



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**Ηλεκτροχημεία διαλυμάτων Cu(II), In(III), Se(IV) σε
υπόστρωμα SnO₂/υάλου και ηλεκτροαπόθεση
διμερών και τριμερών ενώσεων υπό συνθήκες
συνεχούς ή παλμικού δυναμικού**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΕΡΜΠΕΖΗΣ ΖΗΣΗΣ

Επιβλέπων: ΜΙΡΤΑΤ ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ

Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**Ηλεκτροχημεία διαλυμάτων Cu(II), In(III), Se(IV) σε
υπόστρωμα SnO₂/υάλου και ηλεκτροαπόθεση
διμερών και τριμερών ενώσεων υπό συνθήκες
συνεχούς ή παλμικού δυναμικού**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΕΡΜΠΕΖΗΣ ΖΗΣΗΣ

Επιβλέπων: ΜΙΡΤΑΤ Σ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ

Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Μ.Σ. Μπουρουσιάν

Κ. Κόλλια

Κ. Ράπτης

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	V
Περίληψη.....	I
1. Γενικά.....	1
1.1 Φωτοβολταϊκές διατάξεις	1
1.2 Τεχνολογία λεπτών υμενίων (Thin Film)	3
1.3 Ο χαλκοπυρίτης CuInSe_2 ως φωτοβολταϊκό υλικό	5
1.4 Μέθοδοι παρασκευής υμενίων CuInSe_2	9
2. Ηλεκτροχημικά συστήματα.....	13
2.1 Εισαγωγή και βασικές έννοιες	13
2.2 Κυκλική βολταμετρία	15
2.3 Ηλεκτροαπόθεση.....	16
2.3.1 Παλμική απόθεση.....	17
2.3.2 Απόθεση συνεχούς ρεύματος	18
3. Ηλεκτροαπόθεση υμενίων CuInSe_2	19
3.1 Βασικές διεργασίες	19
3.2 Μηχανισμοί ανάπτυξης λεπτών υμενίων στο ηλεκτρόδιο	23
4. Πειραματική διαδικασία και μέθοδοι χαρακτηρισμού	25
4.1 Εισαγωγή.....	25
4.2 Προετοιμασία επιφάνειας ηλεκτροδίου ITO	25
4.2.1 Ηλεκτρόδιο ITO.....	25
4.5 Πειραματική διαδικασία	34
4.6 Θερμική κατεργασία ηλεκτροδίων $\text{CuInSe}_2/\text{ITO}$	35
4.7 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	36
4.7.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	36
4.7.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	41
4.7.3 Μικροανάλυση ακτίνων X από διασπορά ενέργειας (EDX).....	43
5. Μελέτη αποθεμάτων συστήματος $\text{Cu} + \text{Se}$	47
5.1 Γενικά.....	47
5.2 Σύγκριση δυναμικών απόθεσης για διαφορετικούς λόγους συγκεντρώσεων $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]$ στο λουτρό	
5.2.1 Αναλογία συγκεντρώσεων $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}] = 0.5$	50

5.2.2	Αναλογία συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 1$	52
5.2.3	Αναλογία συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 2$	54
5.2.4	Αναλογία συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 5$	57
5.2.5	Αναλογία συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 10$	58
5.3	Σύγκριση αναλογίας συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]$ για διαφορετικά δυναμικά απόθεσης.....	61
5.3.1	Απόθεση σε δυναμικό -0.65 V/SSE.....	61
5.3.2	Απόθεση σε δυναμικό -0.45 V/SSE.....	64
5.4	Συμπεράσματα και σύγκριση με παλαιότερες μελέτες.....	66
6.	Αποθέσεις $CuInSe_2$	69
6.1	Γενικά.....	69
6.2	Επίδραση διεργασίας ενεργοποίησης στο υπόστρωμα ITO	69
6.3	Κυκλική βολταμετρία διαλύματος	71
6.4	Ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες σταθερού δυναμικού.....	73
6.4.1	Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού.....	73
6.4.2	Επίδραση της τιμής pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού	76
6.4.3	Επίδραση του χρόνου απόθεσης	79
6.5	Ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες παλμικού δυναμικού.	83
6.5.1	Επίδραση ποσοστού χρόνου φόρτισης ως προς την εκφόρτιση (d.c.)	84
6.5.2	Επίδραση της σύστασης του διαλύματος	91
6.5.3	Επίδραση του δυναμικό αιχμής (φόρτισης).....	111
6.5.4	Επίδραση του χρόνου απόθεσης	114
6.5.5	Επίδραση του χρόνου ενεργοποίησης του υποστρώματος ITO	123
6.5.6	Αργή σάρωση XRD δείγματος	127
7.	Γενικά συμπεράσματα.....	131
	Βιβλιογραφία και αναφορές	135

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας της σχολής των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.), υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Μ. Μπουρουσιάν. Έχοντας ολοκληρώσει τη διπλωματική μου εργασία, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με βοήθησαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο.

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

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

Τους υποψήφιους διδάκτορες Διονύση Καρούσο και Μυρτώ Δαρδαβίλα, στο εργαστήριο Γενικής Χημείας που έμπρακτα με βοήθησαν σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους κ. Δημήτρη Βασιλακόπουλο, κ. Πέτρο Σχοινά και κ. Νικόλαο Παναγιώτου, γιατί χωρίς τη δική τους βοήθεια στο χειρισμό των διατάξεων XRD, SEM και EDX δε θα είχα τελειώσει τη διπλωματική μου εργασία εντός των επιτρεπτών χρονικών ορίων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αν. Καθηγήτρια κ. Κ. Κόλλια και τον Καθηγητή κ. Κ. Ράπτη που δέχθηκαν να αναλάβουν μια θέση στην τριμελή εξεταστική επιτροπή αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό την αναζήτηση του βέλτιστου τρόπου παρασκευής λεπτών υμενίων πολυκρυσταλλικού CuInSe_2 με την τεχνική της ηλεκτρολυτικής απόθεσης και σύγκριση των αποτελεσμάτων με προηγούμενες εργασίες που πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο Εργαστήριο. Η πειραματική εργασία αφορά κυρίως αποθέσεις διμερών και τριμερών ενώσεων από όξινα ηλεκτρολυτικά λουτρά προδρόμων $[\text{Cu}^{+2}]$ και $[\text{Se}^{+4}]$ ή $[\text{Cu}^{+2}]$, $[\text{Se}^{+4}]$ και $[\text{In}^{+3}]$. Οι αποθέσεις έγιναν υπό συνθήκες παλμικού και σταθερού δυναμικού με μεταβολή του χρόνου απόθεσης, του pH του διαλύματος, του δυναμικού φόρτισης και άλλων συνθηκών. Οι αποθέσεις έγιναν κυρίως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από 25 έως 30 °C. Όλα τα δείγματα υπέστησαν θερμική κατεργασία ανόπτησης (350 °C για 30 λεπτά) σε ατμόσφαιρα αζώτου, και χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή, τη σύσταση, και τη μορφολογία τους με περίθλαση ακτίνων X (XRD), με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με μικροανάλυση ακτίνων X από διασπορά ενέργειας (EDX).

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή σχετικά με τις Φωτοβολταϊκές διατάξεις, το ρόλο των λεπτών υμενίων σ' αυτές αλλά και τον χαλκοπυρίτη CuInSe_2 ως φωτοβολταϊκό υλικό. Στο δεύτερο κεφάλαιο, αναλύονται βασικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, όπως η κυκλική βολταμμετρία και η ηλεκτροαπόθεση υπό συνθήκες σταθερού και παλμικού δυναμικού. Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης συγκεκριμένα για την παρασκευή λεπτών υμενίων CuInSe_2 . Στο τέταρτο κεφάλαιο, αναλύονται οι τεχνικές μελέτης, με τις οποίες έγινε ο χαρακτηρισμός των αποθεμάτων. Στη συνέχεια, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή λεπτών υμενίων CuInSe_2 πάνω σε υπόστρωμα αγωγίμου γυαλιού (indium tin oxide glass, ITO) όπως επίσης αναφέρονται και μερικά βιβλιογραφικά στοιχεία για το ίδιο το υπόστρωμα ITO. Αναφορά γίνεται στο δομικό και οπτικό χαρακτηρισμό των αποθεμάτων, καθώς και στη διαδικασία της θερμικής κατεργασίας στην οποία υποβλήθηκαν. Στο πέμπτο κεφάλαιο, γίνεται παρουσίαση και μελέτη αποθεμάτων του συστήματος $\text{Cu} + \text{Se}$, όπως και σχολιασμός των αποτελεσμάτων. Η δημιουργία αποθέματος στο σύστημα $\text{Cu} + \text{Se}$ είναι βασική για την περαιτέρω μελέτη. Στο έκτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα απόθεσης τριμερούς CuInSe_2 και εξάγονται συμπεράσματα από την αποτίμηση των αποτελεσμάτων.

Συμπερασματικά, φαίνεται ο σχηματισμός υψηλής ποιότητας χαλκοπυρίτη CuInSe_2 σε υπόστρωμα ITO είναι εφικτός μέσω της ηλεκτροαπόθεσης ενός βήματος από ένα ενιαίο λουτρό των προδρόμων $[\text{Cu}^{+2}]$, $[\text{In}^{+3}]$ και $[\text{Se}^{+4}]$, με εφαρμογή συνθηκών παλμικού δυναμικού. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ανεξάρτητες παραμέτρους των συνθηκών παλμικού δυναμικού. Γενικά, διαπιστώθηκε ότι αναγκαία συνθήκη για την επίτευξη καλής

στοιχειομετρίας, αλλά κυρίως για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων είναι η εφαρμογή χρόνου t_{off} πολύ μεγαλύτερης διάρκειας σε σχέση με το t_{on} . Ταυτόχρονα, απαραίτητη είναι η διαδικασία ενεργοποίησης της επιφάνειας του ITO για χρόνο μεγαλύτερο των 30 s. Τα καλύτερα ηλεκτροαποθέματα που παρασκευάστηκαν είναι πλούσια σε κρυσταλλίτες $CuInSe_2$ και συγγενών τριμερών, ακόμη και πριν τη θερμική κατεργασία, αλλά περιέχουν και διμερείς ενώσεις σεληνιδίων του χαλκού ($Cu_{2-x}Se$, $CuSe$, κλπ.) σε μικρές όμως ποσότητες. Είναι σημαντικό ότι η μικροδομή αυτή ήταν εξαιρετικά κατάλληλη για υποβολή σε θερμική κατεργασία, δηλαδή τα φιλμ που παρασκευάστηκαν με την τεχνική παλμικής απόθεσης αποδείχτηκε ότι αποτελούν ιδανική πρώτη ύλη για την πραγματοποίηση επιτυχημένης θερμικής κατεργασίας, καθώς και μετά την πύρωση εμφανίζεται μια καλά σχηματισμένη κρυσταλλική φάση $CuInSe_2$.

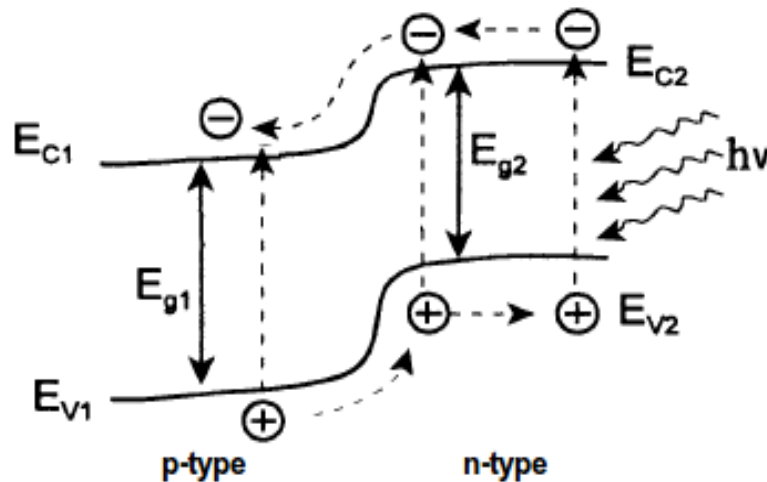
1. Γενικά

1.1 Φωτοβολταϊκές διατάξεις

Μια φωτοβολταϊκή διάταξη απαιτεί για τη λειτουργία της τρία βασικά χαρακτηριστικά¹:

- Την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και δημιουργία ενός ζεύγους ελεύθερου ηλεκτρονίου – οπής ή ενός εξιτονίου,
- Το διαχωρισμό φορέων φορτίου αντίθετου τύπου,
- Την ξεχωριστή εξαγωγή αυτών των φορέων σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.

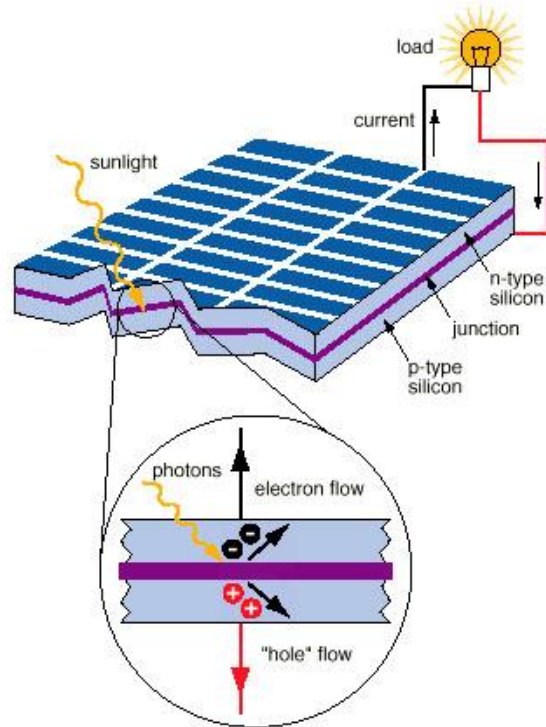
Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι το φαινόμενο που περιγράφει το πρώτο βασικό χαρακτηριστικό. Βασίζεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ενός ημιαγωγού n-type με έναν ημιαγωγό p-type, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: Ενεργειακό διάκενο

Συγκεκριμένα ο ημιαγωγός n-type έχει την ικανότητα να απορροφά μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα την διέγερση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας E_{C2} αφήνοντας οπές στη ζώνη σθένους E_{V2} . Η ενέργεια που απορροφάται είναι ίση με το ενεργειακό χάσμα E_{g2} , που είναι χαρακτηριστικό του εκάστοτε υλικού από το οποίο παράγεται το φωτοβολταϊκό πάνελ.

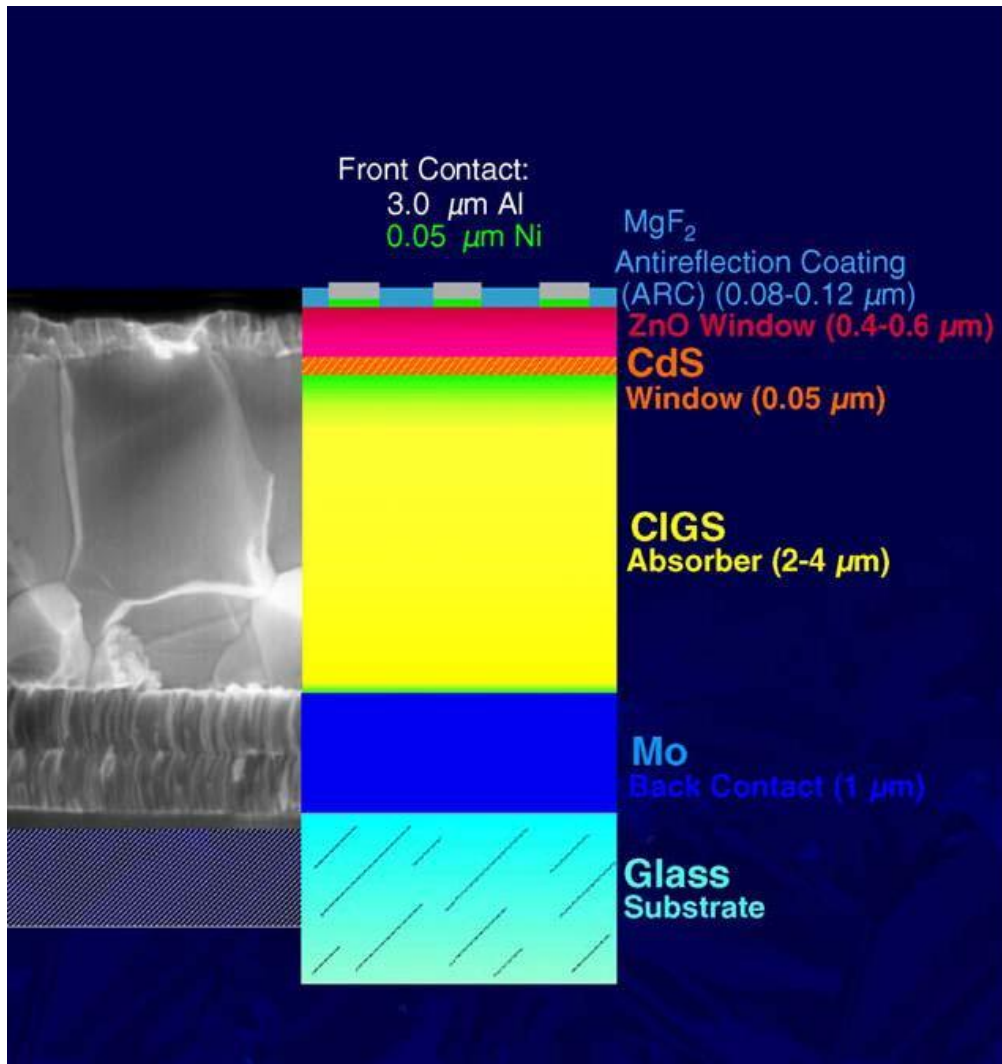
Η βέλτιστη επιλογή για ηλιακό στοιχείο είναι ένας ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα της τάξεως των 1.4 eV, διότι απορροφά αποτελεσματικά το μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος. Υλικά με μεγαλύτερα E_g είναι λιγότερο αποδοτικά, με αποτέλεσμα ο ρυθμός παραγωγής οπών να είναι χαμηλός².



Εικόνα 1.2: Ενδεικτικό σχεδιάγραμμα φωτοβολταϊκού συστήματος

Από την διαφορά φορτίου μεταξύ της διεπιφάνειας των δύο ημιαγωγών εμφανίζεται διαφορά δυναμικού. Αυτή η διαφορά δυναμικού εξαναγκάζει τους φορείς φορτίου σε διάχυση κατά μήκος της διεπιφάνειας με τους θετικούς φορείς να κινούνται προς τον ημιαγωγό n-type και τους αρνητικούς φορείς προς τον ημιαγωγό p-type, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος. Σύνδεση της σειράς των δύο ημιαγωγών με κατάλληλα ηλεκτρικά κυκλώματα δίνει την δυνατότητα εκμετάλλευσης της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2. Με αυτή την φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο παραγωγής ενέργειας είναι δυνατόν να παραχθούν τεράστιες ποσότητες, ικανές να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες τις σύγχρονης ανθρώπινης δραστηριότητας³.

Στην παρασκευή της ηλιακής κυψελίδας, για την δημιουργία της διεπιφάνειας, ο χαλκοπυρίτης χρησιμοποιείται με τη μορφή p-type ημιαγωγού. Ως n-type ημιαγωγός χρησιμοποιούνται άλλοι ημιαγωγοί όπως το CdS. Οι ημιαγωγοί τοποθετούνται επί γυάλινου αγώγιμου υποστρώματος, στο οποίο έχει επιστρωθεί ως πίσω επαφή μόλυβδος (Mo). Το CuInSe_2 αποτίθεται επί του Mo, και στην συνέχεια προστίθεται το CdS. Επί του CdS τοποθετείται ένας ακόμη ημιαγωγός, όπως το ZnO, με σκοπό να αυξήσουν την ιοντική αγωγιμότητα της κυψελίδας. Το κύκλωμα ολοκληρώνεται με την τοποθέτηση ενός πλέγματος για τη συλλογή των φορέων (*current collection grid*). Λόγω της συνεχόμενων στρωμάτων η δομή αναφέρεται ως στρωματικού τύπου⁴ (εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3: Στρωματική δομή της ηλιακής κυψελίδας που βασίζεται στο $CuInSe_2$ ⁵

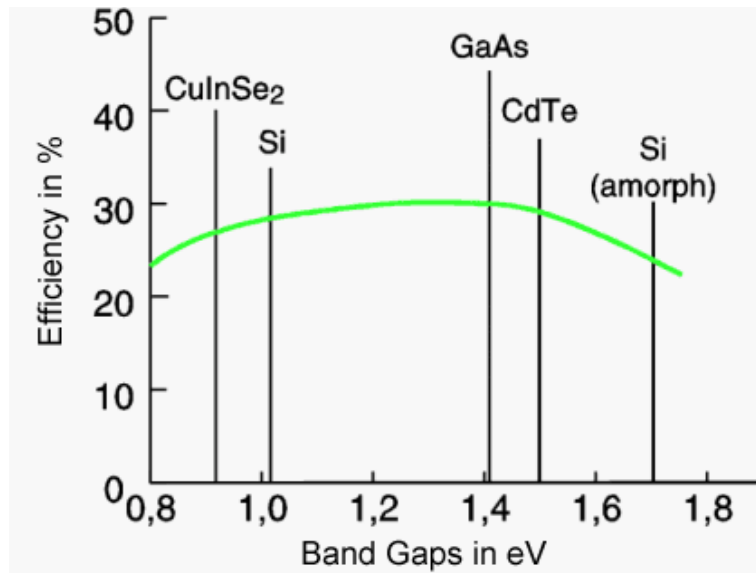
Το $CuInSe_2$ χρησιμοποιείται κυρίως σε πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά πάνελ και ο συντελεστής απόδοσης του έχει φτάσει ως το 19.9%⁶ για πολύ μικρές επιφάνειες και το 15.7% για πάνελ $1m^2$.⁷

1.2 Τεχνολογία λεπτών υμενίων (Thin Film)

Λεπτό υμένιο (thin film) ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού που αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος και που η μια διάστασή του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα λεπτά υμένια, με πάχη που κυμαίνονται από λίγα nm έως και μερικά μm, έχουν ιδιότητες που είναι

σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών. Η τεχνολογία λεπτών υμενίων αποτελεί σήμερα τη βάση πολλών κλάδων της οπτοηλεκτρονικής βιομηχανίας. Οι εφαρμογές εκτείνονται από την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών και θερμοηλεκτρικών στοιχείων, ανιχνευτών τοξικών αερίων μέχρι εφαρμογές στις τηλεπικοινωνίες ως δισδιάστατοι κυματοδηγοί, οπτικοί ενισχυτές λέιζερ, LED's κ.ά.

Το ~90% των φωτοβολταϊκών κελιών τα οποία παράγονται σήμερα βασίζονται στο κρυσταλλικό πυρίτιο (μονοκρυσταλλικό και πολυκρυσταλλικό) και το υπόλοιπο ~9% σε φωτοβολταϊκά κελιά λεπτών υμενίων πυριτίου, κυρίως a-Si:H. Τέλος, λιγότερο από 1% αφορά την παραγωγή λεπτών υμενίων τα οποία δεν βασίζονται στο πυρίτιο, αλλά στα χαλκογενή στοιχεία σελήνιο και τελλούριο (Se και Te) και στις μορφές των πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων τους : CdTe, CuInSe₂ και CuInGaSe (CIS και CIGS)⁸. Παρόλα αυτά, τα λεπτά υμενία πλεονεκτούν εξαιτίας της αφθονίας και του χαμηλού κόστους των πρώτων υλών από τις οποίες παρασκευάζονται. Παράλληλα, μπορούν να παρασκευαστούν σε μεγάλες επιφάνειες ομοιόμορφα, οι ενεργειακές απαιτήσεις για την παρασκευή τους είναι μικρότερες σε σύγκριση με την παρασκευή του κρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου ενώ επίσης απαιτούνται λιγότερες πρώτες ύλες για την παρασκευή τους καθώς το απαιτούμενο πάχος υμενίων είναι πολύ μικρό (πχ. απαιτείται μια στιβάδα πάχους μόλις 1 cm). Τέλος είναι δυνατή η απόθεση των υμενίων σε φθηνά υποστρώματα όπως γυαλί και πλαστικό (εύκαμπτα φωτοβολταϊκά κελιά) εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται κατά την απόθεση.



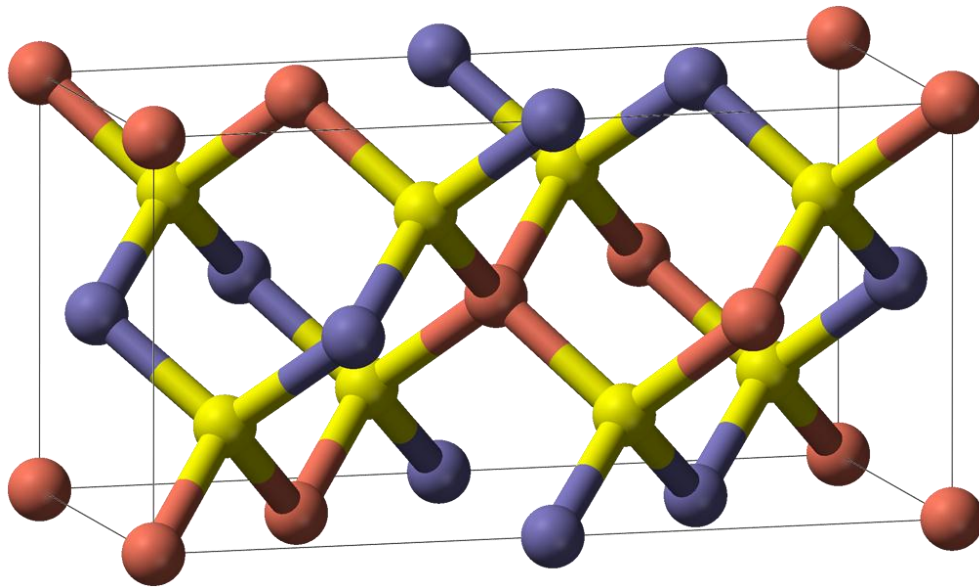
Εικόνα 1.4: Θεωρητική μέγιστη απόδοση φωτοβολταϊκού υλικού συναρτήσει του ενεργειακού διαύκενου του.

Στην εικόνα 1.4, φαίνονται ενδεικτικά, το ενεργειακό διάκενο αλλά και οι θεωρητικές βέλτιστες αποδόσεις μερικών φωτοβολταϊκών υλικών⁹. Μπορεί κανείς εύκολα να παρατηρήσει ότι το ενεργειακό διάκενο του πυριτίου βρίσκεται λίγο πάνω από το 1 eV ενώ αυτό του CuInSe_2 βρίσκεται περίπου στα 0.9 – 1 eV. Για τον παραπάνω λόγω, αντικείμενο μελέτης είναι η πρόσμιξη Ga ή S στο CuInSe_2 ώστε να αυξηθεί το ενεργειακό διάκενο του υλικού πιο κοντά στα 1.4–1.7 eV που είναι και οι ιδανικές συνθήκες¹⁰. Αυτό εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα της Boeing, στις αρχές τις δεκαετίας του '80, και αρχικά παρατηρήθηκε μια αύξηση του ενεργειακού διακενου του υλικού στα 1.1 – 1.2 eV.

1.3 Ο χαλκοπυρίτης CuInSe_2 ως φωτοβολταϊκό υλικό

Μεταξύ των πλέον σημαντικών και ελπιδοφόρων υλικών για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων (thin films) για εφαρμογή σε ηλιακά κύτταρα, είναι ο χαλκοπυρίτης CuInSe_2 .

Το CuInSe_2 είναι ημιαγωγός τύπου I–III–VI, σύμφωνα με το μοντέλο Grimm – Sommerfield¹¹. Η κρυσταλλική δομή χαλκοπυρίτη είναι μια τετραεδρική δομή, η οποία περιγράφεται με κυψελίδα τετραγωνικής συμμετρίας. Πρέπει να υπάρχουν κατά μέσο όρο τέσσερα άτομα σθένους ανά άτομο. Σε αυτές τις δομές κάθε άτομο έχει τέσσερις γείτονες στις γωνίες ενός κανονικού τετράεδρου, που συνδέονται με sp^3 υβριδισμό. Η τετραεδρική δομή των χαλκοπυριτών μπορεί να θεωρηθεί ως μία δομή υπερκυψελίδας θειούχου ψευδάργυρου (ZnS), που θυμίζει την δομή αδάμαντα. Οι πλεγματικές του σταθερές είναι $a = 0.56 - 0.56 \text{ nm}$ και $c = 1.1 - 1.15 \text{ nm}$ ¹². Η πυκνότητα του κυμαίνεται περίπου στα 5.7 g/cm^3 και το σημείο τήξης του είναι στους 990°C . Παρακάτω φαίνεται και η μοναδιαία κυψελίδα του CuInSe_2 , όπου με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα άτομα του χαλκού, με κίτρινο του σεληνίου και με μπλε του ινδίου.



Εικόνα 1.6:Μοναδιαία κυψελίδα του CuInSe_2 ¹³

Χαρακτηριστικά ηλεκτρικά μεγέθη του χαλκοπυρίτη CuInSe_2 είναι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου m_e^* με τιμή 0.99 m_e , ευκινησία ηλεκτρονίων μ_e με τιμές από 140 έως 700 cm^2/V , ευκινησία οπών μ_p με τιμές από 4 έως 60 cm^2/V ¹⁴. Η αγωγιμότητα του είναι είτε p-type είτε n-type, ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής. Παρασκευή με περίσσεια χαλκού (Cu) θα οδηγήσει σε αύξηση των κατιόντων δίνοντας p-type αγωγιμότητα, ενώ περίσσεια σεληνίου (Se) θα αυξήσουν τον αριθμό των ανιόντων οδηγώντας σε n-type αγωγιμότητα¹⁵.

Μεταβολές στην τιμή των ηλεκτρικών και των οπτικών ιδιοτήτων του ημιαγωγού οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη ατελειών στην κρυσταλλογραφική του δομή¹⁶, όπως κενές θέσεις χαλκού (V_{Cu}) ή κάλυψη κενών θέσεων ινδίου από άτομα χαλκού (In_{Cu}), ή τα όρια και το μέγεθος των κόκκων στη μορφολογία του¹⁷. Οι ατέλειες V_{Cu} και In_{Cu} είναι οι πιο σημαντικές γιατί έχουν μικρές ενέργειες σχηματισμού με αποτέλεσμα να σχηματίζονται για μικρές μεταβολές του θερμοδυναμικού δυναμικού¹⁸. Άλλος τρόπος σχηματισμού ατελειών μπορεί να αναζητηθεί στην θραύση δεσμών ή την μεταφορά ατόμων¹⁹.

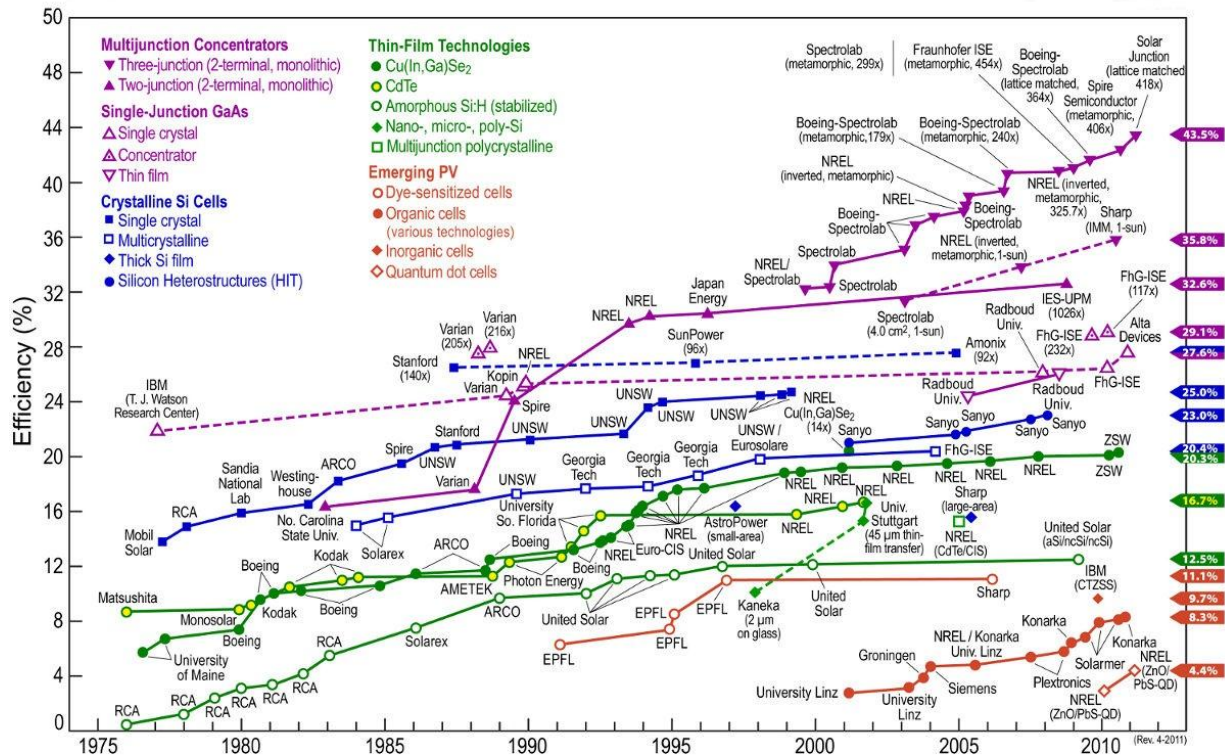
Οι ιδιότητες του υλικού αυτού ποικίλουν ανάλογα με την ακριβή στοιχειομετρία της ένωσης, π.χ. με αντικατάσταση μέρους του ινδίου από γάλλιο ή/και μέρος του σεληνίου από θείο, σχηματίζοντας $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Οι ιδιότητες αυτές επιτρέπουν τη χρήση λεπτών φιλμ CuInSe_2 ως υλικά ηλεκτροδίων απορρόφησης σε διατάξεις με μεγάλη απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας που σε μερικές περιπτώσεις στερεών φωτοβολταϊκών ηλιακών στοιχείων φτάνει σχεδόν το 20%²⁰. Επιπλέον, αυτές οι ηλιακές κυψέλες παρουσιάζουν μακροπρόθεσμη

θερμική και ηλεκτρική σταθερότητα καθώς και ανθεκτικότητα στην ακτινοβολία, γεγονός που τους προσδίδει μακροχρόνια λειτουργική διάρκεια ζωής.

Η ιστορία των ηλιακών κυττάρων CuInSe_2 ξεκινά με την έρευνα στα εργαστήρια Bell στις αρχές της δεκαετίας του '70²¹. Στα εργαστήρια Bell παράγαγαν κρυστάλλους διαφόρων χαλκοπυριτών και στη συνέχεια με βάση το χαρακτηρισμό τους προσδιόριζαν τις οπτικές, δομικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Η πρώτη ηλιακή κυψέλη CuInSe_2 παρασκευάστηκε με την εξάτμιση n-τύπου CdS σε τύπου-p μονοκρυσταλλικό (singlecrystals) CuInSe_2 . Αυτές οι διατάξεις αρχικά θεωρήθηκαν κατάλληλες ως φωτοανιχνευτές στο εγγύς υπέρυθρο λόγω της πιο ευρείας και ομοιόμορφης φασματικής τους απόκρισης από αυτή των φωτοανιχνευτών Si. Στην πορεία, όμως, και ύστερα από πολλές βελτιώσεις της τεχνολογίας των πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων για εφαρμογή σε ηλιακά κύτταρα επιτεύχθηκε στο NREL απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας 19.6% σε κλίμακα μάζας αέρα 1.5 (Air Mass, AM)²².

Η πρώτη διάταξη λεπτών υμενίων $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ κατασκευάστηκε από τους Kazmerski et al., χρησιμοποιώντας υμένια του χαλκοπυριτή που είχαν αποθεθεί με εξαέρωση σκόνης CuInSe_2 μαζί με περίσσεια Se. Ωστόσο, ακόμα μεγαλύτερη προσοχή απέσπασαν όταν δημοσιεύτηκε η πρώτη υψηλή απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας, 9.4% από το επιστημονικό κέντρο Boeing.

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



Εικόνα 1.5: Ιστορική εξέλιξη φωτοβολταϊκών συστημάτων²³

Αποδοτικά ηλιακά στοιχεία λεπτών υμενίων CuInSe_2 έχουν σχεδιαστεί από τουλάχιστον δέκα επιστημονικές ομάδες παγκοσμίως, χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές παρασκευής. Πρόσφατα, οι ομάδες CNRS/ENSCP και EDF μαζί με το εργαστήριο St Gobain Recherche υπό την υποστήριξη του ADEME συνεργάζονται για την παραγωγή λεπτών φιλμ CuInSe_2 με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης (πρόγραμμα Copper–Indium–Selenide Electrodeposition, CISEL)²⁴. Στην εικόνα 1.5 φαίνεται η εξέλιξη των φωτοβολταϊκών συστημάτων, όπου το CuInSe_2 απεικονίζεται με συμπαγή πράσινο κύκλο.

Ανά τον κόσμο, πολλές εταιρίες επιδιώκουν την εμπορική εξέλιξη των βασισμένων σε χαλκό φωτοβολταϊκών πλαισίων. Η πιο αναπτυγμένη, έχοντας παρουσιάσει εξαιρετική αναπαραγωγιμότητα στην κατασκευή πλαισίων $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ με την τεχνική της σεληνίωσης δύο βημάτων, είναι η Shell Solar Industries (SSE) στην Καλιφόρνια. Τη θέση αυτή κατείχε αρχικά η ARCO Solar και έπειτα η Siemens Solar. Μέχρι τώρα, οι εταιρείες αυτές έχουν παράγει φωτοβολταϊκά πλαίσια των 5-, 10-, 20- και 40-W, τα οποία είναι διαθέσιμα στο εμπόριο. Στη Γερμανία, η Würth Solar είναι σε πιλοτική γραμμή παραγωγής χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της συνεξάερσης των συστατικών στοιχείων για την απόθεση $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$. Επιπλέον έχει

παρουσιάζει πλαίσια μεγάλης επιφάνειας, των οποίων η απόδοση μετατροπής ξεπερνά το 12%. Στις Η.Π.Α., αρκετές επιχειρήσεις είναι σε πιλοτική γραμμή παραγωγής ή στο στάδιο πριν τη μαζική παραγωγή: η Energy Photovoltaics, Inc. (EPV) χρησιμοποιεί στη γραμμή παραγωγής της την τεχνική της εξαέρωσης, η International Solar Electric Technology (ISET) εξελίσσει μια μέθοδο σεληνίωσης σωματιδίων και η Global Solar Energy (GSE) επιδιώκει την απόθεση με χρήση της συνεξάερωσης συστατικών στοιχείων σε εύκαμπτο υπόστρωμα. Στην Ιαπωνία, η Showa Shell βασίζεται στην τεχνική της σεληνίωσης δύο βημάτων, ενώ η Matsushita στη μέθοδο της συνεξάερωσης των συστατικών στοιχείων για την παρασκευή Cu(InGa)Se_2 , όντας και οι δύο εταιρείες σε πρώιμο εξελικτικό στάδιο.

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

1.4 Μέθοδοι παρασκευής υμενίων CuInSe_2

Από τα πρώτα πειράματα σύνθεσης του κρυσταλλικού ημιαγωγού από τις πρόδρομες ενώσεις των Cu, In και Se έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για την παρασκευή του. Όλες οι τεχνικές σύνθεσης κρίνονται με γνώμονα το συνολικό κόστος παρασκευής της ηλιακής κυψελίδας, την κβαντική της απόδοση, τον χρόνο αντοχής της χωρίς υποβάθμιση των ιδιοτήτων της, την ευκολία παραγωγής της σε βιομηχανική κλίμακα και τον λόγο κατανάλωσης προς απώλειες πρώτων υλών κατά την παρασκευή. Ο τελευταίος παράγοντας παραμένει κρίσιμος πρώτον γιατί, πέραν του οικονομικού κόστους από την άσκοπη ανάλωση πρώτων υλών, το In είναι ένα σπάνιο στη φύση ατομικό στοιχείο και δεν υπάρχουν μεγάλα περιθώρια απώλειας του όσο δεν ανακαλύπτονται νέα κοιτάσματα.

Ένα κοινό πρόβλημα που έχουν όλες οι διατάξεις εργαστηριακής κλίμακας (τάξης cm^2) είναι να παραμείνουν εξίσου αποδοτικές στις κατασκευές ευρείας χρήσης (τάξης m^2) γιατί οι οπές που περιέχονται στα λεπτά υμένια δρουν ως δίοδοι, μειώνοντας την συνολική απόδοση. Μία πιθανή λύση θα ήταν η τοποθέτηση μίας πρόσθετης φωτοευαίσθητης επιφάνειας πριν το

πίσω ηλεκτρόδιο και αμέσως μετά το πάνω ηλεκτρόδιο²⁵. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η παρασκευή πολυφασικών υμενίων αντί μονοφασικού υμενίου CuInSe_2 . Η ύπαρξη των φάσεων είναι αναπόφευκτη αλλά και απαραίτητη, λόγω των κινητικών που αναπτύσσονται, για την παρασκευή καλής ποιότητας υμένια που περιέχουν την επιθυμητή φάση CuInSe_2 .

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

Physical Vapor Deposition– P.V.D. (Φυσική απόθεση ατμών): Η τεχνική αυτή είναι δύο βημάτων, η οποία περιλαμβάνει συναπόθεση μετάλλων Cu και In υπό πίεση αερίου Se σε θερμοκρασίες που σταδιακά αυξάνονται έως τους 450° ή και τους 550°C . Η απόθεση πραγματοποιείται σε θερμό υπόστρωμα CdS, το οποίο βρίσκεται επί αγωγίμου γυαλιού και έχει το ρόλο του “ενεργού παραθύρου”. Κατά την παρασκευή πρέπει να ελέγχεται η ακριβής στοιχειομετρία των προδρόμων και η ύπαρξη προσμίξεων. Για ηλιακά κύτταρα CuInSe_2 έχουν αναφερθεί αποδόσεις έως 11% ^{17, 21, 22}.

Flash–evaporation (ταχεία εξάτμιση): Επειδή με την παρασκευή σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται απώλειες Se και αποσύνθεση των ίδιων των αποθεμάτων, αυτή η τεχνική βασίζεται στην ακαριαία θέρμανση και εξάτμιση σκόνης των προδρόμων ιόντων Cu, In, Se μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης. Ανάλογα με την περίσσεια ή την έλλειψη σε Cu επιτυγχάνονται p–type ή n–type αγωγιμότητες. Ως κρίσιμοι παράγοντες της μεθόδου θεωρούνται ο έλεγχος της στοιχειομετρίας και η λήψη μονοφασικών κρυσταλλικών υλικών. Οι αποδόσεις των ηλιακών κυψελίδων CuInSe_2 της μεθόδου φτάνουν το 6% ^{17, 21}.

Closed Space Vapor Transport: Στην τεχνική αυτή πρόδρομη σκόνη του τριμερούς συστήματος Cu+In+Se τοποθετείται σε σωλήνα κενού. Με αύξηση της θερμοκρασίας έως του 800°K το στερεό In εξατμίζεται και αντιδρά με την σκόνη. Τα παράγωγα αέρια αντιδρούν με την σειρά τους με το υπόστρωμα, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα νέες ποσότητες αερίου In. Η τεχνική θεωρείται μικρού κόστους, η οποία εύκολα μπορεί να μεταφερθεί σε βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή. Η τεχνική αυτή δίνει υμένια p–type αγωγιμότητας με χαλκοκυριτική δομή και καλή μορφολογία^{17, 21}.

Chemical Vapor Deposition –C.V.D. (Χημική απόθεση ατμών): Χαρακτηριστικό της

μέθοδοι αυτής είναι η ευελιξία στην επιλογή κατάλληλου υποστρώματος, με κυριότερα τα TiO_2 και SnO_2 . Ο Cu που χρησιμοποιείται παρέχεται από σύμπλοκες ενώσεις του, το In από πρόδρομες ενώσεις του, ενώ το Se από το αέριο H_2Se . Η μέθοδος, αν και δίνει καλής κρυσταλλικότητας ημιαγωγό, δεν παράγει αποδοτικές κυψελίδες²¹.

Chemical Bath Deposition –C.B.D. (Απόθεση σε χημικό λουτρό): Είναι μία μέθοδος χημικής εναπόθεσης που βασίζεται στην αυθόρμητη αλλά ελεγχόμενη αντίδραση καθίζησης των ιόντων σε υπόστρωμα. Θεωρείται μια αρκετά απλή και μικρού κόστους τεχνική. Το διάλυμα του τριμερούς συστήματος βασίζεται σε διαλύματα $\text{Na}_2\text{Se}_3\text{O}_3$ ως πρόδρομο του Se , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ως πρόδρομο του Cu και ενώσεις κιτρικού με In^{3+} . Το διάλυμα πρέπει να είναι υψηλής συγκέντρωσης ώστε τα προϊόντα να υπερβαίνουν τα όρια διαλυτότητας της ένωσης. Ανάλογα με το κορεσμό του διαλύματος η απόθεση οδηγείται είτε σε ομογενές είτε σε ετερογενές ίζημα στο διάλυμα. Η αποδόσεις της τεχνικής φτάνουν το 7.3%²¹.

Thermal Spray (Ψεκασμός θερμού διαλύματος): Η τεχνική ψεκασμού θερμού διαλύματος βασίζεται στην απόθεση θερμού διαλύματος που περιέχει όξινα διαλύματα των προδρόμων, όπως CuCl , InCl_3 και $n,1,\text{dimethylseleninoure}$ a. Οι θερμοκρασίες απόθεσης ξεπερνάνε τους 300°C . Για θερμοκρασίες μικρότερες των 300°C πρέπει να ακολουθήσει πύρωση σε αδρανή ατμόσφαιρα Se για την διατήρηση της στοιχειομετρίας και την αποφυγή οξειδώσεων στην επιφάνεια. Γενικά τα υμένια έχουν πάχος της τάξης των μm . Στοιχειομετρικά περιέχουν πολλές ακόμη φάσεις πέραν των επιθυμητών, ενώ υπάρχουν και προσμίξεις O_2 , Cl και C . Ωστόσο επιτυγχάνεται καλός προσανατολισμός κρυσταλλογραφικών επιπέδων²¹.

Sputtering (ιοντοβολή): Η τεχνική της ιοντοβολής δύναται να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες συνεχούς (dc sputtering) ή παλμικού ρεύματος (rf sputtering) ή ακόμη και παρουσία μαγνητικού πεδίου (magnetron sputtering). Σε κάθε περίπτωση η τεχνική βασίζεται στην ύπαρξη ενός θαλάμου κενού που πληρώνεται από ατμόσφαιρα Ar ή H_2Se , ενώ υπάρχουν και πρόδρομα του τριμερούς σε στερεή μορφή. Λόγω του εκάστοτε πεδίου τα αέρια του θαλάμου επιβάλουν την απελευθέρωση στοιχείων από τα στέρεα πρόδρομα, τα οποία θα επικαθίσουν στο υπόστρωμα που έχει επιλεγεί (π.χ. CdS σε αγώγιμο γυαλί). Οι τεχνικές sputtering δίνουν υμένια πάχους από 20 έως 400 nm, με πολύ ικανοποιητικές οι αποδόσεις (ήδη από την δεκαετία του '80 είχαν ξεπεράσει το 6%)^{26,17}.

Electrodeposition – ED (ηλεκτροαπόθεση): Η ηλεκτροαπόθεση είναι μία φθηνή τεχνική ενός βήματος. Βασίζεται στην απόθεση του τριμερούς από πρόδρομα θειικών, νιτρικών ή χλωρικών. Η μέθοδος δίνει αποθέματα πολλών φάσεων νανοκρυσταλλικής ή άμορφης κατάστασης. Για αυτό κατά την σύνθεση πρέπει να ελέγχονται οι ροές των συστατικών του διαλύματος και ο στοιχειομετρικός λόγος των συγκεντρώσεων $Q = [\text{Cu}]/[\text{Se}]$, ενώ μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης πρέπει να ακολουθήσει επιπλέον επεξεργασία του αποθέματος. Αν και η ηλεκτροαπόθεση μελετάται εκτενώς, λίγες μελέτες έχουν καταλήξει στην κατασκευή ηλιακής κυψελίδας στρωματικού τύπου. Οι αποδόσεις που έχουν αναφερθεί σε αυτές

κυμαίνονται μεταξύ 6 και 7%^{21, 27}.

Electroless Electodeposition (μη ηλεκτρολυτική απόθεση): Χωρίς την επιβολή τάσεων, κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η αργή διαδικασία της απόθεσης από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο υποψήφιο υπόστρωμα. Η διαφορά μεταξύ των δυναμικών οξειδοαναγωγής των στοιχείων και η ύπαρξη πολλών δυνατών δυναμικών για το Se οδηγούν σε ελάχιστες και σύνθετες αντιδράσεις. Η ύπαρξη Cu_xSe φάσεων φαίνεται αναπόφευκτη²⁸.

Electrophoretic Deposition (ηλεκτροφορητική απόθεση): Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ένα διάλυμα οργανικών υγρών που αναστέλλουν την σκόνη των προδρόμων του Cu, In και Se. Η μόνη αναφοράς που υπάρχουν για υμένια αυτής της μεθόδου σχετίζονται την επιθυμητή συγκέντρωση των προδρόμων για να αποφευχθεί η δημιουργία ιζήματος στο διάλυμα και με το πάχος τους¹⁷.

Liquid Phase Epitaxy (επιταξία υγρής φάσης): Πρόκειται για μία τεχνική σύνθεσης που απαιτεί θερμοκρασίες ανάλογες των 600° C. Η απόθεση του $CuInSe_2$ από διάλυμα των προδρόμων συστατικών του απαιτεί υπόστρωμα με παρόμοιες κρυσταλλικές σταθερές με το ίδιο¹⁷.

Laser Induced Synthesis (σύνθεση με λέιζερ): Στην μέθοδο αυτή η απόθεση γίνεται κατά στάδια. Η απόθεση είναι στρωματικού τύπου με το Cu να αποτίθεται ως πρώτο στρώμα, το In ως δεύτερο και το Se ως τρίτο. Μετά τις διαδοχικές αποθέσεις ακολουθεί η αύξηση της θερμοκρασίας, που οδηγεί στο λιώσιμο των στρωμάτων. Το λιώσιμο θα οδηγήσει στην σύνθεση πολυφασικού συστήματος $Cu+In+Se$ ¹⁷.

