι 10.8%, ενώ η διαλυτότητα στην περιτηκτική θερμοκρασία είναι αντίστοιχα για συγκέντρωση 10.0%. Στους 470 °C περίπου η καμπύλη εμφανίζει ένα σημείο καμπής, το οποίο μάλλον υποδηλώνει κάποιο μετασχηματισμό φάσης αλλά κάτι τέτοιο δεν έχει ακόμα επιβεβαιωθεί.<sup>[4]</sup>



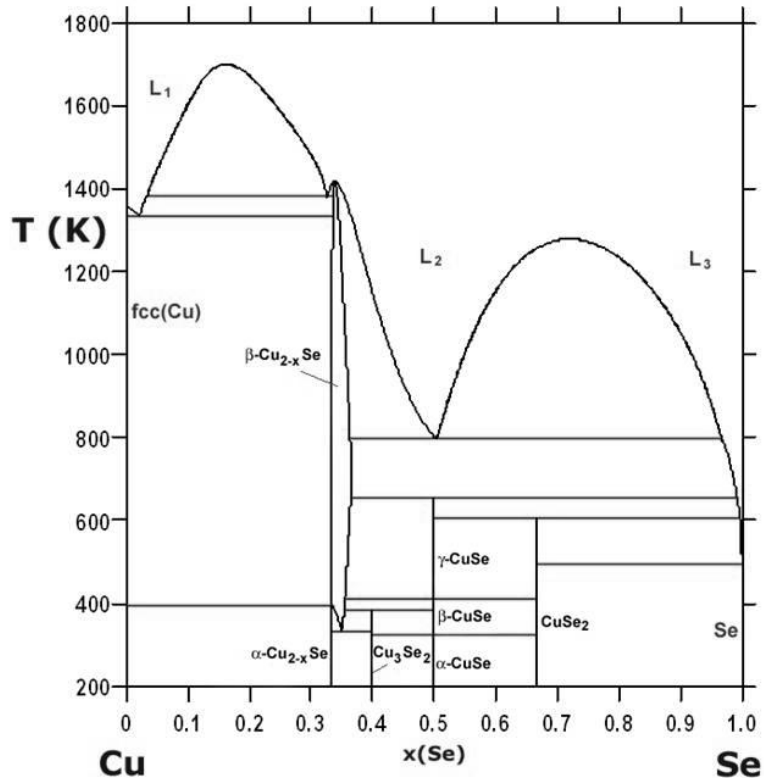


**Σχήμα 1-1** Διμερές διάγραμμα φάσης των στοιχείων χαλκού-ινδίου από τους Kao και Liu (πηγή: SNE Research)

### ❖ Το διάγραμμα Cu-Se

Το διάγραμμα φάσης αυτό εκτείνεται έως συγκέντρωση 38.4% σε σελήνιο. Τμήματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε σελήνιο δε μπορούν να παρασκευαστούν σε ανοιχτό περιβάλλον λόγω της ατμοποίησής του. <sup>[5]</sup>

Αν και από το διάγραμμα διαφαίνεται μία τάση να δημιουργείται ένα στρώμα σε υγρή κατάσταση, καμία ασυνέχεια αναμιξιμότητας δεν έχει επαληθευτεί πειραματικά. Παρόλα αυτά, επειδή η μικροδομή ενός κράματος με 30.5% περιεκτικότητα σε Se δείχνει με βεβαιότητα την ύπαρξη δύο στρωμάτων, με γενικές θεωρήσεις για την άλλη φάση, υποθέτουμε την ύπαρξη μίας ασυνέχειας αναμιξιμότητας.



**Σχήμα 1-2** Διμερές διάγραμμα φάσης των στοιχείων χαλκού-σεληνίου όπως αποτυπώθηκε από τον ερευνητή Glazov (πηγή: SNE Research)

Το σημείο τήξης των στοιχείων χαλκού και σεληνίου είναι αντίστοιχα στους 1358 K και 494 K. Η στερεά διαλυτότητα του σεληνίου στο χαλκό είναι πολύ μικρή, αρκετά κάτω από περιεκτικότητα 0.02 wt% σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 800°C. Υπολογίζεται περίπου στην τιμή 0.015 στους 800°C, και μειώνεται μέχρι την οριακή τιμή 0.001 στους 600°C, μετά από μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η ύπαρξη των εξής σεληνιδίων του χαλκού: Cu<sub>2</sub>Se, Cu<sub>5</sub>Se<sub>3</sub>, CuSe και CuSe<sub>2</sub>.<sup>[2]</sup>

Παρακάτω γίνεται μία πιο αναλυτική παρουσίαση των ενδιάμεσων φάσεων που εμφανίζονται στο παραπάνω διάγραμμα:

**Cu<sub>2</sub>Se.** Η δομή της συγκεκριμένης διμερούς ένωσης που εμφανίζεται σε περιεκτικότητα 38.22 wt% σεληνίου είναι αντίστοιχη με αυτή του φθοριούχου ασβεστίου CaF<sub>2</sub>. Σε θερμοκρασία δωματίου η ένωση έχει μία πιο σύνθετη ελαφρά παραμορφωμένη κυβική δομή. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η δομή του είναι κυβική εδροκεντρωμένη στοιβασία (fcc) με πλεγματική σταθερά  $a=5.85 \text{ \AA}$  στους 170°C και 12 άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα. Φαίνεται ότι σε συνθήκες περίσσειας σεληνίου η θερμοκρασία μετασχηματισμού μειώνεται με αποτέλεσμα η κυβική δομή να είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Η μείωση της

σταθεράς πλέγματος με αύξηση του σεληνίου υποδεικνύει αφαίρεση ατόμων χαλκού. Έτσι εξηγείται η ένωση  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  που εμφανίζεται σε περιεκτικότητα 35.7% σεληνίου και η σταθερά πλέγματος έχει μειωθεί στην τιμή  $a=5.74\text{\AA}$ . Ο λόγος τότε  $\text{Cu}:\text{Se}$  μειώνεται από την αναμενόμενη στοιχειομετρική του τιμή στην τιμή 28:16. [6]

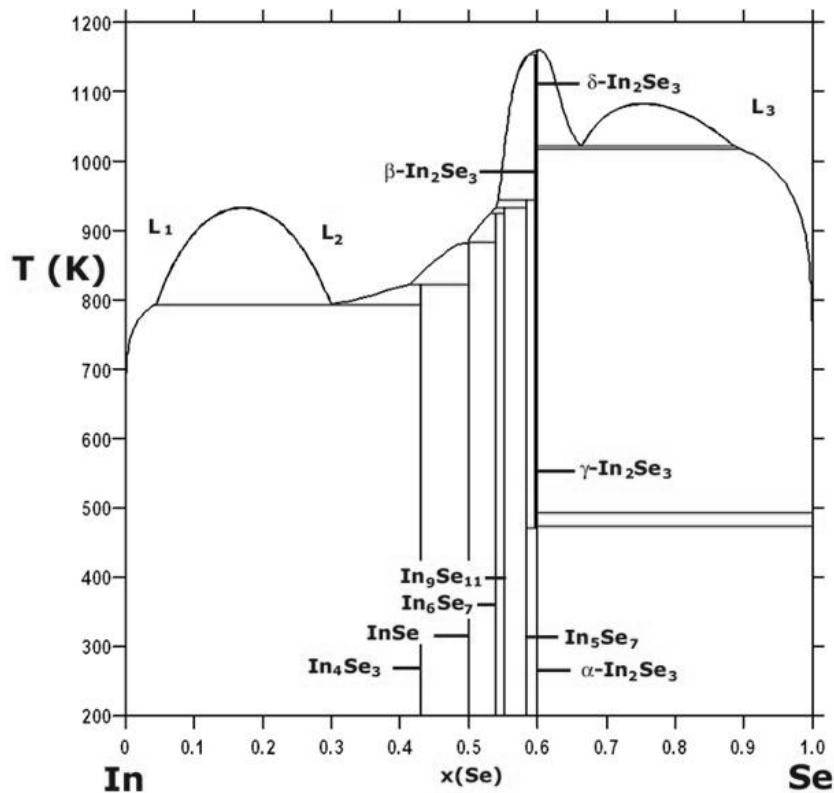
**$\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .** Η ένωση αυτή παρουσιάζει ορθορομβική δομή με σταθερές πλέγματος  $a=3.94\text{\AA}$ ,  $b=6.40\text{\AA}$  και  $c=12.46\text{\AA}$  και 20 άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα. Μετά από επεξεργασία με το XRD, παρατηρούμε ότι η ένωση σε θερμοκρασίες κάτω των  $170^\circ\text{C}$  αποσυντίθεται στις  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  και  $\text{CuSe}$ . [7]

**$\text{CuSe}$ .** Η ένωση, που εμφανίζεται για περιεκτικότητες 55.41% σεληνίου, λιώνει ανομοιογενώς στους  $700^\circ\text{C}$ . Παρουσιάζει εξαγωνική δομή, αντίστοιχη της ένωσης  $\text{CuS}$ , με σταθερές πλέγματος  $a=3.94\text{\AA}$  και  $c=17.25\text{\AA}$ , με το λόγο  $c/a$  να παίρνει την τιμή 4.378. Υπάρχουν ενδείξεις μίας υπερδομής με δωδεκαπλάσια πολλαπλότητα του  $a$ -άξονα. Η αποσύνθεση (peritectic decomposition) της ένωσης λαμβάνει χώρα στους  $650\text{ K}$ . [7]

### ❖ Το διάγραμμα *In-Se*

Τα σεληνίδια του ινδίου έχουν μελετηθεί εκτενώς ως πρόδρομα υλικά για την παρασκευή της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$  προς χρήση σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Στα λεπτά υμένια μία σειρά από διαφορετικές φάσεις μεταξύ των στοιχείων  $\text{In}$  και  $\text{Se}$  μπορούν να σχηματιστούν, ανάλογα της μεθόδου απόθεσης που επιλέγεται και των παραμέτρων διεξαγωγής της. Για μία συγκεκριμένη στοιχειομετρία, αυτές οι φάσεις διαφέρουν κυρίως στον τρόπο που διατάσσονται οι κενές θέσεις κατιόντων. [5]

Το διμερές διάγραμμα φάσης του συστήματος ινδίου-σεληνίου φαίνεται στο σχήμα 1-3. Το σημείο τήξης του στοιχειακού ινδίου συναντάται σε θερμοκρασία  $T=429\text{ K}$ . Στο διάγραμμα απεικονίζονται διάφορες φάσεις σεληνιδίων του ινδίου, όπως οι:  **$\text{In}_4\text{Se}_3$** ,  **$\text{InSe}$** ,  **$\text{In}_6\text{Se}_7$** ,  **$\text{In}_9\text{Se}_{11}$** ,  **$\text{In}_5\text{Se}_7$** ,  **$\text{In}_2\text{Se}_3$** . Σε γενικές γραμμές, όλες αυτές οι ενώσεις σχηματίζονται σε ένα εύρος θερμοκρασιών από  $200\text{ K}$  έως  $1100\text{ K}$ . Το σεληνίδιο ινδίου με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σελήνιο, είναι το  **$\text{In}_2\text{Se}_3$**  και χαρακτηρίζεται από πέντε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές φάσεις, που εμφανίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες (στο διάγραμμα απεικονίζονται ως  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - και η  $\kappa$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ , που έχει ανακαλυφθεί τελευταία). [8]



**Σχήμα 1-3** Διμερές διάγραμμα φάσης των στοιχείων ινδίου- σεληνίου όπως παρασκευάστηκε από τον Li και τους συνεργάτες του (πηγή: SNE Research)

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

**In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.** Υπάρχουν πολλές γνωστές κρυσταλλικές δομές αυτής της ένωσης, η κάθε μία με διαφορετική διάταξη των εγγενών κενών πλεγματικών θέσεων.<sup>[9]</sup> Η φάση α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> χαρακτηρίζεται από μία φυλλόμορφη εξαγωνική δομή με σταθερές πλέγματος  $a=4.03\text{\AA}$  και  $c=19\text{\AA}$ . Κάθε στρώμα έχει δημιουργηθεί από τετραεδρικούς ομοιοπολικούς δεσμούς με την αλληλουχία Se-In-Se-In-Se κατά μήκος του c-άξονα και οι κενές θέσεις ινδίου εντοπίζονται στα (0001) επίπεδα. Η β- In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> φάση είναι μετασταθείς και έχει επίσης εξαγωνική δομή με παραμέτρους πλέγματος  $a=4.03\text{\AA}$  και  $c=28\text{\AA}$ . Μπορεί να σχηματιστεί θερμαίνοντας την ένωση α- In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> στους 523 K. Η γ-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> είναι μία ευσταθής σε θερμοκρασία δωματίου φάση. Παρουσιάζει παραμορφωμένη δομή βουρτσιτή με σταθερές  $a=7.13\text{\AA}$  και  $c=19.38\text{\AA}$ . Η μοναδιαία κυψελίδα της φάσης αυτής περιέχει έξι διπλοστιβάδες. Η δ-φάση συναντάται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (από 973 K και άνω) και μπορεί να είναι προϊόν αποδόμησης της ένωσης In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Η τελευταία φάση που θα αναλύσουμε είναι και αυτή που προσδιορίστηκε τελευταία, η κ-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Η μοναδιαία κυψελίδα αυτής παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με αυτήν της α- φάσης. Για την παραγωγή και

σταθεροποίηση βέβαια λεπτών υμενίων κ-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> είναι απαραίτητη η εμφύτευση ιόντων ψευδαργύρου Zn (Zn doping).<sup>[4]</sup>

Η ένωση In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> εμφανίζει μεγάλη αντίσταση, λόγω του ότι τα άτομα του ινδίου συνδέονται μόνο με άτομα σεληνίου. Το σημείο τήξης της έχει υπολογιστεί στους (1160±10)K.

**InSe.** Η ένωση σεληνιούχο ίνδιο είναι μία φυλλόμορφη ένωση, σχηματίζεται από δισδιάστατα στρώματα τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο ακολουθώντας της αλληλουχία Se-In-In-Se. Κάθε μοναδιαίο στρώμα συγκρατείται με το γειτονικό του από δυνάμεις τύπου Van der Waals. Το σημείο τήξεως της ένωσης έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά ότι είναι στους 660°C, ενώ από άλλα πειράματα έχει υπολογιστεί στους 635.5°C. Γενικά, τα αποτελέσματα που αφορούν στη δομή και τις ιδιότητες της φάσης αυτής είναι συχνά αντικρουόμενα. Αυτό οφείλεται στον χαμηλής ποιότητας κρύσταλλο που παράγεται από τη συναπόθεση των δύο στοιχείων, ινδίου και σεληνίου.<sup>[5]</sup>

Χαρακτηριστικό είναι, ότι για τη δομή της φάσης τα αποτελέσματα των μελετών έχουν καταλήξει στην πλειοψηφία τους ότι πρόκειται για ρομβοεδρική, ενώ υπάρχουν και μελέτες που την εμφανίζουν εξαγωνική. Ασυμφωνία υπάρχει και στις τιμές των πλεγματικών παραμέτρων. Όσον αφορά στην ρομβοεδρική δομή, η παράμετρος *a* παίρνει τιμές από 4.00-4.02 Å και η *c* από 24.96-25.05 Å. Όσον αφορά στην εξαγωνική δομή, εκεί το εύρος των διαφοροποιήσεων είναι σχετικά μεγαλύτερο με τη σταθερά *a* να κυμαίνεται από 4.00-4.04 Å και τη σταθερά *c* από 16.64-16.93 Å. Υπάρχει βέβαια στη βιβλιογραφία και η μελέτη του Sugaike που βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με όποια άλλη μελέτη έχει δημοσιευτεί και υπολογίζει τις σταθερές πλέγματος, την *a*=19.2 Å και τη *c*=4.00 Å.<sup>[4]</sup>

Ανάλογη διαφωνία συναντάμε και στις μελέτες γύρω από το σημείο τήξεως της ένωσης. Η πιο κοινώς αποδεκτή άποψη το εντοπίζει στους 660° C. Και η ένωση αυτή εμφανίζει μεγάλη αντίσταση, μικρότερη από αυτή της ένωσης In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, εξαιτίας των δεσμών ινδίου-σεληνίου αλλά και μεταξύ των ατόμων του ινδίου μεταξύ τους.

### 1.2.2. Διάγραμμα φάσεων του τριμερούς συστήματος Cu(II) + In(III) + Se(VI)

Ο σχηματισμός των φάσεων των τριμερών δεσμών I-III-VI<sub>2</sub> μπορεί να γίνει κατανοητός μέσα από ένα διάγραμμα φάσεων το οποίο περιγράφει το σχηματισμό αυτό ως προς τις συγκεντρώσεις των συστατικών του τριμερούς. Οι ενώσεις των ημιαγωγών αυτών χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι κρυσταλλώνουν σε μία ευρεία περιοχή μεταβολής της ποσοστιαίας σύστασής τους.<sup>[10]</sup>

Για τη μελέτη της φασικής συμπεριφοράς του υλικού, με μεταβλητή τη σύστασή του, το τριαδικής σύνθεσης τρίγωνο που απεικονίζεται στο σχήμα 1-4 αποτελεί τη βάση ουσιαστικά της ανάλυσής μας. Οι έντονες μαύρες γραμμές που διακρίνονται είναι οι διμερείς γραμμές  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  και  $\text{CuSe-InSe}$ .

Οι ηλεκτρικές και ημιαγωγικές ιδιότητες του χαλκοπυρίτη  $\text{CuInSe}_2$  εξαρτώνται από τη χημική σύνθεση της ένωσης, δηλαδή από το εύρος της έκτασης της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία 1:1:2. Πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι εγγενείς ατέλειες που δημιουργούνται αβίαστα από λεπτομέρειες κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του κρυστάλλου ή από χημικές κατεργασίες που ακολουθούν την ανάπτυξή του, παίζουν σημαντικό ρόλο στις ηλεκτρικές του ιδιότητες και μάλιστα σε ένα βαθμό καθορίζουν το είδος των ατελειών που εμφανίζει τελικά ο ημιαγωγός.<sup>[11]</sup>

Ο ημιαγωγός  $\text{CuInSe}_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα στην παραγωγή μίας ολοκληρωμένης κυψελίδας ως υλικό παρασκευής και του p-type και του n-type ημιαγωγού. Μία τέτοια κίνηση όμως θα οδηγούσε σε ασταθή και μη αποδοτική κυψελίδα, γι' αυτό και βλέπουμε πολύ συχνά να χρησιμοποιείται στις φωτοβολταϊκές διατάξεις ο χαλκοπυρίτης με τη μορφή p-type ημιαγωγού και ως n-type να χρησιμοποιούνται άλλες ενώσεις, όπως το  $\text{CdS}$ .

Το αν ο ημιαγωγός θα είναι p- ή n-type εξαρτάται από την ακριβή κατ' όγκο σύνθεσή του. Έχει αποδειχθεί ότι παρασκευή με περίσσεια σεληνίου θα οδηγήσει σε p-type αγωγιμότητα, ενώ αν ο χαλκοπυρίτης είναι φτωχός σε σεληνίο θα δώσει n-type αγωγιμότητα. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι αν ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται από περίσσεια χαλκού και συγκριτικά πολύ μικρότερη περίσσεια ινδίου, με το σεληνίο στην θεωρητικά αναμενόμενη στοιχειομετρία του, θα οδηγήσει σε p-type αγωγιμότητα, αντίθετα αν χαρακτηρίζεται από μεγάλη περίσσεια ινδίου παράγει n-type αγωγιμότητα.<sup>[12]</sup>

Σε γενικές γραμμές, μπορούμε να πούμε ότι ο αποφασιστικός παράγοντας για το είδος της αγωγιμότητας της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$  είναι η τιμή του κλάσματος  $[\text{Cu+In}]/[\text{Se}]$  : αν η αναλογία είναι μικρότερη της μονάδας με περίσσεια Σεληνίου ο ημιαγωγός είναι p-type, ενώ αν είναι μεγαλύτερη της μονάδας λόγω έλλειψης Σεληνίου είναι n-type. Βέβαια θα μπορούσε η αναλογία μετάλλων προς αμετάλλων  $[\text{Cu+In}]/[\text{Se}]$  να είναι μικρότερη της μονάδας και λόγω μικρότερης συγκέντρωσης της ένωσης  $\text{Cu}_2\text{Se}$  συγκριτικά με την  $\text{In}_2\text{Se}_3$  κατά μήκος της ψευδοδιμερούς ευθείας, ή αντίστοιχα μεγαλύτερη της μονάδας για περίσσεια της ένωσης  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , δηλαδή όταν η μοριακότητα αποκλίνει από την ιδανική τιμή. Σε αυτή την περίπτωση η παραπάνω αναλογία είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του σεληνίου, το οποίο σε αυτή τη γραμμή του ψευδοδιμερούς είναι στοιχειομετρικό. Έτσι, είναι κομβικής σημασίας να είμαστε σε θέση να μελετήσουμε και να εξηγήσουμε τις διάφορες μεταβολές που παρατηρούνται στις ηλεκτρικές ιδιότητες

του ημιαγωγού όταν μεταβάλλονται έστω και ελάχιστα οι συγκεντρώσεις των πρόδρομων συστατικών Cu, In και Se. <sup>[11]</sup>

Η μη στοιχειομετρία στην ένωση του δισηληνιδίου ινδίου χαλκού μπορεί να μετρηθεί ορίζοντας μεταβλητές απόκλισης από τη στοιχειομετρική σύνθεση, οι οποίες εξαρτώνται από τους λόγους συγκέντρωσης των στοιχείων της τριμερούς ένωσης. Για την ένωση  $CuInSe_2$  που εξετάζουμε, η μοριακότητα:

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

και η στοιχειομετρία σθένους:

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

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

a) την απόκλιση της μοριακότητας (deviation from molecularity)  $\Delta m$ , που

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

b) την απόκλιση στοιχειομετρίας του σθένους (deviation from stoichiometry), η οποία ορίζεται ίση με

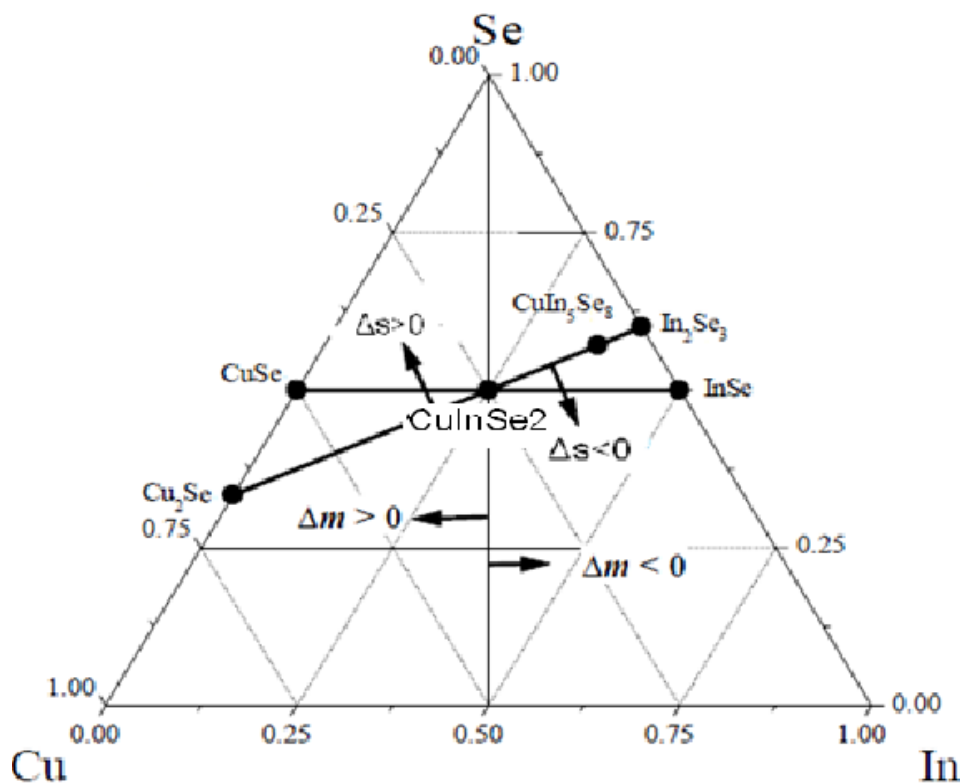
$$\Delta s = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} - 1.$$

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

Το  $\Delta s$ , που εκφράζει την απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία, επηρεάζει το είδος και το εύρος των προσμίξεων, ενώ έχει αντανάκλαση και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του ημιαγωγού. Για παράδειγμα, το είδος της αγωγιμότητας, η συγκέντρωση των φορέων καθώς και η ευκινησία τους, προσδιορίζονται από τις ενδογενείς προσμίξεις. Πειραματικά αυτό που έχει επαληθευτεί, αφορά σε λήψη p-type ημιαγωγού με πύρωση παρουσία Σεληνίου και σε λήψη n-type παρουσία Ινδίου.

Οι παράμετροι αυτές προσδιορίζουν λεπτομερώς τη σύσταση του συστήματος και μάλιστα κάθε ένωση της μορφής  $Cu_xIn_ySe_z$  αντιστοιχεί σε ένα σημείο επί του

τριμερούς διαγράμματος φάσεων. Έτσι, γνωρίζοντας τις παραμέτρους  $\Delta m$  και  $\Delta s$  μπορούμε να βρούμε ακριβώς τη σύνθεση  $x$ ,  $y$ ,  $z$  της παραπάνω ένωσης συναρτήσει πάντα της ιδανικής στοιχειομετρίας  $\text{CuInSe}_2$  που βρίσκεται στο μέσο της ψευδοδιμερούς ευθείας  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ . Στο παρακάτω διάγραμμα, το  $\Delta s$  περιγράφει τις αποκλίσεις από αυτή την ψευδοδιμερή γραμμή: μία τιμή απόκλισης μεγαλύτερη του μηδενός ( $\Delta s > 0$ ) είναι ένδειξη για φτωχό σε ανιόντα υλικό, ενώ μία αρνητική τιμή μικρότερη του μηδενός αποτελεί ένδειξη για φτωχό σε κατιόντα υλικό. Όσο κινούμαστε επί της ευθείας ισχύει  $\Delta s = 0$ .



Σχήμα 1-4 Διάγραμμα φάσεων τριμερών ενώσεων I-III-VI2 για το σύστημα Cu-In-Se

Η ένωση  $\text{CuInSe}_2$  μπορεί να θεωρηθεί ένα διμερές στερεό διάλυμα που προκύπτει με αναλογία 1:1 των ενώσεων  $\text{Cu}_2\text{Se}$  και  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Η απόκλιση από τη μοριακότητα για την ένωση αυτή σχετίζεται με την απόκλιση από τη μονάδα του λόγου συγκέντρωσης  $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$ . Όταν δεν τηρείται η μοριακότητα,  $\Delta m \neq 0$  σε μία ομοιογενή φάση, δε σημαίνει απαραίτητα ότι κινούμαστε εκτός της ψευδοδιμερούς ευθείας, δε συνεπάγεται δηλαδή ότι το σθένος δεν διατηρείται. Αυτό συμβαίνει γιατί στο στερεό διάλυμα, όλα τα πρόδρομα συστατικά έχουν τον ίδιο αριθμό οξειδωσης που παρουσιάζουν και στην ιδανική χαλκοπυριτική ένωση: ο χαλκός +1, το ίνδιο +3 και το σελήνιο -2. Κάθε υλικό που βρίσκεται πάνω στην ψευδοδιμερή ευθεία είναι στοιχειομετρικό όσον αφορά στη στοιχειομετρία σθένους, επειδή ο αριθμός των κατιόντων σθένους ικανοποιεί ακριβώς τις απαιτήσεις των ανιόντων για να συμπληρωθεί η οκτάδα.<sup>[13]</sup>



Μόλις κάποιος από τα πρόδρομα υλικά εμφανίσει διαφορετικό αριθμό οξειδωσης από τον παραπάνω, τότε έχουμε απόκλιση από τη στοιχειομετρία σθένους. Αυτή η κατάσταση μπορεί να θεωρηθεί ως μία ηλεκτρονική αταξία. Τέτοιες εγγενείς ηλεκτρονικές αταξίες σχηματίζονται μόνο σε περιπτώσεις όπου έχουμε ταυτόχρονα αποκλίσεις από τη μοριακότητα και τη στοιχειομετρία σθένους. Οποιαδήποτε τιμή διάφορη του μηδενός για τις παραμέτρους  $\Delta m$  και  $\Delta s$ , αλλάζει τα επίπεδα συγκέντρωσης ατελειών στον κρύσταλλο. Μεταβολές στο  $\Delta m$  παίζουν σημαντικό ρόλο σε ατέλειες της χημικής κατάστασης της ένωσης. Επίσης το  $\Delta m$  συνδέεται με μεταβολές στην τιμή του μέσου ενεργειακού χάσματος της ένωσης εξαιτίας αλλαγών στις σταθερές πλέγματος που θα δούμε παρακάτω. Από την άλλη, δεν έχει διαπιστωθεί η παράμετρος αυτή να συνδέεται με αλλαγή του τύπου αγωγιμότητας του χαλκοπυρίτη. Αυτό εξαρτάται μόνο από την απόκλιση από τη στοιχειομετρία,  $\Delta s$ , η οποία επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και σχετίζεται με την ύπαρξη περίσσειας ή έλλειψης ηλεκτρονίων συγκριτικά με τον απαιτούμενο αριθμό για τη δημιουργία όλων των δεσμών. <sup>[11], [13]</sup>

### 1.2.3. Ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης

Από τα πρώτα πειράματα σύνθεσης του ημιαγώγιμου υλικού που μελετάμε με τεχνικές υψηλών ενεργειών παρατηρήθηκε ότι το σύστημά μας δεν επιτυγχάνει εύκολα τη θερμοδυναμική ισορροπία, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να διασφαλίσουμε ότι η τελική σύνθεση του ημιαγωγού αντανακλά ακριβώς την αρχική αναλογία των χρησιμοποιούμενων υλικών. Έτσι δε μπορούμε να κρίνουμε επαρκώς αν τα αποθέματα επιβεβαιώνουν την θεωρητική πρόβλεψη να βρίσκονται κατά μήκος της ψευδοδιμερούς γραμμής  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ , και ως εκ τούτου αν αυτή η περιοχή αποτελεί όντως γραμμή όπου το σύστημά μας βρίσκεται σε ισορροπία. <sup>[14]</sup>

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

Τα βασικά συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν οι μελέτες αφορούν στα εξής <sup>[7]</sup>:

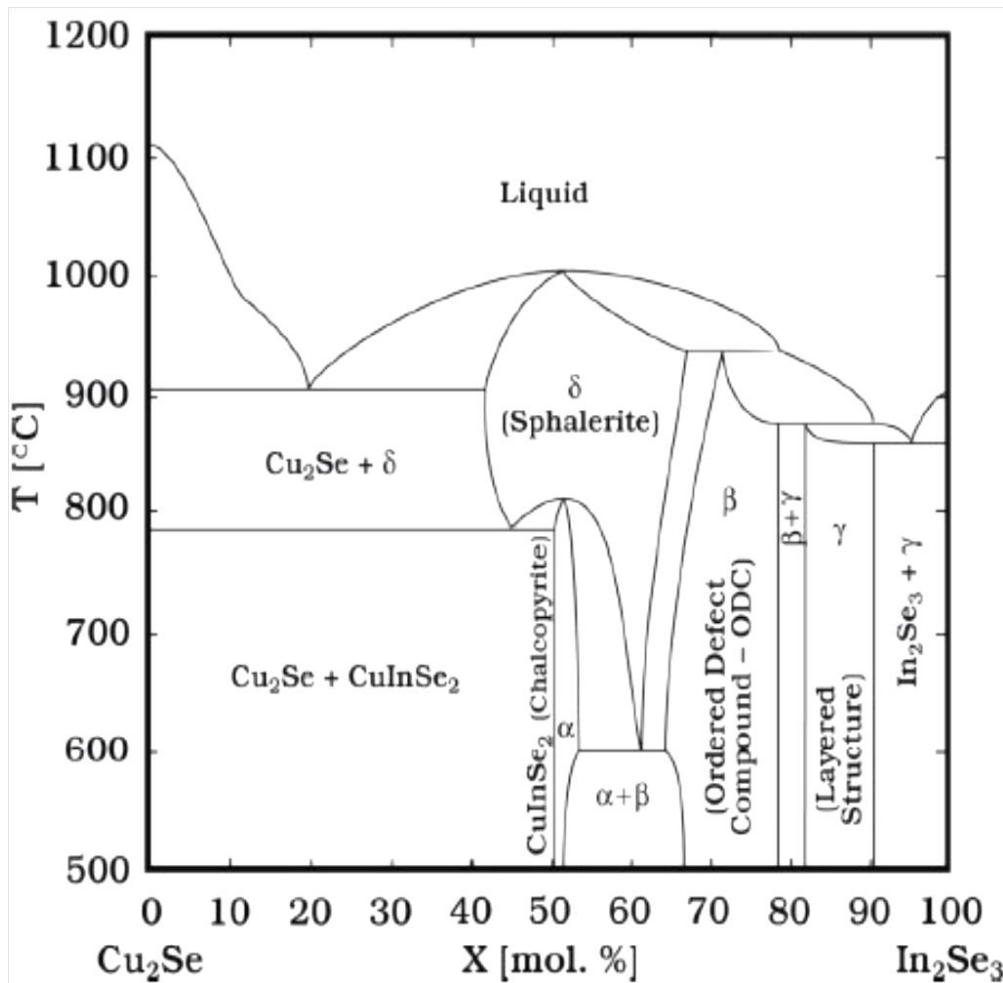
- 1) Το σημείο τήξης της στερεής ένωσης με μία σύνθεση κοντά σε αυτήν του  $\text{CuInSe}_2$  παρατηρείται σε θερμοκρασίες λίγο πιο κάτω από τους  $1000^\circ\text{C}$ .

- 2) Μία πρώτης τάξης μετάπτωση φάσης ( $\alpha$ -CIS σε  $\delta$ -CIS) διαπιστώνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (στους 810°C) μέσω μίας κρυσταλλογραφικής μετάπτωσης μεταξύ της σφαλερίτικης και της χαλκοπυριτικής φάσης.
- 3) Σε συνθήκες περίσσειας ινδίου παρατηρείται επέκταση, εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, της ομοιογένειας της φάσης της χαλκοπυριτικής δομής, ενώ αντίθετα, κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται σε αντίστοιχες συνθήκες περίσσειας χαλκού.
- 4) Στην χαμηλότερη θερμοκρασία όπου μπορεί να είναι σταθερή η δομή του σφαλερίτη, παρατηρείται αποσύνθεσή της προς σχηματισμό της χαλκοπυριτικής φάσης, καθώς και μία ελαττωματική τετραγωνική δομή πλούσια σε άτομα ινδίου.

Μία ακόμη σημαντική έρευνα, που διεξήχθη πρόσφατα, επικεντρώθηκε σε ένα περιορισμένο εύρος σύνθεσης και θερμοκρασίας, που σχετίζεται άμεσα με εφαρμογές φωτοβολταϊκών. Το πιο σημαντικό συμπέρασμα στο οποίο καταλήγει αφορά στο ότι η ομοιογενής μετάπτωση από την  $\alpha$ -CIS στη  $\delta$ -CIS φάση συμβαίνει σε 24.5% περιεκτικότητα σε Cu, αντί της στοιχειομετρικής σύνθεσης του  $\text{CuInSe}_2$ , καθώς και ότι το όριο της φάσης  $\text{Cu}_2\text{Se-CuInSe}_2$  σε θερμοκρασία δωματίου αντιστοιχεί στην ίδια αυτή σύνθεση.<sup>[7]</sup>

Πιο πρόσφατα άρθρα εμπλούτισαν αυτή τη μελέτη, αφού αναφέρονται σε ολόκληρο το διάγραμμα φάσης του τριμερούς και όχι μόνο σε ένα συγκεκριμένο εύρος του. Αυτά αποτελούν αδιαμφισβήτητη την πιο ολοκληρωμένη και περιεκτική μελέτη της ισορροπίας φάσεων του συστήματος αυτού μέχρι σήμερα. Το συμπέρασμά τους ήταν ότι υπάρχουν τέσσερις διαφορετικές κρυσταλλώσεις της  $\alpha$ -CIS φάσης. Πιθανά το σημαντικότερο αποτέλεσμα της έρευνας αυτής είναι η πρόβλεψη ότι για θερμοκρασίες κάτω των 400°C, η ελάχιστη δυνατή ενέργεια για  $\alpha$ -CIS φάση με τη μέγιστη ποσότητα χαλκού σε ισορροπία, βρίσκεται εκτός του ψευδοδιμερούς διαγράμματος φάσης, όταν το πλέγμα εμπλουτίζεται με μία περίσσεια σεληνίου περιεκτικότητας 0.1-0.2%. Αυτή η μικρή παρέκκλιση από το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης δεν έχει εξακριβωθεί ακόμη πειραματικά, γιατί ουσιαστικά η τάξη μεγέθους της βρίσκεται εντός των ορίων του σφάλματος των σύγχρονων μεθόδων χημικής ανάλυσης για τα κύρια συστατικά των μη στοιχειομετρικών πολυμερών στερεών.

Στο σχήμα 1-5 απεικονίζεται το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων της ένωσης που μελετάμε κατά μήκος των διμερών  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  από τον D.Haneman. Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζονται οι διάφορες μεταβάσεις φάσεων του υλικού ανάλογα με τις επικρατούμενες συνθήκες. Οι φάσεις σχηματισμού παρατηρούμε ότι συμβαίνουν στο εύρος θερμοκρασιών από 600°C έως 820°C. Σε ανώτερες θερμοκρασίες, έως την οριακή τιμή των 987°C, που θεωρείται η θερμοκρασία τήξης του ημιαγωγού, οι φάσεις δεν έχουν ακόμα προσδιοριστεί θεωρητικά.<sup>[7], [11]</sup>

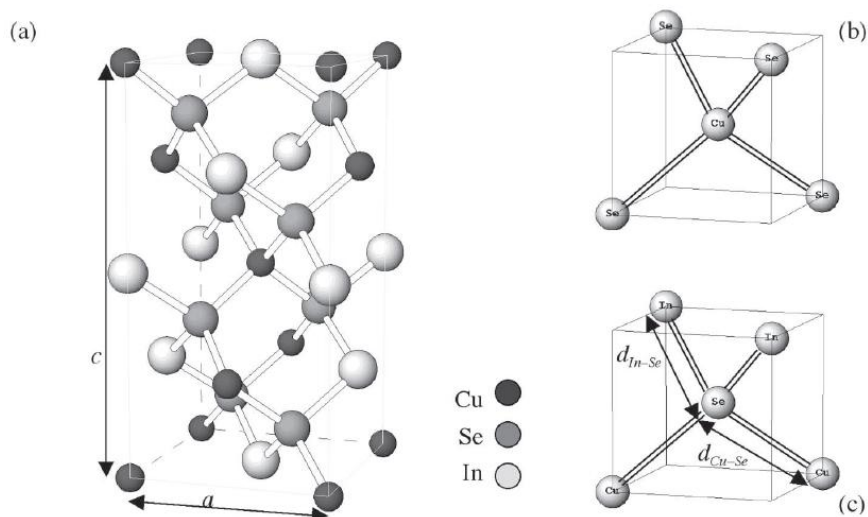


**Σχήμα 1-5** Ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  του τριαδικού συστήματος  $\text{Cu(I)}+\text{In(III)}+\text{Se(VI)}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως μελετήθηκε από τον D. Haneman

Στο σχήμα 1-5 απεικονίζεται το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων της ένωσης που μελετάμε κατά μήκος των διμερών  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ . Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζονται οι διάφορες μεταβάσεις φάσεων του υλικού ανάλογα με τις επικρατούμενες συνθήκες, όπως αυτές διαπιστώθηκαν πειραματικά από τις παραπάνω μελέτες που αναφέραμε. Οι φάσεις σχηματισμού παρατηρούμε ότι συμβαίνουν στο εύρος θερμοκρασιών από  $600^\circ\text{C}$  έως  $900^\circ\text{C}$ . Σε ανώτερες θερμοκρασίες, πάνω από την οριακή τιμή των  $987^\circ\text{C}$ , που θεωρείται η θερμοκρασία τήξης του ημιαγωγού, οι φάσεις δεν έχουν ακόμα προσδιοριστεί θεωρητικά.

**α-CIS φάση (χαλκοπυρίτης).** Στη φάση αυτή συναντάμε την κρυσταλλική δομή του χαλκοπυρίτη. Ο ημιαγωγός  $\text{CuInSe}_2$ , της κατηγορίας  $A^I B^{III} X_2^{IV}$  με  $A=\text{Cu,Ag}$ ,  $B=\text{Al,Ga,In,Tl}$  και  $X=\text{S,Se,Te}$ , ανήκει στις τριμερείς χαλκοπυριτικές ενώσεις. Η δομή αυτή αποτελεί υπερπλέγμα της δομής του θειούχου ψευδαργύρου ( $\text{ZnS}$ ), που θυμίζει τη δομή αδάμαντα, με λόγο πλεγματικών σταθερών περίπου ίσο με 2. Κάθε

ανιόν Se ενώνεται με δύο είδη κατιόντων, είναι δηλαδή τετραεδρικά συνδεδεμένο με δύο Cu και δύο In, ενώ αντίστοιχα κάθε κατιόν είναι τετραεδρικά συνδεδεμένο με τέσσερα ανιόντα, με βάση το μοντέλο των Grimm-Sommerfeld (σχήμα 1-6).<sup>[7]</sup>



**Σχήμα 1-6** Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής χαλκοκυριτικής δομής του  $\text{CuInSe}_2$ : (a) η τυπική, μοναδιαία κυψελίδα ύψους  $c$  κ τετραγωνικής βάσης μήκους  $a$ , (b)-(c) το μοντέλο των Grimm και Sommerfeld

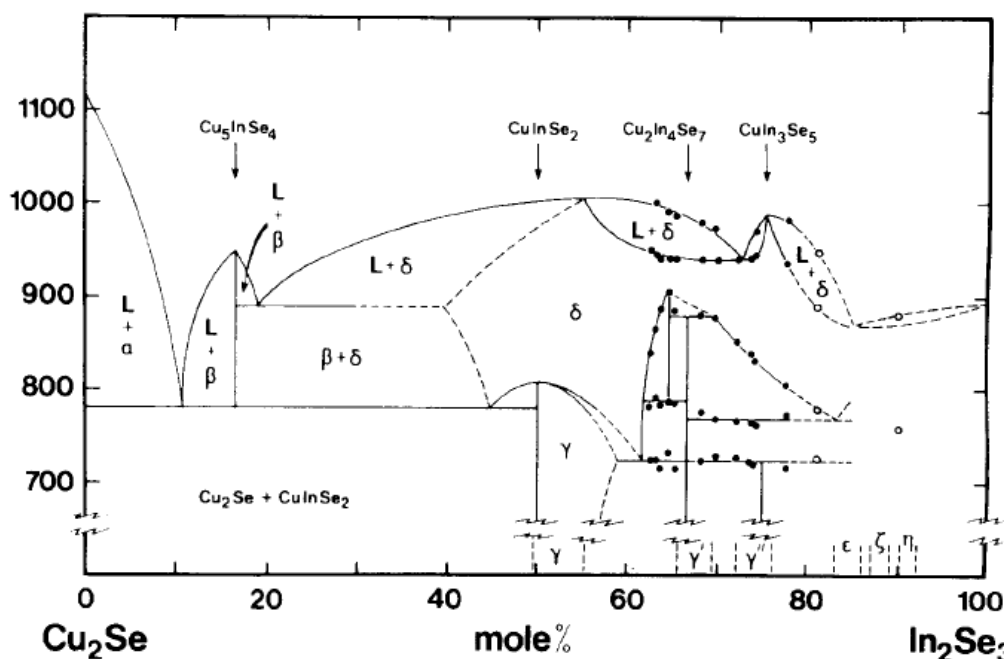
Η πολύ διαφορετική χημική φύση των ατόμων του χαλκού και του ινδίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμών όχι μόνο μεταξύ τους αλλά και με γειτονικά άτομα σεληνίου με πολύ διαφορετικό ιοντικό χαρακτήρα και μήκος. Για παράδειγμα, ο δεσμός Cu-Se έχει μήκος  $d_{\text{Cu-Se}}=24.2$  nm, ενώ ο δεσμός In-Se είναι μήκους  $d_{\text{In-Se}}=25.7$  nm. Έτσι η κυψελίδα που σχηματίζεται έχει υποστεί επιμήκυνση κατά μήκος του  $c$ -άξονα, ώστε ο λόγος  $c/a$  να αποκλίνει από την ιδανική τιμή 2. Η διαφορά αυτή στο μήκος του δεσμού έχει ακόμη ως αποτέλεσμα να μετατοπίζονται τα ανιόντα από την ιδανική θέση, καθιστώντας και την κυψελίδα του ανιόντος ελαφρώς παραμορφωμένη, αφού το άτομο του σεληνίου απομακρύνεται από τα άτομα χαλκού και ινδίου, με αποτέλεσμα την ακόμη μεγαλύτερη επιμήκυνση της κυψελίδας. Αυτές οι δομικές μετατοπίσεις αντικατοπτρίζονται και στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του ημιαγωγού, π.χ. με μείωση του μέσου ενεργειακού χάσματος της ένωσης ( $E_g$ ).<sup>[7], [15]</sup>

Μία γενική εικόνα για τη μορφολογία του κρυστάλλου στη φάση αυτή, δείχνει ότι αυτός είναι μονοφασικός και ομογενής, ενώ οι διαταραχές που παρουσιάζει δεν εξαρτώνται από την στοιχειομετρική απόκριση στις συνθήκες περιβάλλοντος.

**δ-CIS φάση (σφαλερίτης).** Ως δ-CIS στο ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων συναντάμε τη δομή σφαλερίτη. Η σύγκλιση μετάβασης πρώτης τάξης από α- σε δ-CIS φάση πραγματοποιείται στους 809°C, με 24,5% περιεκτικότητα σε Cu (50.8 mol%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) και αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική τάξη διαταραχής μετασχηματισμού του χαλκοπυρίτη σε σφαλερίτη.<sup>[7]</sup>

Η φάση αυτή είναι ιδιαίτερα ασταθής σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενώ είναι κοινώς αποδεκτό ότι σχηματίζεται είτε από την στερεοποίηση του υγρού μίγματος των τριμερών  $\text{Cu}+\text{In}+\text{Se}$ , είτε από πρώτης τάξης μετασχηματισμό των στερεών φάσεων α- ή β-CIS.

Στην περιοχή της φάσης αυτής εμφανίζεται τήξη στους 1005°C με 52,5 mol%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , ενώ σε χαμηλότερη θερμοκρασία, στους 600°C, αποσυντίθεται σε μίγμα α- και β-CIS. Παραμένουν ακόμα κάποιες ασυμφωνίες ανάμεσα σε διαφορετικές μελέτες για το εύρος της σύνθεσης όπου παραμένει σταθερή η φάση αυτή. Για παράδειγμα, το διάγραμμα φάσης του Fearheiley (σχήμα 1-7) υποθέτει ότι η φάση αυτή είναι περιορισμένη στην περιοχή όπου έχουμε περίσσεια χαλκού ενώ τη θεωρεί σταθερή σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες της ένωσης  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , σε σχέση με μελέτες των Kühn και Boehnke, ακόμα και σε σχέση με το σχήμα 1-5.<sup>[2], [16]</sup>



Σχήμα 1-7 Το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσης του Fearheiley και των συνεργατών του

**β-CIS φάση ( $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  και  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ).** Σε αυτή την περιοχή του ψευδοδιμερούς διαγράμματος είναι μεγάλη η συγκέντρωση του ινδίου. Αποτελεί αδιαμφισβήτητα την πιο αμφιλεγόμενη και ταυτόχρονα σημαντική περιοχή στο διάγραμμα για την

κατανόηση της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών συσκευών CIS. Η ύπαρξη της περιτηκτικής μετατροπής της δ-CIS φάσης σε μία α- και μία ακόμη στερεή φάση πλούσια σε  $\text{In}_2\text{Se}_3$  προϋποθέτει ότι μεταξύ των ενώσεων  $\text{CuInSe}_2$  και  $\text{In}_2\text{Se}_3$  υπάρχει μία ακόμη διακριτή φάση ώστε να ικανοποιείται ο κανόνας των φάσεων του Gibbs. Μία μελέτη του Chang έδειξε τουλάχιστον 8 διαφορετικές ενώσεις ( $\text{Cu}_2\text{In}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_8\text{In}_{18}\text{Se}_{32}$ ,  $\text{Cu}_7\text{In}_9\text{Se}_{32}$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  κ.ά.).<sup>[16]</sup>

Η δομική σταθερότητα και ισορροπία των παραπάνω ενώσεων είναι ένα ζήτημα που έχει απασχολήσει πολλές μελέτες και σχετίζεται με τα υποπλέγματα των κατιόντων και ανιόντων της εκάστοτε ένωσης. Η κανονική διάταξη των κρυσταλλογραφικών θέσεων, στις οποίες βρίσκουμε εγγενείς σημειακές ατέλειες, αντιπροσωπεύει μία διάταξη ατελειών που μεταβάλλει τις συμμετρικές ιδιότητες του πλέγματος, συγκριτικά με τη δομή της ένωσης αν δεν υπήρχαν οι ατέλειες. Οι ενώσεις που περιέχουν απλές ή πολύπλοκες ατέλειες, οι οποίες βρίσκονται σε διακριτές συμμετρικές περιοχές του κρυσταλλογραφικού τους πλέγματος και αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της δομής τους, αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως διατεταγμένες ενώσεις ατελειών (Ordered Defect Compounds, ODCs).<sup>[13], [17]</sup>

Οι ODCs είναι σημαντικά τεχνολογικά υλικά και μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος για την κατανόηση της φυσικής και της χημείας των ατελειών των ημιαγωγικών υλικών, καθώς και το ρόλο που παίζουν οι διατεταγμένες ατέλειες στις ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες.<sup>[13]</sup>

Πολυάριθμες μελέτες πάνω σε πολυκρυσταλλικά CIS, που έχουν αξιοποιηθεί για υψηλής απόδοσης συσκευές, έχουν δείξει μία αναλογία Cu/In να προσεγγίζει το λόγο 1/3, που υποδηλώνει την ένωση  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Η διευθέτηση αυτών των αβεβαιοτήτων όσον αφορά τα κρυσταλλογραφικά και φασικά όρια είναι απαραίτητη για την επαλήθευση μίας σύγχρονης θεωρίας βάσει της οποίας η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της -περιορισμένης λόγω δομικών μετασχηματισμών- μεταφοράς ιόντων χαλκού (copper electromigration) σε αυτές τις ενώσεις. Η ύπαρξη τέτοιων μετασχηματισμών επιβεβαιώνεται τόσο από τα στοιχεία του Fearheiley βάσει των οποίων η ένωση  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  τήκεται ομοιογενώς, όσο και από τις κρυσταλλογραφικές μελέτες του Folmer που δείχνουν πρόσθετες ανακλάσεις σε περιεκτικότητα σε  $\text{In}_2\text{Se}_3$  77% ή μεγαλύτερη. Τα αποτελέσματα μάλιστα μία σύγχρονης ανάλυσης στο XRD αποδεικνύουν ότι η κρυσταλλική δομή του  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  για περιεκτικότητα σε  $\text{In}_2\text{Se}_3$  75% έχει μεγάλη συγκέντρωση πλεγματοειδών κενών Cu.<sup>[18]</sup>

Απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία παράγει δευτερεύουσες φάσεις που διαχωρίζονται στην επιφάνεια των λεπτών υμενίων. Οι συνθήκες περίσσειας ινδίου (In-rich films) σε υμένια  $\text{CuInSe}_2$  ευνοούν την ανάπτυξη ατελών χαλκοπυριτικών φάσεων στην επιφάνεια του υμενίου, όπως για παράδειγμα τις ενώσεις  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$   $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Γενικά η έλλειψη Cu σε υμένια αυτού του τύπου μπορεί να συνδυαστεί

με την παρουσία ενός συνδυασμού ατελειών αντιδομής  $In_{Cu}^{2+}$  και πλεγματικών κενών Cu ( $V_{Cu}^-$ ) στη δομή του χαλκοπυρίτη. Αν τώρα οι ατέλειες αυτές [ $2V_{Cu}^{-1} + In_{Cu}^{2+}$ ] διαταχθούν κατά συγκεκριμένο τρόπο μπορούν να σχηματιστούν οι ενώσεις  $CuIn_3Se_5$  και  $CuIn_2Se_{3.5}$ , που είναι γνωστές ως OVCS. <sup>[19]</sup>

**γ-CIS φάση ( $CuIn_5Se_8$ ).** Ο Folmer έχει επισημάνει σε μελέτες του ότι ο κοινός παρανομαστής μεταξύ όλων των δομών που συναντάμε στο ψευδοδιμερές διάγραμμα  $Cu_2Se-In_2Se_3$  είναι μια δομή πυκνής στοίβαξης (ccp ή hcp) ατόμων σεληνίου. Είναι γνωστό ότι διαφορετικές ακολουθίες στοίβαξης επιπέδων παράγουν διαφορετικές κρυσταλλογραφικές δομές, για παράδειγμα την εξαγωνική πυκνής στοίβαξης (...ABAB...) ή την κυβική πυκνής στοίβαξης (...ABCABC...), καθώς και ότι υπάρχει ανεξάντλητος αριθμός πιθανών ακολουθιών στοίβαξης. Στην κυβική σημειολογία, αυτά τα πυκνής στοίβαξης επίπεδα ανήκουν στην οικογένεια {111}, που αντιστοιχούν στα επίπεδα {221} της χαλκοπυριτικής δομής εξαιτίας της διπλής περιοδικότητας του χαλκοπυρίτη κατά τον c-άξονα. <sup>[7]</sup>

Η ένωση  $In_2Se_3$  φέρει φυλλόμορφη δομή. Για παράδειγμα, σε χαμηλές θερμοκρασίες χαρακτηρίζεται από εξαγωνική στοίβαξη πυκνής δόμησης ατόμων σεληνίου με το υπόπλεγμα των ανιόντων. Ως εκ τούτου, είναι λογικό να παρατηρείται δομικός μετασχηματισμός μεταξύ της κυβικής εδροκεντρωμένης στοίβαξης (fcc) του υποπλέγματος ανιόντων της χαλκοπυριτικής φάσης ( $\alpha$ -CIS) και της εξαγωνικής δόμησης του  $In_2Se_3$  σε κάποιο τμήμα του διαγράμματος. <sup>[14]</sup>

Η γ-CIS φάση στο διάγραμμα συναντάται είτε σαν μονοφασική κατάσταση είτε σαν μείγμα γ-CIS και  $In_2Se_3$ .

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

---

## 2. Μέθοδοι σύνθεσης λεπτών υμενίων

### 2.1. Εισαγωγή

Την τελευταία εικοσαετία έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στον τομέα της σύνθεσης και παραγωγής κρυσταλλικών ημιαγωγών, και συγκεκριμένα από πρόδρομες ενώσεις των στοιχείων Cu, In και Se. Τα κριτήρια αξιολόγησης που λαμβάνονται υπόψη για την κάθε μέθοδο παρασκευής είναι τα εξής<sup>[20]</sup>:

- ❖ Το κόστος παρασκευής της ηλιακής κυψελίδας
- ❖ Η κβαντική της απόδοση
- ❖ Ο χρόνος αντοχής της χωρίς τη μείωση των προδιαγραφών της
- ❖ Η ευκολία κατά την παραγωγή της σε μαζική βιομηχανική κλίμακα
- ❖ Το ποσοστό κατανάλωσης των πρώτων υλών έναντι του ποσοστού απωλειών τους κατά την παρασκευή.