Μερικές από τις άλλες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί και αναφερθεί σε δημοσιεύσεις είναι οι τεχνικές *Screen Printing*, *Molecular Beam Epitaxy*, *Doctor Blade* ή *Spin Coating*^{17, 26}. Από αυτές οι περισσότερες είναι σχετικά εύκολα εφαρμόσιμες και δίνουν υψηλές αποδόσεις. Το κόστος παρασκευής τους δεν θεωρείται ιδιαίτερα ακριβό καθώς ο λόγος κόστους παρασκευής ανά παραγόμενο Watt ακολουθεί σταθερά πτωτική πορεία²⁶.

Όπως ήδη αναφέρθηκε ορισμένες τεχνικές παρασκευής, όπως η ηλεκτροαπόθεση, δίνουν κακής ποιότητας λεπτά υμένια, καθώς αυτά είναι πολυφασικά. Η θερμική επεξεργασία των αποθεμάτων είτε σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar, είτε σε ατμόσφαιρα H_2Se βελτιώνει την ποιότητα και τις ιδιότητες τους²¹. Αντίστοιχα στις τεχνικές δύο βημάτων, όπως η sputtering ή η evaporation, η ανόπτηση των πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων των Cu_xIn σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας H_2Se οδηγεί στην παρασκευή των επιθυμητών αποθεμάτων $CuInSe_2$. Αυτό το τελικό βήμα παρασκευής συναντάται συχνά με τον όρο χαλκογενιδίωση πρόδρομων στρωμάτων ουσιών (*Metal Chalcogenization*).

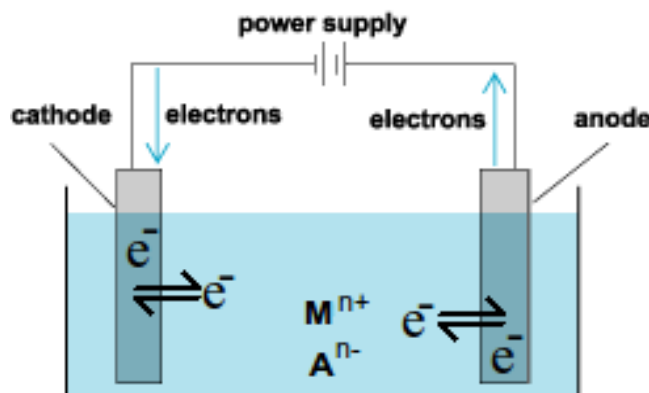
Το σημαντικό με την ανόπτηση είναι ότι πολλά από τα χαρακτηριστικά του υμενίου, όπως το πάχος ή η κρυσταλλικότητα, έχουν ήδη καθοριστεί από τις πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις και δεν επηρεάζονται²².

2. Ηλεκτροχημικά συστήματα

2.1 Εισαγωγή και βασικές έννοιες

Για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών διεργασιών χρειάζεται να επισημανθούν ορισμένες βασικές έννοιες όπως η ηλεκτρόλυση, το ηλεκτρολυτικό λουτρό, το ηλεκτρικό κύκλωμα που δημιουργείται, η ηλεκτροαπόθεση, η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη και η ηλεκτρική διπλοστιβάδα.

Η ηλεκτρόλυση είναι το φαινόμενο που δημιουργείται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από το διάλυμα ή το τήγμα ενός ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο πραγματοποιείται σε ένα δοχείο, το ηλεκτρολυτικό κελί, που περιέχει το το διάλυμα και τα απαραίτητα ηλεκτρόδια. Για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης απαιτείται εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μίας ορισμένης τιμής, που καθορίζεται από τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ιόντων του ηλεκτρολύτη.^{7,29}



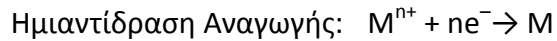
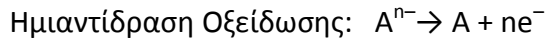
Εικόνα 2.1: Υδατικό λουτρό που περιέχει ιόντα A^{2-} και M^{+2} και έχει αποκατασταθεί ισορροπία χάρις στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και την ροή ηλεκτρονίων στο ηλεκτρικό κύκλωμα

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι το υδατικό λουτρό άλατος του μετάλλου (MA) που προορίζεται να αποτεθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το άλας διίσταται στο διάλυμα και βρίσκεται στο διάλυμα υπό την μορφή κατιόντων M^{n+} μετάλλου και ανιόντων A^{n-} . Στο ηλεκτρολυτικό λουτρό πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα να εφαρμόζονται υψηλές πυκνότητες ρεύματος για να πραγματοποιούνται ελεγχόμενα οι απαιτούμενες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.²⁷

Το ηλεκτρικό κύκλωμα αποτελείται από την πηγή τάσης (ποτενσιοστάτης), που ρυθμίζει την διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στο διάλυμα μέσω των ηλεκτροδίων που βυθίζονται σε αυτό²⁷, όπως αυτό αναπαρίσταται στην εικόνα 2.1. Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον

θετικό πόλο της πηγής ρεύματος ονομάζεται άνοδος, ενώ το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο ονομάζεται κάθοδος.

Στην άνοδο λαμβάνουν χώρα οι ημιαντιδράσεις οξείδωσης, ενώ στην κάθοδο οι ημιαντιδράσεις αναγωγής:

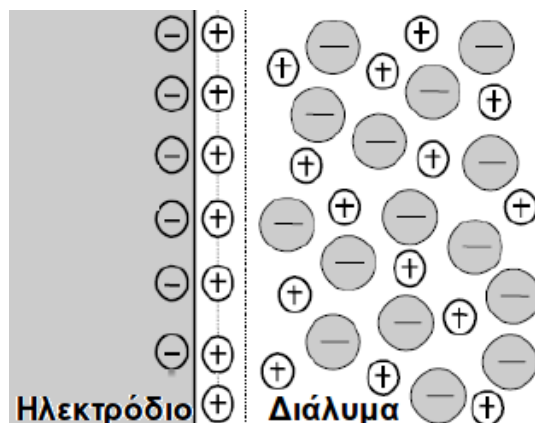


Κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση στα ηλεκτρόδια ενός διαλύματος χωρίζεται σε δύο επιμέρους αντιδράσεις: την ηλεκτρική, που σχετίζεται με την ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή ιόντων, και την οξειδοαναγωγική, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των βυθισμένων στο διάλυμα ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα στο ηλεκτρικό κύκλωμα η ροή ρεύματος γίνεται με φορείς φορτίου τα ηλεκτρόνια με φορά από την άνοδο προς την κάθοδο, ενώ στο ιοντικό κύκλωμα (υδατικό διάλυμα) τον ρόλο τον φορέων αναλαμβάνουν τα ιόντα με φορά από την κάθοδο προς την άνοδο. Με τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που γίνονται μεταξύ ηλεκτροδίων και διαλύματος το συνολικό κύκλωμα ολοκληρώνεται. Η διαδικασία ανταλλαγής ηλεκτρονίων στην διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτρολυτικού λουτρού και ηλεκτροδίων θυμίζει αυτήν που λαμβάνει χώρα σε μία επαφή pn.

Η *ηλεκτροαπόθεση* είναι η τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα μεταλλικό στρώμα σε μία επιφάνεια χάρις στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης²⁷. Η επιφάνεια μπορεί να είναι είτε μεταλλική είτε πολυμερική. Η ηλεκτροαπόθεση γίνεται κατά την ημιαντίδραση αναγωγής των μεταλλικών κατιόντων M^{n+} στην επιφάνεια της καθόδου καθώς με αυτό τον τρόπο το κατιόντα αποφορτίζονται και επικάθονται στην κάθοδο.

Η *διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη* είναι η περιοχή δύο φάσεων, όπου στην μία φάση γίνεται η αγωγή του ρεύματος μέσω κίνησης ηλεκτρονίων (φάση ηλεκτροδίου), και στην άλλη μέσω κίνησης ιόντων (φάση ηλεκτρολύτη). Η πρώτη φάση να εκτείνεται από το ηλεκτρόδιο προς το εσωτερικό του και η δεύτερη από το ηλεκτρόδιο προς τον ηλεκτρολύτη (εικόνα 2.2). Η διεπιφάνεια, αποκτά ιδιότητες πυκνωτή λόγω της συσσώρευσης αντίθετων φορτίων στις περιοχές των δύο φάσεων, που ορίζεται ως *ηλεκτρική διπλοστιβάδα*. Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα είναι ο χώρος που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροδιακές ημιαντιδράσεις.⁷

Τέλος είναι χρήσιμο να αναφερθούν κάποια χρίσμα ηλεκτρικά μεγέθη: το *φαραντεϊκό ρεύμα*, που οφείλεται στην ανταλλαγή των φορέων ρεύματος, το *μη φαραντεϊκό ρεύμα*, που οφείλεται στην συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, και η *υπερτάση*, που ορίζεται ως η επιπλέον ενέργεια (υπό μορφή τάσης) που απαιτείται για να υπερνικηθούν ενδιάμεσοι ενεργειακοί φραγμοί (θετικοί για τις οξειδωτικές, ή αλλιώς ανοδικές, ημιαντιδράσεις και αρνητικές για τις αναγωγικές, ή αλλιώς καθοδικές). Όλα τα μεγέθη εξαρτώνται από την γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου.⁷



Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας

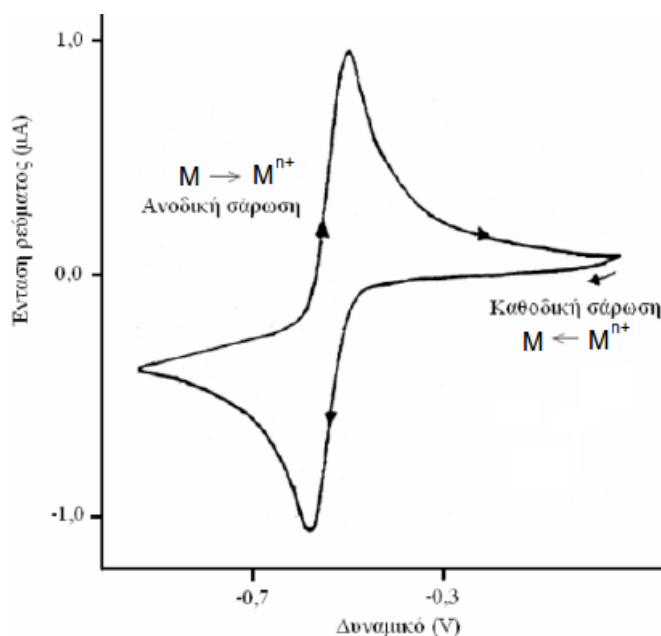
2.2 Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry – C.V.) είναι μία τεχνική ελέγχου που δίνει ποιοτικές πληροφορίες για τις ηλεκτροχημικές δράσεις ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Οι πληροφορίες που μπορεί να δώσει σχετίζονται με i) την θερμοδυναμική των αντιδράσεων, ii) την κινητική των ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων, iii) τις χημικές αντιδράσεις προσρόφησης. Με τη μελέτη της τεχνικής C.V. παρέχεται ένας γρήγορος τρόπος εντοπισμού των δυναμικών οξειδοαναγωγής των ηλεκτροενεργών ιόντων και μία εύκολη εκτίμηση της επίδρασης του μέσου στην διαδικασία οξειδοαναγωγής⁷.

Η τεχνική βασίζεται στη σάρωση μίας περιοχής δυναμικού. Η σάρωση ξεκινά με την εφαρμογή μίας μέγιστης τιμής δυναμικού και σταδιακά η τιμή του μειώνεται έως μία ελάχιστη, ανάλογα με τον ρυθμό σάρωσης που ορίζεται. Αμέσως μετά την ελάχιστη τιμή δυναμικού, με τον ίδιο ρυθμό, αρχίζει να αυξάνεται πάλι το δυναμικό έως την αρχική τιμή. Ο ποτενσιοστάτης, που είναι συνδεδεμένος με τα εμβαπτισμένα στο ηλεκτροχημικό κελί ηλεκτρόδια, καταγράφει τιμές ρεύματος για τα επιβαλλόμενα δυναμικά. Από τα ζεύγη τιμών χαράζεται η καμπύλη της κυκλικής βολταμετρίας, όπως αυτή εμφανίζεται στην εικόνα 2.3⁷.

Το πρώτο μισό τμήμα του γραφήματος αντιστοιχεί σε καθοδική σάρωση, δηλαδή λαμβάνει χώρα η αποφόρτιση των μεταλλικών κατιόντων κατά την αναγωγή τους. Στο γράφημα δεν καταγράφονται ρεύματα μέχρι να εφαρμοσθούν δυναμικά που αντιστοιχούν σε δυναμικό αναγωγής του μεταλλικού ιόντος ή σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας των ιόντων του ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο. Οι περιοχές στις οποίες παρατηρείται απότομη μεταβολή των ρευμάτων, με σχηματισμό κορυφής στο γράφημα, αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες ημιαντιδράσεις αναγωγής του μεταλλικού ιόντος. Στα δυναμικά που δεν αντιστοιχεί κάποια αναγωγή στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, η ένταση των καταγραφόμενων

ρευμάτων μειώνεται.⁷



Εικόνα 2.3: Γράφημα κυκλικής βολταμετρίας σε άξονες δυναμικού – ρεύματος

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

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

2.3 Ηλεκτροαπόθεση

Όπως ήδη έχει αναφερθεί η ηλεκτροαπόθεση (*electrodeposition – ED*) είναι μία τεχνική απόθεσης μεταλλικού στρώματος σε μία επιφάνεια / υπόστρωμα. Ο στόχος της απόθεσης είναι η βελτίωση ενός πλήθους φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υποστρώματος³⁰: μηχανικές (αύξηση αντοχής σε θλίψη, εφελκυσμό, και άλλα), οπτικές (σιλπνή, λεία επιφάνεια), ηλεκτρικές (αύξηση ή μείωση αγωγιμότητας), μαγνητικές, αύξηση αντιδιαβρωτικής

προστασίας, και πολλές άλλες.

Οι ηλεκτροαποθέσεις έχουν έναν αριθμό προαπαιτούμενων βημάτων πριν εφαρμοσθούν. Καταρχήν η προς απόθεση επιφάνεια πρέπει να έχει καθαριστεί με ένα πλήθος μεθόδων για αποφευχθεί η ύπαρξη προσμίξεων στο απόθεμα. Επιβάλλεται και ο έλεγχος της καθαρότητας του ηλεκτρολυτικού διαλύματος για τον ίδιο λόγο, ανεξάρτητα από τον έλεγχο της στοιχειομετρίας των μεταλλικών ιόντων που περιέχονται σε αυτό. Επιπλέον στο διάλυμα πρέπει να περιέχονται και πρόσθετες ουσίες που σκοπό έχουν την διατήρηση του pH του διαλύματος, την βελτίωση της ποιότητας των αποθεμάτων, τον έλεγχο των παραγόμενων αερίων στα ηλεκτρόδια κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (O_2 στην άνοδο και H_2 στη κάθοδο), και άλλα.

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

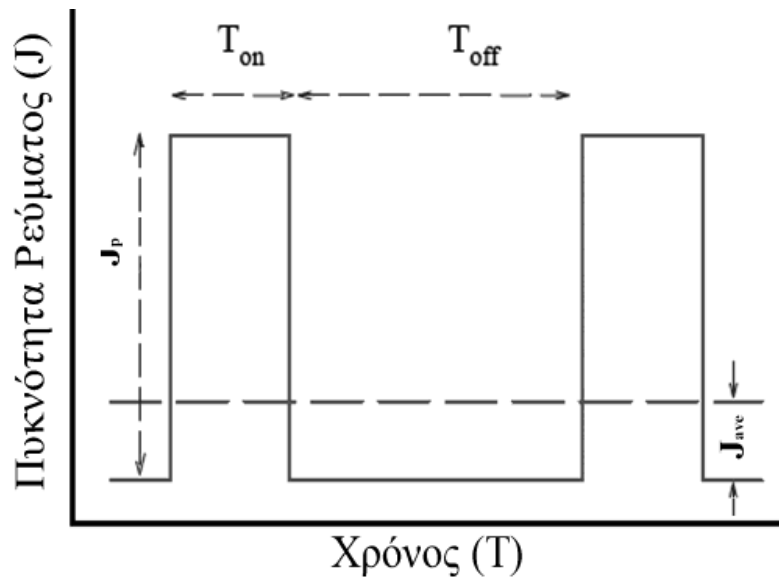
2.3.1 Παλμική απόθεση

Η ηλεκτροαπόθεση με παλμικά ρεύματα είναι μία τεχνική που βελτιώνει τις ιδιότητες του αποθέματος γιατί είναι δυνατόν να ελεγχθούν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση. Έτσι είναι δυνατός ο καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας του μεταλλικού στρώματος που αποτίθεται. Ως προς την ποιότητα του αποθέματος, με την παλμική απόθεση παρασκευάζονται υμένα με μικρότερη ανομοιογένεια, πιο εκλεπτυσμένους κόκκους, μικρότερο πορώδες και μεγαλύτερο πάχος³.

Για τον χαρακτηρισμό των παλμών κατά την παλμική απόθεση χρησιμοποιείται ένας αριθμός από χαρακτηριστικά μεγέθη: η περίοδος T του παλμού που ισούται με το άθροισμα του χρόνου επιβολής παλμού T_{on} και τον χρόνο διακοπής του παλμού T_{off} ($T = T_{on} + T_{off}$), το μέγιστο πλάτος του παλμού J_p , το μέσο πλάτος του παλμού για μία περίοδο J_{ave} . Στην εικόνα 2.4 απεικονίζεται ένας χαρακτηριστικός παλμός ρεύματος για χρονική διάρκεια μίας περιόδου³.

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

κρυσταλλίτες.^{3,7}



Εικόνα 2.4: Απεικόνιση του χαρακτηριστικού παλμού απόθεσης για χρονική διάρκεια μίας περιόδου

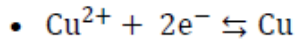
2.3.2 Απόθεση συνεχούς ρεύματος

Η ποιοτική διαφορά της απόθεσης συνεχούς ρεύματος με την απόθεση παλμικού ρεύματος είναι ότι το φαραντεϊκό ρεύμα δεν μηδενίζεται ποτέ, καθώς η ηλεκτρική διπλοστιβάδα δεν αποφορτίζεται ποτέ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, παρόλο που και στις δύο περιπτώσεις εφαρμόζεται το ίδιο μέσο πλάτος παλμού J_{ave} , η συγκέντρωση των αποτιθέμενων μεταλλικών κατιόντων είναι επακριβώς προσδιορισμένος μόνο στην περίπτωση του συνεχούς παλμού. Για την απόθεση με συνεχές ρεύμα κρίσιμα μεγέθη θεωρούνται η συγκέντρωση του διαλύματος, η συγκέντρωση του αποτιθέμενου υλικού, η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος και το πάχος του υμενίου.³

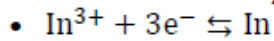
3. Ηλεκτροαπόθεση υμενίων CuInSe₂

3.1 Βασικές διεργασίες

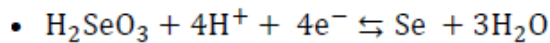
Οι προσπάθειες σύνθεσης του ημιαγωγού CuInSe₂ με την μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης έχουν ξεκινήσει από τα μέσα της δεκαετίας του '80. Ωστόσο ακόμα και σήμερα είναι άγνωστος ο ακριβής μηχανισμός της ηλεκτροσύνθεσης. Αυτή η αδυναμία οφείλεται στις μεγάλες αποκλίσεις που έχουν τα δυναμικά αναγωγής των Cu(II), In(III) και Se(VI)³¹:



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



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



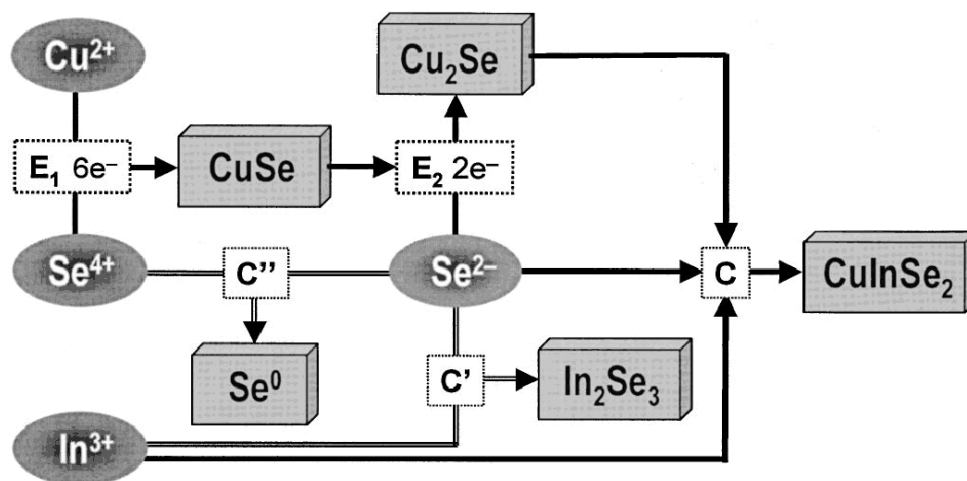
$$E = E^0(\text{Se}^{\text{IV}}/0) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{SeO}_3}}{a_{\text{Se}}} \right) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \text{ με } E^0(\text{Se}^{\text{IV}}/0) = +0.10 \text{ V vs SSE}$$

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

Μία λύση στο πρόβλημα που προκύπτει από τη διαφορά των δυναμικών των ημιαντιδράσεων είναι η χρήση ενός συμπλοκοποιητικού μέσου. Το συμπλοκοποιητικό μέσο έχει τον ρόλο να μειώσει τα δυναμικά αναγωγής των ιόντων του Cu και του In, ώστε να επιτραπεί οξειδοαναγωγικά η συναπόθεση τους στη κάθοδο³². Επιπλέον η ύπαρξη του στο λουτρό μεταβάλλει τις κινητικότητες των ιόντων³³, ρυθμίζει το pH²¹ και ενισχύει τη μεταφορά φορτίου. Η μεταφορά φορτίου μειώνει το εύρος των δυναμικών απόθεσης, βελτιώνοντας την ποιότητα των αποθεμάτων³⁰. Διάφορα συμπλοκοποιητικά μέσα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς είναι τα²⁶: triethanolamine, thiocyanate ions (SCN⁻), citrates, ethylene diamine, triethanolamine, glycine, EDTA, benzotriazole, οργανικά συμπλέγματα και η hydrazine (N₂H₄). Από αυτά τα κιτρικά (Na₃Cit) δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα, ενώ τα πρόδρομα N₂H₄ αποφεύγονται λόγω τοξικότητας παρά το γεγονός ότι δίνουν καλές αποδόσεις.

Επιπλέον απαραίτητη είναι η προσθήκη ενός αδρανούς βοηθητικού ηλεκτρολύτη. Χάρης στην προσθήκη του αυξάνεται η ιοντική ισχύς (ή αγωγιμότητα) του διαλύματος. Μάλιστα όσο μικρότερη είναι η ακτίνα του μεταλλικού ιόντος, τόσο αυξάνεται η φόρτιση. Αύξηση της

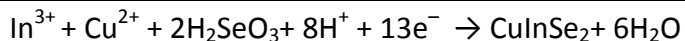
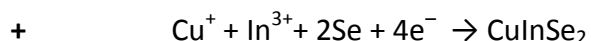
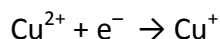
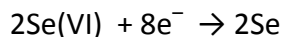
φόρτισης οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού με αποτέλεσμα να δημιουργούνται λιγότερα μεταλλικά συμπλέγματα. Οι πιο συχνοί αδρανείς βοηθητικοί ηλεκτρολύτες που συναντώνται στη βιβλιογραφία είναι το KNO_3 και το TEA.³⁴



Εικόνα 3.1: Γενική πορεία σχηματισμού CuInSe_2 από το ηλεκτρολυτικό λουτρό του τριμερούς συστήματος $\text{Cu(II)+In(III)+Se(IV)}$

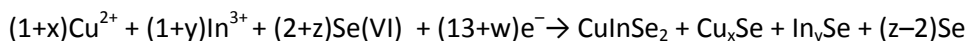
Προσπάθειες κατανόησης και προσδιορισμού του σχηματισμού του CuInSe_2 και των υπολοίπων φάσεων από το τριμερές σύστημα $\text{Cu(II)+In(III)+Se(IV)}$ έχουν καταβληθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες. Τα αποτελέσματά τους τα προβάλλουν είτε με διαγράμματα Ρουνβίχ (δυναμικό απόθεσης συναρτήσει pH)³⁵, είτε σε διαγράμματα του δυναμικού απόθεσης συναρτήσει της αναλογίας α των ροών J του Se(VI) προς του Cu(II) ($\alpha = J_{\text{Se(VI)}}/J_{\text{Cu(II)}}$)^{31, 36}, είτε σε διαγράμματα του δυναμικού απόθεσης συναρτήσει των χαρακτηριστικών λόγων των στοιχειακών συγκεντρώσεων σε Cu , In και Se των αποθεμάτων: $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]}$ και $\frac{[\text{Se}]}{[\text{Cu}]+[\text{In}]}$. Στις μελέτες τους παραθέτουν και μία σειρά πιθανών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό των πολυφασικών υμενίων. Όλες οι μελέτες καταλήγουν σε συμφωνία ως προς τη γενική πορεία ηλεκτραπόθεσης των λεπτών υμενίων και ως προς ένα αριθμό πιθανών αντιδράσεων σχηματισμών του CuInSe_2 με τα κανονικά δυναμικά τους.

Η εναπόθεση λεπτού υμενίου από ηλεκτρολυτικό διάλυμα του τριμερούς συστήματος $\text{Cu(II)+In(III)+Se(VI)}$ εξαρτάται από τα δυναμικά σχηματισμού και τις αναλογίες των συγκεντρώσεων των προδρόμων. Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1³⁷ τα ιόντα Cu(II) και Se(VI) του διαλύματος ανάγονται κατευθείαν σε CuSe με αναλογία $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Se}^{4+}] = 1.25$ για δυναμικό E_1 . Στην συνέχεια το CuSe ανάγεται σε Cu_2Se και Se^{2-} για δυναμικό E_2 . Τα Cu_2Se και Se^{2-} αντιδρούν με το In(III) που βρίσκεται στο διάλυμα μέσω μίας ομογενούς χημικής αντίδρασης (C) για να σχηματισθεί CuInSe_2 . Ίσως το Se^{2-} αντιδράσει χημικά με το Se(VI) για τον σχηματισμό στοιχειακού Se ή με το In(III) για τον σχηματισμό In_2Se_3 (αντίδραση C'). Η συνολική καθοδική πορεία σχηματισμού μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σύμφωνα με τα προηγούμενα³⁸:



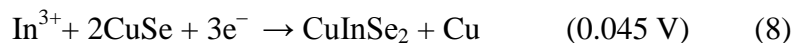
στην οποία συμπεριλαμβάνεται η μεταφορά δεκατριών ηλεκτρονίων ανά mole παραγόμενου προϊόντος CuInSe_2 .

Μία ποιο γενική και ποιοτική παρουσίαση της παραπάνω καθοδικής αντίδρασης εναπόθεσης από ένα τυπικό λουτρό σεληνιδίων, όξινου χαρακτήρα, μπορεί να συμπεριλαμβάνει και τις φάσεις προσμίξεων Cu_xSe και In_ySe σχεδόν καθολικά παρούσες κατά την απόθεση CuInSe_2 , σύμφωνα με την αντίδραση³⁹:



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

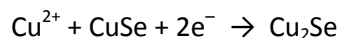
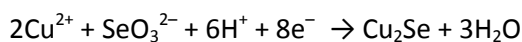
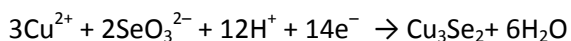
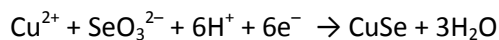
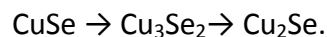
Ο ακριβής προσδιορισμός του μηχανισμού απόθεσης εξαρτάται από την ακριβή χημική σύνθεση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, το είδος του υποστρώματος, τα επιβαλλόμενα ρεύματα, και άλλα. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα ποικίλα χημικά είδη που υπάρχουν στο τριμερές σύστημα, ο μηχανισμός σύνθεσης του CuInSe_2 μπορεί να προσδιορισθεί με ορισμένες τριμερείς αντιδράσεις σχηματισμού. Σε αυτές η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό του CuInSe_2 εκδηλώνεται από την υποτασική εναπόθεση του ινδίου. Σύμφωνα με όλα τα προηγούμενα παρατίθεται μίας σειρά πιθανών αντιδράσεων, με σειρά μειουμένου κανονικού καθοδικού δυναμικού²⁹:



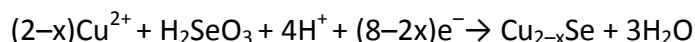
Σε όλες τις περιπτώσεις για την σύνθεση του CuInSe_2 υπάρχει η ανάγκη ύπαρξης κάποιων πρόδρομων ενώσεων, όπως H_2Se ή στοιχειακού Se στο λουτρό και προαποθέσεις

ενώσεων Cu_xSe και In_2Se_3 στο ηλεκτρόδιο. Όλες αυτές οι ενώσεις εάν δεν λειτουργήσουν ως πρόδρομα για τον σχηματισμό του, παραμένουν ως πολυφασικές ηλεκτροαποθέσεις του τριμερούς συστήματος $\text{Cu(II)+In(III)+Se(VI)}$ στο τελικό υμένιο.

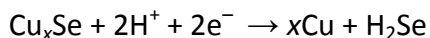
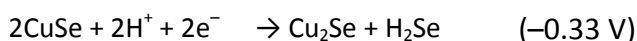
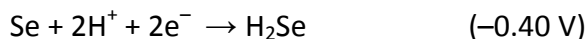
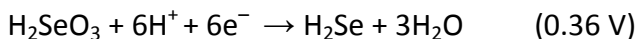
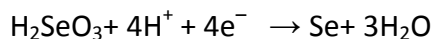
Οι προαποθέσεις χαλκοσεληνιδίων είναι της μορφής CuSe , ενώ όσο η αναγωγή προχωρά σε ποίο αρνητικά δυναμικά σχηματίζονται διαφορετικές φάσεις²⁸:



Μικρές αποκλίσεις της στοιχειομετρίας από την ιδανική φάση Cu_2Se οδηγούν στη φάση Cu_{2-x}Se , με x μεταξύ 0 και 1. Πρέπει να τονισθεί ότι η φάση Cu_{2-x}Se δε σχετίζεται σε καμία περίπτωση με τη φάση τυχαίας στοιχειομετρίας Cu_xSe . Τα προαποθέματα Cu_{2-x}Se πιθανότατα προέρχονται από τις αντιδράσεις της μορφής³³:

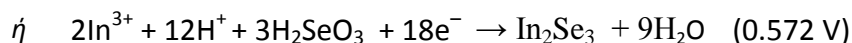
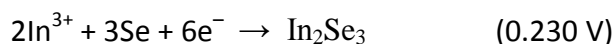


Το Se εισάγεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό υπό την μορφή H_2SeO_3 . Η αναγωγή του H_2SeO_3 στο λουτρό οδηγεί σε στοιχειακό Se ή στην πρόδρομη ένωση H_2Se . Η αναγωγή του στοιχειακού Se οδηγεί επίσης σε H_2Se . Μια άλλη δυνατότητα λήψης της πρόδρομης ένωσης H_2Se έρχεται από την αναγωγή των προαποθεμάτων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



Τέλος ο σχηματισμός των πρόδρομων ενώσεων In_2Se_3 προκύπτει από την χημική

αντίδραση ιόντων In(III) με το Se με δύο πιθανούς τρόπους²⁹:

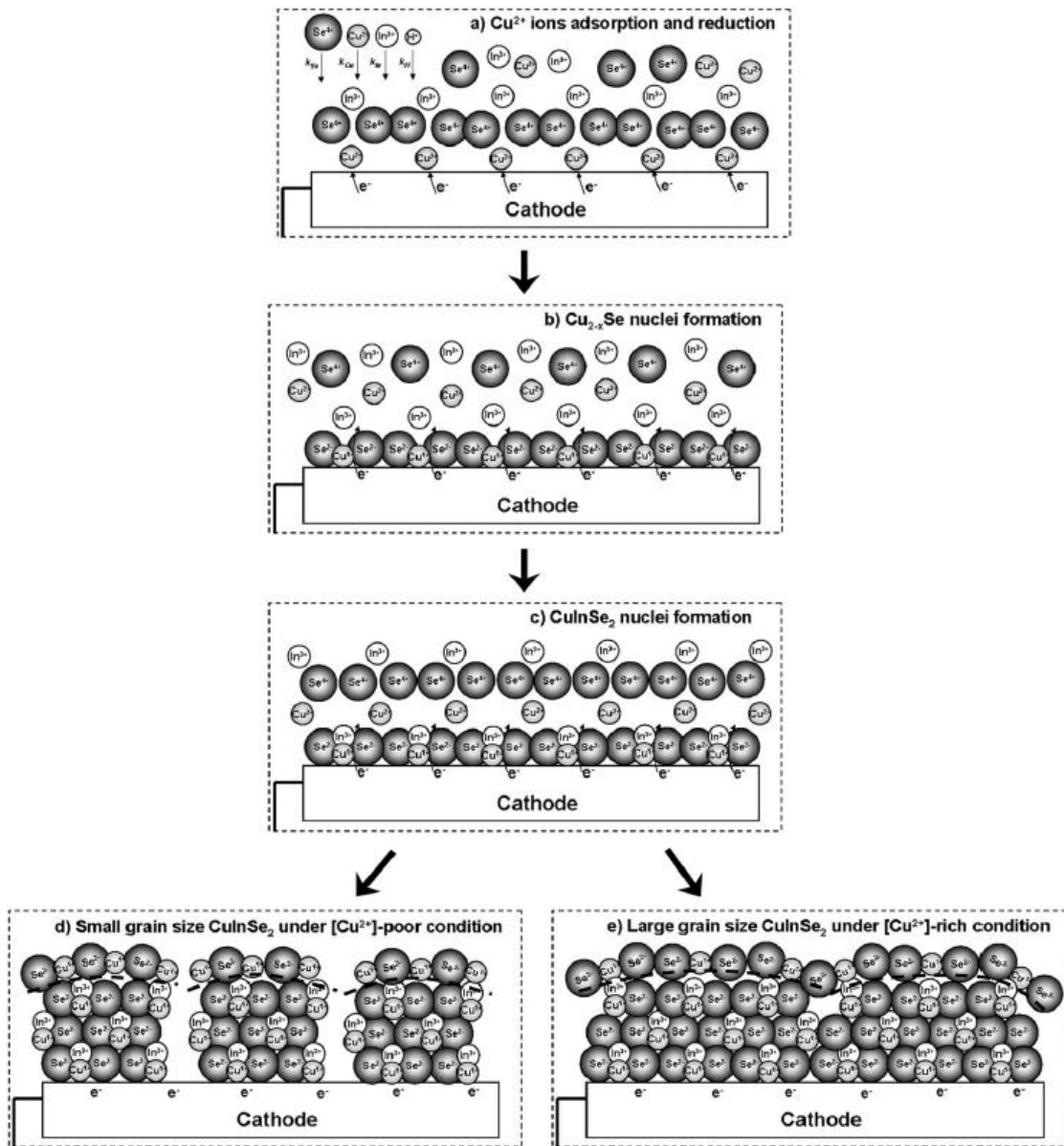


Σε όλες τις αντιδράσεις που έχουν δοθεί το δυναμικό υπολογίζεται με βάση το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (*SHE*). Επειδή το εργαστήριο που έγιναν τα πειράματα είναι εφοδιασμένο με ηλεκτρόδιο κορεσμένων θεικών του καλομέλανα (*SSE*), για την μετατροπή των καταγεγραμμένων τιμών δυναμικών από το *SHE* (E_{SHE}) σε τιμές δυναμικού με βάση τον καλομέλανα (E_{SSE}) αρκεί η γνώση της σχέσης: $E_{SHE} = E_{SSE} + 0,654 \text{ (mV)}$ [RE].

3.2 Μηχανισμοί ανάπτυξης λεπτών υμενίων στο ηλεκτρόδιο

Όσο αφορά τον μηχανισμό ανάπτυξης συμπαγούς ηλεκτραποτιθέμενου υμενίου CuInSe_2 στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, μπορεί να εξηγηθεί ποιοτικά με τους αλληλένδετους μηχανισμούς της πυρήνωσης, της ανάπτυξης και της εκτράχυνσης, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 3.2⁴⁰. Ιόντα Cu(II) απορροφούνται και ανάγονται σε Cu(I) στην κάθοδο. Σε αυτό το στάδιο τα Cu(II) δρουν ως επιφανειακά επίπεδα πυρήνωσης. Η μεταφορά μάζας των ιόντων διαφέρει, με αποτέλεσμα να επηρεάζει την τελική απόθεση ανά τα σημεία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Στην συνέχεια αντιδράσεις του Cu(II) με τα ιόντα Se(-II) δίνουν τις φάσεις Cu_xSe , οι οποίες με την προσθήκη των ιόντων In(III) θα σχηματίσουν το CuInSe_2 . Η περαιτέρω ανάπτυξη σχηματισμού CuInSe_2 στα κέντρα πυρήνωσης θα οδηγήσει στην συνένωση των κέντρων, δίνοντας συμπαγή στρώματα.

Με το μοντέλο αυτό μπορούν εξηγηθούν ορισμένες πειραματικές παρατηρήσεις που σχετίζονται με την μορφολογία του υμενίου. Καταρχήν το μέγεθος σχηματιζόμενων κόκκων εξαρτάται από την ποσότητα του Cu : περίσσεια οδηγεί σε μεγάλους, ενώ έλλειψη σε μικρούς γιατί τα λιγοστά ιόντα Cu(II) δεσμεύονται από το H_2SeO_3 . Δεύτερον η προσθήκη του In(III) δίνει νανοκρυστάλλους και όχι μεγαλύτερους κόκκους, γιατί η προσθήκη του εμποδίζει την ανάπτυξη των κέντρων πυρήνωσης Cu_xSe . Τέλος για αύξηση της συγκέντρωσης των προδρόμων Cu(II) παρατηρείται μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, μεγαλύτεροι κόκκοι και καλύτερες αποδόσεις των ηλιακών κυττάρων, ακόμα και για διατήρηση του λόγου $Q=[\text{Cu}]/[\text{Se}]$. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η απορρόφηση και η αναγωγή του Cu στο υπόστρωμα καθορίζει τον όλο μηχανισμό της πυρηνογέννησης και ανάπτυξης.³⁸



Εικόνα 3.2: Μηχανισμός ανάπτυξης CuInSe_2 στο ηλεκτρόδιο της καθόδου με το μοντέλο της πυρήνωσης.

4. Πειραματική διαδικασία και μέθοδοι χαρακτηρισμού

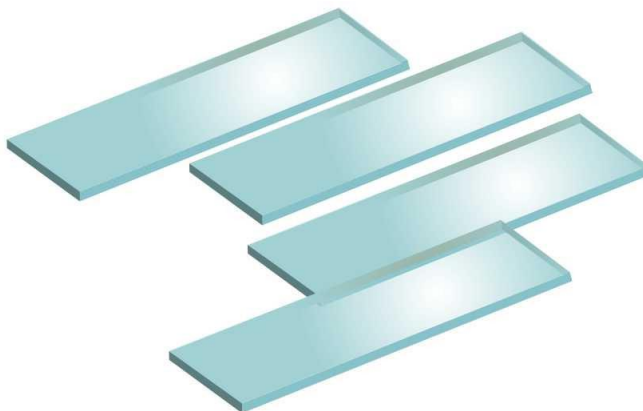
4.1 Εισαγωγή

Το παρόν κεφάλαιο αποτελεί μία περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε με σκοπό την παρασκευή λεπτών υμενίων (thin films) δισεληνιούχου ινδιούχου χαλκού (CuInSe_2) πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού ενισχυμένο με οξείδιο ιδίου κασσιτέρου (ITO). Περιγράφονται λεπτομερώς η προετοιμασία των δοκιμίων προς απόθεση, η παρασκευή του διαλύματος, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

4.2 Προετοιμασία επιφάνειας ηλεκτροδίου ITO

4.2.1 Ηλεκτρόδιο ITO

Το αγώγιμο γυαλί συνίσταται από ένα γυάλινο ορθογώνιο τμήμα επικαλυμμένο στη μία πλευρά με αγώγιμο οξείδιο του Ινδίου-κασσιτέρου.



Εικόνα 4.1: Εξωτερική εμφάνιση γυαλιού με επικάλυψη ITO.

Το οξείδιο του Ινδίου – κασσιτέρου (ITO ή οξείδιο του Ινδίου ενισχυμένο με οξείδιο του Κασσιτέρου) είναι ένα στερεό διάλυμα οξειδίου του Ινδίου (In_2O_3) και οξειδίου του Κασσιτέρου

(SnO₂) με συνήθη σύσταση 90% οξείδιο του Ινδίου (In₂O₃) και 10% οξείδιο του Κασσιτέρου (SnO₂) κατά βάρος. Είναι διάφανο και άχρωμο σε λεπτές στρώσεις^{41, 42}.

Το ITO είναι ένας έντονα ενισχυμένος τύπου n, ημιαγωγός, με ενεργειακό διάκενο περί τα 4 eV⁴³. Εξαιτίας αυτού του διακενου είναι διαφανής στο ορατό φάσμα του φωτός. Σε υπεριώδη ακτινοβολία είναι αδιάφανο εξαιτίας της απορρόφησης φωτονίων από ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους με αποτέλεσμα τη μεταπήδηση τους στη ζώνη αγωγιμότητας. Κοντά στο υπέρυθρο είναι επίσης αδιαφανές εξαιτίας της απορρόφησης φωτονίου από ηλεκτρόνιο στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας και μεταπήδησης του σε υψηλότερες ζώνες στην ίδια ζώνη⁴⁰.

Τα γυαλιά ITO που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες τις συγκεκριμένης διπλωματικής είχαν διαστάσεις 1.1 cm x 5 cm. Για να είναι η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου συγκρίσιμη με παλιότερες εργασίες επιλέχτηκε να χρησιμοποιηθεί επιφάνεια 1.131 cm² σε κάθε αγώγιμο γυαλί ITO.

4.2.2 Καθαρισμός και προετοιμασία ηλεκτρόδιου ITO

Στο πρώτο στάδιο της προετοιμασίας τους, τα γυαλιά ITO, που είναι και το ηλεκτρόδιο εργασίας μας, καθαρίζεται. Αρχικά με υπερκαθαρό νερό για τυχών μεγάλες, ορατές ακαθαρσίες. Να σημειωθεί ότι η διαδικασία πρέπει να γίνει με προσοχή ώστε να μην χαραχθεί ή καταστραφεί η αγώγιμη επιφάνεια του γυαλιού.

Στη συνέχεια αφού τα γυαλιά στεγνώσουν καθαρίζονται με βαμβάκι που έχει εμποτιστεί σε διάλυμα καθαρής ακετόνης – προπανόλης σε αναλογία 1:1⁴³. Έπειτα τα γυαλιά ξεπλένονται με υπερκαθαρό νερό και αφήνονται να στεγνώσουν. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αν χρειαστεί.

Στη συνέχεια υπάρχει ένα στάδιο καθαρισμού των γυαλιών με υπερήχους. Τα γυαλιά βουτιούνται σε αραιό διάλυμα NaOH 0.05M και μπαίνουν στη συσκευή υπερήχων για 2 λεπτά. Έπειτα ξεπλένονται πάλι με υπερκαθαρό νερό και αφήνονται να στεγνώσουν. Τώρα τα γυαλιά είναι πλέον καθαρά και έτοιμα για την προετοιμασία τους για την πειραματική διάταξη⁴⁴.

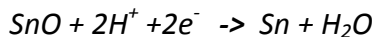
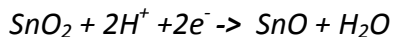
Μετά τον καθαρισμό τους, απαραίτητος είναι ο ορισμός της περιοχής που ορίζεται προς απόθεση. Αυτό γίνεται, όπως έχει ειπωθεί πιο πάνω, για να υπάρχει συγκεκριμένη επιφανειακή πυκνότητα φορτίου συγκρίσιμη με παλιότερη αντίστοιχη εργασία. Ορίζεται λοιπόν περιοχή με εμβαδόν 1.131 cm². Η αμέσως πιο πάνω περιοχή από την καθορισμένη προς απόθεση περιοχή, μονώνεται με ειδικό βερνίκι.

Όταν το βερνίκι στεγνώσει, τα γυαλιά είναι έτοιμα να δεχτούν απόθεμα.

4.2.3 «Ενεργοποίηση» του ηλεκτροδίου ΙΤΟ

Η διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης στο ηλεκτρόδιο SnO₂/γυαλιού μπορεί να βελτιωθεί με μια μέθοδο που συνίσταται στην καθοδική προκατεργασία του SnO₂. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ακριβώς πριν από κάθε απόθεση, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ενεργοποιείται με πόλωση σε συνεχές δυναμικό -1.2 V/SSE για 30 s, σε όξινο (pH ≈ 2) διάλυμα 0.2 M K₂SO₄ και στους 85°C⁴².

Η διεργασία αυτή καθαρίζει την επιφάνεια του SnO₂ και προκαλεί τη δημιουργία ενός πολύ λεπτού στρώματος μεταλλικού Sn, που προάγει την ομοιογενή κρυστάλλωση των πυρήνων του ηλεκτροαποθέματος και παρέχει μια καλή ωμική επαφή⁴³. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται από την παρακάτω χημική διαδικασία:



Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγιναν πειραματισμοί σχετικά με την επίδραση του χρόνου ενεργοποίησης σε ίδιες συνθήκες. Οπότε οι χρόνοι ενεργοποίησης ποικίλουν από 0 έως και 180 s.

4.3 Παρασκευή του διαλύματος για την ηλεκτροαπόθεση

4.3.1 Παρασκευή του διαλύματος

Για την παρασκευή του τελικού μας διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν υγρά όξινα διαλύματα Cu(NO₃)₂, In(NO₃)₃ και SeO₂. Επίσης χρησιμοποιήθηκε Na₃Cit (Na₃C₆H₅O₇) ως συμπλοκοποιητικό μέσο και KNO₃ (αδρανής ηλεκτρολύτης) που αυξάνει την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων αυτών είναι 1 M Cu(NO₃)₂, 0.1 M In(NO₃)₃, 1 M SeO₂, 2 M Na₃Cit (Na₃C₆H₅O₇) και 2 M KNO₃. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο σε φιαλίδια των 25 mL.

Αναλυτικότερα, η χημικές ενώσεις $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, SeO_2 και KNO_3 βρίσκονται στο εμπόριο υπό μορφή στερεής σκόνης. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να διαλυθούν σε νερό για να παρασκευαστούν τα υδατικά μας διαλύματα. Για την διάλυση των στερεών σε νερό χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις:

$$n = \frac{m}{MB} \Rightarrow m = n * MB \quad (\text{σχέση 1})$$

$$c = \frac{n}{v} \Rightarrow n = c * v \quad (\text{σχέση 2})$$

Για τη αραιώση του $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, είναι γνωστό ότι το μοριακό του βάρος είναι $MB = 241.60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Επομένως να υπολογίσουμε τα απαραίτητα γραμμάρια που πρέπει να διαλυθούν σε 25 mL υπερκαθαρού νερού για να έχουμε συγκέντρωσης 1 M διάλυμα. Από τις παραπάνω σχέσεις μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ότι πρέπει να διαλύσουμε 6.04 g.

Αντίστοιχα, το $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ έχει μοριακό βάρος $MB = 390.91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, το SeO_2 έχει μοριακό βάρος $MB = 110.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ και το KNO_3 έχει μοριακό βάρος $MB = 101.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Κάνοντας τους υπολογισμούς έχουμε ότι:

$$m_{\text{Cu}} = 6.04 \text{ g}$$

$$m_{\text{In}} = 0.9773 \text{ g}$$

$$m_{\text{Se}} = 2.774 \text{ g}$$

$$m_{\text{KNO}_3} = 5.0555 \text{ g}$$

Εφόσον ξέρουμε τη βάζα του στερεού που πρέπει να διαλύσουμε σε κάθε περίπτωση αλλά και όλα τα φιαλίδια είναι των 25 mL ακολουθούμε την ίδια διαδικασία για κάθε ένα από τα παραπάνω χημικά.

1. Αρχικά, καθαρίζουμε επαρκώς τα φιαλίδια των 25 mL αλλά και ότι άλλο βοηθητικό σκεύος πρόκειται να χρησιμοποιηθεί με υπερκαθαρό νερό.
2. Από το πλαστικό μπουκάλι του εκάστοτε στερεού χημικού, με τη βοήθεια μικρής σπάτουλας ζυγίζουμε σε ζυγό ακριβείας την απαραίτητη ποσότητα σύμφωνα με την ποσότητα που περιγράφηκε παραπάνω.
3. Η μάζα αυτή του στερεού χημικού εισάγεται με τη βοήθεια μικρού γυάλινου χωνιού στο γυάλινο φιαλίδιο.
4. Προστίθεται στο φιαλίδιο υπερκαθαρό νερό μέχρι να φτάσει τη στάθμη των 25 mL.
5. Τέλος, το φιαλίδιο ανακινείται αργά μέχρις ότου να μην παρατηρούνται αιωρήματα σε αυτό, και το διάλυμα να έχει ομογενοποιηθεί πλήρως.

Η χημική ένωση Na_3Cit λειτουργεί ως συμπλοκοποιητικό μέσο με σκοπό να μειώσει τη διαφορά μεταξύ των δυναμικών αναγωγής των ιόντων του Cu και In , ώστε να επιτραπεί οξειδοαναγωγικά η συναπόθεση τους στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Οπότε η παρουσία του καθιστάτε απαραίτητη για την απόθεση του τριμερούς CuInSe_2 . Το Na_3Cit είναι στερεό και έχει μοριακό βάρος $\text{MB} = 294.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Η ποσότητα σε g που θα χρειαστεί από το Na_3Cit θα υπολογιστεί κατά την παρασκευή του διαλύματος δισεληνιούχου ινδιούχου χαλκού.

Εφόσον έχουμε τα υδατικά διαλύματα των απαραίτητων συστατικών, πρέπει να υπολογιστούν οι ποσότητες των υδατικών διαλυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή του τελικού διαλύματος. Το τελικό διάλυμα θα παρασκευαστεί σε κυψελίδα των 100 mL, η οποία πρώτα έχει καθαριστεί διεξοδικά με υπερκαθαρό νερό.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συστάσεις για το τελικό διάλυμα, αλλά κατά κύριο λόγο χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συστάσεις. Σε πειράματα με διαφορετικές, συστάσεις θα αναφέρονται οι συστάσεις αναλυτικά κατά την περιγραφή του εκάστοτε πειράματος.

Για τον υπολογισμό των ποσοτήτων που χρειάστηκαν για την παρασκευή του τελικού διαλύματος χρησιμοποιούμε το νόμο της αραιώσης διαλυμάτων, όπου ισχύει ότι $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$, όπου C_1 είναι οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων έχουν ήδη παρασκευαστεί ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, κλπ.) και V_1 ο όγκος σε mL που χρειαστούν. Ενώ C_2 είναι οι συγκεντρώσεις της σύστασης που επιλέξαμε να παρασκευάσουμε (σε αυτήν την περίπτωση οι συστάσεις του πίνακα 4.1) και V_2 ο τελικός όγκος, δηλαδή αυτός της κυψελίδας, 100 mL.

Πίνακας 4.1: Συγκεντρώσεις αρχικών διαλυμάτων.

Συστατικά	Συγκεντρώσεις (mM)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	2.5
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	12.5
SeO_2	5
KNO_3	150
$\text{Na}_3\text{Cit} (\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	250

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, υπολογίζουμε τις ποσότητες των αρχικών διαλυμάτων που πρέπει να εισάγουμε στο τελικό διάλυμα. Αυτές φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 4.2:

Πίνακας 4.2: Ποσότητες των αρχικών διαλυμάτων που εισάγουμε στο τελικό διάλυμα

Συστατικά	Όγκος (mL)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.25
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	12.5
SeO_2	0.5
KNO_3	3

Το άθροισμα των παραπάνω όγκων είναι 16.25 mL άρα πρέπει να προσθέσουμε 83.75 mL υπερκαθαρό νερό για να έχουμε 100 mL διαλύματος.

Στην ποσότητα αυτή νερού θα διαλυθεί το Na_3Cit . Κάνοντας χρήση του νόμου της αραιώσης έχουμε ότι:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \Rightarrow x \cdot 83.75 = 25 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 100 \text{ mL} \Rightarrow x \approx 0.0298507 \text{ M}$$

Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος του Na_3Cit είναι $\text{MB} = 294.10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ μπορούμε να υπολογίσουμε τα απαραίτητα γραμμάρια Na_3Cit .

Τα	294.1g	αναφέρονται σε	1L	και έχουν συγκέντρωση	1M
Τα	xg	αναφέρονται σε	1L	και έχουν συγκέντρωση	0.0298507M

Οπότε προκύπτει ότι για 1L νερό θα χρειαστούμε 8.7791 g Na_3Cit .

Τα	8.7791 g	Na_3Cit αντιστοιχούν σε	1 L νερό
Τα	xg	Na_3Cit αντιστοιχούν σε	83.75 mL νερό

Άρα τελικά χρειαζόμαστε 0.73525 g Na_3Cit .

Με την ολοκλήρωση παρασκευής των απαραίτητων διαλυμάτων προχωράμε στην παρασκευή του διαλύματος του δισεληνιούχου ινδιούχου χαλκού. Η διαδικασία έχει ως εξής:

1. Γίνεται διεξοδικός καθαρισμός της κυψελίδας αλλά και των ογκομετρικών σωληνών που θα χρησιμοποιήσουμε με υπερκαθαρό νερό.
2. Μόλις όλα στεγνώσουν καλά προσθέτουμε το νερό στην κυψελίδα μαζί με έναν καθαρό μαγνητικό αναδευτήρα.
3. Στη συνέχεια προσθέτουμε τη σκόνη Na_3Cit στο νερό και περιμένουμε να διαλυθεί πλήρως, με τη βοήθεια του μαγνητικού αναδευτήρα, έως ότου να μην είναι αιωρήματα πλέον ορατά.
4. Στη συνέχεια εισάγονται στο διάλυμα με την ακόλουθη σειρά τα διαλύματα των $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, SeO_2 και KNO_3 . Τα διαλύματα προστίθενται ένα ένα και

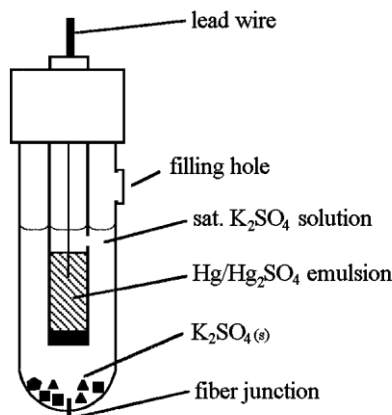
αφού έχει γίνει πλήρης ομογενοποίηση του προηγούμενου διαλύματος με τη βοήθεια της ανάδευσης.

5. Όταν και το τελευταίο συστατικό έχει εισαχθεί και έχει ομογενοποιηθεί πλήρως στο διάλυμα σταματάμε την ανάδευση του διαλύματος.

Με την παραπάνω διαδικασία παρασκευάσαμε το διάλυμα δισεληνιούχου ινδιούχου χαλκού (CuInSe_2) στην ζητούμενη σύσταση. Στη συνέχεια ακολουθεί η ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή, ανάλογα με το πείραμα.

4.3.2 Ρύθμιση το pH του διαλύματος

Αμέσως μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής του διαλύματος – λουτρού, χρειάζεται να γίνει ρύθμιση του pH σε επιθυμητή τιμή. Σειρά πειραμάτων, έδειξε ότι η διαδικασία ευνοείται σε όξινο περιβάλλον κάτι με το οποίο συμφωνεί και η βιβλιογραφία. Η διαδικασία ρύθμισης γίνεται με τη βοήθεια ενός pH-μετρου, 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. Στο παρόν διάλυμα, η ρύθμιση του pH γίνεται με πυκνό νιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1M ή πυκνό υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Η διαδικασία είναι ελεγχόμενη και λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια ενός σταγονόμετρου. Πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή του νιτρικού οξέος για τη ρύθμιση του pH έγινε με βάση το γεγονός ότι στο διάλυμα CuInSe_2 υπάρχουν ήδη νιτρικά ιόντα, λόγω του Na_3Cit .



Εικόνα 4.2: Ηλεκτρόδιο $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 (κορ.)

Συνοπτικά, η διαδικασία ρύθμισης του pH περιλαμβάνει τη βαθμονόμηση της pH-μετρικής συσκευής, την τοποθέτηση του ηλεκτροδίου pH μέσα στο διάλυμα και την προσθήκη HNO_3 ή NaOH , προκειμένου η ένδειξη του pH να πάρει την επιθυμητή τιμή. Κατά τη διαδικασία αυτό είναι απαραίτητη η ανάδευση, έτσι ώστε η τιμή του pH να είναι ίδια σε κάθε σημείο του διαλύματος. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται υδρόλουτρο για να γίνει απόθεση σε

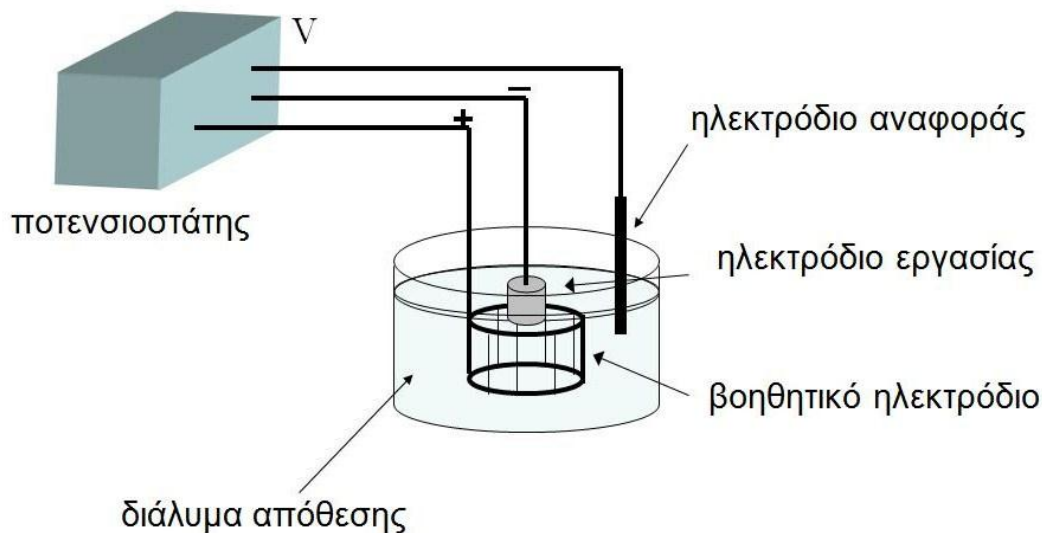
θερμοκρασία διαφορετικό από αυτή του περιβάλλοντος θα πρέπει να τοποθετείται και το μεταλλικό θερμοστοιχείο μέσα στο διάλυμα, διότι η ένδειξη στην pH-μετρική συσκευή θα είναι εσφαλμένη αν δε ληφθεί υπόψη και αυτός ο παράγοντας.



Εικόνα 4.3: Η pH-μετρική συσκευή

4.4 Πειραματική διάταξη

Με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρασκευασμένο, πλέον το ηλεκτροχημική κελί (ή κυψελίδα) είναι έτοιμη να ολοκληρωθεί με την προσθήκη των τριών ηλεκτροδίων, που συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη (*PGZ 301, VoltaLab*): το ηλεκτρόδιο εργασίας (*working electrode – W.E.*), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (*reference electrode – R.E.*) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (*counter electrode – C.E.*).



Εικόνα 4.4: Τα βασικά στοιχεία της πειραματικής διάταξης

Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την κάθοδο, και στη διάταξή μας είναι ο άξονας που εφαρμόζεται το γυαλί ITO. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο αποτελεί την άνοδο της πειραματικής διάταξης και είναι ένα κυλινδρικό πλέγμα λευκόχρυσου (*Pt.*). Το πλέγμα είναι κυλινδρικό γιατί με αυτό το σχήμα κατά τη διάρκεια της απόθεσης υπάρχει η μέγιστη δυνατή συμμετρία στις δυναμικές γραμμές, ώστε το στρώμα να αναπτύσσεται συμμετρικά. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι εκείνο ως προς το οποίο συγκρίνεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο κορεσμένων θεικών (SSE) ($Hg/Hg_2SO_4, K_2SO_4 (sat.)$)⁴¹, έτσι ώστε να μην αποτελούν δηλητήρια για αυτό τα διαλύματα χαλκού ινδίου σεληνίου.

Σημειώνεται πως απαιτούνται θερμοκρασίες λουτρού διαφορετικές των συνθηκών περιβάλλοντος (Room Temperature – R.T.), επιτυγχάνονται με την ροή ψυκτικού υγρού ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, διαμέσου του μανδύα των τοιχωμάτων της κυψελίδας.

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε (*PGZ 301, VoltaLab*) είναι το όργανο με τη βοήθεια του οποίου εφαρμόζεται το δυναμικό στην κάθοδο της διάταξης μας. Είναι μία ηλεκτρονική συσκευή, με την οποία μπορούμε να εφαρμόσουμε σταθερή ή παλμική τιμή δυναμικού ή και να σαρώσουμε μια περιοχή δυναμικού (*κυκλική βολταμμετρία*). Ο ποτενσιοστάτης συνδέεται σε σειρά με ένα ψηφιακό πολύμετρο που χρησιμοποιείται ως αμπερόμετρο για τον έλεγχο της έντασης του ρεύματος, αλλά και με ένα Η/Υ μέσω του οποίου καθορίστηκαν οι συνθήκες του πειράματος.



Εικόνα 4.5: Ποτενσιοστάτης PGZ 301, VoltaLab

4.5 Πειραματική διαδικασία

Δεδομένου ότι οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων ΙΤΟ είναι πλήρως προετοιμασμένες και το διάλυμα απόθεσης έχει παρασκευαστεί και συνάμα το pH του έχει ρυθμιστεί, λίγες ενέργειες απομένουν πριν την εκτέλεση των πειραμάτων. Ειδικότερα, το πλέγμα λευκόχρυσου τοποθετείται στην κυψελίδα, αφού έχει καθαριστεί καταλλήλως και αμέσως μετά εισάγεται και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Αφού γίνει η συνδεσμολογία των ηλεκτροδίων με τον ποτενσιοστάτη και το πολύμετρο, ενεργοποιείται ο Η/Υ.

Μέσω του προγράμματος VoltaMaster που είναι εγκατεστημένο στον Η/Υ επιλέγονται οι παράμετροι της απόθεσης (συνεχής ή εναλλασσόμενο δυναμικό, δυναμικό απόθεσης, χρόνοι απόθεσης, κλπ.).

Αφού ρυθμιστούν οι παράμετροι ανάλογα με το πείραμα που θα εκτελεστεί, ενεργοποιείται ο ποτενσιοστάτης και το πολύμετρο. Στη συνέχεια, γίνεται η ενεργοποίηση της αγώγιμης επιφάνειας του ΙΤΟ. Όταν το διάλυμα K_2SO_4 έχει θερμανθεί στους $85^\circ C$, υπό συνεχή ανάδευση, εισάγουμε το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα πλέγμα λευκόχρυσου (Pt.). Το δυναμικό ορίζεται στα -1.2 V/SSE, όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω και στη συνέχεια εισάγουμε το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα για τον επιθυμητό χρόνο.

Αμέσως μετά την ενεργοποίηση, ξεπλένεται ελαφρά με υπερκαθαρό νερό το ηλεκτρόδιο και το βυθίζεται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Μέσω του Η/Υ δίνεται η εντολή να ξεκινήσει η διαδικασία. Μόλις ολοκληρωθεί το πείραμα, η διαδικασία διακόπτεται αυτόματα.

Το ηλεκτρόδιο εξάγεται από την υποδοχή της καθόδου και στη συνέχεια ξεπλένεται με υπερκαθαρό νερό και αφήνεται να στεγνώσει.

Μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, παρατηρείται δραστική αλλαγή στη μορφολογία των επιφανειών των ηλεκτροδίων ITO. Η μέχρι πρότινος διάφανη επιφάνεια των ηλεκτροδίων, έχει γίνει σε ορισμένες περιπτώσεις ματ, έχοντας αποκτήσει ένα μαύρο – ανθρακί χρώμα, ενώ σε άλλες περιπτώσεις έχει γίνει γυαλιστερή με χρώμα γκρι. Η εμφανής αυτή αλλαγή αποκαλύπτει ότι έγινε απόθεση πάνω στο υπόστρωμα του γυαλιού. Ο χαρακτηρισμός των υμενίων θα γίνει αφού τα δοκίμια μελετηθούν με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

4.6 Θερμική κατεργασία ηλεκτροδίων $\text{CuInSe}_2/\text{ITO}$

Η θερμική κατεργασία των δειγμάτων γίνεται με τη μέθοδο της ανόπτωσης. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφορέα με σκοπό να τοποθετηθεί στο εσωτερικό του ειδικού φούρνου.



Εικόνα 4.6: Σωληνοειδής φούρνος.

Όταν το δείγμα εισαχθεί στο φούρνο και ασφαλιστεί, η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά, με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{min}$, έως να φτάσει τους 350°C . Η θερμοκρασία αυτή διατηρείται για 30 λεπτά οπότε και αρχίζει η ψύξη του φούρνου έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ψύξη είναι αργή και γίνεται με φυσικό τρόπο.

Κατά τη διάρκεια της ανόπτησης, τα διάφορα άτομα του υλικού διαχέονται εντός του στερεού, έτσι ώστε το υλικό να φτάσει σε μια κατάσταση ισορροπίας. Υψηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητη για να αυξηθεί ο ρυθμός διάχυσης παρέχοντας την απαραίτητη ενέργεια που χρειάζονται για να σπάσουν οι δεσμοί.

Η διαδικασία της ανόπτησης, στις σειρές πειραμάτων που διεξήχθησαν, έχει το πολύ δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο της ανάκτησης, αφαιρούνται οι κρυσταλλικές ατέλειες και κυρίως οι γραμμικές ατέλειες και οι εξαρθρώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Κατά το δεύτερο στάδιο, γνωστό ως στάδιο ανακρυστάλλωσης, δημιουργούνται νέοι κρυσταλλίτες χωρίς εσωτερικές τάσεις και παραμορφώσεις στη θέση παραμορφωμένων από εσωτερικές τάσεις.

Η υψηλή θερμοκρασία της ανόπτησης μπορεί να οδηγήσει σε οξείδωση της επιφάνειας του υλικού. Για την αποφυγή τέτοιων φαινομένων, η διαδικασία της ανόπτησης γίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον, όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι περιβάλλον αζώτου (N₂). Αυτό επιτυγχάνεται εξαιτίας των μη δραστικών ιδιοτήτων των αδρανών αερίων, οπότε αποτρέπονται οι ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις.

4.7 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

4.7.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης των Å (= 10⁻¹⁰ m), όπου εκατέρωθεν της στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα βρίσκεται η περιοχή των ακτίνων γ και του υπεριώδους. Ακτίνες X παράγονται όταν φορτισμένα σωματίδια (π.χ. ηλεκτρόνια) συγκρούονται με την ύλη. Η απόκριση των στερεών στην πρόσκρουση ηλεκτρονίων περιλαμβάνει συνήθως την εκπομπή ενός συνεχούς φάσματος ακτινοβολίας, με αιχμές εκπομπής σε ορισμένα μήκη κύματος⁴⁵.



Εικόνα 4.7: Συσκευή περίθλασης ακτίνων Χ που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη μελέτη

Το συνεχές φάσμα εκπομπής αντιστοιχεί σε μία ευρεία περιοχή ενέργειας ακτίνων Χ, και προκύπτει ως αποτέλεσμα της γενικής αλληλεπίδρασης των ταχέων ηλεκτρονίων και ύλης. Οφείλεται στην εν μέρη 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 ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, που συνοδεύονται από εκπομπή φωτονίων ακτίνων Χ με χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας καθορίζεται από τις ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες που συμμετέχουν στις μεταπτώσεις και τον ατομικό αριθμό του ατόμου που ακτινοβολείται.

Πρακτικά, οι ακτίνες Χ παράγονται από μια μεταλλική αντικάθοδο λυχνίας κενού, όταν σε αυτήν προσπίπτουν θερμιοκινικά ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά εκπέμπονται από κατάλληλη κάθοδο και επιταχύνονται προς την αντικάθοδο με την επιβολή υψηλής τάσης (20 έως 100 kV). Η μορφή του γραμμικού φάσματος που υπερτίθεται στο συνεχές καθορίζεται από τη φύση του μετάλλου της αντικαθόδου (χαρακτηριστικές ακτίνες Χ). Εν αντιθέσει, τα συνεχή φάσματα από διαφορετικά μεταλλικά στοιχεία έχουν την ίδια μορφή και ως εκ τούτου δε χαρακτηρίζουν το συγκεκριμένο μέταλλο.

Οι κορυφές του γραμμικού φάσματος χωρίζονται σε ομάδες, οι οποίες ονομάζονται σειρές K, L, M και N (κατά τη φορά αυξανόμενου μήκους κύματος) ανάλογα με τις ηλεκτρονιακές στάθμες που συμμετέχουν στη μετάπτωση. Οι κύριες γραμμές της σειράς K είναι η K_{α} (μετάπτωση ηλεκτρονίου από στοιβάδα $L \rightarrow K : 2p \rightarrow 1s$) και η K_{β} (μετάπτωση

ηλεκτρονίου από στοιβάδα $M \rightarrow K : 3p \rightarrow 1s$), με σχέση εντάσεων εκπομπής $I_{K\alpha} : I_{K\beta} \approx 6.5$. Επιπρόσθετα, η K_{α} περιλαμβάνει δύο διαφορετικές γραμμές, τις $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$, διότι τα δύο πιθανά σπιν του ηλεκτρονίου $2p$ που μεταπίπτει, αντιστοιχούν σε ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες. Εντούτοις, οι μονοχρωματικές γραμμές $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ δεν οδηγούν πάντα σε διακριτές αποκρίσεις, όταν προσπίπτουν σε ένα υλικό.

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

Τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος των γραμμών $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$, καθώς και η μέση τιμή τους (K_{α} μέσο) για το χαλκό, που χρησιμοποιείται ως αντικάθοδος στην περίπτωση μας, παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα 4.3:⁴⁴

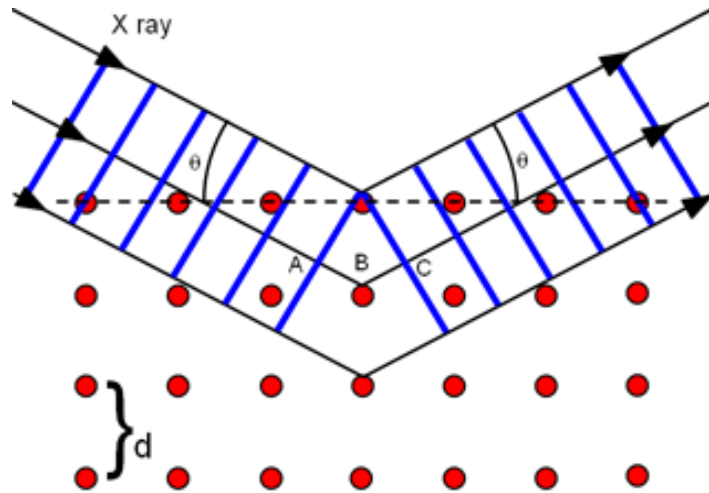
Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά μήκη κύματος ανόδου χαλκού

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

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

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Αυτό σημαίνει ότι η «διαφορά πορείας» ($2d \cdot \eta\mu\theta$) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα με δείκτες Miller (hkl) πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ) της ακτινοβολίας (Εικόνα 4.8).

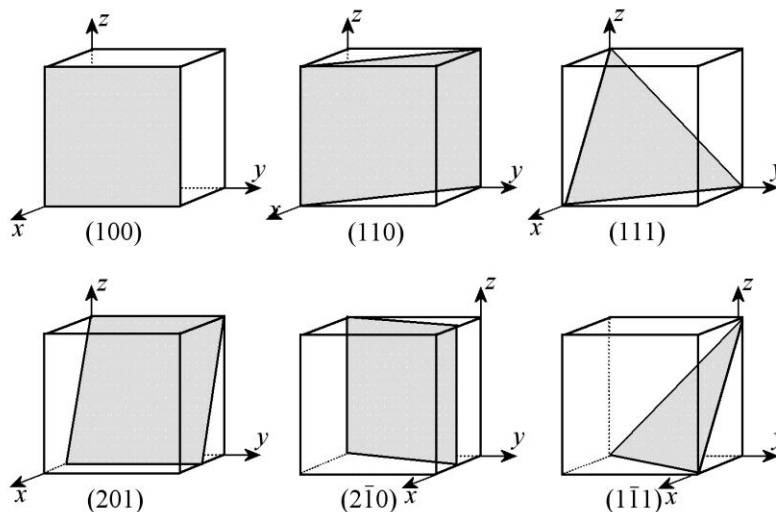


Εικόνα 4.8: Περίθλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X από παράλληλα στρώματα ατόμων.

Σημειώνεται ότι οι δείκτες Miller είναι ακέραιοι αριθμοί που αναπαριστούν τη θέση μιας έδρας του κρυστάλλου ως προς τους τρεις άξονες συμμετρίας.⁴⁶ Επομένως διαφορετικές έδρες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τριάδες δεικτών Miller, οι οποίοι γράφονται μέσα σε παρενθέσεις (hkl). Όταν οι δείκτες Miller συμβολίζουν κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις γράφονται μέσα σε αγκύλες [].

Για τα πολυκρυσταλλικά αποθέματα, ο προσανατολισμός κάθε κρυσταλλίτη στο χώρο προσδιορίζεται, μέσω των τεχνικών περίθλασης ακτίνων X, από τον κρυσταλλογραφικό άξονα [hkl], κατά τον οποίο διατάσσονται και ο οποίος είναι κάθετος προς το επίπεδο ηλεκτροαπόθεσης.

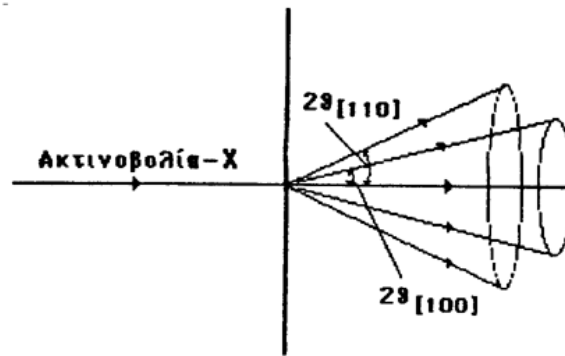
Παρακάτω απεικονίζονται μερικά σημαντικά κρυσταλλικά επίπεδα με τους αντίστοιχους δείκτες Miller⁴⁷:



Εικόνα 4.9: Πλεγματικά επίπεδα και οι δείκτες τους.

Όπως προκύπτει από τη εξίσωση του Bragg, η περίθλαση πραγματοποιείται μόνο για μήκη κύματος $\lambda \leq 2d$. Δηλαδή, αποτέλεσμα περίθλασης σε κρυστάλλους μπορεί να δώσει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, το μήκος κύματος της οποίας δεν ξεπερνά τις χαρακτηριστικές αποστάσεις της κρυσταλλικής δομής. Σε αυτή τη συνέπεια του νόμου του Bragg οφείλεται η απαίτηση χρησιμοποίησης ακτίνων Χ.⁴⁷

Σε ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα, μια δέσμη ακτίνων Χ περιθλάται από συγκεκριμένη κρυσταλλική έδρα, όταν κατά την περιστροφή του η τιμή θ ικανοποιεί την εξίσωση του Bragg για δεδομένο μήκος κύματος. Η δέσμη περίθλασης φαίνεται να εκπέμπεται από το δείγμα ως κώνος ακτινοβολίας, δηλαδή για ορισμένο πλεγματικό επίπεδο η ακτινοβολία περίθλασης (που είναι συγκεκριμένης τάξης) σχηματίζει την επιφάνεια ενός κώνου (Εικόνα 4.10).⁴⁴

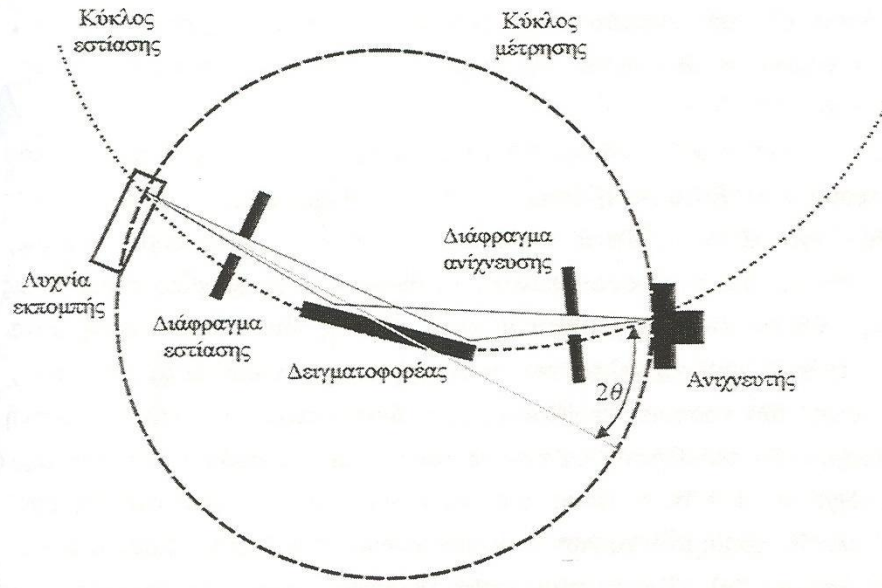


Εικόνα 4.10: Κώνος ακτινοβολίας περίθλασης από κρυσταλλική έδρα πολυκρυσταλλικού δείγματος.

Η μελέτη της δομής των αποθεμάτων, στην παρούσα διπλωματική, έγινε με τη βοήθεια ενός περιθλασίμετρου που είναι ένα ηλεκτρομηχανικό σύστημα όπου η περιθλώμενη δέσμη παρακολουθείται ηλεκτρονικά από ανιχνευτή ακτινοβολίας.⁸ Το περιθλασίμετρο αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

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

Και τα τρία αυτά τμήματα βρίσκονται στην περιφέρεια ενός κύκλου, ο οποίος ονομάζεται κύκλος εστίασης (Εικόνα 4.11).



Εικόνα 4.11: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του περιθλασίμετρου.

Συνοπτικά, ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί το περιθλασίμετρο βασίζεται στην ακόλουθη διαδικασία:⁴⁶ Μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού και η ανακλώμενη κατά Bragg ακτινοβολία συλλέγεται από κατάλληλο ανιχνευτή. Η γωνία πρόσπτωσης μεταβάλλεται περιστρέφοντας το δείγμα με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $\theta(t)$, ενώ η σχετική κίνηση του ανιχνευτή κατέχει ταχύτητα $2\theta(t)$ (σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2). Τα δεδομένα του ανιχνευτή καταγράφονται μέσω ενός μετρητή σπινθηρισμών ως διαγράμματα έντασης της περιθλώμενης δέσμης (counts per second, cps)/ γωνίας 2θ [°].

4.7.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση μίας δέσμης ηλεκτρονίων με άτομα στην επιφάνεια ενός στερεού, σε περιβάλλον κενού.⁴⁶ Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από θερμαινόμενη κάθοδο βολφραμίου στην κορυφή μιας στήλης που βρίσκεται υπό κενό και καθώς διέρχεται από ένα επιταχυντή σταθερής τάσης αποκτά σταθερό μήκος κύματος. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τάσεις από 5 έως και δεκάδες keV και η δέσμη τους σαρώνει την επιφάνειά του υπό εξέταση δοκιμίου μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής. Οι πληροφορίες για το δείγμα λαμβάνονται ανιχνεύοντας ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες διαφόρων μηκών κύματος που εκπέμπονται δευτερογενώς από την επιφάνεια του. Τα ηλεκτρονικά ή φωτονικά αυτά σήματα συλλέγονται και οδηγούνται σε οθόνη καθοδικού σωλήνα μετά από κατάλληλη ενίσχυση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία

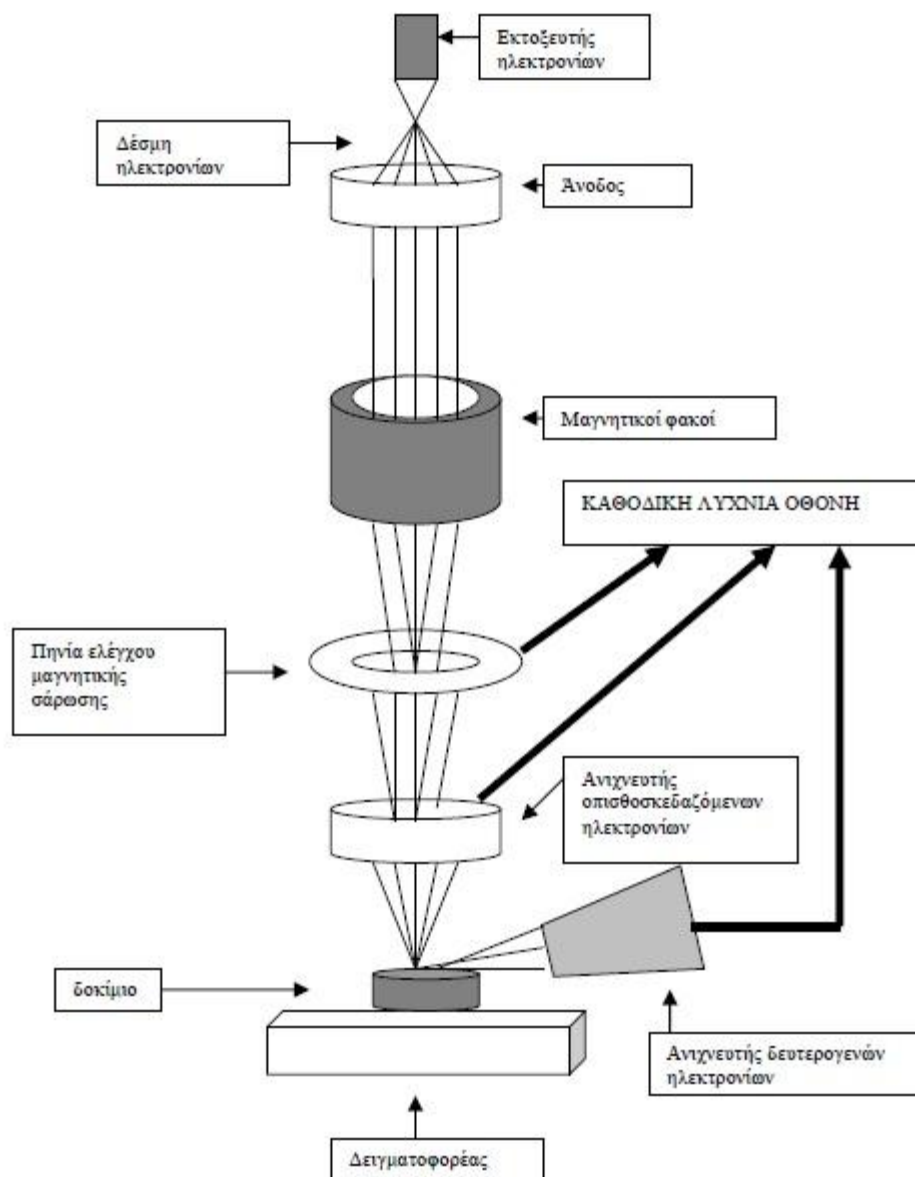
λειτουργεί με διαφορετική μεθοδολογία, ανάλογα με τον τύπο του δευτερογενούς σήματος που εκμεταλλεύεται στην απεικόνιση πληροφοριών. Σε τύπο «εκπομπής» η τεχνική βασίζεται στα δευτερογενή ηλεκτρόνια η ενέργεια των οποίων δεν ξεπερνά τα 300 eV. Η ροή των ηλεκτρονίων αυτών εξαρτάται από τη φύση του υλικού, αλλά είναι εξαιρετικά ευαίσθητη και στη γωνία πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης. Για το λόγο αυτό, η εικόνα που αναπαράγεται στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα με τη σάρωση του δείγματος δίνει με εξαιρετική ακρίβεια και λεπτομέρεια το ανάγλυφο της υπό μελέτη επιφανείας. Άλλωστε η διαδικασία συγχρονίζεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να υπάρχει αντιστοιχία ένα-προς-ένα μεταξύ των πληροφοριών που συλλέγονται από ένα σημείο του δείγματος και της φωτεινότητας ενός αντίστοιχου τμήματος της οθόνης. Με τη SEM σε τύπο εκπομπής μπορεί να μελετηθεί ένα επιφανειακό στρώμα βάθους περίπου 50 Å. Το βάθος πεδίου αυξάνει όσο πιο στενή είναι η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων.

Η SEM δεν είναι καταστροφική για το δείγμα και δεν απαιτεί ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος. 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).

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

Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι: το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού²⁸. Επομένως τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου είναι τα ακόλουθα:

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



Εικόνα 4.12: Τρόπος λειτουργίας SEM⁸.

4.7.3 Μικροανάλυση ακτίνων X από διασπορά ενέργειας (EDX)

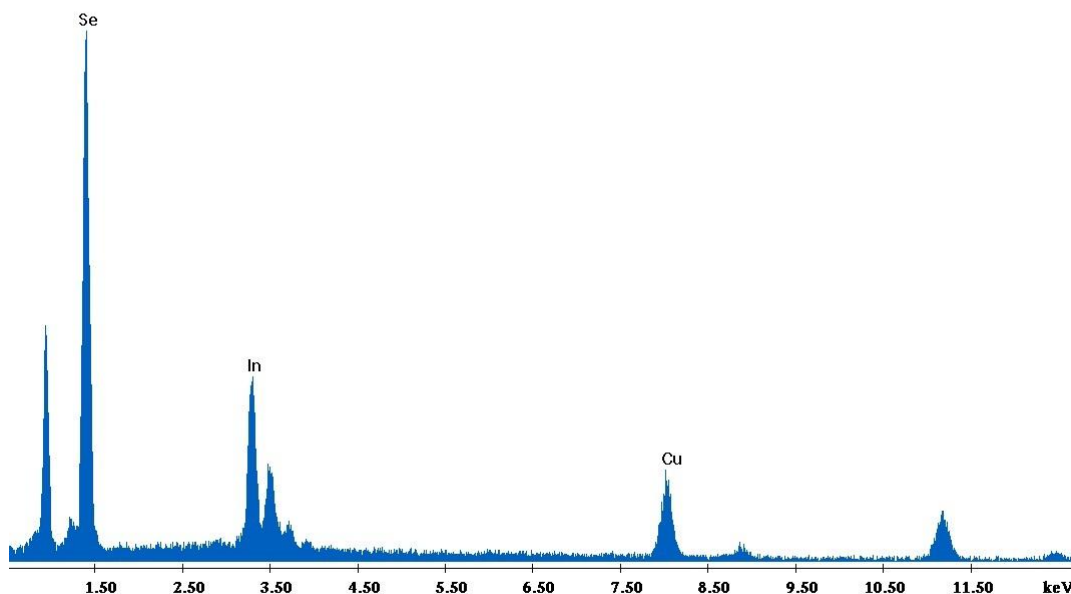
Η ανάλυση EDAX (ή EDX ή EDS), ανάλυση διαχεόμενης ενέργειας, είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης του δείγματος ή μιας επιφάνειας.²⁸ Το σύστημα EDAX δε λειτουργεί αυτόνομα αλλά σε συνδυασμό με τη SEM. Κατά την ανάλυση, το δείγμα βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις στιβάδες των ατόμων, που

προκαλούνται από την ανελαστική διασπορά των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων στα επιφανειακά στρώματα του στερεού, είναι η αιτία παραγωγής ακτίνων Χ, χαρακτηριστικών της στοιχειακής σύστασης.⁴⁶

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας για κάθε ισχυρή ενεργειακά μετάπτωση είναι χαρακτηριστικό για κάθε διακεκριμένο χημικό στοιχείο. Συγκεκριμένα ισχύει $\lambda=1/(Z - \sigma)$ όπου Z ο ατομικός αριθμός του στοιχείου και σ σταθερά⁴⁸.

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

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Εικόνα 4.13: Χαρακτηριστικό διάγραμμα EDAX.

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

5. Μελέτη αποθεμάτων συστήματος Cu + Se

5.1 Γενικά

Για τον σχηματισμό του χαλκοπυριτικού ημιαγωγού CuInSe_2 , είναι σημαντική προϋπόθεση ο σχηματισμός διμερών ενώσεων χαλκοσεληνιδίων⁴⁹. Εκτενής αναφορά έχει γίνει σε προηγούμενες εργασίες, για την ανάγκη ύπαρξης διμερών ενώσεων Cu_xSe_y στο καθοδικό ηλεκτρόδιο πριν ξεκινήσει η απόθεση Ινδίου από το ηλεκτρολυτικό λουτρό για το σχηματισμό του τριμερούς συστήματος CuInSe_2 .

Για τον παραπάνω λόγω διεξήχθη σειρά πειραμάτων απόθεσης από ηλεκτρολυτικά διαλύματα του διμερούς συστήματος Cu + Se σε αγώγιμο γυαλί ΙΤΟ, ώστε να μελετηθούν ξεχωριστά οι αποθέσεις των χαλκοσεληνιδίων. Κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού αυτών των διμερών ενώσεων Cu_xSe_y θα βοηθήσει να κατανοηθεί ο ρόλος των προαποθεμάτων CuSe_2 στην ανάπτυξη των λεπτών υμενίων του ημιαγωγού CuInSe_2 .

Στην παρακάτω σειρά πειραμάτων, οι συνθήκες του λουτρού ορίστηκαν σε παρόμοιες τιμές με αυτές της απόθεσης CuInSe_2 . Το pH του λουτρού ορίστηκε στο 1.75. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι 100 mL και χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και SeO_2 . Οι αποθέσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ο χρόνος απόθεσης ορίστηκε στα 20 λεπτά.

Οι μεταβλητές παράμετροι του πειράματος ήταν η μεταβολή των συγκεντρώσεων των $[\text{Cu}^{+2}]$ και $[\text{Se}^{+4}]$ του λουτρού, η οποία προσδιορίστηκε με βάση τον απόλυτο λόγο Q_{liq} των συγκεντρώσεων τους:

$$Q_{\text{liq}} = \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Se}^{+4}]}$$

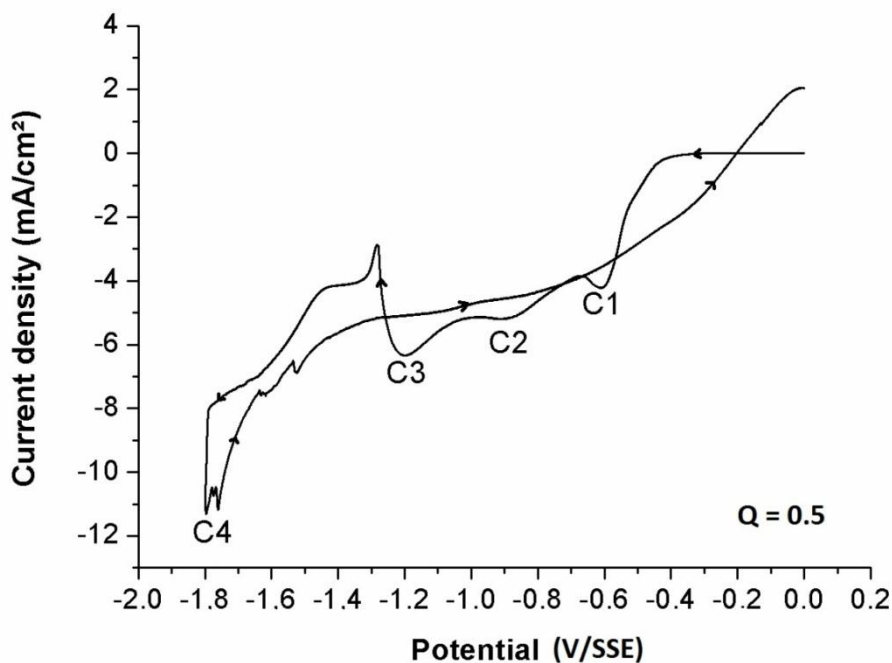
Στον παρακάτω πίνακα 5.1 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των $[\text{Cu}^{+2}]$ και $[\text{Se}^{+4}]$ σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 5.1: Συγκεντρώσεις $[Cu^{+2}]$, $[Se^{+4}]$ και η αναλογία τους, Q .

σύσταση	$[Cu^{+2}]$ (mM)	$[Se^{+4}]$ (mM)	Q_{liq}
[10 : 20]	10	20	0.5
[10 : 10]	10	10	1
[10 : 5]	10	5	2
[10 : 2]	10	2	5
[10 : 1]	10	1	10

Σε κάθε πείραμα, εκτός από τις συγκεντρώσεις $[Cu^{+2}]$ και $[Se^{+4}]$, χρησιμοποιήθηκαν και 25 mM Na_3Cit ως συμπλοκοποιητικό μέσο και 60 mM KNO_3 ως αδρανής ηλεκτρολύτης για να αυξήσουμε την ιοντική ισχύ του διαλύματος.

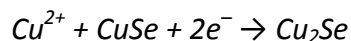
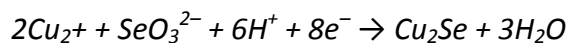
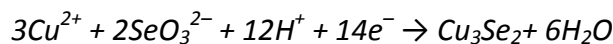
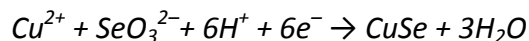
Η ρύθμιση του δυναμικού απόθεσης γίνεται με τη βοήθεια των κυκλικών βολταμετριών των λουτρών αυτών. Όλα τα συστήματα εμφανίζουν περίπου στα δυναμικά $E_1 = -0.45$ V/SSE και $E_2 = -0.65$ V/SSE. Για το λόγο αυτό, αποφασίστηκε να γίνουν δύο αποθέσεις για κάθε μια περίπτωση αναλογίας $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]$.



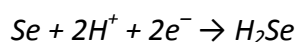
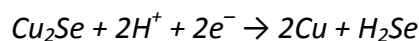
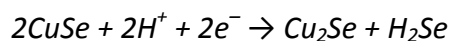
Διάγραμμα 5.1: Κυκλική βολταμμετρία διαλυμάτων για $Q = 0.5$.

Σύμφωνα με το παραπάνω βολταμογράφημα, παρατηρούμε αρχικά μια καθοδική κορυφή, την C1, με επίκεντρο περίπου στα -0.6 V/SSE, όπου συμπεραίνουμε ότι εμφανίζεται ταυτόχρονη απόθεση στρωμάτων Cu_xSe διαφόρων συστάσεων ($CuSe$, Cu_3Se_2 , Cu_2Se , κ.α.)

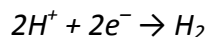
σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις που φαίνονται παρακάτω. Ο σχηματισμός των παραπάνω χαλκοσεληνιδίων εμφανίζεται με απόθεση ενός βήματος.



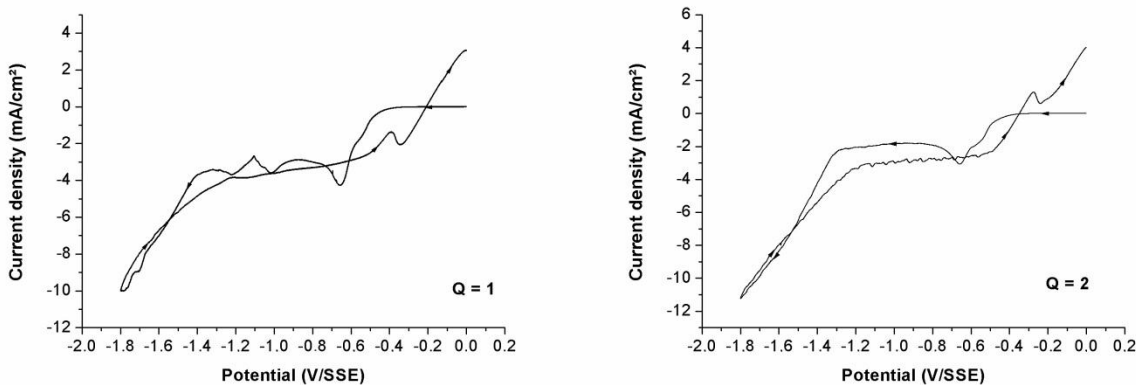
Οι καθοδικές κορυφές C2 και C3, περίπου στα -0.8 V/SSE και -1.2 V/SSE, αποδίδονται στην αναγωγή του προηγούμενως παραγόμενου στρώματος χαλκοσεληνιδίων και της περίσσειας στοιχειακού Se που μπορεί να υπάρχει μέσα στο αποτιθέμενο στρώμα. Αυτά μετατρέπονται σε H_2Se και στοιχειακό χαλκό, σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις:



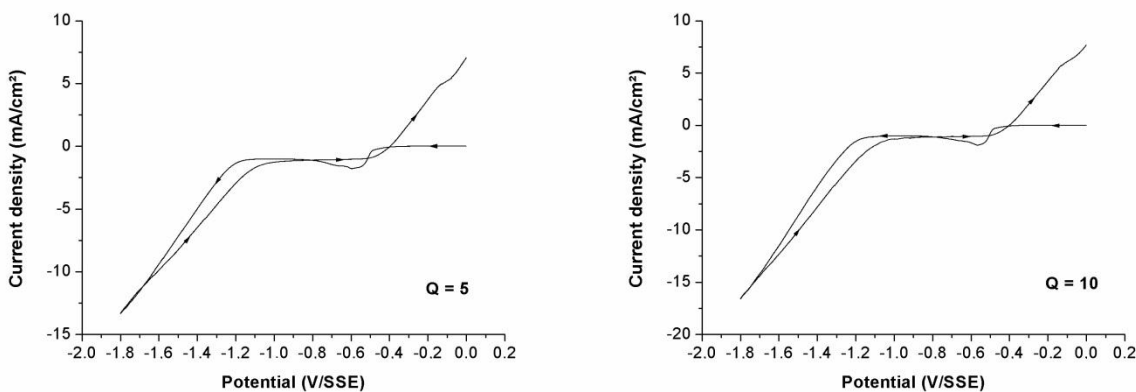
Το παράθυρο δυναμικού κλείνει με την άφθονη αναγωγή H^+ σε μοριακό υδρογόνο στην κορυφή C4. Στην αντίστροφη σάρωση, εμφανίζεται μια κορυφή ανοδικού ρεύματος περίπου στα 0 V/SSE, που οφείλεται την οξείδωση των παραχθέντων διμερών Cu_xSe .



Παρακάτω φαίνονται συνοπτικά και τα κυκλικά βολταμογραφήματα για $Q = 1, 2, 5$ και 10 .



Διάγραμμα 5.2: Κυκλική βολταμετρία διαλυμάτων για $Q = 1$ (δεξιά) και $Q = 2$ (αριστερά).



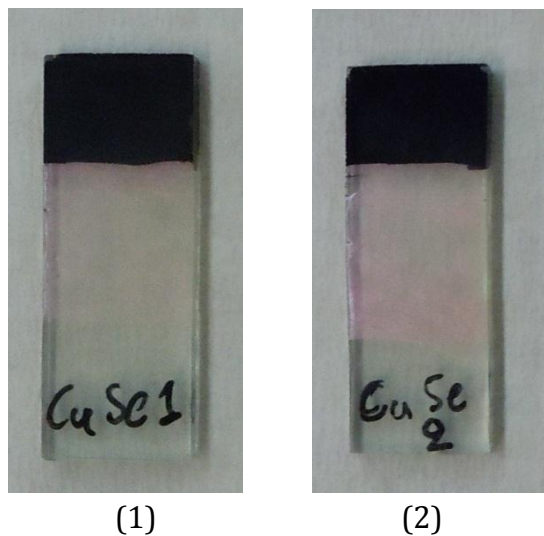
Διάγραμμα 5.3: Κυκλική βολταμμετρία διαλυμάτων για $Q = 5$ (δεξιά) και $Q = 10$ (αριστερά).