Για το δισελινίδιο ινδίου χαλκού  $\text{CuInSe}_2$  που εξετάζουμε το τελευταίο κριτήριο έχει μία παραπάνω αξία αναφοράς καθώς το στοιχείο Ίνδιο απαντάται στη φύση σε μορφή σπάνιων ορυκτών, όπως ο Ινδίτης  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  και ο Τζαλανδίτης  $\text{In}(\text{OH})_3$ . Όσο δεν ανακαλύπτουμε λοιπόν νέα κοιτάσματα, δεν υπάρχουν μεγάλα περιθώρια άσκοπης απώλειας αυτού του σπάνιου ατομικού στοιχείου.<sup>[14]</sup>

Ένας πρώτος διαχωρισμός των μεθόδων παρασκευής γίνεται με βάση τον αριθμό των σταδίων που απαιτούνται για την ολοκλήρωσή τους. Με βάση αυτό, διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες:

- 1) Ενός βήματος (one step). Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται οι τεχνικές στις οποίες η παρασκευή του ημιαγωγού γίνεται σε ένα μόνο στάδιο.
- 2) Δύο βημάτων. Ανάλογα με παραπάνω, εδώ η παρασκευή γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά παράγονται λεπτά υμένια  $\text{Cu}_x\text{In}$ , τα οποία στη συνέχεια πυρώνονται παρουσία Se σε θερμοκρασίες άνω των  $400^\circ\text{C}$  με αποτέλεσμα το σχηματισμό της επιθυμητής ένωσης.
- 3) Τριών βημάτων. Οι τεχνικές αυτής της κατηγορίας περιλαμβάνουν τρία στάδια παρασκευής, όπου σε κάθε ένα προστίθεται και ένα στοιχείο μέχρι τελικά να παραχθεί το επιθυμητό τριμερές.



Στη βιβλιογραφία συναντάμε και άλλες κατηγορίες διαχωρισμού των μεθόδων παρασκευής, ανάλογα με τις απαιτούμενες συνθήκες κατά την παραγωγή των λεπτών υμενίων, πχ την ανάγκη εκτέλεσης πειραμάτων υπό συνθήκες υψηλού κενού, τις απαιτούμενες θερμοκρασίες, ακόμα και την κατάσταση των πρόδρομων ενώσεων (υγρή, αέρια ή σε σκόνη).

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι βασικότερες μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων, μία σύντομη περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθείται σε κάθε τεχνική, καθώς και τα αποτελέσματα τους.

## 2.2. Χημική Απόθεση Ατμών (CVD)

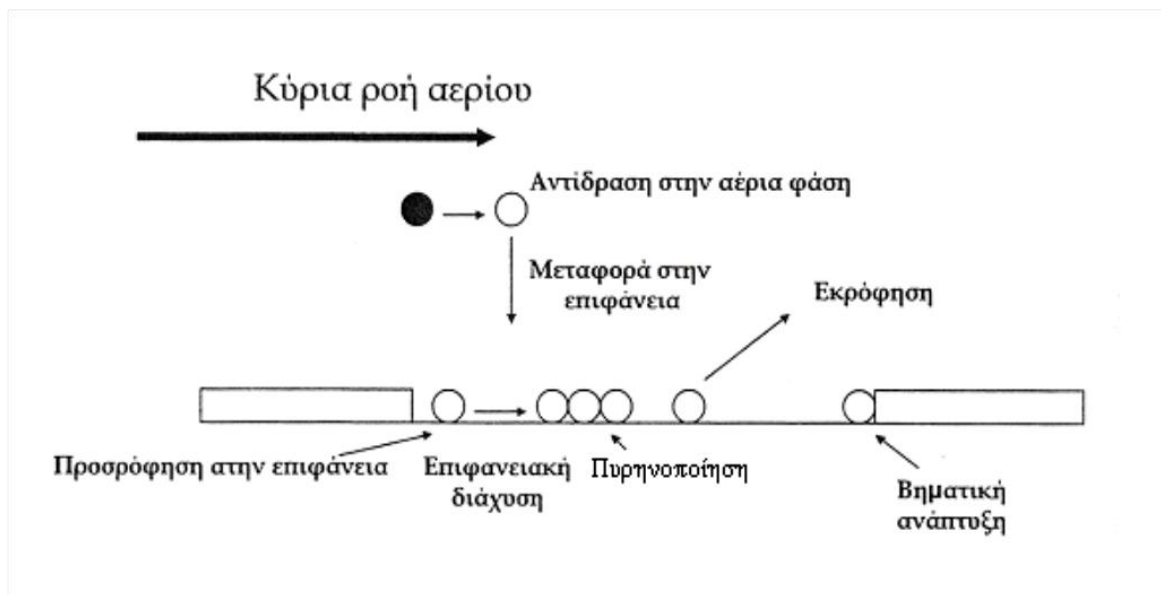
Η χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, C.V.D.) είναι μία αμιγώς χημική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υλικά. Κατά τη μέθοδο αυτή λαμβάνει χώρα μία σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ υλικών που καλούνται πρόδρομα υλικά (precursors) και βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των χημικών αυτών αντιδράσεων παρέχεται κυρίως μέσω της θέρμανσης του υποστρώματος, υπάρχουν όμως και άλλες παραλλαγές που θα αναφέρουμε παρακάτω.<sup>[21]</sup>

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

- το δοχείο του αντιδραστήρα στο οποίο αναπτύσσεται το υλικό. Η δημιουργία συστήματος κενού είναι απαραίτητη γιατί μειώνει την πίεση του αερίου, με αποτέλεσμα τα αεριοποιημένα άτομα να έχουν μεγάλη ελεύθερη διαδρομή εντός του αντιδραστήρα. Έτσι μειώνονται οι συγκρούσεις του αερίου με το περιβάλλον, που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν κάποιο ανεπιθύμητο ίζημα. Επιπλέον, σε συνθήκες κενού είναι ευκολότερο να ελέγξεις τις συνθήκες ανάπτυξης του υμενίου.
- τη διάταξη ανάμειξης των πρόδρομων υλικών
- την πηγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας που οδηγεί στην έναρξη των χημικών αντιδράσεων. Τα τοιχώματα των αντιδραστήρων είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να θερμαίνονται ή να ψύχονται με κατάλληλη ρύθμιση. Με τη θέρμανση μειώνονται οι θερμοκρασιακές βαθμίδες με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η δημιουργία περίπλοκων ανωστικών ροών που δεν επιτρέπουν την απόθεση του υλικού, ενώ με τη ψύξη μειώνεται η συσσωμάτωση και τα προβλήματα των προσμίξεων που παρουσιάζονται από τις αποθέσεις στα τοιχώματα.

- Το σύστημα απαγωγής αερίων. Τα παραπροϊόντα της μεθόδου είναι δηλητηριώδη, εύφλεκτα και διαβρωτικά με συνέπεια να απαιτείται η ελεγχόμενη απομάκρυνσή τους.

Η διαδικασία της χημικής απόθεσης ατμών, που παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 2-1, ξεκινά με τη μεταφορά των πρόδρομων υλικών εντός του αντιδραστήρα, τη διάχυση και την προσρόφηση μέρους αυτών από την επιφάνεια. Στη συνέχεια, με την εφαρμογή της κατάλληλης ενέργειας αρχίζει η χημική αντίδραση μεταξύ τους, η οποία λαμβάνει χώρα είτε στην επιφάνεια του υποστρώματος είτε στο αέριο χώρο πάνω από αυτήν. Συγκροτείται επομένως ένα κρυσταλλικό πλέγμα και ξεκινά η δημιουργία των στερεών λεπτών υμενίων. Τελικό στάδιο της τεχνικής αυτής αποτελεί η εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης, η αέρια μεταφορά και απομάκρυνσή τους από το χώρο της αντίδρασης.<sup>[22]</sup>



**Σχήμα 2-1** Βασικές διεργασίες κατά τη χημική απόθεση υπό ατμό

Συγκεκριμένα για τον ημιαγωγό που εξετάζουμε, η απόθεση είναι στρωματικού τύπου με το Cu να αποτίθεται ως πρώτο στρώμα, το In ως δεύτερο και το Se ως τρίτο. Μετά τις διαδοχικές αποθέσεις ακολουθεί η αύξηση της θερμοκρασίας, που οδηγεί στο λιώσιμο των στρωμάτων. Το λιώσιμο θα οδηγήσει στη σύνθεση πολυφασικών ενώσεων Cu-In-Se, ανάμεσά τους και την επιθυμητή κρυσταλλική φάση.

Γενικότερα η μέθοδος της χημικής απόθεσης με ατμούς (CVD) παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι ο μεγάλος ρυθμός απόθεσης, η εξαιρετική πρόσφυση, η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή ακόμη και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών και

ο έλεγχος της ομοιομορφίας του πάχους των λεπτών υμενίων. Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα, όπως είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες προκαλούν αλλαγή στις μηχανικές ιδιότητες και θερμική καταστροφή στα μεταλλικά υποστρώματα, όπως και το ότι λόγω του περιορισμένου αριθμού πρόδρομων υλικών, δεν είναι δυνατή η απόθεση οποιουδήποτε υλικού. Τέλος η χρήση διαβρωτικών και τοξικών αντιδραστηρίων αυξάνει την πιθανότητα να επηρεαστεί το υπόστρωμα, το οποίο πρέπει να είναι καθαρό και προστατευμένο από την ύπαρξη ανεπιθύμητων σωματιδίων που μπορούν να δράσουν ως καταστρεπτικοί παράγοντες στη χημική σύσταση του επιστρώματος.<sup>[23]</sup>

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

Η ικανότητα της CVD να ελέγχει τη μικροδομή και/ή τη χημική σύσταση του εναποτιθέμενου υλικού την καθιστά ιδιαίτερα σημαντική για ορισμένες εφαρμογές, όπως είναι η απόθεση επικαλύψεων και ο σχηματισμός σύνθετων υλικών, σφαιρικών εξαρτημάτων, συνθετικών διαμαντιών, καταλυτών, πολυκρυσταλλικών και άμορφων υλικών και διάφορων διηλεκτρικών με υψηλό συντελεστή διηλεκτρικής σταθεράς κ. Η πλειοψηφία των παραπάνω υλικών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των ημιαγωγών και των ηλεκτρονικών για την παραγωγή συστημάτων όπως για παράδειγμα φωτοβολταϊκών, οπτοηλεκτρονικών συσκευών κ.α..<sup>[22]</sup>

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της τεχνικής C.V.D. που χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή λεπτών υμενίων.<sup>[24]</sup>

#### ❖ ***Closed Space Vapor Transport***

Στην τεχνική αυτή πρόδρομη σκόνη του τριμερούς συστήματος των αρχικών συστατικών, Cu-In-Se, τοποθετείται σε σωλήνα κενού. Με αύξηση της θερμοκρασίας έως 800 K το ίνδιο εξατμίζεται και αντιδρά με τη σκόνη. Τα παράγωγα αέρια αντιδρούν με τη σειρά τους με το υπόστρωμα, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα νέες ποσότητες αερίου In. Η τεχνική αυτή είναι - συγκριτικά με άλλες- μικρού κόστους και μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή. Το αποτέλεσμα της μεθόδου είναι υμένα αγωγιμότητας p-type με χαλκοκυριτική δομή και καλή μορφολογία.<sup>[21]</sup>

#### ❖ ***A.P. -C.V.D. (Atmospheric Pressure C.V.D.)***

Λεπτά υμένα εναποτίθενται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις του χαλκού αυτές που προκύπτουν από την αντίδραση της ένωσης  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  με την τριαιθυλαμίνη  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  και τη διαιθυλαμίνη  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Το τριμεθυλίνδιο  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  και η ένωση  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υλικά για το στοιχείο του ινδίου και η ένωση  $\text{H}_2\text{Se}$  αντίστοιχα του σεληνίου. Οι εναποθέσεις γίνονται σε θερμοκρασία  $400^\circ\text{C}$  και τα παραχθέντα υμένα δείχνουν ισχυρό κρυσταλλικό επίπεδο (112) ανεξαρτήτως αναλογιών των εναποτιθέμενων υλικών. Οι ηλιακές κυψελίδες που παράγονται με τη μέθοδο αυτή δεν είναι πολύ αποδοτικές.<sup>[25]</sup>

#### ❖ **PE – CVD (Plasma Enhanced CVD)**

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τη δημιουργία πλάσματος έτσι ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης μεταξύ των πρόδρομων υλικών. Από πειράματα που έχουν γίνει αναφέρεται ότι ως πρόδρομα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  και  $\text{In}(\text{hfac})_3$ , καθώς και η ένωση 4-methyl-1,2,3-selenadiazole ως πηγή σεληνίου. Η απόθεση έγινε σε ένα εύρος θερμοκρασιών  $150^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$  και τα παραχθέντα υμένα είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε σελήνιο. Αυτό πιθανά να οφείλεται στη διαδικασία που ακολουθεί μετά την απόθεση των υμενίων όπου ψύχονται ώστε να ανακτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.<sup>[22]</sup>

#### ❖ **A.L. – C.V.D. (Atomic Layer C.V.D.)**

Η τεχνική αυτή στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως Atomic Layer Epitaxy ή Atomic Layer Deposition. Χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής είναι η ύπαρξη δύο πρόδρομων υλικών τα οποία αλληλοσυμπληρώνονται και εισάγονται εναλλάξ στον αντιδραστήρα. Κανονικά, ένα από τα δύο πρόδρομα υλικά θα προσροφηθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, χωρίς όμως αυτό να μπορεί να αντιδράσει απουσία του δεύτερου υλικού. Καταφέρνει να καλύψει μέρος της επιφάνειας, αλλά η ανάπτυξη του υμενίου ξεκινά μόνο μετά την εισαγωγή και του δεύτερου υλικού. Με τη συγκεκριμένη παραλλαγή της μεθόδου επιτυγχάνεται καλός έλεγχος του πάχους του υμενίου μέσω των επαναλήψεων εισαγωγής των πρόδρομων υλικών. Επιπλέον με τη μέθοδο αυτή ο παρασκευαστής έχει τον πλήρη έλεγχο όχι μόνο του πάχους του υμενίου, αλλά και της ομοιομορφίας του.<sup>[24]</sup>

#### ❖ **L.P. – C.V.D. (Low Pressure C.V.D.)**

Εδώ η απόθεση γίνεται σε χαμηλότερες τιμές πίεσης από την ατμοσφαιρική, με σκοπό την εξάλειψη των ανεπιθύμητων αντιδράσεων της αέριας φάσης και τη βελτίωση της ομοιομορφίας του υμενίου σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Ο ρυθμός απόθεσης καθορίζεται κυρίως από την ταχύτητα της αντίδρασης των πρόδρομων υλικών.

Σε πειράματα που έχουν γίνει έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομα υλικά ενώσεις των  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{In}^{3+}$ , συγκεκριμένα οι  $\text{Cu}(\text{Se}_2\text{CNCH}_3\text{C}_6\text{H}_{13})_2$  και  $\text{In}(\text{Se}_2\text{CNCH}_3\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  αντίστοιχα. Τα υμένα  $\text{CuInSe}_2$  εναποτίθενται στους  $400$ - $450^\circ\text{C}$ . Με τη μέθοδο αυτή

τα αποκτηθέντα υμένια είναι πολυκρυσταλλικά και η σύνθεσή τους κοντά στη στοιχειομετρική. Το ενεργειακό χάσμα των υμενίων υπολογίζεται περίπου ίσο με 1.8 eV.

#### ❖ **A.A – C.V.D. (Aerosol Assisted C.V.D.)**

Σε αυτή την τεχνική τα πρόδρομα υλικά μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω υγρού αερίου aerosol και διεγείρονται με τη βοήθεια υπερήχων. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για μη πτητικά πρόδρομα υλικά.

Σύμφωνα με πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο αυτή, έχουν χρησιμοποιηθεί τα ίδια πρόδρομα υλικά με την LP – CVD, ενώ σε άλλες περιπτώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί σύμπλοκες ενώσεις του  $\text{Cu}^{2+}$  και του  $\text{In}^{3+}$ , π.χ. οι  $\{\text{Cu}[\text{SeP}(\text{CHCH}_3\text{CH}_3)_2]_2\text{N}\}_3$  και  $\text{In}\{[\text{SeP}(\text{CHCH}_3\text{CH}_3)_2]_2\text{N}\}_2\text{Cl}$  αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες απόθεσης κυμαίνονται ανάμεσα στους  $425^\circ\text{C}$  και τους  $475^\circ\text{C}$ . Με βάση διαγράμματα του XRD μετά από τα πειράματα αυτά, φαίνεται ότι τα παραχθέντα υμένια είναι χαλκοπυριτικοί ημιαγωγοί  $\text{CuInSe}_2$ . Σε εναποθέσεις που έχουν γίνει με τα ίδια πρόδρομα υλικά, αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες, παρατηρούνται στοιχειομετρικές διαφορές μεταξύ των υμενίων. Για παράδειγμα, όταν το ίδιο πείραμα λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ  $375^\circ\text{C}$  και  $450^\circ\text{C}$ , τα υμένια που λαμβάνουμε είναι μικρής περιεκτικότητας σε Cu και έχουν ισχυρό κρυσταλλικό επίπεδο (112).

Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, τα υμένια που παρήχθησαν με τις δύο τελευταίες μεθόδους (LP-CVD και AA-CVD) αν εξετάσουμε τη μορφολογία τους, παρουσιάζουν τραχείες επιφάνειες.<sup>[23]</sup>

#### ❖ **R.T. – C.V.D. (Rapid Thermal CVD)**

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της διαδικασίας αυτής είναι η θέρμανση του υποστρώματος με τη χρήση θερμαντικών λαμπτήρων ή με αλλά μέσα. Πιστεύεται ότι η θέρμανση μόνο του υποστρώματος αντί του αερίου ή των τοιχωμάτων του δοχείου αντίδρασης συντελεί στη μείωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων αέριας φάσης, που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό σωματιδίων.

#### ❖ **U.H.V. – C.V.D. (Ultra High Vacuum CVD)**

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

#### ❖ **L.I. – C.V.D. (Laser Induced C.V.D.)**

Η διάσπαση των μορίων στην επαγόμενη από laser χημική απόθεση ατμών, μπορεί να ενεργοποιηθεί είτε θερμικά είτε μη θερμικά. Θερμικά (πυρολυτικό L-CVD), το πρόδρομο υλικό ή το υπόστρωμα θερμαίνονται τοπικά απορροφώντας την ενέργεια της δέσμης του laser με συνέπεια τη διάσπαση ή τη θερμική ενεργοποίηση των αντιδράσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως laser εκπομπής στην υπέρυθη περιοχή του

φάσματος. Μη θερμικά (φωτολυτικό L-CVD,) η χημική αντίδραση προωθείται από την επενέργεια φωτονίων υψηλής ενέργειας που παράγονται συνήθως με laser υπερύδους ακτινοβολίας. Η ενέργεια της δέσμης του laser απορροφάται από τα αντιδρώντα, τα οποία φωτοδιασπώνται ή/και αντιδρούν φωτοχημικά μεταξύ τους στο υπόστρωμα. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι η απόθεση γίνεται πρακτικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρόλα αυτά όμως οι χαμηλοί ρυθμοί απόθεσης και η περιορισμένη διάθεση των κατάλληλων πρόδρομων ουσιών, δε συμβάλλουν στην εύκολη παραγωγή λεπτών υμενίων με τη μέθοδο αυτή. Για τον περιορισμό των μειονεκτημάτων οι δύο παραπάνω τρόποι (θερμικός και μη θερμικός) μπορούν να συνδυαστούν. Τότε μιλάμε για το φωτοφυσικό L-CVD. [24], [26]

### 2.3. Φυσική Απόθεση Ατμών (PVD)

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

Κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο η διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ατόμων, ιόντων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος, χωρίς να λαμβάνει χώρα καμία χημική αντίδραση. [27]

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

Η τεχνική αυτή είναι δύο βημάτων και περιλαμβάνει τη συναπόθεση μετάλλων Cu και In υπό την πίεση αέριου Se σε θερμοκρασίες που σταδιακά αυξάνονται έως τους 450°C, ενώ έχουν αναφερθεί σε πειράματα και θερμοκρασίες που φτάνουν τους 550°C. Η απόθεση πραγματοποιείται σε θερμό υπόστρωμα CdS, το οποίο βρίσκεται επί αγωγίμου γυαλιού και έχει το ρόλο του “ενεργού παραθύρου”. Κατά τη διάρκεια της παρασκευής, προσοχή χρειάζεται ώστε να ελέγχεται η ακριβής στοιχειομετρία των πρόδρομων υλικών και να αποφεύγεται η ύπαρξη προσμίξεων.

Είναι μέθοδος αρκετά αποδοτική, έχουν αναφερθεί για ηλιακά κύτταρα CIS αποδόσεις έως και 11%.<sup>[27]</sup>

Παρακάτω θα εξετάσουμε τις πιο χαρακτηριστικές τεχνικές της μεθόδου PVD, θα γίνει προσπάθεια να περιγραφούν οι διαδικασίες που ακολουθούνται καθώς και μία παρουσίαση των αποτελεσμάτων τους.

#### ❖ **Θερμική εξάχνωση (Thermal Evaporation)**

Κατά τη τεχνική αυτή χρησιμοποιείται μία ηλεκτρική αντίσταση ή μία δέσμη ηλεκτρονίων για τη θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού πάνω από το σημείο ζέσεως. Κατά συνέπεια οι ατμοί που προέρχονται από το θερμαινόμενο υλικό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του ψυχρού υποστρώματος υπό τη μορφή λεπτών υμενίων. Η συγκεκριμένη μέθοδος διακρίνεται για τους μεγάλους ρυθμούς απόθεσης (75  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) και τη σχετικά απλή και φθηνή διάταξη. Ανασταλτικός παράγοντας στην εφαρμογή της αποτελεί η αδυναμία ελέγχου της στοιχειομετρίας και η μειωμένη πρόσφυση του υμενίου. Στα παραχθέντα υμένια παρατηρούνται και μη επιθυμητές φάσεις καθώς και διάφορες προσμίξεις  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}$  και  $\text{C}$ , έχουν ωστόσο καλό προσανατολισμό κρυσταλλικών επιπέδων (112).

Συγκεκριμένα για το υμένιο  $\text{CuInSe}_2$  στην απόθεση συμμετέχουν όξινα διαλύματα των πρόδρομων, όπως  $\text{CuCl}$ ,  $\text{InCl}_3$  και  $n,l,\text{dimethylselenourea}$ . Οι θερμοκρασίες υπερβαίνουν τους  $300^\circ\text{C}$ . Για θερμοκρασίες κάτω των  $300^\circ\text{C}$  για τη διατήρηση της στοιχειομετρίας και την αποφυγή οξειδώσεων στην επιφάνεια του υμενίου χρειάζεται να ακολουθηθεί ένα ακόμα στάδιο, αυτό της πύρωσης σε αδρανή ατμόσφαιρα  $\text{Se}$ .<sup>[21]</sup>

#### ❖ **Co-deposition**

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην ταυτόχρονη έκθεση ατμών των προδρόμων υλικών 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  $\text{Cu}_x\text{Se}$ , επιτεύχθηκαν αποδόσεις έως και 19%.<sup>[21]</sup>

#### ❖ **Εξάχνωση υπό κενό (Vacuum Evaporation)**

Σε αυτή τη μέθοδο, το υλικό επικάλυψης θερμαίνεται υπό κενό πάνω από το σημείο ζέσης του, στέλνοντας άτομα ή μόρια πάνω στο υπόστρωμα, όπου αυτά συμπυκνώνονται υπό τη μορφή υμενίου. Η θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού γίνεται είτε μέσω αντίστασης είτε μέσω βομβαρδισμού από δέσμη ηλεκτρονίων. Στην πρώτη περίπτωση κάνουμε λόγο για θερμική εξάχνωση, ενώ στη δεύτερη για εξάχνωση με ηλεκτρονικό πυροβόλο. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται ρυθμοί απόθεσης έως 75  $\mu\text{m}/\text{min}$  και είναι δυνατή η απόθεση καρβιδίων, οξειδίων και

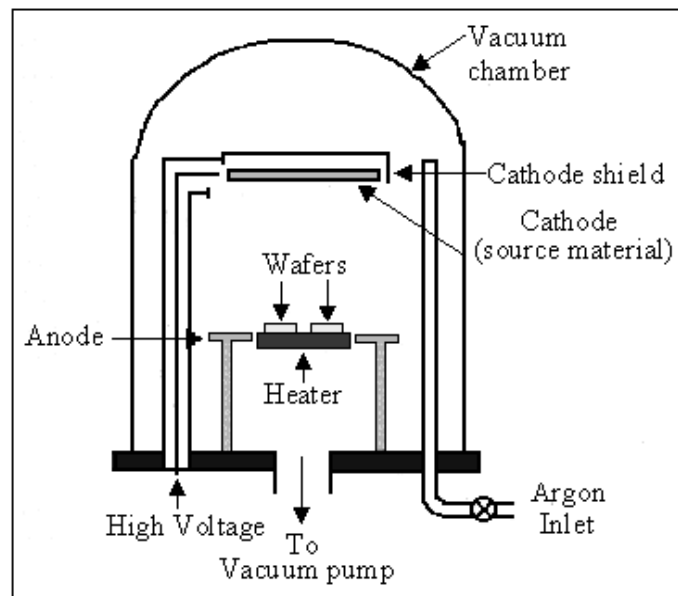
νιτριδίων (reactive evaporation). Επιπλέον, επιθυμητή είναι η δημιουργία κενού, της τάξεως των  $10^{-5} - 10^{-6}$  Torr. <sup>[22]</sup>

Τα βασικά μειονεκτήματα της τεχνικής αυτής, είναι ότι δεν εξασφαλίζει ικανοποιητική συγκόλληση του επικαλυπτικού στρώματος, καθώς και το γεγονός ότι δημιουργούνται δυσκολίες στην απόθεση στρωμάτων πολύπλοκων σχημάτων. Για το λόγο αυτό, η συγκεκριμένη μέθοδος τείνει να ξεπεραστεί από άλλες διαδικασίες παραγωγής λεπτών υμενίων, όπως ο καθοδικός θρυμματισμός που θα αναφέρουμε παρακάτω. <sup>[24]</sup>

Για τον τριμερή ημιαγωγό που εξετάζουμε, η παραγωγή του με τη μέθοδο αυτή, είναι σχετικά απλή και χαμηλού κόστους, παρόλα αυτά δίνει αμφιλεγόμενα αποτελέσματα. Από τον χαρακτηρισμό του υλικού για μεγάλη θερμοκρασία υποστρώματος (πάνω από τους  $300^{\circ}\text{C}$ ), τα αποτελέσματα έδειξαν ότι παρήχθησαν υμένα με χαλκοκυρτική δομή, καλό προσανατολισμό κρυσταλλογραφικών επιπέδων και καλή μορφολογία. Αντίθετα, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος, η σύνθεση του τριμερούς απέχει από τη στοιχειομετρική ενώ στα υμένα περιέχονται και άλλες φάσεις, κυρίως διμερείς, πέραν των επιθυμητών.

#### ❖ Καθοδικός θρυμματισμός (Sputtering)

Η τεχνική αυτή έχει πολλές εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα. Είναι μία διαδικασία εγχάραξης, η οποία αλλάζει τις φυσικές ιδιότητες μίας επιφάνειας. Κατά το βομβαρδισμό της επιφάνειας του στόχου με ιόντα, τα άτομα της επιφάνειας οπισθοσκεδάζονται με αποτέλεσμα να αποσπώνται από τον στόχο. Ένα απλοποιημένο σχηματικό διάγραμμα ενός συστήματος καθοδικού θρυμματισμού φαίνεται στο σχήμα 2-2. <sup>[28]</sup>



Σχήμα 2-2 Απλοποιημένο σύστημα καθοδικού θρυμματισμού



Στο θάλαμο κενού τοποθετείται ο στόχος από το υλικό που πρόκειται να εναποτεθεί. Στο στόχο εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό (κάθοδος). Η βάση για την τοποθέτηση των υποστρωμάτων πάνω στα οποία θα εναποτεθεί λεπτό υμένιο από το υλικό του στόχου τοποθετείται απέναντι από το στόχο και μπορεί να αποτελεί την άνοδο, να είναι γειωμένη ή να έχει πολωθεί με κάποια τάση.

Μετά τη δημιουργία κενού μέσα στο θάλαμο εισέρχεται αέριο, συνήθως Αργό (Ar), επειδή είναι σχετικά φθινό σε σχέση με τα άλλα ευγενή αέρια και παρουσιάζει καλή καμπύλη απόθεσης. Σκοπός της εισαγωγής του αερίου στο θάλαμο κενού είναι η δημιουργία και η συντήρηση εκκένωσης αίγλης. Με τη δημιουργία αυτοσυντηρούμενης αίγλης μεταξύ των ηλεκτροδίων, το ρεύμα άγεται και αρχίζει ο σταδιακός σχηματισμός του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα.<sup>[21]</sup>

Συγκεκριμένα για το δισελινίδιο ινδίου χαλκού που εξετάζουμε, ο θάλαμος κενού μπορεί να πληρωθεί με  $H_2Se$ , αντί για Ar, και τα πρόδρομα του τριμερούς είναι σε στερεή μορφή. Η τεχνική μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (dc sputtering), είτε παλμικού ρεύματος (rf sputtering), είτε σε παρουσία μαγνητικού πεδίου (magnetron sputtering). Όποιο πεδίο και αν εφαρμοστεί, τα αέρια του θαλάμου επιβάλλουν την απελευθέρωση στοιχείων από τα στερεά πρόδρομα, τα οποία τελικά επικάθονται στο υπόστρωμα. Συνήθως το υπόστρωμα που επιλέγεται είναι αγωγίμο γυαλί με επίστρωμα CdS. Με τη μέθοδο αυτή τα υμένια που προκύπτουν έχουν πάχος που κυμαίνεται από 20 nm έως 400 nm, με ικανοποιητικές αποδόσεις που ξεπερνούν το 6%.<sup>[23]</sup>

#### ❖ **Flash evaporation**

Η παρασκευή υμενίων σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξεώς τους οδηγεί σε απώλειες σεληνίου (Se- poor films) ακόμα και σε αποσύνθεση των ίδιων των αποθεμάτων. Για να αποφεύγονται αυτές οι αρνητικές συνέπειες, η τεχνική αυτή βασίζεται στην ακαριαία θέρμανση και εξάτμιση σκόνης των πρόδρομων ιόντων Cu, In και Se μέσω του φαινομένου της ηλεκτρικής εκκένωσης. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε χαλκό των αποθεμάτων, αν χαρακτηρίζονται από περίσσεια ή έλλειψή του, επιτυγχάνονται αγωγιότητες p-type ή n-type αντίστοιχα. Ως κρίσιμοι παράγοντες της τεχνικής αυτής θεωρούνται ο έλεγχος της στοιχειομετρίας και η λήψη μονοφασικών κρυσταλλικών υλικών. Μέχρι στιγμής έχει αναφερθεί η παραγωγή ηλιακών κυψελίδων μέτριας απόδοσης με τη συγκεκριμένη μέθοδο, της τάξης του 6%.<sup>[21]</sup>

#### ❖ **Επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy)**

Μέσα σε ένα θάλαμο κενού τοποθετούμε το σώμα επί του οποίου επιθυμούμε να σχηματιστεί το υμένιο. Στη βάση του σώματος τοποθετούμε ένα μηχανισμό περιστροφής με σκοπό να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη απόθεση σωματιδίων στην επιφάνειά του κατά τη διαδικασία ανάπτυξης του κρυστάλλου. Στη συνέχεια από σωλήνες, οι οποίοι βρίσκονται απέναντι από τον στόχο,

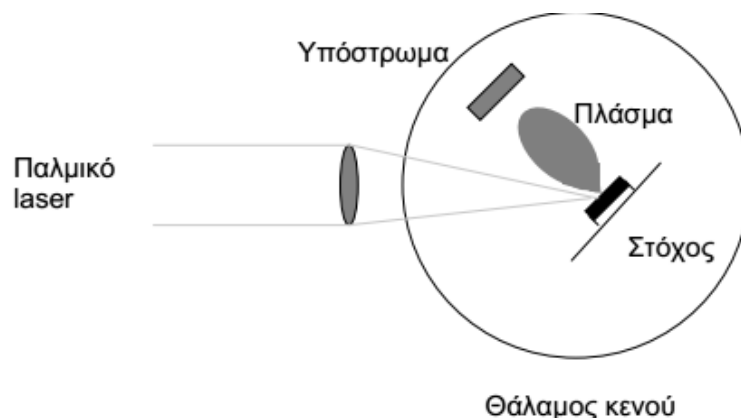
τοποθετούμε τα χημικά στοιχεία – βασικά συστατικά – του κρυστάλλου που θέλουμε να παραχθεί. Οι σωλήνες με το κάθε στοιχείο θερμαίνονται, άτομα ή μόρια αυτών εξαχνώνονται και κατευθύνονται σε ευθεία γραμμή προς το υπόστρωμα, το οποίο επίσης θερμαίνεται. Πρόκειται για μέθοδο που εναποθέτει με αργό ρυθμό, περίπου ενός κρυσταλλικού επιπέδου ανά δευτερόλεπτο και ως εκ τούτου δεν προτιμάται σε βιομηχανική κλίμακα.

Κατά την χρήση αυτής της μεθόδου για την ανάπτυξη της τριμερούς ένωσης  $\text{CuInSe}_2$ , η πιο κρίσιμη παράμετρος για την επίτευξη στοιχειομετρικών υμενίων της ένωσης είναι η αναλογία χαλκού-ινδίου που φτάνουν στο στόχο. Επιπλέον, όσο ο ρυθμός άφιξης του σεληνίου στον στόχο, είναι πάνω από μία κρίσιμη τιμή, επιπλέον άυξηση αυτού του ρυθμού, δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις ιδιότητες των υμενίων. Πολλά από τα υμένια στα οποία αναφερόμαστε ως στοιχειομετρικά, περιέχουν ανεπιθύμητες διμερείς ενώσεις σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Για να παράξουμε χαμηλής αντίστασης ημιαγώγιμα στρώματα τύπου p, χρειάζεται να αυξηθεί η αναλογία  $\text{Cu/In}$  με την οποία φτάνουν στο στόχο, σε σχέση με αυτή που έχει προσδιοριστεί εμπειρικά ότι καταλήγει σε στοιχειομετρικά υμένια. Την ίδια στιγμή, μειώνοντας κατά πολύ το ρυθμό με τον οποίο φτάνουν άτομα σεληνίου στο στόχο, διατηρώντας τον αντίστοιχο ρυθμό των  $\text{Cu/In}$  αρκετά υψηλό, δεν γίνεται εφικτή η παραγωγή ημιαγώγιμων στρωμάτων τύπου n, όπως προβλέπεται από τη βιβλιογραφία. Αυτή η απόκλιση από τα θεωρητικώς αναμενόμενα αποτελέσματα είναι αντικείμενο σύγχρονων μελετών.

#### 2.4. Παλμική Απόθεση με Laser (PLD)

Η PLD αποτελεί μία φυσική μέθοδο ανάπτυξης λεπτών υμενίων κατά την οποία δέσμη παλμικού laser με μήκος κύματος στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται για την αποδόμηση στόχου από το επιθυμητό προς απόθεση υλικό (σχήμα 2-3).<sup>[29]</sup>



Σχήμα 2-3 Απλοποιημένο σύστημα παλμικής απόθεσης

Μία δέσμη ακτινοβολίας, συνήθως υπεριώδης, προερχόμενη από ένα σύστημα laser υψηλής ενέργειας, εστιάζεται με τη βοήθεια φακών και μέσω του παραθύρου εισόδου του θαλάμου απόθεσης, πάνω στην επιφάνεια του στόχου υπό γωνία  $45^\circ$ . Για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη αποδόμηση του στόχου, ο ένας τρόπος περιλαμβάνει τη σάρωση του στόχου από τη δέσμη laser και ο δεύτερος την περιστροφή ή/και μετακίνηση του ίδιου του στόχου. Απέναντι από το στόχο, σε απόσταση 3-5 cm, τοποθετείται το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο γίνεται η απόθεση του υλικού. Το υπόστρωμα στηρίζεται σε μία διάταξη, η οποία έχει τη δυνατότητα να το θερμαίνει ομοιόμορφα. Η θερμοκρασία του υποστρώματος κυμαίνεται από RT (Room Temperature-θερμοκρασία περιβάλλοντος) έως και τους  $800^\circ\text{C}$ . Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τις διεργασίες της μεθόδου είναι ιδιαιτέρως πολύπλοκα και δεν περιλαμβάνουν μόνο την φυσική αλληλεπίδραση laser-στόχου από την επίδραση της υψηλής ενέργειας παλμικής ακτινοβολίας πάνω στο στερεό στόχο, αλλά και το σχηματισμό πλάσματος από σωματίδια υψηλών ενεργειών καθώς και τη μεταφορά του αποδομημένου υλικού μέσω του πλάσματος πάνω στην επιφάνεια του θερμαινόμενου υποστρώματος. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η ανάπτυξη λεπτών υμενίων μέσω της μεθόδου της Παλμικής Απόθεσης με Laser διακρίνεται στα τέσσερα ακόλουθα στάδια:

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

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

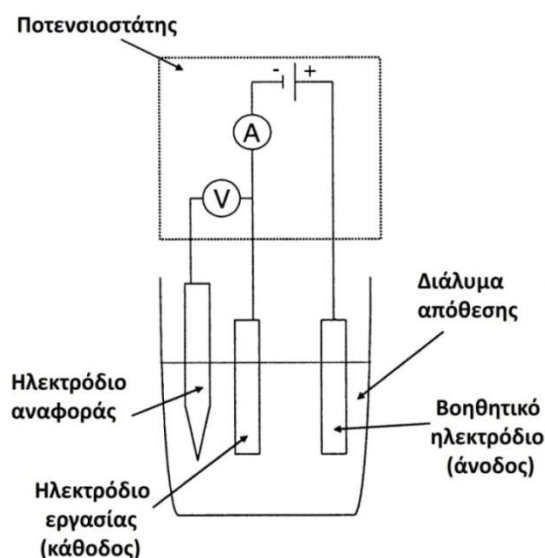
## 2.5. Ηλεκτρολυτική απόθεση (Electrodeposition)

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μια τεχνική που βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης για το σχηματισμό στρώματος μετάλλου πάνω σε ένα υπόστρωμα. Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η απόθεση είναι κυρίως μεταλλικές και πριν χρησιμοποιηθούν έχουν υποστεί κατάλληλη κατεργασία.<sup>[30]</sup>

Η ηλεκτροαπόθεση, πέρα από τις παραδοσιακές εφαρμογές της στο σχηματισμό επιστρώσεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας ή/και την ανάπτυξη/ρύθμιση των επιθυμητών φυσικομηχανικών ιδιοτήτων, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση και παραγωγή ποικίλων υλικών, όπως ημιαγωγών. Ειδικότερα, η τεχνική αυτή εφαρμόζεται με μικρότερη ή μεγαλύτερη επιτυχία στην παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών (π.χ. Si,

Ge, Se, Te), διμερών ημιαγωγικών ενώσεων (π.χ. CdSe, ZnSe, GaAs), τριμερών ημιαγωγικών ενώσεων (π.χ. CuInSe<sub>2</sub>) και ημιαγωγικών κραμάτων (π.χ. CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>, Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te).<sup>[30]</sup>

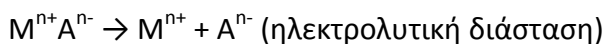
Στην ηλεκτροαπόθεση χρησιμοποιείται συνήθως διάταξη τριών ηλεκτροδίων, που φαίνεται στο σχήμα 2-4. Τα δύο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode), συνδέονται με την πηγή ισχύος. Το υπόστρωμα συνδέεται ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ένα αδρανές ηλεκτρόδιο, που συχνά είναι πλέγμα ή σύρμα λευκόχρυσου (Pt). Το τρίτο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), είναι απαραίτητο στην ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση, όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ελέγχεται με προκαθορισμένο τρόπο. Ο ποτενσιοστάτης μετρά και ελέγχει το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο σκοπός είναι να ελαχιστοποιηθεί η απόκλιση μεταξύ των μετρημένων και προκαθορισμένων δυναμικών ή ρευμάτων, γεγονός που μπορεί να επιτευχθεί με ρύθμιση του ρεύματος που διαρρέει ή του δυναμικού που αναπτύσσεται αντίστοιχα μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς πρέπει να είναι γνωστό και σταθερό κατά τη διάρκεια της απόθεσης. Για να ικανοποιηθεί η τελευταία απαίτηση, κανένα ρεύμα δεν επιτρέπεται να ρέει διαμέσου του ηλεκτροδίου αναφοράς. Ηλεκτρόδια αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) και καλομέλινα ηλεκτρόδια (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) είναι παραδείγματα των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων αναφοράς.<sup>[31]</sup>



**Σχήμα 2-4** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης τριών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται στην καθοδική ηλεκτρολυτική απόθεση

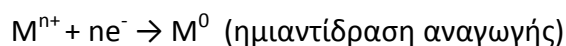
Τα τρία ηλεκτρόδια που περιγράφονται παραπάνω, βυθίζονται στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα που περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό ανάλογα με το είδος

της απόθεσης που θα γίνει. Το λουτρό συνήθως είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποθεθεί. Έτσι το άλας διίσταται στο νερό και βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα υπό μορφή κατιόντων μετάλλου  $M^{n+}$  κι ανιόντων αμέταλλου  $A^{n-}$ :



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

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



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



Εντούτοις, στις περισσότερες ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, η άνοδος αποτελείται από το μέταλλο M, το οποίο πρόκειται να αποθεθεί. Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατόν, εκτός από την οξείδωση των ανιόντων  $A^{n-}$  να εκδηλωθεί και οξείδωση του μετάλλου M της ανόδου. Το μέταλλο μετατρέπεται σε κατιόν  $M^{n+}$  και περνάει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή το μέταλλο διαλυτοποιείται:



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

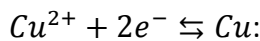
Συνοπτικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση είναι οι ακόλουθοι <sup>[32]</sup>:

- ❖ *εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση:* Για να καταστεί δυνατή η ηλεκτρολυτική απόθεση πρέπει η εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση στους πόλους της διάταξης να είναι μεγαλύτερη ή ίση της τάσης απόθεσης. Η τάση απόθεσης είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση.
- ❖ *ηλεκτρολυτικά λουτρά:* Τα λουτρά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις είναι τριών ειδών:
  - 1) Όξινα διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται από θειικά ή χλωριούχα άλατα του μετάλλου και αποτελούνται κυρίως από απλά ιόντα. Χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις ρεύματος και σε αυτά μπορούν να εφαρμοστούν υψηλές πυκνότητες ρεύματος.
  - 2) Αλκαλικά διαλύματα. Τέτοια διαλύματα είναι τα κυανιούχα και σε αυτά περιέχονται πιο πολύπλοκα (σύμπλοκα) ιόντα, σε σχέση με τα όξινα. Στα αλκαλικά διαλύματα εφαρμόζονται χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος και παρουσιάζουν μικρότερες αποδόσεις ρεύματος.
  - 3) Σύνθετα διαλύματα. Το είδος αυτών των διαλυμάτων έχει αναπτυχθεί πρόσφατα και είναι όξινα ή ουδέτερα.
- ❖ *έλεγχος – συντήρηση ηλεκτρολυτικών λουτρών:* Πολύ σημαντικό για την επιτυχία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης είναι ο συχνός έλεγχος και η σωστή συντήρηση των ηλεκτρολυτικών λουτρών.
- ❖ *σταθεροποίηση της τιμής του pH:* Η ρύθμιση του pH στα ηλεκτρολυτικά λουτρά γίνεται με την προσθήκη ειδικών διαλυμάτων τα οποία λέγονται ρυθμιστικά (buffers). Ρυθμιστικά είναι τα (όξινα ή βασικά) διαλύματα που δεν επιτρέπουν σημαντικές μεταβολές του pH, κατά την προσθήκη τους.
- ❖ *πρόσθετα:* Πρόσθετα ονομάζονται οι ουσίες εκείνες, οι οποίες προστιθέμενες στα ηλεκτρολυτικά λουτρά επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των αποθέσεων. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις, χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα κυμαίνεται από  $10^{-4}$  έως  $10^{-2}$  M.
- ❖ *ηλεκτρόδια:*
  - 1) Άνοδος: Ως επί το πλείστον, χρησιμοποιούνται διαλυτές άνοδοι οι οποίες αποτελούνται από το μέταλλο που πρόκειται να αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Σπανιότερα χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, οι οποίες δε διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.
  - 2) Κάθοδος: Συνήθως είναι τα προς απόθεση αντικείμενα και σε ορισμένες περιπτώσεις βοηθητικά ηλεκτρόδια.

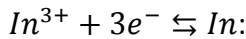
## 2.6. Παρασκευή λεπτών υμενίων CuInSe<sub>2</sub> με ηλεκτροαπόθεση

Η ηλεκτροαπόθεση από υδατικά διαλύματα είναι μία μέθοδος που έχει μελετηθεί εκτενώς για την περίπτωση του τριμερούς CuInSe<sub>2</sub> (CIS), λόγω των πολλών εφαρμογών της ένωσης αυτής στην ανάπτυξη λεπτών φιλμ φωτοβολταϊκών. Η διαμόρφωση λεπτών υμενίων CIS μέσω ηλεκτροαπόθεσης ενός βήματος (one step electrodeposition) φαίνεται να είναι μία σχετικά εύκολη διαδικασία που περιλαμβάνει μόνο μία ηλεκτροχημική διαδικασία. Στη μέθοδο χρησιμοποιείται ένα μόνο υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει και τα τρία στοιχεία, Cu, In και Se.

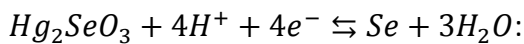
Υπάρχει σημαντική πιθανότητα κατά την ηλεκτροαπόθεση να λαμβάνονται αντί της επιθυμητής τριμερούς ένωσης, είτε τα στοιχεία στη στοιχειακή τους μορφή είτε δυαδικές τους ενώσεις (κατά κύριο λόγο δυαδικές ενώσεις Cu-Se και λιγότερο In-Se). Αυτό οφείλεται στο ότι τα συστατικά στοιχεία της ένωσης παρουσιάζουν πολύ διαφορετικά δυναμικά αναγωγής. Οι ηλεκτροχημικές πτυχές της διαδικασίας καθώς και τα πρότυπα δυναμικά των τριών πρόδρομων συστατικών στοιχείων της ένωσης παρουσιάζονται στις παρακάτω χημικές αντιδράσεις και αναφέρονται σε ηλεκτρόδιο θειικού υδραργύρου Hg/HgSO<sub>4</sub>.



$$E = E^0(Cu^{2+/0}) = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \right) \text{ με } E^0(Cu^{2+/0}) = 0,2998 \text{ V vs. SSE}$$



$$E = E^0(In^{3+/0}) = \frac{RT}{3F} \ln \left( \frac{a_{In^{3+}}}{a_{In}} \right) \text{ με } E^0(In^{3+/0}) = -0,9800 \text{ V vs. SSE}$$



$$E = E^0(Se^{4+/0}) = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{a_{Hg_2SeO_3}}{a_{Se}} \right) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^{+}} \text{ με } E^0(Se^{4+/0}) = +0,10 \text{ V vs. SSE}$$

Όπου:  $a_{Hg_2SeO_3}$ ,  $a_{In^{3+}}$  και  $a_{Cu^{2+}}$  είναι οι ενεργότητες στο διάλυμα,  $a_{Cu}$ ,  $a_{In}$ ,  $a_{Se}$  οι ενεργότητες των στοιχείων σε στερεά κατάσταση, F η σταθερά του Faraday, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Στα πειράματα που έχουν γίνει μέχρι σήμερα στα περισσότερα λουτρά απόθεσης περιέχεται συμπλοκοποιητικό μέσο, το οποίο με ένα τρόπο 'εξισορροπεί' τα ηλεκτροχημικά δυναμικά αναγωγής των Cu και In, μετατοπίζει τις τιμές τους κατάλληλα ώστε να είναι πιο κοντινές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας των υμενίων που παράγονται, ελέγχοντας τις διεπιφανειακές δράσεις. Η ένταξη του συμπλοκοποιητικού μέσου στο λουτρό απόθεσης ήταν ένα μεγάλο βήμα για τη βελτίωση της μεθόδου, καθώς έως τότε, χωρίς τη χρήση του, η μέθοδος οδηγούσε σε μη στοιχειομετρικά αποθέματα, τα οποία περιελάμβαναν

διμερείς ενώσεις (κατά κύριο λόγο  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) και παρουσίαζαν ταυτόχρονα χαλκοπυριτικές και σφαιεριτικές φάσεις. Φαίνεται λοιπόν, από τις παραμέτρους που υπεισέρχονται για τη βέλτιστη απόδοση της μεθόδου, ότι δεν πρόκειται για τόσο εύκολη διαδικασία, όσο θα περίμενε κανείς.<sup>[31]</sup>

Η πρώτη απόπειρα για μονοβηματική ηλεκτρολυτική απόθεση  $\text{CuInSe}_2$  έγινε από τον Bhattacharya το 1983, ο οποίος χρησιμοποίησε ένα όξινο υδατικό διάλυμα με  $\text{pH}=1$  που περιελάμβανε ιόντα  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{In}^{+3}$  και  $\text{Se}^{4-}$ , το οποίο προέκυψε από τη διάλυση  $\text{CuCl}$ ,  $\text{InCl}_3$  και  $\text{SeO}_2$ , και με χρήση τριαιθανολαμίνης/αμμωνίας ως συμπλοκοποιητικό μέσο. Τα παραχθέντα υμένια ήταν πολυκρυσταλλικά και με ποικιλία συστάσεων και μορφολογιών. Η θερμική κατεργασία τους στους  $300 - 500^\circ\text{C}$  επέφερε βελτίωση στην μικροδομή τους. Από τότε, πολλές μελέτες σχετικές με την μονοβηματική ηλεκτρολυτική απόθεση του CIS έχουν δημοσιοποιηθεί, στις περισσότερες από τις οποίες έγινε χρήση όξινων υδατικών χλωριούχων ή θεικών διαλυμάτων  $\text{Se(IV)}$  ή νιτρικών αλάτων χαλκού(II) και ινδίου(III), με ή χωρίς συμπλοκοποιητικά μέσα, υπό γαλβανοστατικές, ποτενσιοστατικές ή παλμικές συνθήκες απόθεσης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή και υψηλότερες.<sup>[21]</sup>

Γενικά, η μέθοδος αυτή δίνει πολυφασικά αποθέματα ναοκρυσταλλικής ή άμορφης κατάστασης. Για αυτό κατά την σύνθεση πρέπει να ελέγχονται οι ροές των συστατικών του διαλύματος και ο στοιχειομετρικός λόγος των συγκεντρώσεων των πρόδρομων συστατικών, ενώ μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης πρέπει να ακολουθήσει επιπλέον επεξεργασία του αποθέματος (post-deposition treatment). Αν και η ηλεκτροαπόθεση μελετάται εκτενώς, λίγες μελέτες έχουν καταλήξει στην κατασκευή ολοκληρωμένης ηλιακής κυψελίδας. Οι αποδόσεις που έχουν αναφερθεί αυτές κυμαίνονται μεταξύ 6 και 7%.

Παρακάτω αναφέρουμε βασικές παραλλαγές της μεθόδου της ηλεκτροαπόθεσης που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του ημιαγωγού που εξετάζουμε.<sup>[31]</sup>

#### ❖ *Electroless deposition*

Χωρίς την επιβολή τάσεων, κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η αργή διαδικασία απόθεσης από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο υποψήφιο υπόστρωμα. Η τεχνική αυτή έχει μελετηθεί πολύ και έχουν αναφερθεί αποδόσεις από 11-14%. Παρουσιάζει όμως πολλές δυσκολίες λόγω των μεγάλων διαφορών στα δυναμικά οξειδοαναγωγής των στοιχείων  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$  και  $\text{Se}$ . Επιπλέον, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του σεληνίου είναι σύνθετη, παρουσιάζοντας πολλά διαφορετικά δυναμικά (+6, +4, 0, -2), με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις. Ως εκ τούτου η δημιουργία ανεπιθύμητων φάσεων της μορφής  $\text{Cu}_x\text{Se}$  είναι αναπόφευκτη. Αυτός είναι και ο λόγος που η μέθοδος δεν προτιμάται σε βιομηχανική κλίμακα.<sup>[33]</sup>



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

---

## 3. Τεχνικές μελέτης

### 3.1. Περίθλαση ακτινών X (X-RAY Diffraction)

Η περίθλαση ακτινών X (XRD) είναι από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τον προσδιορισμό διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων των υλικών σε πολλούς κλάδους της επιστήμης και της τεχνολογίας. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνουμε την ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων ή των συστατικών στα υπό εξέταση δείγματα, καθώς και τον προσδιορισμό της άμορφης φάσης σε αυτά. Επίσης μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για τη μοναδιαία κυψελίδα και άρα συνολικά τη δομή του κρυστάλλου, το μέγεθος και τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του κ.ά..

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από το Γερμανό φυσικό Wilhelm Conrad Röntgen το 1895, κατά τη διάρκεια πειραμάτων για τη μελέτη φαινομένων ιονισμού λόγω πρόσκρουσης. Η ιδέα της αξιοποίησης των ακτινών X στην έρευνα γύρω από τη διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό των μετάλλων ανήκει στον επίσης Γερμανό Max von Laue, νομπελίστα καθηγητή στο πανεπιστήμιο του Μονάχου, ο οποίος το 1912, δεκαεφτά χρόνια μετά, έδειξε ότι οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος πολύ μικρότερο του φωτός. Ο ίδιος μάλιστα αποκάλυψε ότι στο εσωτερικό των στερεών η συγκρότηση των δομικών λίθων παρουσιάζει μία εκπληκτική αρχιτεκτονική, αυτό που από τότε ονομάζουμε κρυσταλλική δομή. Η συγκεκριμένη ερευνητική τεχνική επέτρεψε στην επιστήμη να ερευνήσει την ενδοχώρα της ύλης.<sup>[34]</sup>

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως ακτινοβολία με μήκη κύματος που εκτείνονται στην περιοχή από 10 έως 0.01 nm. Εκατέρωθεν τους στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα βρίσκονται οι ακτίνες γ και η υπεριώδης ακτινοβολία. Το μικρό μήκος κύματος που έχουν παίζει σημαντικό ρόλο στη μελέτη της δομής των συμπυκνωμένων φάσεων της ύλης μέσω της περίθλασης ακτινών X, αφού είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στους κρυστάλλους (0.1-2.5 Å). Ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία οι ακτίνες X παρουσιάζουν όλες τις ιδιότητες των φωτεινών ακτινών, δηλαδή υφίστανται ανάκλαση, διάθλαση, πόλωση και περίθλαση. Στην έρευνα γύρω από τη δομή των κρυστάλλων χρησιμοποιούνται ακτίνες X με πολύ περιορισμένο μήκος κύματος, στα όρια από 0.5 έως 2 Å.

Ακτίνες Χ παράγονται όταν φορτισμένα σωματίδια υψηλής ενέργειας (όπως τα ηλεκτρόνια) συγκρούονται με την ύλη. Η απόκριση των στερεών στην πρόσκρουση ηλεκτρονίων περιλαμβάνει συνήθως την εκπομπή ενός συνεχούς φάσματος ακτινοβολίας, με αιχμές εκπομπής (κορυφές) σε ορισμένα μήκη κύματος.<sup>[35]</sup>

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

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

Οι ακτίνες Χ παράγονται από μια μεταλλική αντικάθοδο λυχνίας κενού, όταν σε αυτήν προσπίπτουν θερμιοδικά ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά εκπέμπονται από κατάλληλη κάθοδο και επιταχύνονται προς την αντικάθοδο με την επιβολή υψηλής τάσης (20-100 kV). Οι παραγόμενες ακτίνες χαρακτηρίζονται από ένα ασθενές συνεχές φάσμα και από ένα πολύ μεγαλύτερης εντάσεως γραμμικό, υπό τη μορφή ραβδώσεων πάνω στο συνεχές, το οποίο εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου της αντικαθόδου και καθορίζεται από τις ενεργειακές διαφορές μεταξύ των ηλεκτρονικών ενεργειακών επιπέδων του υλικού. Αντίθετα, τα συνεχή φάσματα από διαφορετικά μεταλλικά στοιχεία έχουν την ίδια μορφή και ως εκ τούτου δεν χαρακτηρίζουν το συγκεκριμένο μέταλλο.<sup>[35]</sup>

Οι κορυφές του γραμμικού φάσματος χωρίζονται σε ομάδες, οι οποίες ονομάζονται σειρές K, L, M και N (κατά τη φορά αυξανόμενου μήκους κύματος) ανάλογα με τις ηλεκτρονικές στάθμες που συμμετέχουν στη μετάπτωση. Αποτελείται από δύο κύριες γραμμές, ουσιαστικά δύο γειτονικές ραβδώσεις, τις  $K_{\alpha}$  (μετάπτωση ηλεκτρονίου  $p$  από στοιβάδα  $L \rightarrow K : 2p \rightarrow 1s$ ) και  $K_{\beta}$  (μετάπτωση ηλεκτρονίου  $p$  από στοιβάδα  $M \rightarrow K : 3p \rightarrow 1s$ ), με λόγο εντάσεων  $I_{K_{\alpha}} : I_{K_{\beta}} \approx 6.5$ . Επίσης, η  $K_{\alpha}$  περιλαμβάνει δύο διαφορετικές γραμμές, τις  $K_{\alpha 1}$  και  $K_{\alpha 2}$ , οι οποίες δεν οδηγούν πάντα σε διακριτές αποκρίσεις όταν προσπίπτουν σε ένα υλικό, παρόλο που τα δύο πιθανά σπιν του ηλεκτρονίου  $2p$  που μεταπίπτει αντιστοιχούν σε ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες.

Η σειρά K είναι πολύ εντονότερη από τις υπόλοιπες σειρές και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται συχνότερα στις ακτινογραφικές μελέτες των κρυστάλλων. Για την παραγωγή ακτινοβολίας  $K_{\alpha}$  από την αντικάθοδο μίας λυχνίας κενού, η τάση επιτάχυνσης των θερμιονικών ηλεκτρονίων πρέπει να είναι αρκετά υψηλή, μεγαλύτερη από 10kV. Μία ακόμη προϋπόθεση για τους σκοπούς της ανάλυσης είναι η δέσμη να είναι μονοχρωματική. Για αυτό το λόγο, το ανεπιθύμητο μέρος του φάσματος αποκόπτεται με δίοδο της ακτινοβολίας από κατάλληλο φίλτρο ή περίθλασή της σε μονοκρύσταλλο και κατόπιν επιλογή του επιθυμητού μήκους κύματος.

Στη δική μας περίπτωση, ως αντικάθοδος χρησιμοποιείται ο χαλκός, του οποίου τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος των γραμμών  $K_{\alpha 1}$  και  $K_{\alpha 2}$  είναι  $1.5405\text{\AA}$  και  $1.5418\text{\AA}$  αντίστοιχα.<sup>[32]</sup>

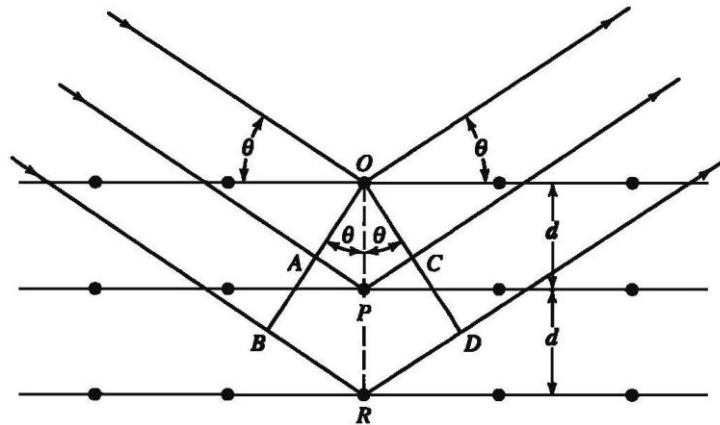
Γενικά, μονοχρωματική δέσμη με τυχούσα πρόσπτωση σε κρύσταλλο, ως προς τρεις άξονες, δίνει περιθλώμενη δέσμη μόνο υπό ορισμένες συνθήκες. Το φαινόμενο της περίθλασης σε κρυστάλλους μελέτησε και ερμήνευσε ο W.L. Bragg, ο οποίος θεώρησε ότι τα στρώματα ατόμων συνιστούν κρυσταλλικά επίπεδα που συμπεριφέρονται ως ημιδιαφανή κάτοπτρα στην ακτινοβολία X. Κάθε επίπεδο ανακλά μόνο ένα μέρος της ακτινοβολίας, ενώ το υπόλοιπο διέρχεται μέσω του επιπέδου αυτού, για να ανακλαστεί από τα επόμενα, διαδοχικά, παράλληλα επίπεδα (κρυσταλλικές έδρες). Αν λοιπόν σε ένα κρύσταλλο θεωρήσουμε παράλληλα πλεγματικά επίπεδα με δείκτες Miller (hkl), που απέχουν μεταξύ τους απόσταση  $d_{hkl}$  και σε αυτά προσπίπτει ακτινοβολία υπό γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , εποικοδομητική συμβολή θα συμβαίνει μόνο όταν ικανοποιείται ο νόμος του Bragg:

$$2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta = n \cdot \lambda, n \in \mathbb{Z}$$

Προϋπόθεση λοιπόν είναι η 'διαφορά πορείας' ( $2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta$ ) μεταξύ ακτινών που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα (hkl) να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) της ακτινοβολίας (σχήμα 3-1). Όπως προκύπτει από τη εξίσωση του Bragg, η περίθλαση πραγματοποιείται μόνο για μήκη κύματος  $\lambda \leq 2d$ . Έτσι, μόνο ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος που δεν ξεπερνά τις χαρακτηριστικές αποστάσεις της κρυσταλλικής δομής μπορεί να προκαλέσει περίθλαση. Συνοπτικά, μια δέσμη ακτινών X περιθλάται από μία συγκεκριμένη κρυσταλλική έδρα, όταν κατά την περιστροφή του δείγματος η τιμή της  $\theta$  ικανοποιεί την εξίσωση του Bragg για δεδομένο μήκος κύματος.

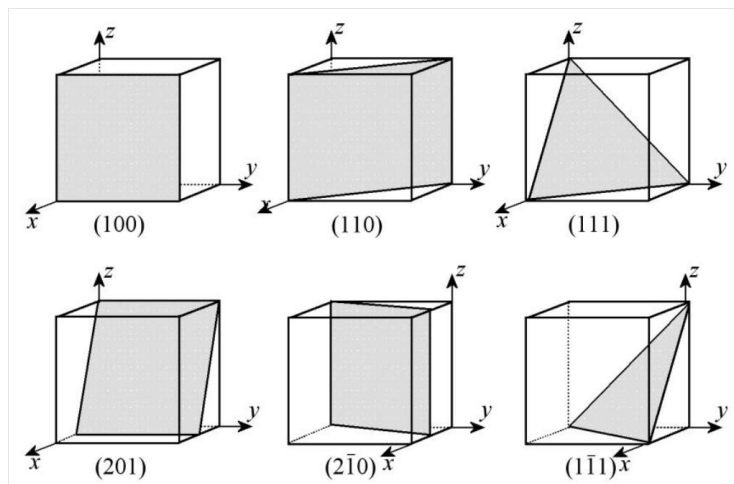
Να σημειώσουμε εδώ ότι οι δείκτες Miller είναι ακέραιοι αριθμοί που αναπαριστούν τη θέση μίας έδρας του κρυστάλλου ως προς τους τρεις άξονες συμμετρίας. Επομένως, διαφορετικές έδρες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τριάδες δεικτών Miller, οι οποίες γράφονται εντός παρενθέσεων (hkl). Όταν οι

δείκτες αυτοί συμβολίζουν κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις γράφονται εντός αγκυλών [hkl].



**Σχήμα 3-1** Περίθλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτινών Χ από παράλληλα στρώματα ατόμων

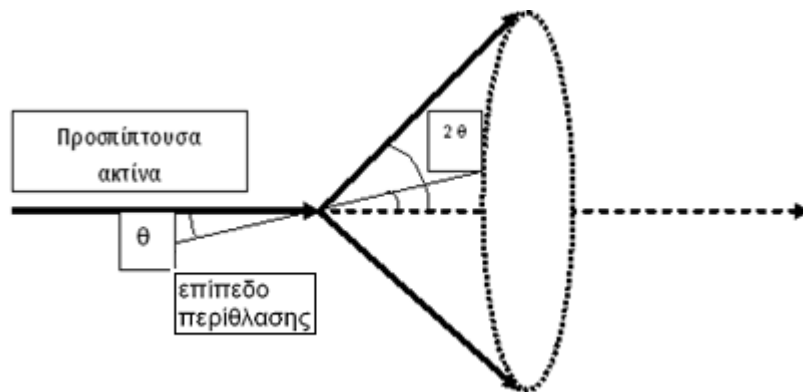
Για τα πολυκρυσταλλικά αποθέματα, ο προσανατολισμός κάθε κρυσταλλίτη στο χώρο προσδιορίζεται μέσω τεχνικών περίθλασης ακτινών Χ, από τον κρυσταλλογραφικό άξονα [hkl], κατά τον οποίο διατάσσονται και ο οποίος είναι κάθετος προς το επίπεδο ηλεκτροαπόθεσης. Παρακάτω απεικονίζονται μερικά σημαντικά κρυσταλλικά επίπεδα με τους αντίστοιχους δείκτες Miller:



**Σχήμα 3-2** Συγκεκριμένα πλεγματικά επίπεδα και οι δείκτες τους

Σε ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα, μία δέσμη ακτινών Χ περιθλάται από συγκεκριμένη κρυσταλλική έδρα, όταν κατά την περιστροφή του η τιμή  $\theta$  ικανοποιεί την εξίσωση Bragg για δεδομένο μήκος κύματος. Η δέσμη περίθλασης φαίνεται να εκπέμπεται από το δείγμα ως κώνος ακτινοβολίας. Δηλαδή για

ορισμένο επίπεδο η ακτινοβολία περίθλασης σχηματίζει την επιφάνεια ενός κώνου (σχήμα 3-3).



**Σχήμα 3-3** Κώνος ακτινοβολίας περίθλασης από κρυσταλλική έδρα πολυκρυσταλλικού δείγματος

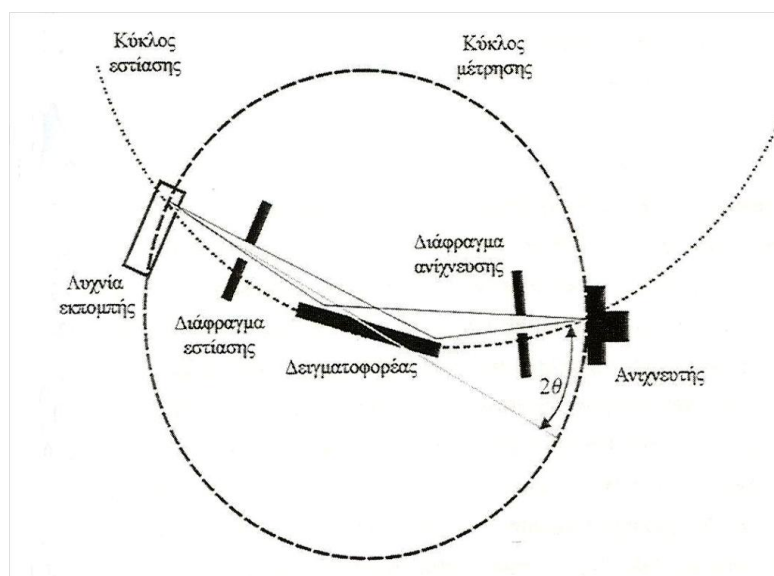
Η μελέτη της δομής των αποθεμάτων στην παρούσα διπλωματική έγινε με τη βοήθεια ενός περιθλασιμέτρου. Πρόκειται για ένα ηλεκτρομηχανικό σύστημα, όπου η περιθλώμενη δέσμη παρακολουθείται ηλεκτρονικά από ανιχνευτή ακτινοβολίας. Αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- την πηγή των ακτινών X,
- το δειγματοφόρα πάνω στον οποίο τοποθετείται το υπό μελέτη δοκίμιο
- τον ανιχνευτή της περιθλώμενης δέσμης.

Και τα τρία αυτά τμήματα βρίσκονται στην περιφέρεια ενός κύκλου, ο οποίος ονομάζεται κύκλος εστίασης και φαίνεται στο σχήμα 3-4.

Η δέσμη των ακτινών X έπειτα από την έξοδό της από την γεννήτρια παραγωγής ακτινών X περνάει από μια σειρά οπτικών διαφραγμάτων. Αρχικά, η δέσμη περνάει από μία σειρά μεταλλικών διαφραγμάτων τα οποία και την ευθυγραμμίζουν. Ακολούθως, υπάρχει η σχισμή παροχής ακτινοβολίας που περιορίζει την πρωταρχική δέσμη μόνο στην περιοχή του δείγματος. Αφού η δέσμη υποστεί περίθλαση από το δείγμα, περνάει από μία άλλη σειρά διαφραγμάτων. Η σχισμή διασκορπισμού μειώνει την ακτινοβολία του υποβάθρου έτσι ώστε ο ανιχνευτής να δεχθεί ακτίνες X μόνο από την περιοχή του δείγματος. Έπειτα, η δέσμη συγκλίνει περνώντας από τη σχισμή υποδοχής της δέσμης, η οποία καθορίζει το εύρος της δέσμης που εισέρχεται στον ανιχνευτή. Στη συνέχεια, για καλύτερη ευθυγράμμιση της δέσμης, παρεμβάλλεται ακόμα μια σειρά μεταλλικών διαφραγμάτων πριν από τον μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από κρύσταλλο γραφίτη, χρησιμεύει για την επίτευξη της μονοχρωματικής

ακτινοβολίας και τοποθετείται μετά το δείγμα γιατί εξαφανίζει την ακτινοβολία υποβάθρου που προέρχεται από αυτό. [34], [36]



**Σχήμα 3-4** Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του περιθλασιμέτρου

Η έξοδος από τον ανιχνευτή, αφού ενισχυθεί, οδηγείται στον καταγραφέα. Το ληφθέν γράφημα (ακτινοδιάγραμμα) απεικονίζει την ένταση της περιθλώμενης δέσμης σε παλμούς στο δευτερόλεπτο (counts per second, cps) ως συνάρτηση της γωνίας περίθλασης  $2\theta$  (σε  $^{\circ}$ ).

Ως πηγή ακτινοβολίας ακτινών X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία κενού όπου η κάθοδος αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo, ενώ η άνοδος αποτελείται συνήθως από Βολφράμιο (W). Ο ανιχνευτής, που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι μετρητής σπινθήρων και αποτελείται από ένα κρύσταλλο ιωδιούχου νατρίου (NaI) ενεργοποιημένο με κάλιο. Ο παραπάνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του παραγόμενου σήματος. [34]

Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μία περιοχή  $0-90^{\circ}$  και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 (όταν το δείγμα βρίσκεται στη θέση  $\theta$ , ο ανιχνευτής βρίσκεται σε θέση  $2\theta$ ). Το εκπεμπόμενο από τον ανιχνευτή και φωτοπολλαπλασιαστή σήμα καταγράφεται με τρόπο που επιλέγεται από το χρήστη. Συνηθέστερος τρόπος καταγραφής είναι η αποτύπωση σε ένα ακτινοδιάγραμμα έντασης περιθλώμενων ακτινών συναρτήσεως του προσανατολισμού. Με βάση τη γωνία περίθλασης, την ένταση και το εύρος των κορυφών εξάγονται στοιχεία για την στοιχειομετρία και τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος.

Στο παράρτημα που βρίσκεται στο τέλος της παρούσας διπλωματικής 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.

### 3.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων των μετάλλων και της μορφολογίας της επιφάνειάς τους. Είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την αναγνώριση των επιφανειακών ατελειών τους και την εξαγωγή συμπερασμάτων για την επιλογή και καταλληλότητα των συνθηκών παρασκευής ή των διάφορων επιφανειακών κατεργασιών.<sup>[37]</sup>

Σε αυτού του τύπου το μικροσκόπιο το δείγμα σαρώνεται με ηλεκτρόνια και το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα με τη βοήθεια μίας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube, CRT), καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής που σαρώνεται. Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

- Μία πηγή ηλεκτρονίων
- Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων και μία μονάδα απεικόνισης
- Ένα σύστημα κενού

Η πηγή ηλεκτρονίων είναι νήμα βολφραμίου W που δουλεύει στους 2500-2700° K και παράγει μία έντονη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς ένα διάφραγμα, το οποίο διατηρεί υψηλά θετικό δυναμικό. Το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού όπου αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια διαφράγματος παράγεται τελικά αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται wenhelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ανόδου. Τα ηλεκτρόνια σε τέτοιο δυναμικό αποκτούν κινητική ενέργεια ίση με<sup>[36]</sup>:

$$eV = \frac{1}{2} m_0 u^2 \Rightarrow u = \left( \frac{2eV}{m_0} \right)^{1/2}$$

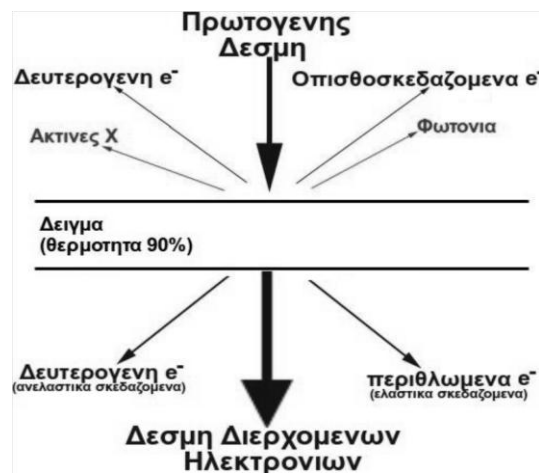
Για την ορμή του σωματιδίου ισχύει με βάση και την προηγούμενη σχέση:

$$p = m_0 u = m_0 \left( \frac{2eV}{m_0} \right)^{1/2} = (2eVm_0)^{1/2}$$

Και επειδή  $p = h \cdot \lambda$  έχουμε,  $\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}}$ ,

όπου  $m_0$  η μάζα αδράνειας των ηλεκτρονίων. Η σχέση αυτή ισχύει για ενέργειες μέχρι και 100 kV. Σε μεγαλύτερες τιμές θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και σχετικιστικές διορθώσεις.

Η ποιότητα της εικόνας εξαρτάται κυρίως από τρεις παράγοντες: το μέγεθος της διατομής, το οποίο πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρό, από το σχήμα της διατομής της ακτίνας, το οποίο υπό ιδανικές συνθήκες πρέπει να είναι κυκλικό και από τη μέγιστη ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων, που όσο πιο έντονη είναι, τόσο βελτιώνεται η ποιότητα της εικόνας. Δύο ακόμα παράγοντες που επηρεάζουν την τελική εικόνα αφορούν τον ανιχνευτή και είναι η ευαισθησία του οργάνου που χρειάζεται να είναι υψηλή και το επίπεδο του θορύβου του, το οποίο θα πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα.

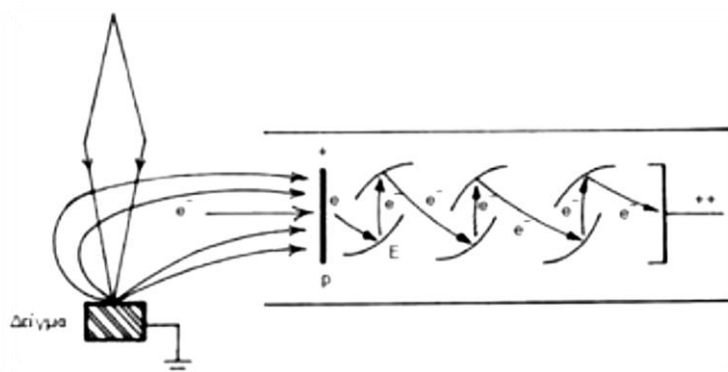


**Σχήμα 3-5** Ανάλυση της πρωτογενούς δέσμης ηλεκτρονίων (δέσμη του οργάνου) στις παράγωγες και ανιχνεύσιμες δέσμες, μετά την πρόσπτωση στην επιφάνεια του δείγματος

Το σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Καθώς η εξερχόμενη από το νήμα δέσμη δεν είναι παράλληλη, ένα μαγνητικό πεδίο αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη αυτή ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα. Το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία, που δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων που καλούνται φακοί συμπύκνωσης (condensation lens). Καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το μαγνητικό φακό, αναγκάζονται να διαγράψουν ελικοειδή τροχιά. Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε να ανιχνεύονται μόνο ηλεκτρόνια από το δείγμα.<sup>[38]</sup>



Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνεται συγχρονισμένα καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, το οποίο παράγεται από την γεννήτρια σάρωσης. Δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος. Ο ανιχνευτής αναλαμβάνει τη μετάδοση του σήματος σε καθοδικό σωλήνα, όπου εκεί τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου και διεγείρουν κάθε σημείο της φθορίζουσας οθόνης τόσο περισσότερο, όσο περισσότερα είναι στον αριθμό. Καθώς το δείγμα δεν είναι ανάγκη να βρίσκεται κοντά στο τελικό διάφραγμα, μπορούμε να πετύχουμε ευρύ βάθος εστίασης (depth of focus) μεγαλώνοντας τη μεταξύ τους απόσταση. Καθώς λοιπόν η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα, ένα πλήθος διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που παράγονται (βλ. σχήμα 3-6) είναι σχετικά λίγα σε αριθμό και επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος.



**Σχήμα 3-6** Συλλογή και ενίσχυση δευτερευόντων ηλεκτρονίων

Επίσης, οι διευθύνσεις των ηλεκτρονίων αυτών είναι τυχαίες, οπότε πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Αυτός είναι ο ρόλος της πλάκας  $p$  που διακρίνουμε στο σχήμα 3-6, η οποία είναι πλάκα υψηλού δυναμικού και έλκει τα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωσή τους σε αυτήν, παράγονται επιπλέον φωτόνια, τα οποία με στη συνέχεια, προσπίπτουν στην πλάκα  $E$  παράγοντας ηλεκτρόνια. Με διαδοχικά τέτοια βήματα επιτυγχάνεται και η ζητούμενη ενίσχυση του σήματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά παραγόμενα από ένα μικρό βάθος της επιφάνειας του δείγματος, το πολύ 10 nm, φέρουν πληροφορίες για αυτήν, αλλά χάνουν την πληροφορία της κατεύθυνσης, αφού συλλέγονται από διάφορες κατευθύνσεις και οδεύουν προς μία.<sup>[34]</sup>

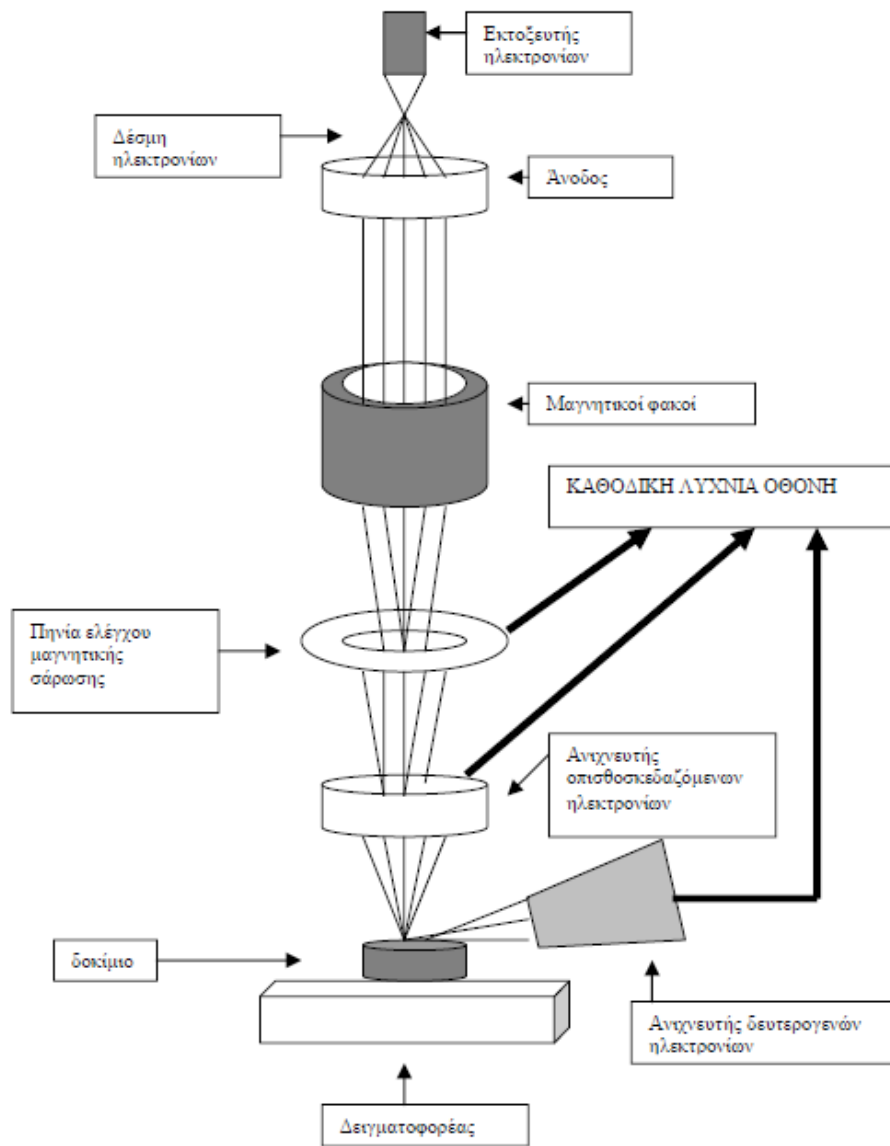
Λιγότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (βλ. σχήμα 3-5) τα οποία έχουν ενέργεια ίση με αυτή της αρχικής δέσμης. Σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα,

μπορούν να δώσουν πληροφορία για τη δομή της επιφάνειας καθώς περιέχουν την πληροφορία της διεύθυνσης από όπου προήλθαν. Επίσης δεν υπάρχει ανάγκη για ενίσχυση του ήδη ισχυρού σήματος, ενώ πριν από την πλάκα βρίσκεται πλέγμα αρνητικού δυναμικού, το οποίο εμποδίζει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στον ανιχνευτή.

Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι η ηλεκτρονική μικροσκοπία λειτουργεί με διαφορετική μεθοδολογία, ανάλογα με τον τύπο του δευτερογενούς σήματος που εκμεταλλεύεται στην απεικόνιση πληροφοριών. Σε τύπο 'εκπομπής' π.χ. η τεχνική βασίζεται στα δευτερογενή ηλεκτρόνια, η ενέργεια των οποίων δεν ξεπερνά τα 300 eV. Η ροή των ηλεκτρονίων αυτών εξαρτάται από τη φύση του υλικού, αλλά είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στη γωνία πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης. Για το λόγο αυτό, η εικόνα που αναπαράγεται στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα μέσω κατάλληλου συστήματος μαγνητικών φακών, με τη σάρωση του δείγματος δίνει με εξαιρετική ακρίβεια και λεπτομέρεια το ανάγλυφο της υπό μελέτη επιφάνειας. Γενικά, από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια αντλούμε εικόνες που μπορούν να αποτυπώσουν υπάρχουσες κοιλάδες, όρη, ρωγμές, ακόμα και όρια κόκκων στην επιφάνεια. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η φωτεινότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται από την προέλευση των ηλεκτρονίων. Αν προέρχονται από όρη ή εξογκώματα της επιφάνειας του δείγματος, δίνουν φωτεινές περιοχές. Αντίθετα, αν προέρχονται από ρωγμές ή βαθύτερες περιοχές συγκριτικά με την επιφάνεια του δείγματος, δίνουν σκοτεινές περιοχές. Άλλωστε η διαδικασία συγχρονίζεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να υπάρχει μία αντιστοιχία ένα προς ένα μεταξύ των πληροφοριών που συλλέγονται από ένα σημείο του δείγματος και τη φωτεινότητα ενός αντίστοιχου τμήματος της οθόνης. Με την SEM σε τύπο 'εκπομπής' μπορεί να μελετηθεί ένα επιφανειακό στρώμα βάθους περίπου 50 Å.

Η SEM (σε τύπο εκπομπής) δεν είναι καταστροφική για το δείγμα και δεν απαιτεί κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία του. Χρησιμοποιείται για τοπογραφικές μελέτες επιφανειών στο σύνολο σχεδόν των στερεών (μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές, πολυμερή, βιολογικά υλικά κτλ.) όταν δεν έχουν προβλήματα σταθερότητας στο κενό και δεν επηρεάζονται από την ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων. Η μέγιστη ανάλυση που επιτυγχάνεται φτάνει τα 250 Å (25 nm).<sup>[36]</sup>

Παρακάτω, στο σχήμα 3-7 φαίνεται η οργανολογία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, που περιγράψαμε παραπάνω.



Σχήμα 3-7 Οργανολογία SEM

### 3.3. Μικροανάλυση ακτίνων X από διασπορά ενέργειας (Energy dispersive X-Ray local analysis, EDAX)

Η ανάλυση EDAX, ανάλυση διαχεόμενης ενέργειας είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος ή μίας επιφάνειας. Πρέπει να επισημάνουμε βέβαια ότι η μέθοδος αυτή δεν είναι σε θέση να αναγνωρίσει ενώσεις, αλλά μόνο στοιχεία. Για παράδειγμα σε ένα δείγμα, δε μπορεί να αναγνωρίσει την περιεκτικότητα του  $\text{CuInSe}_2$ , αλλά μόνο των εμπλεκόμενων στοιχείων Cu, In και Se.

Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη συλλογή και ανίχνευση ακτινοβολίας-X, που εκπέμπεται από ένα δοκίμιο κατά τη μελέτη του με την

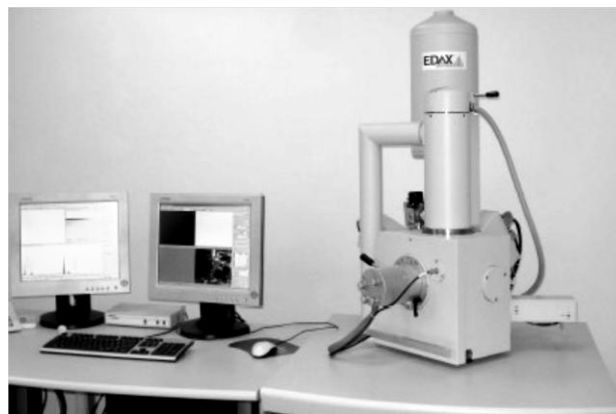
τεχνική SEM. Μετά την τεχνική αυτή, η προσοχή μας στρέφεται στα εκπεμπόμενα φωτόνια, όταν τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος συμπληρώνουν κενές θέσεις των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Αυτές οι κενές θέσεις δημιουργούνται κατά την παραγωγή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από την ανελαστική διασπορά των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων στα επιφανειακά στρώματα του στερεού. Οι ενέργειες των φωτονίων ή αντίστοιχα το μήκος κύματός τους, μαρτυρούν ότι πρόκειται για ακτινοβολία Χ. Η γνώση αυτών των στοιχείων μπορεί να μας δώσει σημαντικές πληροφορίες για την πλεγματική απόσταση όπως αναλύσαμε σε προηγούμενη παράγραφο με το νόμο του Bragg.<sup>[36]</sup>

Γνωρίζοντας την ενέργεια των φωτονίων μπορούμε να προσδιορίσουμε σε ποιες μεταβάσεις ενεργειακών σταθμών αντιστοιχούν. Αυτές οι ενεργειακές διαφορές είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο, αποτελούν ένα είδος 'ταυτότητας', ενεργειακού αποτυπώματος κάθε στοιχείου. Μάλιστα, για το μήκος κύματος κάθε διακεκριμένου στοιχείου ισχύει η σχέση

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

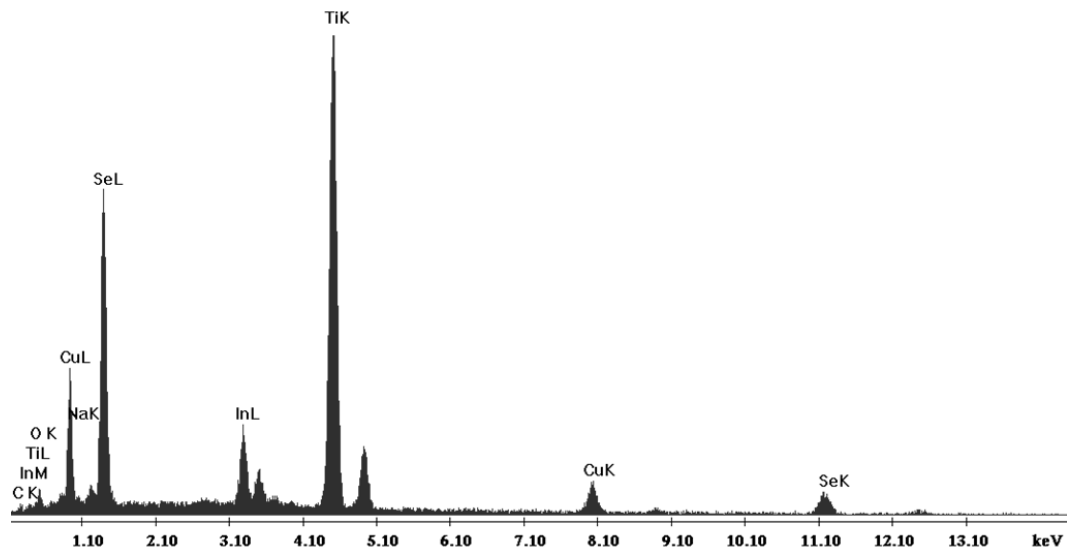
όπου Z ο ατομικός αριθμός του στοιχείου και σ μία γνωστή σταθερά. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίζοντας χαρακτηριστικά μήκη κύματος ακτινών Χ, μπορεί να υπάρξει μία στοιχειακή ανάλυση της σύστασης του εξεταζόμενου δείγματος για την περιοχή που εστιάζεται η δέσμη. Μελετώντας στη συνέχεια διαφορετικές περιοχές του δείγματος, καταλήγουμε με στατιστικού χαρακτήρα μελέτη στη συνολική σύσταση του δείγματος.

Η διάταξη EDAX καλείται πιο ολοκληρωμένα διάταξη Μικροανάλυσης Ακτινών Χ από Διασπορά Ενέργειας και είναι ενσωματωμένη στο οπτικό μικροσκόπιο SEM. Στο σχήμα 3.8 φαίνεται το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στο οποίο η κάθετη στήλη αποτελεί τη συσκευή που μελετάμε εδώ.<sup>[36]</sup>



**Εικόνα 3-1** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης S.E.M. FEI Quanta 200

Το φασματόμετρο επιλογής της ακτινοβολίας συνίσταται από έναν ανιχνευτή τύπου διόδου ημιαγωγού, που μετά από επεξεργασία, διαβιβάζει το αρχικό σήμα σε έναν πολυκάναλο αναλυτή, ο οποίος ταξινομεί τα διαφορετικού μήκους κύματα ανάλογα με την ένταση τους. Η αριθμητική επεξεργασία των δεδομένων αυτών με κατάλληλο λογισμικό επιτρέπει τον καθορισμό των ποσοστιαίων αναλογιών των συστατικών στο υπό μελέτη δείγμα σε σύγκριση με πρότυπες τιμές που περιέχονται σε μία βάση δεδομένων.



Σχήμα 3-8 Χαρακτηριστικό διάγραμμα ανάλυσης EDAX

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

---

## 4. Πειραματική διαδικασία

### 4.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε με σκοπό την παρασκευή λεπτών υμενίων δισελινιδίου ινδίου χαλκού  $\text{CuInSe}_2$  πάνω σε υπόστρωμα Τιτανίου (Ti) και Νικελίου (Ni). Η διαδικασία ξεκινά με την προετοιμασία των προς απόθεση δοκιμίων και ακολουθεί η παρασκευή του διαλύματος. Επίσης στην ενότητα αυτή θα περιγράψουμε την οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων καθώς και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες έλαβαν χώρα αυτά.

### 4.2. Προετοιμασία επιφάνειας ηλεκτροδίων

Μέσω μιας ράβδου τιτανίου διαμέτρου 1.2 cm και αρκετά μεγάλης καθαρότητας, μετά από κατάλληλη διεργασία σε συσκευή κοπής, προκύπτουν μικροί κύλινδροι ύψους 1 cm ο καθένας και επιφάνειας  $1.131 \text{ cm}^2$ . Στην κάτω πλευρά των κυλινδρικών ηλεκτροδίων τιτανίου υπάρχει σπείρωμα για την προσαρμογή-εφαρμογή των δειγμάτων στις αγώγιμες επιφάνειες. Στη συνέχεια, μέσω κατάλληλης συσκευής τα δοκίμια υποβάλλονται σε αρκετά στάδια λείανσης με ντουκόχαρτα διαφορετικής τραχύτητας (180, 600, 1200, 2000 και 4000 grit). Το τελευταίο στάδιο λείανσης της επιφάνειας των ηλεκτροδίων περιλαμβάνει τρίψιμο σε ειδική περιστρεφόμενη βάση με βελούδινη επιφάνεια πάνω στην οποία έχει τοποθετηθεί αλουμίνα (οξείδιο του αλουμινίου- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) σε μορφή σκόνης. Το στάδιο αυτό διαρκεί έως ότου η επιφάνεια των δοκιμίων γίνει στιλπνή και λεία, χωρίς χαρακιές και ανωμαλίες στην επιφάνειά τους.<sup>[32], [36]</sup>



**Εικόνα 4-1** Περιστρεφόμενη βάση με βελούδινη επιφάνεια

Η προετοιμασία των ηλεκτροδίων συνεχίζεται με τον καθαρισμό τους, διαδικασία που έχει αναλυθεί επαρκώς σε προηγούμενες διπλωματικές εργασίες.<sup>[32], [36]</sup> Η διαδικασία αυτή συνοπτικά περιλαμβάνει τρία στάδια, αρχικά με ακετόνη, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν λίπη ή λιπαρές ενώσεις από τα δοκίμια, στη συνέχεια με υπερκαθαρό νερό ειδικής αντίστασης 18 MΩ/cm και τέλος σε λουτρό υπερήχων και πάλι με υπερκαθαρό νερό. Η διαδικασία καθαρισμού επαναλαμβάνεται έως ότου κριθεί ότι τα ηλεκτρόδια έχουν καθαριστεί πλήρως.



**Εικόνα 4-2** Συσκευή λουτρού υπερήχων

Το τελευταίο βήμα που ολοκληρώνει τη διαδικασία αυτή είναι η απομάκρυνση του εγγενούς οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) από την επιφάνειά τους, το οποίο σχηματίζεται σε μορφή στρώματος, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στην αποκόλληση του εναποθετημένου υμενίου μετά την ηλεκτρολυτική απόθεση. Για να αποφευχθεί η πιθανότητα να συμβεί αυτό, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων βυθίζεται σε υδροφθόριο (HF) 10% w/v για δέκα δευτερόλεπτα. Έπειτα, τα ηλεκτρόδια ξεπλένονται με υπερκαθαρό νερό και τοποθετούνται ξανά στο λουτρό υπερήχων. Να σημειωθεί πως μετά την τελευταία διαδικασία, το κάθε δοκίμιο

πρέπει να χρησιμοποιηθεί άμεσα στο πείραμα έτσι ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός των ανεπιθύμητων ενώσεων που αναφέρθηκαν. <sup>[32], [36]</sup>

Πλέον, έπειτα από τις παραπάνω διαδικασίες, τα ηλεκτρόδια Τι είναι κατάλληλα προετοιμασμένα για να χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία. Η τοποθέτηση των ηλεκτροδίων στα δοχεία γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι επιφάνειές τους να μην έρχονται σε επαφή είτε μεταξύ τους είτε με τα τοιχώματα των δοχείων. Έτσι αποφεύγεται η πιθανότητα δημιουργίας ατελειών σε αυτά.

### 4.3. Παρασκευή διαλύματος για την ηλεκτροαπόθεση

Στην παράγραφο αυτή θα περιγράψουμε τον τρόπο παρασκευής του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στο λουτρό της απόθεσης. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του διαλύματος  $\text{CuInSe}_2$  είναι τα εξής: 1 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 10 mM  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{SeO}_2$ , 60 mM  $\text{KNO}_3$  και 25 mM  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . Τα διαλύματα αυτά παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο και βρίσκονται με τη μορφή όξινων διαλυμάτων μέσα σε γυάλινα φιαλίδια των 25 ml. <sup>[32], [36]</sup>

Αρχικά, το  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  έχει μοριακό βάρος  $\text{MB} = 241,60 \text{ gr/mol}$ . Επομένως, για να πάρουμε διάλυμα συγκέντρωσης 1M θα χρειαστούμε 6,04 gr στα 25 mL του υπερκαθαρού νερού.

Για την παρασκευή του διαλύματος  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- 1) Αρχικά, τα γυάλινα φιαλίδια των 25 ml και ότι άλλο βοηθητικό σκεύος χρησιμοποιήθηκε καθαρίστηκαν διεξοδικά με υπερκαθαρό νερό.
- 2) Από το δοχείο που περιέχει  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ζυγίστηκαν 6.04 gr σε ζυγό ακριβείας.
- 3) Με τη βοήθεια μικρού γυάλινου χωνιού, τα 6.04 gr  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  εισήχθησαν στο γυάλινο φιαλίδιο.
- 4) Στη συνέχεια, προστέθηκε υπερκαθαρό νερό στο φιαλίδιο μέχρι η στάθμη του διαλύματος να φτάσει τα 25 ml.
- 5) Τέλος, το φιαλίδιο ανακινήθηκε αργά μέχρις ότου να μην παρατηρούνταν αιωρήματα σε αυτό, και το διάλυμα να έχει ομογενοποιηθεί πλήρως.

Το διάλυμα που παρασκευάστηκε αποκτά ένα έντονο μπλε χρώμα.

Το  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  έχει  $\text{MB} = 390,91 \text{ gr/mol}$ . Το γεγονός ότι το ίνδιο είναι υγροσκοπικό, επιβάλλει την επιτάχυνση της διαδικασίας παρασκευής του, καθώς σε επαφή με την ατμόσφαιρα γίνεται υγρό. Για να πάρουμε διάλυμα συγκέντρωσης 0,1 M στα 25 mL υπερκαθαρού νερού χρειαζόμαστε 0,9773 gr. Η διαδικασία παρασκευής είναι ίδια με πριν μέσω των βημάτων 1-5.



Το  $\text{SeO}_2$  έχει μοριακό βάρος  $\text{MB} = 110,96 \text{ gr/mol}$ . Επομένως, θα χρειαστεί να διαλυθούν  $2,774 \text{ gr}$  σε  $25 \text{ mL}$  υπερκαθαρού νερού, για να προκύψει τελικό διάλυμα συγκέντρωσης  $1 \text{ M}$ . Ακολουθούμε την παραπάνω διαδικασία των πέντε βημάτων και παρασκευάζουμε το διάλυμα.

Το  $\text{KNO}_3$  είναι βοηθητικό διάλυμα όπου σκοπός της χρήσης του είναι να συνδράμει στην αύξηση της ιοντικής ισχύς του διαλύματος που θα χρησιμοποιηθεί κατά την διάρκεια των καθοδικών ηλεκτροποθέσεων. Αυτό έχει στερεή μορφή και μοριακό βάρος  $\text{MB} = 101,11 \text{ gr/mol}$ . Χρειάζεται να διαλυθούν  $5,056 \text{ gr}$  σε  $25 \text{ mL}$  υπερκαθαρό νερό για την παραγωγή διαλύματος συγκέντρωσης. Έπειτα, κατά τα γνωστά, παρασκευάζεται το διάλυμα  $\text{KNO}_3$ .<sup>[32], [36]</sup>

Όσον αφορά το  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , αυτό λειτουργεί ως συμπλοκοποιητικό μέσο στο διάλυμα. Σκοπός της χρήσης του είναι να φέρουμε πιο κοντά τα δυναμικά του χαλκού, του ινδίου και του σεληνίου τα οποία είναι πολύ απομακρυσμένα. Χωρίς αυτό θα ήταν αδύνατη η απόθεση του τριμερούς  $\text{CuInSe}_2$ . Το  $\text{Na}_3\text{Cit}$  είναι στερεό και έχει μοριακό βάρος  $\text{MB} = 294,10 \text{ gr/mol}$ .

Πλέον, μένει να παρασκευασθεί το προς απόθεση διάλυμα  $\text{CuInSe}_2$ . Για να γίνει αυτό, αρκεί να υπολογιστεί ο αριθμός των  $\text{mL}$  που θα χρειαστούν ξεχωριστά από κάθε διάλυμα που αναφέραμε παραπάνω. Το διάλυμα θα παρασκευαστεί σε κυψελίδα των  $100\text{mL}$ , αφού πρώτα αυτή καθαριστεί καλά με υπερκαθαρό νερό. Η σύσταση του διαλύματος, που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων, ήταν η εξής:

Συστατικά	Συγκεντρώσεις ( $10^{-3} \text{ M}$ )	Ποσότητες
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1	0,1 mL
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	10	10 mL
$\text{SeO}_2$	2	0,2 mL
$\text{KNO}_3$	60	3 mL
$\text{Na}_3\text{Cit} (\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	25	0,7353 gr

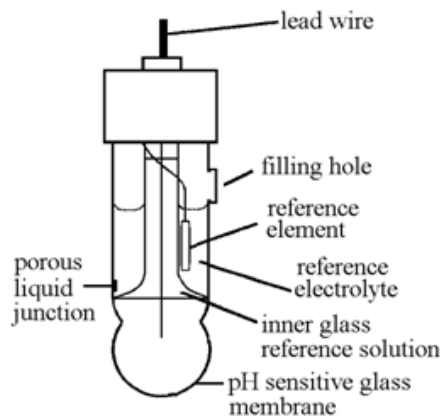
Ο υπολογισμός των παραπάνω ποσοτήτων έγινε κάνοντας χρήση του τύπου της αραιώσης  $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ , όπου  $C_1$  οι συγκεντρώσεις των πρόδρομων διαλυμάτων,  $V_1$  τα  $\text{mL}$  που θα χρειαστούν από καθένα από τα αυτά,  $C_2$  οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων της σύστασης που χρησιμοποιούμε και  $V_2$  ο όγκος της κυψελίδας στην οποία φτιάχτηκε το διάλυμα.<sup>[32], [36]</sup>

Καθώς έχουν παρασκευαστεί όλα τα απαιτούμενα διαλύματα, η διαδικασία συνεχίζεται με την παρασκευή του διαλύματος δισεληνιδίου ινδίου χαλκού ( $\text{CuInSe}_2$ ). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

- 1) Η κυψελίδα των 100 mL, μέσα στην οποία φτιάχτηκε το διάλυμα καθαρίστηκε διεξοδικά με υπερκαθαρό νερό, καθώς και οι ογκομετρικοί σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν.
- 2) Αφού στέγνωσε η κυψελίδα, τοποθετήθηκε στη βάση της ένας μαγνητικός αναδευτήρας, ο οποίος πρώτα έχει ξεπλυθεί καλά, επίσης με υπερκαθαρό νερό.
- 3) Με χρήση ογκομετρικών σωλήνων και ενός πουάρ, μετρήθηκαν 86.7 mL υπερκαθαρού νερού και εισήχθησαν στην κυψελίδα.
- 4) Στη συνέχεια, τα 0.7353 gr  $\text{Na}_3\text{Cit}$  τοποθετήθηκαν μέσα στην κυψελίδα, ενώ ταυτόχρονα ξεκίνησε η ανάδευση μέχρι να διαλυθεί όλη η ποσότητα του κιτρικού νατρίου και δεν παρατηρούνταν πλέον αιωρήματα μέσα στο διάλυμα.
- 5) Με χρήση κατάλληλου ογκομετρικού σωλήνα μετρήθηκαν 0.1 mL από το μπουκαλάκι που περιέχει  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , και εισήχθησαν με προσοχή μέσα στην κυψελίδα, χωρίς ο ογκομετρικός σωλήνας να έρχεται σε επαφή με αυτή.
- 6) Στη συνέχεια, εισήχθησαν με προσοχή μέσα στην κυψελίδα τα 10 mL  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ , ενώ το σχηματιζόμενο διάλυμα βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση.
- 7) Με ογκομετρικό σωλήνα πάλι, μετρήθηκαν 0.2 mL του διαλύματος  $\text{SeO}_2$  που έχει παρασκευαστεί και τοποθετήθηκαν στην κυψελίδα.
- 8) Με τον ίδιο τρόπο εισήχθησαν στην κυψελίδα 3 mL διαλύματος  $\text{KNO}_3$ .
- 9) Μόλις διαπιστώθηκε ότι όλα τα ανωτέρω συστατικά διαλύθηκαν πλήρως, σταμάτησε η διαδικασία της ανάδευσης.

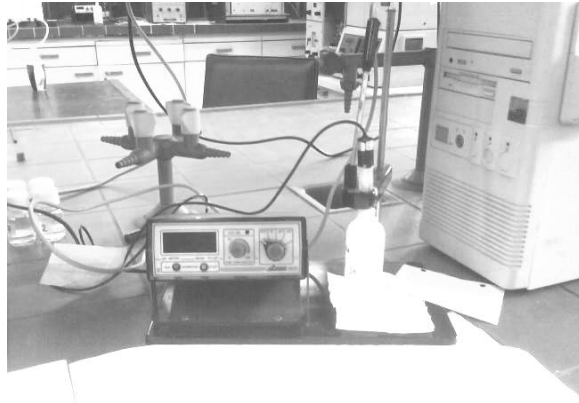
Από τις διαδικασίες αυτές παρασκευάστηκε το διάλυμα χαλκού-ινδίου-σεληνίου ( $\text{CuInSe}_2$ ). Στη συνέχεια, το pH του διαλύματος πρέπει να ρυθμιστεί στην τιμή 1.75, μια διαδικασία η οποία περιγράφεται ακριβώς παρακάτω. <sup>[32], [36]</sup>

Για να είναι ιδανικές οι συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης  $\text{CuInSe}_2$ /(Ti ή Ni) πρέπει τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα να είναι όξινα. Αυτό ρυθμίζεται με τη βοήθεια ενός pH-μέτρου, το οποίο αποτελείται από ένα μεταλλικό στοιχείο που μετράει τη θερμοκρασία και από ένα ηλεκτρόδιο pH με τη βοήθεια του οποίου μπορεί να μετρηθεί το pH του διαλύματος. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται με τη βοήθεια σταγονόμετρου το οποίο περιέχει νιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1M ( $\text{HNO}_3$ , pH=1), μια ελεγχόμενη διαδικασία που κάνει όξινο το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στον επιθυμητό βαθμό. Πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή του νιτρικού οξέος για τη ρύθμιση του pH έγινε με βάση το γεγονός ότι στο διάλυμα  $\text{CuInSe}_2$  υπάρχουν ήδη νιτρικά ιόντα και δεν θα ήταν επιθυμητό να αναμίξουμε με άλλου τύπου ιόντα. Πριν αναλυθεί η διαδικασία ρύθμισης του pH, πρέπει να τονιστεί ότι οποιοδήποτε σκεύος-εργαλείο χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία αυτή, είχε πρώτα καθαριστεί καλά με υπερκαθαρό νερό. <sup>[32], [36]</sup>



**Σχήμα 4-1** Ηλεκτρόδιο pH

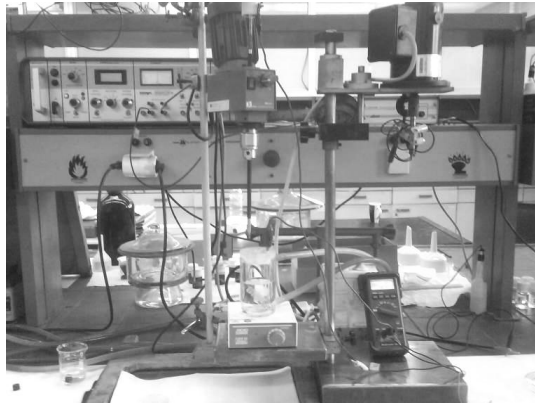
Το πρώτο βήμα που χρειάζεται να γίνει είναι η βαθμονόμηση του pH-μετρικού οργάνου. Αρχικά, το ηλεκτρόδιο pH τοποθετείται μέσα σε φιαλίδιο που περιέχει ρυθμιστικό διάλυμα με  $pH=7$ . Αφού περάσουν μερικά λεπτά μέχρι να «προσαρμοστεί» το ηλεκτρόδιο pH μέσα στο ρυθμιστικό διάλυμα, ρυθμίζουμε το  $\Delta pH$  της pH-μετρικής συσκευής ακριβώς στο 7. Στη συνέχεια, το ηλεκτρόδιο pH, ξεπλένεται με υπερκαθαρό νερό και βυθίζεται σε άλλο ρυθμιστικό διάλυμα με  $pH = 2$ , τιμή κοντινή στην επιθυμητή τιμή του  $pH 1,75$ . Αφού περάσουν λίγα λεπτά και η ένδειξη σταθεροποιηθεί, ρυθμίζουμε όμοια με πριν ακριβώς στην τιμή 2. Τώρα το ηλεκτρόδιο pH, αφού πρώτα ξεπλυθεί, εισάγεται μέσα στην κυψελίδα που περιέχει το διάλυμα  $CuInSe_2$ . Με τη βοήθεια του μαγνητικού αναδευτήρα ξεκινάει πάλι η ανάδευση, προκειμένου το pH να είναι ίδιο σε κάθε σημείο του διαλύματος κατά τη διάρκεια ρύθμισής του. Η pH-μετρική συσκευή μετά από λίγα λεπτά σταθεροποιείται στην τιμή 4,8. Αυτή είναι η ένδειξη για την ακριβή τιμή pH του διαλύματος  $CuInSe_2$  που έχει παρασκευαστεί. Με εισαγωγή διαλύματος νιτρικού οξέος η ένδειξη του pH μειώνεται μέχρι να γίνει ίση με 1,75. Μόλις ρυθμιστεί κατάλληλα η τιμή pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, το ηλεκτρόδιο pH εξάγεται από το ηλεκτροχημικό κελί και αφού ξεπλυθεί τοποθετείται στη θήκη του στην pH-μετρική συσκευή, η οποία και απενεργοποιείται. Ταυτόχρονα, διακόπτουμε την ανάδευση. <sup>[32], [36]</sup>



**Εικόνα 4-3** Το pH-μετρο

#### **4.4. Πειραματική διάταξη**

Στη παράγραφο αυτή, γίνεται μια περιγραφή της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης  $\text{CuInSe}_2$ .