5.2 Σύγκριση δυναμικών απόθεσης για διαφορετικούς λόγους συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]$ στο λουτρό

5.2.1 Αναλογία συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 0.5$

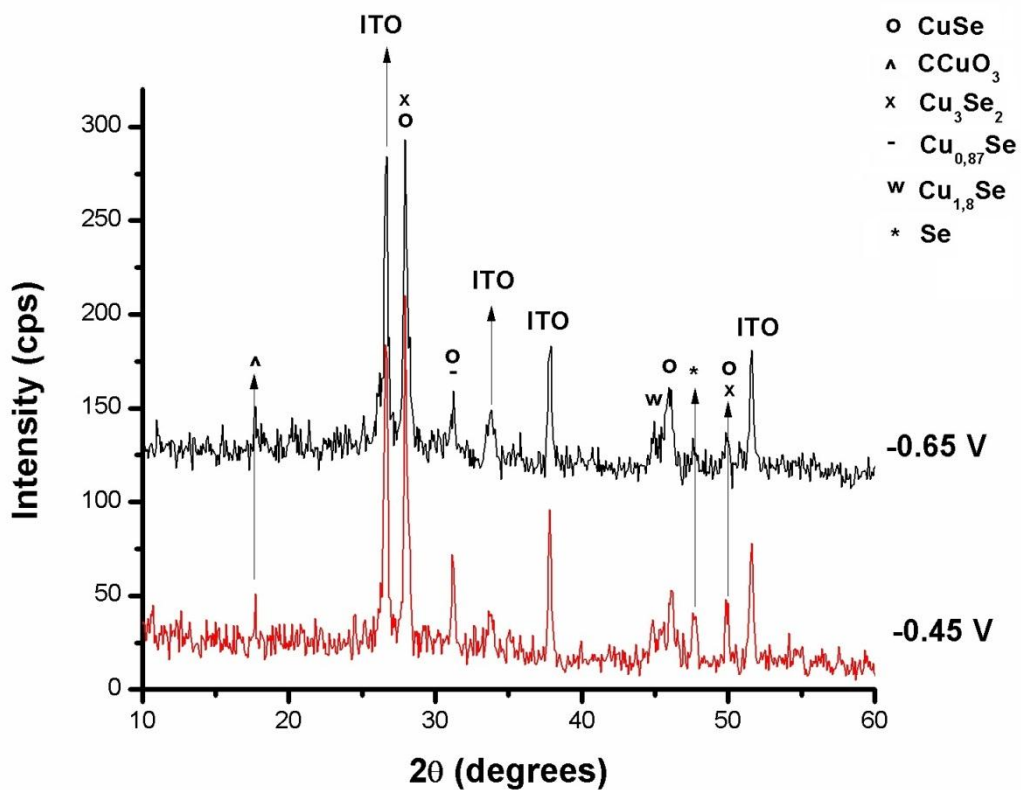
Στην περίπτωση αναλογίας $Q = 0.5$ παρασκευάστηκαν λεπτά υμένα ενώσεων Cu_xSe στα δυναμικά $E_1 = -0.65$ V/SSE και $E_2 = -0.45$ V/SSE από το ίδιο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα υμένα εξετάζονται ξεχωριστά, ενώ στο τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση τη διαφορά της συγκέντρωσης των προδρόμων.

Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν, όπου δείγμα που παρασκευάστηκε σε δυναμικό $E_1 = -0.65$ V/SSE ονομάστηκε $CuSe_1$, ενώ αυτό με $E_2 = -0.45$ V/SSE ονομάστηκε $CuSe_2$.



- (1) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης $-0.65V/SSE$ με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=0.5$
 (2) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης $-0.45V/SSE$ με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=0.5$

Στο παρακάτω διάγραμμα (διάγραμμα XRD) φαίνονται τα διμερή, Cu_xSe_y που έχουν ταυτοποιηθεί.



Διάγραμμα 5.4: XRD δειγμάτων για $Q=0.5$ σε δυναμικά $-0.65 V/SSE$ & $-0.45 V/SSE$.

Αυτό που γίνεται αμέσως αντιληπτό, είναι η υψηλή κρυστάλλωση CuSe και Cu₃Se₂ (ουμαγγίτης) στα υμένια. Επίσης φαίνεται ότι δημιουργούνται πολλές ενώσεις του διμερούς Cu_xSe_y, αλλά τα διμερή των οποίων η σύνθεση ευνοείται είναι τα παραπάνω.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το ύψος των κυριότερων κορυφών των διμερών σε cps.

Πίνακας 5.2: Κορυφές διμερών Cu_xSe_y για Q=0.5.

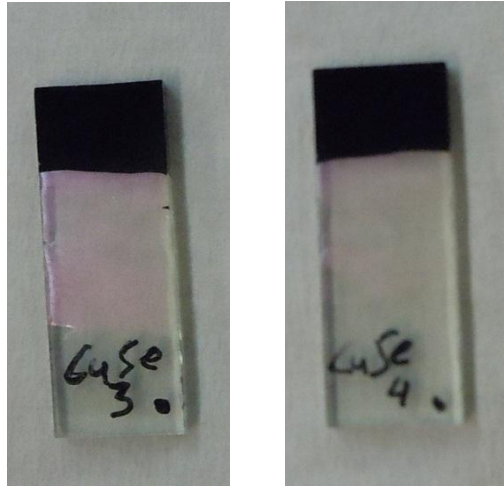
Όνομα δείγματος	Δυναμικό εργασίας (V/SSE)	Κορυφή 27.9° (cps) CuSe & Cu ₃ Se ₂	Κορυφή 37.8°(cps) CuSe	Κορυφή 46° (cps) CuSe & Cu ₂ Se	Κορυφή 49.9°(cps) CuSe
CuSe 1 glass	-0.65	193	83	61	33
CuSe 2 glass	-0.45	210	96	53	48

Μεταξύ των δύο δυναμικών απόθεσης το λιγότερο αρνητικό δυναμικό εμφανίζει κορυφές μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας που αντιστοιχούν σε ενώσεις Cu₂Se_x, CuSe και Cu₂-_xSe. Τα παραπάνω διμερή δεν είναι προσανατολισμένα.

5.2.2 Αναλογία συγκεντρώσεων [Cu⁺²]/[Se⁺⁴]= 1

Αν και εμφανισιακά, τα δείγματα με αναλογία [Cu⁺²]/[Se⁺⁴] = 1 δεν δείχνουν να διαφέρουν πολύ εκ πρώτης όψεως από τα προηγούμενα, η ανάλυση των δεδομένων της ακτινανάλυσης X.R.D. δείχνουν σημαντικές διαφορές. Τα λεπτά υμένια ενώσεων Cu_xSe που παρασκευάστηκαν είναι, όπως και στα προηγούμενα πειράματα, στα δυναμικά E₁ = -0.65 V/SSE και E₂ = -0.45 V/SSE από το ίδιο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα υμένια εξετάζονται ξεχωριστά, ενώ στο τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση τη διαφορά της συγκέντρωσης των προδρόμων.

Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν, όπου δείγμα που παρασκευάστηκε σε δυναμικό E₁ = -0.65 V/SSE ονομάστηκε CuSe₃, ενώ αυτό με E₂ = -0.45 V/SSE ονομάστηκε CuSe₄.



(1)

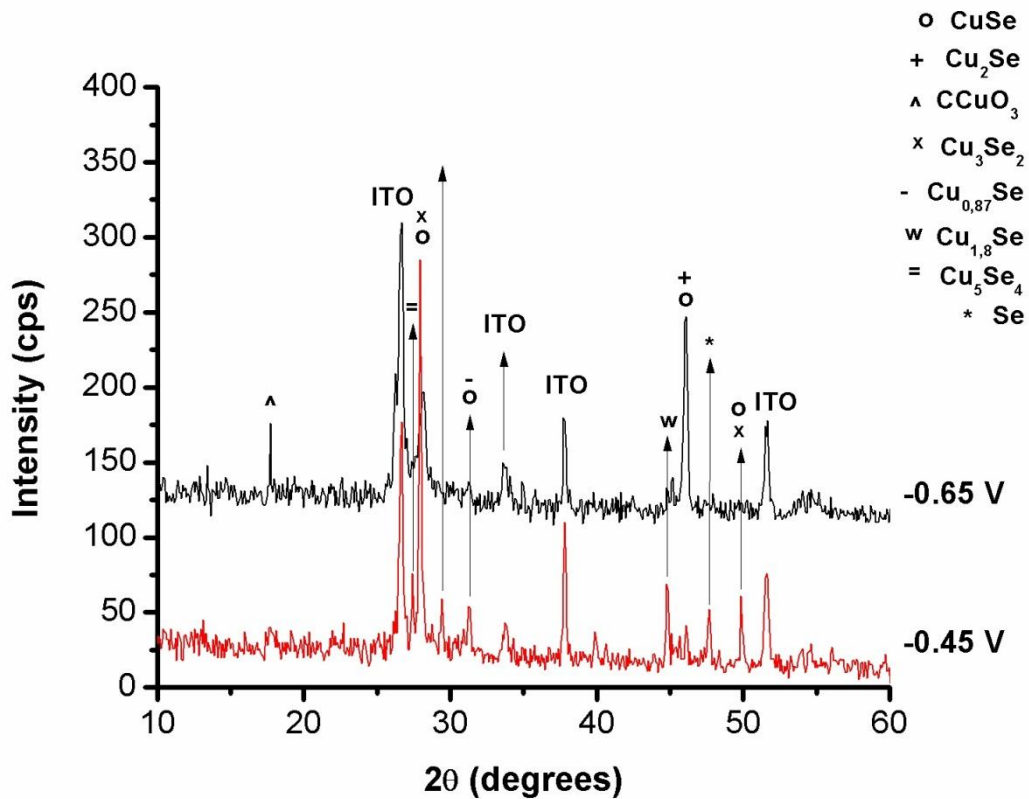
(2)

(1) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης $-0.65V/SSE$ με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=1$

(2) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης $-0.45V/SSE$ με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=1$

Τα δείγματα, εκ πρώτης όψεως, δείχνουν παρόμοια υφή και χρωματισμούς με αυτά της προηγούμενης σειράς.

Στο παρακάτω διάγραμμα (διάγραμμα XRD) φαίνονται τα διμερή Cu_xSe_y που έχουν ταυτοποιηθεί.



Διάγραμμα 5.5: XRD δειγμάτων για Q=1 σε δυναμικά -0.65 V/SSE & -0.45 V/SSE.

Αυτό που γίνεται αμέσως αντιληπτό, είναι η υψηλή κρυστάλλωση CuSe, και Cu₃Se₂ στα υμένα, όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων με Q_{liq} = 0.5. Όμως, στην παρούσα σειρά και σε δυναμικό -0.65 V/SSE, εμφανίζεται και το διμερές Cu₂Se, σημαντικό για τη δημιουργία τριμερούς CuInSe₂, που θα μελετηθεί στα επόμενα κεφάλαια. Επίσης φαίνεται ότι δημιουργούνται πολλές άλλες ενώσεις του διμερούς Cu_xSe_y.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το ύψος των κυριότερων κορυφών των διμερών Cu_xSe_y σε cps.

Πίνακας 5.3: Κορυφές διμερών Cu_xSe_y για Q=1.

Όνομα δείγματος	Δυναμικό εργασίας (V/SSE)	Κορυφή 27.9° (cps) CuSe & Cu ₃ Se ₂	Κορυφή 37.8°(cps) CuSe	Κορυφή 46°(cps) Cu ₂ Se	Κορυφή 49.9°(cps) CuSe
CuSe 3 glass	-0.65	210	80	147	25
CuSe 4 glass	-0.45	285	110	41	61

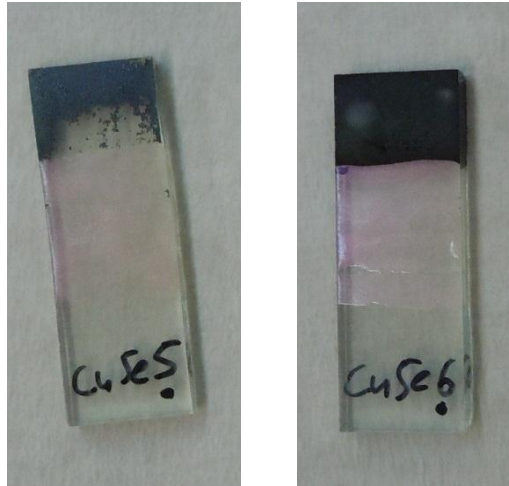
Από τον παραπάνω πίνακα μπορούμε εύκολα να δούμε ότι η σύνθεση CuSe και άλλων αντίστοιχων διμερών Cu_xSe_y ευνοείται σε δυναμικό απόθεσης E_{on} = -0.45 V/SSE. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει ο κρυσταλλικός προσανατολισμός του αποθέματος μιας και φαίνεται να μην ευνοείται καθόλου η απόθεση διμερών που να εμφανίζονται στην ανάλυση XRD στις 46°.

5.2.3 Αναλογία συγκεντρώσεων [Cu⁺²]/[Se⁺⁴]= 2

Τα λεπτά υμένα ενώσεων Cu_xSe που παρασκευάστηκαν είναι, όπως και στα προηγούμενα πειράματα, στα δυναμικά E₁ = -0.65 V/SSE και E₂ = -0.45 V/SSE από το ίδιο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα υμένα εξετάζονται ξεχωριστά, ενώ στο τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση τη διαφορά της συγκέντρωσης των προδρόμων.

Τα παρακάτω δείγματα, με αναλογία [Cu⁺²]/[Se⁺⁴] = 2, δείχνουν να διαφέρουν από τα προηγούμενα, από την πρώτη κιόλας οπτική εκτίμηση. Αρχικά τα δείγματα έχουν πιο ανοικτό γκριζο χρώμα. Επίσης το δείγμα που παρασκευάστηκε σε δυναμικό E_{on}= -0.65 V/SSE διαλύθηκε μερικώς κατά την εξαγωγή του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό διατηρώντας μόνο μέρος του αποθέματος του.

Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν, όπου δείγμα που παρασκευάστηκε σε δυναμικό $E_1 = -0.65 \text{ V/SSE}$ ονομάστηκε CuSe_5 , ενώ αυτό με $E_2 = -0.45 \text{ V/SSE}$ ονομάστηκε CuSe_6 .



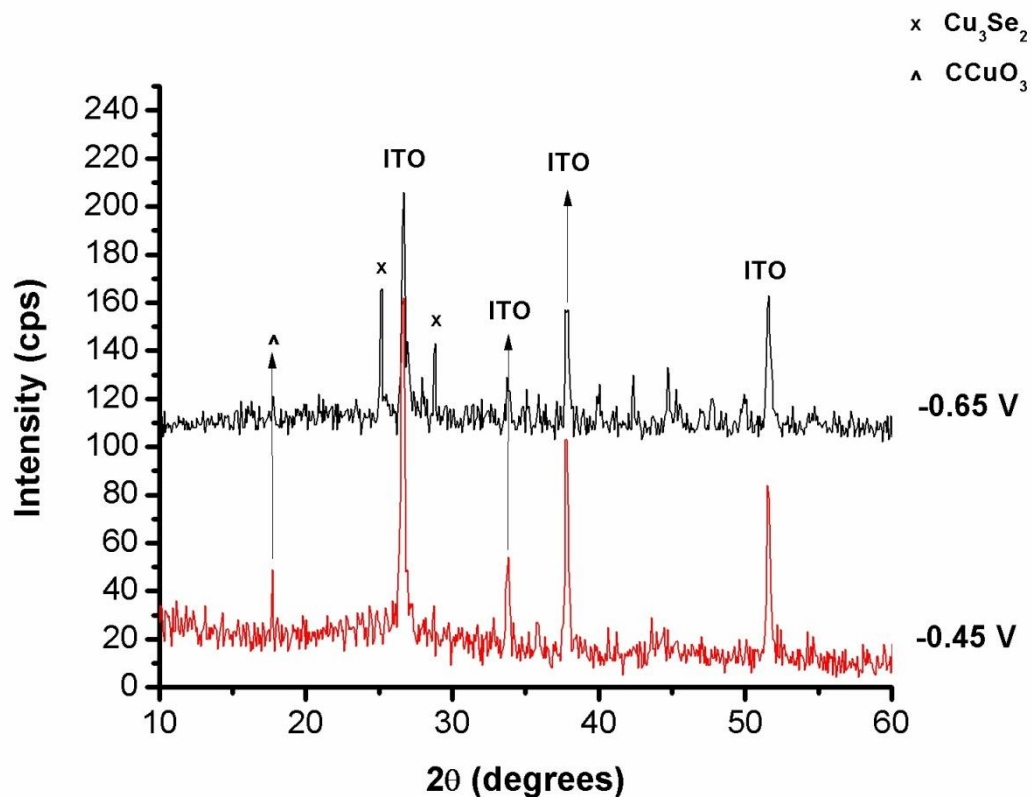
(1)

(2)

(1) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης -0.65 V/SSE με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]=2$

(2) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης -0.45 V/SSE με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]=2$

Η ανάλυση των δεδομένων της ακτινανάλυσης X.R.D. δείχνει σημαντικές διαφορές. Τα διαγράμματα φαίνονται παρακάτω.



Διάγραμμα 5.6: XRD δειγμάτων για $Q=2$ σε δυναμικά -0.65 V/SSE & -0.45 V/SSE.

Αυτό που γίνεται αμέσως αντιληπτό, είναι η υψηλή κρυστάλλωση Cu_3Se_2 στο υμένιο που παρασκευάστηκε σε δυναμικό $E_{\text{on}} = -0.65$ V/SSE παρόλο που μέρος του διαλύθηκε κατά την εξαγωγή του από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το ύψος των κυριότερων κορυφών των διμερών Cu_xSe_y σε cps.

Πίνακας 5.4: Κορυφές διμερών Cu_xSe_y για $Q=2$.

Όνομα δείγματος	Δυναμικό εργασίας (V/SSE)	Κορυφή 27.9° (cps) <i>CuSe & Cu₃Se₂</i>	Κορυφή 37.8° (cps) <i>CuSe</i>	Κορυφή 46° (cps) <i>CuSe & Cu₂Se</i>	Κορυφή 49.9° (cps) <i>CuSe</i>
CuSe 5 glass	-0.65	29	57	-	22
CuSe 6 glass	-0.45	-	103	-	20

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούμε εύκολα να δούμε ότι η απόθεση Cu_xSe_y δεν είναι επαρκής ώστε να παρατηρηθεί καλή κρυστάλλωση. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα πειράματα, εδώ υπάρχει μια μικρή βελτίωση του δείγματος στην ανάλυση XRD σε δυναμικό -0.65 V/SSE, αν και η βελτίωση αυτή είναι οριακή.

5.2.4 Αναλογία συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 5$

Τα λεπτά υμένια ενώσεων Cu_xSe που παρασκευάστηκαν είναι, όπως και στα προηγούμενα πειράματα, στα δυναμικά $E_1 = -0.65$ V/SSE και $E_2 = -0.45$ V/SSE από το ίδιο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα υμένια εξετάζονται ξεχωριστά, ενώ στο τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση τη διαφορά της συγκέντρωσης των προδρόμων.

Τα παρακάτω δείγματα, με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 5$, δείχνουν να διαφέρουν από τα προηγούμενα, από την πρώτη κιόλας οπτική εκτίμηση. Αρχικά, το δείγμα που παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0.45 V/SSE διαλύθηκε σχεδόν ολόκληρο κατά την εξαγωγή του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό διατηρώντας μόνο ένα πολύ μικρό μέρος του αποθέματος του. Το υμένιο που παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0.65 V/SSE δείχνει να έχει παρόμοια υφή και χρώμα με τα πρώτα δείγματα της σειράς.

Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν, όπου δείγμα που παρασκευάστηκε σε δυναμικό $E_1 = -0.65$ V/SSE ονομάστηκε $CuSe_7$, ενώ αυτό με $E_2 = -0.45$ V/SSE ονομάστηκε $CuSe_8$.



(1)

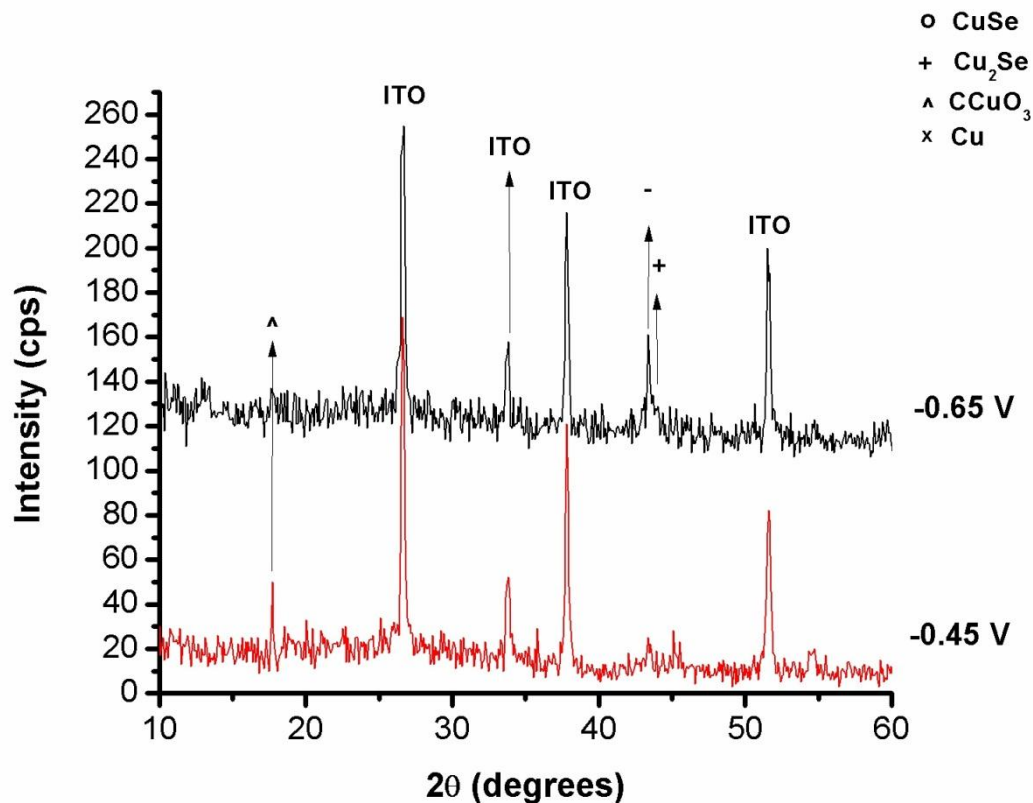


(2)

(1) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης -0.65 V/SSE με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 5$

(2) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης -0.45 V/SSE με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 5$

Η ανάλυση των δεδομένων της ακτινανάλυσης Χ.Ρ.Δ. δείχνει σημαντικές διαφορές. Τα διαγράμματα φαίνονται παρακάτω.



Διάγραμμα 5.7: XRD δειγμάτων για Q=5 σε δυναμικά -0.65 V/SSE & -0.45 V/SSE.

Αυτό που γίνεται αμέσως αντιληπτό, είναι η πολύ μικρή απόθεση κρυσταλλικού CuSe, Cu₃Se₂ και Cu₂Se στα υμένια. Στο υμένιο που παρασκευάστηκε σε δυναμικό $E_{on} = -0.65$ V/SSE υπάρχει σημαντικό απόθεμα στοιχειακού χαλκού. Εξ' ου και το σκούρο χρώμα που μπορεί να παρερμηνευτεί για διμερές ενώσεις Cu_xSe_y. Στο υμένιο που παρασκευάστηκε σε δυναμικό $E_{on} = -0.45$ V/SSE δεν φαίνεται να έχει γίνει σχεδόν καμία απόθεση, κάτι που επιβεβαιώνει την εμφάνιση του δείγματος.

Λόγω της μη απόθεσης σημαντικής ποσότητας διμερών χαλκοσεληνιδίων δεν υπάρχει λόγος σύγκρισης των κυριότερων κορυφών των ενώσεων.

5.2.5 Αναλογία συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 10$

Τα λεπτά υμένια ενώσεων Cu_xSe που παρασκευάστηκαν είναι, όπως και στα

προηγούμενα πειράματα, στα δυναμικά $E_1 = -0.65 \text{ V/SSE}$ και $E_2 = -0.45 \text{ V/SSE}$ από το ίδιο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα υμένια εξετάζονται ξεχωριστά, ενώ στο τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση τη διαφορά της συγκέντρωσης των προδρόμων.

Τα παρακάτω δείγματα, με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}] = 10$, δείχνουν, από την πρώτη οπτική εκτίμηση, να συμφωνούν με την κατεύθυνση προς την οποία έδειξαν τα αποτελέσματα των προηγούμενων δειγμάτων. Αρχικά, και δύο τα δείγματα δείχνουν έχουν πολύ μικρό ποσό αποθέματος πάνω τους, κάτι που φανερώνεται και από την ημιδιάφανη του επιφάνεια. Και τα δύο δείγματα διαλύθηκαν σχεδόν ολόκληρο κατά την εξαγωγή του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό διατηρώντας μόνο ένα πολύ μικρό μέρος του αποθέματος του. Το υμένιο, όμως, που παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0.65 V/SSE δείχνει να έχει διατηρήσει ελαφρώς περισσότερο απόθεμα από αυτό που παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0.45 V/SSE .

Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν, όπου δείγμα που παρασκευάστηκε σε δυναμικό $E_1 = -0.65 \text{ V/SSE}$ ονομάστηκε CuSe9 , ενώ αυτό με $E_2 = -0.45 \text{ V/SSE}$ ονομάστηκε CuSe10 .



(1)

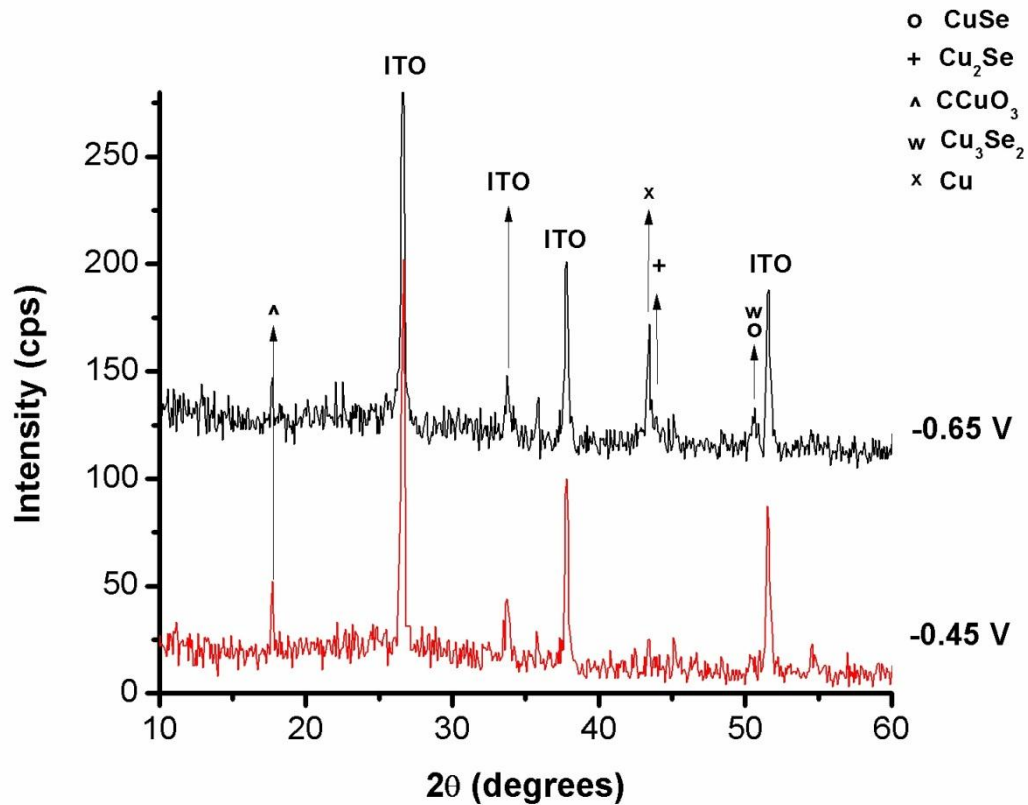


(2)

(1) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης -0.65 V/SSE με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}] = 10$

(2) Παρασκευή σε δυναμικό απόθεσης -0.45 V/SSE με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}] = 10$

Η ανάλυση των δεδομένων της ακτινανάλυσης X.R.D. δείχνει ένα μοτίβο παρόμοιο με αυτό της προηγούμενης σειράς. Τα διαγράμματα φαίνονται παρακάτω.



Διάγραμμα 5.8: XRD δειγμάτων για $Q=10$ σε δυναμικά -0.65 V/SSE & -0.45 V/SSE.

Αυτό που παρατηρείται και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, όπως και στην προηγούμενη, είναι η πολύ μικρή απόθεση κρυσταλλικού CuSe, Cu₃Se₂ και Cu₂Se στα υμένια. Στο υμένιο που παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0.65 V/SSE υπάρχει σημαντικό απόθεμα στοιχειακού χαλκού. Εξού και το σκουρότερο χρώμα που έχει. Στο υμένιο που παρασκευάστηκε σε δυναμικό -0.45 V/SSE δεν φαίνεται να έχει γίνει σχεδόν καμία απόθεση, κάτι που επιβεβαιώνει την εμφάνιση του δείγματος.

Λόγω της μη απόθεσης σημαντικής ποσότητας διμερών χαλκοσεληνιδίων δεν υπάρχει λόγω σύγκρισης των κυριότερων κορυφών των ενώσεων.

5.3 Σύγκριση αναλογίας συγκεντρώσεων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]$ για διαφορετικά δυναμικά απόθεσης

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

Από την μελέτη των υμενίων φάνηκε ότι οι μεγάλες περιεκτικότητες των λουτρών σε Se ($Q_{liq} = 0.5$ και 1) έδωσαν υμένια με ψαθυρή υφή, τα οποία ήταν πλούσια σε διμερές ενώσεις Cu_xSe_y .

Για τα λουτρά με $Q_{liq} = 2, 5$ και 10 τα αποθέματα είναι πλουσιότερα σε στοιχειακό Cu οξειδία του χαλκού, όσο η συγκέντρωση των προδρόμων Se μειώνεται. Η ακριβής σύσταση και μορφολογία των υμενίων πλέον εξαρτάται από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά απόθεσης.

5.3.1 Απόθεση σε δυναμικό -0.65 V/SSE

Στο πείραμα αυτό μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής της αναλογίας $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]$ στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα υπό σταθερό δυναμικό απόθεσης. Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα ακτινανάλυσης για δυναμικό απόθεσης -0.65 V/SSE. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να μελετηθούν οι μεταβολές που οφείλονται στην διαφορετική αναλογία των συγκεντρώσεων των προδρόμων (Q_{liq}) του διμερούς συστήματος, διατηρώντας σταθερές όλες τις υπόλοιπες συνθήκες απόθεσης. Οι μεταβολές εμφανίζονται ως μετατόπιση, εμφάνιση ή απουσία κορυφών μεταξύ των διαγραμμάτων.

Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν. Φαίνονται με σειρά καθώς αυξάνεται ο λόγος $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]$ από 0.5 έως και 10.



(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

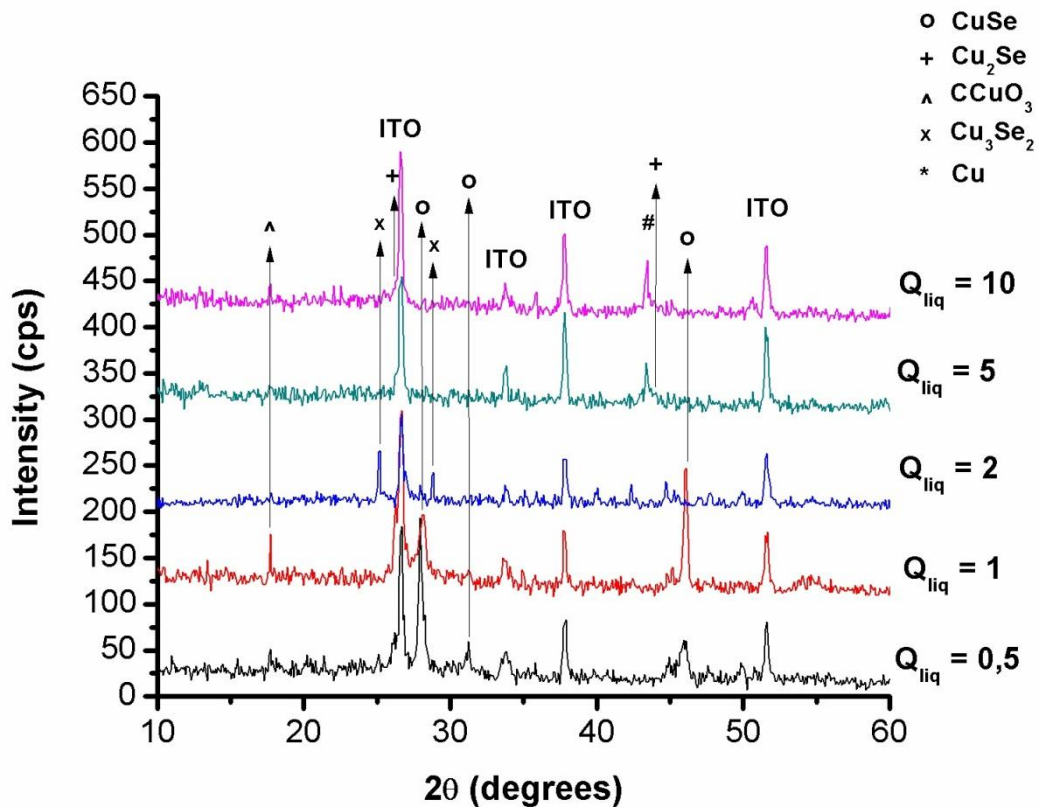
(1) Παρασκευή με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=0.5$

(2) Παρασκευή με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=1$

(3) Παρασκευή με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=2$

(4) Παρασκευή με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=5$

(5) Παρασκευή με αναλογία $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}]=10$



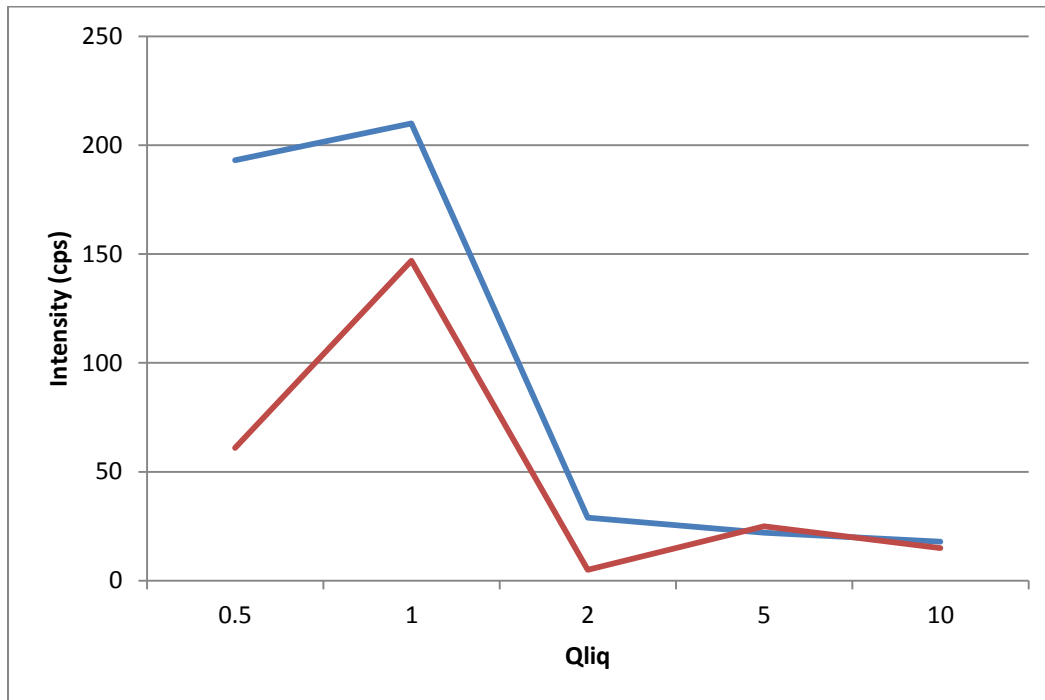
Διάγραμμα 5.9: XRD δειγμάτων για δυναμικό -0.65 V/SSE.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η ένταση των κυριότερων κορυφών των διμερών Cu_xSe_y .

Πίνακας 5.5: Κορυφές διμερών Cu_xSe_y για δυναμικό -0.65 V/SSE.

Όνομα δειγματος	Q_{liq}	Κορυφή 27.9° (cps) $CuSe$ & Cu_3Se_2	Κορυφή 46° (cps) Cu_2Se
CuSe 1 glass	0.5	193	61
CuSe 3 glass	1	210	147
CuSe 5 glass	2	29	5
CuSe 7 glass	5	22	25
CuSe 9 glass	10	18	15

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η κρυστάλλωση διμερών $CuSe$ και Cu_3Se_2 παρουσιάζει μέγιστο για $Q = 1$ και στη συνέχεια μειώνεται εκθετικά. Αντίστοιχη είναι και η εικόνα για το διμερές Cu_2Se , μόνο που η ένταση της κορυφής είναι αρκετά μικρότερη. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 5.10: Ένταση κύριας κορυφής διμερών των δειγμάτων σε δυναμικό -0.65 V/SSE

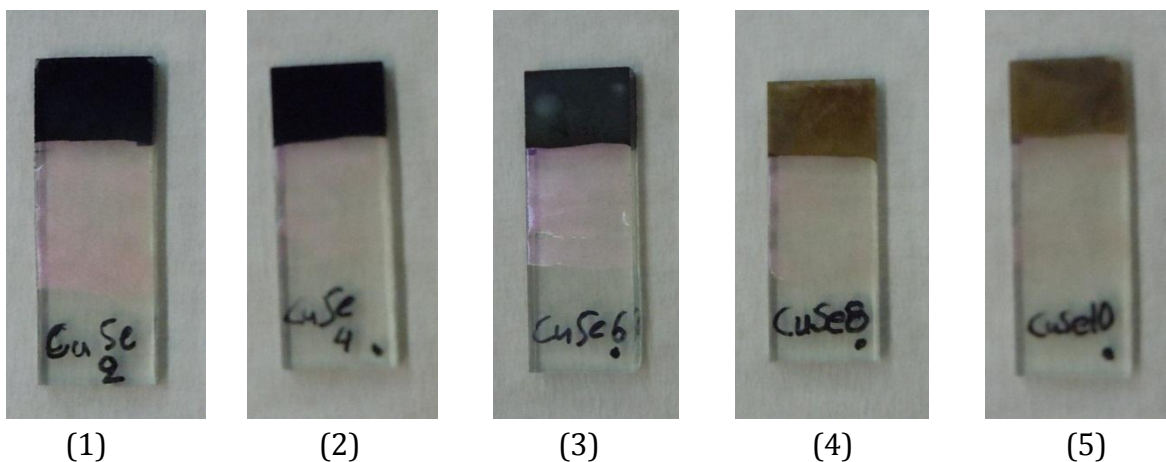
— Cu_3Se_2 — Cu_2Se

Όσο αφορά την μελέτη της κρυσταλλικότητας των αποθεμάτων που σχηματίστηκαν από τα διαφορετικά λουτρά απόθεσης, εμφανίζονται σημαντικές εντάσεις κορυφών μόνο σε δείγματα με Q_{liq} έως και 1. Εκτός αυτού η απόθεση Cu_3Se_2 (ουμανγκίτης) και $CuSe$ είναι εντονότερη σε σύγκριση με την απόθεση Cu_2Se (μπερζελιανίτης).

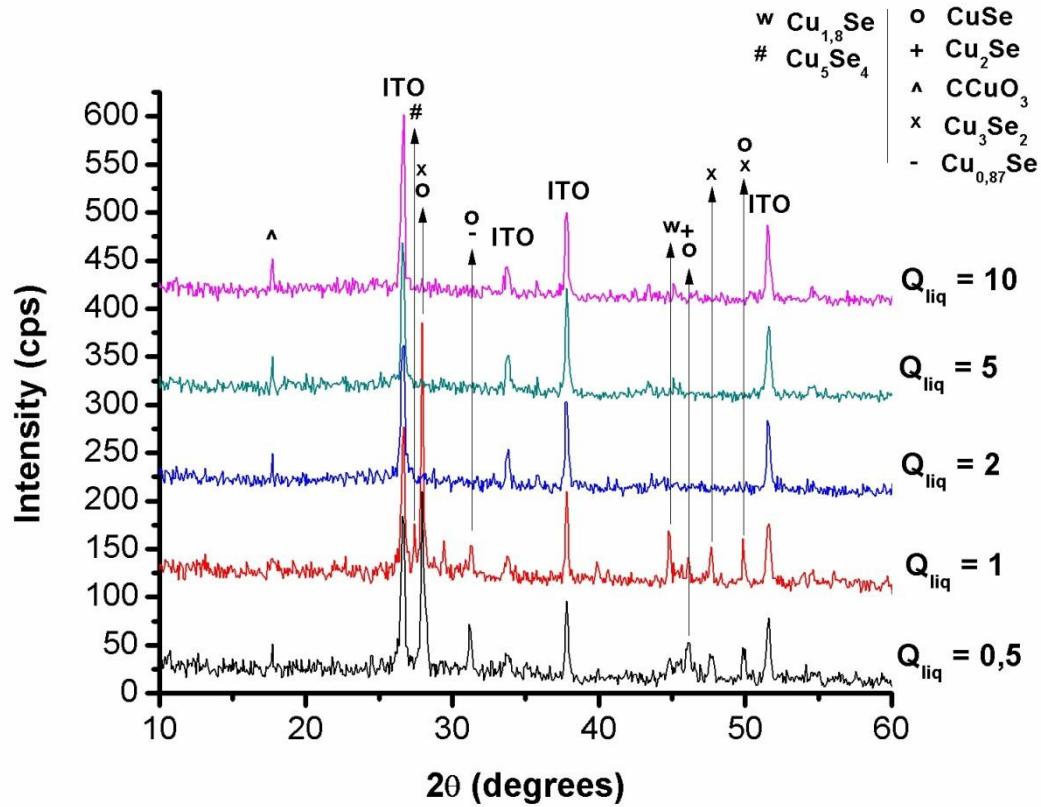
5.3.2 Απόθεση σε δυναμικό -0.45 V/SSE

Στο πείραμα αυτό μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής της αναλογίας $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]$ στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα υπό σταθερό δυναμικό απόθεσης. Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα ακτινανάλυσης για δυναμικό απόθεσης -0.45 V/SSE . Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να μελετηθούν οι μεταβολές που οφείλονται στην διαφορετική αναλογία των συγκεντρώσεων των προδρόμων (Q_{liq}) του διμερούς συστήματος, διατηρώντας σταθερές όλες τις υπόλοιπες συνθήκες απόθεσης. Οι μεταβολές εμφανίζονται ως μετατόπιση, εμφάνιση ή απουσία κορυφών μεταξύ των διαγραμμάτων.

Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν. Φαίνονται με σειρά καθώς αυξάνεται ο λόγος $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]$ από 0.5 έως και 10.



- (1) Παρασκευή με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]=0.5$
- (2) Παρασκευή με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]=1$
- (3) Παρασκευή με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]=2$
- (4) Παρασκευή με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]=5$
- (5) Παρασκευή με αναλογία $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}]=10$



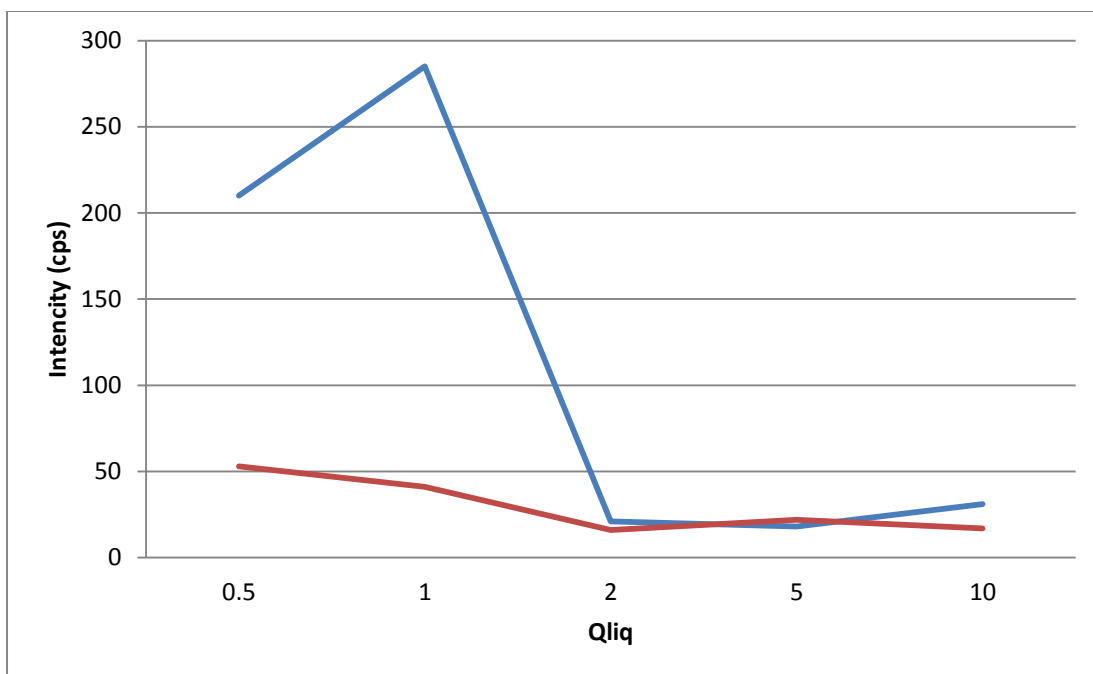
Διάγραμμα 5.11: XRD δειγμάτων για δυναμικό -0.45 V/SSE.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το ύψος των κυριότερων κορυφών των διμερών σε cps.

Πίνακας 5.6: Κορυφές διμερών Cu_xSe_y για δυναμικό -0.45 V/SSE.

Όνομα δείγματος	Q_{liq}	Κορυφή 27.9° (cps) <i>CuSe & Cu₃Se₂</i>	Κορυφή 46° (cps) <i>Cu₂Se</i>
CuSe2 glass	0.5	210	53
CuSe4 glass	1	285	41
CuSe6 glass	2	21	16
CuSe8 glass	5	18	22
CuSe10 glass	10	31	17

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η κρυστάλλωση διμερών CuSe και Cu₃Se₂ (ουμανγκίτης) παρουσιάζει μέγιστο για $Q = 1$ και στη συνέχεια μειώνεται εκθετικά. Ενώ η απόθεση Cu₂Se (μπερζελιανίτης) είναι αρκετά μικρή. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 5.12: Ένταση κύριας κορυφής διμερών των δειγμάτων σε δυναμικό -0.45 V/SSE

— Cu_3Se_2 — Cu_2Se

Όσο αφορά την μελέτη της κρυσταλλικότητας των στρωμάτων που σχηματίστηκαν από τα διαφορετικά λουτρά απόθεσης, εμφανίζονται σημαντικές εντάσεις στις κορυφές διμερών Cu_3Se_2 και CuSe μόνο σε δείγματα με Q_{liq} έως και 1. Όσο για την απόθεση Σεληνιούχου χαλκού (Cu_2Se), είναι πολύ μικρή υπό το παρόν δυναμικό, αν και υπαρκτή. Και αυτή όμως εμφανίζει μια μείωση καθώς η αναλογία Q_{liq} μεγαλώνει και ξεπερνά την τιμή 1.

5.4 Συμπεράσματα και σύγκριση με παλαιότερες μελέτες

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, με $Q = 0.5$, τα κυριότερα διμερή που φαίνονται να παράγονται είναι τα CuSe και Cu_3Se_2 αλλά και Cu_2Se , σε αρκετά μικρότερη όμως ποσότητα, ενώ υπάρχει και παραγωγή διμερών όπως $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, Cu_{2-x}Se , κλπ. Παρόμοια διμερή παρατηρούνται και σε αντίστοιχες μελέτες σε υπόστρωμα τιτανίου με μοναδική εξαίρεση τη μεγάλη απόθεση κρυσταλλικού Cu_3Se_2 που παρατηρείται. Η σημαντική διαφορά είναι η ποιότητα κρυστάλλωσης και ο προσανατολισμός του κρυσταλλικού πλέγματος, των παραπάνω διμερών είναι πολύ μεγαλύτερη σε υπόστρωμα ITO παρά σε υπόστρωμα Ti.

Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων, όπου $[\text{Cu}^{+2}] = [\text{Se}^{+4}]$ ($Q=1$), η ταυτοποίηση των ενώσεων που δίνουν τις κορυφές ανάκλασης Bragg των ακτίνων X δείχνει ότι στα υμένα περιέχονται οι φάσεις CuSe , Cu_{2-x}Se , Cu_2Se και Cu_3Se_2 . Βέβαια υπάρχει μεγάλη διαφορά στα

διμερή που εμφανίζονται ανάμεσα σε δυναμικό -0.45 V/SSE και -0.65 V/SSE. Σε αντίστοιχη μελέτη σε υπόστρωμα Ti δεν παρουσιάστηκε αυτή η διαφορά ανάμεσα στα δυναμικά.

Αναλυτικότερα, το διμερές CuSe, σε υπόστρωμα ITO, εμφανίζεται σε διαφορετικές γωνίες ανάκλασης Bragg των ακτίνων X, όπου για δυναμικό -0.45 V/SSE εμφανίζεται στις 46° περίπου ενώ για -0.65 V/SSE εμφανίζεται στις 28° περίπου. Επίσης, το δείγμα με δυναμικό -0.45 V/SSE παρουσίασε καλύτερο προσανατολισμό και κρυστάλλωση σε διμερή όπως το $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$, $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$, Cu_5Se_4 και Cu_3Se_2 . Αντίθετα το δείγμα σε δυναμικό -0.65 V/SSE παρουσίασε καλύτερο προσανατολισμό και κρυστάλλωση στο διμερές Cu_2Se , που είναι και το επιθυμητό. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε σε υπόστρωμα Ti, όπου η αλλαγή του δυναμικού φόρτισης δεν προκάλεσε αλλαγή των αποτιθέμενων διμερών

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων με $Q=2$, παρατηρείται δημιουργία κυρίως Cu_3Se_2 στα δείγματα. Οι κορυφές που εμφανίζονται στις γωνίες ανάκλασης Bragg των ακτίνων X, έχουν αρκετά μικρότερη ένταση σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα, κάτι που είναι κοινό με πειράματα σε υπόστρωμα Ti.