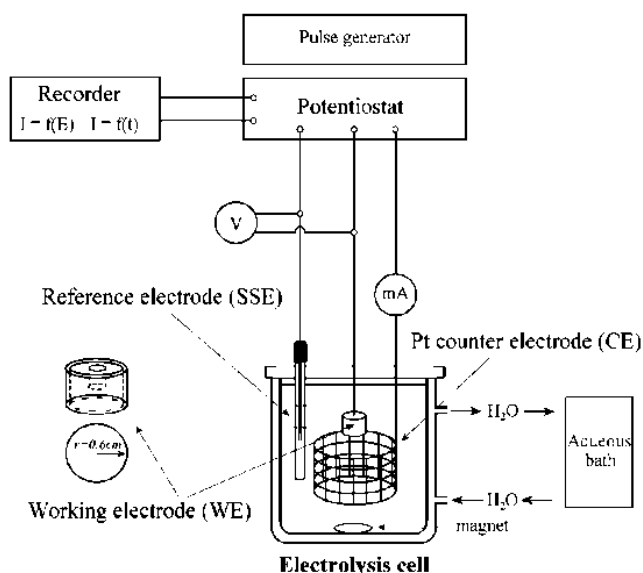
**Εικόνα 4-4** Η πειραματική διάταξη

Αναλυτικά, η οργανολογία του πειράματος περιλαμβάνει τα εξής:

- 1) Ηλεκτροχημικό κελί (κυψελίδα)
- 2) Ποτενσιοστάτης
- 3) pH-μετρο
- 4) Πολύμετρο
- 5) Ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, W.E.)
- 6) Ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, S.S.E.)
- 7) Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode, C.E.)
- 8) Διάφορα καλώδια

## ❖ Ηλεκτροχημικό κελί

Παρακάτω παρατίθεται μια σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού κελιού και της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 4-2 Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης

## ❖ Ηλεκτρόδια

Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την κάθοδο, και στη διάταξη είναι ο άξονας που στη μία του πλευρά έχει κατάλληλη υποδοχή με σπείρες στην οποία εφαρμόζεται το δοκίμιο Ti ή Ni πάνω στο οποίο θα γίνει η απόθεση. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (AUX) αποτελεί την άνοδο της πειραματικής διάταξης και είναι ένα κυλινδρικό πλέγμα λευκόχρυσου (Pt), έτσι ώστε κατά τη διάρκεια της απόθεσης να υπάρχει η μέγιστη δυνατή συμμετρία στις δυναμικές γραμμές και το στρώμα να αναπτύσσεται ομοιογενώς, συμμετρικά πάνω στην επιφάνειά του. Τέλος, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (SSE) είναι εκείνο ως προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κορεσμένων θειικών (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), έτσι ώστε να μην αποτελούν δηλητήρια για αυτό τα διαλύματα ηλεκτροαπόθεσης. [25], [28]

## ❖ Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης είναι το όργανο με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξής μας. Είναι μία ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε σταθερή ή παλμική τιμή δυναμικού ή και να σαρώσουμε μια περιοχή δυναμικού (κυκλική βολταμετρία). 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 καθορίστηκαν οι συνθήκες του πειράματος. Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία απεικονίζεται παρακάτω.<sup>[25],[28]</sup>



**Εικόνα 4-5** Ποτενσιοστάτης

Εφόσον το πλέγμα λευκόχρυσου έχει καθαριστεί κατάλληλα, τοποθετείται στην ηλεκτροχημική κυψελίδα στην οποία περιέχεται το διάλυμα που παρασκευάσαμε όπως περιγράφεται παραπάνω. Αφού γίνει η συνδεσμολογία των ηλεκτροδίων με τον ποτενσιοστάτη και το πολύμετρο, ενεργοποιούμε τις συσκευές και ξεκινάμε με τη βοήθεια του υπολογιστή και του προγράμματος VoltaMaster την ηλεκτροαπόθεση των δοκιμίων μας.<sup>[32],[36]</sup>

#### **4.5. Ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού**

Από το πρόγραμμα VoltaMaster επιλέγουμε την εφαρμογή Chrono Coulometry για την πραγματοποίηση της ηλεκτροαπόθεσης υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού. Στην καρτέλα που εμφανίζεται επιλέγουμε τις συνθήκες κάτω από τις οποίες θέλουμε να πραγματοποιηθεί το πείραμά μας. Ρυθμίζουμε λοιπόν κατά σειρά το δυναμικό στην τιμή  $-1000$  mV, το βήμα μέτρησης (δηλαδή το χρόνο που μεσολαβεί για την καταγραφή δύο διαδοχικών μετρήσεων) στα  $0.5$  sec καθώς και το χρόνο απόθεσης. Η τελευταία παράμετρος είναι αυτή που έχουμε επιλέξει να μεταβάλλουμε σε αυτή τη σειρά πειραμάτων. Αφού ρυθμιστούν οι παράμετροι αυτές, τοποθετείται το ηλεκτρόδιο, το οποίο έχει μόλις ολοκληρώσει τα στάδια καθαρισμού που περιγράψαμε, στην ειδική υποδοχή της καθόδου. Στη συνέχεια αυτό βυθίζεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και αμέσως μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή δίνεται εντολή να ξεκινήσει η απόθεση. Μόλις συμπληρωθεί ο χρόνος απόθεσης που έχουμε επιλέξει, η διαδικασία σταματάει αυτόματα κι εμείς εξάγουμε το ηλεκτρόδιο, το ξεπλένουμε με υπερκαθαρό νερό και το αφήνουμε να

στεγνώσει. Επίσης μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για το φορτίο που έχει επικαθίσει στην επιφάνεια του κάθε δοκιμίου. Οι τιμές που παίρνουμε είναι υπολογισμένες σε  $Cb/cm^2$ , πολλαπλασιάζοντας λοιπόν με  $1.131\text{ cm}^2$  που είναι το εμβαδό επιφάνειας του ηλεκτροδίου, προκύπτει το συνολικό φορτίο που έχει εναποτεθεί στην επιφάνειά του. Με τον τρόπο αυτό έχουμε παράξει τα ηλεκτροαποθέματα τόσο σε Τιτάνιο όσο και Νικέλιο ( $CuInSe_2/Ti$  και  $CuInSe_2/Ni$  αντίστοιχα).<sup>[32], [36]</sup>

#### 4.6. Ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού

Για την περίπτωση απόθεσης σε συνθήκες παλμικού δυναμικού επιλέγεται από το πρόγραμμα VoltaMaster η εφαρμογή Chrono Amperometry. Στην καρτέλα που εμφανίζεται επιλέγουμε τις συνθήκες κάτω από τις οποίες θέλουμε να πραγματοποιηθεί η απόθεση. Κατά την εφαρμογή του παλμικού δυναμικού στην ηλεκτρολυτική απόθεση των δοκιμίων μπορούμε να μεταβάλλουμε τέσσερις ανεξάρτητες μεταβλητές, οι οποίες είναι:

- ❖ το δυναμικό αιχμής  $V_1$  (Potential 1)
- ❖ το δυναμικό αναστροφής  $V_2$  (Potential 2)
- ❖ ο χρόνος απόθεσης  $t_{on}$
- ❖ ο χρόνος μη απόθεσης  $t_{off}$ .

Από τις μεταβολές αυτών των παραμέτρων επηρεάζονται ο κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης, η περίοδος, άρα και η συχνότητα των παλμών, γι' αυτό και χαρακτηρίζονται ως εξαρτημένες μεταβλητές. Δουλεύοντας, λοιπόν, σε παλμικό δυναμικό μπορούμε να δημιουργήσουμε ένα ευρύ φάσμα συνδυασμών στα πειράματά μας.<sup>[32], [36]</sup>

Τα δοκίμια παρήχθησαν υπό τις εξής συνθήκες: (Potential 1)  $V_1 = -1200\text{ mV}$  για  $t_1 = 0,1\text{ sec}$  και (Potential 2)  $V_2 = -300\text{ mV}$  για  $t_2 = 0,9\text{ sec}$ . Είναι οι συνθήκες που έχουν βρεθεί ότι ευνοούν το σχηματισμό λεπτών υμενίων  $CuInSe_2$  με τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα.<sup>[32], [36]</sup> Ο χρόνος που μεσολαβεί για την καταγραφή δύο διαδοχικών μετρήσεων ορίζεται στα  $0,05\text{ sec}$ . Η παράμετρος που μεταβάλλουμε σε αυτή τη σειρά πειραμάτων είναι ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων απόθεσης.

Αφού ρυθμίσουμε τις συνθήκες απόθεσης, τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο στην ειδική υποδοχή της καθόδου και η διαδικασία είναι πανομοιότυπη με αυτήν που περιγράφεται παραπάνω στην ηλεκτροαπόθεση με επιβολή συνεχούς δυναμικού.

Με τον τρόπο αυτό έχουμε παράξει ηλεκτροαποθέματα σε επιφάνειες Νικελίου ( $CuInSe_2/Ni$ ).

#### 4.7. Παρατηρήσεις

Μετά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης υπό συνθήκες είτε συνεχούς είτε παλμικού δυναμικού, οι αλλαγές στη μορφολογία των επιφανειών των δοκιμίων (Τιτανίου και Νικελίου) είναι έντονες. Η μέχρι πρότινος γυαλιστερή σαν καθρέφτης επιφάνεια των ηλεκτροδίων, έχει γίνει τώρα ματ και έχει αποκτήσει ένα ανθρακί-μαύρο χρώμα. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο φορτίο που εναποτίθεται στην επιφάνειά του, πιστοποιεί ότι η ηλεκτροαπόθεση ήταν επιτυχής.



**Εικόνα 4-6** Ηλεκτρόδια Τιτανίου πριν την ηλεκτροαπόθεση



**Εικόνα 4-7** Ηλεκτρόδια Τιτανίου μετά την ηλεκτροαπόθεση

#### 4.8. Χημική κατεργασία των ηλεκτροδίων $\text{CuInSe}_2/\text{Ti}$ και $\text{CuInSe}_2/\text{Ni}$

Τα δείγματα τιτανίου και νικελίου που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης υπό συνθήκες συνεχούς δυναμικού, μετά την παρασκευή τους υπέστησαν χημική προσβολή (etching) με κατάλληλο διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) συγκέντρωσης 0,5 M.

Είναι μία διαδικασία που ακολουθεί την απόθεση (post-deposition treatment), και επιδρά στη σύνθεση, τη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα των υμενίων, ενώ επηρεάζει και τις οπτικές ιδιότητές τους. Η μέθοδος αυτή συνηθίζεται για την απομάκρυνση περίσσειας χαλκού και γενικά χαλκογενιδίων από τα υμένια. Ο



χρόνος που διαρκεί η χημική προσβολή δεν έχει δείξει να έχει κάποια επίδραση στη στοιχειομετρία των υμενίων. Στο πείραμά μας, η βύθιση του δοκιμίου στο διάλυμα KCN διήρκησε 10 sec. Σε λεπτά υμένια με μικρό πάχος, άρα και φορτίο ηλεκτρόλυσης, είναι πιθανό μετά την επεξεργασία αυτή να προκληθεί μερική αποκόλληση του υμενίου από το δοκίμιο.<sup>[39], [40]</sup>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

---

## 5. Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

### 5.1. Εισαγωγή

Τα δείγματα που θα παρουσιάσουμε παρακάτω έχουν παρασκευαστεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από όξινα υδατικά διαλύματα με σύσταση:

1 mM Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
10 mM In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
2 mM SeO <sub>2</sub>
60 mM KNO <sub>3</sub>
25 mM Na <sub>3</sub> Cit
pH = 1.75, R.T.

Έχει σημασία να τονίσουμε ότι η απόθεση του κάθε δείγματος γίνεται κάθε φορά σε καινούριο διάλυμα, ώστε αφενός να είναι ίδια η σύσταση του διαλύματος, αφετέρου να αποφύγουμε οποιοδήποτε φαινόμενο γήρανσης.

Μετά την παρασκευή μέσω ηλεκτρολυτικής απόθεσης και τη χημική κατεργασία των δειγμάτων με το διάλυμα κυανιούχου καλίου, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους, ο οποίος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- 1) Το χαρακτηρισμό της δομής των εναποτιθέμενων στρωμάτων με χρήση περιθλασιμέτρου ακτινών Χ (XRD).
- 2) Τον οπτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).
- 3) Την μικροανάλυση ακτινών Χ από διασπορά ενέργειας (EDAX).

Το πρώτο στάδιο επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής: το δοκίμιο τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφορέα και στη συνέχεια τοποθετείται στο εσωτερικό της συσκευής του XRD. Μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή και του ειδικού προγράμματος EVA, επιλέγεται να πραγματοποιηθεί σάρωση του δείγματος σε γωνίες 2θ από 10° έως 60° με βήμα μετρήσεων 0.083°/sec. Η διαδικασία της ανάλυσης του δείγματος διαρκεί περίπου 10 λεπτά και στο διάγραμμα που προκύπτει ο οριζόντιος άξονας αναφέρεται στις γωνίες 2θ και ο κατακόρυφος στις απαριθμήσεις του οργάνου

όσον αφορά τις εντάσεις των κορυφών (Intensity σε cps). Η ταυτοποίηση που πραγματοποιήθηκε μετά έγινε βάση προτύπων, ενώσεων και στοιχείων, που παρατίθενται στο παράρτημα.

Σκοπός του δεύτερου σταδίου είναι η μελέτη της μικροδομής των εναποτιθέμενων στρωμάτων που δημιουργήθηκαν στα δοκίμια. Για το λόγο αυτό τραβήχτηκαν και φωτογραφίες που θα παρουσιαστούν παρακάτω σε διάφορες μεγεθύνσεις.

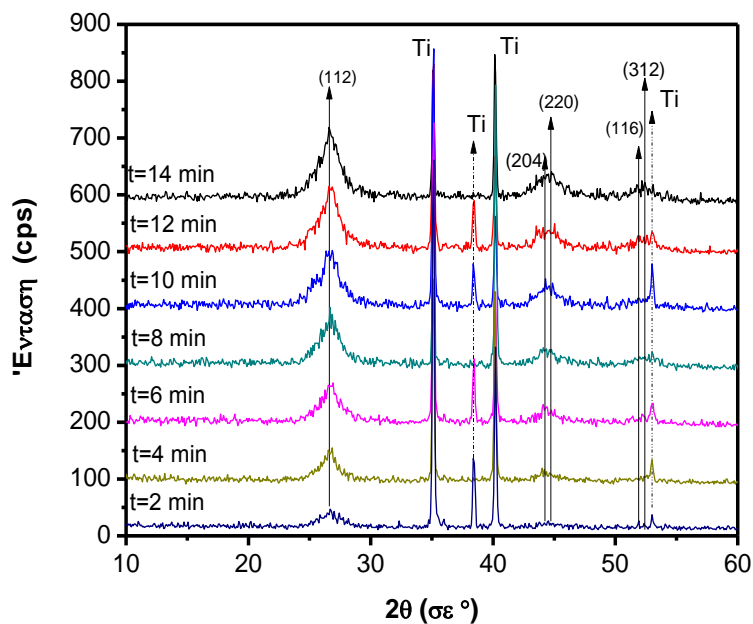
Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο ολοκληρώνεται η διαδικασία χαρακτηρισμού των δοκιμίων με τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης. Η σύσταση αυτή απεικονίζεται σε εικόνες που παρατίθενται παρακάτω ύστερα από την εξέταση με SEM.

## **5.2. Ηλεκτροαπόθεση σε τιτάνιο υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού**

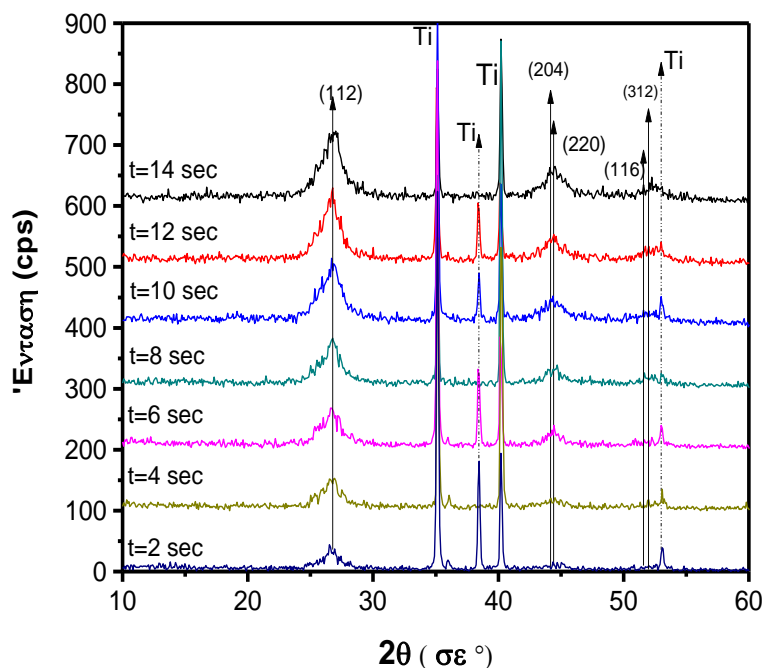
Σε αυτή την παράγραφο θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα της μελέτης της δομής, της μορφολογίας και της στοιχειομετρίας λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού  $\text{CuInSe}_2$  σε υπόστρωμα τιτανίου Ti. Η παράμετρος που μεταβάλλουμε σε αυτή τη σειρά πειραμάτων είναι ο διαφορετικός χρόνος απόθεσης. Η σύσταση του λουτρού παραμένει συνεχώς η ίδια.

Η μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής των υμενίων έγινε με την τεχνική X.R.D.. Δείγματα με υμένια καλής κρυσταλλικότητας, που περιέχουν την επιθυμητή χαλκοπυριτική φάση  $\text{CuInSe}_2$ , αναμένεται βάση των προτύπων να εμφανίσουν τα κρυσταλλικά επίπεδα (112), (204), (220), (116) και (312) σε γωνίες  $2\theta$  ίσες με  $26.5^\circ$ ,  $44.1^\circ$ ,  $44.2^\circ$ ,  $52.2^\circ$  και  $52.4^\circ$  αντίστοιχα. Όσο περισσότερα επίπεδα εντοπιστούν, τόσο πιο κρυσταλλική δομή θα έχει το υμένιο. Η ύπαρξη κρυσταλλικών επιπέδων στην ακτινοανάλυση X.R.D. σε γωνίες που διαφέρουν περισσότερο από  $0.05^\circ$  από τις πρότυπες τιμές αντιστοιχούν σε μη κρυσταλλικές φάσεις είτε διμερών είτε τριμερών ενώσεων διαφορετικής στοιχειομετρίας από την ιδανική.

Οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας έγιναν σε γωνίες  $2\theta$  από  $10^\circ$  έως  $60^\circ$ , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το βήμα σάρωσης ήταν  $0.083^\circ/\text{sec}$ . Τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε διαγράμματα έντασης (Intensity, σε cps- counts per second) συναρτήσει της γωνίας σάρωσης ( $2\theta$  σε μοίρες). Σε αυτά τα γραφήματα δεν έχουμε προσδιορίσει τις ακριβείς τιμές των εντάσεων των κορυφών, αλλά κάνουμε μία συγκριτική μελέτη των εντάσεων αυτών συναρτήσει του χρόνου απόθεσης για να δούμε πως επηρεάζεται η κρυσταλλικότητα του εκάστοτε υμενίου. Στη συνέχεια θα προχωρήσουμε και σε αναλυτική ταυτοποίηση των υμενίων, ώστε να εξακριβώσουμε ακριβώς τις διμερείς και τριμερείς ενώσεις πέραν της επιθυμητής που σχηματίζονται στα δοκίμια.



Σχήμα 5-1 Περιθλασιμετρία των δειγμάτων μετά την ηλεκτροαπόθεση



Σχήμα 5-2 Περιθλασιμετρία των δειγμάτων μετά την επεξεργασία με το KCN

Τα φάσματα ακτινοανάλυσης που παρουσιάζονται στα σχήματα 5-1 και 5-2 αφορούν στα δείγματά μας πριν και μετά τη χημική κατεργασία με το κυανιούχο κάλιο αντίστοιχα. Παρουσιάζονται ξεχωριστά γιατί διαπιστώνουμε

διαφοροποιήσεις στην κρυσταλλικότητά τους. Αυτό επιβεβαιώνεται και πειραματικά, τόσο από την αύξηση της έντασης της κορυφής (112), που γίνεται πιο ομοιόμορφη και οξεία, όσο και από την ομαλοποίηση του υποβάθρου και τη μείωση των κορυφών του υποστρώματος που βλέπουμε. Μετά την επεξεργασία, πιο οξείες έχουν γίνει και οι κορυφές (204) και (220). Βλέπουμε ότι η αύξηση του φορτίου ηλεκτρόλυσης οδηγεί σε αυξημένες εντάσεις κορυφών. Συνεπώς αποθέσεις για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια οδηγούν σε αύξηση της κρυσταλλικότητας των υμενίων, αφού εναποτίθεται περισσότερο υλικό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στην αύξηση του πάχους των υμενίων οφείλεται και το ότι η τρίτη κορυφή του τιτανίου που εμφανίζεται στις  $56^\circ$  'σβήνει' όσο αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης. Αυξάνεται το φορτίο ηλεκτρόλυσης, άρα και το πάχος του υμενίου, με αποτέλεσμα στα δείγματα που έχουν αποθεθεί για χρονική διάρκεια πάνω από δέκα λεπτά να μην είναι τόσο ορατό το υπόβαθρο στην ακτινοανάλυση.

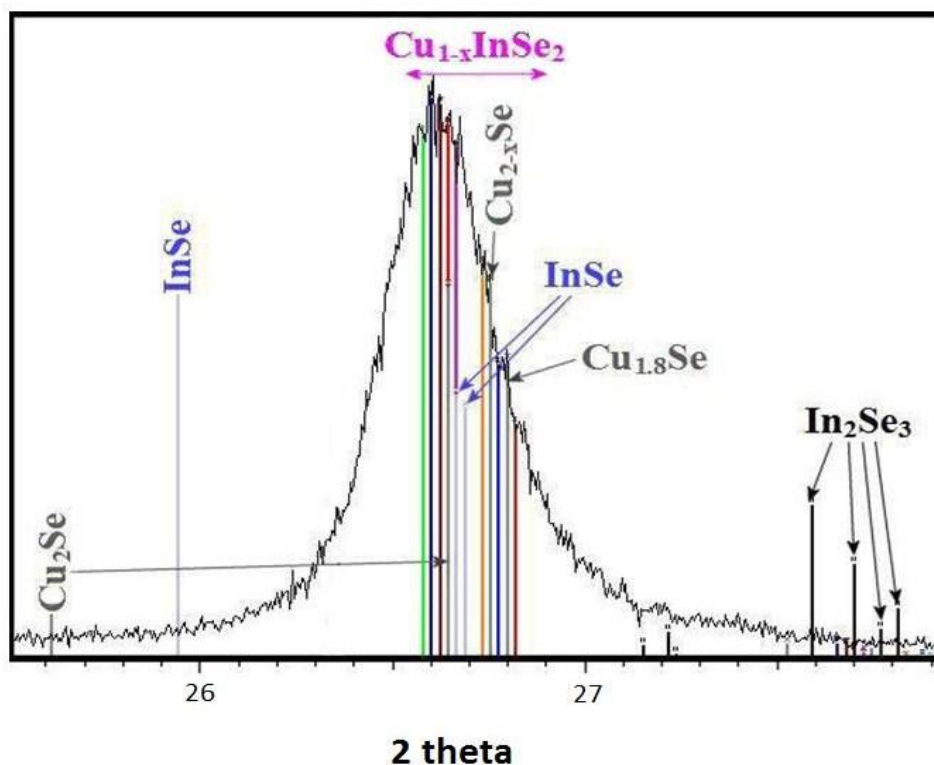
### ➤ Αναλυτική ταυτοποίηση στο XRD

Συγκρίνοντας τις πειραματικές τιμές των γωνιών στις οποίες εντοπίζουμε τις κορυφές στο ακτινοδιάγραμμα με τις πρότυπες θεωρητικές 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, ακόμα και της τάξης των  $\pm 0.05^\circ$  αποκλείονται ως επίπεδα διαφορετικού κρυσταλλικού προσανατολισμού ή διμερείς ενώσεις διαφορετικής στοιχειομετρίας.

Με την ταυτοποίηση των κορυφών όπως περιγράφεται παραπάνω αποδεικνύεται ότι από τα κρυσταλλικά επίπεδα του  $\text{CuInSe}_2$ , μόνο τα επίπεδα (112), (204) και (220) εμφανίζονται στα δείγματά μας. Οι υπόλοιπες κορυφές αντιστοιχούν σε διμερείς ενώσεις μεταξύ των Cu-Se ή σε τριμερείς ενώσεις με ελαφρώς διαφοροποιημένη στοιχειομετρία. Στη συνέχεια της επεξεργασίας των πειραμάτων μας θα προχωρήσουμε σε αναλυτική ταυτοποίηση των διμερών και τριμερών ενώσεων που δίνουν τις υπόλοιπες κορυφές ανάκλασης Bragg.

Ξεκινώντας, θα γίνει μία προσπάθεια να ταυτοποιήσουμε αναλυτικά την περιοχή γύρω από τις  $26^\circ$ , όπου εμφανίζεται το κρυσταλλικό επίπεδο (112) της τριμερούς ένωσης. Στην περιοχή αυτή λαμβάνονται κορυφές που αντιστοιχούν σε διμερείς και τριμερείς ενώσεις μεταξύ του χαλκού και του σεληνίου. Δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη διμερών ενώσεων χαλκού-ινδίου ή σεληνίου-ινδίου. Το ακτινοδιάγραμμα που βλέπουμε σε μεγέθυνση στο σχήμα 5-3 πραγματοποιήθηκε με χρήση περιθλασιμέτρου ακτινών Χ, αργή σάρωση σε ένα δείγμα με βήμα μετρήσεων

0.005/° και για γωνίες από 25.5° έως 27.9°. Η επεξεργασία που του έχει γίνει, προέκυψε με χρήση του προγράμματος EVA.



**Σχήμα 5-3** Ακτινοδιάγραμμα πολυκρυσταλλικού υμενίου με ρυθμό σάρωσης 0.005°/s

Από το διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι οι κορυφές που συναντώνται σε ένα εύρος γωνιών από 26.6° έως 26.8° αντιστοιχούν σε τριμερείς ενώσεις με παραπλήσια στοιχειομετρία με του  $\text{CuInSe}_2$ , στοιχειομετρία που προσεγγίζει την ιδανική 1:1:2. Για το λόγο αυτό το συγκεκριμένο εύρος γωνιών συναντάται στη βιβλιογραφία ως εύρος ομοιογένειας (homogeneity range). Εάν από την ανάλυση του υμενίου με EDAX διαπιστωθεί ότι εμφανίζει περίσσεια χαλκού τότε είναι εύλογο να υπάρχουν στο απόθεμα διμερείς ενώσεις σεληνιδίων του χαλκού  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (ειδικότερα  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  και  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ). Η ένωση  $\text{In}_2\text{Se}_3$  δεν υπάρχει στο αποτιθέμενο στρώμα, διότι δεν παρατηρούνται στο ακτινοδιάγραμμα οι κορυφές που υποδηλώνουν την ύπαρξή της. Επιπλέον, η ένωση  $\text{InSe}$  είναι απίθανο να περιέχεται στο υπό μελέτη δείγμα, γιατί η εντονότερη κορυφή της όπως δίνεται βάσει προτύπων συναντάται θεωρητικά περίπου στις 25.9° και αυτή δεν απαντάται στο διάγραμμά μας.

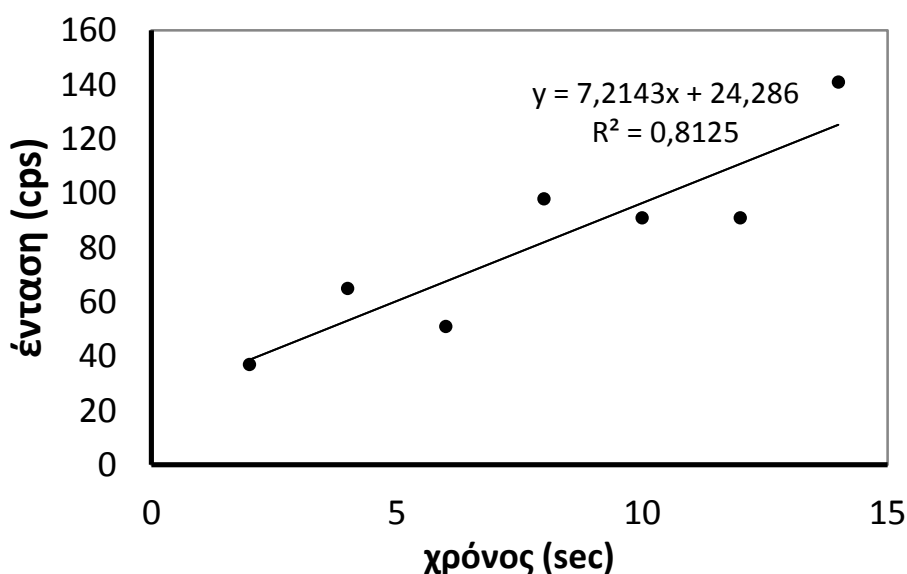
Η παρουσίαση των δειγμάτων θα γίνει με σειρά αυξανόμενου χρόνου απόθεσης. Στον επόμενο πίνακα (πίνακας 5-1) παρουσιάζονται αναλυτικά οι γωνίες 2θ και οι εντάσεις (Intensity) των κορυφών που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό επίπεδο (112) του  $\text{CuInSe}_2$ . Στον πίνακα δίνεται και η στήλη με τη ποσότητα  $d_{hkl}$ , η οποία

υπολογίζει την απόσταση μεταξύ των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων της οικογένειας (hkl).

Χρόνος (min)	Φορτίο (C)	Ισαπόσταση επιπέδων d(112)	Γωνία 2θ (σε °)	Ένταση (cps)	
					Μετά KCN
2	0,62	3,339	26,679	37	41
4	1,16	3,327	26,774	65	69
6	1,87	3,239	26,514	71	79
8	2,40	3,329	26,738	98	105
10	3,11	3,268	26,664	101	103
12	3,41	3,411	26,602	112	121
14	4,32	3,344	26,637	141	149

Πίνακας 5-1 Αποτελέσματα ακτινοανάλυσης X.R.D. των υμενίων Τιτανίου

Η παραπάνω ταξινόμηση ισοδυναμεί με ταξινόμηση κατά αυξανόμενο φορτίο, αφού το  $Q_{ηλ}$  είναι ανάλογο με το συνολικό χρόνο απόθεσης, όπως φαίνεται και στην παρακάτω γραφική παράσταση.



Σχήμα 5-4 Εξάρτηση της έντασης της κορυφής (112) από το χρόνο απόθεσης των δοκιμίων

Η επιφανειακή μορφολογία των υμενίων εξετάστηκε με την τεχνική S.E.M., ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της ατομικότητάς τους (At%) με την τεχνική E.D.A.X..

Τα χαρακτηριστικά στοιχεία σύστασης των υμενίων δίνονται στο συγκεντρωτικό πίνακα 5-2. Τα δείγματα έχουν ταξινομηθεί κατά αύξοντα χρόνο απόθεσης που

βλέπουμε στην πρώτη στήλη, ενώ το φορτίο της ηλεκτρόλυσης που διαπέρασε τα ηλεκτρόδια, το συναντάμε στη δεύτερη στήλη. Οι τελευταίες στήλες δίνουν την ατομικότητα (At%) των στερεών υμενίων σε Cu, In και Se με βάση την τεχνική E.D.A.X. πριν και μετά την επεξεργασία τους με το διάλυμα KCN. Η αναλογία των στοιχείων Cu:In:Se προσεγγίζει την αναμενόμενη στοιχειομετρικά 1:1:2 και βελτιώνεται μετά την επεξεργασία με το κυανιούχο κάλιο. Αυτό αποτελεί μία καλή ένδειξη ότι στα δείγματα περιέχεται η χαλκοπυριτική φάση του  $\text{CuInSe}_2$ .

Χρόνος (min)	Φορτίο (C)	Συγκέντρωση [Cu] (At %)		Συγκέντρωση [In] (At%)		Συγκέντρωση [Se] (At%)	
			μετά KCN		μετά KCN		μετά KCN
2	0.62	26.8	25.01	24.94	25.11	48.26	49.88
4	1.16	27.5	25.3	25.16	25.91	47.34	48.79
6	1.87	27.28	25.1	20.15	25.2	52.57	49.7
8	2.40	27.36	25.1	24.84	25.3	47.8	49.6
10	3.11	28.1	24.98	21.92	25.01	49.98	50.01
12	3.41	24.8	24.86	23.83	25.02	51.37	50.12
14	4.32	25.91	25.09	23.83	24.77	50.26	50.14

**Πίνακας 5-2** Στοιχεία σύστασης των υμενίων για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης

Τυχόν απόκλιση των παραχθέντων δοκιμίων από τη θεωρητική στοιχειομετρία μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις παραμέτρους απόκλισης από τη μοριακότητα  $\Delta m$  και απόκλισης από τη στοιχειομετρία σθένους  $\Delta s$ , που αναλύονται στο κεφάλαιο 1. Στον πίνακα 5-3 παρουσιάζονται οι παράμετροι αυτοί για κάθε δοκίμιο.

Χρόνος (min)	Απόκλιση μοριακότητας $\Delta m$		Απόκλιση στοιχειομετρίας $\Delta s$	
		Μετά KCN		Μετά KCN
2	0,075	-0,004	-0,046	-0,006
4	0,093	0,008	-0,081	-0,014
6	0,354	-0,004	0,198	-0,013
8	0,101	-0,008	-0,062	-0,018
10	0,282	-0,001	0,065	0,0001
12	0,041	-0,006	0,067	0,003
14	0,087	0,013	0,032	0,009

**Πίνακας 5-3** Υπολογισμός των παραμέτρων  $\Delta m$  και  $\Delta s$  για τα δοκίμια τιτανίου

Εξετάζοντας το λόγο απόκλισης από τη μοριακότητα, ο οποίος παίρνει θετικές τιμές,  $\Delta m > 0$ , μπορούμε να συμπεράνουμε ότι σε όλα τα αποτιθέμενα δοκίμια διαφαίνονται περιοχές πλούσιες σε χαλκό. Εκεί ακριβώς έρχεται να δράσει το KCN, με την ιδιότητα που έχει της απομάκρυνσης περίσσειας χαλκού και γενικά χαλκογενιδίων από το διάλυμα. Αυτό πρακτικά φαίνεται και στη διαφοροποίηση



του λόγου  $\Delta m$ , ο οποίος μετά τη χημική προσβολή των δοκιμίων με το KCN παίρνει τιμές  $\Delta m < 0$  στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Από τη στοιχειομετρία της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$ , αναμένουμε ο λόγος  $\Delta m$  να προσεγγίζει το μηδέν στα στοιχειομετρικά υμένα. Ειδικά μετά την επεξεργασία με το KCN σε όλα τα δείγματα η μεταβλητή αυτή προσεγγίζει το μηδέν με ακρίβεια χιλιοστού, στοιχείο ικανοποιητικό για τη στοιχειομετρία που έχει επιτευχθεί στα πειράματά μας.

Από τη μεταβλητή απόκλισης από τη στοιχειομετρία σθένους  $\Delta s$  μπορούμε να συμπεράνουμε για την περίσσεια ή όχι σεληνίου στο δοκίμιό μας, αφού μία τιμή  $\Delta s > 0$  αποτελεί ένδειξη για περίσσεια σεληνίου στο εξεταζόμενο δοκίμιο, ενώ μία τιμή  $\Delta s < 0$  αποτελεί ένδειξη για το αντίθετο. Όσο η τιμή της προσεγγίζει το μηδέν, τόσο πιο στοιχειομετρικό είναι το υμένιο που έχει εναποτεθεί. Στα παραπάνω δοκίμια, φαίνεται η επεξεργασία με το KCN να έχει συμβάλει στη βελτίωση της στοιχειομετρίας των δοκιμίων μας, αφού ο λόγος προσεγγίζει καλύτερα το μηδέν. Όταν μάλιστα είναι μεγαλύτερος και ο χρόνος απόθεσης (πάνω από τα δέκα λεπτά) βλέπουμε ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακρίβεια στη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή του  $\Delta s$ .

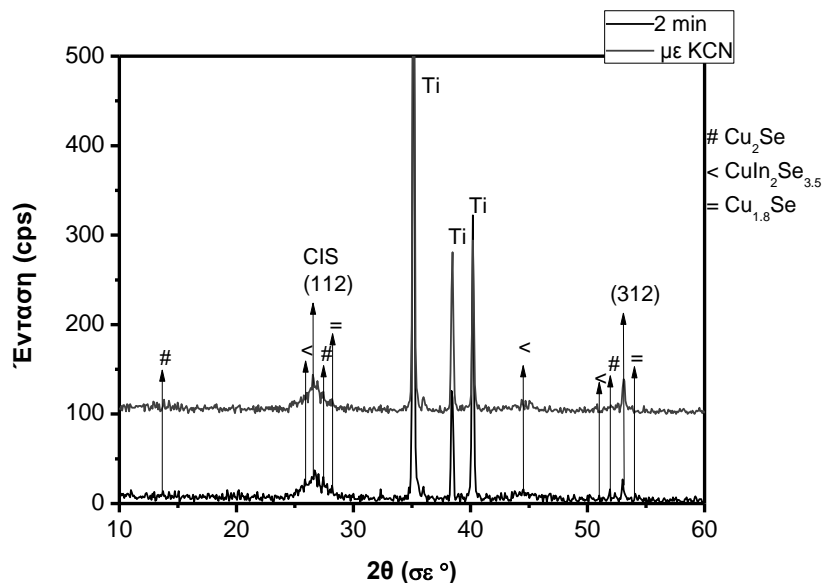
Παρακάτω παρουσιάζεται ο αναλυτικός χαρακτηρισμός των παραπάνω δειγμάτων του πίνακα 5-1 που περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό της δομής με χρήση περιθλασιμέτρου ακτινών X (XRD), τον οπτικό χαρακτηρισμό και τη στοιχειακή ανάλυση με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDAX).

### ❖ 1<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση είναι 2 min.

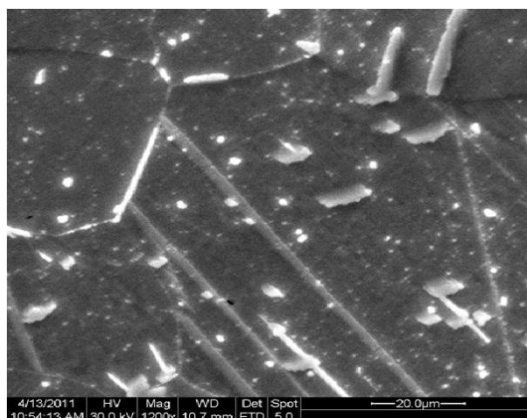
#### *Διάγραμμα XRD*

Ακολουθεί το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος που έχει υποστεί χρόνο απόθεσης 2 min, πριν και μετά τη χημική επεξεργασία με το KCN (μαύρη και γκρι γραφική παράσταση αντίστοιχα). Διακρίνουμε και στις δύο περιπτώσεις τις κορυφές του υποστρώματος τιτανίου, αφού το πάχος του δείγματος είναι αρκετά λεπτό με αποτέλεσμα οι ακτίνες X να μπορούν να το διακρίνουν. Επίσης φαίνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον προσανατολισμό (112) του  $\text{CuInSe}_2$ . Η ένταση της κορυφής πριν τη χημική επεξεργασία με το KCN είναι στα 37 cps, ενώ μετά αυξήθηκε στα 41cps. Επίσης, μετά τη χημική προσβολή παρατηρούμε μία σχετική ομαλοποίηση του υποβάθρου, ενώ οι κορυφές γίνονται πιο οξείες.



### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πήραμε μία μικρογραφία του επιστρώματος του δοκιμίου, η οποία φαίνεται παρακάτω σε μεγέθυνση x1200.



**Μικρογραφία 5-1** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό σε χρόνο απόθεσης 2 min

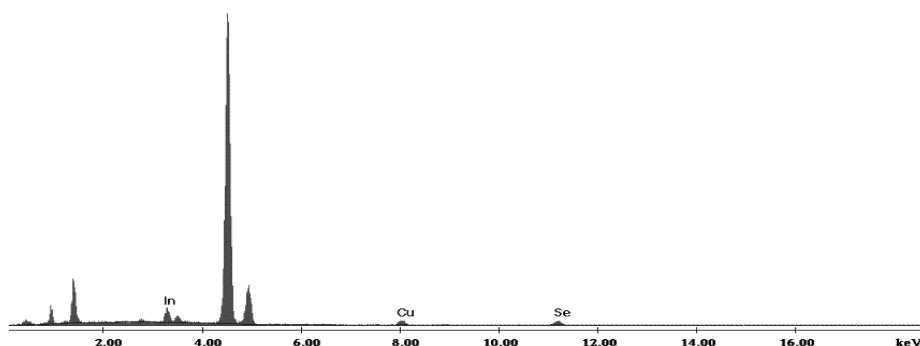
Στην παραπάνω φωτογραφία απεικονίζεται μία γενική κάτοψη της μορφολογίας της επιφάνειας του δείγματος. Ο μικρός χρόνος απόθεσης δεν έχει επιτρέψει πλήρως τη δημιουργία επιστρώματος, γι' αυτό δε μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα για τη δομή της επιφάνειάς του, η οποία από τη φωτογραφία αυτή δεν φαίνεται συμπαγής και ομοιόμορφη. Φαίνεται πάντως ότι ξεκινά η δημιουργία σφαιρικών κόκκων στο επίστρωμα.

Παρακάτω παραθέτουμε ένα πίνακα με τη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, έχουν υπολογιστεί οι λόγοι σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]). Όσο αυτοί οι

λόγοι πλησιάζουν στη μονάδα, τόσο πιο κοντά στη στοιχειομετρική είναι η σύσταση του δείγματος, πιο κοντά στην αναλογία 1:1:2 που ακολουθείται στην ένωση  $\text{CuInSe}_2$ . Επίσης δίνονται οι τιμές των λόγων αυτών και μετά την έγκαυση του δείγματος με το κυανιούχο κάλιο προς σύγκριση.

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
2	1,075	0,996	0,937	0,995

Από την ανάλυση EDAX, της οποίας τα αποτελέσματα για την κατά βάρος περιεκτικότητα και αναλογία των ατόμων παρουσιάζονται στον πίνακα 5-1, προκύπτει το διάγραμμα που φαίνεται παρακάτω.



### ❖ 2<sup>ο</sup> δείγμα

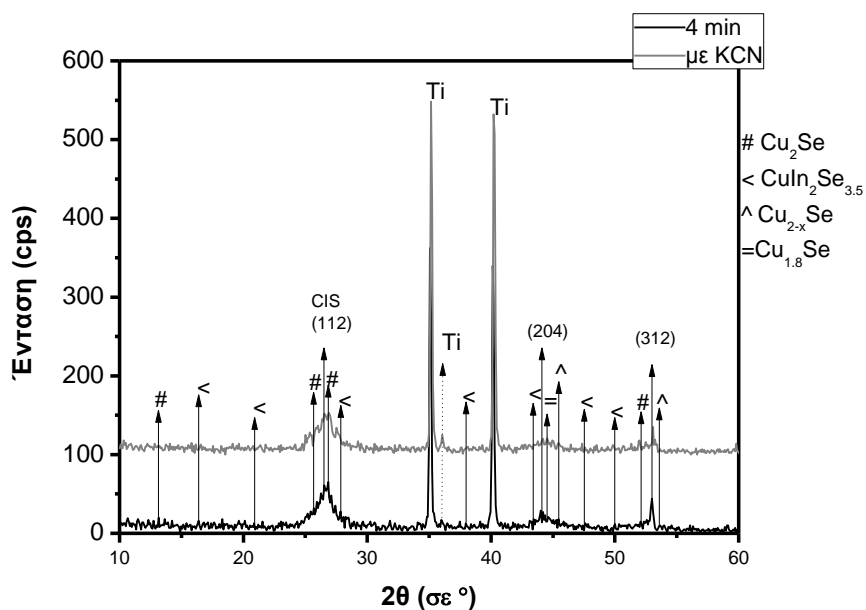
Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκτησε η απόθεση είναι 4 min.

#### Διάγραμμα XRD

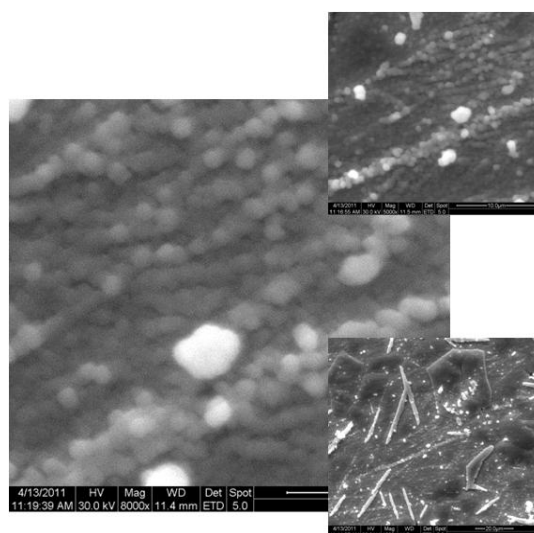
Παρακάτω παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα το δείγματος μετά από απόθεση 4 min. Η μαύρη γραφική παράσταση αντιστοιχεί στο δοκίμιο όπως παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης, ενώ με γκρι χρώμα παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του δοκιμίου αφού αυτό έχει υποστεί χημική διεργασία με το διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN).

Το πάχος του δοκιμίου είναι ιδιαίτερα λεπτό, γι' αυτό διακρίνονται έντονα οι δύο οξείες κορυφές τιτανίου, που είναι το υπόστρωμα. Πέρα από τον προσανατολισμό (112) του  $\text{CuInSe}_2$ , στο επίστρωμα συναντάμε και άλλα κρυσταλλογραφικά του επίπεδα, όπως τα (204) και (312). Παρατηρούμε ακόμα διμερείς ενώσεις σεληνιδίων του χαλκού, οι οποίες όμως μετά την έγκαυση μειώνονται σημαντικά. Πέρα από την επιθυμητή τριμερή ένωση, στο δοκίμιό μας διακρίνουμε και την παρεμφερή τριμερή ένωση  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ , ανεπιθύμητη φάση που όμως δεν έχει

αφαιρεθεί μετά τη χημική κατεργασία. Η ένταση της κορυφής (112) από 65 cps φτάνει στα 69 cps μετά τη διαδικασία με το KCN, γίνεται πιο οξεία, ενώ λιγότερος είναι και ο 'θόρυβος' του υποστρώματος.



### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX



**Μικρογραφία 5-2** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό σε χρόνο απόθεσης 4min.

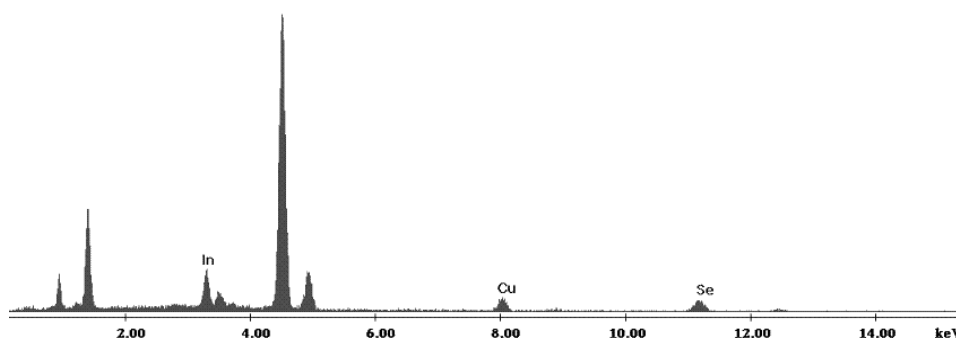
Παραπάνω παρουσιάζονται τρεις μικρογραφίες της επιφάνειας του δοκιμίου που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις. Η μεγάλη φωτογραφία απεικονίζει την επιφάνειά του με μεγέθυνση x8000, ενώ στις μικρότερες βλέπουμε σε μικρότερη μεγέθυνση την ίδια επιφάνεια (x5000 η πάνω

δεξιά μικρογραφία και x1200 η κάτω δεξιά). Παρατηρούμε περισσότερους κόκκους σε σχέση με πριν, ενώ σχηματίζονται και συσσωματώματα αυτών.

Για να εξετάσουμε την επίδραση της έγκαισης με KCN στις περιεκτικότητες των πρόδρομων υλικών, παρουσιάζουμε τα στοιχεία από την ανάλυση EDAX στον παρακάτω πίνακα:

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
4	1,093	1,008	0,899	0,984

Από την ανάλυση EDAX συνολικά πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, παίρνουμε το παρακάτω διάγραμμα. Συμπεραίνουμε και από τα στοιχεία του πίνακα παραπάνω ότι υπάρχει σχεδόν στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ των πρόδρομων υλικών Cu, In και Se, αφού οι λόγοι προσεγγίζουν ικανοποιητικά τη μονάδα.

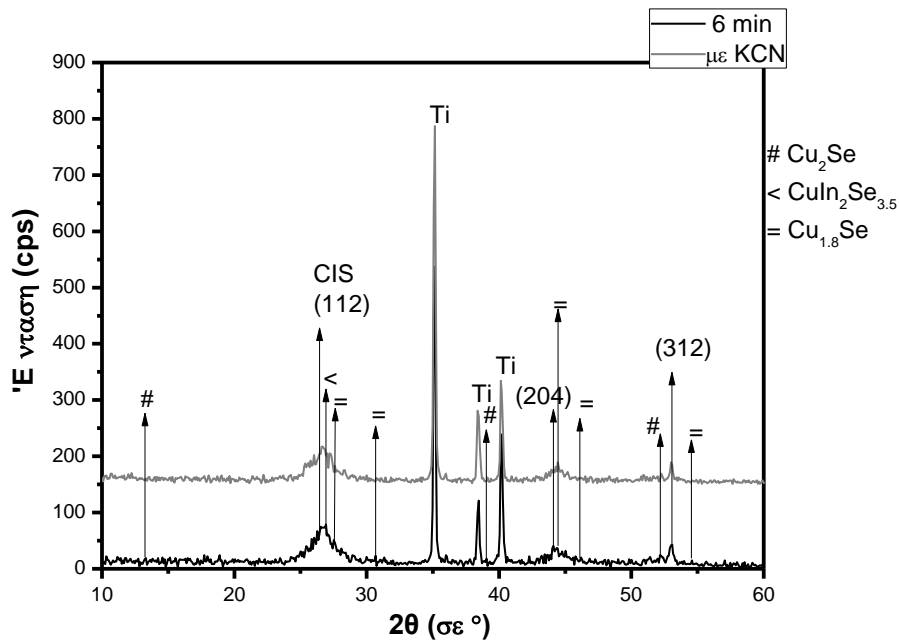


### ❖ 3<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκτησε η απόθεση είναι 6 min.

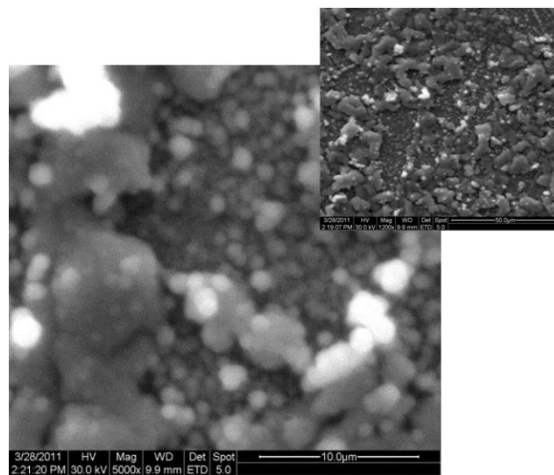
#### Διάγραμμα XRD

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD του δείγματος, πριν και μετά την επεξεργασία του με το κυανιούχο κάλιο KCN, μαύρη και γκρι γραφική παράσταση αντίστοιχα.



Και στις δύο περιπτώσεις διακρίνονται οι κορυφές του υποστρώματος τιτανίου. Όσον αφορά την ένωση  $\text{CuInSe}_2$  που εξετάζουμε, πέραν του επιθυμητού προσανατολισμού (112) που εμφανίζεται στις  $26,5^\circ$  περίπου, παρατηρούμε και κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (204) και (312). Η ένταση της κύριας κορυφής (112) πριν τη χημική κατεργασία είναι 71 cps, ενώ μετά αυξάνεται στα 79 cps.

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX



**Μικρογραφία 5-3** Γενική κάτοψη της επιφάνειας που παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό σε χρόνο απόθεσης 6 min.

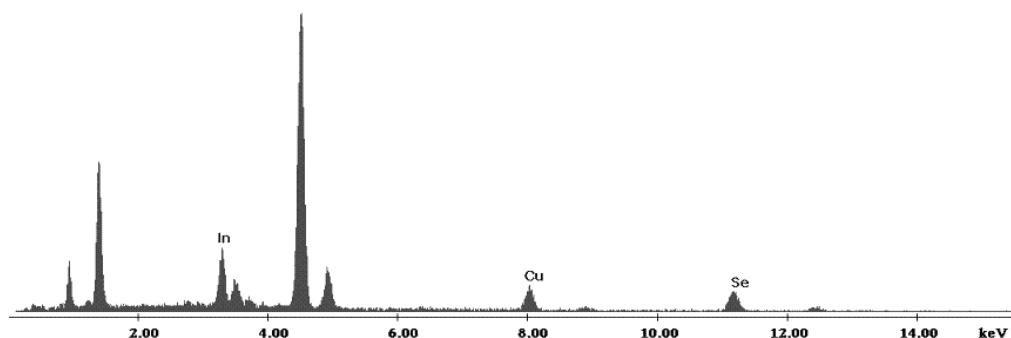
Η μεγέθυνση στη μεγάλη φωτογραφία είναι  $\times 5000$  ενώ στην πάνω δεξιά  $\times 1200$ . Οι άσπρες περιοχές που εμφανίζονται στη φωτογραφία είναι περιοχές όπου έχουμε

περίσσεια σεληνίου. Όσο πλησιάζουμε στην επιφάνεια του δοκιμίου, τόσο πιο ευδιάκριτοι γίνονται οι κόκκοι και τα συσσωματώματά τους. Εμφανίζει συμπαγή δομή, δεν παρατηρούνται ρωγμές ή αποκόλληση του επιστρώματος αλλά συνολικά την επιφάνεια του δοκιμίου δε μπορούμε να τη χαρακτηρίσουμε στυλπή.

Για να εξετάσουμε την επίδραση της έγκαισης με το κυανιούχο κάλιο στις περιεκτικότητες των πρόδρομων υλικών Cu, In και Se, καθώς και το πώς επηρεάζεται η τελική στοιχειομετρία του δείγματος, υπολογίζουμε από τα στοιχεία του πίνακα 5.1 τους παρακάτω λόγους [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]).

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
6	1,354	0,996	1,108	0,988

Παρατηρούμε ότι με την επεξεργασία αυτή και οι δύο λόγοι [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]) πλησιάζουν τη μονάδα, βελτιώνεται δηλαδή η στοιχειομετρία του υμενίου. Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα EDAX των περιεκτικότητων των στοιχείων της τριμερούς ένωσης, όπου παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση του ινδίου.



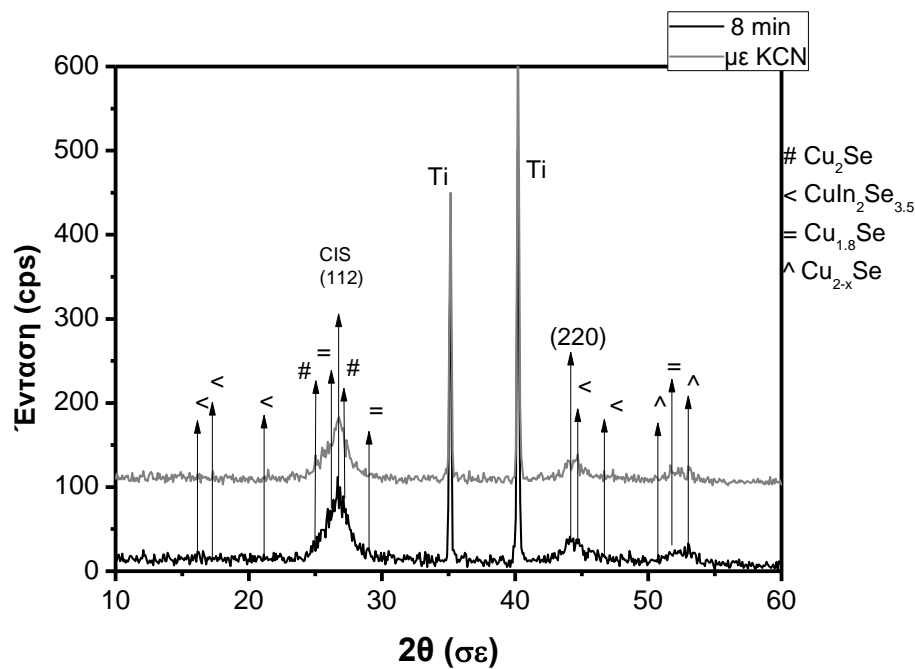
#### ❖ 4<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1 V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση είναι 8 min.