Στην τέταρτη και πέμπτη σειρά, αρχίζει να εμφανίζεται απόθεση στοιχειακού χαλκού, με αυξανόμενη ποσότητα αποθέματος καθώς αυξάνεται η αναλογία Q_{liq} . Το μόνο διμερές που ταυτοποιείται ότι έχει αποθεθεί είναι το Cu_2Se , αλλά και αυτό σε πολύ μικρές ποσότητες. Η εικόνα είναι ίδια είτε μιλάμε για υπόστρωμα τιτανίου είναι για υπόστρωμα γυαλιού ITO.

6. Αποθέσεις CuInSe₂

6.1 Γενικά

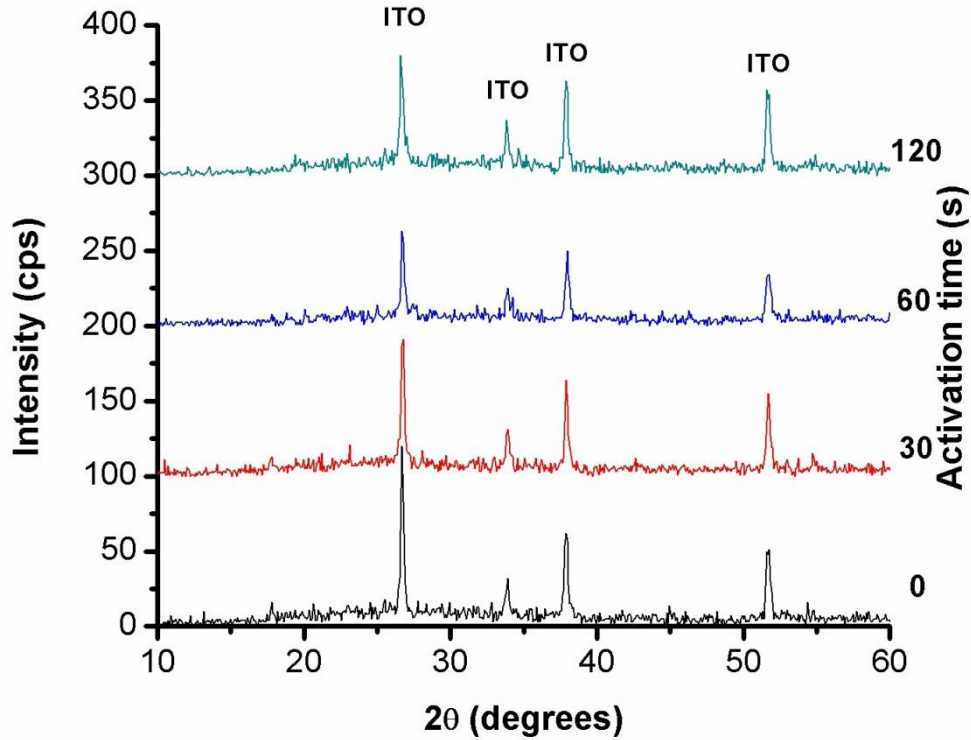
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα δείγματα κατασκευάστηκαν με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης, είτε υπό την επιβολή παλμικού είτε σταθερού δυναμικού. Ο κύκλος φόρτισης/αναστροφής δυναμικού (duty cycle, d.c.) διαφέρει από πείραμα σε πείραμα και κυμαίνεται από 10% έως και 50%. Αντίστοιχα οι κύκλοι εργασίας (cycles) κυμάνθηκαν από 6.000 έως 18.000. Οι αποθέσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πριν από κάθε απόθεση, η επιφάνεια του γυαλιού υπέστη ειδική κατεργασία για την αύξηση της αγωγιμότητας της. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε με τον όρο ενεργοποίηση.

Μετά την ολοκλήρωση της απόθεσης, όλα τα δείγματα υπέστησαν θερμική κατεργασία ανόπτησης (annealing) στους 350° για 30 λεπτά σε αδρανές περιβάλλον αζώτου. Πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Οπτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDAX έγινε όπου κρίθηκε σκόπιμο.

6.2 Επίδραση διεργασίας ενεργοποίησης στο υπόστρωμα ITO

❖ Διαγράμματα XRD

Στο πείραμα αυτό, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου ενεργοποίησης στην επιφάνεια του καθοδικό αγώγιμο γυάλινου υποστρώματος ITO αλλά και στην αγωγιμότητα του. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μείωση της έντασης των κύριων κορυφών του SnO₂ του υποστρώματος καθώς αυτό ανάγεται σε ένα πολύ λεπτό στρώμα Sn στην επιφάνεια του ITO αυξάνοντας την αγωγιμότητα του.



Διάγραμμα 6.1: XRD γυαλιών ITO με διαφορετικό χρόνο ενεργοποίησης

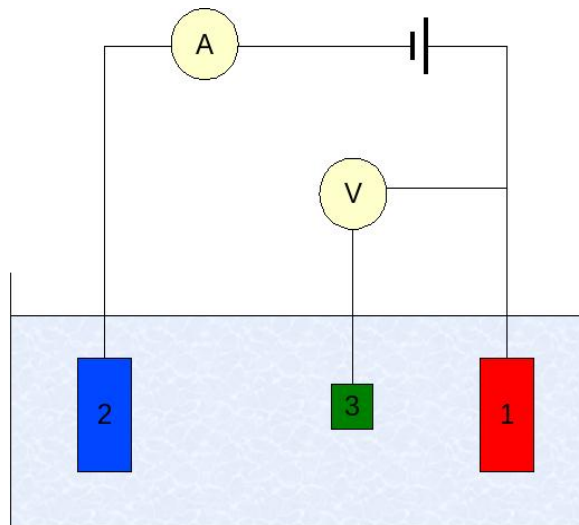
Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η διακύμανση της τιμής της κύριας κορυφής του SnO₂ (26.7°) για κάθε ένα δείγμα.

Πίνακας 6.1: Κορυφές υποστρώματος Sn σε γυαλί ITO.

Όνομα δείγματος	Χρόνος ενεργοποίησης (s)	Ένταση κορυφής Sn πριν την ανόπτηση (cps)
Glass neat	0	116
Glass 30s	30	91
Glass 60s	60	63
Glass 120s	120	80

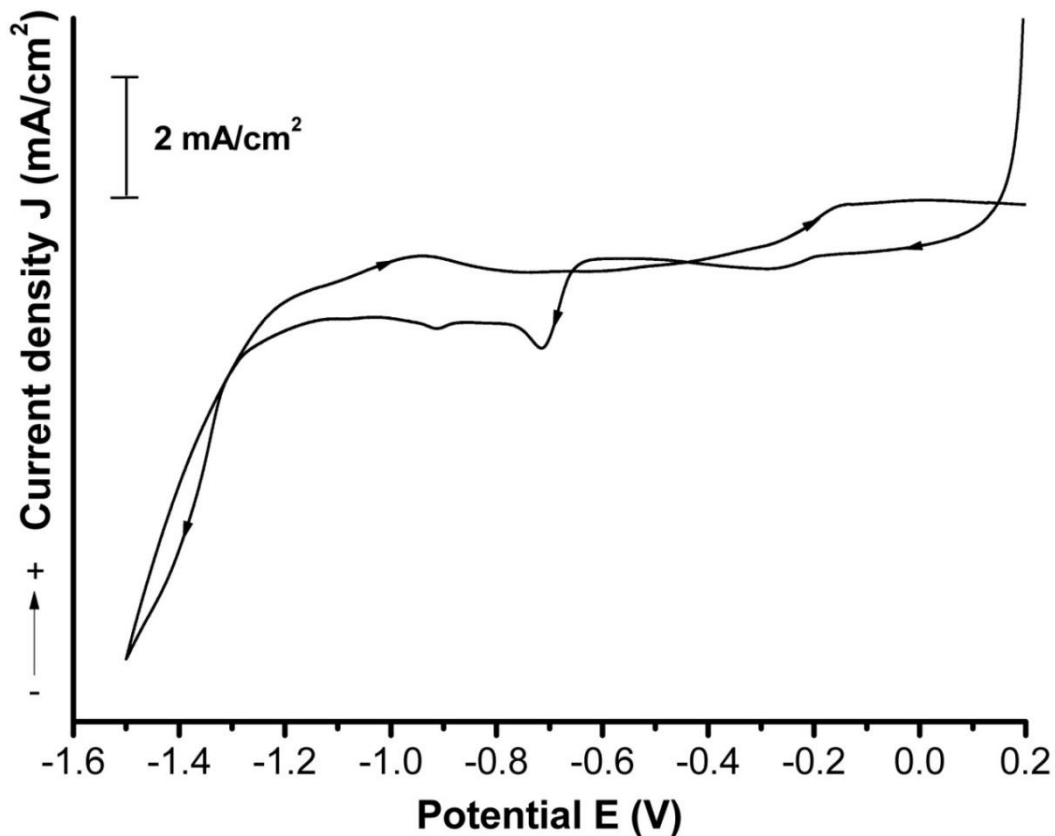
6.3 Κυκλική βολταμετρία διαλύματος

Η τεχνική της βολταμετρίας βασίζεται στην καταγραφή του ρεύματος που αναπτύσσεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου μετά την επιβολή της βηματικής μεταβολής στο δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Αυτό φαίνεται αναλυτικότερα στην Εικόνα 6.1, όπου με κόκκινο (1) φαίνεται το ηλεκτρόδιο εργασίας, με μπλε (2) το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και με πράσινο (3) το ηλεκτρόδιο αναφοράς.



Εικόνα 6.1: Διάταξη των τριών ηλεκτροδίων: (1) ηλεκτρόδιο εργασίας, (2) βοηθητικό ηλεκτρόδιο, (3) ηλεκτρόδιο αναφοράς

Η κυκλική βολταμετρία είναι πρώτο πείραμα που εκτελέστηκε, πριν τα πειράματα απόθεσης. Με την διαδικασία αυτή μπορούν να οριστούν άμεσα τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ηλεκτροενεργών ουσιών στο λουτρό απόθεσης, καθώς και διάφορες θερμοδυναμικές και θερμοχημικές παράμετροι. Η κυκλική βολταμετρία είναι συνήθως το τρίτο βήμα που εκτελείται σε κάθε ηλεκτροχημική μελέτη. Παρακάτω φαίνεται η σάρωση κυκλικής βολταμετρίας που έγινε στο διάλυμα.



Εικόνα 6.2: Κυκλική βολταμετρία διαλύματος με σύσταση [2.5 : 12.5 : 5] και pH 1.75, χωρίς ανάδευση.

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται φανερό ότι η οξειδαναγωγή των τριμερών της ένωσης γίνεται σε δυναμικά μικρότερα των -1.4 V/SSE και μεγαλύτερα των -0.2 V/SSE. Έτσι, σε συνδυασμό αποτελεσμάτων προηγούμενων εργασιών, καθοριστική η ζώνη δυναμικών απόθεσης που εκτείνεται από δυναμικά από -0.2 V/SSE έως -1.4 V/SSE.

6.4 Ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες σταθερού δυναμικού.

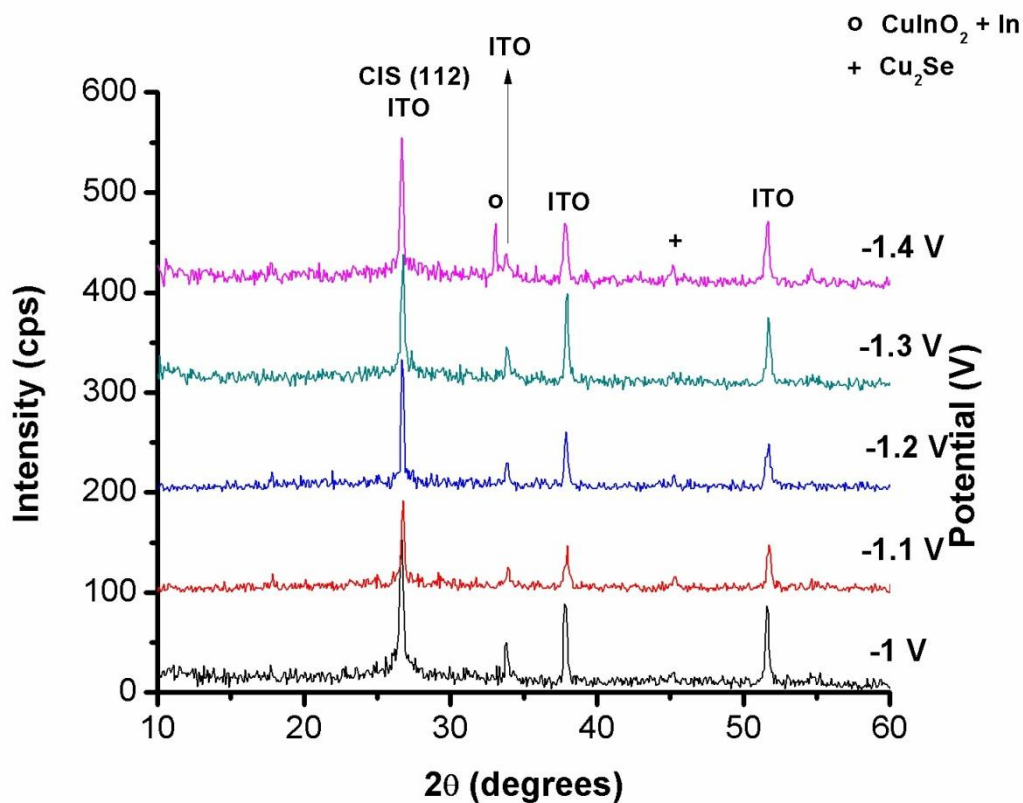
6.4.1 Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού

❖ Διαγράμματα XRD

Τα παρακάτω δείγματα παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού, σε διαφορετικά δυναμικά απόθεσης ανά δείγμα, με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του παράγοντα αυτού στο σχηματισμό κρυσταλλικού CuInSe_2 .

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Ο χρόνος απόθεσης ορίστηκε στα $t = 10 \text{ min}$, με βάση προηγούμενες εργασίες και βιβλιογραφία. Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5], με βάση παλιότερες εργασίες, άρθρα και αντίστοιχη βιβλιογραφία. Το καθοδικό αγωγίμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30s.

Σημειώνεται ότι ο συμβολισμός π.χ. |2.5 : 12.5 : 5| αντιπροσωπεύει τις απόλυτες συγκεντρώσεις των πρόδρομων ιόντων χαλκού, ινδίου και σεληνίου αντίστοιχα, σε $10^{-3} \text{ M} = \text{mM}$, δηλαδή το |2.5 : 12.5 : 5| υποδηλώνει ότι $[\text{Cu}^{+2}] = 2.5 \text{ mM}$, $[\text{In}^{+3}] = 12.5 \text{ mM}$ και $[\text{Se}^{+4}] = 5 \text{ mM}$. Σε κάθε πείραμα, χρησιμοποιήσαμε στη σύσταση του διαλύματος 250 mM Na_3Cit σαν συμπλοκοποιητικό παράγοντα και 150 mM KNO_3 ως αδρανής ηλεκτρολύτης για να αυξήσουμε την ιοντική ισχύ του διαλύματος.



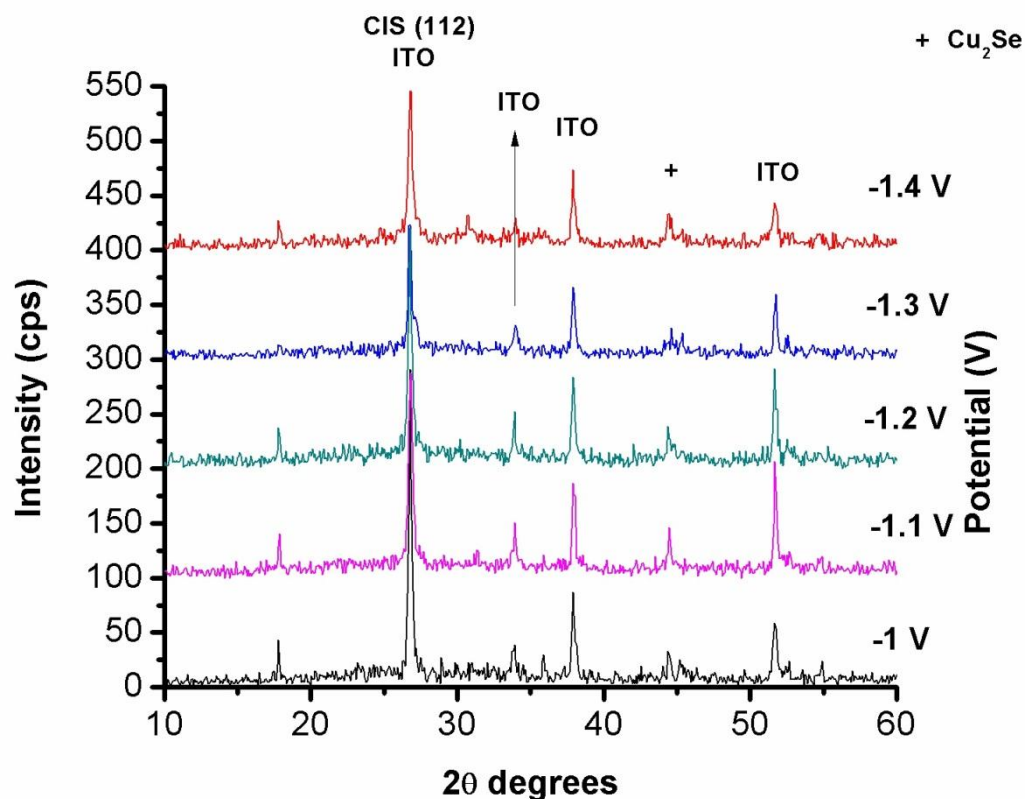
Διάγραμμα 6.2: XRD δειγμάτων για διαφορετικές τιμές επιβαλλόμενου σταθερού δυναμικού πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η διακύμανση της τιμής της κύριας κορυφής του CuInSe_2 ($26,7^\circ$) για κάθε ένα δείγμα.

Πίνακας 6.2: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Δυναμικό /SSE (V/SSE)	Ένταση κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
d8 glass	-1	153
d4 glass	-1.1	92
d5 glass	-1.2	133
d6 glass	-1.3	138
d7 glass	-1.4	155

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD για τα δείγματα αυτά.



Διάγραμμα 6.3: XRD δειγμάτων για διαφορετικές τιμές επιβαλλόμενου σταθερού δυναμικού μετά τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.3: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Δυναμικό (V/SSE)	Ένταση κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)	Ένταση κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Διαφορά %
d8 glass	-1	153	291	+90%
d4 glass	-1.1	92	187	+103%
d5 glass	-1.2	133	220	+65%
d6 glass	-1.3	138	123	-11%
d7 glass	-1.4	155	146	-6%

Καθώς το δυναμικό μειώνεται βλέπουμε να μειώνεται και η ποιότητα του δείγματος, έως το σημείο όπου το δείγμα είναι αρκετά κακό ώστε να αποσυντίθεται κατά τη θερμική κατεργασία.

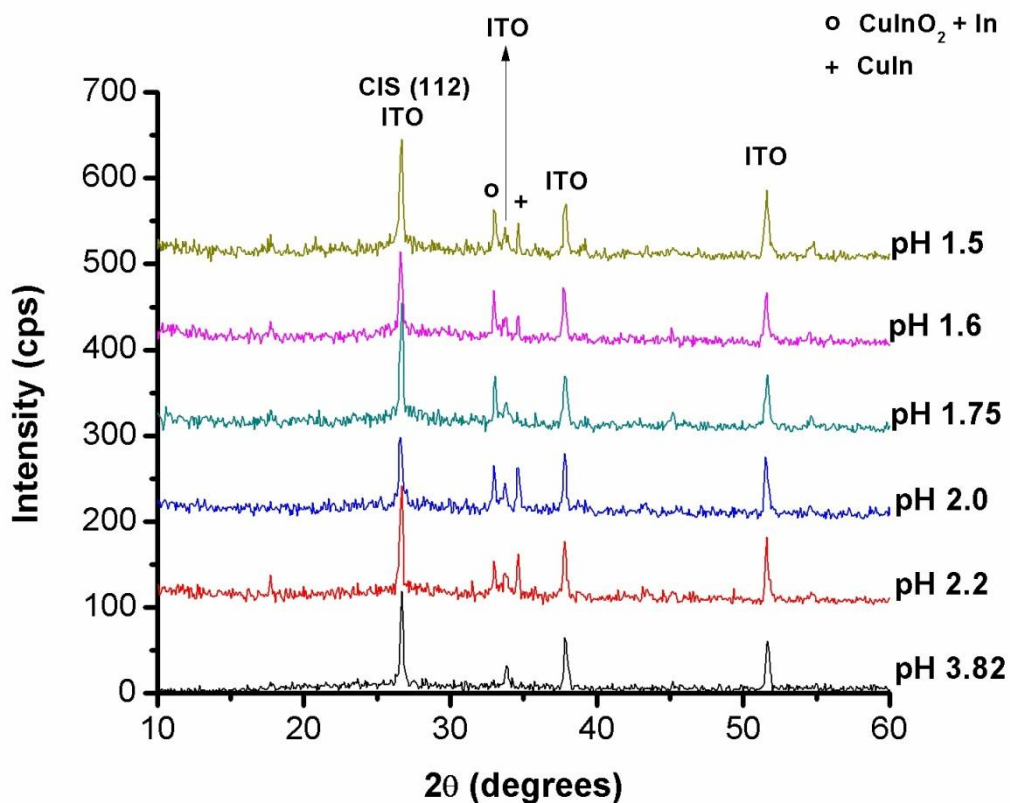
Παλιότερες μελέτες με θέμα της δημιουργία και κρυστάλλωση του CuInSe_2 σε υπόστρωμα Τιτανίου υπό σταθερό δυναμικό, έδειξαν ότι καθώς μειώνεται το δυναμικό κάτω από τα -1.1 V/SSE , μειώνεται η δυνατότητα κρυστάλλωσης του τριμερούς. Αυτό φάνηκε και στα παρακάτω πειράματα σε υπόστρωμα αγώγιμου γυαλιού ITO. Άρα το παραπάνω φαινόμενο είναι ανεξάρτητο του υποστρώματος.

6.4.2 Επίδραση της τιμής pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού

❖ Διαγράμματα XRD

Τα παρακάτω δείγματα παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού, σε διαφορετική ρύθμιση pH πριν την απόθεση ανά δείγμα, με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του παράγοντα αυτού στο σχηματισμό κρυσταλλικού CuInSe_2 .

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα. Ο χρόνος απόθεσης ορίστηκε στα $t = 10 \text{ min}$, με βάση προηγούμενες εργασίες και βιβλιογραφία. Το δυναμικό απόθεσης ορίστηκε στα -1.4 V/SSE . Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η $[2.5 : 12.5 : 5]$, με βάση παλιότερες εργασίες, άρθρα και αντίστοιχη βιβλιογραφία. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



Διάγραμμα 6.4: XRD δειγμάτων για διαφορετικές τιμές του pH το ηλεκτρολυτικού λουτρού πριν τη θερμική κατεργασία.

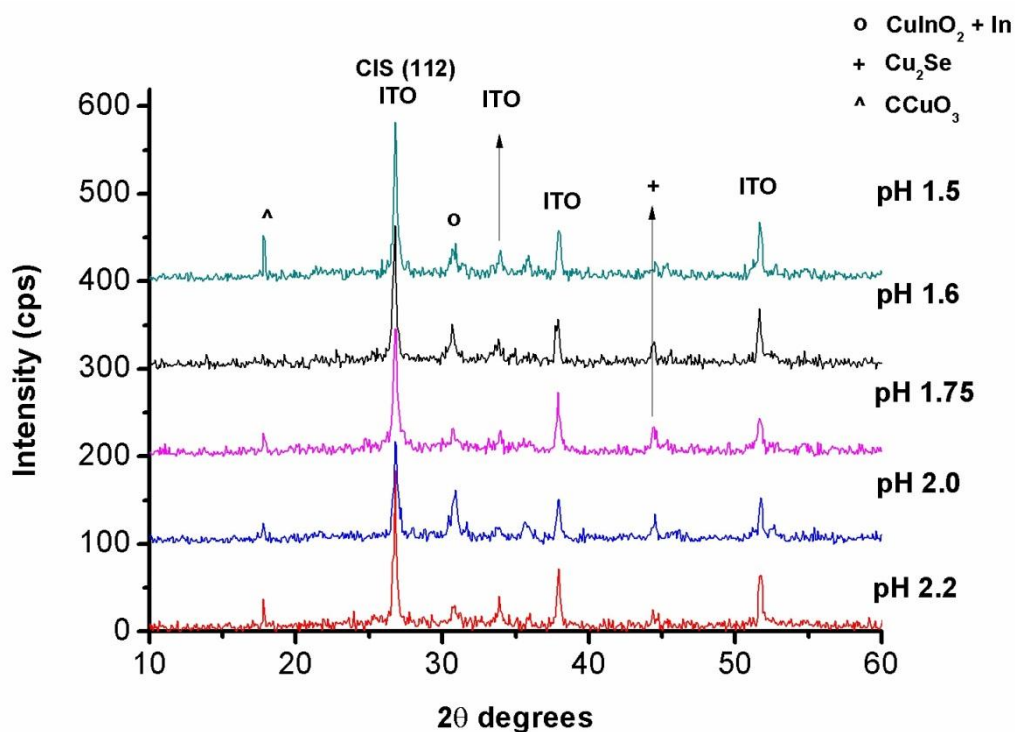
Αξίζει να σημειωθεί ότι σε λουτρό με φυσικό pH, δηλαδή pH = 3.82, δεν παρατηρήθηκε απόθεση. Αυτό οφείλεται στη ανάγκη ύπαρξης όξινου περιβάλλοντος για το Se ώστε να ενσωματωθεί στο διμερές CuSe_2 , με σκοπό σχηματισμό το τριμερές CuInSe_2 .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το ύψος της κύριας κορυφής CuInSe_2 ($26,7^\circ$) των δειγμάτων ανά δείγμα.

Πίνακας 6.4: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	pH διαλύματος	Ένταση κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
d9 glass	3.82	119
d12 glass	2.2	142
d11 glass	2.0	98
d7 glass	1.75	155
d15 glass	1.6	114
d10 glass	1.5	145

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD για τα δείγματα αυτά.



Διάγραμμα 6.5: XRD δειγμάτων για διαφορετικές τιμές του pH το ηλεκτρολυτικού λουτρού μετά τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe₂ μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία. Το δείγμα d9 glass (σε pH 3.82) δεν υπέστη θερμική κατεργασία και δεν παρουσιάζεται παρακάτω γιατί δεν παρατηρήθηκε καθόλου απόθεμα.

Πίνακας 6.5: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe₂ (112) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

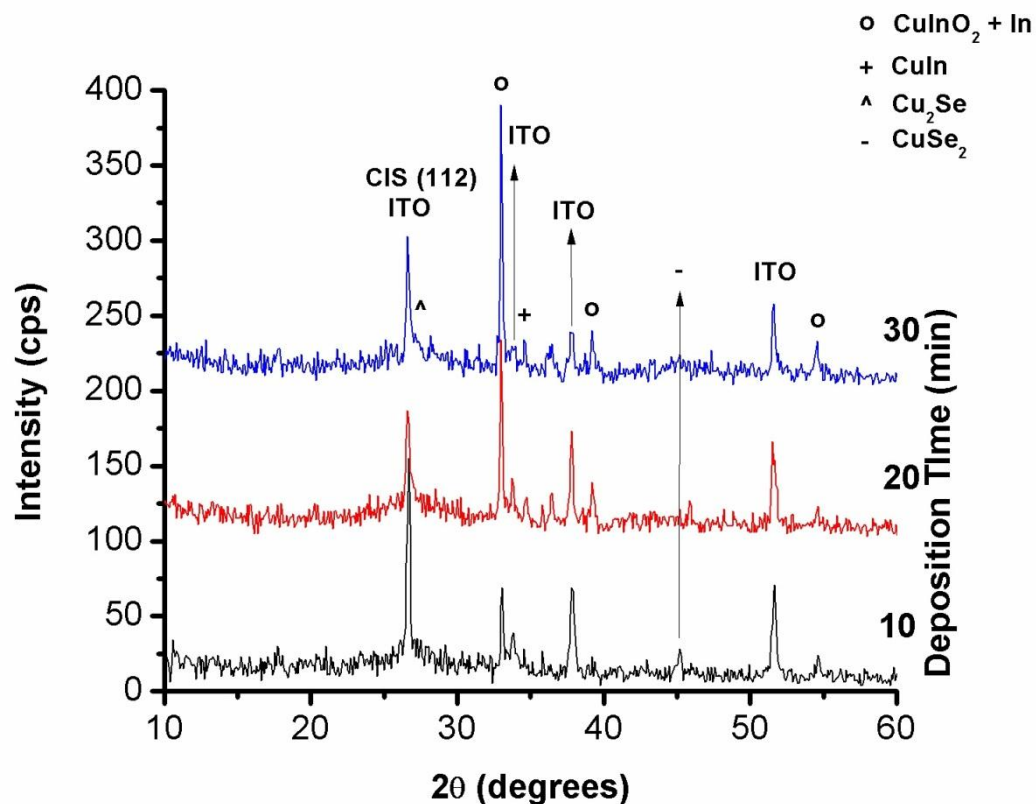
Όνομα δείγματος	pH διαλύματος	Ένταση κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)	Ένταση κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Διαφορά %
d12 glass	2.2	142	184	+30%
d11 glass	2.0	98	117	+19%
d7 glass	1.75	155	146	-6%
d15 glass	1.6	114	163	+43%
d10 glass	1.5	145	181	+25%

6.4.3 Επίδραση του χρόνου απόθεσης

❖ Διαγράμματα XRD

Τα παρακάτω δείγματα παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού, με διαφορετικό χρόνο απόθεσης ανά δείγμα, με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του παράγοντα αυτού στο σχηματισμό κρυσταλλικού CuInSe_2 .

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Ο χρόνος απόθεσης διαφοροποιείται από $t_1 = 10$ min έως $t_3 = 30$ min. Το δυναμικό απόθεσης ορίστηκε στο $V = -1.4$ V/SSE, που είναι και το δυναμικό αναφοράς. Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5]. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



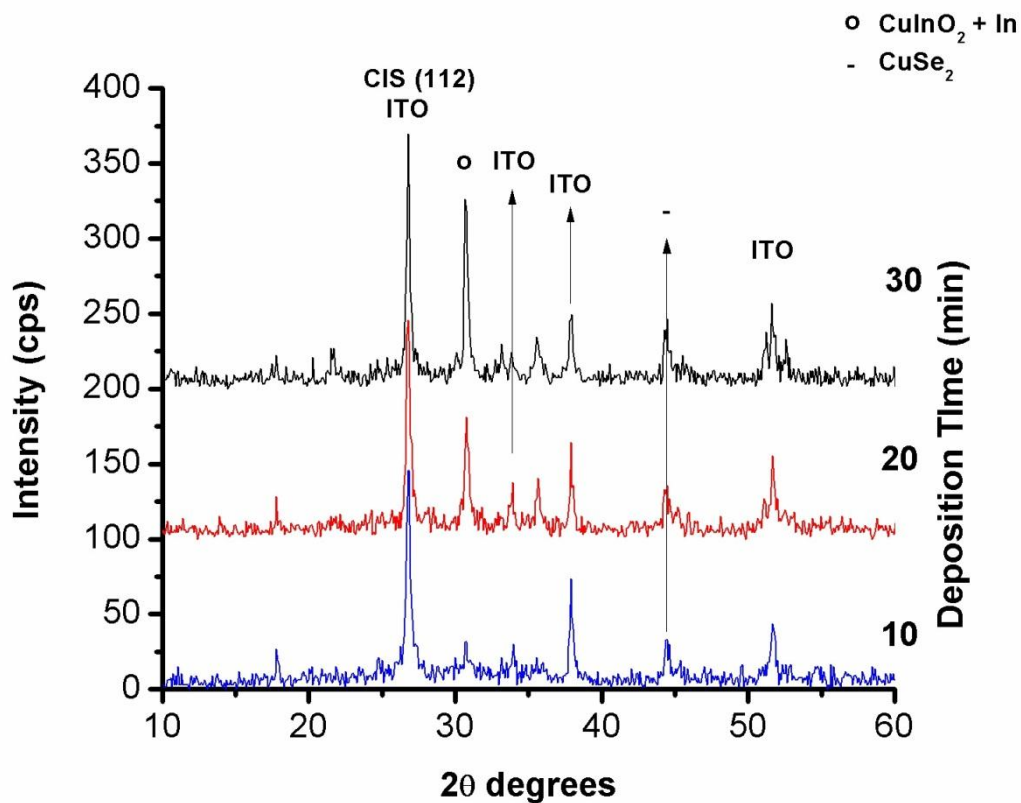
Διάγραμμα 6.6: XRD δειγμάτων με διαφορετικούς χρόνους απόθεσης, υπό σταθερό δυναμικό, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η διακύμανση της κύριας κορυφής CuInSe_2 ($26,7^\circ$) καθώς αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης.

Πίνακας 6.6: Ένταση κορυφών τριμερούς $CuInSe_2$ (112) πριν θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Χρόνος απόθεσης (min)	Ένταση κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
d7 glass	10	155
d13 glass	20	87
d14 glass	30	103

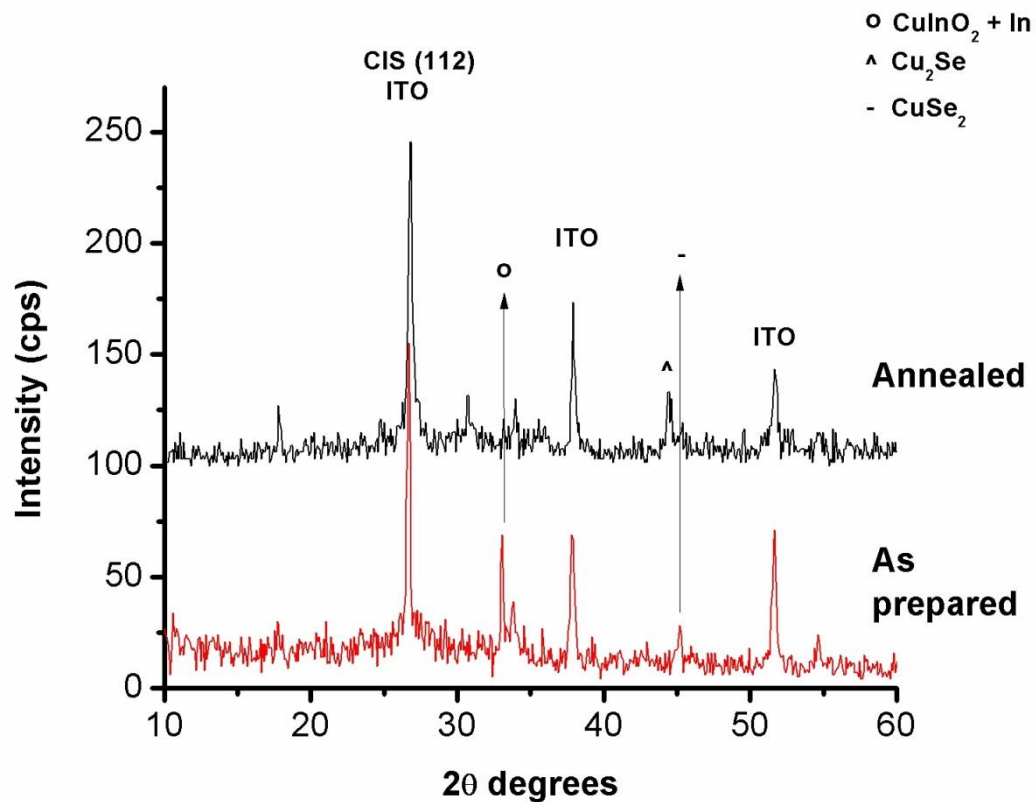
Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους $350^{\circ}C$ για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα τρία δείγματα.



Διάγραμμα 6.7: XRD δειγμάτων με διαφορετικούς χρόνους απόθεσης, υπό σταθερό δυναμικό, μετά τη θερμική κατεργασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι ένα μέρος των διμερών και κυρίως το στοιχειακό Ίνδιο και το $CuInO_2$, έχουν διαλυθεί και έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του $CuInSe_2$. Όμως καθώς αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης να μην επηρεάζεται η δημιουργία $CuInSe_2$ και στοιχειακού Ινδίου, που δεν συνεχίζουν να παρατηρούνται σε μεγάλες

ποσότητες. Αυτό μπορεί να φανεί καλύτερα και στο παρακάτω διάγραμμα όπου συγκρίνεται το δείγμα d7 glass, με χρόνος απόθεσης 10 λεπτά, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.



Διάγραμμα 6.8: XRD δειγμάτων με χρόνο απόθεσης 10 λεπτά, υπό σταθερό δυναμικό, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe₂ μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.7: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe₂ (112) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Χρόνος απόθεσης (min)	Ένταση κορυφής (112) πριν την απόπτωση (cps)	Ένταση κορυφής (112) μετά την απόπτωση (cps)	% Διαφορά
d7 glass	10	155	145	-6%
d13 glass	20	87	145	+67%
d14 glass	30	103	169	+64%

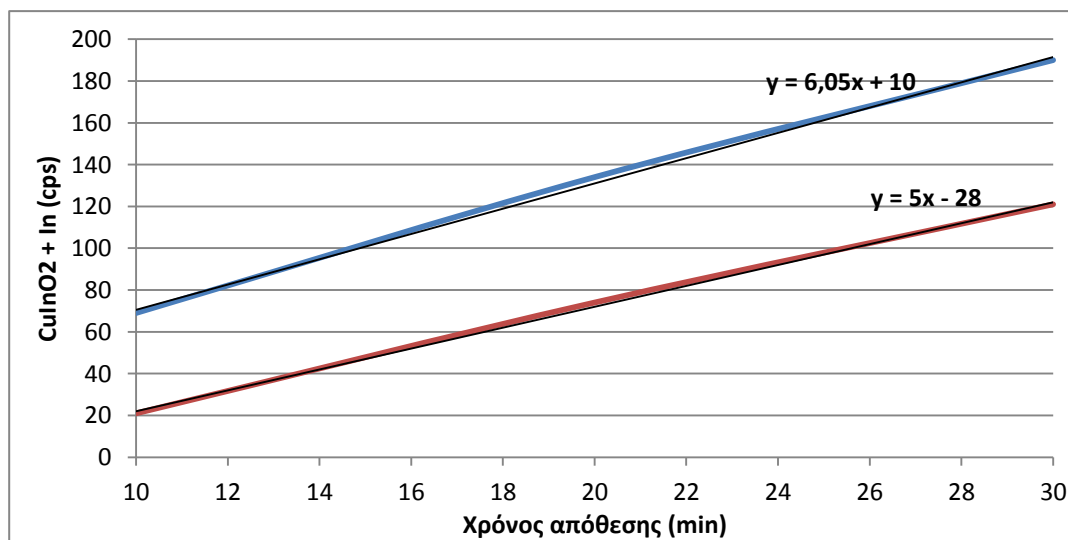
Μετά τη θερμική κατεργασία, το δείγμα **d7 glass** φαίνεται να έχει αποσυντεθεί σε ένα βαθμό γεγονός που υποδεικνύει ότι εξ' αρχής δεν είχαμε CuInSe_2 κρυσταλλωμένο επαρκώς. Χρόνος απόθεσης καθώς αυξάνεται, δείχνει να δημιουργεί το επιθυμητό τριμερές, όμως μαζί του δημιουργείται και απόθεμα στοιχειακού Ινδίου αλλά και CuInO_2 .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής που χαρακτηρίζει το CuInO_2 και το In, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία:

Πίνακας 6.8: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInO_2 και του στοιχειακού Ινδίου πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Χρόνος απόθεσης	Ένταση κορυφής $\text{CuInO}_2 + \text{In}$ πριν την ανόπτηση (cps)	Ένταση κορυφής $\text{CuInO}_2 + \text{In}$ μετά την ανόπτηση (cps)
d7 glass	10 min	69	21
d13 glass	20 min	134	74
d14 glass	30 min	190	121

Στο παρακάτω διάγραμμα, φαίνεται ότι η αύξηση είναι γραμμική σε σχέση με το χρόνο απόθεσης. Η καμπύλη παλινδρόμησης έχει την τιμή $y = 6.05x + 10$ για τα δείγματα που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία και $y = 5x - 28$ για τα δείγματα που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία.



Διάγραμμα 6.9: Η γραφική παράσταση της κορυφής CuInO_2 και In ως προς το χρόνο απόθεσης. Με μπλε για τις τιμές των δειγμάτων πριν τη θερμική κατεργασία και με κόκκινο μετά. Με μαύρο φαίνεται η καμπύλη παλινδρόμησης.

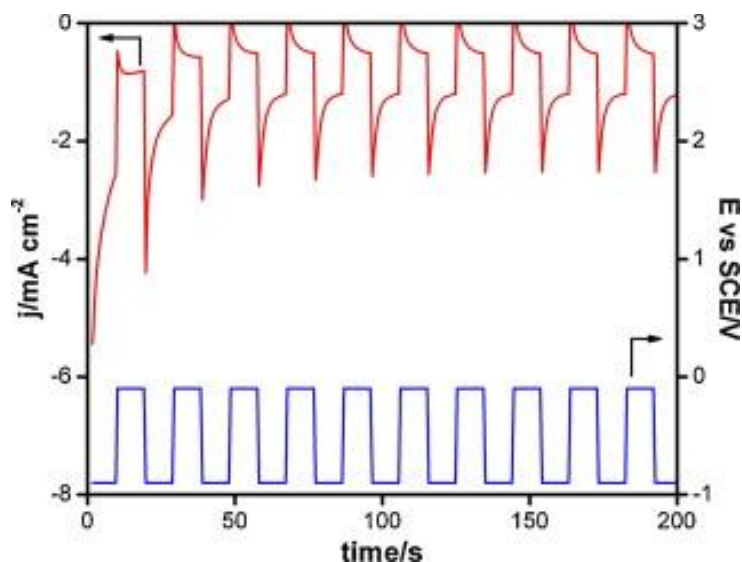
Παρατηρούμε ότι μετά τη θερμική κατεργασία, η καμπύλη μετατοπίζεται κατά 38 μονάδες προς τα αρνητικά αλλά μειώνεται και η κλίση της κατά 1.05 μονάδες. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι το στοιχειακό Ίνδιο διαλύεται σε θερμοκρασίες όπως αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην ανόπτηση, ενώ το CuInO_2 δεν διαλύεται.

6.5 Ηλεκτροαπόθεση σε συνθήκες παλμικού δυναμικού.

Σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, οι ανεξάρτητες παράμετροι που δύναται να μεταβληθούν είναι οι εξής πέντε:

- το δυναμικό αιχμής V_{on} ,
- το δυναμικό αναστροφής V_{off} ,
- η αναλογία χρόνου αιχμής/αναστροφής,
- ο χρόνος φόρτισης t_{on} ,
- και οι κύκλοι φόρτισης.

Στις παρακάτω σειρές πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του δυναμικού αιχμής V_{on} , η αναλογία χρόνου αιχμής/αποφόρτισης, ο χρόνος φόρτισης t_{on} και οι κύκλοι φόρτισης στη δημιουργία στρώματος κρυσταλλικού CuInSe_2 σε υπόστρωμα ITO.



Εικόνα 6.3: Προφίλ παλμικού δυναμικού (κόκκινο) και το αντίστοιχο διάγραμμα γαλβανομετρίας (μπλε)

Υπό την επιβολή παλμικού ρεύματος παρασκευάστηκαν τριάντα δείγματα. Το προφίλ του παλμικού δυναμικού και το αντίστοιχο διάγραμμα γαλβανομετρίας υπό τις συνθήκες:

$V_{on} = -1 \text{ V/SSE}$ και $V_{off} = 0 \text{ V/SSE}$ για $t_{on}/t_{off} = 1$, δίνονται στην Εικόνα 6.3.

6.5.1 Επίδραση ποσοστού χρόνου φόρτισης ως προς την εκφόρτιση (d.c.)

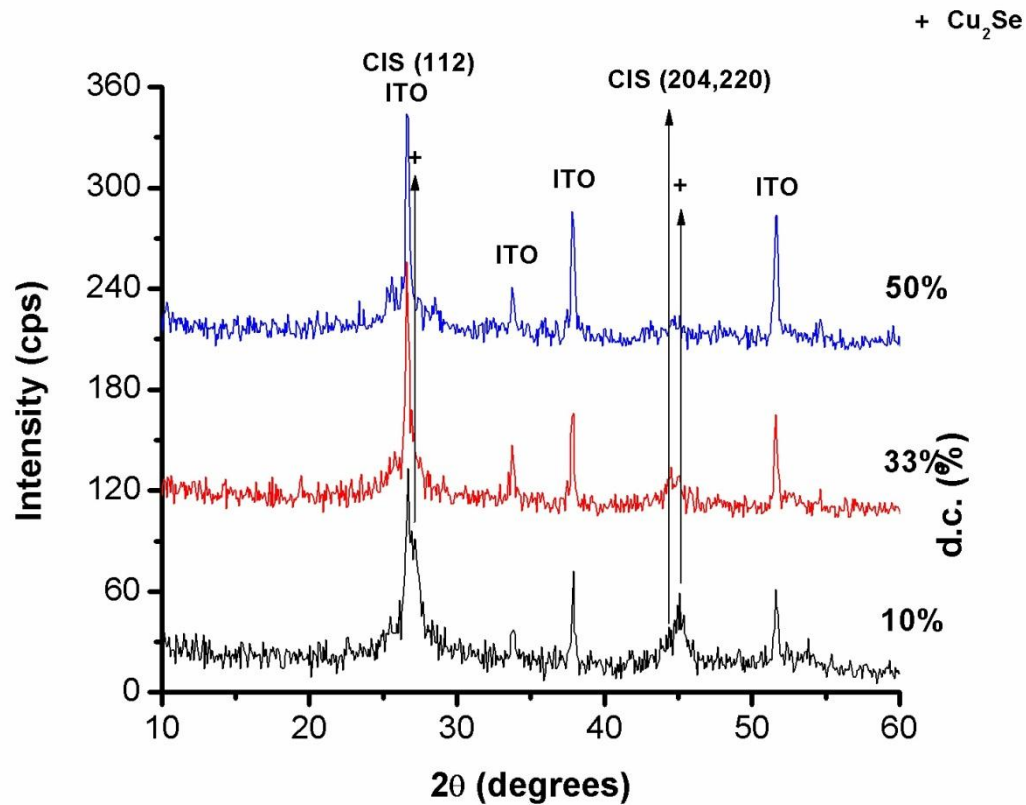
Στις σειρές πειραμάτων που ακολουθούν, μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού του χρόνου φόρτισης ως προς τον χρόνο εκφόρτισης (d.c.).

A. Φόρτιση $t_{on} = 1 \text{ sec}$.

❖ Διαγράμματα XRD

Στην πρώτη από τις δύο σχετικές σειρές που έγιναν, επιλέχθηκε ο χρόνος φόρτισης να είναι 1s και μελετήθηκαν d.c. 10%, 33% και 50%. Σκοπός η μελέτη της η επίδραση του παράγοντα αυτού στο σχηματισμό κρυσταλλικού CuInSe_2 .

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{on} = -1.2 \text{ V/SSE}$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{off} = -0.4 \text{ V/SSE}$. Η απόθεση έγινε για 6.000 κύκλους φόρτισης ή ισοδύναμη απόθεση 10 λεπτών. Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5]. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



Διάγραμμα 6.10: XRD δειγμάτων με διαφορετικά d.c., υπό επίδραση παλμικού δυναμικού και για $t_{on} = 1s$, πριν τη θερμική κατεργασία.

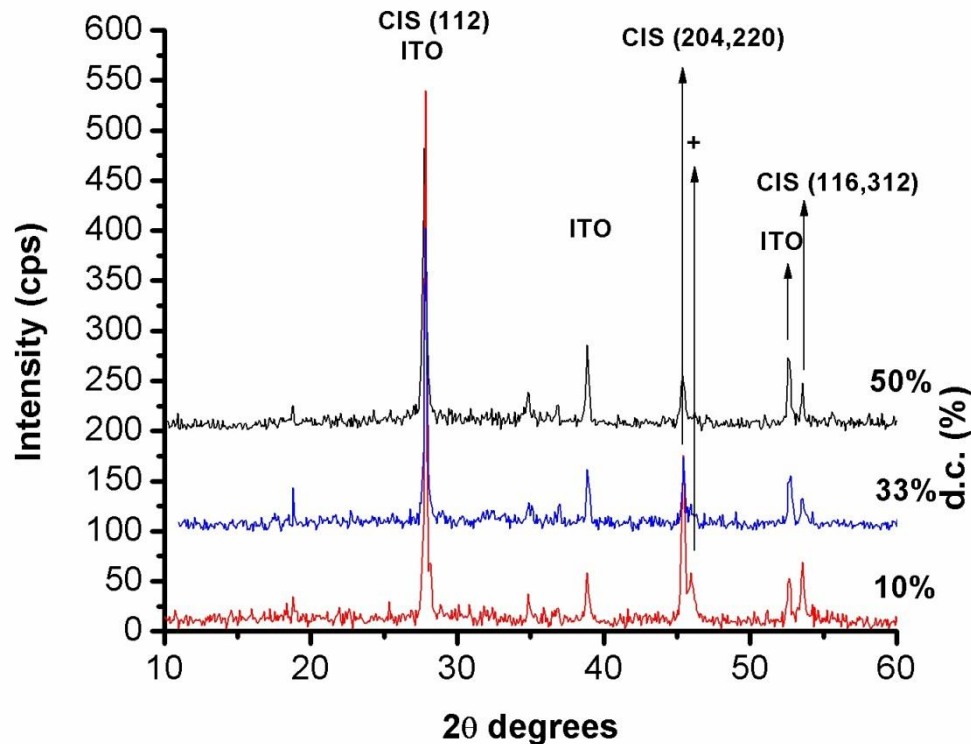
Από τα παραπάνω αποτελέσματα δεν φαίνεται να ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλικού $CuInSe_2$ σε κάποια δείγμα περισσότερο από τα άλλα. Το μόνο αξιοσημείωτο γεγονός είναι ότι σε d.c. 10% ευνοείται ο προσανατολισμός του κρυσταλλογραφικού πεδίου ως προς τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (220) και (204).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το $CuInSe_2$ αλλά και η δευτερεύουσα (220) & (204).

Πίνακας 6.9: Ένταση κορυφών τριμερούς $CuInSe_2$ (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Ποσοστό Χρόνου απόθεσης (d.c.)	Ένταση κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)	Ένταση κορυφής (220,204) πριν την ανόπτηση (cps)
p16 glass	10 %	133	59
p15 glass	33 %	156	29
p17 glass	50 %	144	24

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 35 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα τρία δείγματα.



Διάγραμμα 6.11: XRD δειγμάτων με διαφορετικά d.c. , υπό επίδραση παλμικού δυναμικού και για $t_{on} = 1$ s, μετά τη θερμική κατεργασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των διμερών και μη επιθυμητών τριμερών ενώσεων έχουν διαλυθεί όπως επίσης έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του $CuInSe_2$.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το $CuInSe_2$ μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.10: Ένταση κορυφών τριμερούς $CuInSe_2$ (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Ποσοστό Χρόνου απόθεσης	Ένταση κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Ένταση κορυφής (220,204) μετά την ανόπτηση (cps)	% Διαφορά
p16 glass	10 %	540	175	+306%
p15 glass	33 %	303	73	+94%
p17 glass	50 %	282	55	+96%

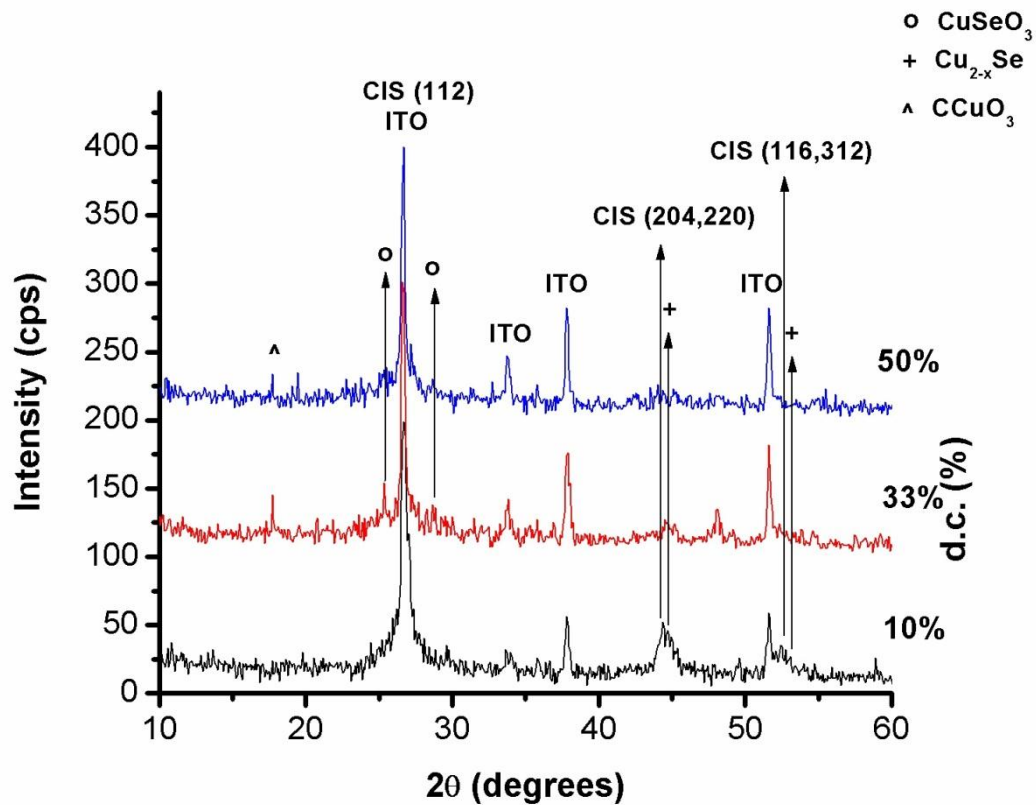
Παρατηρούμε ότι η ποιότητα του δείγματος βελτιώθηκε έως και 4 φορές μετά την θερμική κατεργασία.

B. Φόρτιση $t_{on} = 10^{-1} sec$.

❖ Διαγράμματα XRD

Στην δεύτερη από τις δύο σχετικές σειρές που έγιναν, επιλέχθηκε ο χρόνος φόρτισης να είναι 0.1 s και μελετήθηκαν αποθέσεις με d.c. 10%, 33% και 50%. Σκοπός η μελέτη της η επίδραση του παράγοντα αυτού στο σχηματισμό κρυσταλλικού $CuInSe_2$.

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{on} = -1.2 V/SSE$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτιση, ορίστηκε στο $E_{off} = -0.4 V/SSE$. Η απόθεση έγινε για 6.000 κύκλους φόρτισης ή ισοδύναμη απόθεση 10 λεπτών. Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5]. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



Διάγραμμα 6.12: XRD δειγμάτων με διαφορετικά d.c., υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, για $t_{on} = 0.1$ s, πριν τη θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.11: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Ποσοστό Χρόνου απόθεσης (d.c.)	Ένταση κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)	Ένταση κορυφής (112) (220,204) μετά την ανόπτηση (cps)
p14 glass	10 %	199	52
p12 glass	33 %	201	27
p13 glass	50 %	200	23

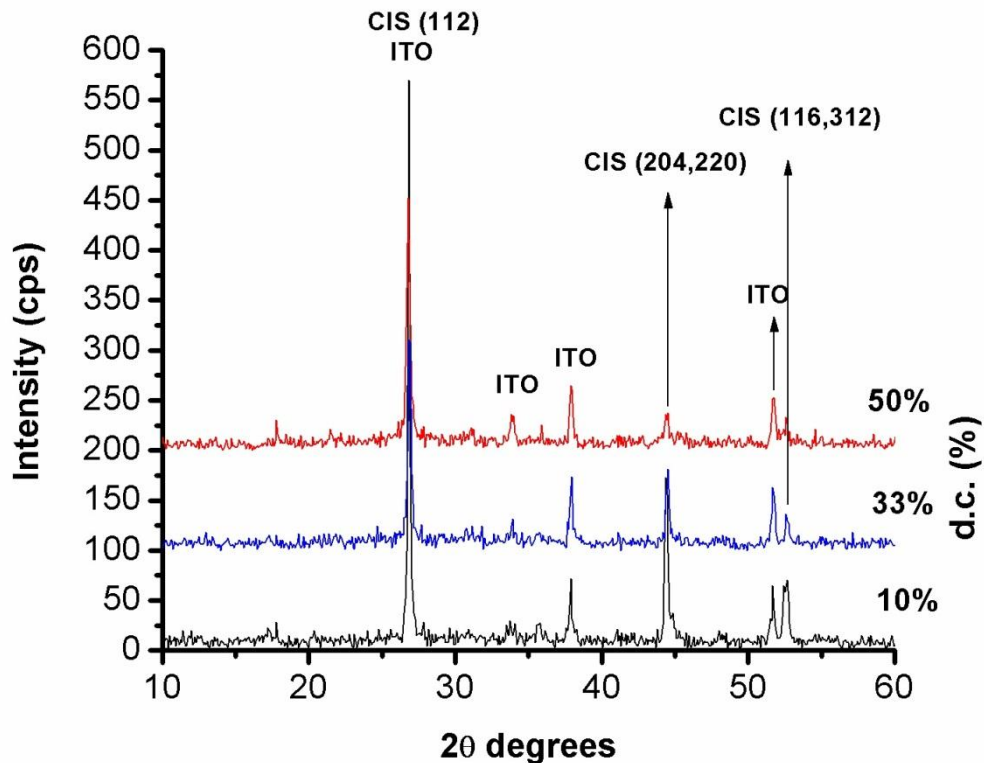
Από τα παραπάνω αποτελέσματα δεν φαίνεται να ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλικού CuInSe_2 σε κάποια δείγμα περισσότερο από τα άλλα. Το μόνο αξιοσημείωτο γεγονός είναι ότι σε ποσοστό φόρτισης 10% ως προς την αποφόρτιση ευνοείται ο προσανατολισμός του κρυσταλλογραφικού πεδίου ως προς τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (220) και (204).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 αλλά και η δευτερεύουσα (220) & (204).

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα τρία δείγματα.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των διμερών και μη επιθυμητών τριμερών ενώσεων έχουν διαλυθεί όπως επίσης έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του CuInSe_2 .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.



Διάγραμμα 6.13: XRD δειγμάτων με διαφορετικά d.c., υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, για $t_{on} = 0.1$ s, μετά τη θερμική κατεργασία.

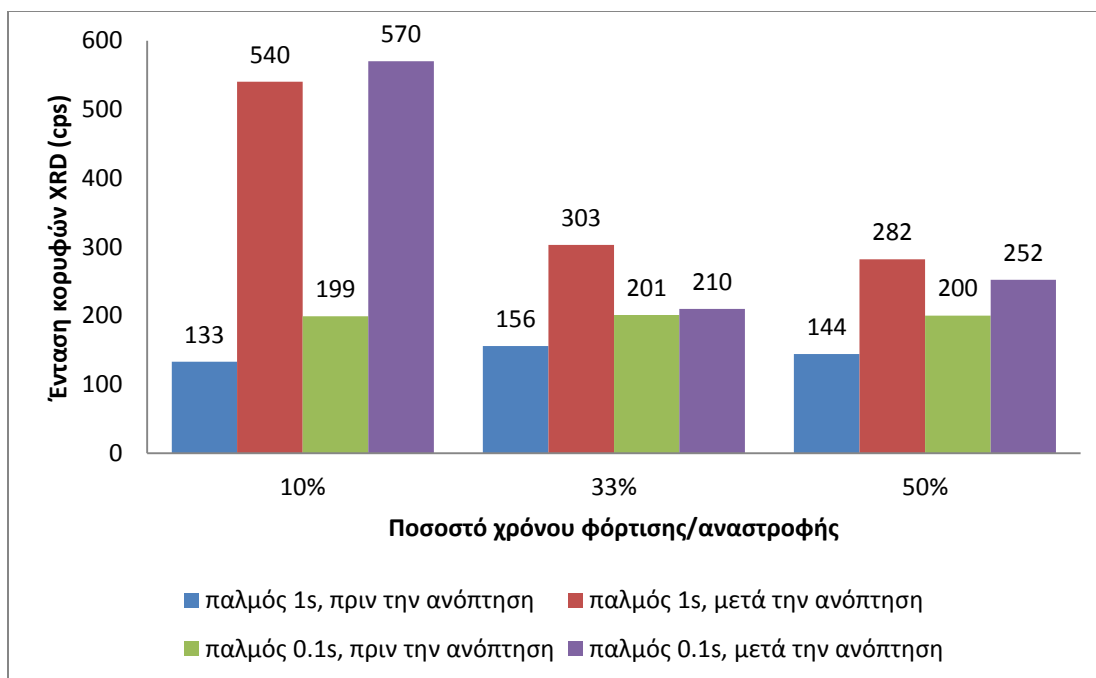
Πίνακας 6.12: Ένταση κορυφών τριμερούς $CuInSe_2$ (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Ποσοστό Χρόνου απόθεσης (d.c.)	Ένταση κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Ένταση κορυφή (220,204) μετά την ανόπτηση (cps)	% Διαφορά
p14 glass	10 %	570	172	+186%
p12 glass	33 %	210	81	+5%
p13 glass	50 %	252	38	+25%

Παρατηρούμε ότι η ποιότητα του δείγματος βελτιώθηκε αισθητά μετά την θερμική κατεργασία.

C. Σύγκριση των προηγούμενων αποτελεσμάτων

Από τα αποτελέσματα που έχουμε από τη μελέτη των διαγραμμάτων XRD, πριν και μετά την πύρωση, για τις προηγούμενες σειρές πειραμάτων, παρατηρούμε ότι όταν ο χρόνος φόρτισης (αιχμής) είναι μικρός, ευνοείται ο σχηματισμός του $CuInSe_2$. Επίσης η επιλογή d.c. = 10%, ευνοεί την εμφάνιση της δεύτερης κορυφής του $CuInSe_2$, των κρυσταλλογραφικών πεδίων (220) και (204). Επιπλέον φάνηκε ότι τα δείγματα με d.c. 33% και 50%, είχαν μικρή βελτίωση της κρυστάλλωσης του $CuInSe_2$, γεγονός που υποδηλώνει ότι η χαμηλή αρχική κρυστάλλωση δεν είναι αποτέλεσμα ατελειών αλλά αποτέλεσμα μη βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο παρακάτω διάγραμμα 6.14, όπου φαίνεται η ένταση των κύριων κορυφών XRD του $CuInSe_2$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, για τα διαφορετικά d.c..



Διάγραμμα 6.14: ένταση των κύριων κορυφών XRD (112) του $CuInSe_2$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, για τα διαφορετικά ποσοστά χρόνου φόρτισης/αναστροφής.

Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως ποσοστό χρόνου απόθεσης (d.c.) 10% και χρόνου δυναμικού αιχμής 0.1 s, στα πειράματα που θα ακολουθήσουν.

6.5.2 Επίδραση της σύστασης του διαλύματος

Για την παρούσα σειρά πειραμάτων ελέγχθηκε η επίδραση τη σύστασης του διαλύματος στη δημιουργία κρυσταλλινών $CuInSe_2$ στο υπόστρωμα ITO. Ελέχθησαν οι παρακάτω συστάσεις που φαίνονται στον πίνακα 6.13.

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στις παρακάτω συστάσεις, η αναλογία ιόντων προδρόμων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = Q_{liq}$ είναι μικρότερη ή ίση του 1. Αυτό έγινε λόγω των αποτελεσμάτων που πήραμε στο σύστημα Cu + Se.

Πίνακας 6.13: Συστάσεις προδρόμων ηλεκτρολυτικών λουτρών.

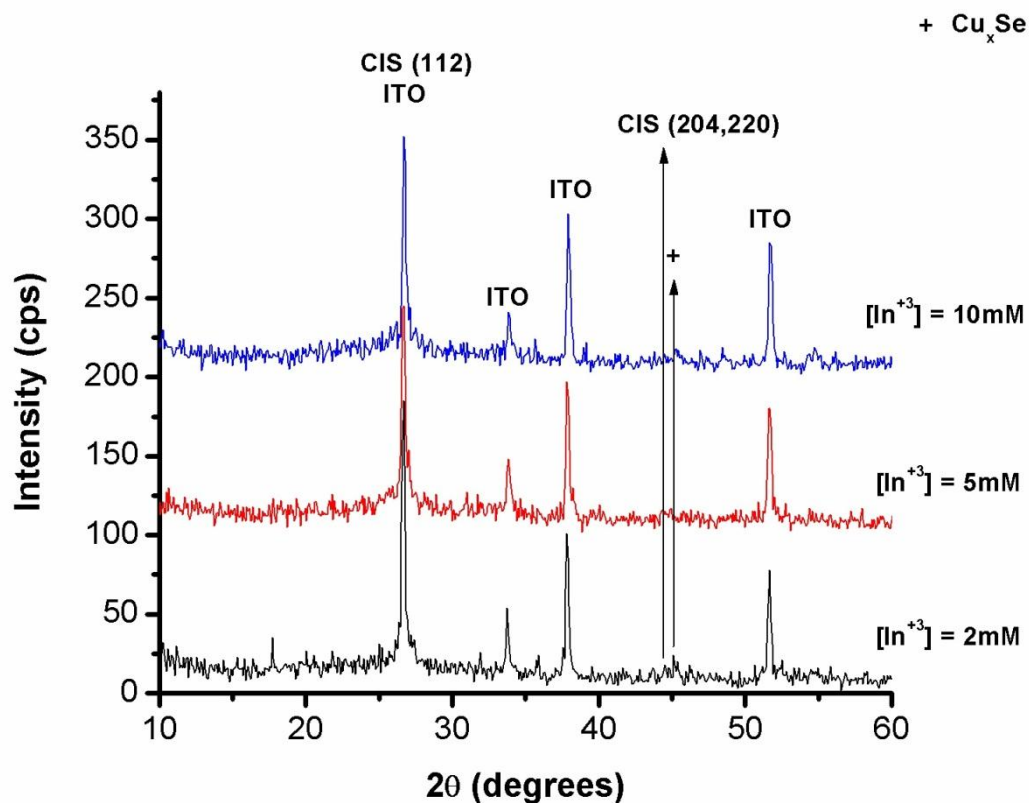
	Συστάσεις ηλεκτρολυτικού λουτρού										
	1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η	6 ^η	7 ^η	8 ^η	9 ^η	10 ^η	11 ^η
Q_{liq}	0.5	0.5	0.5	1	1	0.5	0.25	0.5	0.5	0.33	0.5
$[Cu^{+2}]$ (mM)	2.5	1	1	5	5	2.5	2.5	1	2.5	2.5	2.5
$[In^{+3}]$ (mM)	12.5	10	5	2.5	10	10	10	2	2.5	2.5	5
$[Se^{+4}]$ (mM)	5	2	2	5	5	5	10	2	5	7.5	5

A) Συστάσεις διαλύματος [1 : x : 2]

❖ Διαγράμματα XRD

Στα παρακάτω πειράματα μελετήθηκε η διαφοροποίηση της σύστασης του διαλύματος με σταθερή συγκέντρωση $[Cu^{+2}] = 1 \text{ mM}$ και $[Se^{+4}] = 2 \text{ mM}$ και αλλαγή της συγκέντρωσης Ινδίου $[In^{+3}]$ από 2 mM έως 10 mM.

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{on} = -1.2 \text{ V/SSE}$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτιση, ορίστηκε στο $E_{off} = -0.4 \text{ V/SSE}$. Το d.c. ορίστηκε στο 10% με χρόνο απόθεσης 0.1 s ανά κύκλο (δηλαδή E_{on} για 0.1 s και E_{off} για 0.9 s). Η απόθεση έγινε για 6.000 κύκλους φόρτισης ή ισοδύναμη απόθεση 10 λεπτών. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



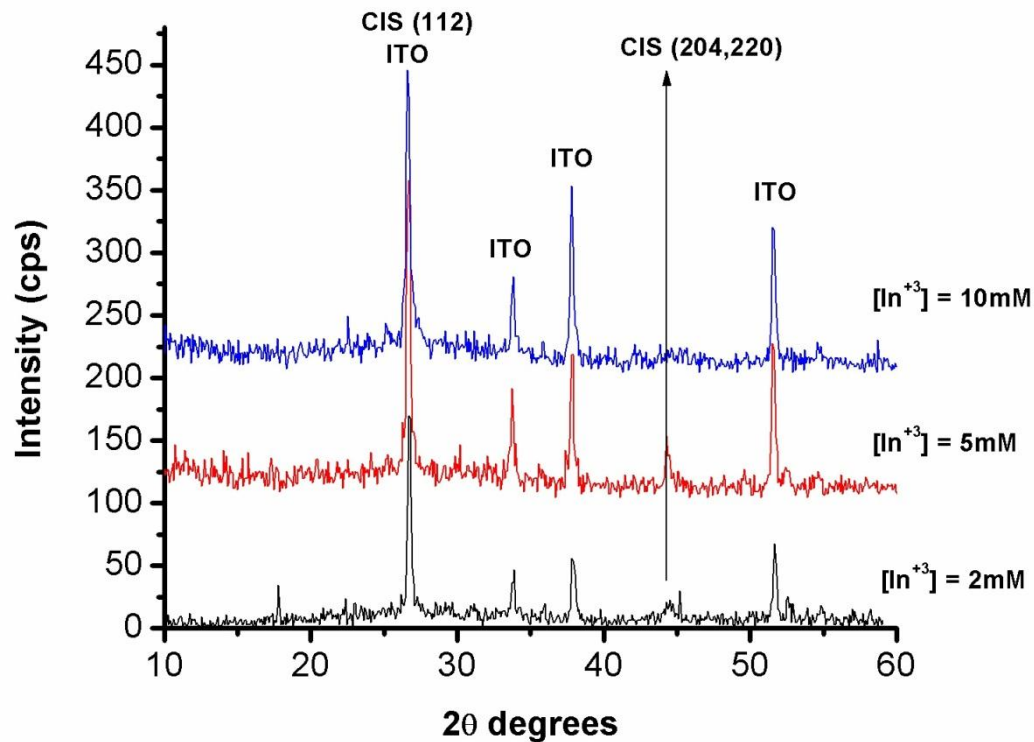
Διάγραμμα 6.15: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Ινδίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το $CuInSe_2$ καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση ιόντων Ινδίου στο ηλεκτροχημικό λουτρό.

Πίνακας 6.14: Ένταση κορυφών τριμερούς $CuInSe_2$ (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	$[In^{+3}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
p27 glass	2	185
p22 glass	5	145
p21 glass	10	152

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα τρία δείγματα.



Διάγραμμα 6.16: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Ινδίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, μετά τη θερμική κατεργασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των διμερών και μη επιθυμητών τριμερών ενώσεων έχουν διαλυθεί όπως επίσης έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του $CuInSe_2$.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.15: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

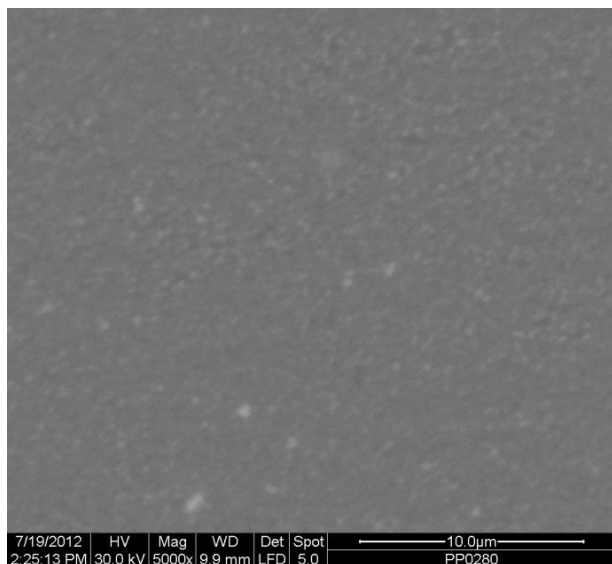
Όνομα δείγματος	$[\text{In}^{+3}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	% Διαφορά
p27 glass	2	169	-9%
p22 glass	5	258	+78%
p21 glass	10	246	+62%

Παρατηρούμε ότι η ποιότητα του δείγματος βελτιώθηκε έως και 78% μετά την θερμική κατεργασία. Βέβαια μπορεί να παρατηρηθεί και η αποσύνθεση ενός δείγματος, του p27 glass, μετά τη θερμική κατεργασία. Αυτό οφείλεται στην πολύ χαμηλή συγκέντρωση ιόντων $[\text{Cu}^{+2}]$, $[\text{In}^{+3}]$ και $[\text{Se}^{+4}]$ στο ηλεκτροχημικό λουτρό, με αποτέλεσμα τη μη ολοκληρωμένη σύνθεση του επιθυμητού τριμερούς.

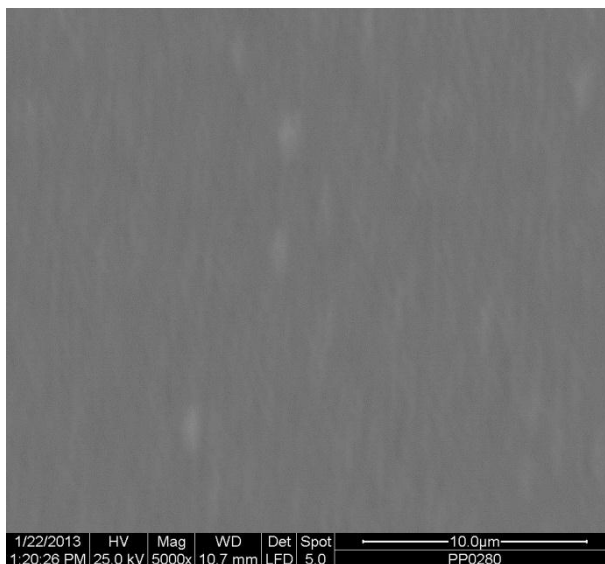
❖ Εξέταση με SEM

Στη συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες που προέρχονται από την εξέταση μέρους των δειγμάτων μέσω της ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης, πριν και μετά την ανόπτηση τους για 30 λεπτά σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C .

p21 glass με σύσταση διαλύματος [1:10:2]

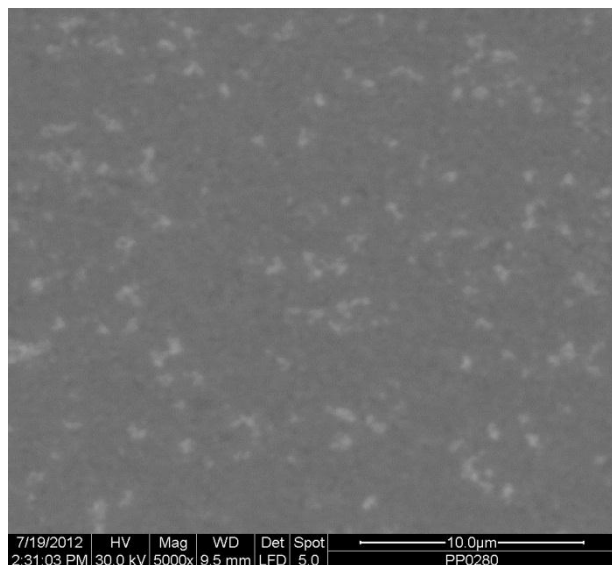


Πριν τη θερμική κατεργασία

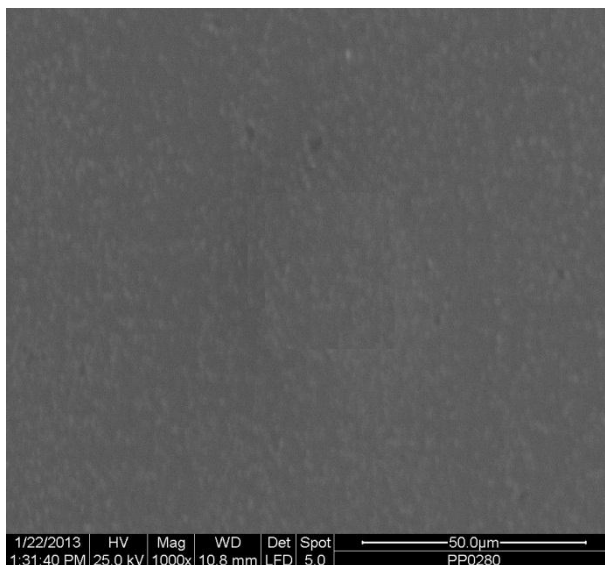


Μετά τη θερμική κατεργασία

p22 glass με σύσταση διαλύματος [1:5:2]



Πριν τη θερμική κατεργασία



Μετά τη θερμική κατεργασία

Τα παραπάνω δείγματα είναι σε κλίματα 10 µm. Λόγω της κακής αγωγιμότητας του υποστρώματος ΙΤΟ, δεν ήταν δυνατή περαιτέρω μεγέθυνση.

Στην υπάρχουσα μεγέθυνση δεν μπορούμε να παρατηρήσουμε δομικά στοιχεία του υλικού ή κρυσταλλίτες, αλλά μπορούμε να δούμε μεγαλύτερα συσσωματώματα κρυσταλλιτών (λευκές κουκκίδες) και ένα συνεχές, σχεδόν ομοιόμορφο, σώμα κρυσταλλιτών (γκρίζο

υπόστρωμα), πριν την ανόπτηση. Μετά την ανόπτηση, το μεγαλύτερο μέρος αυτών των συσσωματωμάτων κρυσταλλινών (λευκές κουκκίδες), φαίνεται να διαλύεται και να μένει μόνο το πιο ομοιόμορφο γκρίζο κρυσταλλικό στρώμα, με μικρού μεγέθους όμως κρυσταλλίτες

❖ Ανάλυση EDAX

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των αποθεμάτων στα δύο δείγματα καθώς και οι λόγοι Cu/In και Se/(Cu+In) αντίστοιχα στις διάφορες συστάσεις διαλυμάτων:

Πίνακας 6.16: Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων, at % κάθε συστατικού και οι λόγοι $\frac{Cu}{In}$ και $\frac{Se}{Cu+In}$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Δείγμα	Πριν τη θερμική κατεργασία					Μετά τη θερμική κατεργασία				
	Cu	In	Se	$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu + In}$	Cu	In	Se	$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu + In}$
p21 glass	2.43	2.85	10.71	0.85	2.03	2.78	6.79	10.88	0.41	1.14
p22 glass	2.47	2.01	10.99	1.23	2.45	5.25	5.73	10.32	0.92	0.94

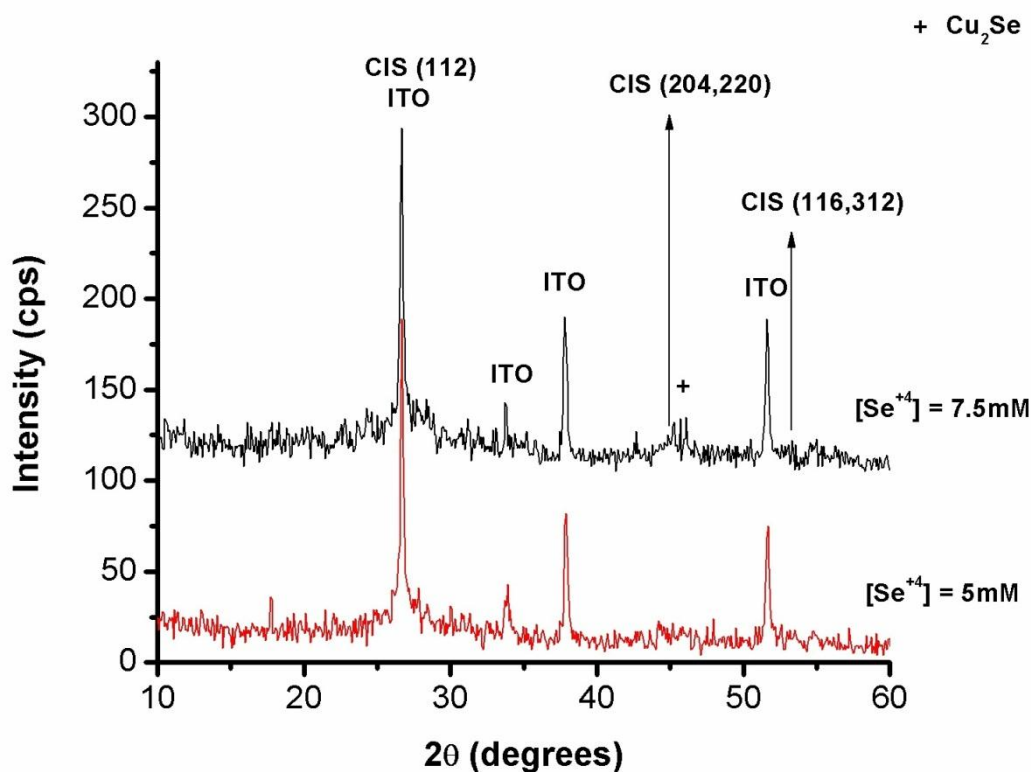
Παρατηρούμε, πριν τη θερμική κατεργασία, ότι η συγκέντρωση Ινδίου στο δείγμα **p21 glass**, αρχικά ήταν διπλάσια από αυτή του **p22 glass** και τελικά δεν απορροφήθηκε το σύνολο του ινδίου στο τριμερές. Μετά τη θερμική κατεργασία βελτιώνεται ο λόγος $\frac{Se}{Cu+In}$ και στα δυο δείγματα και προσεγγίζει τη θεωρητική σωστή τιμή. Ο λόγος $\frac{Cu}{In}$, ενώ μένει σταθερά καλός το δείγμα p22 glass μετά τη θερμική κατεργασία, στο δείγμα p21 glass μειώνεται στο μισό με αποτέλεσμα να αποκλίνει αρκετά από τη θεωρητική τιμή.

B) Συστάσεις διαλύματος [2.5 : 2.5 : x]

❖ Διαγράμματα XRD

Στα παρακάτω πειράματα μελετήθηκε η διαφοροποίηση της σύστασης του διαλύματος με σταθερή συγκέντρωση $[Cu^{+2}] = 2.5 \text{ mM}$ και $[In^{+3}] = 2.5 \text{ mM}$ και αλλαγή της συγκέντρωσης $[Se^{+4}]$ από 5 mM έως 7.5 mM.

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{on} = -1.2 \text{ V /SSE}$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{off} = -0.4 \text{ V/SSE}$. Το d.c. ορίστηκε στο 10% με χρόνο απόθεσης 0.1 s ανά κύκλο (δηλαδή E_{on} για 0.1 s και E_{off} για 0.9 s). Η απόθεση έγινε για 6.000 κύκλους φόρτισης ή ισοδύναμη απόθεση 10 λεπτών. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



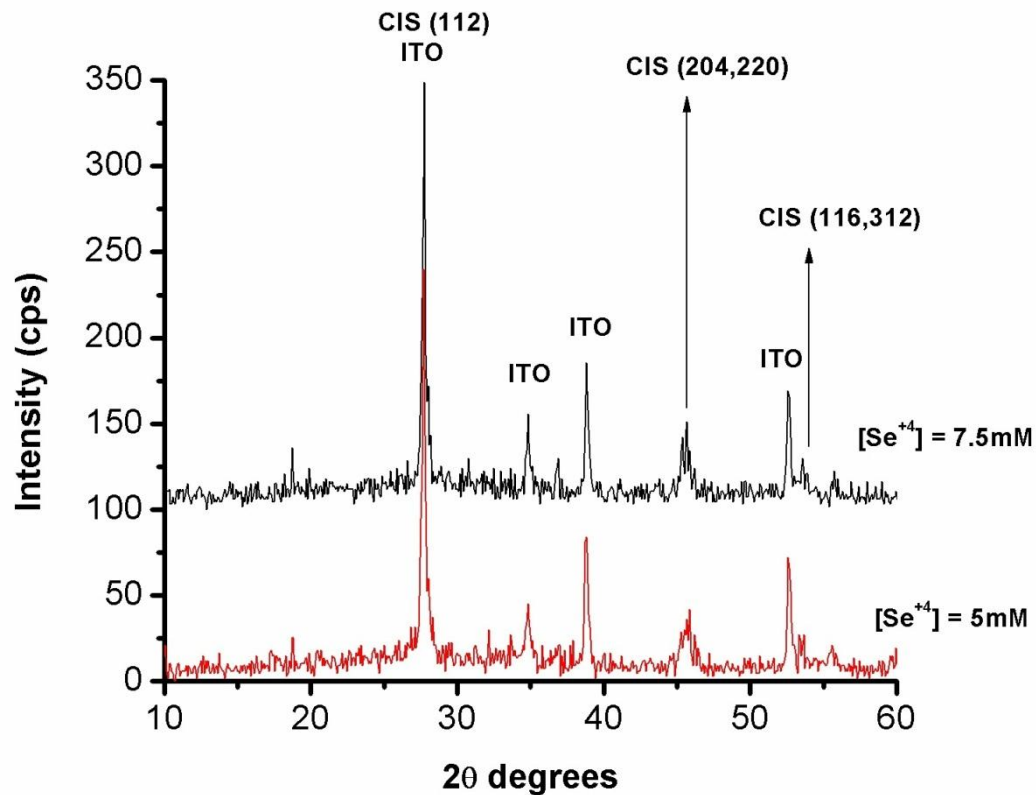
Διάγραμμα 6.17: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Σεληνίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το $CuInSe_2$ καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση Σεληνίου στο διάλυμα.

Πίνακας 6.17: Ένταση κορυφών τριμερούς $CuInSe_2$ (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	$[Se^{+4}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
p28 glass	5	189
p29 glass	7.5	194

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους $350^\circ C$ για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα δύο δείγματα.



Διάγραμμα 6.18: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Σεληνίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, μετά τη θερμική κατεργασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των διμερών και μη επιθυμητών τριμερών ενώσεων έχουν διαλυθεί όπως επίσης έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του $CuInSe_2$.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.18: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	$[\text{Se}^{+4}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	% Διαφορά
p28 glass	5	240	+27%
p29 glass	7.5	249	+28%

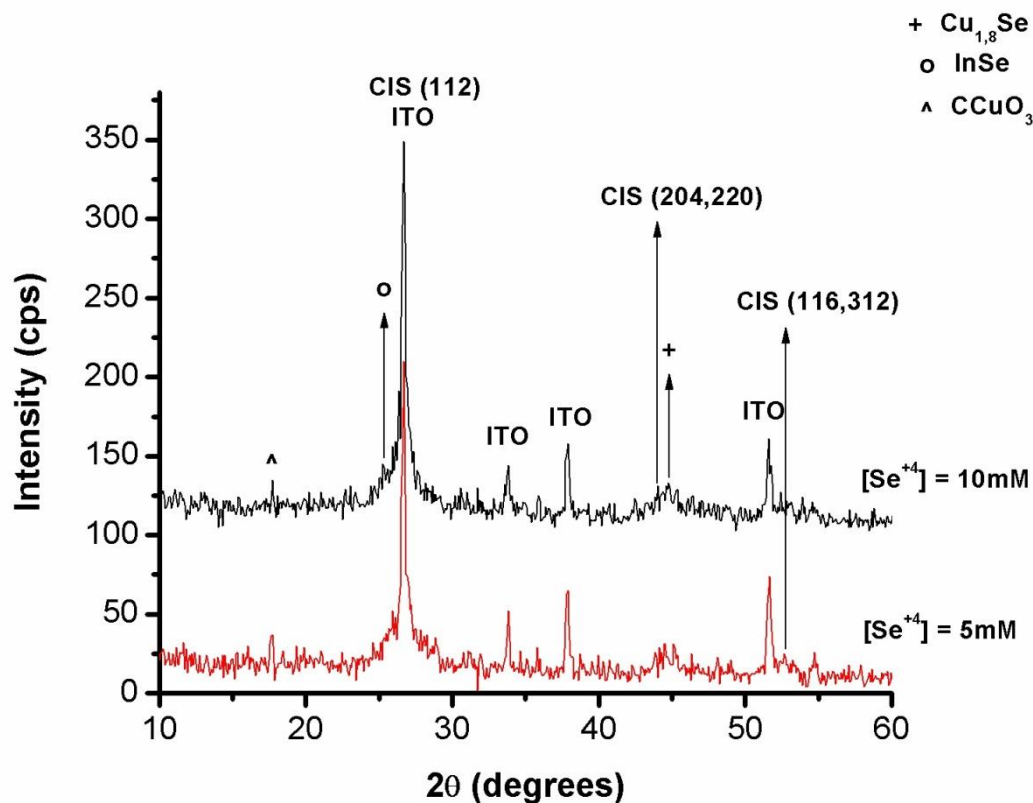
Η διαφορά στη συγκέντρωση ιόντων Se δεν φαίνεται να επηρεάζει τη δημιουργία του επιθυμητού τριμερούς. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η περίσσεια των ιόντων σεληνίου δεν λαμβάνουν μέρος σε κάποια ηλεκτροχημική σύνθεση, εφόσον δεν υπάρχει περίσσεια ιόντων ινδίου ή χαλκού.

Γ) Συστάσεις διαλύματος [2.5 : 10 : x]

❖ Διαγράμματα XRD

Στα παρακάτω πειράματα μελετήθηκε η διαφοροποίηση της σύστασης του διαλύματος με σταθερή συγκέντρωση $[\text{Cu}^{+2}] = 2.5 \text{ mM}$ και $[\text{In}^{+3}] = 10 \text{ mM}$ και αλλαγή της συγκέντρωσης $[\text{Se}^{+4}]$ από 5 mM έως 10 mM.

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{\text{on}} = -1.2 \text{ V/SSE}$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{\text{off}} = -0.4 \text{ V/SSE}$. Το d.c. ορίστηκε στο 10%, με χρόνο απόθεσης 0.1 s ανά κύκλο (δηλαδή E_{on} για 0.1 s και E_{off} για 0.9 s). Η απόθεση έγινε για 6.000 κύκλους φόρτισης ή ισοδύναμη απόθεση 10 λεπτών. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



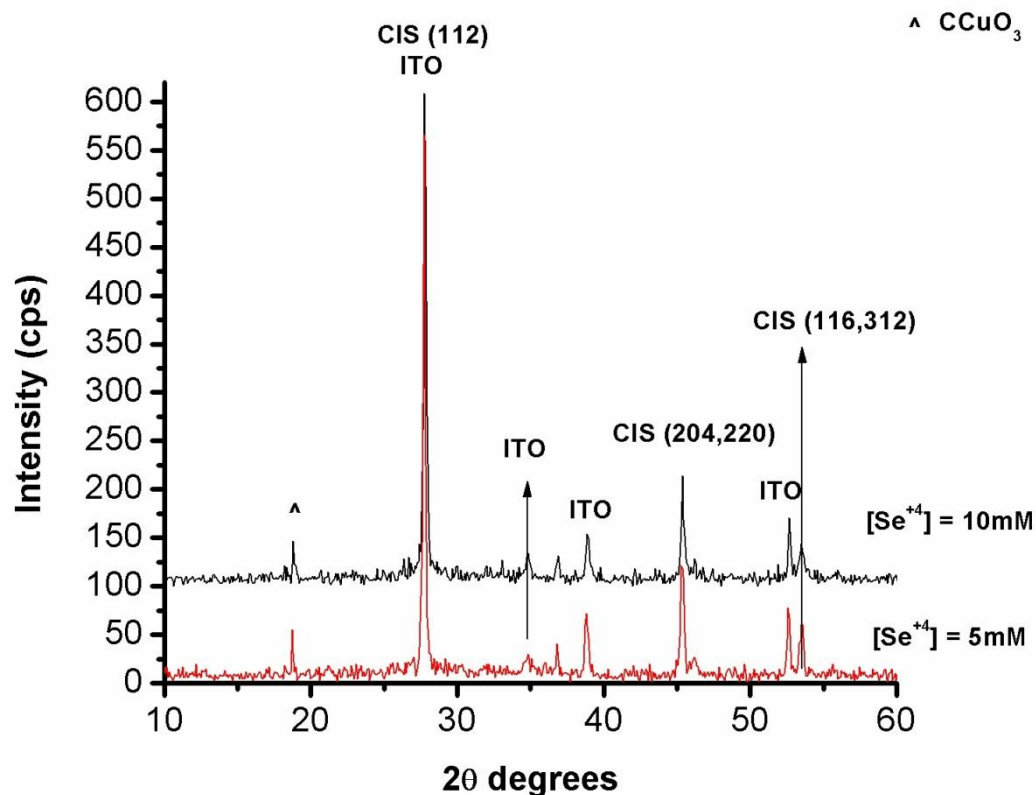
Διάγραμμα 6.19: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Σεληνίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση Σεληνίου στο διάλυμα.

Πίνακας 6.19: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	[Se ⁺⁴] (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
p25 glass	5	210
p26 glass	10	249

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα δύο δείγματα.



Διάγραμμα 6.20: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Σεληνίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των διμερών και μη επιθυμητών τριμερών ενώσεων έχουν διαλυθεί όπως επίσης έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του CuInSe_2 .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.20: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	$[\text{Se}^{+4}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	% Διαφορά
p25 glass	5	565	+169%
p26 glass	10	508	+104%

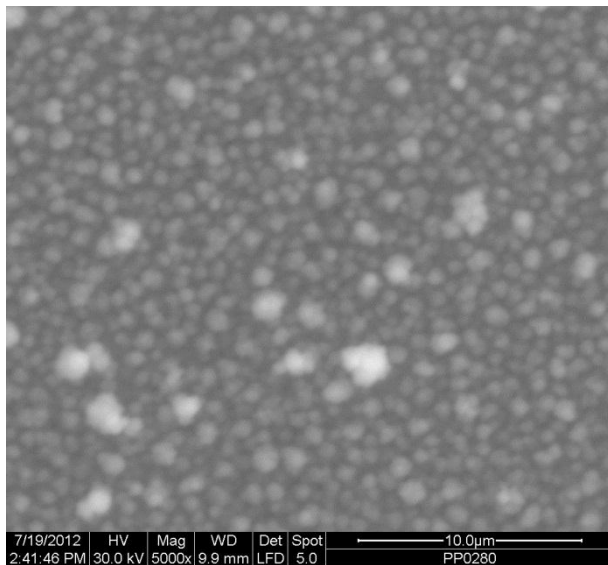
Παρατηρούμε ότι η ποιότητα του δείγματος βελτιώθηκε έως και 1.7 φορές μετά την θερμική κατεργασία. Τα δύο προηγούμενα δείγματα επιβεβαιώνουν αποτελέσματα

παλιότερων εργασιών που καταδεικνύουν τις παρούσες συνθήκες ως τις βέλτιστες μιας και παρουσίασαν πολυκρυσταλλική σύνθεση του CuInSe_2 και πριν αλλά και μετά τη θερμική κατεργασία.

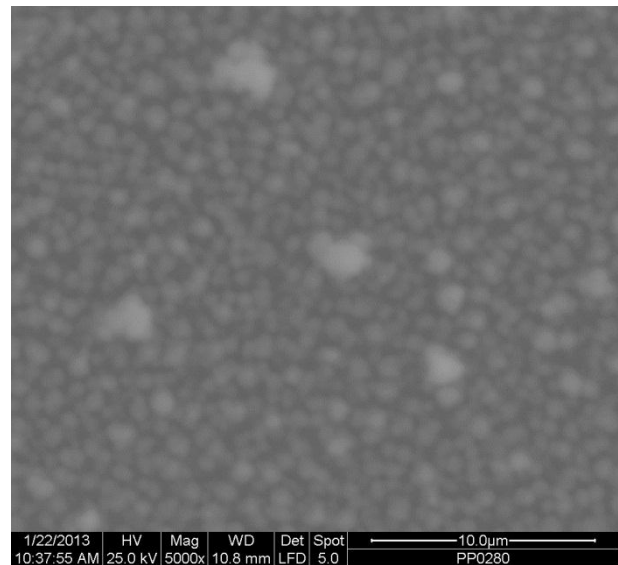
❖ Εξέταση με SEM

Στη συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες που προέρχονται από την εξέταση μέρους των δειγμάτων μέσω της ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, πριν και μετά την ανόπτηση τους για 30 λεπτά σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C .

p25 glass με σύσταση διαλύματος [2.5:10:5]

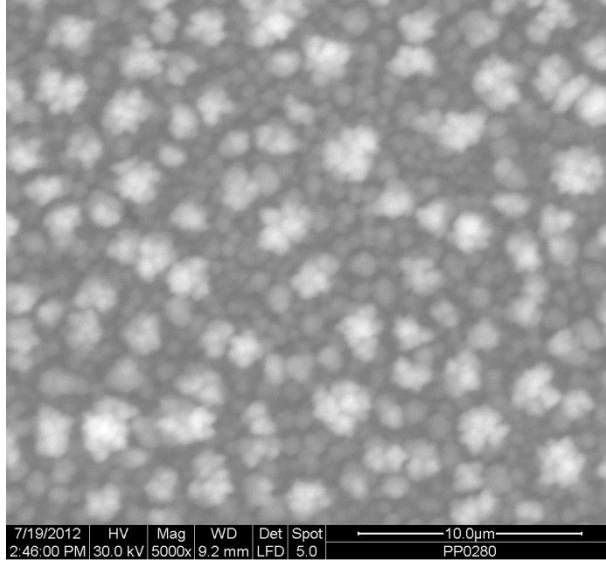


Πριν τη θερμική κατεργασία

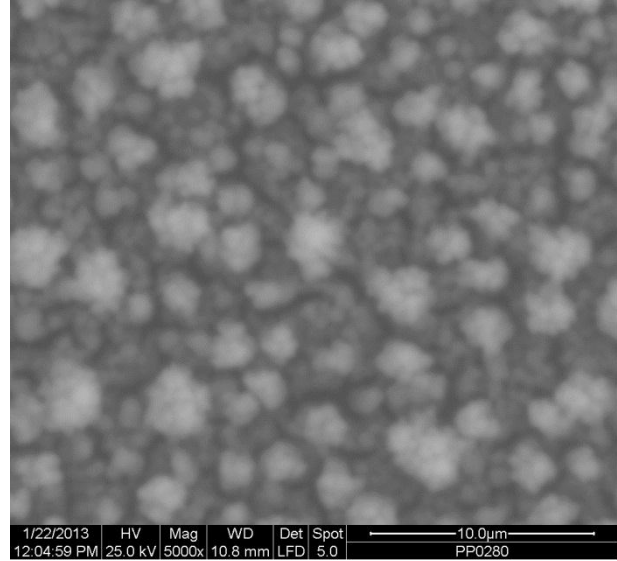


Μετά τη θερμική κατεργασία

p26 glass με σύσταση διαλύματος [2.5:10:10]



Πριν τη θερμική κατεργασία



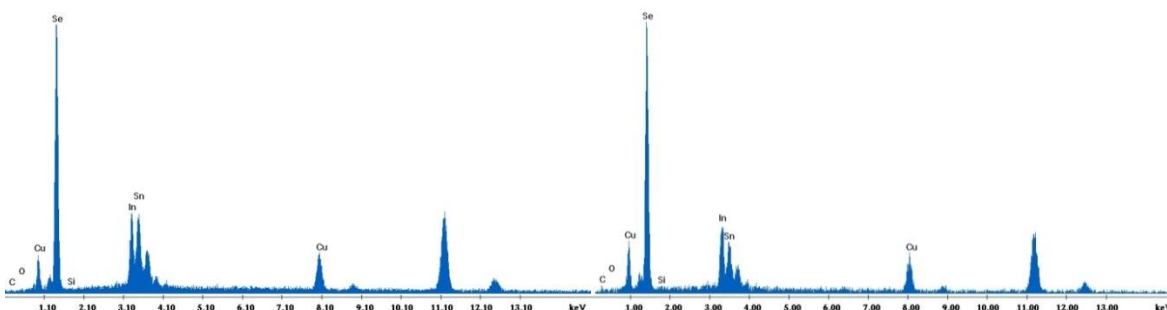
Μετά τη θερμική κατεργασία

Τα παραπάνω δείγματα είναι σε κλίματα 10 μm. Λόγω της κακής αγωγιμότητας του υποστρώματος ΙΤΟ, δεν ήταν δυνατή περαιτέρω μεγέθυνση.