#### Διάγραμμα XRD

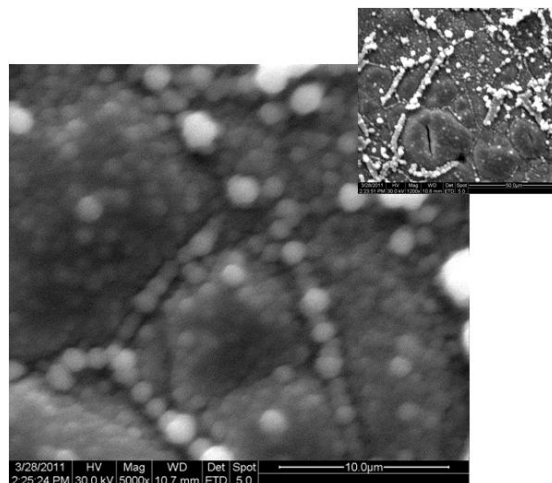
Ακολουθεί το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος πριν και μετά την κατεργασία του με το KCN (μαύρη και γκρι γραφική παράσταση αντίστοιχα). Στο διάγραμμα απεικονίζονται οι κορυφές του υποστρώματος τιτανίου, αφού το πάχος του δείγματος είναι αρκετά λεπτό με αποτέλεσμα οι ακτίνες X να μπορούν να το διαπερνούν. Επίσης φαίνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον προσανατολισμό (112) του  $\text{CuInSe}_2$  και η κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (220) της ένωσης. Η ένταση της κορυφής πριν τη χημική κατεργασία είναι στα 98 cps, ενώ μετά την επεξεργασία του με το κυανιούχο κάλιο αυξήθηκε στα 105 cps.

Επίσης, μετά τη χημική προσβολή παρατηρούμε μία σχετική ομαλοποίηση του υποβάθρου, ενώ οι κορυφές γίνονται πιο οξείες.



#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Έχουν ληφθεί δύο φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που φαίνονται παρακάτω. Στη μεγάλη έχει γίνει μεγέθυνση x5000, ενώ στην πάνω δεξιά βλέπουμε μία κάτοψη τη επιφάνειας του δοκιμίου μικρότερης μεγέθυνσης (x1200).



**Μικρογραφία 5-4** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό σε χρόνο απόθεσης 8 min

Η επιφανειακή μορφολογία SEM του δείγματος είναι πορώδης και δείχνει μία δομή συμπαγή αλλά ανομοιόμορφη. Βλέπουμε ότι αναπτύσσονται διάφοροι επιμήκεις

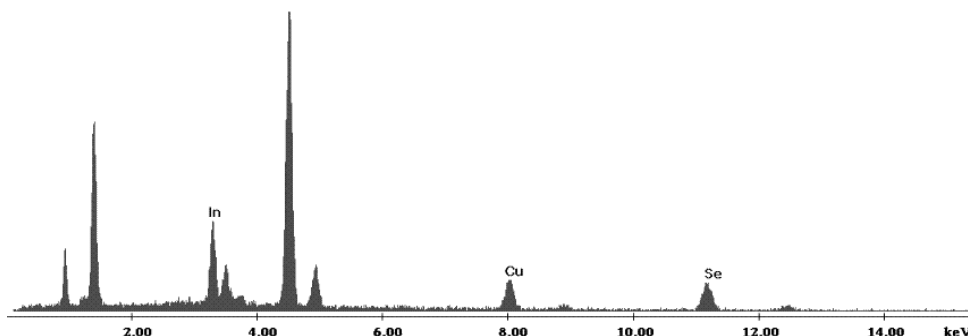


σηματισμοί, πλούσιοι σε σελήνιο, όπως μαρτυρά το άσπρο χρώμα των κόκκων τους.

Για να εξετάσουμε κατά πόσο τα παραχθέντα υμένα έχουν δομή κοντά στη στοιχειομετρική, μελετάμε τους λόγους  $[Cu]/[In]$  και  $[Se]/([Cu]+[In])$  που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα για πριν και μετά την έγκαυση.

Χρόνος (min)	$[Cu] / [In]$		$[Se] / ([Cu] + [In])$	
		μετά KCN		μετά KCN
8	1,101	0,992	0,916	0,984

Από τη στοιχειακή ανάλυση EDAX, παρατηρούμε ότι μετά την κατεργασία με το KCN εμφανίζεται περίσσεια ινδίου στο δοκίμιο, που οφείλεται στην απομάκρυνση των χαλκογενιδίων. Αυτό αποτυπώνεται και στο λόγο  $[Cu]/[In]$ , του οποίου η τιμή πέφτει κάτω από τη μονάδα.

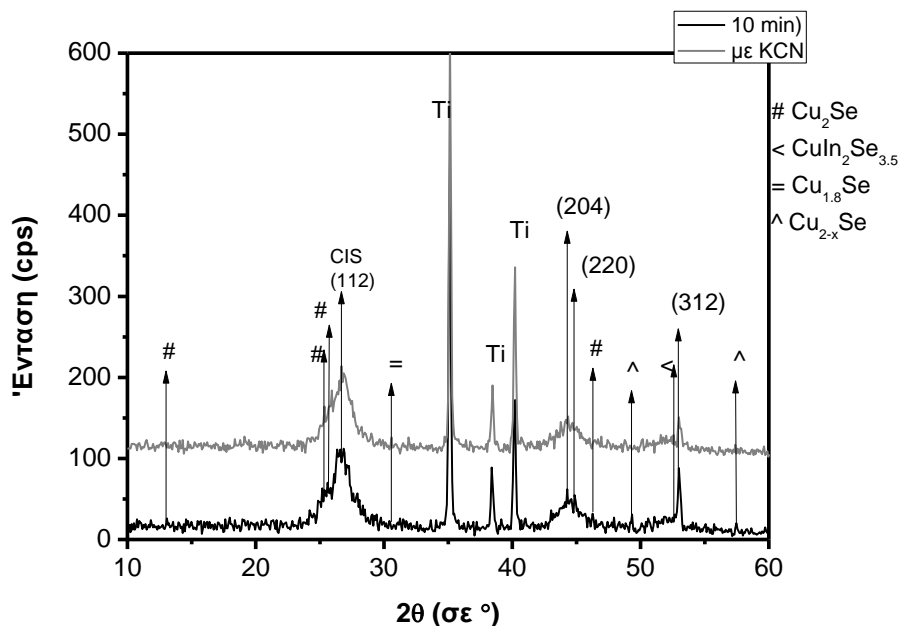


#### ❖ 5<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1 V. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση είναι 10 min.

#### Διάγραμμα XRD

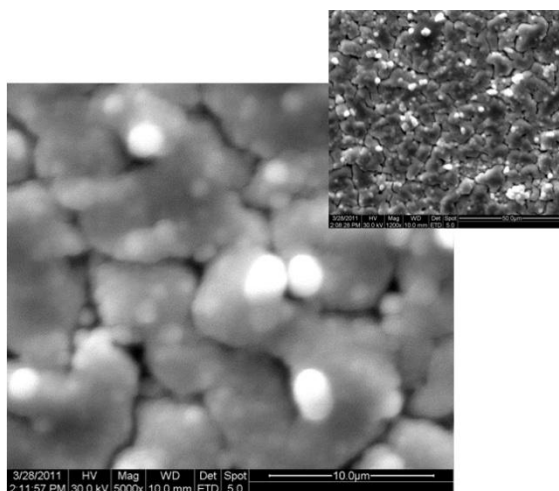
Παρακάτω βλέπουμε το διάγραμμα του δοκιμίου πριν και μετά την επεξεργασία του με το διάλυμα κυανιούχου καλίου KCN.



Διακρίνουμε και στις δύο περιπτώσεις τις κορυφές του υποστρώματος τιτανίου. Επίσης φαίνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον επιθυμητό προσανατολισμό (112) του  $\text{CuInSe}_2$ , αλλά και άλλες κορυφές που αντιστοιχούν στα επίπεδα (204), (220) και (312). Η ένταση της κορυφής πριν την κατεργασία με το KCN είναι στα 101 cps, ενώ μετά αυξάνεται στα 103 cps. Επίσης, μετά την κατεργασία του παρατηρούμε μία σχετική ομαλοποίηση του υποβάθρου, ενώ οι κορυφές γίνονται πιο οξείες.

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Έχουν ληφθεί δύο φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που φαίνονται παρακάτω. Στη μεγάλη έχει γίνει μεγέθυνση x5000, ενώ στην πάνω δεξιά βλέπουμε μία κάτοψη τη επιφάνειας του δοκιμίου μικρότερης μεγέθυνσης (x1200).



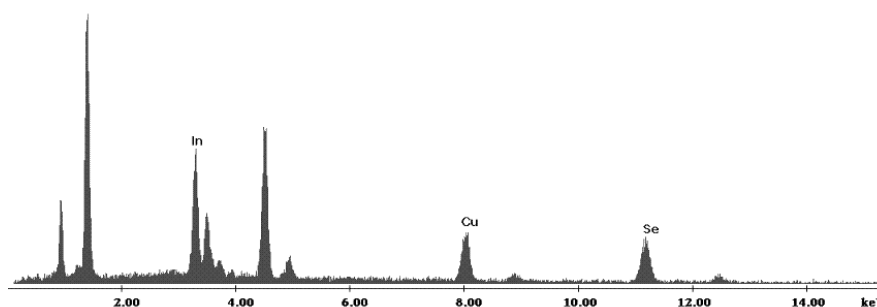
**Μικρογραφία 5-5** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό για απόθεση 10 min.

Η επιφανειακή μορφολογία του δοκιμίου είναι σφαιροειδής, φαίνεται πορώδης και ομοιογενής. Οι κόκκοι συγκροτούνται σε συσσωματώματα με πλούσια περιεκτικότητα σε σελήνιο, η παρουσία του οποίου αντικατοπτρίζεται στις περιοχές λευκού χρώματος.

Για να μελετήσουμε την επίδραση της έγκαισης με κυανιούχο κάλιο στην κρυσταλλικότητα των δοκιμίων, εξετάζουμε τους λόγους  $[Cu]/[In]$  και  $[Se]/([Cu]+[In])$ . Όταν αυτοί προσεγγίζουν τη μονάδα, όπως συμβαίνει και με το συγκεκριμένο δοκίμιο, η κρυσταλλικότητά του βελτιώνεται.

Χρόνος (min)	$[Cu] / [In]$		$[Se] / ([Cu] + [In])$	
		μετά KCN		μετά KCN
10	1,282	0,999	0,999	1,000

Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δοκιμίου που ελήφθησε με τη μέθοδο EDAX.

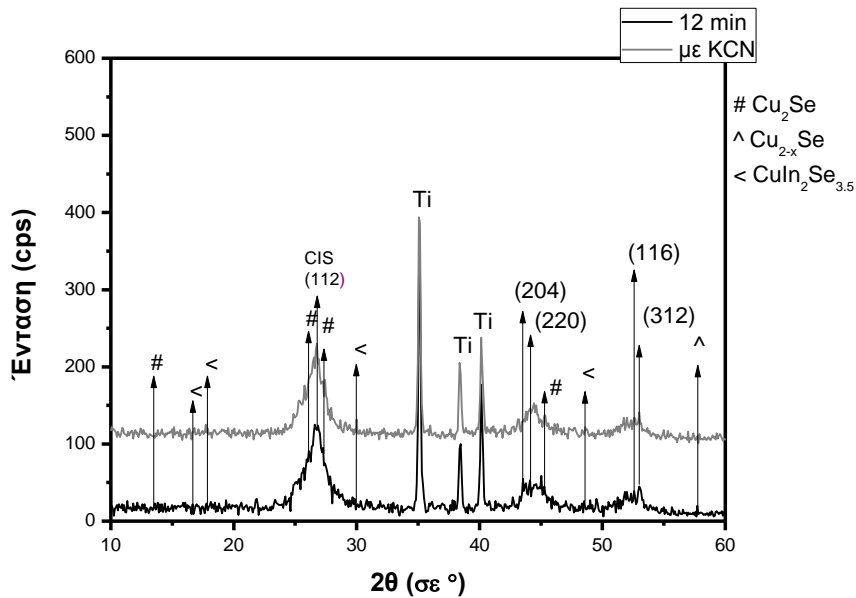


### ❖ 6<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση είναι 12 min.

#### Διάγραμμα XRD

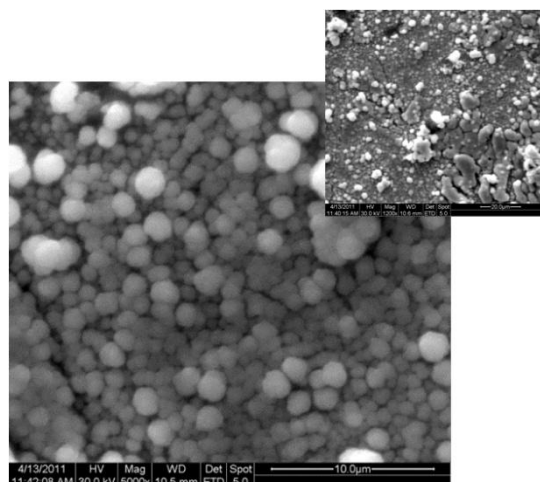
Ακολουθεί το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος, πριν και μετά την επεξεργασία του με κυανιούχο κάλιο KCN.



Πέρα από τις κορυφές του υποστρώματος του τιτανίου που παρατηρούνται λόγω λεπτού πάχους του υμενίου, διακρίνουμε και στις δύο γραφικές παραστάσεις κορυφές που αντιστοιχούν σε διαφορετικά κρυσταλλογραφικά επίπεδα του  $\text{CuInSe}_2$ : (112), (204), (220), (116) και (312). Η ένταση της κορυφής πριν την κατεργασία με KCN είναι στα 112 cps, ενώ μετά την επεξεργασία του με το κυανιούχο κάλιο αυξήθηκε στα 121 cps. Κάποιες κορυφές που αντιστοιχούν σε ανεπιθύμητες διμερείς φάσεις σεληνιούχου χαλκού, μετά την έγκαιρη απομακρύνονται από το δοκίμιο, με αποτέλεσμα την ομαλοποίηση του υποβάθρου του.

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Έχουν ληφθεί δύο φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που φαίνονται παρακάτω. Στη μεγάλη έχει γίνει μεγέθυνση x5000, ενώ στην πάνω δεξιά βλέπουμε μία κάτοψη τη επιφάνειας του δοκίμιου μικρότερης μεγέθυνσης (x1200).



**Μικρογραφία 5-6** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάσθηκε υπό σταθερό δυναμικό για απόθεση 12 min.

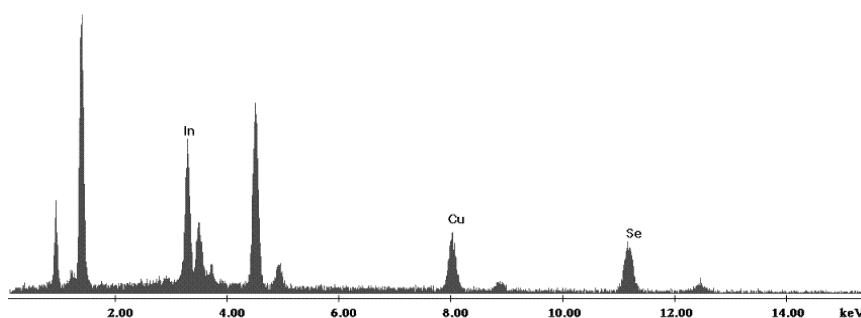
Πλησιάζοντας στην επιφάνεια του δοκιμίου με μεγέθυνση x5000 (μεγάλη φωτογραφία) βλέπουμε ότι αυτή είναι συμπαγής και χαρακτηρίζεται από μία συνέχεια κόκκων που στο κάτω δεξιά μέρος του δοκιμίου σχηματίζουν συσσωματώματα. Και εδώ διακρίνουμε περιοχές περίσσειας σεληνίου, οι οποίες απεικονίζονται με λευκό χρώμα.

Με την εξέταση των λόγων σύστασης  $[Cu]/[In]$  και  $[Se]/([Cu]+[In])$  θα εξετάσουμε την κρυσταλλικότητα του δοκιμίου και τι επίδραση είχε σε αυτήν η έγκαιρη με KCN.

Χρόνος (min)	$[Cu] / [In]$		$[Se] / ([Cu] + [In])$	
		μετά KCN		μετά KCN
12	1,041	0,994	1,056	1,005

Η κρυσταλλικότητα του υμενίου μετά τη χημική κατεργασία φαίνεται να βελτιώνεται, αφού οι λόγοι πλησιάζουν στη μονάδα αρκετά ικανοποιητικά, η στοιχειομετρία τους βελτιώνεται και με μικρότερη απόκλιση προσεγγίζουν στη στοιχειομετρική 1:1:2.

Παρακάτω φαίνεται η στοιχειακή ανάλυση EDAX πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου.

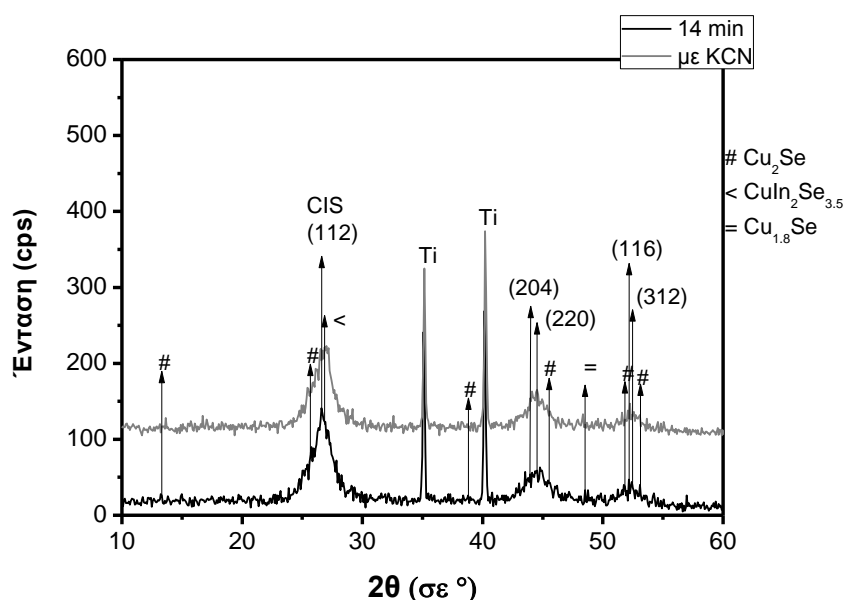


### ❖ 7<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση είναι 14 min.

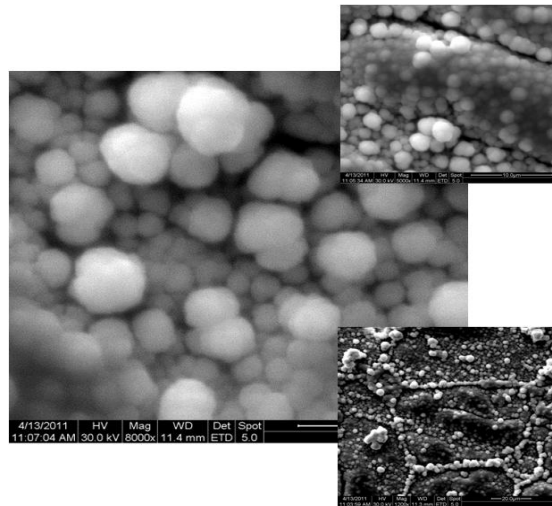
#### Διάγραμμα XRD

Ακολουθεί το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος πριν και μετά τη χημική κατεργασία με το KCN (μαύρη και γκρι γραφική αντίστοιχα). Διακρίνουμε και στις δύο περιπτώσεις τις κορυφές του υποστρώματος τιτανίου. Επίσης φαίνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον επιθυμητό προσανατολισμό (112) του  $\text{CuInSe}_2$ , όπως και κορυφές που αντιστοιχούν στα επίπεδα (204), (220), (116) και (312). Η ένταση της κορυφής πριν τη χημική προσβολή είναι ίση με 141 cps, ενώ μετά την αυξάνεται στα 149cps. Διακρίνουμε διμερείς ενώσεις σεληνιούχου χαλκού καθώς και μία τριμερή, με ελαφρώς διαφοροποιημένη στοιχειομετρία, την  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ .



#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Ελήφθησαν τρεις φωτογραφίες της επιφάνειας του δοκιμίου, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις η καθεμία. Η μεγέθυνση στη μεγάλη φωτογραφία είναι x8000 ενώ στην πάνω δεξιά x5000 και στην κάτω δεξιά x1200.



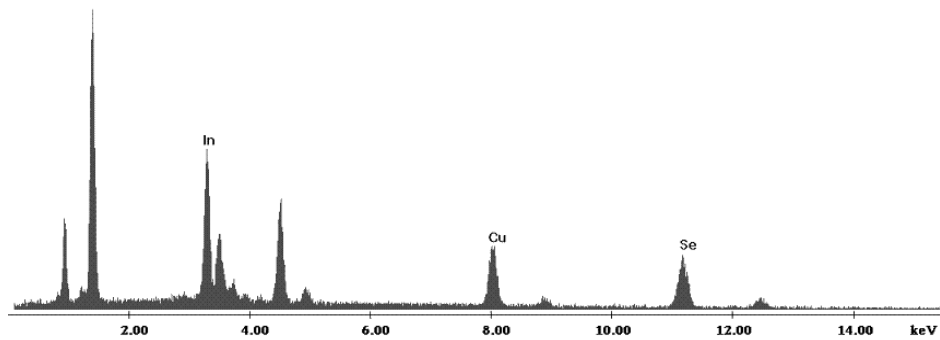
**Μικρογραφία 5-7** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό σε χρόνο απόθεσης 14 min

Από την μικρογραφία με τη μεγαλύτερη μεγέθυνση, παρατηρούμε ότι η επιφάνεια του δοκιμίου είναι συνεχής, φέρει σφαιρικούς κρυσταλλίτες με ευδιάκριτα όρια. Από τη φωτογραφία με τη μικρότερη μεγέθυνση, βλέπουμε ότι μακροσκοπικά οι κόκκοι αυτοί σχηματίζουν επιμήκεις σχηματισμούς. Συμπεραίνουμε ακόμα από τις λευκές περιοχές ότι το δοκίμιο περιέχει ενώσεις σεληνιδίων.

Από τον πίνακα παρακάτω παρατηρούμε ότι οι λόγοι σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]) μετά την έγκαιρη με το κυανιούχο κάλιο προσεγγίζουν καλύτερα τη μονάδα. Άρα μπορούμε να πούμε ότι η κρυσταλλικότητα του υμενίου βελτιώνεται με την επεξεργασία με το κυανιούχο κάλιο.

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
14	1,087	1,013	1,011	1,006

Η στοιχειακή ανάλυση του επιστρώματος φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα EDAX, όπου βλέπουμε σε περίσσεια να υπάρχει το ίνδιο, σε σχέση με το χαλκό και το σελήνιο. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην επεξεργασία με το KCN, δεδομένου ότι αφαίρεσε από το υμένιο την περίσσεια χαλκού, με αποτέλεσμα ο λόγος [Cu]/[In] να μειωθεί.

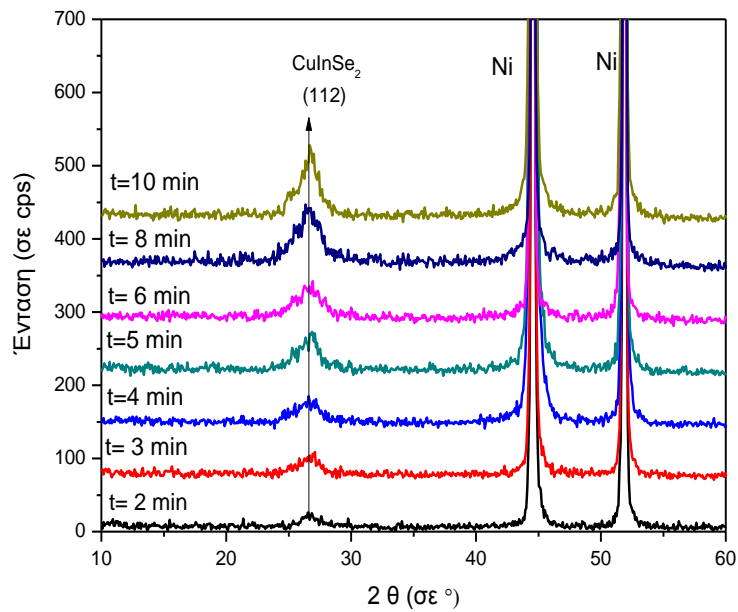


### 5.3. Ηλεκτροαπόθεση σε νικέλιο υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού

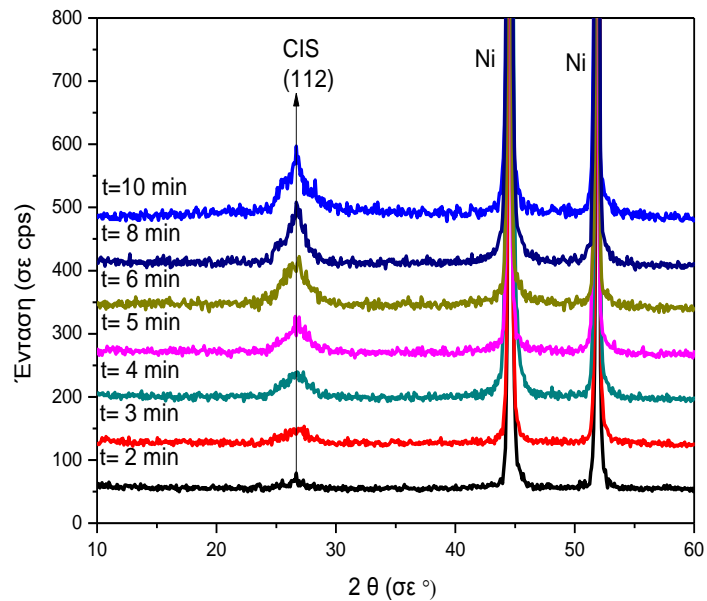
Σε αυτή την παράγραφο θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα της μελέτης της δομής, της μορφολογίας και της στοιχειομετρίας λεπτών υμενίων του τριμερούς ημιαγωγού  $\text{CuInSe}_2$  σε υπόστρωμα νικελίου Ni. Η παράμετρος που μεταβάλλουμε και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων είναι ο χρόνος απόθεσης. Παρασκευάζονται 9 δοκίμια, με χρόνους απόθεσης από 1 έως 10 min. Η σύσταση του λουτρού είναι ίδια με την οποία δουλέψαμε και στην προηγούμενη παράγραφο. Τα δείγματά μας, μετά την παρασκευή τους, έχουν υποστεί χημική προσβολή με κατάλληλο διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) συγκέντρωσης 1M.

Οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας έγιναν σε γωνίες  $2\theta$  από  $10^\circ$  έως  $60^\circ$ , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το βήμα σάρωσης ήταν  $0.083^\circ/\text{sec}$ . Τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε διαγράμματα έντασης (Intensity, σε cps- counts per second) συναρτήσει της γωνίας σάρωσης ( $2\theta$  σε μοίρες). Σε αυτά τα γραφήματα δεν έχουμε προσδιορίσει τις ακριβείς τιμές των εντάσεων των κορυφών, αλλά κάνουμε μία συγκριτική μελέτη των εντάσεων αυτών συναρτήσει του χρόνου απόθεσης για να δούμε πως επηρεάζεται η κρυσταλλικότητα του εκάστοτε υμενίου. Στη συνέχεια θα προχωρήσουμε και σε αναλυτική ταυτοποίηση των υμενίων, ώστε να εξακριβώσουμε ακριβώς τις διμερείς και τριμερείς ενώσεις πέραν της επιθυμητής που σχηματίζονται στα δοκίμια.





**Σχήμα 5-5** Περιθλασιμετρία των δειγμάτων



**Σχήμα 5-6** Περιθλασιμετρία των δειγμάτων μετά την επεξεργασία με KCN

Τα φάσματα ακτινοανάλυσης που παρουσιάζονται παραπάνω αφορούν στα αποτιθέμενα δοκίμια σε υπόστρωμα νικελίου πριν και μετά τη χημική κατεργασία τους με το κυανιούχο κάλιο αντίστοιχα. Διαπιστώνουμε διαφοροποιήσεις στην κρυσταλλικότητά τους, που σχετίζονται με την αύξηση της κορυφής (112) μετά τη

χημική επεξεργασία, η οποία γίνεται πιο ομοιόμορφη και οξεία. Δεν καταφέρνουμε να ταυτοποιήσουμε καμία άλλη κορυφή της τριμερούς ένωσης  $\text{CuInSe}_2$ , γιατί στις γωνίες που αναμέναμε να τις απαντήσουμε, είναι πολύ έντονες οι κορυφές του υποστρώματος νικελίου.

Η σταδιακή αύξηση του χρόνου απόθεσης δίνει υμένια μεγαλύτερου πάχους και οδηγεί σε αύξηση του φορτίου ηλεκτρόλυσης. Η παρουσίαση των δειγμάτων θα γίνει με σειρά αυξανόμενου χρόνου απόθεσης. Στον επόμενο πίνακα (πίνακας 5-4) παρουσιάζονται αναλυτικά οι γωνίες  $2\theta$  και οι εντάσεις (Intensity, μετρημένες σε cps) των κορυφών που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό επίπεδο (112) του  $\text{CuInSe}_2$ . Στον πίνακα δίνεται και η στήλη με τη ποσότητα  $d_{hkl}$ , η οποία υπολογίζει την απόσταση μεταξύ των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων της οικογένειας (hkl).

Χρόνος απόθεσης (min)	Φορτίο (C)	Ισαπόσταση επιπέδων d(112)	$2\theta$ (σε °)	Ένταση (cps)	
					μετά KCN
1	0,31	2,991	26,848	18	29
2	0,66	3,294	26,445	39	42
3	0,90	3,401	26,185	40	44
4	1,28	3,328	26,765	63	65
5	1,50	3,308	26,932	65	69
6	1,74	3,336	26,697	68	71
8	2,14	3,478	26,591	71	79
10	3,00	3,248	26,441	73	92

**Πίνακας 5-4** Αποτελέσματα ακτινοανάλυσης X.R.D. των υμενίων σε υπόστρωμα Ni

Παρατηρούμε ότι η ένταση της κορυφής (112) παρουσιάζει μία σχετική αύξηση συναρτήσει του φορτίου που επικάθεται στα δοκίμια. Δεδομένου ότι το φορτίο είναι ανάλογο του χρόνου, μπορούμε να συμπεράνουμε και από τον πίνακα 5-4, αυτό που φαίνεται στο ακτινοδιάγραμμα, ότι με αύξηση του χρόνου απόθεσης προκύπτουν κορυφές (112) ολοένα και αυξανόμενης έντασης.

Η επιφανειακή μορφολογία των υμενίων εξετάστηκε με την τεχνική S.E.M., ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της ατομικότητάς τους (At%) με την τεχνική E.D.A.X..

Τα χαρακτηριστικά στοιχεία σύστασης των υμενίων δίνονται στο συγκεντρωτικό πίνακα 5-5 κατά σειρά αυξανόμενου χρόνου απόθεσης που δίνεται στην πρώτη στήλη. Οι επόμενες στήλες δίνουν την ατομικότητα (At%) των στερεών υμενίων σε Cu, In και Se με βάση την τεχνική E.D.A.X. πριν και μετά τη χημική προσβολή με το KCN.

Χρόνος απόθεσης (min)	Συγκέντρωση [Cu] (At %)		Συγκέντρωση [In] (At%)		Συγκέντρωση [Se] (At%)	
		μετά KCN		μετά KCN		μετά KCN
1	33,95	25,81	19,42	24,25	46,63	49,94
2	31,82	25,13	23,11	25,11	45,07	49,76
3	31,83	25,24	21,66	24,77	46,51	49,99
4	30,02	25,01	23,06	24,98	46,92	50,01
5	31,27	25,02	22,66	24,99	46,07	49,99
6	26,28	26,12	24,66	23,92	49,06	49,96
8	28,91	25,61	23,58	24,37	47,51	50,02
10	27,39	25,88	25,45	24,11	47,16	50,01

**Πίνακας 5-5** Στοιχειακή ανάλυση των δοκιμίων πριν και μετά την επεξεργασία με KCN

Από τη στοιχειακή ανάλυση που παρατίθεται στον παραπάνω πίνακα διαπιστώνουμε ότι τα περισσότερα δοκίμιά μας αμέσως μετά την ηλεκτροαπόθεση εμφανίζουν περίσσεια χαλκού στην επιφάνειά τους. Παρατηρείται βέβαια ότι τα επίπεδα χαλκού μειώνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης, ακόμα και τότε όμως, παραμένουν πάνω από τα αναμενόμενα στοιχειομετρικά επίπεδα. Στην αφαίρεση των χαλκογενιδίων από τα υμένια έχει συμβάλει η χημική επεξεργασία των δειγμάτων με το διάλυμα KCN, μετά την οποία η αναλογία του χαλκού προς τα άλλα συστατικά (ίνδιο και σελήνιο) πλησιάζει τη στοιχειομετρική.

Θα εξετάσουμε τις παραμέτρους της απόκλισης από τη μοριακότητα  $\Delta m$  και της απόκλισης από τη στοιχειομετρία σθένους  $\Delta s$ , που αναλύονται στο κεφάλαιο 1, ως δείκτες για την κρυσταλλικότητα των παραγόμενων υμενίων.

Χρόνος απόθεσης (min)	Απόκλιση μοριακότητας Δm		Απόκλιση στοιχειομετρίας Δs	
		Μετά KCN		Μετά KCN
1	0,748	0,064	0,011	0,013
2	0,377	0,001	-0,109	-0,009
3	0,470	0,019	-0,039	0,004
4	0,302	0,001	-0,054	0,001
5	0,380	0,001	-0,072	0,000
6	0,066	0,092	-0,021	0,021
8	0,226	0,051	-0,046	0,013
10	0,076	0,073	-0,091	0,018

**Πίνακας 5-6** Υπολογισμός των παραμέτρων Δm και Δs για τα δοκίμια Νικελίου

Εξετάζοντας την παράμετρο Δm που εκφράζει την απόκλιση από τη μοριακότητα επιβεβαιώνεται η περίσσεια χαλκού στην επιφάνεια των υπό μελέτη δοκιμίων, αφού η παράμετρος παίρνει τιμές μεγαλύτερες του μηδενός. Μετά την επεξεργασία με το κυανιούχο κάλιο, οι τιμές αυτές παρουσιάζουν μία σχετική μείωση πλησιάζοντας στο μηδέν, που είναι η στοιχειομετρικά αναμενόμενη τιμή.

Από τη μελέτη της παραμέτρου Δs, οι τιμές που παίρνει πριν την έγκαιρη είναι στην πλειοψηφία τους αρνητικές. Αυτό αποτελεί ένδειξη του ότι η επιφάνεια των δοκιμίων μας είναι φτωχή σε κατιόντα, παρουσιάζει δηλαδή έλλειψη Se. Η μεταβλητή Δs μετά τη χημική επεξεργασία των δοκιμίων προσεγγίζει το μηδέν, άρα τα δοκίμια που έχουν παραχθεί έχουν σύσταση κοντά στην στοιχειομετρική.

Στο παρόν κεφάλαιο έχουν παραχθεί υπό συνθήκες συνεχούς δυναμικού -1 V εννέα αποθέματα σε υπόστρωμα Νικελίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρακάτω, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός αυτών των δειγμάτων, ο οποίος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- 1) Χαρακτηρισμός της δομής με χρήση περιθλασιμέτρου ακτινών Χ (XRD)
- 2) Οπτικός χαρακτηρισμός και στοιχειακή ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDAX).

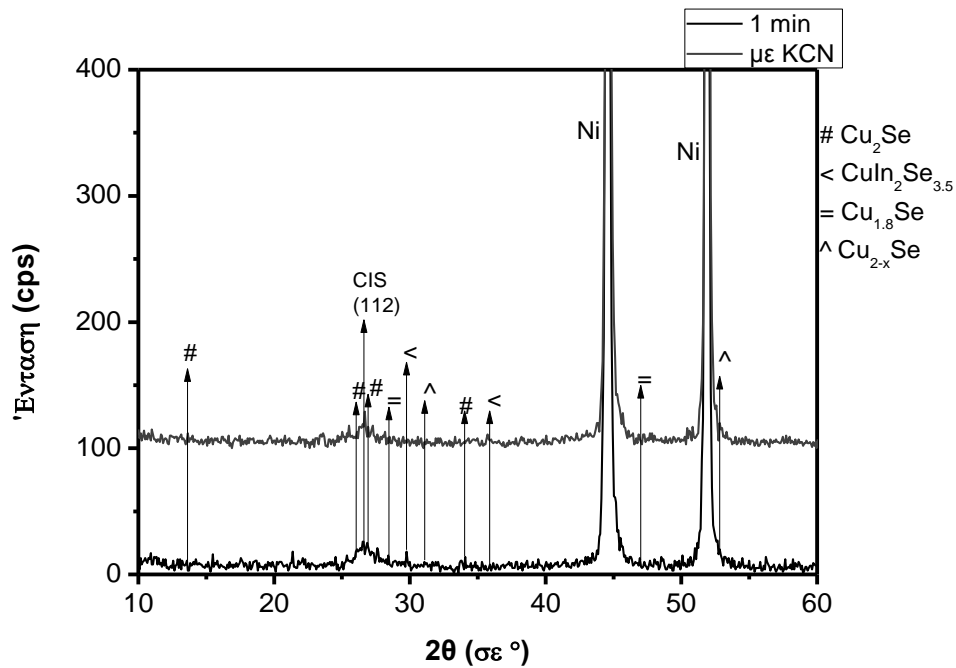
### ❖ 1<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1 V. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση είναι 1 min.

#### Διάγραμμα XRD

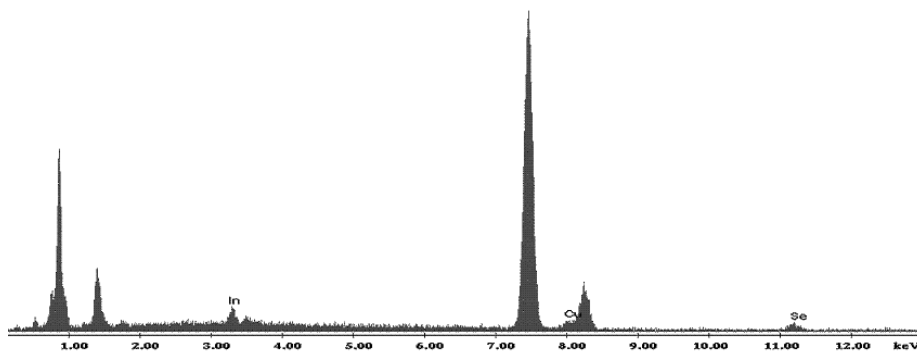
Ακολουθεί το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος πριν και μετά την επεξεργασία του με το KCN (μαύρη και γκρι γραφική αντίστοιχα). Διακρίνουμε και στις δύο περιπτώσεις τις κορυφές του υποστρώματος νικελίου, αφού το πάχος του

δείγματος είναι αρκετά λεπτό με αποτέλεσμα οι ακτίνες X να μπορούν να το διακρίνουν. Επίσης φαίνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον επιθυμητό προσανατολισμό (112) του  $\text{CuInSe}_2$ . Η ένταση της κορυφής πριν την κατεργασία είναι ίση με 18 cps, ενώ μετά την επεξεργασία του με το κυανιούχο κάλιο αυξήθηκε στα 29 cps. Επίσης, παρατηρούμε μία σχετική ομαλοποίηση του υποβάθρου, ενώ οι κορυφές γίνονται πιο οξείες. Στο διάγραμμα επιβεβαιώνεται η παρουσία τόσο διμερών ενώσεων (κυρίως σεληνιδίων του χαλκού) όσο και τριμερών με παρεμφερή αναλογία με τη στοιχειομετρική της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$ .



#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν πήραμε για αυτό το υμένιο, καθώς ο χρόνος απόθεσης είναι ιδιαίτερα μικρός και το επίστρωμα ήταν πολύ λεπτό. Η στοιχειακή ανάλυση EDAX που φαίνεται παρακάτω και αφορά στο δοκίμιο πριν τη χημική κατεργασία του, δείχνει ότι στην επιφάνειά του σε περίσσεια βρίσκεται το στοιχείο του χαλκού, ενώ φαίνεται να έχει πολύ μικρή συγκέντρωση σεληνίου.



Αυτό αποτυπώνεται και στους παρακάτω λόγους σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]) που έχουμε υπολογίσει παρακάτω. Αν η δομή της ένωσης που επικάθεται στο δοκίμιο προσεγγίζει τη στοιχειομετρικοί, τότε οι λόγοι αυτοί πρέπει να προσεγγίζουν τη μονάδα.

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
1	1,748	1,064	0,874	0,998

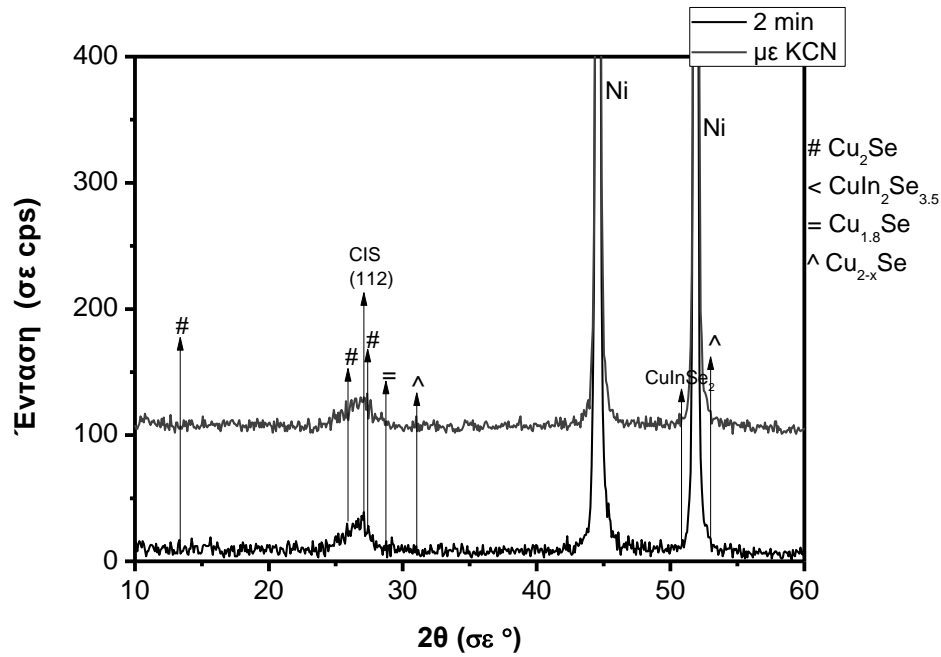
Και τα δύο κλάσματα του δοκιμίου αμέσως μετά την ηλεκτροαπόθεση απέχουν σημαντικά από τη μονάδα. Μετά την έγκαυση με το KCN, η περίσσεια χαλκού έχει αφαιρεθεί από το υμένιο αφού το κλάσμα προσεγγίζει τη μονάδα. Συνολικά η σύνθεση του δοκιμίου έχει προσεγγίσει την θεωρητικά αναμενόμενη, όπως επαληθεύεται και από τους δύο λόγους [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]) που προσεγγίζουν τη μονάδα.

### ❖ 2<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση είναι 2 min.

#### Διάγραμμα XRD

Ακολουθεί το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος, πριν και μετά την επεξεργασία του με KCN (μαύρη και γκρι γραφική αντίστοιχα). Διακρίνουμε και στις δύο περιπτώσεις τις κορυφές του υποστρώματος νικελίου, ενώ φαίνεται και η κορυφή που αντιστοιχεί στον επιθυμητό προσανατολισμό (112) του CuInSe<sub>2</sub>. Η ένταση της κορυφής πριν την έγκαυση είναι ίση με 39 cps, ενώ μετά την επεξεργασία του με το κυανιούχο κάλιο αυξάνεται στα 42 cps.

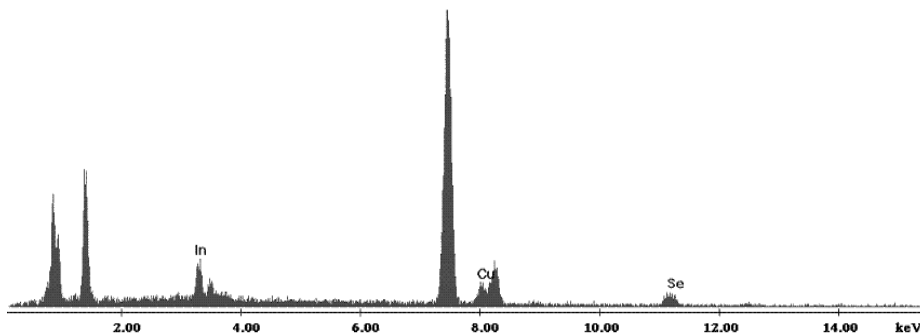


*Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX*

Παρακάτω παραθέτουμε ένα πίνακα με τη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, όπου έχουν υπολογιστεί οι λόγοι σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]). Όσο αυτοί οι λόγοι πλησιάζουν στη μονάδα, τόσο πιο κοντά στη στοιχειομετρία είναι η σύσταση του δείγματος, πιο κοντά στην αναλογία 1:1:2 που ακολουθεί η ένωση CuInSe<sub>2</sub>. Επίσης δίνονται οι τιμές των λόγων αυτών και μετά την έγκausη του δείγματος με το κυανιούχο κάλιο προς σύγκριση.

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
2	1,377	1,001	0,821	0,990

Και σε αυτό το δοκίμιο βλέπουμε ότι η επίδραση του KCN είναι θετική. Έχει βελτιωθεί η σύνθεση του υμενίου αφαιρώντας χαλκογενίδια με αποτέλεσμα τα κλάσματα των συγκεντρώσεων πλησιάζουν την αναμενόμενη στοιχειομετρικά μονάδα. Παρακάτω παραθέτουμε τη στοιχειακή ανάλυση EDAX που έγινε στην επιφάνεια του δείγματος.

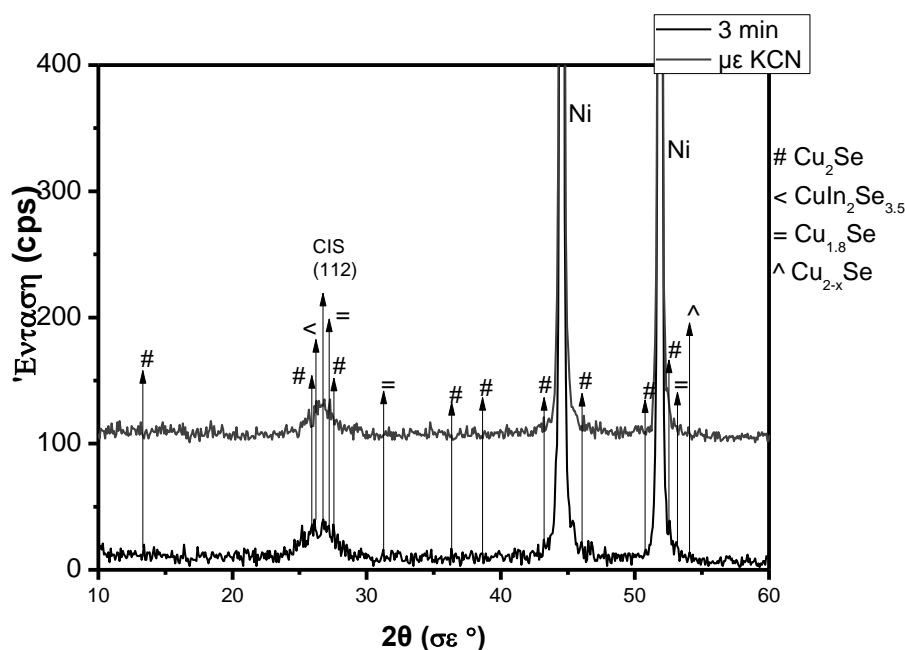


### ❖ 3<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση είναι 3 min.

#### Διάγραμμα XRD

Παρακάτω παραθέτουμε το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος πριν και μετά την επεξεργασία του με KCN (μαύρη και γκρι γραφική αντίστοιχα), όπου έχει γίνει αναλυτικός χαρακτηρισμός των διμερών και τριμερών ενώσεων που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνειά του. Διακρίνουμε και στις δύο περιπτώσεις τις κορυφές του υποστρώματος νικελίου, ενώ φαίνεται και η κορυφή που αντιστοιχεί στον επιθυμητό προσανατολισμό (112) του  $\text{CuInSe}_2$ . Η ένταση της κορυφής πριν την έγκαυση είναι ίση με 40 cps, ενώ μετά την επεξεργασία του με το κυανιούχο κάλιο αυξάνεται στα 44 cps. Μετά τη χημική επεξεργασία του, το υπόβαθρο συνολικά ομαλοποιείται και διάφορες ανεπιθύμητες φάσεις, ειδικά σεληνιδίων του χαλκού, απομακρύνονται.



#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

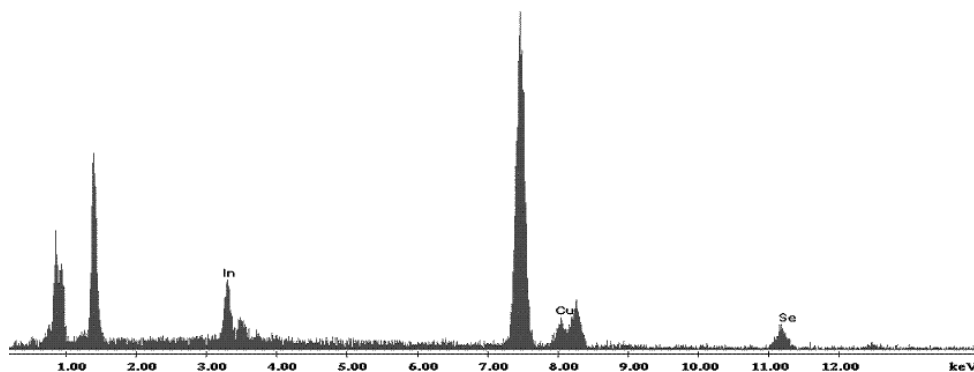
Για να εξετάσουμε την επίδραση της κατεργασίας με KCN στις περιεκτικότητες των πρόδρομων υλικών και την τελική στοιχειομετρία του υμενίου, παρουσιάζουμε τα στοιχεία από την ανάλυση EDAX στον παρακάτω πίνακα:

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
	πριν KCN	μετά KCN	πριν KCN	μετά KCN
3	1,470	1,019	0,870	0,999

Παρατηρούμε ότι βελτιώνεται η στοιχειομετρία του δοκιμίου, αφού οι λόγοι σύστασης  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  και  $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}])$  πλησιάζουν στη στοιχειομετρική αναλογία



1:1:2. Παρακάτω παρατίθεται η στοιχειακή ανάλυση EDAX από την επιφάνεια του δοκιμίου.

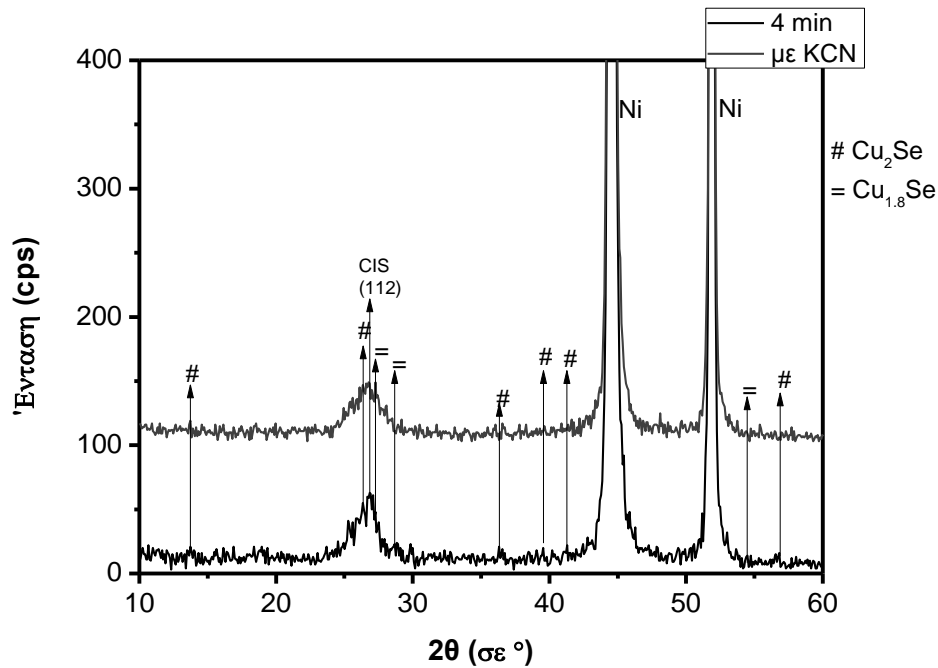


#### ❖ 4<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση είναι 4 min.

#### *Διάγραμμα XRD*

Παρακάτω παραθέτουμε το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος (μαύρη γραφική παράσταση) και το ακτινοδιάγραμμα του μετά την επεξεργασία του με KCN (γκρι γραφική παράσταση). Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων που παρουσιάζονται στο επίστρωμα του δοκιμίου με βάση τις πρότυπες θεωρητικές τιμές της J.C.P.D.S., αποδεικνύει την ύπαρξη πέραν του επιθυμητού προσανατολισμού (112) του  $\text{CuInSe}_2$ , την ύπαρξη και άλλων ανεπιθύμητων φάσεων μεταξύ των πρόδρομων υλικών Cu-In-Se. Η ένταση της κορυφής πριν την έγκausη είναι ίση με 63 cps, ενώ μετά την επεξεργασία του με το κυανιούχο κάλιο αυξάνεται στα 65 cps. Επίσης παρατηρούμε δύο οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα νικελίου, αφού το πάχος του υμενίου μας είναι πολύ λεπτό και μπορούν οι ακτίνες X να το διαπεράσουν.

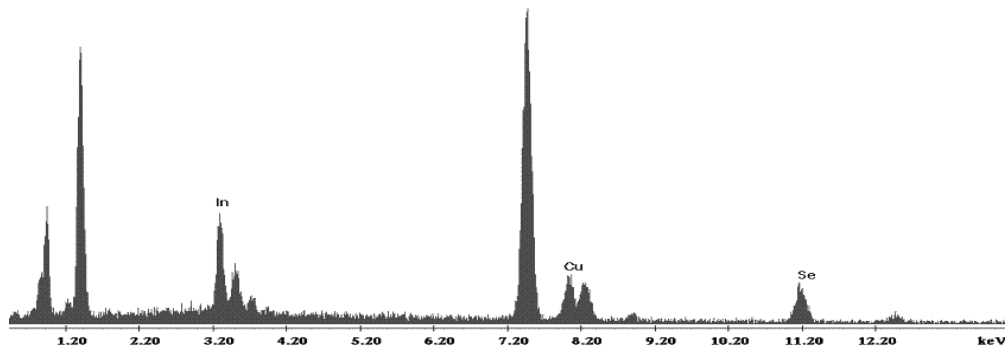


#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Η επεξεργασία με το KCN στόχο έχει τη βελτίωση της κρυσταλλικότητας του υμενίου. Αυτό αποτυπώνεται και στα κλάσματα σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]), τα οποία πρέπει να προσεγγίζουν τη μονάδα. Για να εξετάσουμε την επίδραση αυτή, παρουσιάζουμε τα στοιχεία από την ανάλυση EDAX στον παρακάτω πίνακα:

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
4	1,302	1,001	0,884	1,000

Επίσης παραθέτουμε τη στοιχειακή ανάλυση EDAX από την επιφάνεια του δοκιμίου:

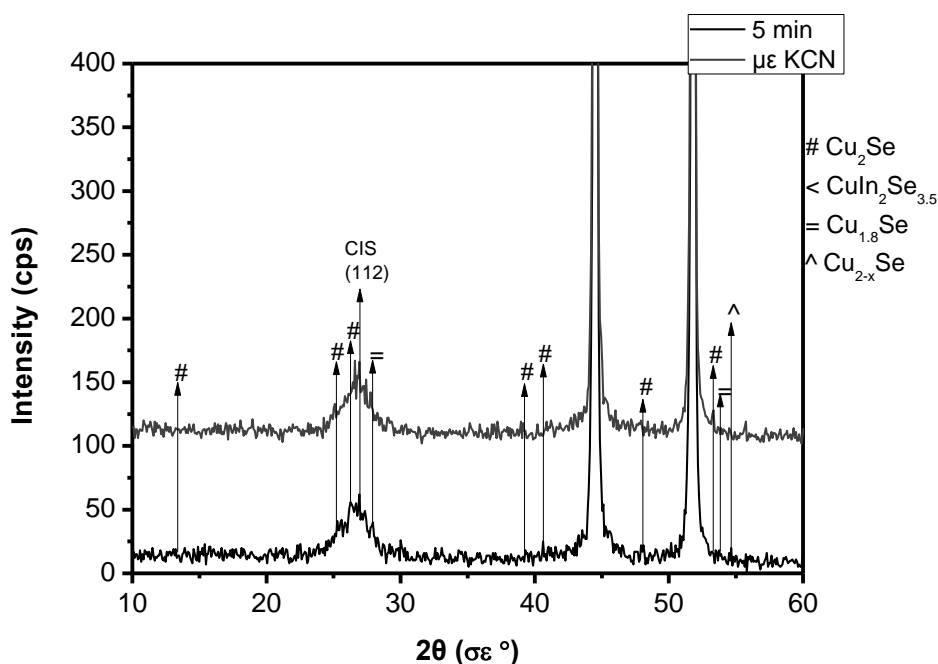


### ❖ 5<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση είναι 5 min.

#### Διάγραμμα XRD

Παρακάτω παραθέτουμε το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος πριν και μετά την έγκausή του με κυανιούχο κάλιο, οι γραφικές παραστάσεις του οποίου παριστάνονται με μαύρο και τη γκρι χρώμα αντίστοιχα. Έχει γίνει αναλυτικός χαρακτηρισμός των ενώσεων που παρουσιάζονται στο επίστρωμα του δοκιμίου με βάση τις πρότυπες θεωρητικές τιμές της J.C.P.D.S. και έχει προκύψει ότι πέραν της επιθυμητής φάσης του ημιαγωγού που εξετάζουμε (112), έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια του δοκιμίου και άλλες ανεπιθύμητες φάσεις, οι οποίες μειώνονται μετά την επεξεργασία με το κυανιούχο. Η ένταση της κορυφής πριν την έγκausη είναι ίση με 65 cps, ενώ μετά την επεξεργασία αυξάνεται στα 69 cps. Τέλος, παρατηρούμε δύο οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα νικελίου.

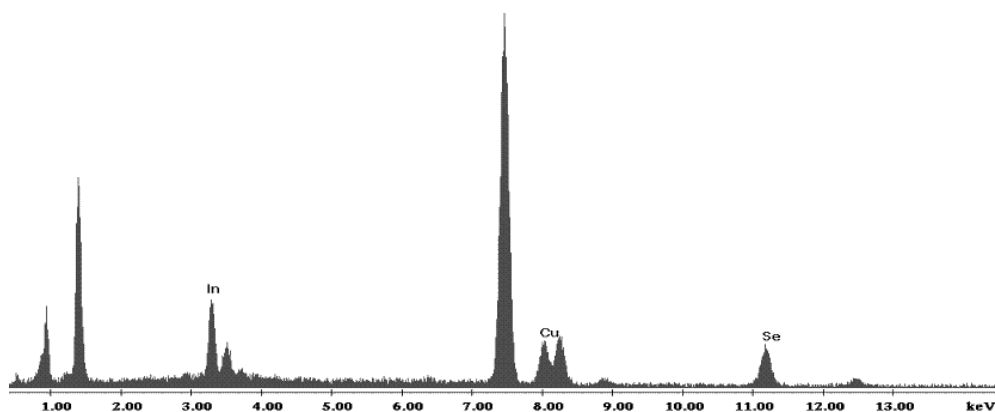


#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Παρακάτω παραθέτουμε ένα πίνακα με τη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, όπου έχουν υπολογιστεί οι λόγοι σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]). Όσο αυτοί οι λόγοι πλησιάζουν στη μονάδα, τόσο πιο κοντά στη στοιχειομετρική αναλογία 1:1:2 είναι η σύσταση του δείγματος. Επίσης δίνονται οι τιμές των λόγων αυτών και μετά την έγκausη του δείγματος με το κυανιούχο κάλιο προς σύγκριση.

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
	πριν KCN	μετά KCN	πριν KCN	μετά KCN
5	1,380	1,001	0,854	1,000

Παρατηρούμε ότι μετά την επεξεργασία, τα κλάσματα σύστασης έχουν πλησιάσει τη μονάδα. Επιβεβαιώνεται η επίδραση του κυανιούχου καλίου στην αφαίρεση περίσσειας χαλκού από το δοκίμιο. Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δοκιμίου που παρατίθεται παρακάτω, φαίνεται το ίνδιο να είναι σε σχετική περίσσεια, πράγμα αναμενόμενο, αφού η έγκαιση με το KCN έχει απομακρύνει τυχόν περίσσεια χαλκού, όπως επίσης παρατηρούμε και τις κορυφές νικελίου του υποστρώματος.

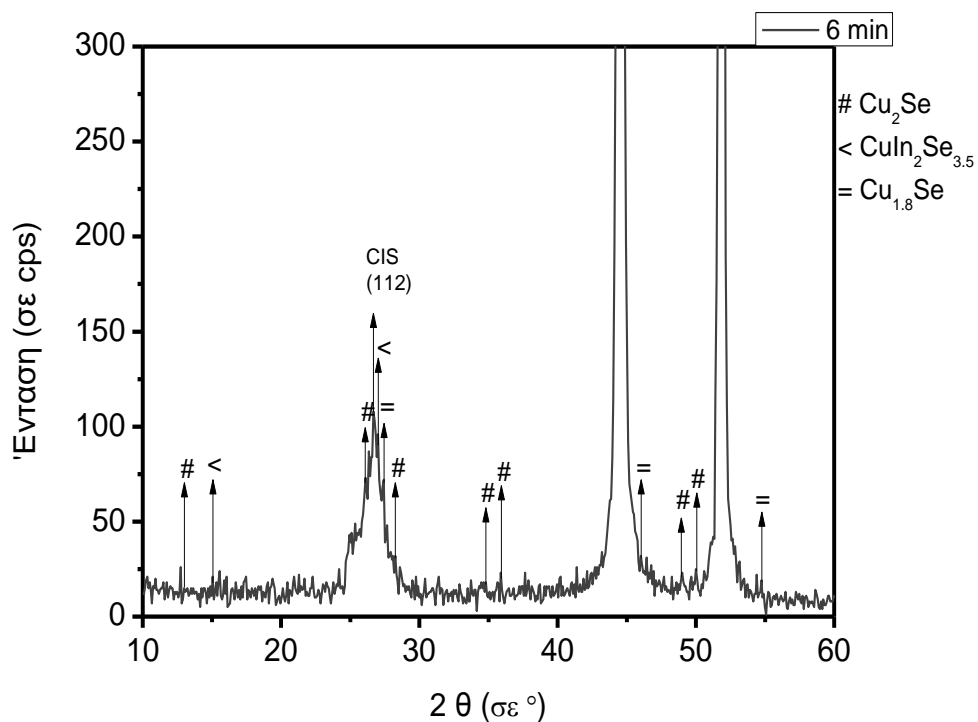


#### ❖ 6<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε υπό σταθερό δυναμικό με τιμή επιβαλλόμενης τάσης - 1 V. Ο χρόνος που διήρκεσε η απόθεση είναι 6 min.

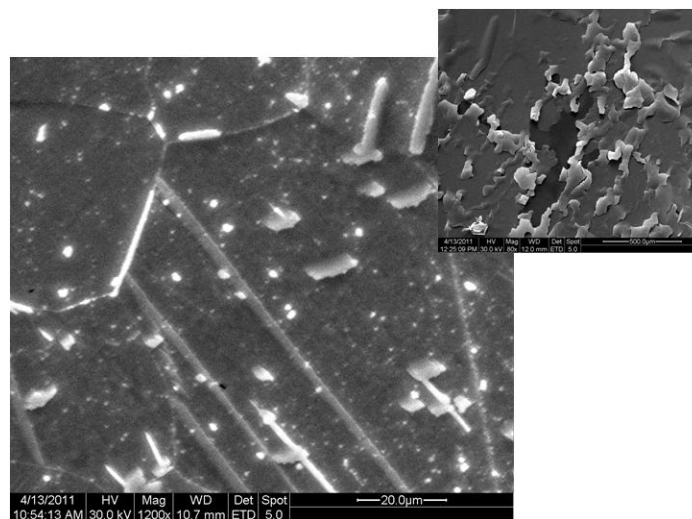
#### Διάγραμμα XRD

Ακολουθεί το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος. Διακρίνουμε τις κορυφές του υποστρώματος νικελίου, αφού το πάχος του δείγματος είναι αρκετά λεπτό και οι ακτίνες X το διαπερνούν. Επίσης φαίνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον επιθυμητό προσανατολισμό (112) του  $\text{CuInSe}_2$ . Η ένταση της κορυφής είναι ίση με 68 cps. Στο διάγραμμα επιβεβαιώνεται η παρουσία τόσο διμερών ενώσεων (κυρίως σεληνιδίων του χαλκού) όσο και τριμερών με παρεμφερή αναλογία με τη στοιχειομετρική της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$ .



#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Έχουν ληφθεί δύο φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, με μεγεθύνσεις x1200 η μεγάλη και αντίστοιχα x80 η μικρότερη.



**Μικρογραφία 5-8** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε με συνεχές ρεύμα και τάση -1 V για χρόνο απόθεσης 6 λεπτών

Η δομή του δεν είναι συμπαγής, παρατηρούνται ασυνέχειες που μπορεί να οφείλονται σε αποκόλληση μέρους του επιστρώματος (μαύρη περιοχή στο κέντρο του δοκιμίου). Επίσης παρατηρούμε μακροσκελείς σχηματισμούς σε όλη την

έκτασή του, αλλά και σφαιρικούς κόκκους. Οι λευκές περιοχές υποδηλώνουν την ύπαρξη σεληνίου.

Παρακάτω παραθέτουμε ένα πίνακα με τη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, όπου έχουν υπολογιστεί οι λόγοι σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]). Όσο αυτοί οι λόγοι πλησιάζουν στη μονάδα, τόσο πιο κοντά στη στοιχειομετρική 1:1:2 είναι η σύσταση του δείγματος.

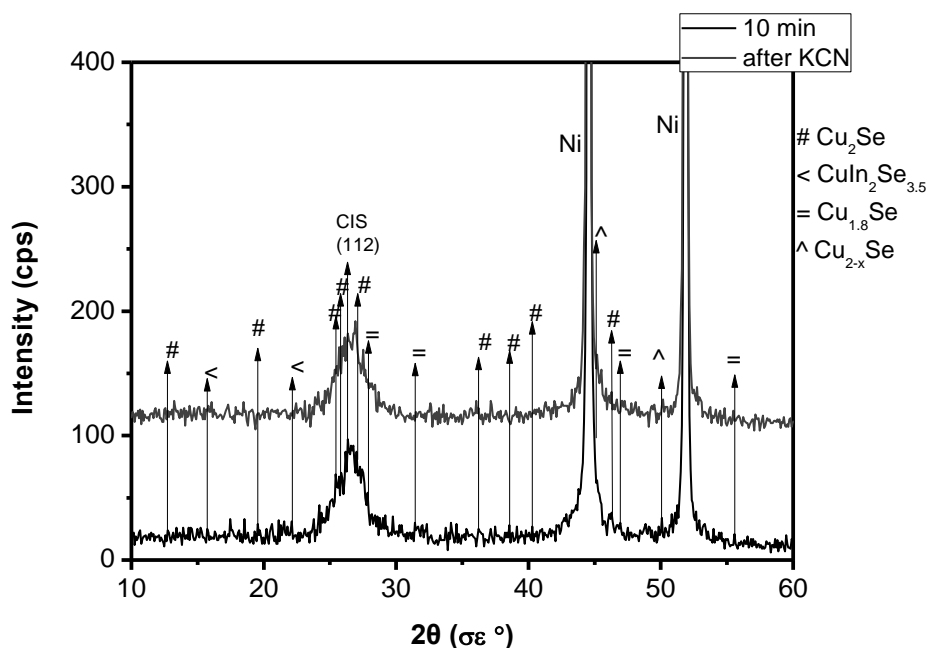
Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
6	1,066	1,092	0,963	0,998

### ❖ 7ο δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση συνεχούς ρεύματος ποτενσιοστατικά με τιμή επιβαλλόμενης τάσης -1 V. Ο χρόνος που διήρκησε η απόθεση είναι 10 min.

#### Διάγραμμα XRD

Παρακάτω παραθέτουμε το ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος με το μέγιστο χρόνο απόθεσης σε αυτή τη σειρά πειραμάτων. Οι δύο γραφικές παραστάσεις με μαύρο και γκρι χρώμα, αντιστοιχούν η πρώτη στο χαρακτηρισμό πριν την κατεργασία του δείγματος με κυανιούχο κάλιο και η δεύτερη μετά από αυτή. Η ταυτοποίηση των κορυφών από το επίστρωμα του δοκιμίου, αποδεικνύει την ύπαρξη πέραν του επιθυμητού προσανατολισμού (112) του  $\text{CuInSe}_2$ , την ύπαρξη και άλλων ανεπιθύμητων φάσεων, διμερών και τριμερών, μεταξύ των πρόδρομων υλικών Cu, In και Se. Η ένταση της κορυφής πριν την έγκαιρη είναι ίση με 73 cps, ενώ μετά την επεξεργασία του με το κυανιούχο κάλιο αυξάνεται στα 92 cps. Επίσης παρατηρούμε δύο οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα νικελίου, οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το πάχος του εναποτιθέμενου υμενίου είναι σχετικά μικρό.

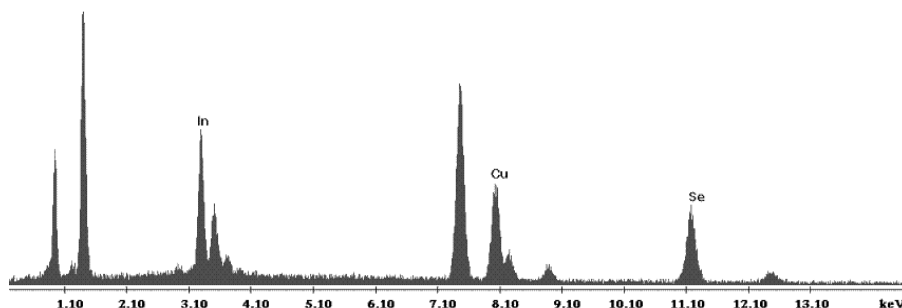


*Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX*

Παρακάτω παραθέτουμε ένα πίνακα με τη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, όπου έχουν υπολογιστεί οι λόγοι σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]). Όσο αυτοί οι λόγοι πλησιάζουν στη μονάδα, τόσο πιο κοντά στη στοιχειομετρική 1:1:2 είναι η σύσταση του δείγματος. Επίσης δίνονται οι τιμές των λόγων αυτών και μετά την επεξεργασία του δείγματος με το κυανιούχο κάλιο προς σύγκριση.

Χρόνος (min)	[Cu] / [In]		[Se] / ([Cu] + [In])	
		μετά KCN		μετά KCN
10	1,4634	1,0734	0,8925	1,0004

Παρατηρούμε ότι μετά την επεξεργασία, τα κλάσματα σύστασης έχουν πλησιάσει τη μονάδα. Από την στοιχειακή ανάλυση EDAX στην επιφάνεια του δοκιμίου που παρατίθεται παρακάτω, παρατηρούμε ότι με την έγκausη σε διάλυμα κυανιούχου καλίου έχει μειωθεί η συγκέντρωση του χαλκού, με αποτέλεσμα στην επιφάνεια του δοκιμίου το ίνδιο να είναι σε σχετική περίσσεια. Επίσης διακρίνονται αρκετά οξείες οι κορυφές νικελίου του υποστρώματος, ακριβώς επειδή το παραχθέν υμένιο είναι λεπτό.



#### 5.4. Ηλεκτροαπόθεση σε νικέλιο με επιβολή παλμικού δυναμικού

Κατά την εφαρμογή του παλμικού δυναμικού στην ηλεκτρολυτική απόθεση των δοκιμών μπορούμε να μεταβάλλουμε τέσσερις ανεξάρτητες μεταβλητές, οι οποίες είναι:

- ❖ το δυναμικό αιχμής  $V_1$  (Potential 1)
- ❖ το δυναμικό αναστροφής  $V_2$  (Potential 2)
- ❖ ο χρόνος απόθεσης  $t_{on}$
- ❖ ο χρόνος μη απόθεσης  $t_{off}$ .

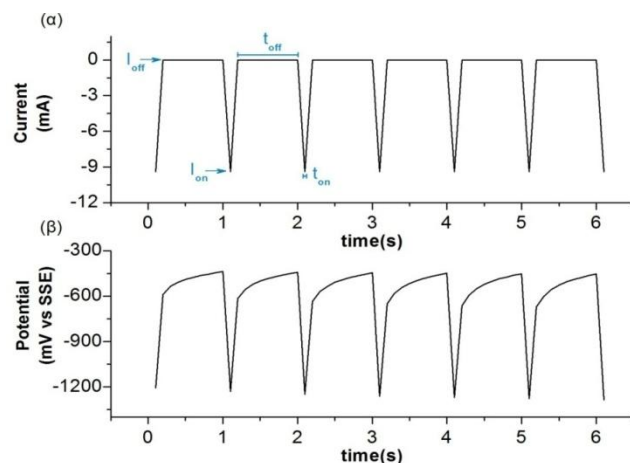
Από τις μεταβολές αυτών των παραμέτρων επηρεάζονται ο κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης, η περίοδος, άρα και η συχνότητα των παλμών, γι' αυτό και χαρακτηρίζονται ως εξαρτημένες μεταβλητές. Δουλεύοντας, λοιπόν, σε παλμικό δυναμικό μπορούμε να δημιουργήσουμε ένα ευρύ φάσμα συνδυασμών στα πειράματά μας.

Ο χαρακτηρισμός που ακολουθεί αφορά σε δείγματα που παρασκευάστηκαν με βάση τη σύσταση που περιγράφεται στην αρχή του παρόντος κεφαλαίου, το τελικό pH των διαλυμάτων είναι 1,75 και όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (περίπου στους 25°C). Και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων για την κάθε απόθεση έχει παραχθεί καινούριο διάλυμα.

Τα δοκίμια παρήχθησαν υπό τις εξής συνθήκες: (Potential 1)  $V_1 = -1200$  mV για  $t_1 = 0,1$  sec και (Potential 2)  $V_2 = -300$  mV για  $t_2 = 0,9$  sec. Είναι οι συνθήκες που έχουν βρεθεί ότι ευνοούν το σχηματισμό λεπτών υμενίων  $CuInSe_2$  με τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα. Σε αυτές τις συνθήκες το ατομικό κλάσμα σύστασης  $Se/(Cu+In)$  προσεγγίζει τη μονάδα, με ταυτόχρονη καλή αναλογία  $Cu/In$ , γεγονός που δηλώνει ότι τα συγκεκριμένα δείγματα πλησιάζουν αρκετά τη στοιχειομετρία του τριμερούς χαλκοκυρίτη.

Στο σχήμα 5-7 παρακάτω παρουσιάζεται το προφίλ παλμικού δυναμικού (α) και το διάγραμμα χρονοαμπερομετρίας που προέκυψε από την επιβολή των συνθηκών που αναφέρθηκαν παραπάνω σε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα. Η τεχνική της χρονοαμπερομετρίας βασίζεται στην καταγραφή του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτροχημική κυψελίδα μετά την εφαρμογή της βηματικής μεταβολής στο δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας.





**Σχήμα 5-7** Μεταβολή δυναμικού και το αντίστοιχο διάγραμμα χρονοαμπερομετρίας

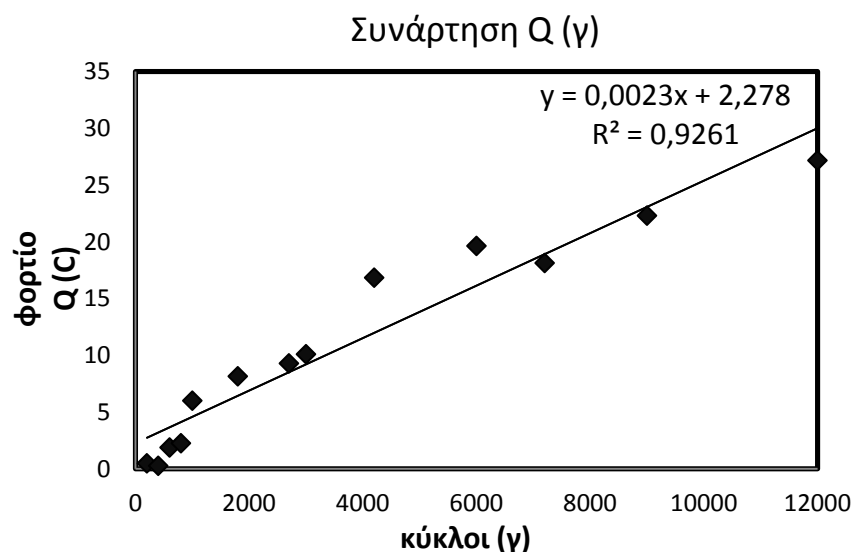
Η παράμετρος που επιλέξαμε να μεταβάλλουμε σε αυτό τον κύκλο πειραμάτων είναι ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων απόθεσης, ο οποίος καθορίζει τη διάρκεια της απόθεσης. Η διάρκεια κάθε πλήρους κύκλου ισούται με  $t_{on} + t_{off}$ .

Κατά αύξουσα λοιπόν διάρκεια απόθεσης τα αποτελέσματα που πήραμε παρουσιάζονται στον πίνακα 5-7. Έχουμε καταγράψει, εκτός από το φορτίο ηλεκτρόλυσης στη δεύτερη στήλη, τις γωνίες  $2\theta$  που εμφανίζεται η κορυφή (112) καθώς και την έντασή της μετρημένη σε cps. Επίσης στον πίνακα παραθέτουμε και μία στήλη με την ποσότητα  $d_{hkl}$ , η οποία υπολογίζει την απόσταση μεταξύ των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων της οικογένειας (hkl).

Κύκλοι	Φορτίο (Cb)	$2\theta$ (σε $^{\circ}$ )	Ισαπόσταση επιπέδων $d(112)$	Ένταση (cps)
200	0,49	--	--	--
400	0,27	26,97	3,30353	36
600	1,88	26,71	3,33672	38
800	2,27	26,77	3,32775	41
1000	6,01	26,73	3,33262	44
1800	8,16	26,85	3,318	48
2700	9,29	26,60	3,34817	89
3000	10,11	26,56	3,35369	99
4200	16,85	26,57	3,35184	100
6000	19,64	26,66	3,34128	119
7200	18,14	26,64	3,34301	152
9000	22,31	26,58	3,35053	344
12000	27,17	26,59	3,34901	372

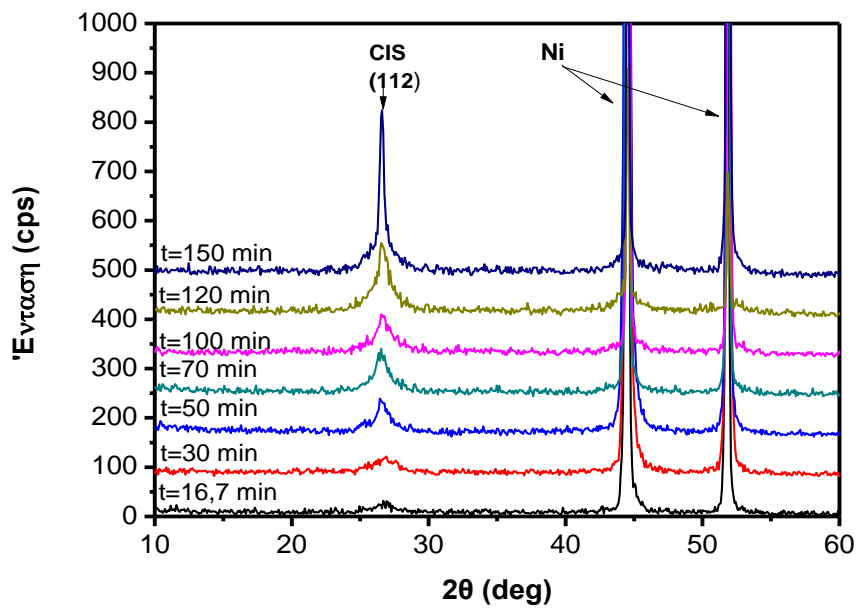
**Πίνακας 5-7** Συγκεντρωτικά δεδομένα αποθέσεων για διαφορετικό αριθμό κύκλων λειτουργίας

Αυτό που συμπεραίνουμε από τα πειράματά μας είναι ότι διαφορετικοί αριθμοί κύκλων, άρα και διαφορετικοί χρόνοι απόθεσης των δοκιμίων, επιφέρουν αλλαγές στο φορτίο ηλεκτρόλυσης. Κρατώντας συγκεκριμένες παραμέτρους σταθερές (π.χ. ίδια σύσταση, ίδια τιμή του τελικού pH των διαλυμάτων, θερμοκρασία περιβάλλοντος κλπ), μπορούμε να ελέγχουμε το πάχος των παραγόμενων δοκιμίων, το οποίο είναι προσεγγιστικά ανάλογο του φορτίου. Αυτό επαληθεύεται και από τη γραφική παράσταση του φορτίου συναρτήσει του αριθμού των εφαρμοζόμενων κύκλων:



Όλα τα δείγματα που παρασκευάσαμε εμφανίζουν προσανατολισμό CIS (112). Η ένταση της κορυφής του  $\text{CuInSe}_2$  που αντιστοιχεί στα επίπεδα ανάκλασης (112) προσδιορίστηκε σε όλα τα δείγματα της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων και παρατηρείται ότι αυξάνεται συναρτήσει του φορτίου ηλεκτρόλυσης, λόγω του μεγαλύτερου πάχους των αποθεμάτων.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα για διάφορους χρόνους απόθεσης από 16.7 min έως 150 min. Παρατηρούμε ότι με αύξηση του χρόνου απόθεσης, η ένταση της κορυφής (112) αυξάνεται.



**Σχήμα 5-8** Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας των δειγμάτων Νικελίου για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης

Πριν περάσουμε στον αναλυτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, θα εξετάσουμε τη στοιχειακή ανάλυση των παραχθέντων υμενίων και θα υπολογίσουμε τις παραμέτρους  $\Delta m$  και  $\Delta s$ , για να εξακριβώσουμε κατά πόσο αυτά ακολουθούν την θεωρητικά αναμενόμενη στοιχειομετρία.

Κύκλοι	Συγκέντρωση [Cu]	Συγκέντρωση [In]	Συγκέντρωση [Se]	$\Delta m$	$\Delta s$
200	40,54	16,27	43,19	1,492	-0,033
400	41,92	12,16	45,91	2,447	0,171
600	33,43	16,22	50,35	1,061	0,227
800	32,61	17,03	50,36	0,915	0,203
1000	26	23,96	50,04	0,085	0,023
1800	25,98	22,53	51,49	0,153	0,101
2700	26,28	23,07	50,65	0,139	0,061
3000	27,13	25,66	47,21	0,057	-0,093
4200	24,98	24,25	50,77	0,030	0,039
6000	24,97	24,3	50,72	0,028	0,037
7200	24,18	23,96	51,85	0,009	0,080
9000	23,81	23,64	52,55	0,007	0,110
12000	23,5	25,22	51,27	-0,068	0,034

**Πίνακας 5-8** Στοιχειακή ανάλυση και ο υπολογισμός των παραμέτρων  $\Delta m$  και  $\Delta s$  για δοκίμια νικελίου που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού δυναμικού

Από τον πίνακα 5-8 επιβεβαιώνεται περίσσεια χαλκού στα παραχθέντα υμένα. Ιδιαίτερα στα αρχικά δοκίμια με μικρό αριθμό εφαρμοζόμενων κύκλων απόθεσης η συγκέντρωση του χαλκού υπερβαίνει κατά πολύ την στοιχειομετρική. Σε μεγαλύτερους χρόνους απόθεσης παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των τριών στοιχείων προσεγγίζουν τις στοιχειομετρικές.

Οι μεταβλητές απόκλισης από τη μοριακότητα  $\Delta m$  και απόκλισης από τη στοιχειομετρία  $\Delta s$  που χρησιμεύουν για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τη στοιχειομετρία των υμενίων, επιβεβαιώνουν αυτή την περίσσεια χαλκού στα δοκίμια και την τάση της να μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης. Επίσης στην πλειοψηφία τους τα υμένα είναι πλούσια σε ανιόντα αφού προκύπτει  $\Delta s > 0$ .

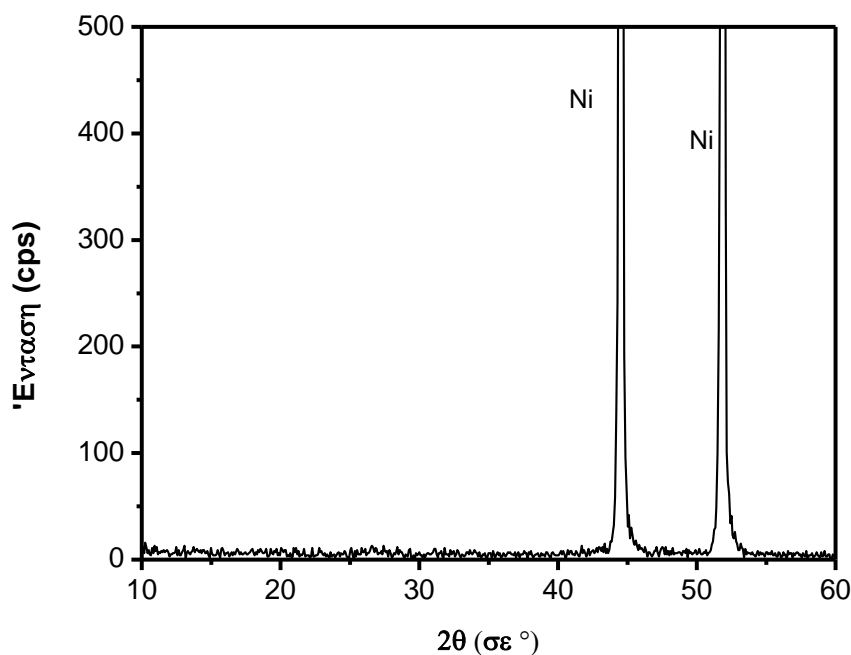
Παρακάτω, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός συγκεκριμένων δειγμάτων, των πιο χαρακτηριστικών, που περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- 1) Χαρακτηρισμός της δομής με χρήση περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ (XRD)
- 2) Οπτικός χαρακτηρισμός και στοιχειακή ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDAX).

### ❖ 1<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενοιστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{off} = -300 \text{ mV}$  και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 200, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 3.3 min.

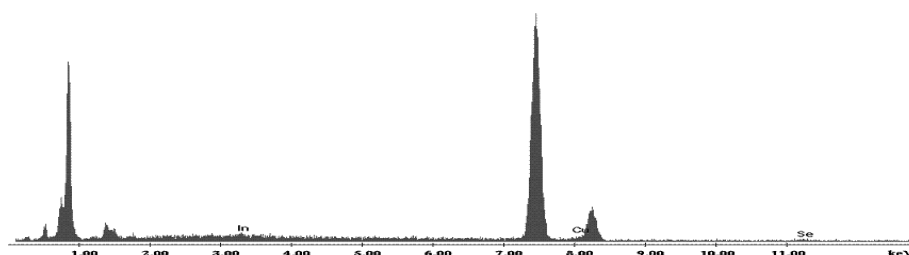
Διάγραμμα XRD



Οι έντονες κορυφές που παρατηρούμε να βγαίνουν εκτός του διαγράμματος αντιστοιχούν στο υπόστρωμα του νικελίου. Η έντασή τους έχει να κάνει με το πάχος του εναποτιθέμενου δοκιμίου, που είναι ιδιαίτερα λεπτό, με αποτέλεσμα οι ακτίνες Χ να μπορούν να διακρίνουν το υπόστρωμα νικελίου του δοκιμίου. Δε διακρίνεται καμία από τις ενώσεις, διμερείς ή τριμερείς, για τις οποίες έχουμε κάνει λόγο παραπάνω, όλες οι κορυφές που εμφανίζονται είναι πολύ χαμηλής έντασης. Αυτό οφείλεται στον ελάχιστο χρόνο απόθεσης και ως εκ τούτου στο μικρό φορτίο ηλεκτρόλυσης που επικάθισε στο επίστρωμα.

### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Label A: Chlorite (Norm.Σc= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



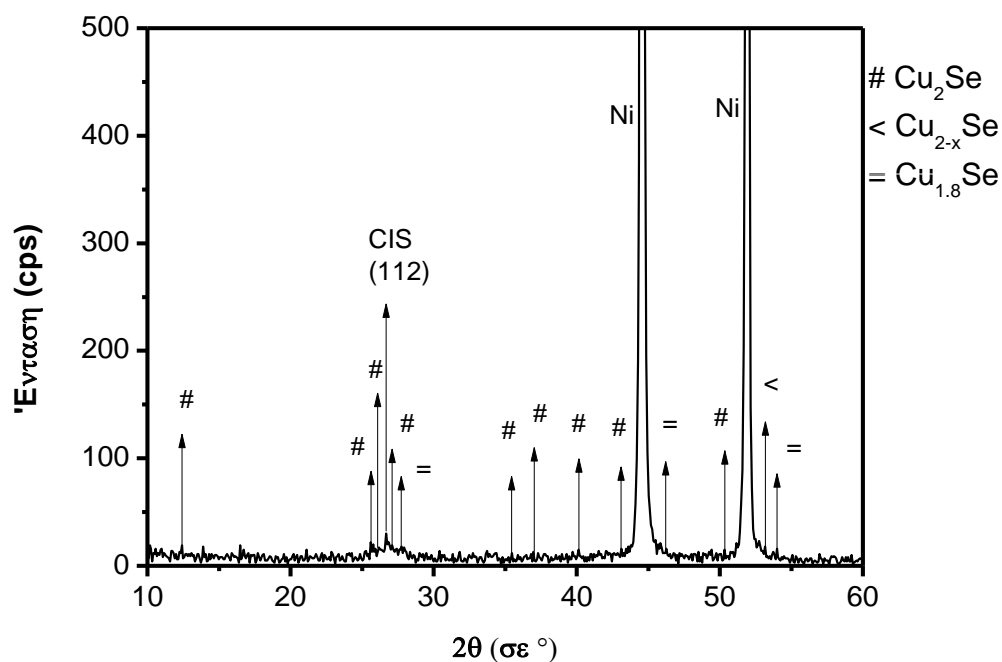
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
200	40,54	16,27	43,19	2,4917	0,7603

Με βάση τη στοιχειομετρία της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$  ο λόγος  $\text{Cu/In}$  θεωρητικά προσεγγίζει τη μονάδα, όπως και ο λόγος  $\text{Se}/(\text{Cu+In})$ . Στο δείγμα αυτό, οι παραπάνω λόγοι σύστασης δεν προσεγγίζουν τις θεωρητικές τιμές. Βέβαια, ο μικρός χρόνος απόθεσης δε βοηθά στο να βγουν ασφαλή συμπεράσματα.

### ❖ 2<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{\text{on}} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{\text{off}} = -300 \text{ mV}$  και  $\text{duty cycle d.c.\%} = 10\%$ . Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 400, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 6,6 min.

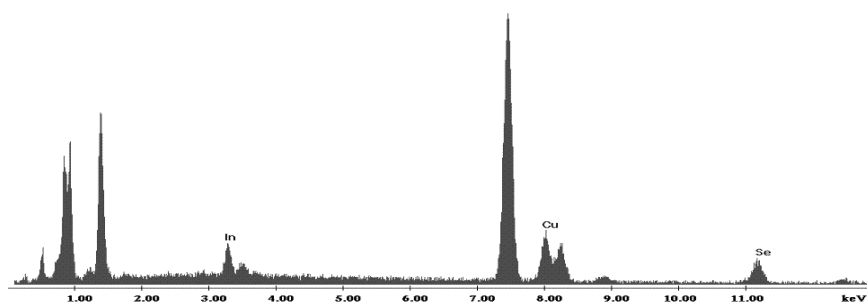
### Διάγραμμα XRD



Στο διάγραμμα παραπάνω αρχίζει να διακρίνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον επιθυμητό προσανατολισμό, καθώς και οι κορυφές του υποστρώματος. Η κορυφή (112) εμφανίζεται στις  $26,97^\circ$  και η έντασή της είναι ίση με 36 cps. Διακρίνουμε ακόμα τις διμερείς ενώσεις  $\text{Cu}_2\text{Se}$  και  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  καθώς και την παρεμφερή τριμερή ένωση  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ . Μάλιστα, όσον αφορά στην πρώτη ένωση, το σεληνιούχο χαλκό, συναντάται και στη μορφή  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  (που αναλύσαμε στο κεφάλαιο 1, συζητώντας για το διμερές διάγραμμα φάσεων Cu-Se) και στη μορφή του μπερζελιανίτη.

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Παρακάτω βλέπουμε το διάγραμμα EDAX του συγκεκριμένου δοκιμίου. Οι κορυφές που δεν αντιστοιχούν στις πρόδομες ουσίες Cu-In-Se, είναι κορυφές καταρχήν του υποστρώματος νικελίου (αυτή με τη μεγαλύτερη ένταση), ενώ αυτές που διακρίνουμε στα αριστερά της εικόνας αντιστοιχούν στα στοιχεία του άνθρακα και του οξυγόνου, που βρίσκονται στο λουτρό απόθεσης.



Η ατομική σύσταση του στρώματος που έχει επικαθίσει στο δοκίμιο έχει υπολογιστεί στον παρακάτω πίνακα, όπου έχει γίνει και ο υπολογισμός των λόγων Cu/In και Se/(Cu+In) για να εξεταστεί η κρυσταλλικότητα του δοκιμίου.

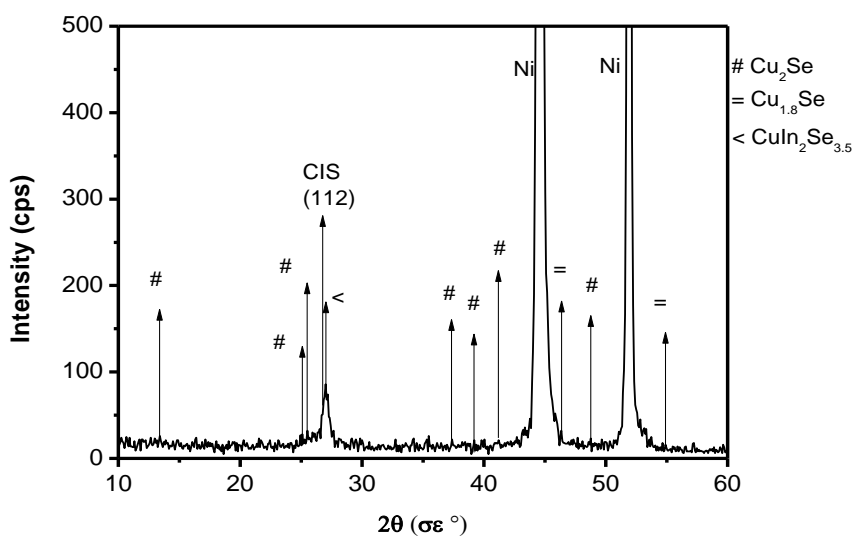
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
400	41,92	12,16	45,91	3,45	0,85

Και σε αυτό το δοκίμιο, οι λόγοι που εξετάζουμε απέχουν σημαντικά από τις θεωρητικές τιμές, τα νούμερα που προκύπτουν αντικατοπτρίζουν την περίσσεια χαλκογενιδίων στην επιφάνειά του, ιδιαίτερα των σεληνιδίων του χαλκού. Η στοιχειομετρία στο παρόν δοκίμιο δεν είναι η επιθυμητή, όμως και εδώ ο μικρός χρόνος απόθεσης δε βοηθά στην εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

### ❖ 3<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{off} = -300 \text{ mV}$  και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 600, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 10 min.

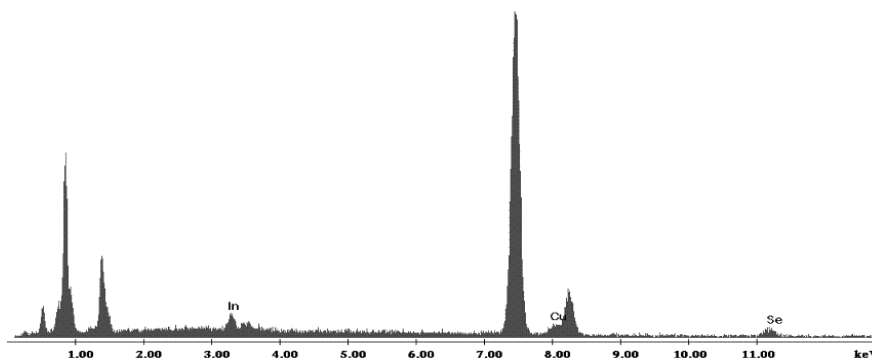
#### Διάγραμμα XRD



Εδώ η ένταση της κορυφής αυξάνεται όπως είναι αναμενόμενο στα 38 cps. Η περίσσεια χαλκού που επαληθεύεται και στη στοιχειακή ανάλυση παρακάτω εξηγεί και την ύπαρξη των τριών διμερών ενώσεων σεληνιδίων του χαλκού  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  και  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Η περίσσεια χαλκού φαίνεται και από το ύψος της κορυφής του στοιχείου στην παρακάτω ανάλυση EDAX που έγινε στην επιφάνειά του. Το παραχθέν υμένιο είναι φτωχό σε ανιόντα, μιας και η περιεκτικότητά του σε σελήνιο είναι πολύ μικρή.



Τα κλάσματα σύστασης που υπολογίζουμε για έλεγχο της κρυσταλλικότητας του υμενίου επιβεβαιώνουν την περίσσεια αυτή σε χαλκό. Η συγκέντρωση σε χαλκό είναι διπλάσια από την συγκέντρωση του ινδίου, όπως δείχνει και ο πίνακας παρακάτω.

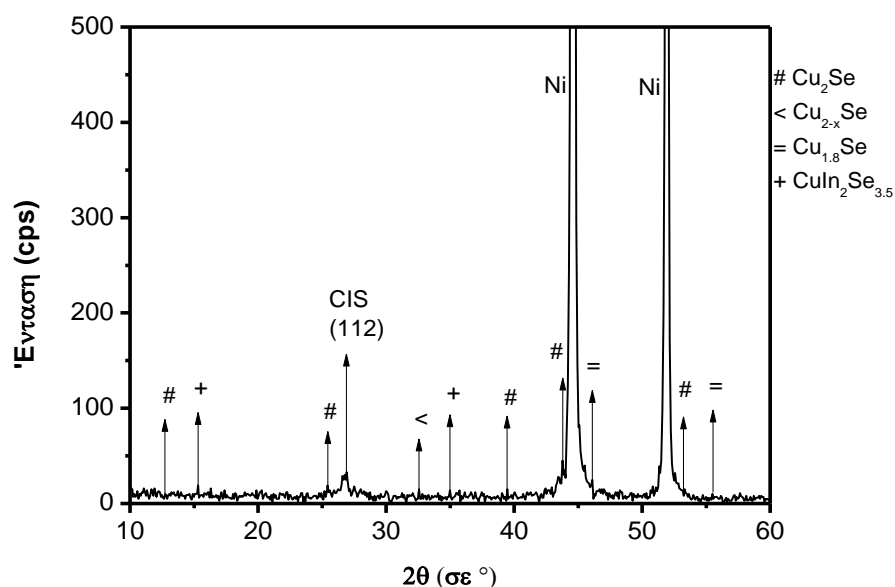
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
600	33,43	16,22	50,35	2,06	1,01



#### ❖ 4<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{off} = -300 \text{ mV}$  και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 800, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 13,3 min.

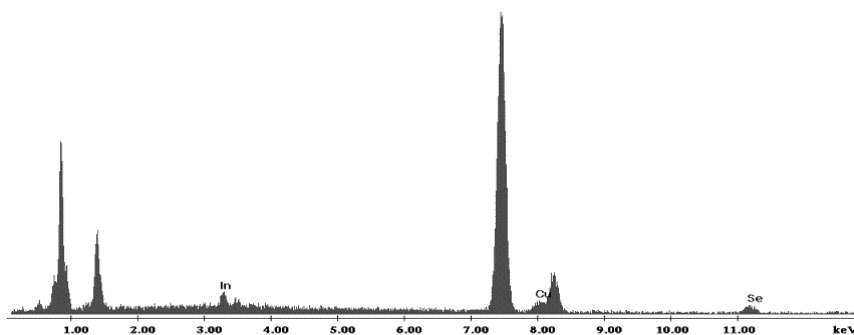
#### Διάγραμμα XRD



Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές του αποθέματός μας με τον προσανατολισμό τους, όπως και οι κορυφές του υποστρώματος Ni. Και σε αυτό το δείγμα παρουσιάζεται η επιθυμητή φάση της τριμερούς ένωσης  $\text{CuInSe}_2$  στις  $26.77^\circ$ , βέβαια η ένταση της συγκεκριμένης κορυφής παραμένει σε χαμηλά επίπεδα, στα 41 cps. Επίσης διακρίνουμε μία ακόμη τριμερή ένωση με διαφοροποιημένη αναλογία από τη στοιχειομετρική, την  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ .

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Η στοιχειακή ανάλυση EDAX από την επιφάνεια του δοκιμίου φαίνεται παρακάτω.



Η συγκέντρωση του χαλκού εξακολουθεί να είναι μεγαλύτερη του ινδίου, ο λόγος Cu/In παραμένει εκτός της θεωρητικής πρόβλεψης. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε ίνδιο από την άλλη έχει ως αποτέλεσμα ο λόγος Se/(Cu+In) να προσεγγίζει ικανοποιητική τη μονάδα.

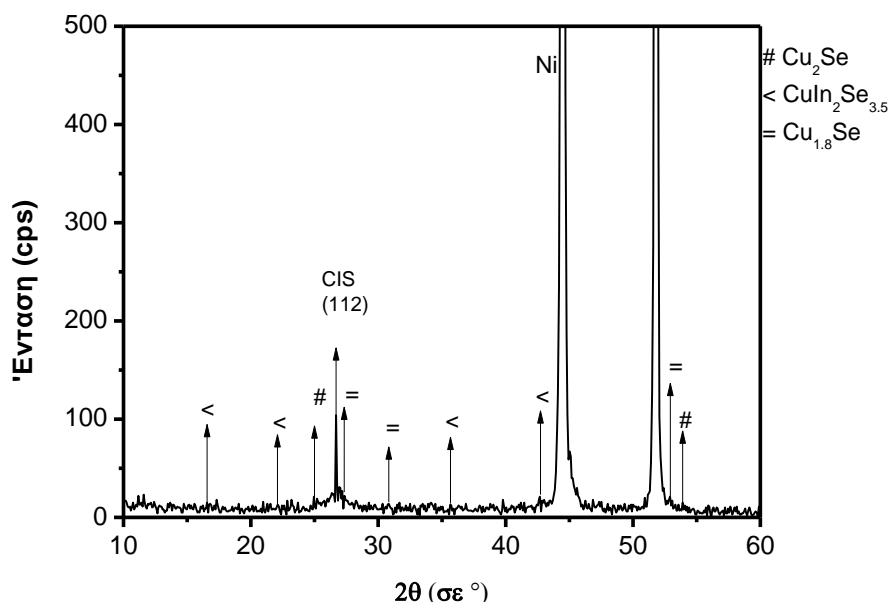
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
800	32,61	17,03	50,36	1,91	1,01

### ❖ 5<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200$  mV ,  $V_{off} = -300$  mV και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 1000, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 16,7 min.

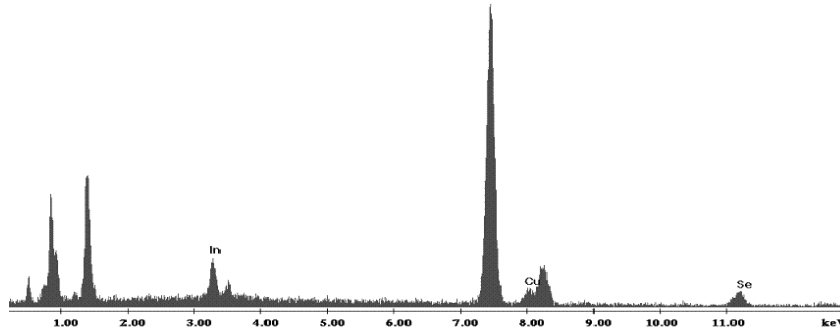
#### Διάγραμμα XRD

Στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα δε βλέπουμε διαφοροποιήσεις στις διμερείς και τριμερείς ενώσεις που συναντάμε στο δοκίμιο. Η επιθυμητή κρυσταλλική φάση της τριμερούς ένωσης που μελετάμε εμφανίζεται και εδώ, με την ένταση της κορυφής να φτάνει στα 44 cps.



#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Από την στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δοκιμίου παίρνουμε το παρακάτω διάγραμμα.



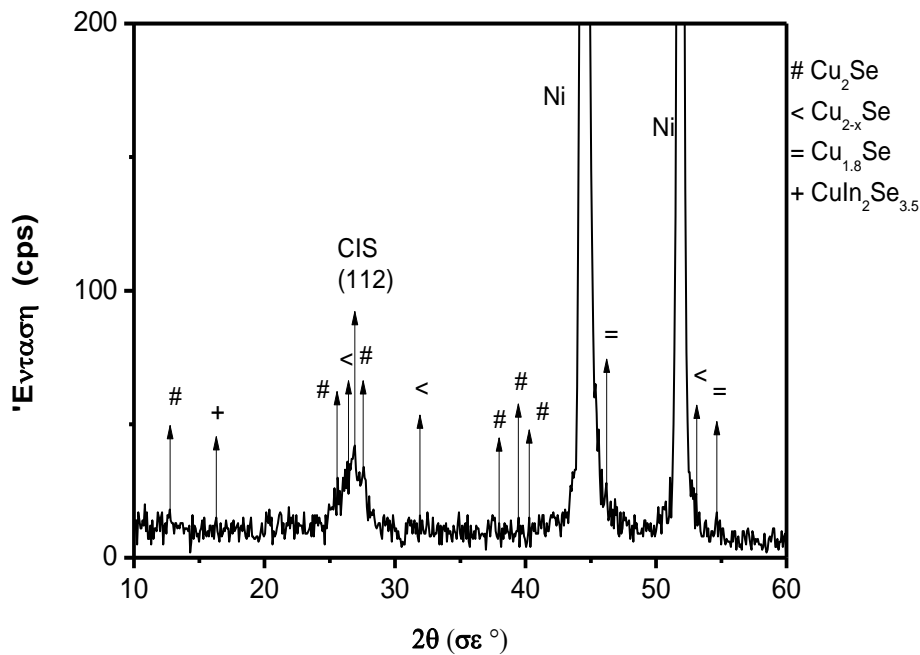
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
1000	26	23,96	50,04	1,09	1,00

Στο συγκεκριμένο δοκίμιο οι λόγοι Cu/In και Se/(Cu+In) προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις στοιχειομετρικές τιμές, οπότε μπορούμε να εξάγουμε ικανοποιητικά συμπεράσματα για την κρυσταλλικότητα του δοκιμίου.

### ❖ 6<sup>ο</sup> δοκίμιο

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{off} = -300 \text{ mV}$  και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 1800, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 30 min.

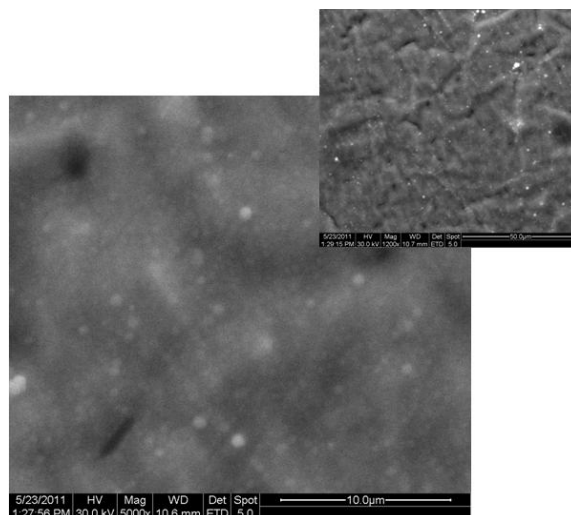
### Διάγραμμα XRD



Ο προτιμώμενος προσανατολισμός (112) εμφανίζεται και σε αυτό το δοκίμιο σε γωνία 26,60° και η ένταση της κορυφής παρουσιάζει μία αύξηση στα 48 cps. Στο υμένιο από την ακτινοανάλυση παρατηρούμε ότι πέραν της επιθυμητής, υπάρχουν και άλλες διμερείς και τριμερείς ενώσεις των συστατικών του διαλύματος.

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

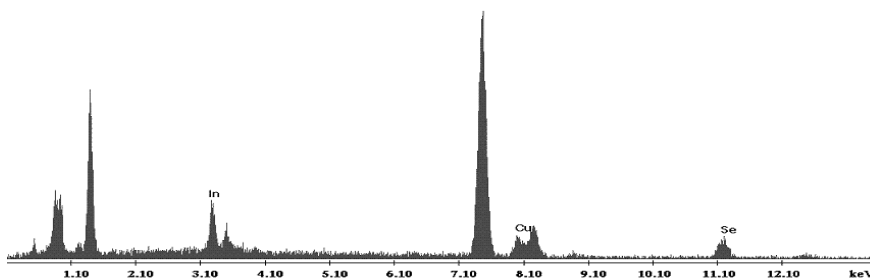
Από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πήραμε δύο μικρογραφίες του επιστρώματος του δοκιμίου, οι οποίες φαίνονται παρακάτω, σε μεγεθύνσεις x1200 και x5000 αντίστοιχα.



**Μικρογραφία 5-9** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάσθηκε υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού για απόθεση 30 λεπτών

Από την παραπάνω μικρογραφία, φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου να είναι συνεχής και στιλπνή. Διακρίνονται μικροί άσπροι κόκκοι, που υποδηλώνουν περιοχές με μεγάλη συγκέντρωση σε σελήνιο.

Επίσης παραθέτουμε τη στοιχειακή ανάλυση EDAX του δοκιμίου, όπου φαίνεται η περίσσεια του ινδίου, ενώ έχουμε υπολογίσει και τα κλάσματα σύστασης [Cu]/[In] και [Se]/([Cu]+[In]), ως ένα μέτρο της ποιότητας της κρυσταλλικότητας του υμενίου.