Στα δείγματα παραπάνω, μπορούμε να δούμε τους κρυσταλλίτες του τριμερούς CuInSe_2 . Οι κρυσταλλίτες φαίνονται να σχηματίζουν σφαιρικές δομές, με αρκετά μεγάλη συνοχή και ομοιογένεια στο βάθος του υλικού και μεγαλύτερα, πιο άμορφα, συσσωματώματα στην επιφάνεια. Μετά τη θερμική κατεργασία φαίνεται να αυξάνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών του χαλκοπυρίτη.

❖ Ανάλυση EDAX

Στο δείγμα p26 glass κάναμε στοιχειακή ανάλυση σε διαφορετικά σημεία του δείγματος με σκοπό να δούμε αν υπάρχει διαφορά στη σύσταση ή την αναλογία των στοιχείων σε πιο λευκές σε σύγκριση με πιο σκούρες περιοχές του δείγματος, όπως αυτές παρατηρήθηκαν στις εικόνες του SEM. Παρακάτω παρατίθενται οι χάρτες τις στοιχειακής ανάλυση των δύο σημείων:



Εικόνα 6.3: Στοιχειακή ανάλυση σημείων του δείγματος p26 glass των σκούρων σημείων (αριστερά) και τα λευκών σημείων (δεξιά).

Είναι εμφανές ότι δεν υπάρχει στοιχειακή διαφορά ανάμεσα στα δύο σημεία.

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των αποθεμάτων καθώς και οι λόγοι Cu/In και Se/(Cu+In), αντίστοιχα, στις διάφορες συστάσεις διαλυμάτων:

Πίνακας 6.21: στοιχειακή ανάλυση δείγματος, at % κάθε συστατικού και οι λόγοι $\frac{Cu}{In}$ και $\frac{Se}{Cu+In}$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Δείγμα	Πριν τη θερμική κατεργασία					Μετά τη θερμική κατεργασία				
	Cu	In	Se	$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu + In}$	Cu	In	Se	$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu + In}$
p25 glass	8.8	7.62	25.96	1.15	1.58	14.74	23.91	36.34	0.62	0.94
p26 glass	10.41	10.96	55.41	0.95	2.59	13.71	25.14	37.15	0.55	0.96

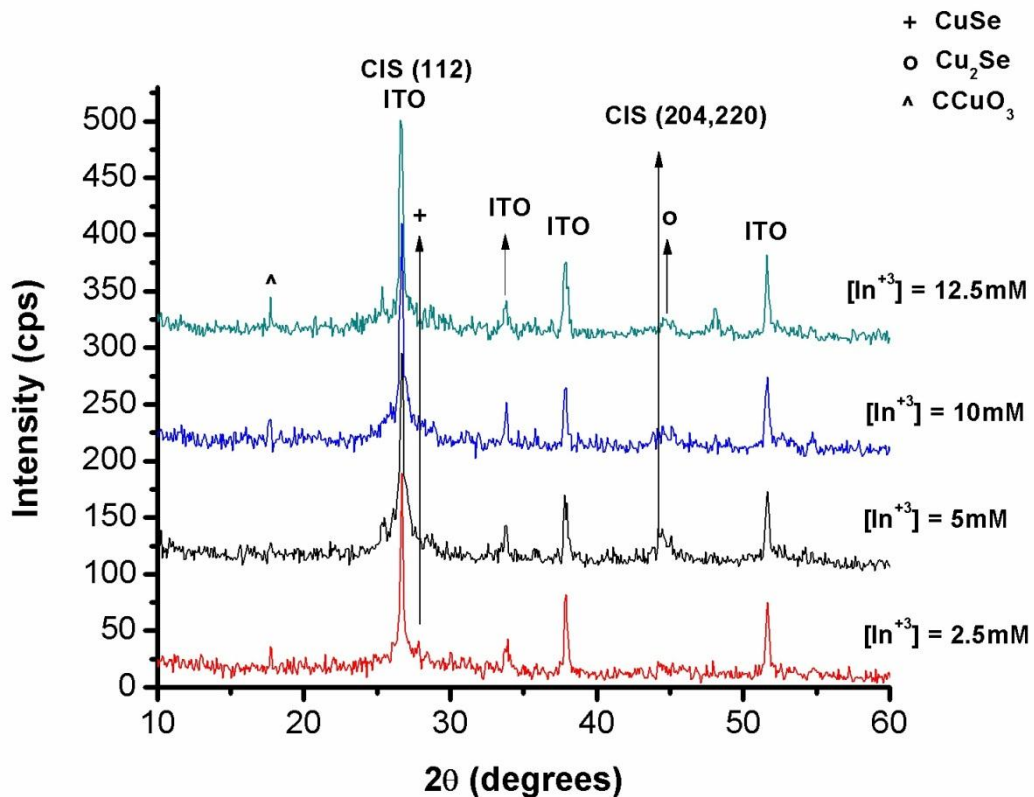
Από τον παραπάνω πίνακα πριν τη θερμική κατεργασία, παρατηρούμε, ότι η σύσταση του Se στο δείγμα **p26 glass** είναι περίπου διπλάσια από αυτή του δείγματος **p25 glass**, κάτι που συμφωνεί την αρχική σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όμως με τη θερμική κατεργασία και διάλυση των διμερών ενώσεων οι τιμές αυτές εξισορροπούνται. Επίσης το δείγμα **p26 glass** φαίνεται να έχει μεγαλύτερη σύσταση σε Cu και In σε σχέση με το **p25 glass**, κάτι που επίσης αλλάζει μετά τη θερμική κατεργασία. Παρόλα αυτά βέβαια η αναλογία $\frac{Se}{Cu+In}$ στο δεύτερο δείγμα είναι αρκετά μεγαλύτερη απο αυτή του πρώτου, αλλά και του αναμενόμενου. Και στις δυο όμως περιπτώσεις η αναλογία αυτή τείνει στην αναμενόμενη τιμή μετά την ανόπτηση. Η αναλογία $\frac{Cu}{In}$, από την άλλη μεριά, είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή και στα δύο δείγματα πριν την ανόπτηση.

Δ) Συστάσεις διαλύματος [2.5 : x : 5]

❖ Διαγράμματα XRD

Στα παρακάτω πειράματα μελετήθηκε η διαφοροποίηση της σύστασης του διαλύματος με σταθερή συγκέντρωση $[Cu^{+2}] = 2.5 \text{ mM}$ και $[Se^{+4}] = 5 \text{ mM}$ και αλλαγή της συγκέντρωσης $[In^{+3}]$ από 2.5 mM έως 12.5 mM.

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{on} = -1.2 \text{ V/SSE}$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{off} = -0.4 \text{ V/SSE}$. Το d.c. ορίστηκε στο 10%, με χρόνο απόθεσης 0.1 s ανά κύκλο (δηλαδή E_{on} για 0.1 s και E_{off} για 0.9 s). Η απόθεση έγινε για 6.000 κύκλους φόρτισης ή ισοδύναμη απόθεση 10 λεπτών. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



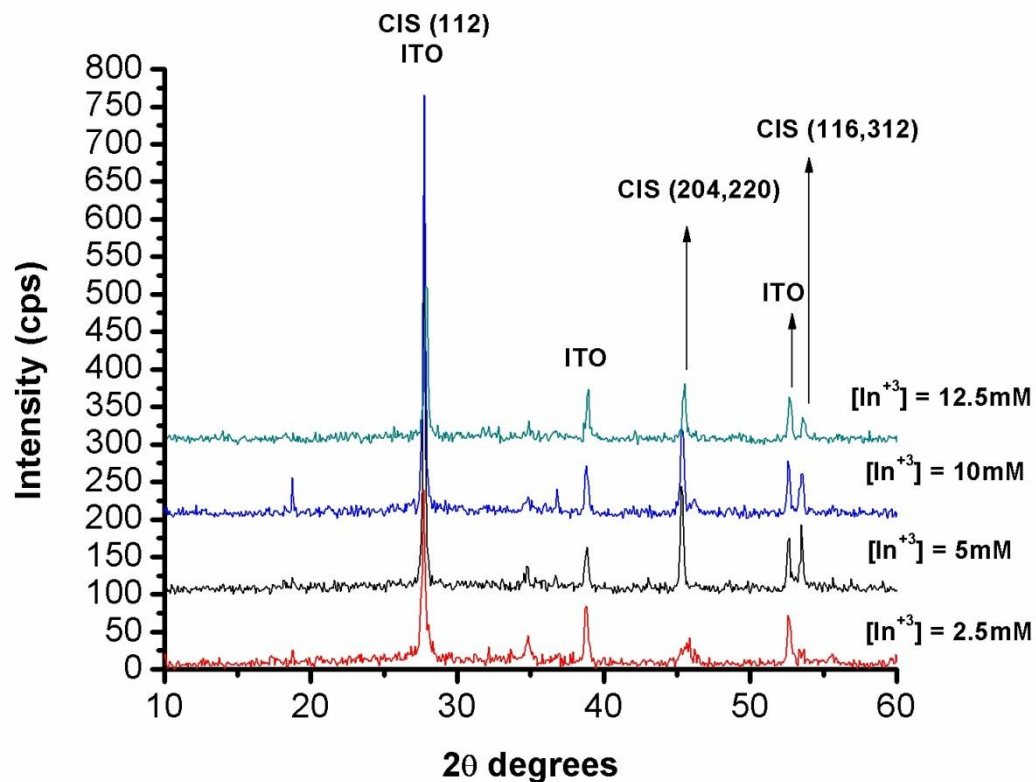
Διάγραμμα 6.21: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Ινδίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση Ινδίου στο διάλυμα.

Πίνακας 6.22: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	$[\text{In}^{+3}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
p28 glass	2.5	189
p30 glass	5	195
p25 glass	10	210
p12 glass	12.5	201

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους $350\text{ }^\circ\text{C}$ για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα τέσσερα δείγματα.



Διάγραμμα 6.22: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Ινδίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, μετά τη θερμική κατεργασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των διμερών και μη επιθυμητών τριμερών ενώσεων έχουν διαλυθεί όπως επίσης έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του CuInSe_2 .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.23: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	$[\text{In}^{+3}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	% Διαφορά
p28 glass	2.5	240	+27%
p30 glass	5	517	+165%
p25 glass	10	565	+169%
p12 glass	12.5	210	+4%

Παρατηρούμε ότι η ποιότητα του δείγματος βελτιώθηκε έως και 1.7 φορές μετά την θερμική κατεργασία. Για μια ακόμη φορά φαίνεται ότι πολύ μεγάλε αλλά και πολύ μικρές συγκεντρώσεις ιόντων $[\text{In}^{+3}]$ στο ηλεκτροχημικό λουτρό δεν ευνοούν την διαδικασία την σύνθεσης του CuInSe_2 .

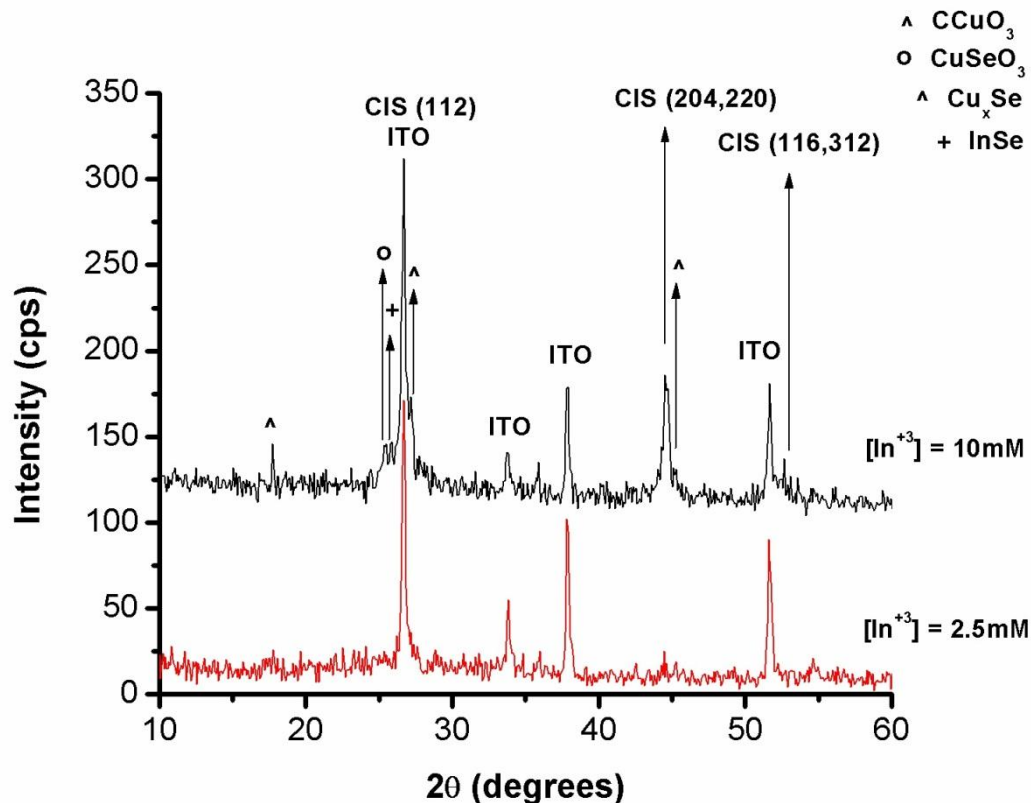
E) Συστάσεις διαλύματος [5: x : 5]

❖ Διαγράμματα XRD

Στα παρακάτω πειράματα μελετήθηκε η διαφοροποίηση της σύστασης του διαλύματος με σταθερή συγκέντρωση $[\text{Cu}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ και $[\text{Se}^{+4}] = 5 \text{ mM}$ και αλλαγή της συγκέντρωσης $[\text{In}^{+3}]$ από 2.5 mM έως 10 mM.

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{\text{on}} = -1.2 \text{ V /SSE}$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{\text{off}} = -0.4 \text{ V/SSE}$. Το d.c. ορίστηκε στο 10%, με χρόνο απόθεσης 0.1 s ανά κύκλο (δηλαδή E_{on} για 0.1 s και E_{off} για 0.9 s). Η απόθεση

έγινε για 6.000 κύκλους φόρτισης ή ισοδύναμη απόθεση 10 λεπτών. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



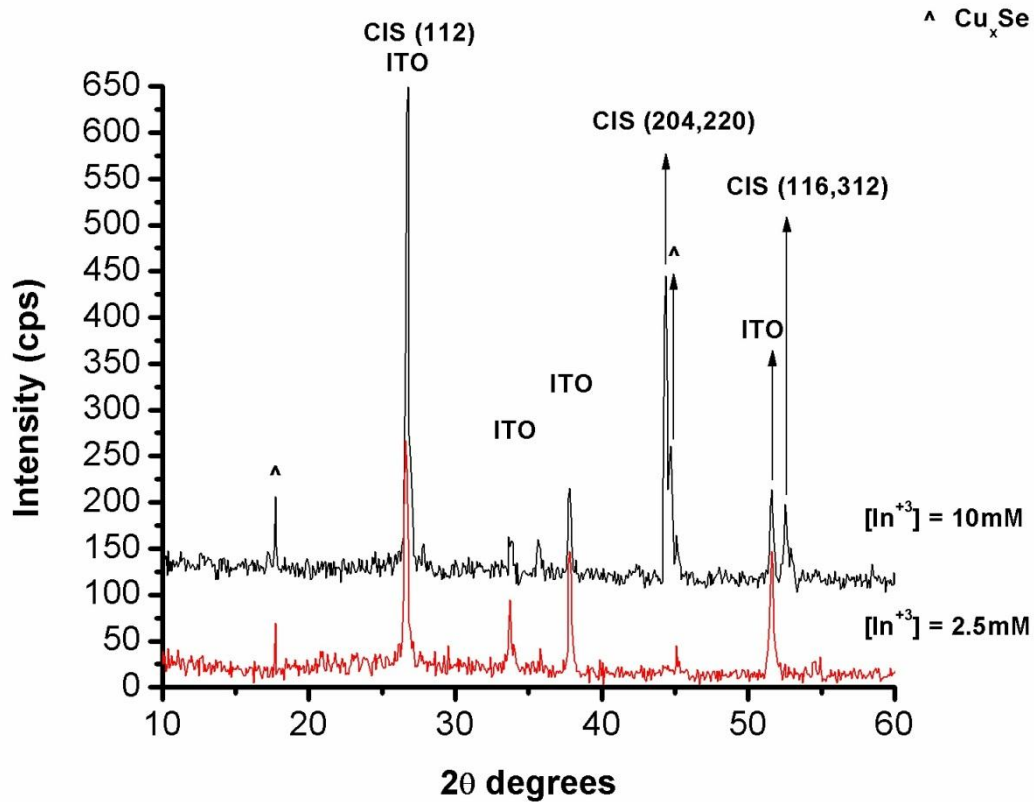
Διάγραμμα 6.23: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Ινδίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση Ινδίου στο διάλυμα.

Πίνακας 6.24: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	$[\text{In}^{+3}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
p23 glass	2.5	171
p24 glass	10	212

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον αζώτου στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα δύο δείγματα.



Διάγραμμα 6.24: XRD δειγμάτων με διαφορετικά συστάσεις διαλυμάτων ως προς τα ιόντα Ινδίου, υπό επίδραση παλμικού δυναμικού, μετά τη θερμική κατεργασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των διμερών και μη επιθυμητών τριμερών ενώσεων έχουν διαλυθεί όπως επίσης έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του CuInSe_2 .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.26: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	$[\text{In}^{+3}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	% Διαφορά
p23 glass	2.5	267	+56%
p24 glass	10	549	+159%

Φαίνεται και εδώ ότι η πολύ μικρές συγκεντρώσεις $[In^{+3}]$ στο ηλεκτροχημικό λουτρό δεν ευνοούν την διαδικασία την σύνθεσης του $CuInSe_2$ παρόλο που έχουμε αυξήσει και τη συγκέντρωση ιόντων $[Cu^{+2}]$ στο λουτρό.

ΣΤ) Σύγκριση αποτελεσμάτων

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα σε απόλυτους αριθμούς ως προς την κύρια κορυφή του $CuInSe_2$ (112) πριν και μετά την ανόπτηση, όπως και η ποσοστιαία διαφορά τους. Επίσης φαίνονται οι στοιχειακές αναλύσεις για μέρος των δειγμάτων και οι λόγοι $\frac{Cu}{In}$ και $\frac{Se}{Cu+In}$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.26: Ένταση κορυφών τριμερούς $CuInSe_2$ (112) πριν και μετά τη θερμική κατεργασία για κάθε χημική σύσταση που έγινε όπως και η ποσοστιαία διαφορά ανάμεσα τους.

Δείγμα	$[Cu^{+2}]$ (mM)	$[In^{+3}]$ (mM)	$[Se^{+4}]$ (mM)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Διαφορά %
p12 glass	2.5	12.5	5	201	210	+4%
p21 glass	1	10	2	152	246	+62%
p22 glass	1	5	2	145	258	+78%
p23 glass	5	2.5	5	171	267	+56%
p24 glass	5	10	5	212	549	+159%
p25 glass	2.5	10	5	210	565	+169%
p26 glass	2.5	10	10	249	509	+104%
p27 glass	1	2	2	185	169	-9%
p28 glass	2.5	2.5	5	189	240	+27%
p29 glass	2.5	2.5	7.5	194	249	+28%
p30 glass	2.5	5	5	195	517	+165%

Πίνακας 6.27: Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων, at % κάθε προδρόμου και οι λόγοι $\frac{Cu}{In}$ και $\frac{Se}{Cu+In}$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

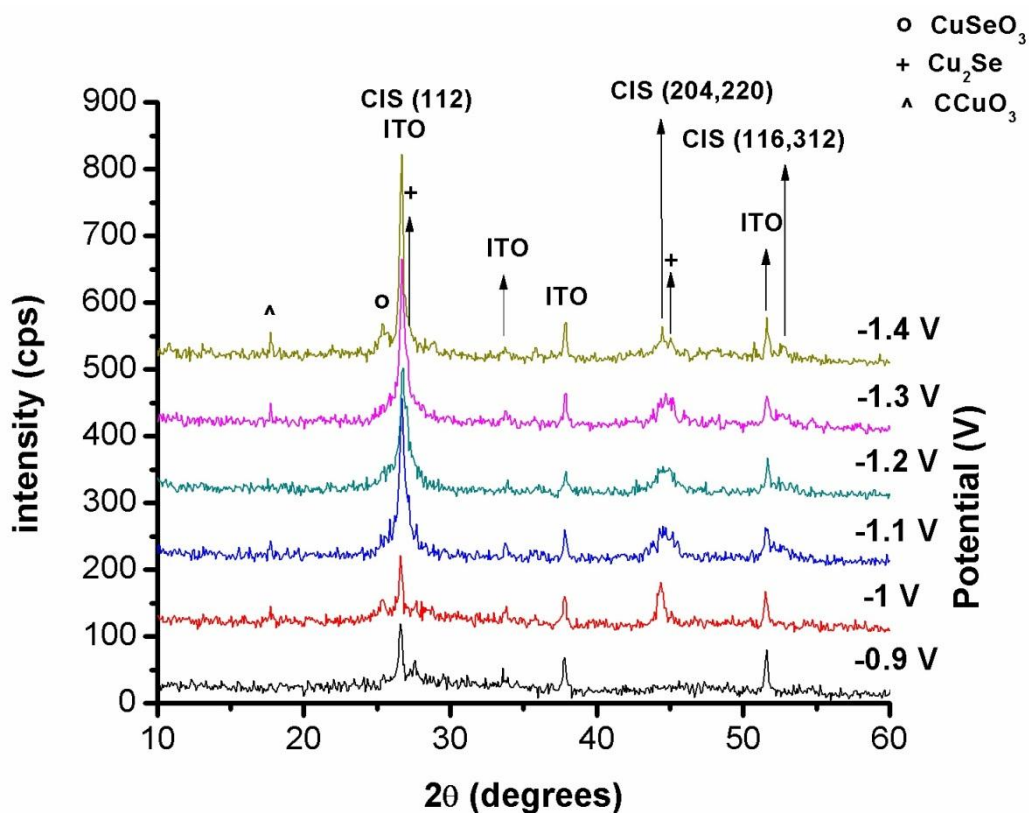
Συστάσεις ηλεκτρολυτικών λουτρών	Πριν τη θερμική κατεργασία					Μετά τη θερμική κατεργασία				
	EDX (at %)			$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu+In}$	EDX (at %)			$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu+In}$
	Cu	In	Se			Cu	In	Se		
[1 : 10 : 2]	2.43	2.85	10.71	0.85	2.03	2.78	6.79	10.88	0.41	1.14
[1 : 5 : 2]	2.47	2.01	10.99	1.23	2.45	5.25	5.73	10.32	0.92	0.94
[2.5 : 10 : 5]	8.8	7.62	25.96	1.15	1.58	14.74	23.91	36.34	0.62	0.94
[2.5 : 10 : 10]	10.41	10.96	55.41	0.95	2.59	13.71	25.14	37.15	0.55	0.96

6.5.3 Επίδραση του δυναμικό αιχμής (φόρτισης)

❖ Διαγράμματα XRD

Στη σειρά πειραμάτων που ακολουθεί, μελετήθηκε η επίδραση του διαφορετικού δυναμικού αιχμής (φόρτισης) με σταθερό δυναμικό αναστροφής (αποφόρτισης).

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, κυμάνθηκε από $E_{on} = -0.9$ V/SSE έως $E_{on} = -1.4$ V /SSE, ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{off} = -0.4$ V/SSE. Το d.c. ορίστηκε στο 10%, με χρόνο απόθεσης 0.1 s ανά κύκλο (δηλαδή E_{on} για 0.1 s και E_{off} για 0.9 s). Η απόθεση έγινε για 6.000 κύκλους φόρτισης ή ισοδύναμη απόθεση 10 λεπτών. Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5]. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



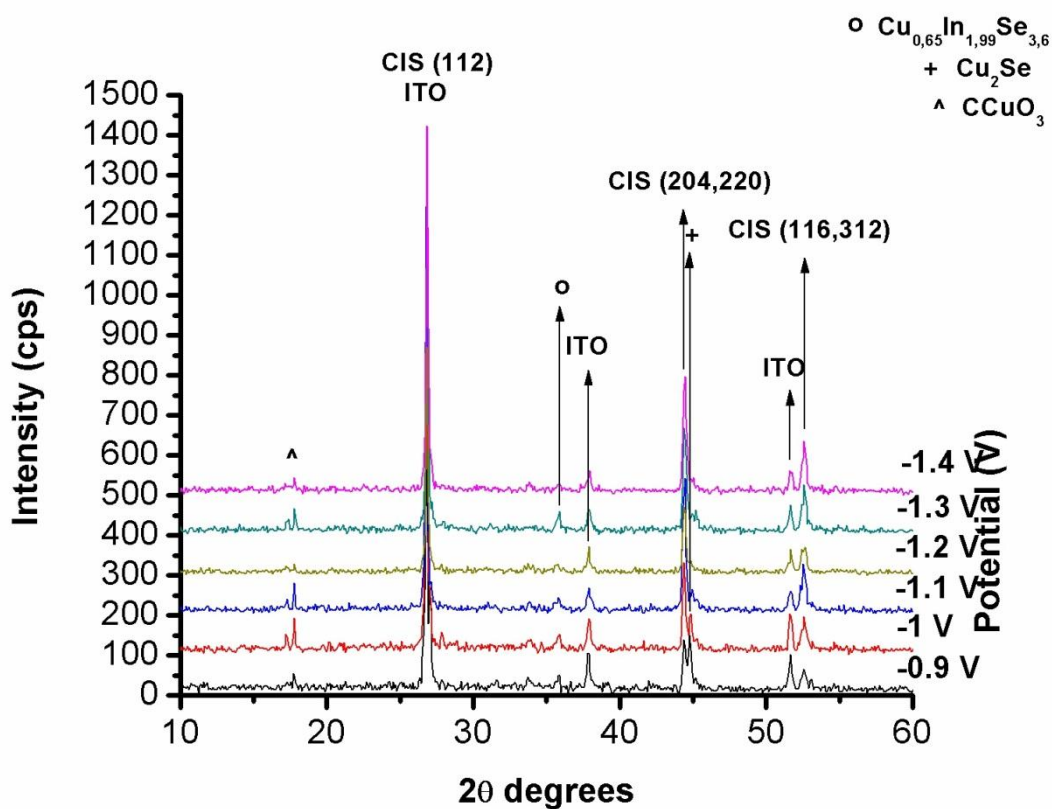
Διάγραμμα 6.25: XRD δειγμάτων με φόρτιση διαφορετικού παλμικού δυναμικού πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 καθώς αλλάζει η τιμή της τάσης αιχμής E_{on} .

Πίνακας 6.28: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	E_{on} (V/SSE)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
p39 glass	-0.9	119
p38 glass	-1.0	121
p37 glass	-1.1	257
p34 glass	-1.2	202
p36 glass	-1.3	266
p35 glass	-1.4	322

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον αζώτου στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα έξι δείγματα.



Διάγραμμα 6.26: XRD δειγμάτων με φόρτιση διαφορετικού παλμικού δυναμικού μετά τη θερμική κατεργασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αμέσως φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των διμερών και μη επιθυμητών τριμερών ενώσεων έχουν διαλυθεί όπως επίσης έχει βελτιωθεί και ευνοηθεί η κρυστάλλωση του CuInSe_2 . Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το δείγμα που παρασκευαστικέ υπό δυναμικό -0.9 V /SSE , όπου μέρος των διμερών δεν έχει διαλυθεί πλήρως.

Επίσης, στο δείγμα που παρασκευάστηκε σε δυναμικό -1.3 V/SSE , στις 35° περίπου, εμφανίζεται μια κορυφή που ταυτοποιείται ως τριμερές $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Se}_z$ με διαφορετικές αναλογίες. Οι κορυφές των παραπάνω τριμερών συμπίπτουν, οπότε δεν είναι εφικτό να διαπιστωθεί για πιο τριμερές ακριβώς μιλάμε. Τα κυριότερα που εμφανίζονται είναι το $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$, $\text{Cu}_{0.79}\text{In}_{2.33}\text{Se}_{3.6}$, $\text{Cu}_{0.65}\text{In}_{1.99}\text{Se}_{3.6}$, $\text{Cu}_{0.67}\text{In}_{2.01}\text{Se}_{3.6}$ και CuIn_3Se_5 .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.29: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	E_{on} (V/SSE)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Διαφορά %
p39 glass	-0.9	682	+473%
p38 glass	-1.0	996	+723%
p37 glass	-1.1	1021	+297%
p34 glass	-1.2	570	+182%
p36 glass	-1.3	886	+233%
p35 glass	-1.4	924	+187%

Παρατηρούμε μια πολύ μεγάλη αύξηση στην παρατηρούμενη κύρια κορυφή (112) του τριμερούς CuInSe_2 μετά τη θερμική κατεργασία των δειγμάτων.

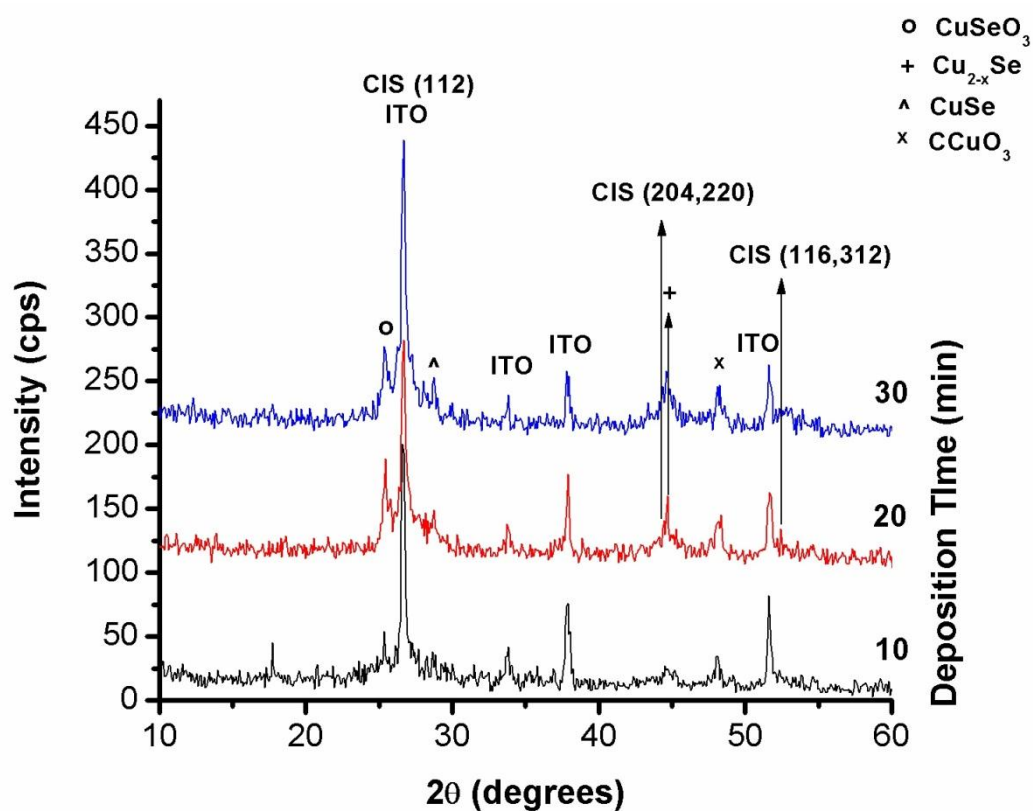
6.5.4 Επίδραση του χρόνου απόθεσης

A) *d.c.* = 33%

❖ Διαγράμματα XRD

Στην παρακάτω σειρά πειραμάτων, επιλέχθηκε ο χρόνος φόρτισης να είναι 0.1s και μελετήθηκαν αποθέσεις με ποσοστό χρόνου φόρτισης ως προς την εκφόρτιση (*d.c.*) 33%. Ο πραγματικός χρόνος απόθεσης κυμάνθηκε από 10 min έως και 30 min (που ισοδυναμεί με συνολικό χρόνο διεργασίας ηλεκτρόλυσης από 30 έως 90 min αντίστοιχα) ή διαφορετικά από 6.000 έως 18.000 κύκλους φόρτισης. Σκοπός η μελέτη της η επίδραση του παράγοντα αυτού στο σχηματισμό κρυσταλλικού CuInSe_2 .

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{\text{on}} = -1.2 \text{ V/SSE}$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{\text{off}} = -0.4 \text{ V/SSE}$. Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5]. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



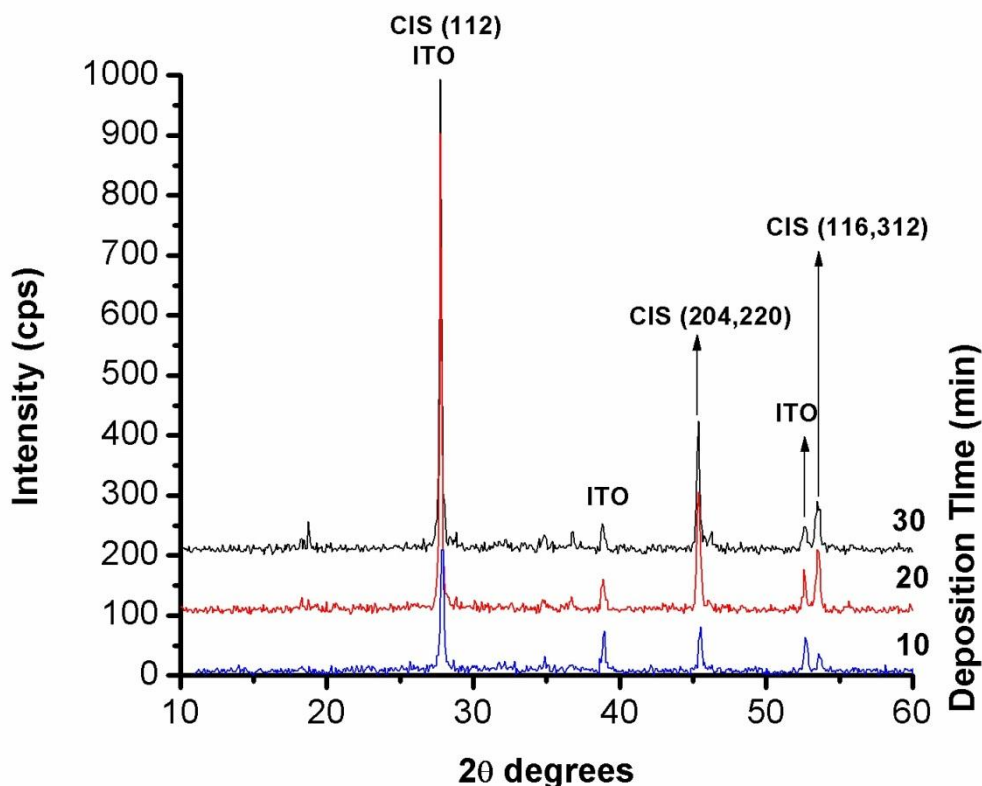
Διάγραμμα 6.27: XRD δειγμάτων με διαφορετικό χρόνο απόθεσης, σε ποσοστό φόρτισης/εκφόρτισης 33% και υπό την επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 καθώς αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης.

Πίνακας 6.30: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Χρόνος απόθεσης (min)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
p12 glass	10	201
p18 glass	20	182
p19 glass	30	239

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα τρία δείγματα.



Διάγραμμα 6.28: XRD δειγμάτων με διαφορετικό χρόνο απόθεσης, σε d.c. 33% και υπό την επίδραση παλμικού δυναμικού, μετά τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.31: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

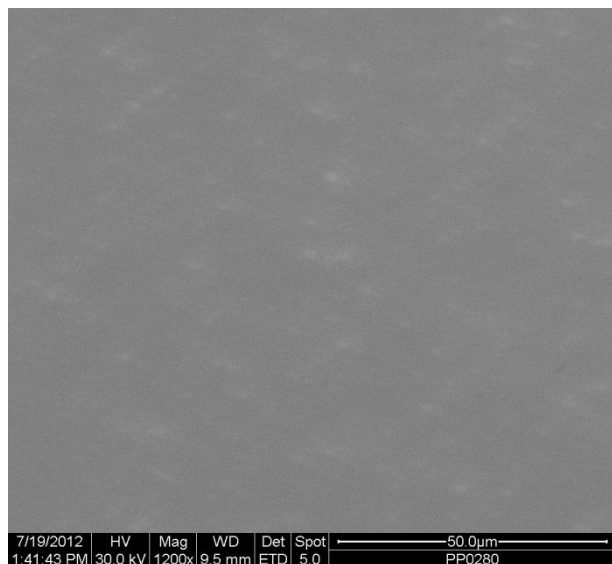
Όνομα δείγματος	Χρόνος απόθεσης (min)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Διαφορά %
p12 glass	10	210	+4%
p18 glass	20	802	+341%
p19 glass	30	793	+232%

Στις παρούσες συνθήκες βλέπουμε εκθετική αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης του τριμερούς CuInSe_2 καθώς αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης. Φαίνεται πως 10 λεπτά απόθεσης δεν παρέχουν ένα επαρκές στρώμα τριμερούς ώστε να μπορεί να γίνει μια σημαντική βελτίωση έπειτα. Χρόνος επιπλέον των 20 λεπτών όμως, φαίνεται να μην προσφέρει κάποια βελτίωση στο τελικό τριμερές.

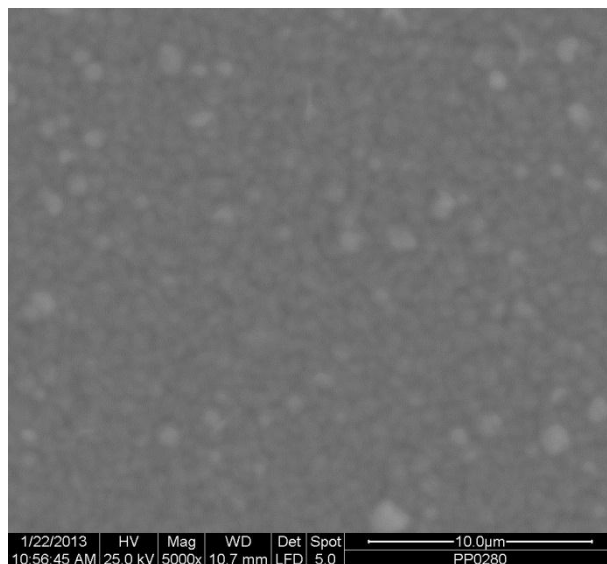
❖ Εξέταση με SEM

Στη συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες που προέρχονται από την εξέταση των δειγμάτων μέσω της ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωση, πριν και μετά την ανόπτηση τους για 30 λεπτά σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C .

p12 glass με πραγματικό χρόνο απόθεσης 10 min

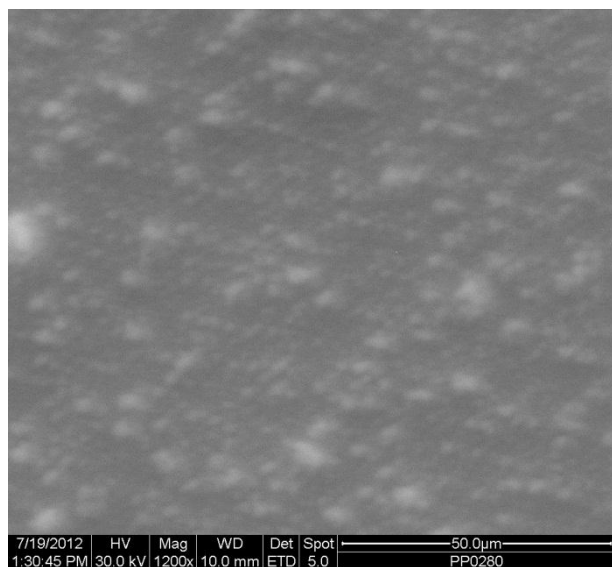


Πριν τη θερμική κατεργασία

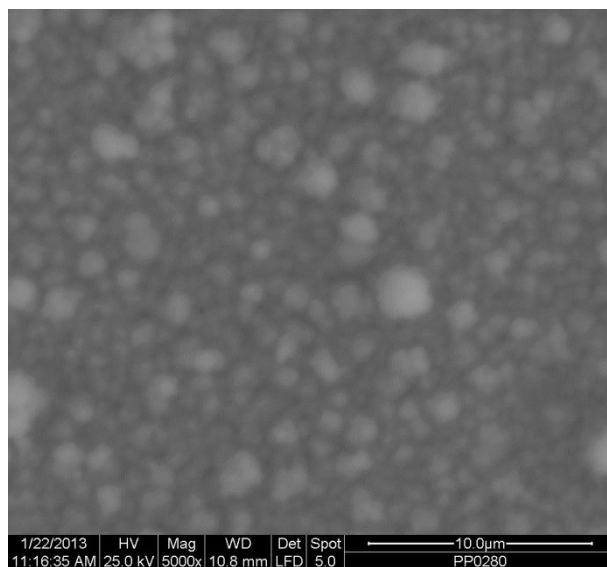


Μετά τη θερμική κατεργασία

p18 glass με πραγματικό χρόνο απόθεσης 20 min

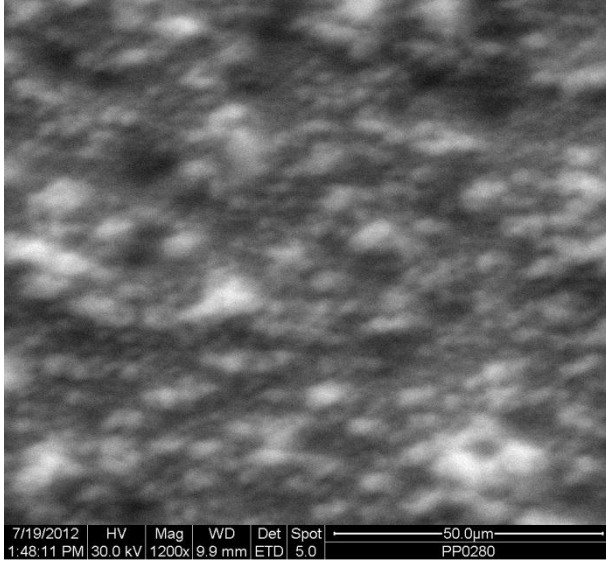


Πριν τη θερμική κατεργασία

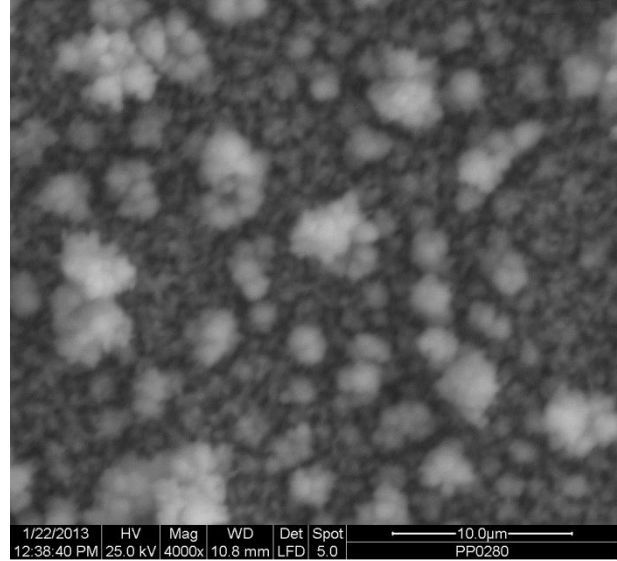


Μετά τη θερμική κατεργασία

p19 glass με πραγματικό χρόνο απόθεσης 30 min



Πριν τη θερμική κατεργασία



Μετά τη θερμική κατεργασία

Τα παραπάνω δείγματα, πριν τη θερμική κατεργασία, είναι σε κλίμακα 50 μm, λόγω της κακής αγωγιμότητας του υποστρώματος ITO με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η παρατήρηση των κρυσταλλιτών του χαλκοκυρίτη. Μετά όμως τη θερμική κατεργασία ήταν εφικτή η μεγέθυνση σε κλίμακα 10 μm, με αποτέλεσμα την ευδιάκριτη παρατήρηση των κρυσταλλιτών.

Στα δείγματα παραπάνω, γίνεται εύκολα φανερό ότι καθώς ο χρόνος απόθεσης αυξάνεται, αυξάνεται και το πάχος και η ανομοιομορφία του αποθέματος. Όπως έχουμε παρατηρήσει παραπάνω, οι λευκότερες περιοχές είναι κρυσταλλίτες μικρότερης ομοιομορφίας ενώ το σκουρότερο χρώμα που φαίνεται σαν υπόστρωμα, είναι περιοχές μεγαλύτερης ομοιογένειας.

❖ **Ανάλυση EDAX**

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των αποθεμάτων καθώς και οι λόγοι Cu/In και Se/(Cu+In), αντίστοιχα, στις διάφορες συστάσεις διαλυμάτων:

Πίνακας 6.32: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος, at % κάθε συστατικού και οι λόγοι $\frac{Cu}{In}$ και $\frac{Se}{Cu+In}$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Δείγμα	Πριν τη θερμική κατεργασία					Μετά τη θερμική κατεργασία				
	Cu	In	Se	$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu + In}$	Cu	In	Se	$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu + In}$
p12 glass	20.43	21.26	58.3	0.96	1.4	15.59	26.42	35.4	0.59	0.84
p18 glass	25.4	20.9	53.7	1.22	1.16	17.71	27.79	41.3	0.64	0.91
p19 glass	26.2	20.81	52.98	1.26	1.13	20.74	27.69	43.17	0.75	0.89

Από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε ότι πριν τη θερμική κατεργασία η αναλογία $\frac{Se}{Cu+In}$ στα δείγματα είναι λίγο μεγαλύτερη από την αναμενόμενη (από 1.13 έως 1.4 αντί για 1 που είναι το αναμενόμενο), αλλά μειώνεται μετά τη θερμική κατεργασία σε τιμές 0.84-0.91. Η αναλογία $\frac{Cu}{In}$ είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή στο πρώτο δείγμα **p12 glass** αλλά ελαφρώς μεγαλύτερη του αναμενόμενου στα άλλα δύο πριν τη θερμική κατεργασία. Αμέσως μετά, και αυτή μειώνεται για να προσεγγίσει τιμές από 0.59 έως 0.75, που είναι χαμηλότερες τις αναμενόμενης.

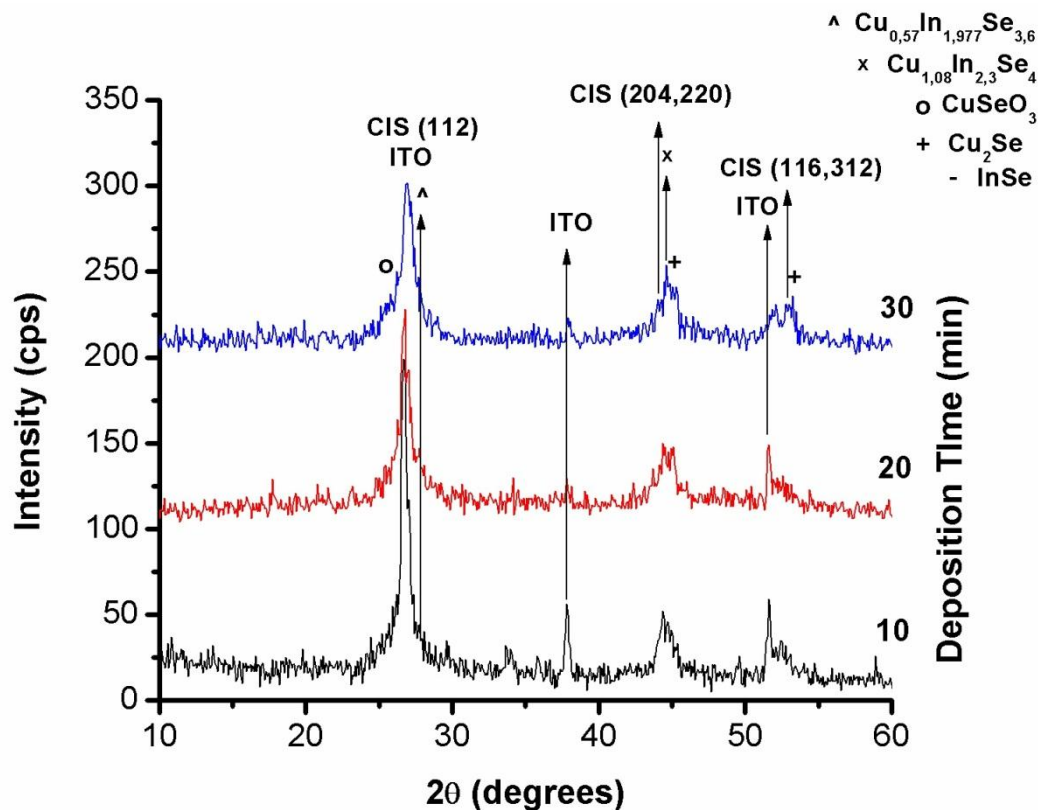
B) d.c. = 10%

❖ Διαγράμματα XRD

Στην παρακάτω σειρά πειραμάτων. επιλέχθηκε ο χρόνος φόρτισης να είναι 0.1 s και μελετήθηκαν αποθέσεις με ποσοστό χρόνου φόρτισης ως προς την εκφόρτιση (d.c.) 10%. Ο πραγματικός χρόνος απόθεσης κυμάνθηκε από 10 έως και 30 λεπτά (που ισοδυναμεί με συνολικό χρόνο διεργασίας ηλεκτρόλυσης από 100 έως 300 λεπτά αντίστοιχα), ή διαφορετικά από 6.000 έως 18.000 κύκλους φόρτισης. Σκοπός η μελέτη της η επίδραση του παράγοντα αυτού στο σχηματισμό κρυσταλλικού $CuInSe_2$.

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{on} = -1.2$ V/SSE ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{off} = -0.4$ V/SSE. Η σύσταση του

διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5]. Το καθοδικό αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα ITO έχει υποστεί διεργασία ενεργοποίησης για 30 s.