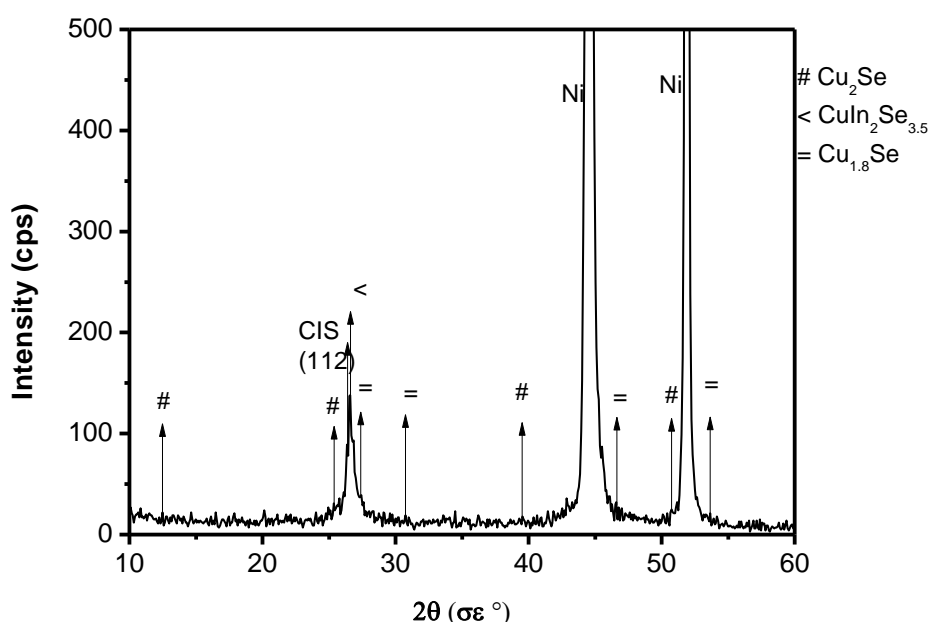
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
1800	26	23,96	50,04	1,09	1,00

Και οι δύο λόγοι, Cu/In και Se/(Cu+In) προσεγγίζουν ικανοποιητικά τη μονάδα, άρα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ένωσή μας προσεγγίζει τη θεωρητική στοιχειομετρία 1:1:2.

### ❖ 7<sup>ο</sup> δοκίμιο

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200$  mV,  $V_{off} = -300$  mV και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 2700, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 45 min.

#### Διάγραμμα XRD

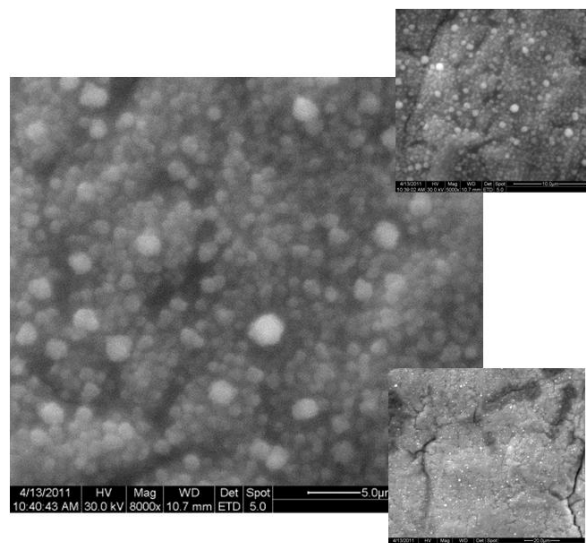


Στο παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε την οξύτερη έως τώρα κορυφή του προτιμώμενου προσανατολισμού (112) στις  $26.56^\circ$ . Η έντασή της φτάνει στα 89 cps. Διακρίνουμε όπως και στα άλλα διαγράμματα τις διμερείς ενώσεις  $Cu_2Se$  και  $Cu_{1.8}Se$ , καθώς και την τριμερή με ελαφρά διαφοροποιημένη στοιχειομετρία από την επιθυμητή ένωση, την  $CuIn_2Se_{3.5}$ .

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Στη συνέχεια παραθέτουμε τις εικόνες που προέρχονται από την εξέταση των δειγμάτων μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Στη μεγάλη φωτογραφία έχει γίνει μεγέθυνση x8000, η πάνω δεξιά έχει αντίστοιχα x5000, ενώ η κάτω δεξιά x1200. Εξετάζοντας προσεκτικά τις παραπάνω εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, διαπιστώνεται ότι τα υμένια που παρήχθησαν αποτελούνται από σφαιρικούς κόκκους και εμφανίζουν συμπαγή δομή.

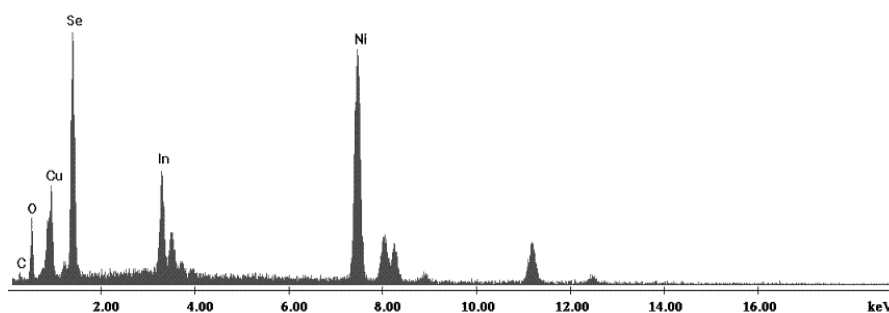
Παρατηρούνται σε δύο σημεία δύο ασυνέχειες, πιθανά να συνέβη εκεί τοπική αποκόλληση του υμενίου.



**Μικρογραφία 5-10** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάσθηκε υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού για απόθεση 45 λεπτών

Η στοιχειακή ανάλυση EDAX δείχνει μία καλή προσέγγιση της υπάρχουσας στοιχειομετρίας στην επιφάνεια του δοκιμίου. Οι λόγοι που σχετίζονται με τη στοιχειομετρία των πρόδρομων υλικών προσεγγίζουν ικανοποιητικά τη μονάδα. Η υψηλή κορυφή του νικελίου στην ανάλυση EDAX, μαρτυρά το μικρό πάχος του επιστρώματος.

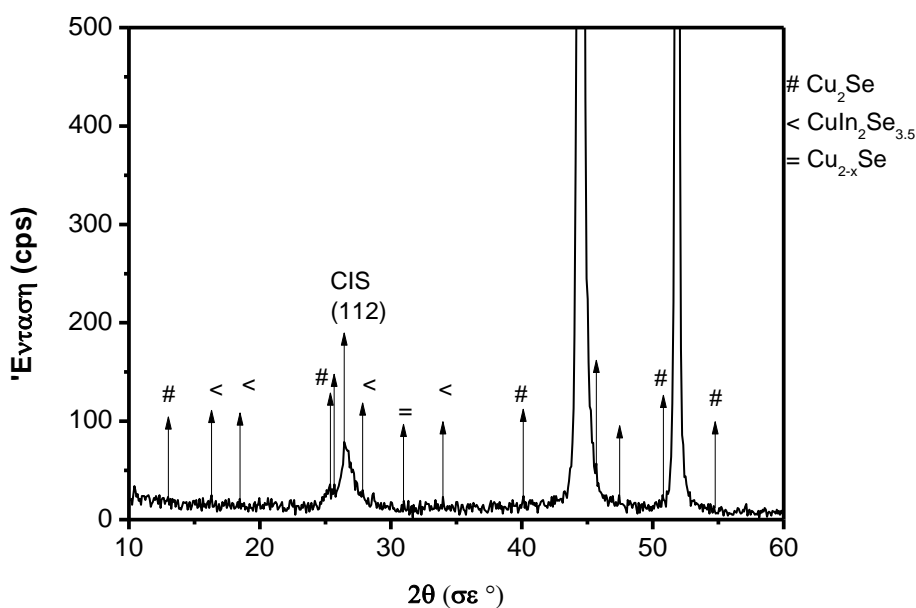
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
2700	26,28	23,07	50,65	1,14	1,03



### ❖ 8<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{off} = -300 \text{ mV}$  και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 3000, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 50 min.

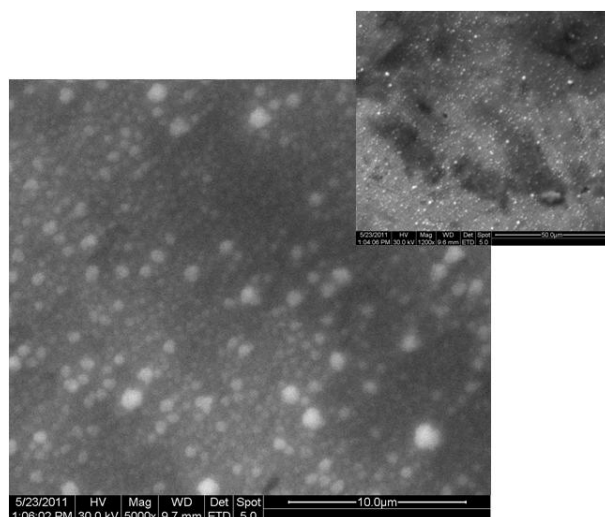
## Διάγραμμα XRD



Στο παραπάνω ακτινοδιάγραμμα, παρουσιάζεται ο επιθυμητός προσανατολισμός της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$ , αλλά εμφανίζεται σε τέσσερις χαρακτηριστικές κορυφές και η παρεμφερής τριμερής ένωση  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ . Η ένταση της κορυφής (112) που εμφανίζεται στις  $26,57^\circ$  είναι στα 99 cps.

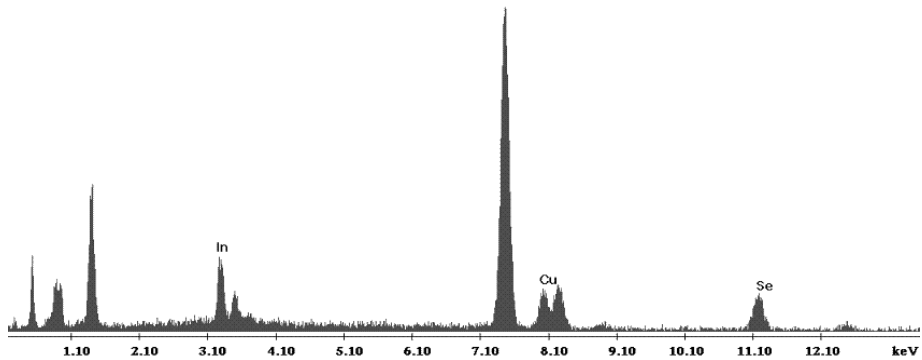
### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM ελήφθησαν 2 φωτογραφίες με μεγεθύνσεις  $\times 1200$  και  $\times 5000$ , οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω.



**Μικρογραφία 5-11** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού για απόθεση 50 λεπτών

Η επιφάνεια του δοκιμίου είναι ενιαία και συνεχής. Σχηματίζονται σφαιρικοί κόκκοι λευκού χρώματος, το οποίο υποδηλώνει περιοχές με περίσσεια σεληνίου.

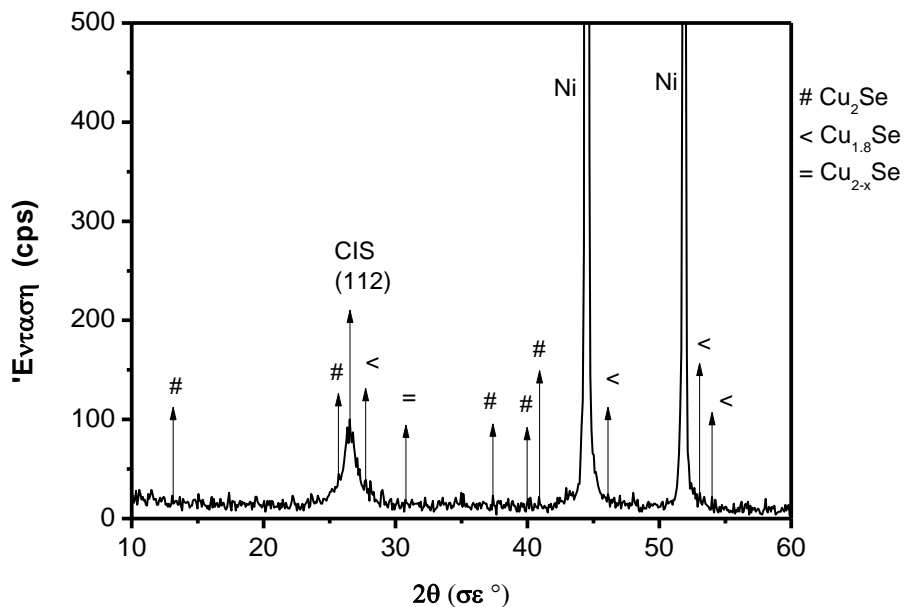


Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
3000	27,13	25,66	47,21	1,06	0,89

### ❖ 9<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{off} = -300 \text{ mV}$  και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 4200, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 70 min.

### Διάγραμμα XRD



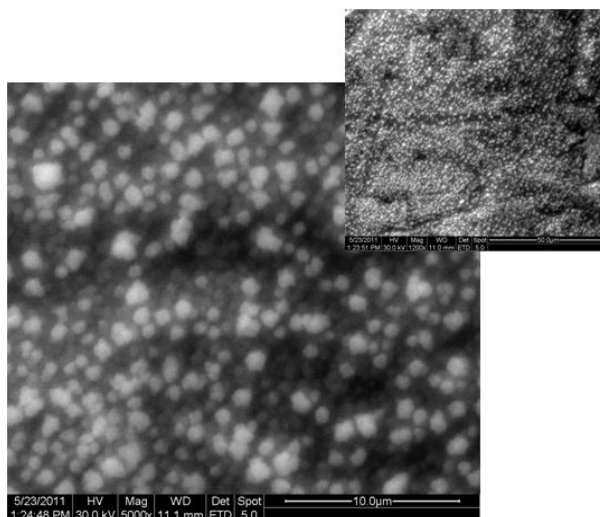
Η ένταση της κορυφής (112) είναι στα 100 cps, αυξημένη σε σχέση με το προηγούμενο ακτινοδιάγραμμα. Συναντάμε και εδώ τις ίδιες διμερείς ενώσεις



(σεληνιούχου χαλκού και μπερζελιανίτη), αλλά καμία από τις κορυφές δε μαρτυρά την ύπαρξη άλλης τριμερούς ένωσης παρεμφερούς στοιχειομετρίας.

#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

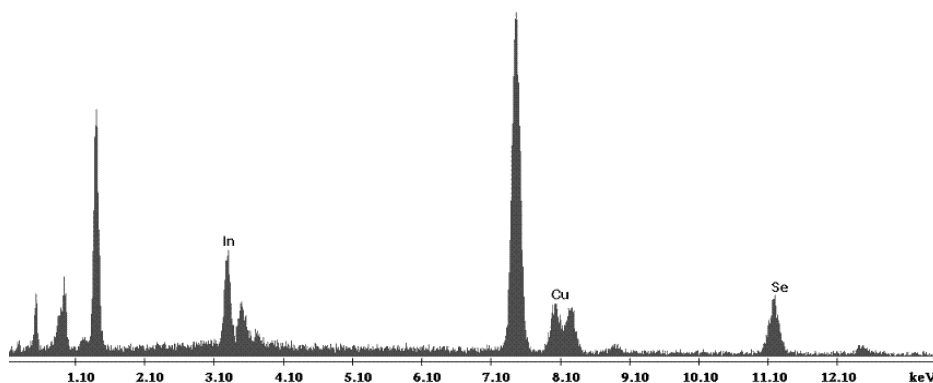
Πήραμε δύο φωτογραφίες από το μικροσκόπιο με μεγεθύνσεις x1200 και x5000, η οποίες φαίνονται παρακάτω. Η μεγάλη φωτογραφία, είναι η πιο 'κοντινή', αντιστοιχεί στη μεγέθυνση x5000, η μικρότερη δείχνει μία πιο 'μακρινή' όψη της επιφάνειας του δοκιμίου.



**Μικρογραφία 5-12** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού για απόθεση 70 λεπτών

Οι περιεκτικότητες των πρόδρομων υλικών βρίσκονται κοντά στα στοιχειομετρικώς αναμενόμενα αποτελέσματα, οι λόγοι τους προσεγγίζουν τη μονάδα. Διακρίνεται και εδώ η κορυφή του υποστρώματος νικελίου. Η μεγάλη ένταση που παρουσιάζει οφείλεται στο λεπτό πάχος του υμενίου.

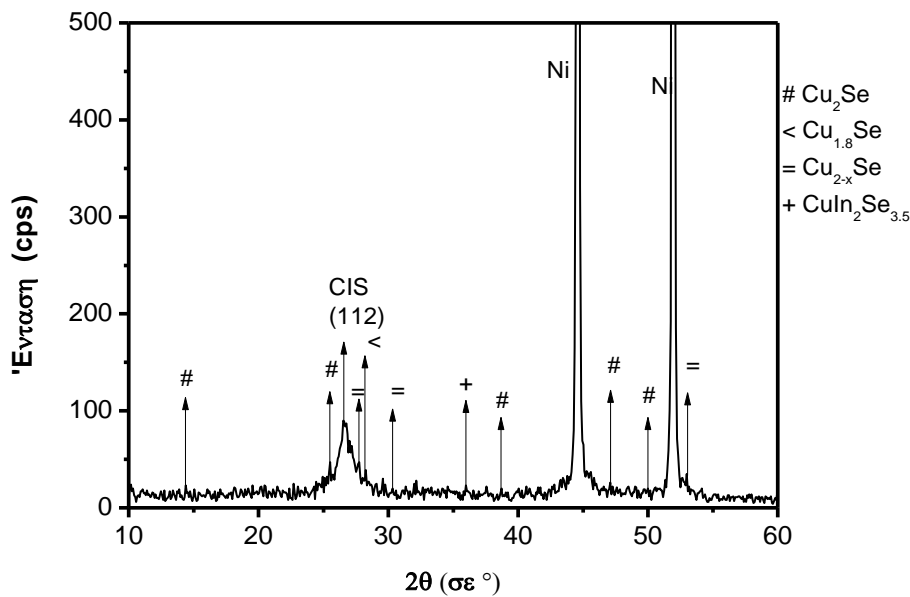
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
4200	24,98	24,25	50,77	1,03	1,03



### ❖ 10<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{off} = -300 \text{ mV}$  και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 6000, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 100 min.

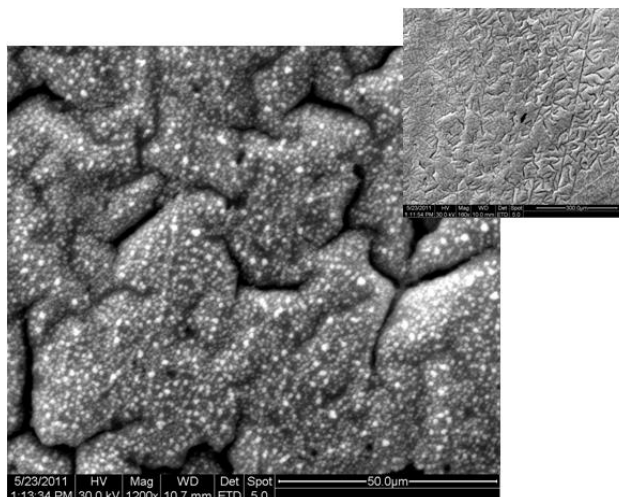
#### Διάγραμμα XRD



Στο ακτινοδιάγραμμα διακρίνουμε την κορυφή που αντιστοιχεί στον επιθυμητό προσανατολισμό (112) του χαλκοπυρίτη και η έντασή της είναι στα 119 cps. Και εδώ το πάχος του δοκιμίου είναι αρκετά μικρό, με αποτέλεσμα οι ακτίνες X να μπορούν να διακρίνουν το υπόστρωμα νικελίου. Στο υμένιο εμφανίζονται και ανεπιθύμητες φάσεις διμερών και τριμερών ενώσεων, οι κορυφές των οποίων διακρίνονται στο ακτινοδιάγραμμα.

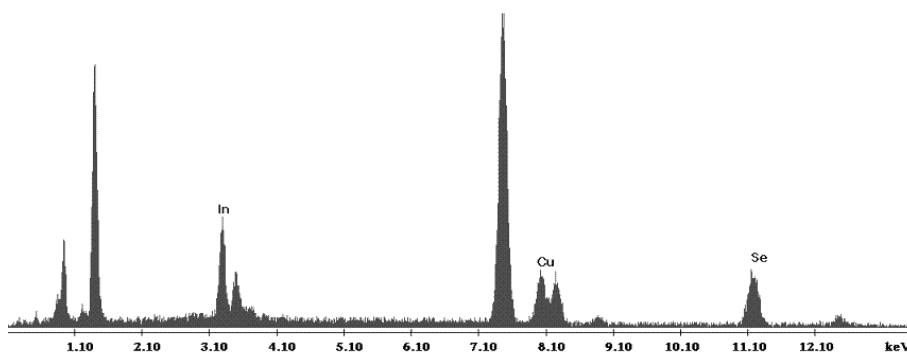
#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Πήραμε δύο μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όπου παρουσιάζεται η κάτοψη της επιφάνειας του δοκιμίου. Στη μεγάλη φωτογραφία παρακάτω έχει γίνει μεγέθυνση x1200, ενώ στην μικρότερη πάνω δεξιά x160.



**Μικρογραφία 5-13** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού για απόθεση 100 λεπτών

Στην επιφάνεια του δοκιμίου βλέπουμε ότι σχηματίζονται συσσωματώματα κόκκων, τα οποία μάλιστα δεν είναι καλά διαχωρισμένα. Από τη μεγαλύτερης μεγέθυνσης φωτογραφία, η επιφάνεια του δοκιμίου παρουσιάζει ασυνέχειες και ρωγμές. Η μαύρη κουκίδα που βλέπουμε στο κέντρο του υμενίου πιθανά να έχει προκληθεί από αποκόλληση του επιστρώματος στο σημείο αυτό.



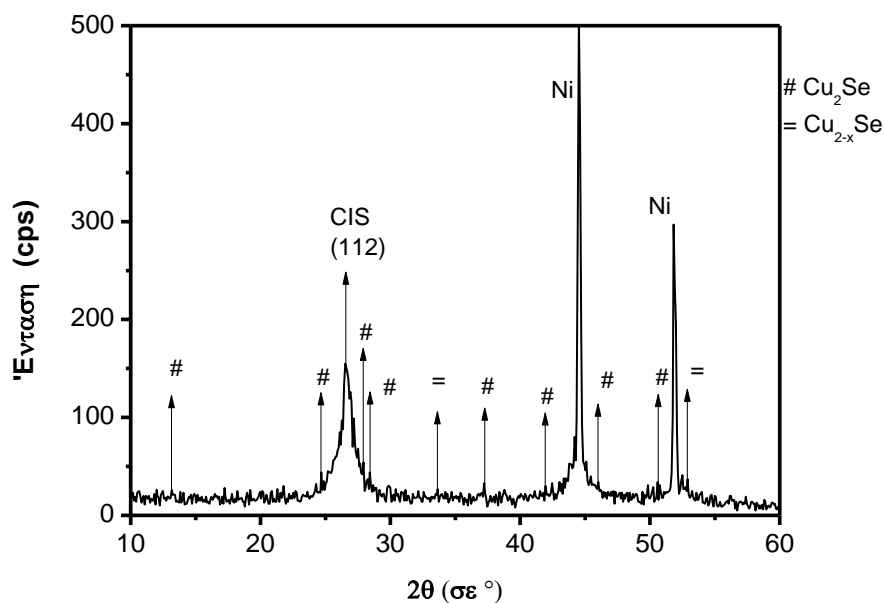
Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
6000	24,97	24,3	50,72	1,03	1,03

Από τη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, οι λόγοι που εξετάζουμε Cu/In και Se/(Cu+In) προσεγγίζουν ικανοποιητικά τη μονάδα, η ένωσή μας δηλαδή πλησιάζει την αναμενόμενη στοιχειομετρική 1:1:2 σύσταση.

### ❖ 11<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200$  mV,  $V_{off} = -300$  mV και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 7200, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 120 min.

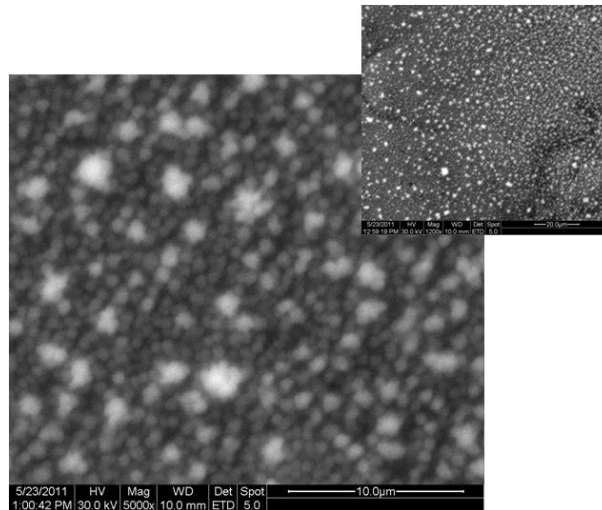
#### Διάγραμμα XRD



Η κορυφή (112) είναι αρκετά οξεία σε αυτό το διάγραμμα και η έντασή της είναι στα 152 cps. Και σε αυτό το ακτινοδιάγραμμα διακρίνουμε έντονες τις κορυφές που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα νικελίου, είναι όμως χαμηλότερης έντασης από τις προηγούμενες μετρήσεις μας. Αυτό σημαίνει ότι έχει επιτευχθεί μεγαλύτερο πάχος στο δοκίμιο.

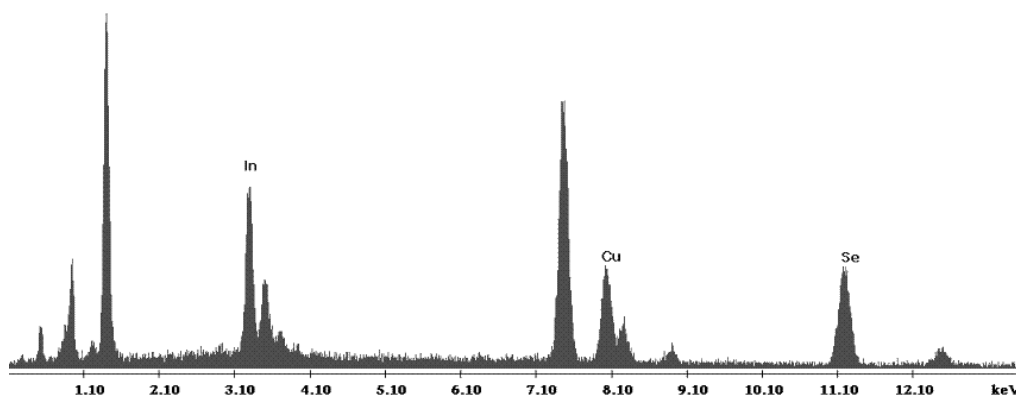
#### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Έχουν ληφθεί δύο φωτογραφίες του υποστρώματος με μεγεθύνσεις x1200 και x5000. Οι μικρογραφίες αυτές παρουσιάζονται παρακάτω. Η μεγάλη φωτογραφία είναι αυτή με τη μεγέθυνση x5000, ενώ πάνω δεξιά βλέπουμε και αυτή με τη μικρότερη μεγέθυνση, μία πιο 'απομακρυσμένη' εικόνα της επιφάνειας του δοκιμίου.



**Μικρογραφία 5-14** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάστηκε υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού για απόθεση 120 λεπτών

Παρακάτω παραθέτουμε τη στοιχειακή ανάλυση EDAX σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου καθώς και τον πίνακα με τις περιεκτικότητες κατά βάρος των πρόδρομων στοιχείων. Υπολογίζονται και τα κλάσματα των συγκεντρώσεων Cu/In και Se/(Cu+In), τα οποία πλησιάζουν στη μονάδα.

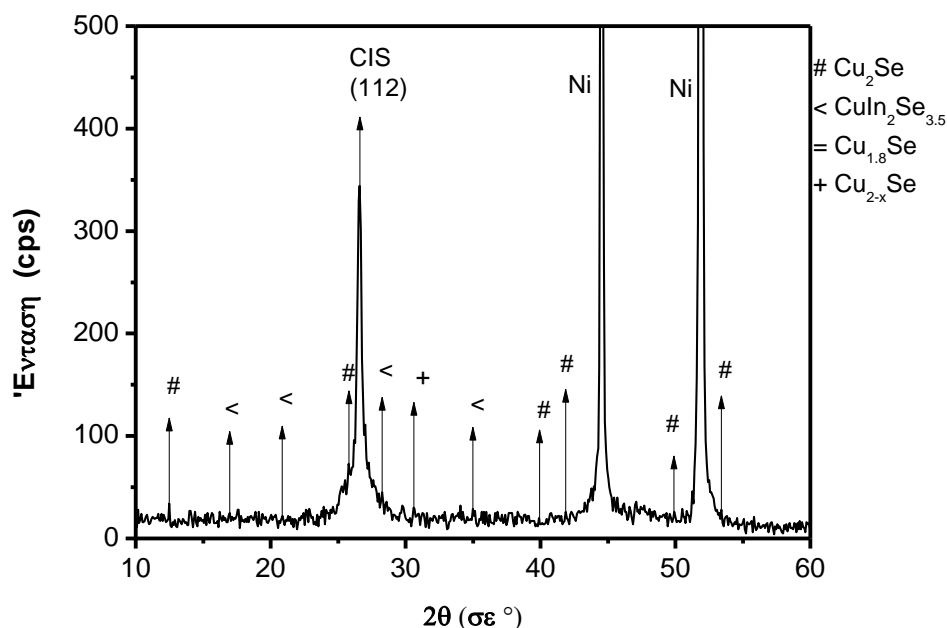


Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
7200	24,18	23,96	51,85	1,01	1,08

#### ❖ 12<sup>ο</sup> δείγμα

Το δείγμα παρασκευάστηκε με χρήση παλμικού ρεύματος ποτενσιοστατικά σε συνθήκες:  $V_{on} = -1200 \text{ mV}$ ,  $V_{off} = -300 \text{ mV}$  και duty cycle d.c.% = 10%. Ο αριθμός των εφαρμοζόμενων κύκλων είναι 9000, που αντιστοιχεί σε χρόνο απόθεσης 150 min.

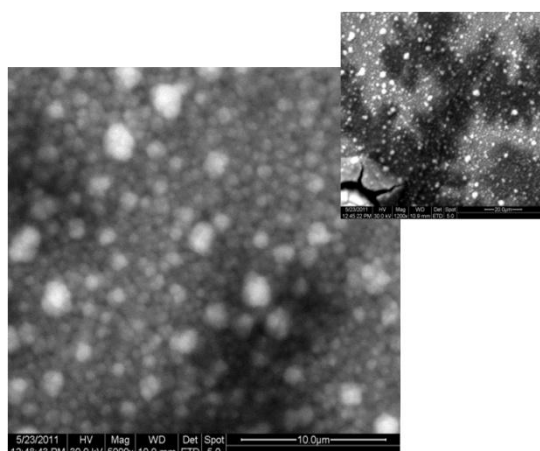
## Διάγραμμα XRD



Τέλος παραθέτουμε το ακτινογράφημα του δοκιμίου που υπέστη τους περισσότερους εφαρμοζόμενους κύκλους. Με αύξηση του χρόνου απόθεσης βλέπουμε ότι στο επίστρωμα του δοκιμίου παρατηρούνται όλες οι πιθανές διμερείς και τριμερείς ενώσεις που μπορούν να σχηματιστούν από τα πρωτογενή στοιχεία του διαλύματος. Η ένταση της κορυφής (112) είναι στα 344 cps.

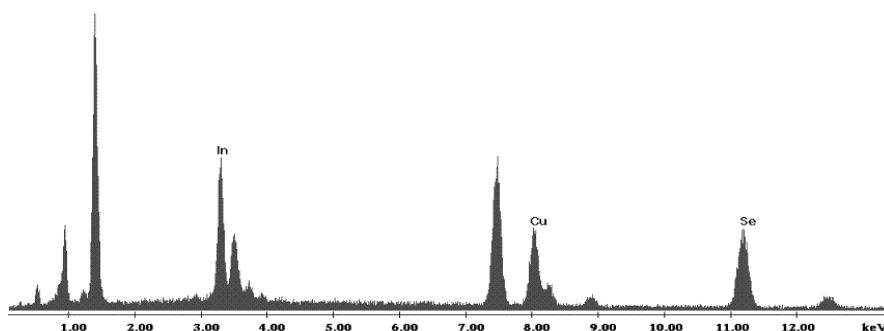
### Μικρογραφίες από το SEM- Ανάλυση EDAX

Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, τραβήχτηκαν δύο φωτογραφίες της επιφάνειας του δοκιμίου με μεγεθύνσεις x5000 (μεγάλη φωτογραφία) και x1200 (φωτογραφία πάνω δεξιά). Αυτές παρουσιάζονται παρακάτω.



**Μικρογραφία 5-15** Γενική κάτοψη της επιφάνειας του δείγματος που παρασκευάσθηκε υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού για απόθεση 150 λεπτών

Η περιοχή κάτω αριστερά της μικρής φωτογραφίας παρουσιάζει σημαντική ασυνέχεια, πιθανά εκεί έχει συμβεί αποκόλληση του επιστρώματος του δοκιμίου. Με εξαίρεση αυτή την περιοχή, η υπόλοιπη κάτοψη δείχνει μία συμπαγή, συνεχή επιφάνεια με λευκούς κόκκους διάσπαρτους στην επιφάνειά της. Οι λευκές περιοχές του δοκιμίου χαρακτηρίζονται από περίσσεια σεληνίου.



Κύκλοι απόθεσης	EDAX (at %)			Cu/In	Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se		
9000	23,81	23,64	52,55	1,01	1,11

Και από αυτή την ανάλυση EDAX μπορούμε να βγάλουμε ικανοποιητικά συμπεράσματα για την κρυσταλλικότητα αυτού του υμενίου. Οι περικετικότητες των στοιχείων πλησιάζουν αρκετά τη στοιχειομετρική 1:1:2.

### 5.5. Συγκριτική εξέταση – Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η συζήτηση-παρουσίαση των συμπερασμάτων που ακολουθεί αφορά σε υμένια που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης σε συνθήκες σταθερού και παλμικού δυναμικού. Ως μεταλλικά υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί κατάλληλα προετοιμασμένα ηλεκτρόδια Ti και Ni. Όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε pH = 1.75 και η σύστασή του ήταν:

1 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
10 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$
2 mM $\text{SeO}_2$
60 mM $\text{KNO}_3$
25 mM $\text{Na}_3\text{Cit}$

### 5.5.1. Ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες σταθερού δυναμικού σε υποστρώματα Τιτανίου και Νικελίου

Από τη μελέτη των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες σταθερού δυναμικού σε υποστρώματα Τιτανίου και Νικελίου από ηλεκτρολυτικό λουτρό καθορισμένης σύστασης μπορούμε να εξαγάγουμε ορισμένα βασικά συμπεράσματα.

#### 1. Κρυσταλλογραφική δομή (διαγράμματα XRD)

Όλα τα υμένα που παράχθηκαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού από το λουτρό με τυπική σύσταση ηλεκτρολύτη, πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα Ti και Ni, περιέχουν την κρυσταλλική χαλκοπυριτική φάση  $\text{CuInSe}_2$ . Αυτό αποδεικνύεται από την ύπαρξη των κορυφών ανάκλασης Bragg στα διαγράμματα του XRD, που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (112), (204), (220), (116) και (312) της τριμερούς ένωσης. Στα αποθέματα σε υπόστρωμα Ti παρατηρούνται όλες οι κορυφές που αναφέρονται παραπάνω, ωστόσο στα υμένα σε υπόστρωμα Ni παρατηρείται μόνο η κορυφή (112) καθώς οι υπόλοιπες κορυφές συμπίπτουν με εκείνες του υποστρώματος Ni. Το γεγονός ότι σε όλα τα υμένα εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα παραπάνω επίπεδα, σημαίνει ότι επιτυγχάνεται καλός βαθμός κρυσταλλικότητας. Η κρυσταλλικότητα των υμενίων αυξάνεται με το χρόνο απόθεσης, αυτό επιβεβαιώνει η αύξηση της έντασης της κορυφής (112). Οι κορυφές ανάκλασης Bragg του μεταλλικού υποστρώματος εμφανίζονται στις γωνίες  $35.5^\circ$ ,  $41^\circ$  και  $53.2^\circ$  το Τιτάνιο και στις  $46^\circ$  και  $53.5^\circ$  το Νικέλιο.

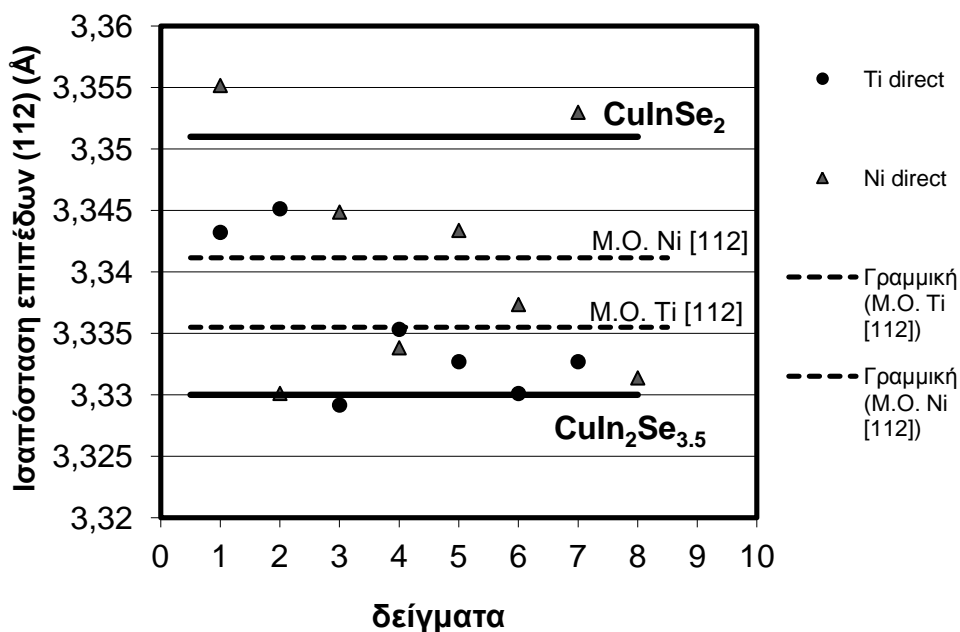
Επίσης στα διαγράμματα εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν με βάση τα πρότυπα J.C.P.D.S. σε διαφορετικές δευτερεύουσες διμερείς και τριμερείς ενώσεις που περιέχονται στα αποθέματα. Σε αυτές τις ενώσεις οφείλεται η διακύμανση του υποβάθρου που παρατηρούμε στα διαγράμματα σε γωνίες που δεν εμφανίζεται κορυφή αξιόλογης έντασης. Οι διμερείς ενώσεις που συναντάμε είναι το σεληνίδιο υποχαλκού  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (cuprous selenide) καθώς και σεληνίδια υποχαλκού με κενές θέσεις χαλκού του τύπου  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , οι οποίες συνιστούν ενώσεις ελλειμματικές σε χαλκό αναφορικά με τη στοιχειομετρία τους, π.χ. η ένωση  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (μπερζελιανίτης). Συναντάμε επίσης την παρεμφερή με την  $\text{CuInSe}_2$  τριμερή ένωση  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ , η οποία ανήκει στην κατηγορία των ενώσεων με διατεταγμένες δομικές αταξίες ODC (β-φάση στο ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων). Οι δευτερεύουσες φάσεις συναντώνται σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις και είναι δυνατόν να απομακρυνθούν με κατάλληλη κατεργασία των αποθεμάτων, π.χ. χημική προσβολή με διάλυμα KCN.

Από τα διαγράμματα X.R.D. λαμβάνουμε πληροφορίες για την ισαπόσταση των επιπέδων (112) της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$ . Στο σχήμα 5-9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες σταθερού



δυναμικού. Επιχειρείται η σύγκριση ανάμεσα στα δύο υλικά του υποστρώματος, Ti και Ni.

Οι έντονες μαύρες γραμμές που συναντάμε στο σχήμα 5-9 αφορούν τις θεωρητικές τιμές της ισαπόστασης των επιπέδων (112) για την τριμερή ένωση  $\text{CuInSe}_2$  και την παρεμφερή της  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ . Επίσης έχει υπολογιστεί ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών της παραμέτρου για διαφορετικά δείγματα και έχει παρασταθεί με διακεκομμένη γραμμή.



**Σχήμα 5-9** Απεικόνιση των πειραματικών τιμών της ισαπόστασης των επιπέδων (112) για τα υμένια που παρήχθησαν σε **συνθήκες σταθερού δυναμικού** σε υποστρώματα Ti και Ni

Ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών της πλεγματικής απόστασης για τα υμένια σε υπόστρωμα Ti προσεγγίζει περισσότερο τη θεωρητική τιμή της πλεγματικής απόστασης της παρεμφερούς ένωσης  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$  συγκριτικά με την ένωση  $\text{CuInSe}_2$ . Τα υμένια σε υπόστρωμα Ni από την άλλη, ενώ έχουν μέσο όρο που προσεγγίζει καλύτερα τη θεωρητική τιμή της επιθυμητής ένωσης, εμφανίζουν μεγάλη διασπορά στις πειραματικές τιμές, και με αυτή την έννοια έχουν μικρότερη αναπαραγωγιμότητα και δεν ενδείκνυνται για ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά την κρυσταλλικότητα των υμενίων.

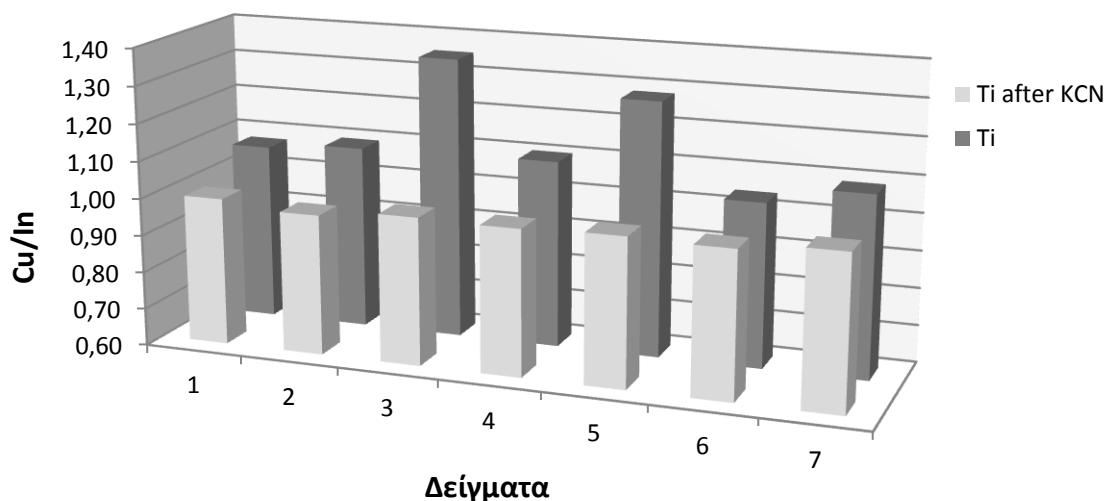
➤ *Στοιχειομετρία αποθεμάτων (στοιχειακή ανάλυση E.D.A.X.)*

Τα υμένια σε υποστρώματα Ti και Ni που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού, μετά την παρασκευή τους υπέστησαν χημική προσβολή (etching) με κατάλληλο διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) συγκέντρωσης 0,5 M.

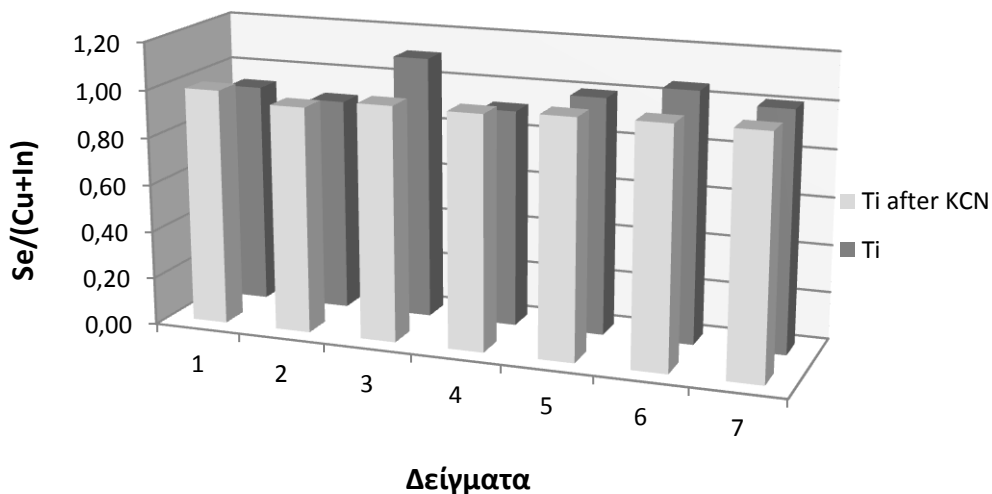
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συχνά για την απομάκρυνση περίσσειας χαλκού από τα υμένια. Για να δούμε τα αποτελέσματα της κατεργασίας εξετάζονται οι λόγοι σύστασης  $[Cu]/[In]$  και  $[Se]/([Cu]+[In])$  πριν και μετά τη χημική προσβολή των υμενίων, με βάση τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης ακτινών Χ από διασπορά ενέργειας E.D.A.X., με την οποία επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των υμενίων.

Από την εξέταση των παραπάνω λόγων, συμπεραίνουμε ότι η κατεργασία αυτή βελτιώνει τη στοιχειομετρία των αποτιθέμενων υμενίων, απομακρύνοντας την περίσσεια δευτερευουσών φάσεων σεληνιούχου χαλκού από αυτά.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι παραπάνω λόγοι πριν και μετά τη χημική κατεργασία των δοκιμίων, ξεχωριστά για το κάθε υπόστρωμα.



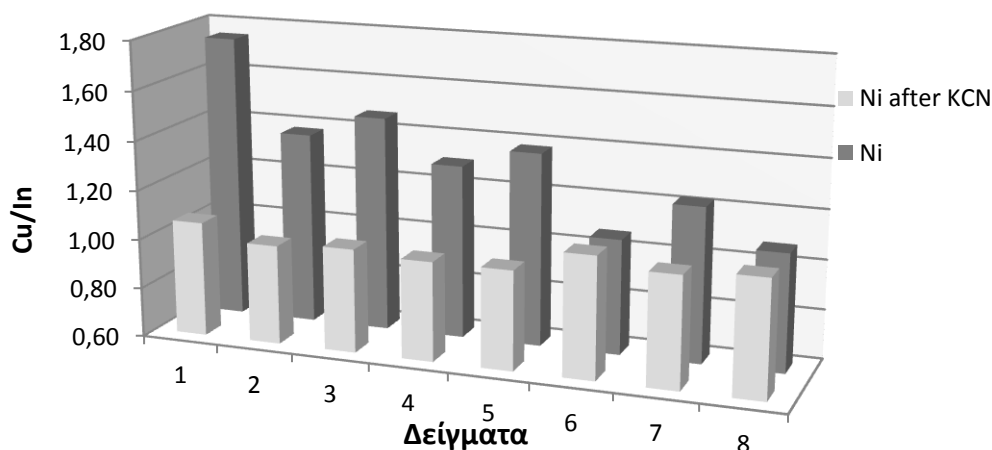
**Σχήμα 5-10** Η εξέλιξη του λόγου συγκέντρωσης  $[Cu]/[In]$  σε υπόστρωμα τιτανίου πριν και μετά την επεξεργασία με το KCN



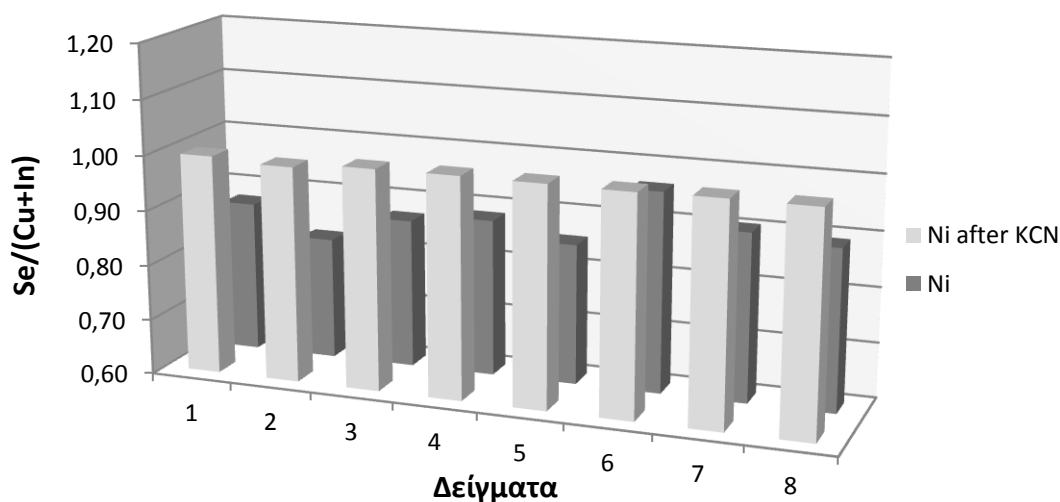
**Σχήμα 5-11** Η εξέλιξη του λόγου συγκέντρωσης  $[Se]/([Cu]+[In])$  σε υπόστρωμα τιτανίου πριν και μετά την κατεργασία με το KCN

Από τα σχήματα 5-10 και 5-11 παρατηρούμε την ευνοϊκή επίδραση που έχει στη στοιχειομετρία των υμενίων η χημική προσβολή με το διάλυμα KCN. Μετά την κατεργασία, ο λόγος  $[Cu]/[In]$  προσεγγίζει ικανοποιητικά τη μονάδα, όπως αναμένεται από το μοριακό τύπο της ένωσης. Ο λόγος  $[Se]/([Cu]+[In])$  δεν φαίνεται να επηρεάζεται πολύ από την κατεργασία με KCN.

Παρακάτω παραθέτουμε τα ίδια διαγράμματα για αποτιθέμενα υμένα σε υπόστρωμα Ni.



**Σχήμα 5-12** Η εξέλιξη του λόγου συγκέντρωσης  $[Cu]/[In]$  σε υπόστρωμα νικελίου πριν και μετά την επεξεργασία με το KCN



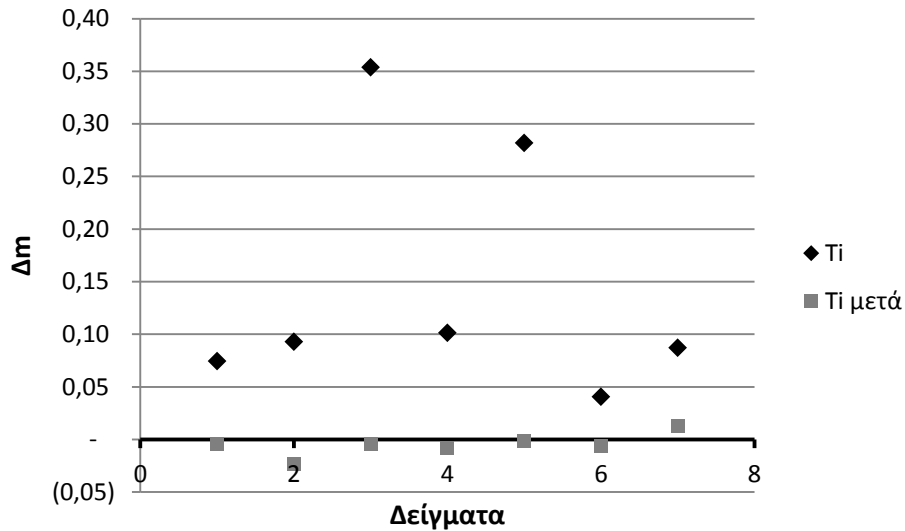
**Σχήμα 5-13** Η εξέλιξη του λόγου συγκέντρωσης  $[Se]/([Cu]+[In])$  σε υπόστρωμα νικελίου πριν και μετά την επεξεργασία με το KCN

Η ευνοϊκή επίδραση του KCN επιβεβαιώνεται, τα αποτελέσματά του είναι ακόμα πιο εμφανή σε αυτή την περίπτωση, μιας και τα υμένια μετά την ηλεκτροαπόθεση χαρακτηρίζονταν από μεγαλύτερη περίσσεια χαλκού σε σχέση με τα υμένια σε υπόστρωμα Ti. Οι λόγοι σύστασης στα αποτιθέμενα υμένια απέχουν σημαντικά από τη μονάδα, αποκτούν όμως σύσταση κοντά στη στοιχειομετρική μετά την κατεργασία.

➤ Υπολογισμός των παραμέτρων  $\Delta m$  και  $\Delta s$

Η απόκλιση από τη μοριακότητα  $\Delta m$  και η απόκλιση από τη στοιχειομετρία σθένους  $\Delta s$  είναι ενδεικτικές παράμετροι για τη στοιχειομετρία των αποτιθέμενων υμενίων, όπως αναλύσαμε στο κεφάλαιο 1. Όσο περισσότερο οι δύο αυτές παράμετροι προσεγγίζουν το μηδέν, τόσο πιο καλή στοιχειομετρία έχει επιτευχθεί στα αποτιθέμενα υμένια. Όπως θα δούμε και στα σχήματα 5-14 έως 5-17 η χημική προσβολή με το διάλυμα KCN βελτιώνει σημαντικά τις παραμέτρους αυτές, επιβεβαιώνοντας έτσι τη θετική επίδραση που έχει αυτή η κατεργασία στη στοιχειομετρία των υμενίων.

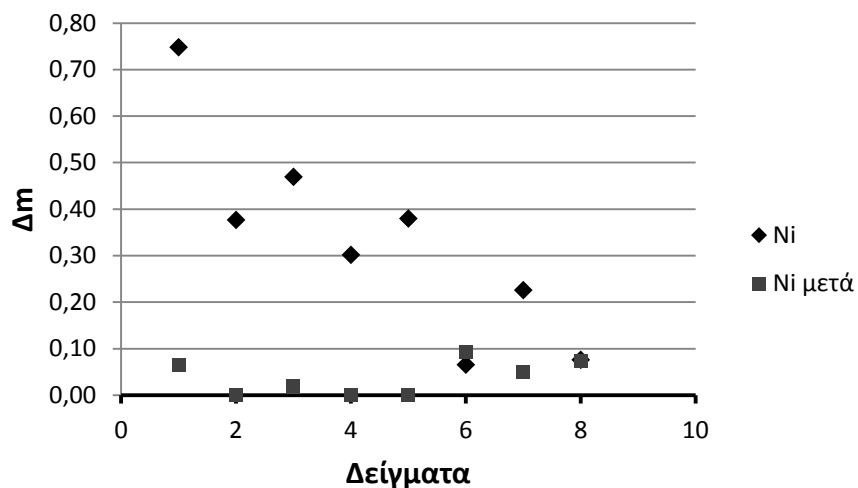
Για την παράμετρο  $\Delta m$ , μία θετική τιμή ( $\Delta m > 0$ ) δηλώνει περίσσεια χαλκού στα αποτιθέμενα υμένια, ενώ μία αρνητική τιμή αντίστοιχα δηλώνει υμένια ελλειμματικά σε χαλκό.



**Σχήμα 5-14** Οι τιμές της παραμέτρου  $\Delta m$  για αποτιθέμενα υμένια σε υπόστρωμα Ti πριν και μετά την κατεργασία με KCN

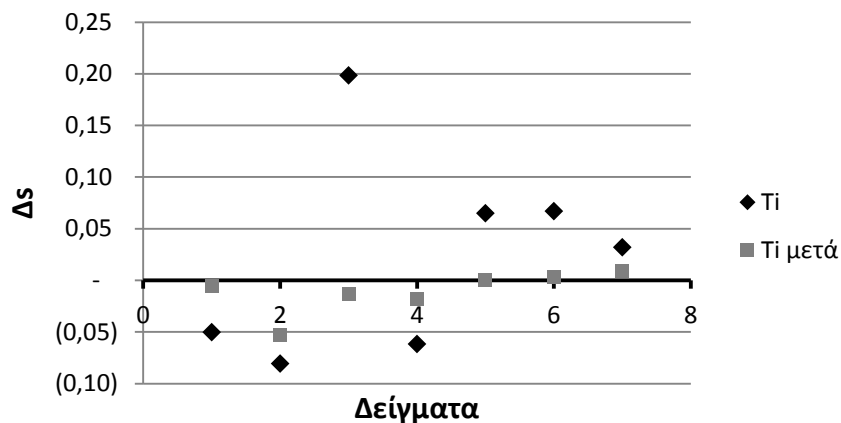
Από το σχήμα 5-14 βλέπουμε ότι τα υμένια σε υπόστρωμα Ti χαρακτηρίζονται από περίσσεια χαλκού (παντού είναι  $\Delta m > 0$ ). Μετά την κατεργασία με το KCN, οι τιμές της παραμέτρου προσεγγίζουν πολύ κοντά στο μηδέν, δηλ.  $[Cu]/[In] \approx 1$ .

Τα υμένια σε υπόστρωμα Ni, που βλέπουμε στο σχήμα 5-15 εμφανίζουν μεγαλύτερη διασπορά τιμών και χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη περίσσεια χαλκού συγκριτικά με το Ti. Εδώ, επίσης, επιβεβαιώνεται η ευνοϊκή επίδραση της κατεργασίας με το διάλυμα KCN στη στοιχειομετρία των υμενίων.



**Σχήμα 5-15** Οι τιμές της παραμέτρου  $\Delta m$  για αποτιθέμενα υμένια σε υπόστρωμα Ni πριν και μετά την κατεργασία με KCN

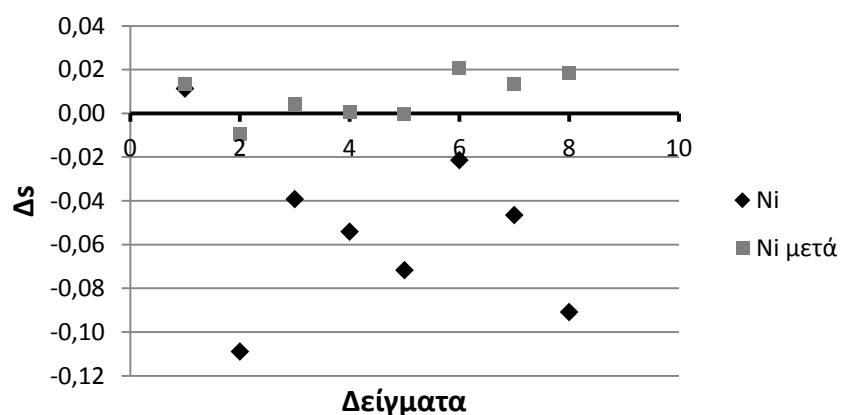
Όσον αφορά την απόκλιση από τη στοιχειομετρία  $\Delta s$ , που ορίζεται ως η, σταθμισμένη βάση ατομικού σθένους, αναλογία ανιόντων προς κατιόντα στην ένωση που εξετάζουμε, οι τιμές της παραμέτρου αυτής απεικονίζονται στο σχήμα 5-16 για αποθέματα σε υπόστρωμα Ti πριν και μετά τη χημική κατεργασία με KCN.



**Σχήμα 5-16** Οι τιμές της παραμέτρου  $\Delta s$  για αποτιθέμενα υμένια σε υπόστρωμα Ti πριν και μετά τη χημική προσβολή με KCN

Παρατηρείται, ότι τα αποθέματα σε Ti δεν εμφανίζουν ενιαία συμπεριφορά όσον αφορά τις τιμές του παραπάνω κλάσματος. Προκύπτουν σχεδόν ίσες πιθανότητες το αποτιθέμενο υμένιο να εμφανίσει περίσσεια ή έλλειμμα ανιόντων Se. Μετά τη χημική κατεργασία, όμως, η παράμετρος  $\Delta s$  προσεγγίζει την τιμή μηδέν όπως αναμένεται από τη στοιχειομετρία της ένωσης.

Στο σχήμα 5-17 βλέπουμε ότι τα υμένια σε υπόστρωμα Ni μετά την απόθεση είναι φτωχά σε Se αφού οι τιμές της παραμέτρου  $\Delta s$  προκύπτουν αρνητικές. Η επίδραση του KCN επιβεβαιώνεται με την τιμή της παραμέτρου  $\Delta s$  να προσεγγίζει την τιμή μηδέν.



**Σχήμα 5-17** Οι τιμές της παραμέτρου  $\Delta s$  για αποτιθέμενα υμένια σε υπόστρωμα Ni πριν και μετά τη χημική προσβολή με KCN

### ➤ *Μορφολογία δειγμάτων (Μικρογραφίες SEM)*

Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM για υμένα που παρήχθησαν σε διαφορετικούς χρόνους απόθεσης μετά τη χημική κατεργασία τους με διάλυμα KCN, παρατηρούμε ότι τα υμένα που παρήχθησαν με μικρούς χρόνους απόθεσης εμφανίζουν ρωγμές, ενώ είναι πιθανή και η μερική αποκόλληση του υμενίου. Συναντάμε επιμήκεις, μακροσκελείς σχηματισμούς στην επιφάνειά τους που καθιστούν τη μορφολογία τους συνολικά μη συνεκτική, χωρίς ομοιομορφία.

Αντίθετα, όταν ο χρόνος απόθεσης αυξάνεται τα υμένα αποκτούν συμπαγή δομή η οποία αποτελείται από συσσωματώματα σφαιρικών κόκκων. Η επιφάνειά τους είναι στιλπνή και αυτό που επιτυγχάνεται με την αύξηση του χρόνου απόθεσης (άρα και του φορτίου ηλεκτρόλυσης) είναι η πιο ομοιογενής και συνεχής μορφολογία.

Και στις δύο περιπτώσεις τα υμένα από την στιλπνή και λεία επιφάνειά τους αποκτούν μετά την ηλεκτροαπόθεση μία γκρι-μαύρη ματ όψη με λευκές περιοχές που υποδηλώνουν την ύπαρξη περίσσειας σεληνίου.

### **5.5.2. Ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες παλμικού δυναμικού σε υπόστρωμα Νικελίου**

Από τη μελέτη των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού δυναμικού σε υπόστρωμα Νικελίου μπορούμε να εξαγάγουμε ορισμένα βασικά συμπεράσματα. Να σημειώσουμε εδώ ότι τυχόν μετρήσεις που αφορούν υμένα υποστρώματος Ti που έχουν παραχθεί σε συνθήκες παλμικά μεταβαλλόμενου δυναμικού και αξιοποιούνται εδώ για σύγκριση των δύο υλικών του υποστρώματος έχουν παρθεί από προηγούμενες διπλωματικές εργασίες.<sup>[32], [36]</sup>

#### *1. Κρυσταλλογραφική δομή (διαγράμματα XRD)*

Όλα τα υμένα που παρήχθησαν υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού από το λουτρό με τυπική σύσταση ηλεκτρολύτη, πάνω σε υπόστρωμα Ni, περιέχουν την κρυσταλλική χαλκοπυριτική φάση  $\text{CuInSe}_2$ . Αυτό αποδεικνύεται από την εμφάνιση της κορυφής ανάκλασης Bragg στα διαγράμματα του XRD που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (112) της τριμερούς ένωσης σε ένα εύρος γωνιών από  $26,56^\circ$  έως  $26,97^\circ$  περίπου. Σε αντίθεση με τα αποθέματα σε υπόστρωμα Ti που μελετήσαμε νωρίτερα και στα οποία παρατηρούνται όλες οι κορυφές που αντιστοιχούν στην ένωση  $\text{CuInSe}_2$  με βάση τα πρότυπα J.C.P.D.S., στα αποθέματα σε υπόστρωμα Ni παρατηρείται μόνο η κορυφή (112). Όλες οι άλλες κορυφές συμπίπτουν με εκείνες του υποστρώματος. Η μεγάλη ένταση των κορυφών του Ni δείχνει ότι οι ακτίνες X μπορούν να διακρίνουν το υπόστρωμα, διότι το πάχος των

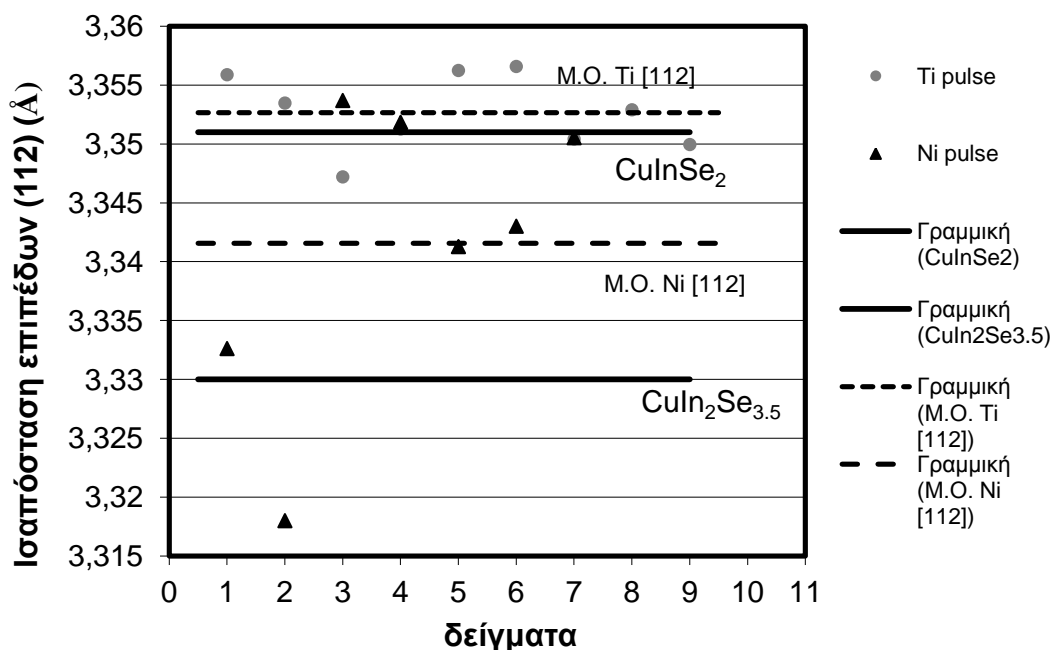
δοκιμίων είναι αρκετά μικρό. Από τα διαγράμματα παρατηρείται επίσης ότι η ένταση της κορυφής (112) αυξάνεται με το χρόνο απόθεσης. Αυτός είναι ένας ασφαλής δείκτης ότι στα υμένια επιτυγχάνεται μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα.

Επίσης στα διαγράμματα φαίνεται να υπάρχει διακύμανση του υποβάθρου σε γωνίες που δεν εμφανίζεται κάποια κορυφή αξιόλογης έντασης. Αυτή η αυξομείωση οφείλεται σε μορφώματα διάφορων διμερών και τριμερών φάσεων που σχηματίζονται στο υμένιο. Είναι ενώσεις μικρής σχετικά συγκέντρωσης που δεν αναπτύσσονται σημαντικά κατά την ηλεκτροσύνθεση και μπορούν να 'αφαιρεθούν' με κατεργασία των αποθεμάτων, π.χ. χημική προσβολή με διάλυμα KCN. Οι διμερείς ενώσεις που συναντάμε είναι το σεληνίδιο υποχαλκού **Cu<sub>2</sub>Se** (cuprous selenide) και σεληνίδια υποχαλκού με κενές θέσεις χαλκού του τύπου **Cu<sub>2-x</sub>Se**, ενώσεις ελλειμματικές σε χαλκό σε σχέση με τη στοιχειομετρία τους, π.χ. η ένωση **Cu<sub>1.8</sub>Se**. Συναντάμε επίσης τις χαρακτηριστικές κορυφές της ένωσης **CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3.5</sub>**.

Οι πληροφορίες που παίρνουμε από τα διαγράμματα για την ισαπόσταση των επιπέδων (112) παρουσιάζονται στο σχήμα 5-18. Επιχειρείται μία σύγκριση μεταξύ των υλικών του υποστρώματος, Ni και Ti, για το πώς ανταποκρίνονται σε συνθήκες παλμικού δυναμικού. Γι' αυτό έχουμε αξιοποιήσει αποτελέσματα προηγούμενων διπλωματικών εργασιών <sup>[32], [36]</sup>, πειραμάτων που έχουν γίνει βέβαια στις ίδιες συνθήκες με αυτές που δουλεύουμε σε αυτήν την εργασία.

Οι έντονες μαύρες γραμμές που συναντάμε στο σχήμα 5-18 αφορούν τις θεωρητικές τιμές της ισαπόστασης των επιπέδων (112) για την τριμερή ένωση CuInSe<sub>2</sub> και την παρεμφερή της CuIn<sub>2</sub>Se<sub>3.5</sub>. Επίσης έχει υπολογιστεί ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών που βρήκαμε για διαφορετικά δείγματα και έχει παρασταθεί με διακεκομμένη γραμμή.





**Σχήμα 5-18** Απεικόνιση των πειραματικών τιμών της ισαπόστασης των επιπέδων (112) για τα υμένια που παρήχθησαν σε **συνθήκες παλμικού δυναμικού** σε υποστρώματα Ti και Ni

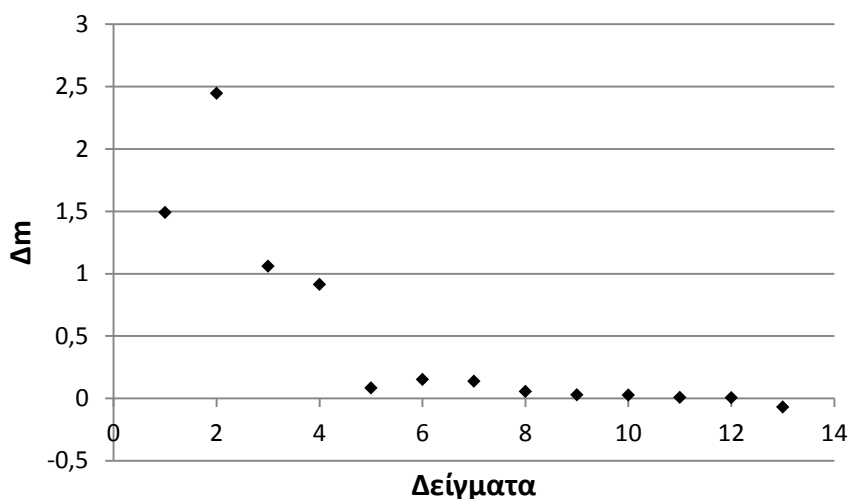
Σε συνθήκες παλμικά μεταβαλλόμενου δυναμικού η ηλεκτροαπόθεση δοκιμίων Ti δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Οι τιμές που έχουν ληφθεί πειραματικά είναι όλες συγκεντρωμένες γύρω από τη θεωρητική τιμή της πλεγματικής απόστασης. Φαίνεται και από το μέσο όρο των μετρήσεων ότι επιτυγχάνεται πολύ καλή προσέγγιση της θεωρητικής τιμής, αφού η απόκλιση από αυτήν δεν ξεπερνά τα 0,003 Å. Αντίθετα το νικέλιο εμφανίζει μεγάλη διασπορά στις μετρήσεις του και ο μέσος όρος τους απέχει 0,01 Å από την θεωρητική τιμή.

## 2. Στοιχειομετρία αποθεμάτων (στοιχειακή ανάλυση E.D.A.X.)

Με βάση τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης ακτινών X από διασπορά ενέργειας E.D.A.X. λαμβάνουμε στοιχεία για τη σύσταση των υμενίων, βάσει της οποίας υπολογίζουμε κατάλληλες παραμέτρους για τον έλεγχο της στοιχειομετρίας των αποτιθέμενων υμενίων.

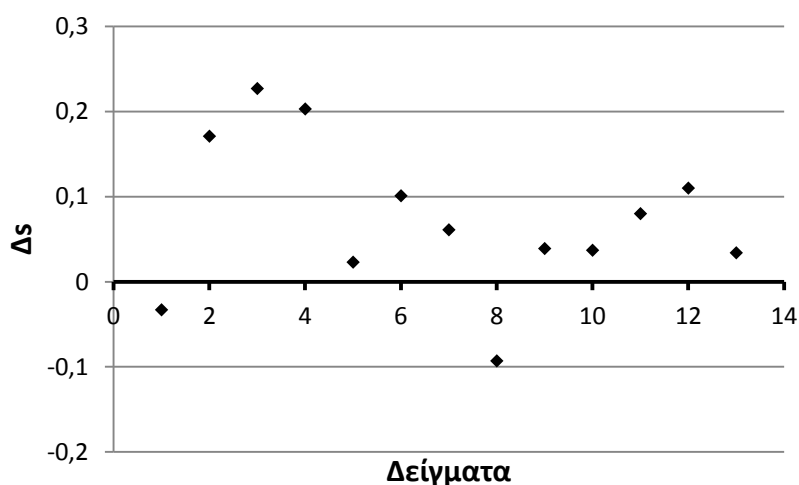
Οι παράμετροι αυτές είναι η απόκλιση από τη μοριακότητα  $\Delta m$  και η απόκλιση από τη στοιχειομετρία σθένους  $\Delta s$ . Όταν αυτές προσεγγίζουν το μηδέν, η στοιχειομετρία των υμενίων είναι αυτή που αναμένεται από το μοριακό τύπο της ένωσης  $\text{CuInSe}_2$ .

Στο σχήμα 5-19 και 5-20 έχουν παρασταθεί γραφικά οι τιμές που πήραμε από τα πειραματικά δεδομένα για τις δύο αυτές παραμέτρους.



**Σχήμα 5-19** Πειραματικές τιμές της παραμέτρου  $\Delta m$  για υμένια σε υπόστρωμα Ni που αποτέθηκαν σε συνθήκες παλμικού δυναμικού

Για χρόνο απόθεσης κάτω των 30 λεπτών βλέπουμε ότι η στοιχειομετρία των υμενίων δεν είναι αυτή που αναμένεται. Η αναλογία Cu:In απέχει σημαντικά από την 1:1, φανερώνοντας την ύπαρξη περίσσειας χαλκού στα υμένια. Όταν όμως ο χρόνος απόθεσης αυξάνεται, η στοιχειομετρία των υμενίων βελτιώνεται σημαντικά. Η παράμετρος  $\Delta m$  προσεγγίζει πολύ ικανοποιητικά το μηδέν χωρίς ιδιαίτερες αποκλίσεις.



**Σχήμα 5-20** Πειραματικές τιμές της παραμέτρου  $\Delta s$  για υμένια σε υπόστρωμα Ni που αποτέθηκαν σε συνθήκες παλμικού δυναμικού

Από τις τιμές για την παράμετρο  $\Delta s$  μπορούμε να δούμε ότι υπάρχει μεγαλύτερη διασπορά τιμών που δε φαίνεται να σταθεροποιείται σε κάποια τιμή. Στην πλειοψηφία τους τα υμένια χαρακτηρίζονται από περίσσεια σεληνίου ( $\Delta s > 0$ ).

### 3. Μορφολογία δειγμάτων (Μικρογραφίες SEM)

Από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για υμένια που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους απόθεσης, παρατηρούμε ότι υπάρχει μία διαφοροποίηση στη μορφολογία και συνεκτικότητα των υμενίων ανάλογα το χρόνο απόθεσης.

Οι φωτογραφίες που έχουμε αφορούν χρόνους μεγαλύτερους των 30 λεπτών, καθώς για μικρότερους χρόνους τα υμένια είναι πολύ λεπτά (ακόμη και με γυμνό μάτι είναι ευδιάκριτο το υπόστρωμα). Παρατηρούμε ότι τα υμένια παρουσιάζουν μία γκρι-μαύρη όψη, σχετικά λεία, με κάποιες λευκές περιοχές.

Στο σύνολό τους τα υμένια που προκύπτουν εμφανίζουν συμπαγή και ομοιόμορφη δομή. Αποτελούνται από λευκούς κόκκους διάσπαρτους στην επιφάνεια του υμενίου, οι οποίοι όσο ο χρόνος απόθεσης αυξάνεται, ενώνονται προς σχηματισμό συσσωματωμάτων. Παρατηρούμε λευκές περιοχές στην επιφάνειά τους, που δηλώνουν τοπική περίσσεια σεληνίου. Επίσης, σε κάποιες φωτογραφίες παρατηρούμε ασυνέχειες στην περιφέρεια του δοκιμίου, που πιθανά να οφείλονται σε μερική αποκόλλησή του.

## 5.6. Συμπεράσματα

Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων, όπως αυτά καταγράφηκαν παραπάνω, οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

Από τα διαγράμματα XRD των υμενίων που αποτέθηκαν σε συνθήκες σταθερού και παλμικού δυναμικού επί των μεταλλικών υποστρωμάτων Ti και Ni, παρατηρείται ο σχηματισμός χαλκοπυριτικής φάσης με καλώς καθορισμένες κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στην επιθυμητή τριμερή ένωση. Παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός και δευτερευουσών φάσεων διμερών ενώσεων, κυρίως σεληνιδίων του χαλκού, όπως οι CuSe, Cu<sub>2</sub>Se και Cu<sub>2-x</sub>Se.

Η ένταση της κορυφής (112) CuInSe<sub>2</sub> αυξάνεται με τον χρόνο απόθεσης των υμενίων. Μεγαλύτερες τιμές λαμβάνουμε κατά την ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες παλμικού δυναμικού, άρα εκεί επιτυγχάνονται και μεγαλύτερες κρυσταλλικότητες στα υμένια συγκριτικά με την ηλεκτροαπόθεση υπό σταθερό δυναμικό. Επίσης οι πειραματικές τιμές που παίρνουμε κατά την ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες παλμικά μεταβαλλόμενου δυναμικού για την πλεγματική απόσταση της κορυφής (112) είναι αυτές που προσεγγίζουν καλύτερα τη θεωρητική τιμή.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σχετικά με τη σύσταση της χαλκοπυριτικής φάσης, χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι της απόκλισης από τη μοριακότητα  $\Delta m$ , και της απόκλισης από τη στοιχειομετρία σθένους  $\Delta s$  (βλ. Κεφ. 1). Εξετάζοντας τις μετρήσεις της απόκλισης από τη μοριακότητα  $\Delta m$  στα δείγματά μας, παρατηρούμε ότι κατά την παλμική ηλεκτροαπόθεση η παράμετρος αυτή παίρνει τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή με πολύ καλή ακρίβεια, απαιτείται όμως χρόνος απόθεσης άνω των 30 λεπτών. Κατά τη συνεχή ηλεκτροαπόθεση τα αποτιθέμενα υμένα χαρακτηρίζονται από περίσσεια χαλκού, δίνοντας  $\Delta m > 0$ , και είναι απαραίτητη η χημική κατεργασία τους με διάλυμα KCN για να αποκτήσουν την επιθυμητή στοιχειομετρία.

Από την εξέταση της παραμέτρου  $\Delta s$ , βλέπουμε ότι η συνεχής ηλεκτροαπόθεση σε τιτάνιο δείχνει μία ελαφρά περίσσεια σεληνίου συγκριτικά με το νικέλιο, οι τιμές όμως είναι πολύ μικρές και μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκονται εντός των ορίων του σφάλματος. Στην παλμική ηλεκτροαπόθεση έχουμε εμφανή περίσσεια σεληνίου, εξετάζοντας όμως τον πίνακα 5-8 βλέπουμε ότι αυτή συνεχώς μειώνεται μέχρι η παράμετρος να πλησιάσει πολύ κοντά στο μηδέν. Ενώ είδαμε νωρίτερα ότι ο λόγος  $Se/(Cu+In)$  δεν επηρεάζεται από την κατεργασία με το KCN, όταν τον σταθμίζουμε βάσει του σθένους με χρήση της παραμέτρου  $\Delta s$ , παρατηρούμε ότι πλησιάζει την τιμή μηδέν που είναι θετικό.

Συνολικά μπορούμε να πούμε ότι η ηλεκτροαπόθεση υπό σταθερό δυναμικό δίνει αποτελέσματα με μεγάλη διασπορά και άρα με μικρότερη αναπαραγωγιμότητα. Δεν ενδείκνυνται για ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά τη σύσταση και κρυσταλλικότητα της χαλκοπυριτικής φάσης  $CuInSe_2$ . Η παλμική ηλεκτροαπόθεση από την άλλη, έχει καλύτερα αποτελέσματα και οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται το πείραμα ελέγχονται με βάση περισσότερες ανεξάρτητες παραμέτρους συγκριτικά με την ηλεκτροαπόθεση υπό σταθερό δυναμικό. Σημαντικό ρόλο για την επίτευξη καλής στοιχειομετρίας και την αποφυγή της παρουσίας ανεπιθύμητων φάσεων στο απόθεμα, παίζει ο χρόνος παύσης της απόθεσης  $t_{off}$  που εξασφαλίζει τη διάλυση των ανεπιθύμητων σχηματισμών. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί σε συσχέτιση με το στάδιο ανάπτυξης του υλικού γύρω από τους πυρήνες απόθεσης στο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια ενός καθοδικού παλμού δυναμικού πραγματοποιείται ο σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης (πυρηνογένεση) και η ανάπτυξη των σταθερότερων από αυτούς, ενώ στο στάδιο της παύσης, οι μη συνεκτικοί σχηματισμοί-πυρήνες επαναδιαλύονται και αφήνουν το πεδίο ελεύθερο για την ανάπτυξη, με τον επόμενο παλμό, των σταθερότερων σχηματισμών.

## Παράρτημα

Ακολουθως παρατίθενται τα πρότυπα των χημικών ενώσεων και στοιχείων (JCPDS) με τη βοήθεια των οποίων έγινε η ταυτοποίηση των κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης.

Pattern : 00-044-1294

Radiation = 1.540598

Quality : High

Ti

Titanium

2 $\theta$	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

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

l/lor = 0.90

General 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 : CuK $\alpha$ 1

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54056

d-sp : Diffractometer

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

Pattern : 00-040-1487		Radiation = 1.540598	Quality : Indexed				
CuInSe <sub>2</sub>			<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Copper Indium Selenide			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
<b>Lattice</b> : Body-centered tetragonal <b>S.G.</b> : I-42d (122) <b>a</b> = 5.78200 <b>c</b> = 11.61900 <b>Z</b> = 4		<b>Mol. weight</b> = 336.29 <b>Volume [CD]</b> = 388.44 <b>Dx</b> = 5.750					
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)							
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ <b>Lambda</b> : 1.54180 <b>SS/FOM</b> : F30= 9(0.0524.66)		<b>Filter</b> : <b>d-sp</b> : Diffractometer					

Pattern : 00-006-0680		Radiation = 1.540598		Quality : Blank		
Cu <sub>2</sub> -xSe		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Copper Selenide Berzelianite		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
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic		<b>Mol. weight</b> = 196.52				
<b>S.G.</b> : F-43m (216)		<b>Volume [CDJ]</b> = 189.02				
<b>a</b> = 5.73900		<b>Dx</b> = 6.906				
<b>Z</b> = 4		<b>Dm</b> = 6.650				
<p>General 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.</p>						
Earley., Am. Mineral., volume 35, page 337 (1950)						
<b>Radiation</b> : CuKα		<b>Filter</b> : Beta				
<b>Lambda</b> : 1.54180		<b>d-sp</b> : Other				
<b>SS/FOM</b> : F13= 9(0.0892,17)						



Pattern : 01-071-4324		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
Cu <sub>1.8</sub> Se		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Copper Selenide <i>Also called:</i> copper(I) selenide		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
<b>Lattice :</b> Face-centered cubic		<b>Mol. weight =</b> 193.34				
<b>S.G. :</b> Fm-3m (225)		<b>Volume [CD] =</b> 191.00				
<b>a =</b> 5.75900		<b>Dx =</b> 6.723				
<b>Z =</b> 4		<b>l/cor =</b> 8.84				
<p>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.</p>						
<p>Calculated from ICSD using POWD-12++ Heyding, R.D., Can. J. Chem., volume 44, page 1233 (1966)</p>						
<b>Radiation :</b> CuKα1		<b>Filter :</b>				
<b>Lambda :</b> 1.54060		<b>d-sp :</b> Calculated spacings				
<b>SS/FOM :</b> F19=1000(0.0000,19)						

<b>Pattern</b> : 01-071-6180		<b>Radiation</b> = 1.540598		<b>Quality</b> : Indexed		
Cu <sub>1.8</sub> Se		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Copper Selenide Berzelianite, syn		26.934	574	1	1	1
		31.199	30	2	0	0
		44.704	999	2	2	0
		52.967	229	3	1	1
		55.520	3	2	2	2
		65.071	103	4	0	0
		71.759	53	3	3	1
		73.927	1	4	2	0
		82.401	170	4	2	2
		88.638	44	5	1	1
		99.034	47	4	4	0
		105.396	38	5	3	1
		107.557	1	6	0	0
		116.505	57	6	2	0
		123.693	11	5	3	3
		126.221	1	6	2	2
		137.352	16	4	4	4
		147.565	23	7	1	1
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic		<b>Mol. weight</b> = 193.34				
<b>S.G.</b> : F-43m (216)		<b>Volume [CD]</b> = 188.03				
<b>a</b> = 5.72900		<b>Dx</b> = 6.830				
<b>Z</b> = 4		<b>I/ cor</b> = 7.80				
<p>ANX: A7X4. ICSD Collection Code: 77375. Calculated Pattern Original Remarks: PDF 26-557 (with a doubled). Above 523 K the 4d position is empty, cp. 77376. Cell at 323 K: 5.737, at 373 K: 5.746, at 473 K: 5.761. Cell at 573 K: 5.772, at 623 K: 5.778. Cell of Cu<sub>1.96</sub>Se at 293 K is tetragonal: 11.49, 11.72. Temperature of Data Collection: 293 K. Minor Warning: No R value given in the paper. No e.s.d. reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: e d c b a (F4-3M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Calculated from ICSD using POWD-12++ Borchert, W., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume 106, page 5 (1945)</p>						
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1		<b>Filter</b> :				
<b>Lambda</b> : 1.54060		<b>d-sp</b> : Calculated spacings				
<b>SS/FOM</b> : F18=1000(0.0000,18)						

Pattern : 00-053-0523		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
Cu <sub>2</sub> Se		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Copper Selenide		10.756	4	1	0	1
		13.227	79	1	1	1
		15.080	4	0	0	2
		15.385	6	2	0	0
		16.943	5	1	0	2
		17.149	4	2	0	1
		17.206	4	2	1	0
		18.625	6	1	1	2
		18.815	4	2	1	1
		21.823	6	2	2	0
		22.700	4	0	0	3
		23.121	4	2	2	1
		23.179	5	3	0	0
		24.014	6	1	0	3
		24.384	3	3	0	1
		24.422	6	3	1	0
		25.232	5	1	1	3
		25.593	13	3	1	1
		26.629	92	2	2	2
		27.536	6	2	0	3
		27.757	5	3	0	2
		27.917	6	3	2	0
		28.606	4	2	1	3
		28.826	3	3	1	2
		28.958	4	3	2	1
		30.429	5	0	0	4
		31.430	4	1	0	4
		31.695	4	2	2	3
		32.000	5	4	0	1
		32.035	5	4	1	0
		32.400	5	1	1	4
		32.642	3	3	0	3
		32.912	7	4	1	1
		32.976	5	3	3	0
		33.591	3	3	1	3
		33.911	6	3	3	1
		34.235	7	2	0	4
		34.305	6			
		34.671	5	4	0	2
		34.821	6	4	2	0
		35.211	5	2	1	4
		35.650	10	4	2	1
		36.297	6	3	2	3
		36.447	9	3	3	2
		37.753	7	2	2	4
		38.164	7	4	2	2
		38.310	9	0	0	5
		38.827	20	4	0	3
		39.076	16	4	3	0
		39.447	17	3	1	4
		39.566	18	4	1	3
		39.913	60	1	1	5
		40.446	32	3	3	3
		41.474	12	2	0	5
		41.743	12	3	2	4
		42.003	13	4	2	3
		42.263	12	2	1	5
		42.946	9	5	1	2
		42.963	12	5	2	1
		44.004	100	4	0	4
		44.761	88	4	1	4
<p>General Comments: 29-575 reports similar pattern with 'P42/n' space group. Data given in this pattern is not fully indexed with 'P42/n', but is compatible with 'P4/mmm'.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Gospodinov, G., Dept. of Inorganic Chemistry, Bourgas Prof. Assen Zlatarov Univ., Bulgaria., Private Communication (2001)</p>						
<p><b>Radiation</b> : CuK<math>\alpha</math></p> <p><b>Lambda</b> : 1.54180</p> <p><b>SS/FOM</b> : F30=152(0.0053,37)</p>		<p><b>Filter</b> : Beta</p> <p><b>d-sp</b> : Diffractometer</p>				

<b>Pattern</b> : 00-037-1187		<b>Radiation</b> = 1.540598		<b>Quality</b> : Indexed		
Cu <sub>2</sub> Se		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Copper Selenide		13.040	78	0	3	0
		25.377	10	2	1	1
		26.189	100	0	6	0
		26.498	72	2	2	1
		38.662	8	5	0	1
		38.923	7	5	1	1
		39.764	34	0	9	0
		44.006	87	0	1	2
		60.987	5	6	9	1
		63.444	2	9	0	1
		68.941	3	0	15	0
		70.118	4	8	0	2
		80.842	4	6	0	3
		85.481	3	7	14	1
		86.714	3	7	3	3
		102.894	2	6		2
<b>Lattice</b> : Orthorhombic		<b>Mol. weight</b> = 206.05				
<b>S.G.</b> : P (0)		<b>Volume [CD]</b> = 1189.24				
<b>a</b> = 14.10300		<b>Dx</b> = 6.905				
<b>b</b> = 20.40300						
<b>c</b> = 4.13300						
<b>a/b</b> = 0.69122		<b>Z</b> = 24				
<b>c/b</b> = 0.20257						
Data collection flag: Ambient.						
Kopp, O., Cavin, O., J. Cryst. Growth, volume 67, page 391 (1984)						
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1		<b>Filter</b> :				
<b>Lambda</b> : 1.54059		<b>d-sp</b> : Diffractometer				
<b>SS/FOM</b> : F16= 1(0.0302,840)						

Pattern : 00-042-0919		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
InSe		2th	i	h	k	l
Indium Selenide		10.631	20	0	0	3
		21.354	72	0	0	6
		25.934	100	1	0	1
		26.674	68	0	1	2
		29.460	51	1	0	4
		31.403	30	0	1	5
		32.271	4	0	0	9
		36.122	34	1	0	7
		38.817	67	0	1	8
		43.499	4	0	0	12
		44.723	57	1	0	10
		45.282	82	1	1	0
		46.649	3	1	1	3
		47.897	24	0	1	11
		50.584	36	1	1	6
		52.919	12	0	2	1
		53.332	9	2	0	2
		54.624	3	1	0	13
		54.947	7	0	2	4
		56.141	5	2	0	5
		56.691	4	1	1	9
		58.167	7	0	1	14
		59.246	7	0	2	7
		61.134	15	2	0	8
		64.593	6	1	1	12
		65.537	15	0	2	10
		65.604	7	1	0	0
		67.533	6	0	0	0
		68.035	7	2	0	11
		69.506	5	0	1	1
		72.147	8	2	1	1
		72.494	6	1	2	2
		73.588	1	0	2	13
		73.863	5	2	1	4
		74.886	4	1	2	5
		76.641	3	2	0	14
		77.587	5	2	1	7
		77.714	3	1	0	0
		79.259	12	1	2	8
		80.850	1	0	0	0
		82.045	2	0	1	1
		83.237	14	2	1	10
		83.298	3	0	2	2
		83.634	10	3	0	0
		85.082	17	1	1	1
		85.546	7	1	2	11
		86.917	2	2	0	0
		87.582	6	3	0	6
Lattice : Rhombohedral S.G. : R3m (160) a = 4.00200 c = 24.94600 Z = 6		Mol. weight = 193.78 Volume [CD] = 346.01 Dx = 5.580 I/cor = 4.41				
Additional Patterns: To replace 00-073-0609. See PDF 01-073-0609. Data collection flag: Ambient.						
Calvert, L., Victoria, Australia., Private Communication (1990) Rigoult, J., Rimsky, A., Kuhn, A., Acta Crystallogr., Sec. B, volume 36, page 916 (1980)						
Radiation : SS/FOM : F30=1000(0.0011,31)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

Pattern : 03-065-3660		Radiation = 1.540598					Quality : Indexed					
InSe		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l	
		10.473	260	0	0	3	120.637	19	3	1	11	
		21.035	801	0	0	6	123.376	19	1	0	0	
		25.940	999	1	0	1	125.743	7	4	0	1	
		26.658	683	0	1	2	126.136	6	0	4	2	
		29.368	485	1	0	4	*126.136	6	2	1		
		31.259	287	0	1	5	126.758	5	1	3	13	
		31.781	42	0	0	9	127.100	1	2	2	15	
		35.865	320	1	0	7	127.728	5	4	0	4	
		38.497	621	0	1	8	128.945	3	0	4	5	
		42.824	35	0	0	12	130.423	16	2	0		
		44.275	510	1	0	10	*130.423	16	3	1	14	
		45.306	706	1	1	0	130.968	20	0	1		
		46.634	27	1	1	3	131.756	7	0	0		
		47.380	211	0	1	11	132.180	8	1	2		
		50.455	306	1	1	6	132.299	8	4	0	7	
		52.946	100	0	2	1	134.488	12	0	4	8	
		53.343	73	2	0	2	134.940	7	0	3		
		53.965	23	1	0	13	139.419	15	1	3		
		54.914	59	0	2	4	140.121	21	4	0	10	
		56.072	39	2	0	5	141.857	41	2	2		
		56.401	37	1	1	9	143.734	9	0	4	11	
		57.432	62	0	1	14	145.142	13	3	1		
		59.088	56	0	2	7	147.866	17	0	2		
		60.925	118	2	0	8	148.121	11	2	1		
		64.102	47	1	1	12						
		64.708	58	1	0							
		65.208	121	0	2	10						
		66.406	48	0	0							
		67.638	54	2	0	11						
		68.522	41	0	1							
		72.188	60	2	1	1						
		72.522	46	1	2	2						
		73.046	8	0	2	13						
		73.331	4	1	1	15						
		73.851	37	2	1	4						
		74.843	25	1	2	5						
		76.018	21	2	0	14						
		76.534	24	1	0							
		77.465	38	2	1	7						
		79.089	86	1	2	8						
		79.416	45	0	0							
		80.754	13	0	1							
		82.498	23	0	2							
		82.955	96	2	1	10						
		83.687	71	3	0	0						
		84.055	122	1	1							
		84.647	5	0	3	3						
		85.195	45	1	2	11						
		86.016	18	2	0							
		87.517	38	0	3	6						
		89.702	3	1	0							
		90.291	6	2	1	13						
		92.292	5	0	3	9						
		93.156	20	1	2	14						
		93.659	13	0	2							
		93.796	9	0	0							
		94.480	5	0	1							
		96.488	11	1	1							
		97.817	7	2	0							
		99.009	10	0	3	12						
		99.563	24	2	1							
		100.760	39	2	2	0						
		101.735	2	2	2	3						
		103.133	20	1	2							
		104.676	23	2	2	6						
		104.821	9	1	0							
		106.706	17	1	3	1						
		107.039	18	0	2							
		*107.039	18	3	1	2						
		107.850	1	0	3	15						
		108.375	11	1	3	4						
		109.384	8	3	1	5						
		109.673	5	2	2	9						
		110.500	11	0	1							
		*110.500	11	0	0							
		111.130	20	2	1							
		111.278	32	1	1							
		112.106	14	2	0							
		*112.106	14	1	3	7						
		113.834	30	3	1	8						
		115.638	9	1	2							
		116.954	7	2	2	12						
		118.081	38	1	3	10						
		119.326	49	0	3							
<b>Lattice</b> : Rhombohedral		<b>Mol. weight</b> = 193.78										
<b>S.G.</b> : R3m (160)		<b>Volume [CD]</b> = 350.84										
<b>a</b> = 4.00000		<b>Dx</b> = 5.503										
<b>c</b> = 25.32000		<b>//cor</b> = 4.35										
<b>Z</b> = 6												
<p>NIST M&amp;A collection code: N AL6398 5200. Temperature Factor: IB=In,Se. Minor Warning: Magnitude of e.s.d. on cell dimension is &gt;1000 ppm. No Rfactor reported/abstracted. Data collection flag: Ambient.</p>												
<p>Calculated from NIST using POWD-12++  A.Likforman,D.Carre,J.Etienne &amp; B.Bachet, Acta Crystallogr., Sec. B, volume B31, page 1252 (1975)</p>												
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1		<b>Filter</b> :										
<b>Lambda</b> : 1.54060		<b>d-sp</b> : Calculated spacings										
<b>SS/FOM</b> : F30=1000(0.0004,31)												

Pattern : 00-040-1407		Radiation = 1.540598		Quality : High		
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Indium Selenide		15.049	21	1	0	1
<b>Also called:</b> $\gamma$ -In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>		17.004	51	1	0	2
		23.338	9	1	0	4
		24.968	77	1	1	0
		25.377	6	1	1	1
		27.141	12	1	0	5
		27.587	81	0	0	6
		28.586	25	1	1	3
		28.921	6	2	0	0
		29.274	35	2	0	1
		30.365	48	2	0	2
		32.115	5	2	0	3
		34.156	7	1	1	5
		35.504	5	1	0	7
		37.204	25	2	0	5
		37.547	70	1	1	6
		38.843	41	2	1	1
		39.701	33	2	1	2
		39.943	31	1	0	8
		42.995	7	2	1	4
		43.973	100	3	0	0
		44.231	24	3	0	1
		45.337	28	2	1	5
		47.667	39	2	0	8
		49.403	18	1	1	9
		50.149	5	3	0	5
		51.201	21	2	2	0
		52.696	75	3	0	6
		53.275	7	2	2	3
		54.547	37	2	1	8
		55.598	8	3	0	7
		56.982	8	0	0	12
		*56.982	8	3	1	4
		59.137	13	2	2	6
<b>Lattice :</b> Hexagonal <b>S.G. :</b> P61 (169) <b>a =</b> 7.12860 <b>c =</b> 19.38200 <b>Z =</b> 6		<b>Mol. weight =</b> 466.52 <b>Volume [CD] =</b> 852.98 <b>Dx =</b> 5.449				
Additional Patterns: To replace 00-020-0492. Color: Black. Polymorphism/Phase Transition: $\gamma$ -"In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> " is the polymorph of "In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ", which is stable at ambient temperature. Sample Preparation: Prepared by annealing "In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> " (obtained from the elements) in the range 670-770 K. Data collection flag: Ambient.						
Lutz, H., Universitat Siegen, Anorganische Chemie I, West Germany., Private Communication (1989) Lutz, H. et al., J. Less-Common Met., volume 143, page 83 (1988)						
<b>Radiation :</b> CrK $\alpha$ 1 <b>Lambda :</b> 2.28962 <b>SS/FOM :</b> F30= 55(0.0098,57)		<b>Filter :</b> Monochromator crystal <b>d-sp :</b> Guinier				

Pattern : 03-065-1876		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
Se		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Selenium		23.521	557	1	0	0
		29.696	999	0	1	1
		41.346	134	1	1	0
		43.621	297	0	1	2
		45.373	233	1	1	1
		48.114	21	2	0	0
		51.727	194	0	2	1
		55.544	55	0	0	3
		56.100	111	1	1	2
		61.139	52	0	1	3
		61.663	103	0	2	2
		65.267	129	2	1	0
		68.276	42	1	2	1
		71.548	38	1	1	3
		75.392	1	3	0	0
		76.501	8	0	2	3
		76.974	27	2	1	2
		78.231	46	0	3	1
		81.666	31	1	0	4
		86.605	33	0	3	2
		89.831	12	2	2	0
		90.908	83	1	2	3
		91.216	61	1	1	4
		92.596	16	2	2	1
		94.597	5	3	1	0
		95.988	23	0	2	4
		97.377	43	1	3	1
		100.487	1	0	3	3
		100.955	13	2	2	2
		105.851	36	1	3	2
		106.814	15	0	1	5
		109.233	12	4	0	0
		110.706	10	1	2	4
		112.188	7	0	4	1
		115.549	14	2	2	3
		117.094	12	1	1	5
		120.955	7	1	3	3
		121.315	18	0	3	4
		121.493	12	0	4	2
		122.584	15	0	2	5
		125.357	5	3	2	0
		128.823	27	3	2	1
		137.468	5	0	0	6
		138.146	13	4	1	0
		139.785	20	0	4	3
		140.503	35	2	3	2
		141.980	10	1	2	5
		142.475	21	1	4	1
		145.084	7	0	1	6
		148.441	27	3	1	4
<p>Additional Patterns: See PDF 01-073-0465. NIST M&amp;A collection code: N AL4883 7221. Temperature Factor: IB=Se. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Calculated from NIST using POWD-12++ A.J.Bradley, Philos. Mag., volume 48, page 477 (1924)</p>						
<p><b>Radiation</b> : CuK<math>\alpha</math>1 <b>Lambda</b> : 1.54060 <b>SS/FOM</b> : F30=1000(0.0000,30)</p>		<p><b>Filter</b> : <b>d-sp</b> : Calculated spacings</p>				



Pattern : 00-024-1202		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
Se		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Selenium		12.375	5	0	1	1
		12.473	6	1	0	1
		13.813	6	-1	1	0
		15.725	9	-1	1	1
		15.852	6	1	1	1
		19.559	4	0	2	0
		20.732	16	1	1	2
		21.015	39	0	2	1
		21.934	35	2	1	0
		23.175	83	-1	2	1
		24.893	100	0	2	2
		25.093	42	2	0	2
		27.014	37	1	1	3
		28.823	47	-2	2	1
		28.967	88	2	2	1
		30.527	13	0	3	1
		31.227	10	3	1	0
		31.774	48	-2	1	3
		32.161	38	1	3	1
		32.364	43	0	1	4
		33.395	11	0	3	2
		34.925	2	1	3	2
		35.108	2	3	1	2
		35.685	5	2	3	0
		36.496	18	-3	2	1
		36.604	19	2	3	1
		37.735	2	0	3	3
		38.034	12	3	0	3
		38.218	12	1	2	4
		38.337	8	2	1	4
		38.888	9	-3	2	2
		38.976	7	-1	3	3
		39.117	5	2	3	2
		39.205	5	3	2	2
		39.366	4	3	1	3
		39.819	18	4	0	0
		39.930	15	-1	0	5
		41.207	3	-1	1	5
		41.745	8	-4	1	1
		42.174	5	2	2	4
		42.781	18	0	4	2
		43.167	3	0	3	4
		43.760	8	0	2	5
		43.939	6	-1	4	2
		44.119	9	-3	1	4
		44.485	3	1	3	4
		44.716	7	3	1	4
		44.833	7	-1	2	5
		45.068	5	-3	3	2
		45.356	26	3	3	2
		47.577	19	-3	2	4
		47.870	13	4	1	3
		48.045	8	0	1	6
		49.457	5	0	3	5
		49.842	4	3	0	5
		50.428	5	-1	3	5
		50.653	4	1	3	5
		51.020	19	3	4	1
		51.297	11	0	2	6
		51.446	10	5	1	0
<b>Lattice</b> : Monoclinic <b>S.G.</b> : P21/n (14) <b>a</b> = 9.05000 <b>b</b> = 9.07000 <b>c</b> = 11.61000 <b>a/b</b> = 0.99779 <b>c/b</b> = 1.28004		<b>Mol. weight</b> = 78.96 <b>Volume [CD]</b> = 952.90 <b>Dx</b> = 4.403		<b>beta</b> = 90.77 <b>Z</b> = 32		
Additional Patterns: See 00-024-0714. See PDF 01-075-1162. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1973) Burbank., Acta Crystallogr., volume 4, page 140 (1951) CAS Number: 7782-49-2						
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1 <b>Lambda</b> : 1.54050 <b>SS/FOM</b> : F30=136(0.0020,77)		<b>Filter</b> : <b>d-sp</b> : Calculated spacings				

## Βιβλιογραφία

- [1] M. Μπουρουσιάν, “Χημεία Στερεάς Κατάστασης” Αθήνα (2005) Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [2] M. L. Fearheiley “The phase relations in the Cu, In, Se system and the growth of CuInSe<sub>2</sub> single crystals” Solar Cells 16 (1986) 91 - 100
- [3] P. Subramanian and D. Laughlin, "The Cu-In (Copper-Indium) System" Bulletin of Alloy Phase Diagrams 10(5) (1989) 554-610
- [4] M. Hansen “Constitution of binary alloys” McGraw-Hill Book Company (1958) New York
- [5] S. Jost “The formation of CuInSe<sub>2</sub>-based thin-film solar cell absorbers from alternative low-cost precursors” Dissertation, Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2008)
- [6] S. Das “CIGS and pseudo-binary Cu-Se phase diagram” Department of Materials Science and Engineering University of Central Florida, Florida.  
<http://ucf.academia.edu/SagarnilDas/Papers/1547835>
- [7] T. Anderson, B. Stanbery “Processing of CuInSe<sub>2</sub>-Based Solar Cells: Characterization of Deposition Processes in Terms of Chemical Reaction Analyses” National Renewable Energy Laboratory Florida (2001)
- [8] A. Chaiken, K. Nauka, G. Gibson, H. Lee, C. Yang “Structural and Electronic Properties of Amorphous and Polycrystalline In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Films” Materials Sciences Division Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley (2011)
- [9] L. Chih-Yuan, P. J. Shamberger, E. N. Yitamben, K. M. Beck, A. G. Joly, M. A. Olmstead, O.S. Fumio, “Laser and Electrical Current Induced Phase Transformation of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Semiconductor Thin Film on Si (111)” Applied physics A: materials Science & processing 93 (1) (2008) 93-98
- [10] M. Bouroushian “Electrochemistry of Metal Chalcogenides” Springer, 2010
- [11] A. Rockett, F. W. Birkmire “CuInSe<sub>2</sub> for photovoltaic applications” J. Appl. Phys. 70 (7) (1991) 1
- [12] A. Neisser “Gallium as an Isovalent Substitution in CuInS<sub>2</sub> Absorber Layers for Photovoltaic Applications” PhD thesis Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin (2001)
- [13] S. Siebentritt, U. Rau “Wide Gap Chalcopyrites” Springer: Berlin, Heidelberg, NewYork (2006)

- [14] B. J. Stanbery "Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices" *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 27 (2) (2002) 73–117
- [15] C. Rincon, C. Bellabarba, J. Gonzalez, G. S. Perez "Optical properties and characterization of  $\text{CuInSe}_2$ " *Solar Cells* 16 (1986) 335 – 349
- [16] U.-C. Boehnke, G. Kühn "Phase relations in the ternary system Cu-In-Se" *J. Mater. Sci.* 22 (5) (1987) 1635–1641
- [17] Σ. Θεοδωροπούλου "CIGS Τεχνολογία λεπτών υμενίων: Μελέτη ενεργειακών χασμάτων και πλεγματικών ατελειών σε ημιαγώγιμες ετεροδομές χαλκοκυριτών" Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Εφαρμοσμένων μαθηματικών και Φυσικών επιστημών Ε.Μ.Π. Αθήνα (2008)
- [18] Y. W. Chen, J. A. Turner, R. Noufi "Preliminary Studies on the Low-Cost Preparation of Chalcogenide Semiconductors from Solution Depositions" *Applied Physics Communications* 4 (4) (1985) 241-252
- [19] S. Zhang, S. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Toshida, "Defect physics of the  $\text{CuInSe}_2$  Chalcopyrite semiconductor" *Journal of Applied Physics Sciences* 11 3 (2011) 401-410
- [20] A. D. Compaan, "Photovoltaics: Clean power for the 21st century" *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90(15) (2006) 2170–2180
- [21] M. Kemell, M. Ritala M. Leskelä "Thin Film Deposition Methods for  $\text{CuInSe}_2$  Solar Cells" *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 30 (1) (2005) 1–31
- [22] Μ. Σταματάκη "Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους" Διπλωματική εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. 'Επιστήμη και τεχνολογία υλικών' Ε.Μ.Π. ΑΘΗΝΑ (2006)
- [23] [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d\\_ex.pdf](http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/223/3d_ex.pdf)
- [24] Δ. Παπαδημητρίου "Σύγχρονες Τεχνολογίες Παρασκευής Υμενίων" Σημειώσεις μαθήματος 'Φασματοσκοπικές Αρχές και Μέθοδοι Φασματοσκοπίας' του Δ.Π.Μ.Σ 'Επιστήμη και τεχνολογία υλικών' Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [25] Ι. Φασάκη "ανάπτυξη λεπτών υμενίων ZnO και NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser και οπτικός και δομικός χαρακτηρισμός τους" Διπλωματική Εργασία Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ Αθήνα (2005)
- [26] H. O. Pierson "Handbook of Chemical Vapor Deposition" Noyes Publications, 99-116
- [27] D. Haneman "Properties and applications of copper indium diselenide" *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 14 (4) (1988) 377 - 413
- [28] Χ. Χατζημανώλης Μουστάκας "Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων NiO με νανοσωματίδια Au και εφαρμογή τους σε αισθητήρες υδρογόνου χαμηλής θερμοκρασίας" Διπλωματική Εργασία Δ.Π.Μ.Σ. 'Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών' Ε.Μ.Π. Αθήνα (2012)

- [29] Β. Γ. Γεωργίου “Μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων και εφαρμογή οξειδίων Χαλκού ως στοιχεία αίσθησης αερίων” Διπλωματική εργασία Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π. Αθήνα (2008)
- [30] Jean-François Guillemoles, Pierre Cowache, Alain Lusson, Kamel Fezzaa, Frederic Boisivon, Jacques Vedel, and Daniel Lincot “One step electrodeposition of  $\text{CuInSe}_2$ : Improved structural, electronic, and photovoltaic properties by annealing under high selenium pressure” *J. Appl. Phys.* 79 (9) (1996) 7293
- [31] D. Lincot “Electrodeposition of semiconductors” *Thin Solid Films* 487 (1) (2005) 40–48
- [32] Ε. Παπαδοπούλου “Παρασκευή στοιχειομετρικού  $\text{CuInSe}_2$  με παλμική ηλεκτροαπόθεση από υδατικά διαλύματα” Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π. Αθήνα (2010)
- [33] C. Huang, T. Meen, M. Lai και W. Chen, «Formation of  $\text{CuInSe}_2$  thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique,» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (4) (2004) 553–565
- [34] Μ. Πετροπούλου-Όξενκιουν, “Φασματομετρικές Μέθοδοι” Αθήνα, Εκδόσεις Συμμετρία (2006)
- [35] [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_Diffraction](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_Diffraction)
- [36] Γ. Μιχελάκης “Ηλεκτρολυτική παρασκευή  $\text{CuInSe}_2$  υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού” Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π. Αθήνα (2009)
- [37] Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών (Υποχρεωτικό μάθημα Α΄ τετραμήνου), Ε.Μ.Π. Αθήνα (2002)
- [38] Γ. Φούρλαρης “Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης” Ε.Μ.Π. Αθήνα (2010)
- [39] M. Kimmell, M. Ritala, M. Leskelä, “Effects of post-deposition treatments on the photoactivity of  $\text{CuInSe}_2$  thin films deposited by the induced co-deposition mechanism” *Journal of Material Chemistry*, 11 (2) (2001) 668-672
- [40] M. Kimmell “Electrodeposition of  $\text{CuInSe}_2$  and doped ZnO thin films for solar cells” Academic Dissertation University of Helsinki, Helsinki (2003)