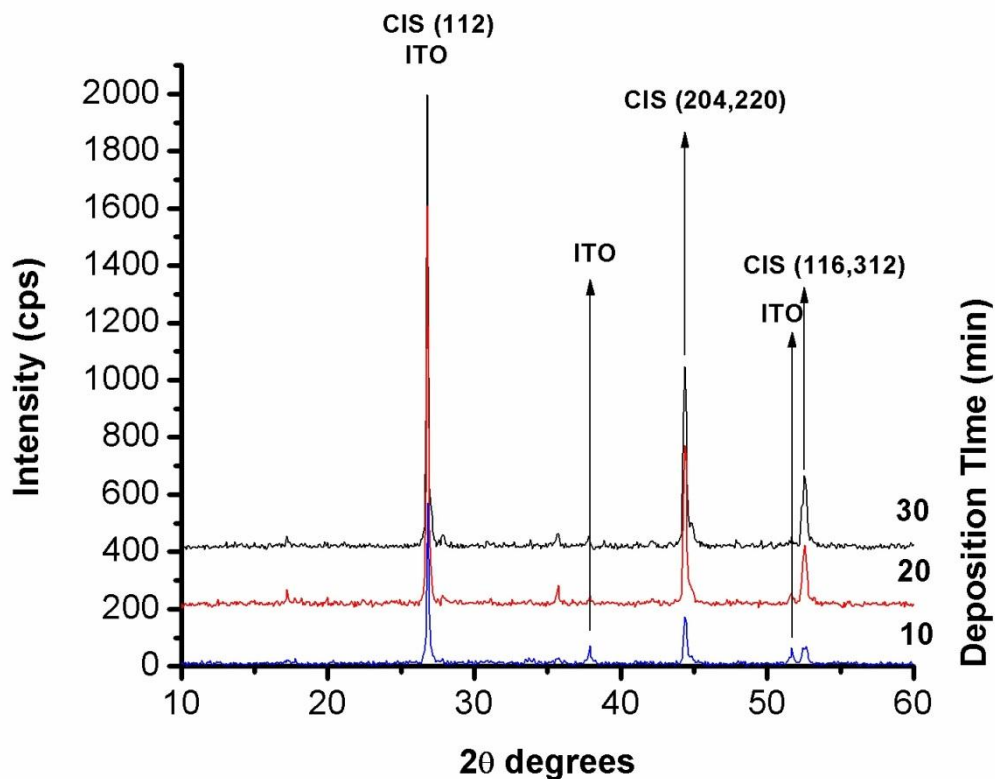
Διάγραμμα 6.29: XRD δειγμάτων με διαφορετικό χρόνο απόθεσης, σε d.c. 10% και υπό την επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 καθώς αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης.

Πίνακας 6.33: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Χρόνος απόθεσης (min)	Ένταση κύριας κορυφής (112) πριν την ανόπτηση (cps)
p14 glass	10	199
p42 glass	20	128
p43 glass	30	102

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα τρία δείγματα.



Διάγραμμα 6.30: XRD δειγμάτων με διαφορετικό χρόνο απόθεσης, σε d.c. 10% και υπό την επίδραση παλμικού δυναμικού, μετά τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.34: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Χρόνος απόθεσης (min)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Διαφορά %
p14 glass	10	570	+186%
P42 glass	20	1408	+1000%
P43 glass	30	1597	+1465%

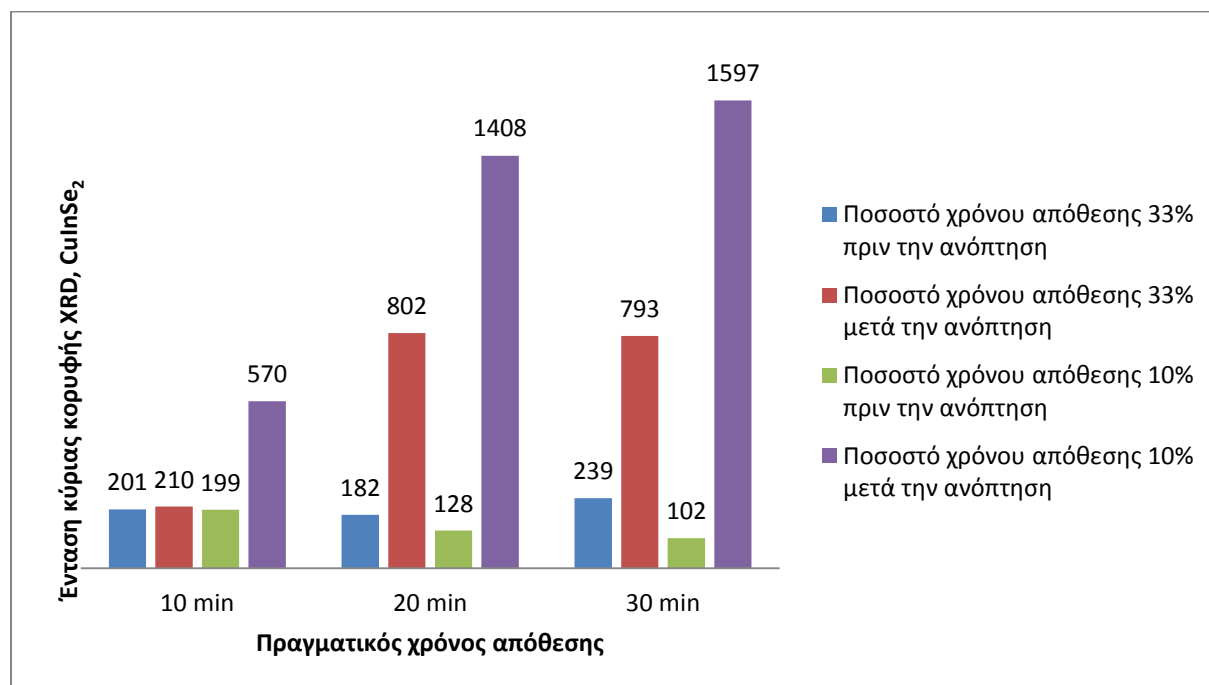
Η παρούσα σειρά πειραμάτων επιβεβαιώνει ότι έδειξε και η προηγούμενη σειρά. Βλέπουμε εκθετική αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης του τριμερούς CuInSe_2 καθώς αυξάνεται ο χρόνος απόθεσης. Φαίνεται πως 10 λεπτά απόθεσης δεν παρέχουν ένα επαρκές

στρώμα τριμερούς ώστε να μπορεί να γίνει μια σημαντική βελτίωση έπειτα. Χρόνος επιπλέον των 20 λεπτών όμως, φαίνεται να προσφέρει κάποια βελτίωση στο τελικό τριμερές, αλλά με αργότερο ρυθμό.

Επίσης βλέπουμε πως με ποσοστό χρόνου απόθεσης ίσο με 10% έχουμε πολύ καλύτερα αποτελέσματα στη σύνθεση του τριμερούς CuInSe_2 , που μας ενδιαφέρει.

Γ) Σύγκριση αποτελεσμάτων

Στις παραπάνω σειρές πειραμάτων επιβεβαιώνεται ότι παλμοί μικρής διάρκειας ευνοούν τη δημιουργία πολυκρυσταλλικών στρωμάτων τριμερούς CuInSe_2 . Επίσης, καθώς αυξάνει ο χρόνος απόθεσης έχουμε μεγαλύτερες κορυφές XRD, κάτι που ερμηνεύεται ως καλύτερης κρυσταλλικότητας τριμερές και σε παχύτερα στρώματα. Αυτό φαίνεται συγκεντρωτικά στο παρακάτω διάγραμμα 6.31.



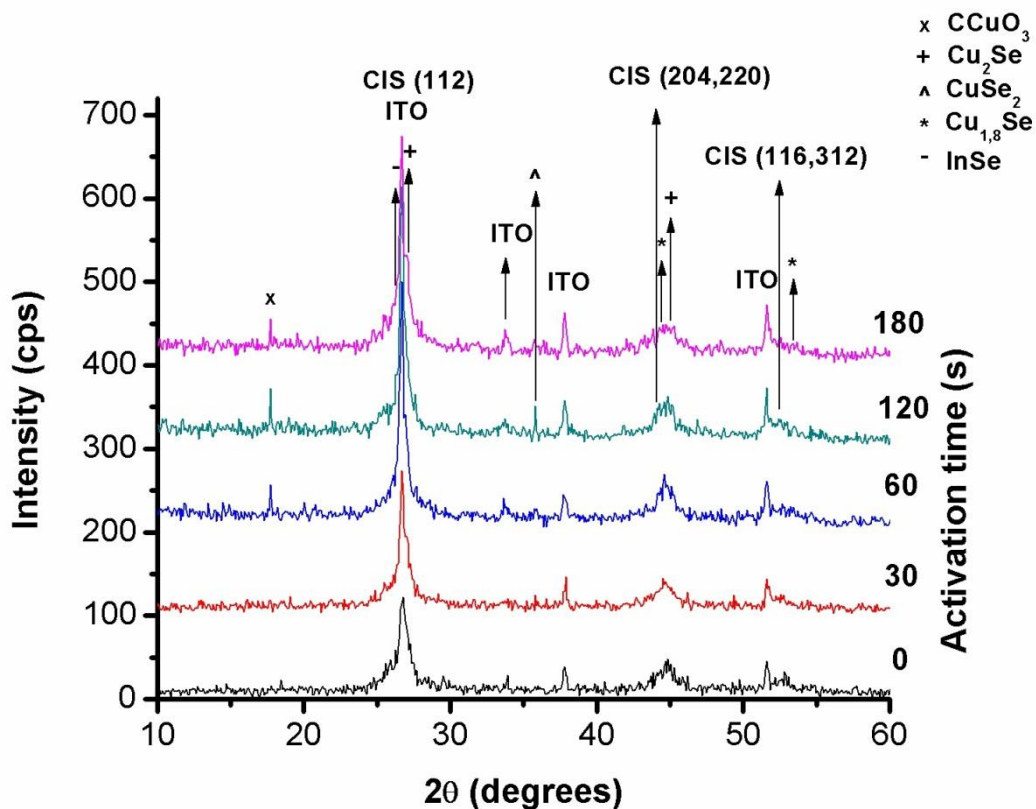
Διάγραμμα 6.31: Ένταση κορυφών XRD δειγμάτων με διαφορετικό χρόνο απόθεσης, για διαφορετικά d.c., υπό την επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

6.5.5 Επίδραση του χρόνου ενεργοποίησης του υποστρώματος ITO

❖ Διαγράμματα XRD

Στην παρακάτω σειρά πειραμάτων, επιλέχθηκε ο χρόνος φόρτισης να είναι 0.1s και μελετήθηκαν αποθέσεις με d.c. 10%. Ο πραγματικός χρόνος απόθεσης ορίστηκε στα 10 λεπτά, ή 6.000 κύκλοι εργασίας. Ο χρόνος ενεργοποίησης της καθοδικής επιφάνειας του αγωγίμου γυαλιού, ITO, κυμάνθηκε από 0 s έως και 180 s (3 min). Σκοπός η μελέτη της η επίδραση του παράγοντα αυτού στο σχηματισμό κρυσταλλικού CuInSe_2 .

Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σε νέο κάθε φορά διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{\text{on}} = -1.2 \text{ V/SSE}$ ενώ το δυναμικό αναστροφής, ή αποφόρτισης, ορίστηκε στο $E_{\text{off}} = -0.4 \text{ V/SSE}$. Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5].



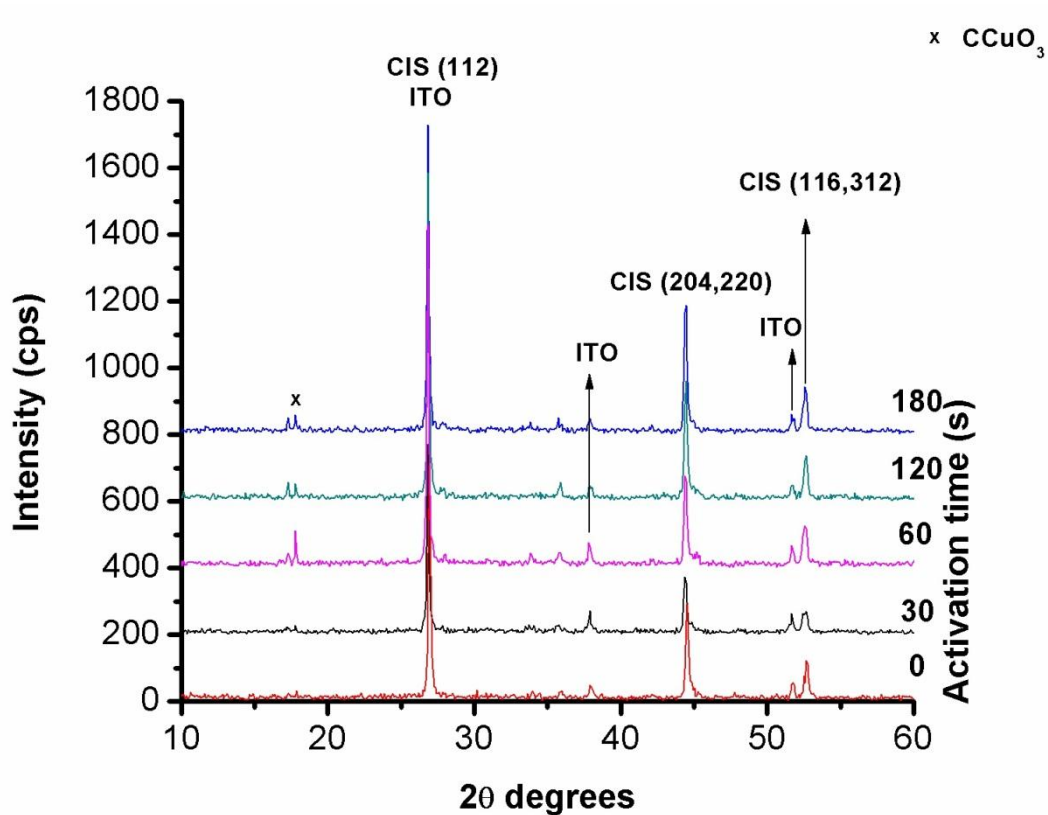
Διάγραμμα 6.32: XRD δειγμάτων με διαφορετικό χρόνο καθοδικής ενεργοποίησης της επιφάνειας ITO, υπό την επίδραση παλμικού δυναμικού, πριν τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αύξηση της τιμής της κορυφής (112) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 καθώς αυξάνεται ο χρόνος καθοδικής ενεργοποίησης της επιφάνειας ITO.

Πίνακας 6.35: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Χρόνος ενεργοποίησης (s)	Ένταση Κύριας κορυφής (112) (cps)
p40 glass	0	122
p41 glass	30	199
p31 glass	60	300
p32 glass	120	314
p33 glass	180	275

Τα παραπάνω δείγματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C για 30 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του XRD και για τα τρία δείγματα.



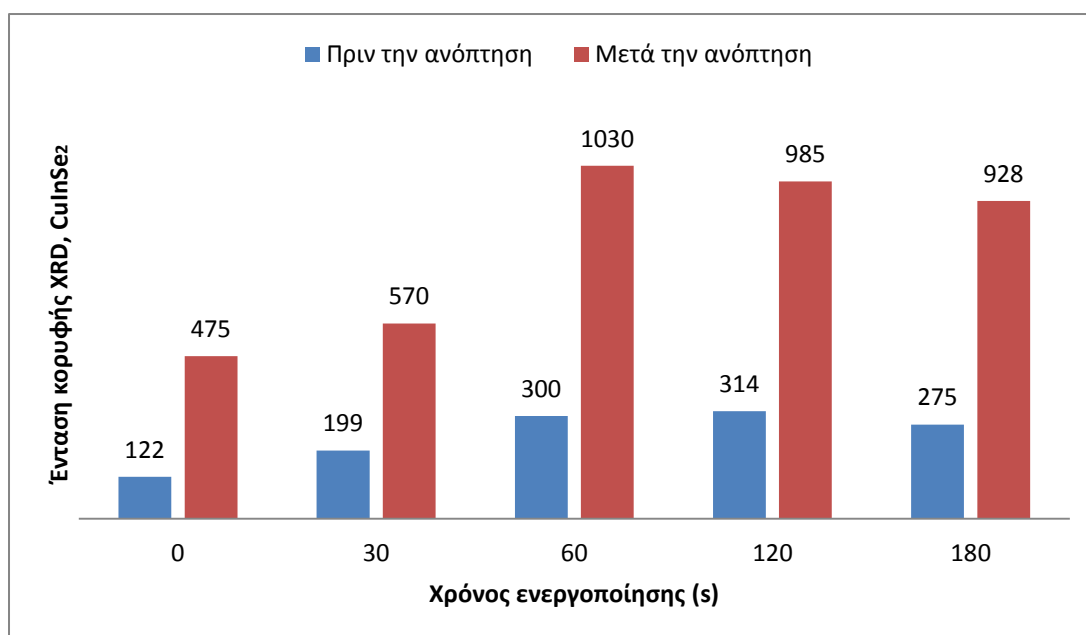
Διάγραμμα 6.33: XRD δειγμάτων με διαφορετικό χρόνο καθοδικής ενεργοποίησης της επιφάνειας ITO, υπό την επίδραση παλμικού δυναμικού, μετά τη θερμική κατεργασία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η τιμή της κύριας κορυφής (112), η δευτερεύουσα (220) & (204) που χαρακτηρίζει το CuInSe_2 μετά την θερμική κατεργασία αλλά και η ποσοστιαία διαφορά τους σε σχέση με πριν την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 6.36: Ένταση κορυφών τριμερούς CuInSe_2 (112) μετά τη θερμική κατεργασία και η ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με πριν τη θερμική κατεργασία.

Όνομα δείγματος	Χρόνος ενεργοποίησης (s)	Ένταση κύριας κορυφής (112) μετά την ανόπτηση (cps)	Διαφορά %
p40 glass	0	475	+289%
p41 glass	30	570	+186%
p31 glass	60	1030	+243%
p32 glass	120	985	+214%
p33 glass	180	928	+237%

Η αύξηση του χρόνου ενεργοποίησης σχετίζεται με τη δημιουργία ενός στρώματος Sn στην επιφάνεια του υποστρώματος ITO αλλά και το πάχος αυτού του στρώματος Sn. Αυτό που φαίνεται είναι ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος καθοδικής ενεργοποίησης, αυξάνεται η κρυστάλλωση του τριμερούς CuInSe_2 και τείνει ασυμπτωτικά σε μια οριακή τιμή όπου πιο παχύ στρώμα Sn δεν προσφέρει καλύτερη αγωγιμότητα ή επαφή. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι χρόνος καθοδικής ενεργοποίησης πάνω από 60 δευτερόλεπτα δεν προσφέρει επιπλέον βελτίωση του τελικού προϊόντος. Αυτό φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα 6.34

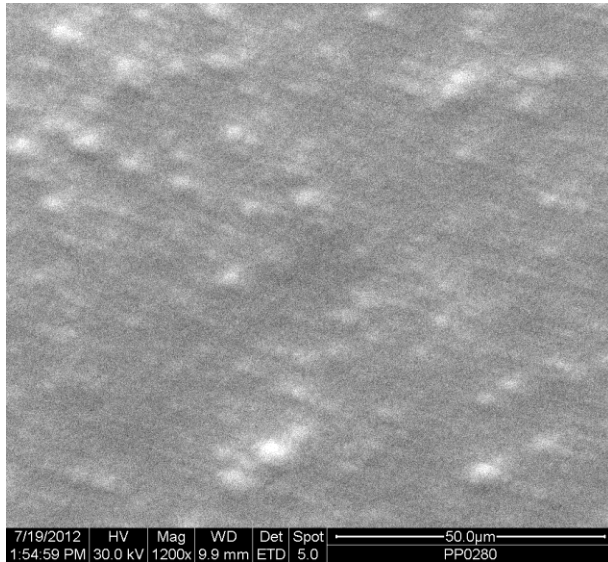


Διάγραμμα 6.34: Ένταση κορυφών XRD τριμερούς CuInSe_2 , για διαφορετικό χρόνο καθοδικής ενεργοποίησης της επιφάνειας ITO, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

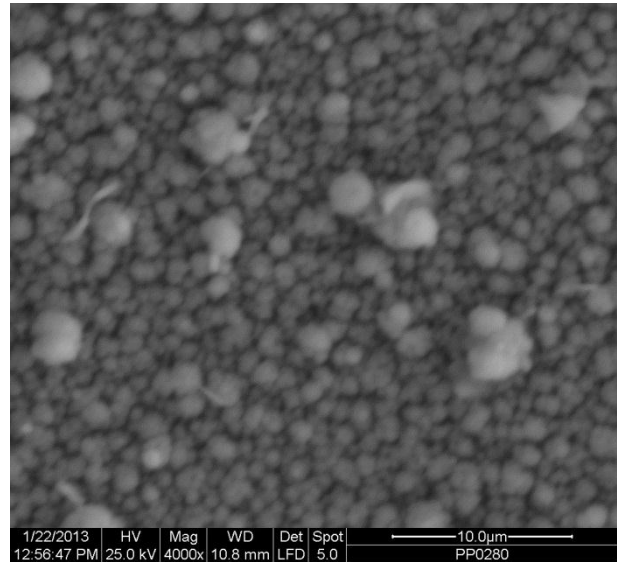
❖ Εξέταση με SEM

Στη συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες που προέρχονται από την εξέταση του δείγματος **p32 glass** μέσω της ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης. πριν και μετά την ανόπτηση τους για 30 λεπτά σε αδρανές περιβάλλον στους 350°C.

p32 glass με χρόνο καθοδικής ενεργοποίησης επιφάνειας 120 s.



Πριν τη θερμική κατεργασία



Μετά τη θερμική κατεργασία

Το παραπάνω δείγμα είναι σε κλίμακα 50 μm πριν τη θερμική κατεργασία, λόγω της κακής αγωγιμότητας του υποστρώματος ΙΤΟ αλλά και του μικρού μεγέθους των κρυσταλλιτών, δεν ήταν δυνατή περαιτέρω μεγέθυνση. Μετά όμως τη θερμική κατεργασία φαίνεται η δημιουργία εμφανών κρυσταλλιτών σε κλίμακα 10 μm. Το παραπάνω ήταν αναμενόμενο μιας και η βελτίωση του κρυσταλλικού στρώματος ήταν μεγάλη με τη θερμική κατεργασία.

❖ Ανάλυση EDAX

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του αποθέματος καθώς και οι λόγοι Cu/In και Se/(Cu+In):

Πίνακας 6.37: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος, at % κάθε συστατικού και οι λόγοι $\frac{Cu}{In}$ και $\frac{Se}{Cu+In}$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

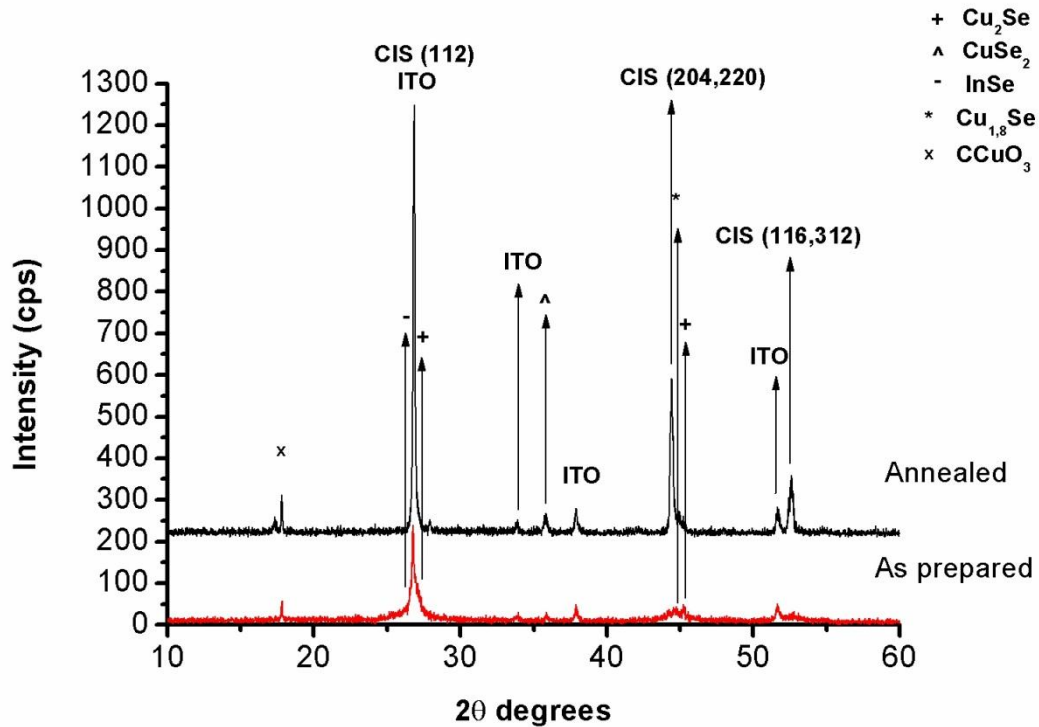
Δείγμα	Πριν τη θερμική κατεργασία					Μετά τη θερμική κατεργασία				
	Cu	In	Se	$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu+In}$	Cu	In	Se	$\frac{Cu}{In}$	$\frac{Se}{Cu+In}$
p32 glass	25.89	18.54	55.57	1.4	1.25	22.53	27.89	44.89	0.81	0.89

Από τον παραπάνω πίνακα πριν τη θερμική κατεργασία, παρατηρούμε, ότι η αναλογία $\frac{Se}{Cu+In}$ στα δείγματα είναι λίγο μεγαλύτερη από την αναμενόμενη 1.4 αντί για 1, όμως πλησιάζει την αναμενόμενη τιμή μετά τη θερμική κατεργασία. Η αναλογία $\frac{Cu}{In}$ είναι και αυτή ελαφρώς μεγαλύτερη του αναμενόμενου πριν τη θερμική κατεργασία και μειώνεται αισθητά μετά.

6.5.6 Αργή σάρωση XRD δείγματος

Στο παρακάτω υποκεφάλαιο, παρουσιάζεται η σάρωση XRD που έγινε στο δείγμα p32 glass. Η συγκεκριμένη σάρωση έγινε με ταχύτητα 0.005°/s. Στο δείγμα p32 glass, επιλέχθηκε ο χρόνος φόρτισης να είναι 0.1 s και d.c. 10%. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.75. Το δυναμικό αιχμής, ή φόρτισης, ορίστηκε στο $E_{on} = -1.2$ V/SSE ενώ το δυναμικό αναστροφής ορίστηκε στο $E_{off} = -0.4$ V/SSE. Η σύσταση του διαλύματος επιλέχθηκε να είναι η [2.5 : 12.5 : 5]. Ο χρόνος απόθεσης είναι 10 λεπτά, 6.000 κύκλοι φόρτισης. Ο χρόνος ενεργοποίησης της καθοδικής επιφάνειας του αγωγίμου γυαλιού, ITO, είναι 30 s. Σκοπός του παρόντος υποκεφαλαίου, είναι η ακριβής μελέτη των τριμερών αποθεμάτων $Cu_xIn_ySe_z$ στο διάστημα 26.5°–27.5°.

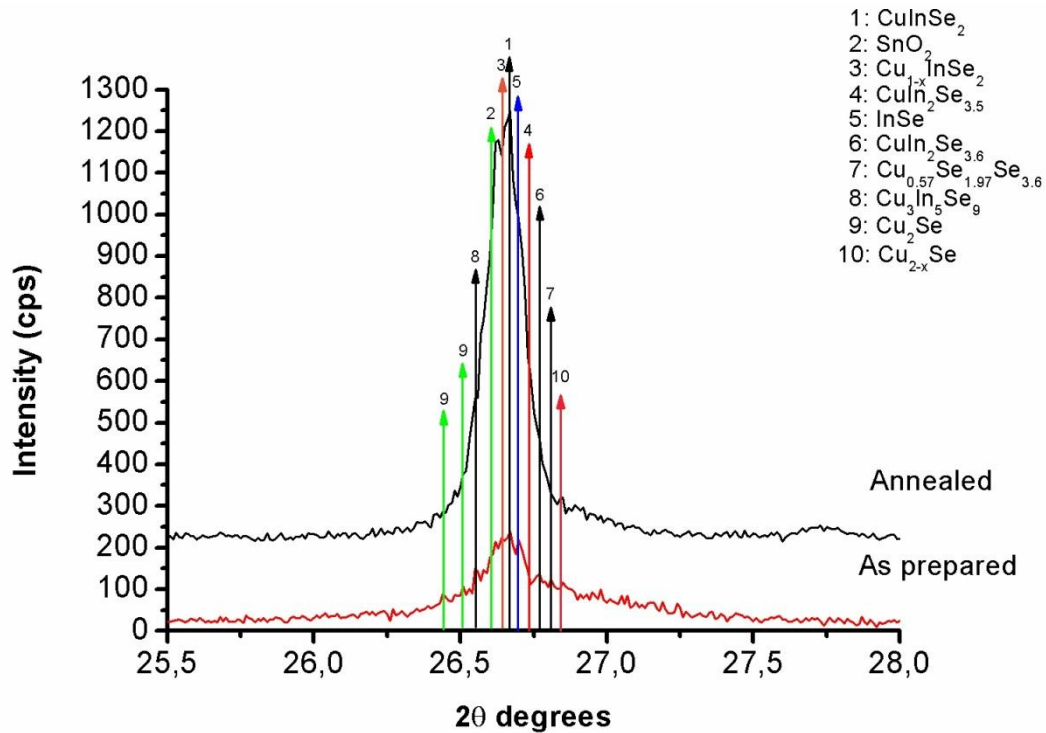
Παρακάτω φαίνεται η αργή συνολική σάρωση XRD του δείγματος, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.



Διάγραμμα 6.34: XRD δείγματος $p32$ glass, με ταχύτητα σάρωσης $0.005^\circ/s$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Δεν θα αναφερθούμε στο ύψος των κορυφών και τη διαφοροποίηση τους πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, καθώς αυτό έχει γίνει σε προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτό όμως που μπορεί εύκολα να εξαχθεί σαν συμπέρασμα, είναι ότι καθώς το δείγμα υπόκειται σε θερμική κατεργασία, το πλάτος των κορυφών XRD του τριμερούς μειώνεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ύψος τους και οι κορυφές XRD που αντιστοιχούν σε διμερή Cu_xSe_y εξαφανίζονται. Χαρακτηριστικά, παρατηρούμε τις κορυφές XRD που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (204, 220) και (116, 312) του CuInSe_2 , οι οποίες σχεδόν δεν εμφανίζονται πριν την ανόπτηση, να είναι πλέον ευδιάκριτες και να αποκτούν σημαντική ένταση.

Παρακάτω, θα μελετήσαμε με ακρίβεια τα τριμερή και διμερή που εμφανίζονται κοντά στην κύρια κορυφή του CuInSe_2 .



Διάγραμμα 6.35: XRD δείγματος *r32 glass* από τις 25.5° έως και τις 28° , με ταχύτητα σάρωσης $0.005^\circ/\text{s}$, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Εδώ μπορούμε να δούμε τα τριμερή που εμφανίζονται κατά την ταυτοποίηση των κορυφών XRD. Φαίνεται ότι το τριμερές που εμφανίζεται είναι κυρίως ο χαλκοπυρίτης CuInSe_2 . Ελαφρώς αριστερότερα της κορυφής που ταυτοποιείται ως CuInSe_2 , εμφανίζονται κάποιες κορυφές που ταυτοποιούνται χαλκοπυρίτης $\text{Cu}_{1-x}\text{InSe}_2$, που είναι συγγενείς ενώσεις με το ζητούμενο χαλκοπυρίτη, ελλειμματικές σε χαλκό. Επίσης παρατηρούμε ενώσεις που δεν είναι επιθυμητές όπως διμερή, InSe , Cu_{2-x}Se , αλλά και τριμερή όπως $\text{Cu}_{0.57}\text{In}_{1.97}\text{Se}_{3.6}$, $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, κ.α. που όμως δεν παρατηρούνται σε υπολογίσιμες ποσότητες.

7. Γενικά συμπεράσματα

Εφαρμόστηκε η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης για την παρασκευή λεπτών υμενίων από όξινα υδατικά διαλύματα νιτρικού χαλκού, νιτρικού ινδίου και σεληνιώδους οξέος, πάνω σε υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού ITO (οξείδιο του Ινδίου εμπλουτισμένο με οξείδιο του κασσιτέρου). Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας για τη διερεύνηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα λουτρά απόθεσης και ελήφθησαν αποθέματα τόσο υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες (εφαρμογή σταθερού επιλεγμένου δυναμικού) όσο και υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού. Τα αποθέματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή στερεάς κατάστασής τους και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με εκείνα που είχαν προκύψει από σχετική διερεύνηση ηλεκτρολυτικών φιλμ διμερών του συστήματος Cu-Se και τριμερών χαλκοπυρίτη CuInSe_2 πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα (Ti και Ni).

Αρχικά, αναζητήθηκαν οι μηχανισμοί απόθεσης διμερών ενώσεων στο σύστημα Cu-Se από διαλύματα προδρόμων χαλκού-σεληνίου, συγκεκριμένα για την παρασκευή του σεληνιούχου υποχαλκού Cu_2Se και συγγενών ενώσεων (ελλειμματικών σε χαλκό ενώσεων του Cu(I), όπως $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, Cu_{2-x}Se), που αποτελεί βασική προϋπόθεση για την περαιτέρω σύνθεση του χαλκοπυρίτη CuInSe_2 με την προσθήκη ινδίου στο λουτρό. Μελετήθηκαν αποθέσεις σε ITO σε συνθήκες σταθερού δυναμικού με αναλογίες συγκεντρώσεων στο διάλυμα απόθεσης $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{Se}^{+4}] = Q_{\text{liq}}$ από 0.5 έως και 10, και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αντίστοιχα σε υπόστρωμα τιτανίου.

Διαπιστώθηκε από τα πειράματα ότι δεν είναι δυνατή η απόθεση συνεκτικών υμενίων για $Q_{\text{liq}} > 1$, δηλ. όταν ο νιτρικός χαλκός βρισκόταν σε περίσσεια. Η παρατήρηση αυτή είναι κοινή για υποστρώματα Ti και ITO. Για $Q_{\text{liq}} = 1$, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις αποθέσεις σε υποστρώματα ITO και Ti, με μοναδική διαφοροποίηση τη σύσταση των διμερών αποθεμάτων που ελήφθησαν στα δυναμικά -0.65 V/SSE και -0.45 V/SSE . Σε αντίστοιχες συνθήκες, τα αποθέματα σε υποστρώματα Ti δεν διέφεραν ανάλογα με το δυναμικό απόθεσης. Για $Q_{\text{liq}} = 0.5$, τα αποθέματα ήταν αντίστοιχα, όμως σε υπόστρωμα ITO παρατηρήθηκαν αρκετά μεγαλύτερες κορυφές XRD των διμερών ενώσεων $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, Cu_{2-x}Se , σε σύγκριση με εκείνες σε υπόστρωμα Ti. Επίσης, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε δυναμικό -0.45 V/SSE , έδειξαν να έχουν πολύ μικρότερη περιεκτικότητα σε Cu_2Se σε σχέση με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε δυναμικό -0.65 V/SSE . Τέλος, φάνηκε ότι για $Q_{\text{liq}} \geq 5$, έχουμε απόθεση στοιχειακού χαλκού, κάτι που ήταν αναμενόμενο από την αντίστοιχη μελέτη με υπόστρωμα Ti. Η αποτίμηση των πειραματικών αποτελεσμάτων XRD δείχνει ότι υπό παρόμοιες συνθήκες, το υπόστρωμα ITO μπορεί να προτιμηθεί σε σχέση με το υπόστρωμα Ti, τουλάχιστον αναφορικά με τη δυνατότητα απόθεσης των σεληνιούχων ενώσεων του υποχαλκού.

Στη συνέχεια, με οδηγό τα παραπάνω αποτελέσματα, έγιναν αποθέσεις τριμερούς CuInSe_2 , αρχικά υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού και στη συνέχεια παλμικού δυναμικού.

Υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού μελετήθηκε η επίδραση της επιβαλλόμενης τάσης ηλεκτρόλυσης (-1 V/SSE έως -1.4 V/SSE), της τιμής του pH (3.82 έως 1.5) του ηλεκτρολυτικού λουτρού αλλά και του χρόνου απόθεσης (10 έως 30 λεπτά) στις ιδιότητες των λαμβανόμενων αποθεμάτων.

Καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε δυναμικό -1 V/SSE , τόσο πριν όσο και μετά τη θερμική κατεργασία, ανεξαρτήτως του pH του διαλύματος στο διάστημα pH = 1.5 έως 2.2. Επιβεβαιώθηκε ότι για την ανάπτυξη υψηλής ποιότητας κρυσταλλικού στρώματος χαλκοπυρίτη CuInSe_2 απαιτείται ισχυρά όξινο διάλυμα, μιας και σε διαλύματα με pH μεγαλύτερο του 2.2, τα αποθέματα ήταν μη συνεκτικά και άμορφα. Ο πειραματισμός με το χρόνο απόθεσης δείχνει πως καθώς αυξάνεται ο χρόνος, μεγαλώνει η ένταση των κορυφών XRD των δειγμάτων CuInSe_2 τουλάχιστον για χρόνους απόθεσης όχι μεγαλύτερους των 10 min. Μεγαλύτεροι χρόνοι απόθεσης έχουν σαν αποτέλεσμα τον εκφυλισμό του επικαλυπτικού στρώματος.

Ένα γενικό όμως συμπέρασμα από την παρούσα καθώς και προηγούμενες εργασίες είναι ότι η απόθεση υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού δεν είναι κατάλληλη για τη σύνθεση υψηλής ποιότητας πολυκρυσταλλικών στρωμάτων CuInSe_2 καθώς δημιουργεί πολυφασικά στρώματα σχετικά μικρής κρυσταλλικότητας. Αυτό είχε παρατηρηθεί και σε αποθέσεις που έγιναν σε υποστρώματα Ti και Ni, σε προηγούμενες μελέτες.

Υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού μελετήθηκε η επίδραση (α) του δυναμικού φόρτισης (-0.9 V/SSE έως -1.4 V/SSE με δυναμικό αναστροφής σταθερό στην τιμή -0.4 V/SSE), (β) της αναλογίας χρόνου φόρτισης/αναστροφής δυναμικού (duty cycle ή d.c.: 10% έως 30%), (γ) του χρόνου φόρτισης, δηλ. της διάρκειας του παλμού απόθεσης (0.1 s και 1 s), (δ) του χρόνου απόθεσης (10 έως 30 λεπτά), (ϵ) της σύστασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος όσον αφορά την αναλογία των συγκεντρώσεων των πρόδρομων ενώσεων, και, τέλος ($\sigma\tau$) του χρόνου ενεργοποίησης του υποστρώματος ITO (0 s έως 180 s).

Καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν όταν ο παλμός απόθεσης ήταν μικρής χρονικής διάρκειας (0.1 s), κι επίσης με μικρό d.c. (10%) όπως ακριβώς είχε παρατηρηθεί και με άλλα υποστρώματα. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα με χρόνο φόρτισης 0.1 s και d.c. 10% είχε κατά περίπου 50% μεγαλύτερης έντασης κορυφή στα διαγράμματα XRD πριν τη θερμική κατεργασία, σε σύγκριση με δείγματα που ελήφθησαν με μεγαλύτερα d.c. (33% & 50%), και ελαφρώς μεγαλύτερη (5 %) μετά τη θερμική κατεργασία. Ας σημειωθεί επίσης πως τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με d.c. 10% βελτιώθηκαν με διαδικασία της ανόπτησης έως και 300% ενώ μεγαλύτερα d.c. είχαν βελτίωση το πολύ έως 95%. Τα παραπάνω παρατηρήθηκαν και σε αντίστοιχες αποθέσεις που έγιναν σε υποστρώματα Ti και Ni.

Η μελέτη της επίδρασης του επιβαλλόμενου δυναμικού έδειξε ότι καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται σε δυναμικό $V_{on} = -1.1$ V/SSE, με d.c. 10% και παλμό χρονικής διάρκειας 0.1 s. Παρατηρήθηκαν καλές αποθέσεις και σε πιο αρνητικό δυναμικό απόθεσης, αλλά παρατηρήθηκε επίσης και η έκκλιση υδρογόνου στο λουτρό, γεγονός που χρήζει περεταίρω μελέτης. Ο μεγάλος πραγματικός χρόνος απόθεσης (> 10 λεπτών), που αντιστοιχεί σε συνολικό χρόνο διεργασίας ηλεκτρόλυσης 100 λεπτών (με d.c. 10%), εδώ φαίνεται να ευνοεί τη δημιουργία ποιοτικού πολυκρυσταλλικού στρώματος χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$.

Σημαντικό επίσης ρόλο παίζει και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, για τη δημιουργία του επιθυμητού χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$. Επιβεβαιώθηκε ότι συστάσεις με λόγους προδρόμων $[Cu^{+2}]/[Se^{+4}] = 0.5$ εννοούν την δημιουργία χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$ όπως και στην περίπτωση του διμερούς συστήματος Cu–Se. Επίσης παρατηρήθηκε ότι καλύτερα στρώματα λαμβάνουμε σε σύσταση [2.5 : 10 : 5], δηλαδή $[Cu^{+2}] = 2.5$ mM, $[In^{+3}] = 10$ mM και $[Se^{+4}] = 5$ mM στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Για $[In^{+3}] > 10$ mM στο λουτρό, η ποιότητα των λαμβανόμενων στρωμάτων ήταν χειρότερη. Αυτό ίσως οφείλεται στην παρουσία Ινδίου στο υπόστρωμα ΙΤΟ με τη μορφή οξειδίου του Ινδίου, που συντελεί στη λήψη περίσσειας Ινδίου στο στρώμα επικάλυψης. Η υπόθεση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι με υποστρώματα Ti και Ni, συστάσεις λουτρού με $[In^{+3}] = 12.5$ mM έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα.

Τέλος, η διαδικασία της καθοδικής ενεργοποίησης του υποστρώματος φαίνεται να ευνοεί κατά πολύ την απόθεση του χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος ενεργοποίησης, αυξάνεται και η κρυσταλλικότητα του δείγματος έως μια οριακή τιμή στα 120s ενεργοποίησης. Το φαινόμενο οφείλεται πιθανώς στη δημιουργία ενός στρώματος μεταλλικού Sn στην επιφάνεια του ΙΤΟ λόγω της αναγωγής SnO_2 , που αυξάνει κατάλληλα την αγωγιμότητα και την ομοιογένεια του υποστρώματος.

Συμπερασματικά, φαίνεται ο σχηματισμός του καθαρού χαλκοπυρίτη $CuInSe_2$ σε υπόστρωμα ΙΤΟ είναι εφικτός μέσω της ηλεκτροαπόθεσης ενός βήματος από ένα ενιαίο λουτρό των προδρόμων $[Cu^{+2}]$, $[In^{+3}]$ και $[Se^{+4}]$, με εφαρμογή συνθηκών παλμικού δυναμικού. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ανεξάρτητες παραμέτρους των συνθηκών παλμικού δυναμικού. Γενικά, διαπιστώθηκε ότι αναγκαία συνθήκη για την επίτευξη καλής στοιχειομετρίας, αλλά κυρίως για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων είναι η εφαρμογή χρόνου t_{off} πολύ μεγαλύτερης διάρκειας σε σχέση με το t_{on} . Ταυτόχρονα, απαραίτητη είναι η διαδικασία ενεργοποίησης της επιφάνειας του ΙΤΟ για χρόνο μεγαλύτερο των 30 s. Τα καλύτερα ηλεκτροαποθέματα που παρασκευάστηκαν είναι πλούσια σε κρυσταλλίτες $CuInSe_2$ και συγγενών τριμερών, ακόμη και πριν τη θερμική κατεργασία, αλλά περιέχουν και διμερείς ενώσεις σεληνιδίων του χαλκού ($Cu_{2-x}Se$, $CuSe$, κλπ.) σε μικρές όμως ποσότητες. Είναι σημαντικό ότι η μικροδομή αυτή ήταν εξαιρετικά κατάλληλη για υποβολή σε θερμική κατεργασία, δηλαδή τα φιλμ που παρασκευάστηκαν με την τεχνική παλμικής απόθεσης αποδείχτηκε ότι αποτελούν ιδανική

πρώτη ύλη για την πραγματοποίηση επιτυχημένης θερμικής κατεργασίας, καθώς και μετά την πύρωση εμφανίζεται μια καλά σχηματισμένη κρυσταλλική φάση CuInSe_2 .

Βιβλιογραφία και αναφορές

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cells
2. Photovoltaics.sandia.gov, « The Photovoltaic Effect – Introduction», (2010)
3. Alvin D. Compaan, "Photovoltaics: Clean power for the 21st century, Solar Energy Materials & Solar Cells 90" (2006) 2170–2180
4. Ε. Παπαδοπούλου, Παρασκευή στοιχειομετρικού CuInSe_2 με παλμική ηλεκτροαπόθεση από υδατικά διαλύματα, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Copper_indium_gallium_selenide_solar_cells
6. National Renewable Energy Laboratory, "Characterization of 19.9% - Efficient CIGS Absorbers", Μάιος 2008.
7. Miasole, "MiaSolé Achieves 15.7% Efficiency with Commercial-Scale CIGS Thin Film Solar Modules" (2012)
8. Γ. Μιχελάκης, Ηλεκτρολυτική Παρασκευή CuInSe_2 υπό συνθήκες παλμικού δυναμικού, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
9. <http://www.solarserver.com/knowledge/basic-knowledge/photovoltaics.html>
10. T.Tinoco, C.Rincón, M. Quintero, G. Pérez, G.Sánchez (1991). "Phase Diagram and Optical Energy Gaps for $\text{CuIn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$ Alloys" (1991), 124.
11. Grimm, H.G., Sommerfeld A., "Über den. Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen". (1926) Zeitschrift für Physik 36: 36-59
12. A. Neisser, Gallium as an Isovalent Substitution in CuInS_2 Absorber Layers for Photovoltaic Applications, phd thesis, Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, June 2001
13. http://en.wikipedia.org/wiki/Copper_indium_gallium_selenide_solar_cells
14. D. Haneman, Properties and applications of copper indium diselenide, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 14: 4, 377 — 413 (1988)
15. R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, S. K. Deb, Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe_2 , Solar Energy Research Institute, Golden, Colorado 80401
16. C. Rincon, G. Sanchez Perez, Degenary Effect On The Optical Properties of CuInSe_2 , Solar Cells, 16 (1986) 363 - 368
17. S. Siebentritt¹, M. Igalson, C. Persson, Stephan Lany, The electronic structure of chalcopyrites—bands, point defects and grain boundaries, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2010; 18 : 390–410

-
18. M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30:1–31, 2005
 19. B. J. Stanbery, Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices, 2002, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(2): 73–117 (2002)
 20. J. Yang, Z. Jin, C. Li, W. Wang, Y. Chai, *Electrochem Commun* 11 (2009) 711
 21. A. Luque, H. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering" John Wiley & Sons England (2003)
 22. A.D. Compaan, *Sol Energy Mater Sol C* 90 (2006) 2170
 23. National Renewable Energy Laboratory, "NREL: Best PV research cell efficiencies", (2012)
 24. D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec, *Sol Energy* 77 (2004) 725
 25. Alvin D. Compaan, Photovoltaics: Clean power for the 21st century, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2170–2180
 26. A. Rockett, FL W. Birkmire, CuInSe₂ for photovoltaic applications, *J. Appl. Phys.* 70 (7), 1 October 1991
 27. C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Formation of CuInSe₂ thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 553–565
 28. C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari, Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film photovoltaic absorbers, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2010; 18: 434–452
 29. Δ. Νόνης, Ηλεκτροσύνθεση και Χαρακτηρισμός του χαλκοπυρίτη CuInSe₂, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009
 30. Ν. Σπυρέλλης, Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997
 31. Ρ. Κούτσικου, Δ. Νονης, Μ. Μπουρουσιαν, Ηλεκτροσύνθεση και Χαρακτηρισμός Λεπτών Φιλμ CuInSe₂, 13ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ένωσης Ελλήνων Φυσικών, 17 – 21 Μαρτίου, Πάτρα 2010
 32. C. Giulln, E. Galliano, J. Herrero, Cathodic Electrodeposition of CuInSe₂ Thin Films, *Thin Solid Films*, 195 (1991) 137-146
 33. D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P.

-
- Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec, Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition, *Solar Energy* 77 (2004) 725–737
34. C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, Formation of CuInSe₂ thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 553–565
35. K.K. Mishra and K. Rajeshwar, A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the Cu + In + Se system, *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 279-294
36. L. Thouin, S. Massaccesi, S.e Sanchez. J.Vedel, Formation of copper indium diselenide by electrodeposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 374 (1994) 81-88
37. <http://www.consultsr.com/resources/ref/refpotls.htm>
38. T. Ren, R. Yu, M. Zhong, J. Shi, C. Li, Microstructure evolution of CuInSe₂ thin films prepared by single-bath electrodeposition, *J. Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 510–520
39. www.thetametrisis.com
40. Γ. Φούρλαρης, Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
41. http://en.wikipedia.org/wiki/Indium_tin_oxide
42. M. Bouroushian: “Electrochemistry of Metal Chalcogenides”. Series: Monographs in Electrochemistry (Ed. F. Scholz), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010,
43. H. Kim, C. M. Gilmore, "Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices", (1999), *J. Appl. Phys.* 86 (11)
44. Μ. Μπουρουσιάν: «Ηλεκτρολυτική παρασκευή ημιαγωγών καδμίου-σεληνίου-τελλουρίου». Διδακτορική διατριβή. Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Τομέας Χημικών Επιστημών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ (1998).
45. Μ.Σ. Μπουρουσιάν, «Χημεία Στερεάς Κατάστασης» ΕΜΠ Αθήνα (2005)
46. Σ. Σπανού, «Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Νανο-σωματιδίων οξειδίων με βάση TiO₂ επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών-διαβρωτικών ιδιοτήτων τους» Διδακτορική
47. Τ.Μ. Κοσανονίς, «Ηλεκτρολυτική παρασκευή και χαρακτηρισμός σεληνιδίων του ψευδαργύρου και του καδμίου» Διδακτορική διατριβή ΕΜΠ Αθήνα (2005)
48. Joseph Goldstein, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, Springer, (2003).
49. Μ. Αρφάνης, “Ηλεκτροχημική απόθεση χαλκοπυρίτη CuInSe₂. Δομή και οπτικές ιδιότητες.”, Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012.