

ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΛΕΠΤΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

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

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*dinak@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη λεπτών υμενίων ημιαγωγών της γενικής μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$). Όλα τα ημιαγωγιμα συστήματα παρασκευάστηκαν με την τεχνική της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης πάνω σε υποστρώματα τιτανίου από όξινα υδατικά ηλεκτρολυτικά λουτρά, που περιείχαν επιλεγμένα, οικονομικά και εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα ως πρόσθετα. Όλα τα προϊόντα που ελήφθησαν χαρακτηρίστηκαν πλήρως με τις τεχνικές XRD και SEM-EDAX και η φωτοηλεκτροχημική τους συμπεριφορά μελετήθηκε χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτροχημικό κελλί (PEC). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία οξαλικού νατρίου, όπου σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε σαφής βελτίωση της ημιαγωγικής συμπεριφοράς, σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα αναφοράς. Θεωρείται ότι τα ιόντα των οργανικών αλάτων ενσωματώνονται στα αποθέματα, εισάγοντας έτσι ατέλειες στη κρυσταλλική τους δομή, οι οποίες τροποποιούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα λεπτά ημιαγωγιμα υμένα είναι μία σημαντική κατηγορία υλικών, καθώς παρουσιάζουν πολύ χρήσιμες και ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι ημιαγωγοί της 12ης (ομάδα ψευδαργύρου) και της 16ης (ομάδα οξυγόνου, χαλκογόνα) του Περιοδικού Πίνακα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς, λόγω των άμεσων και μεγάλου εύρους ενεργειακών τους διακένων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα πλατύ φάσμα βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών, όπως στην οπτικοηλεκτρονική, σε διόδους λέιζερ, σε ετεροεπαφές, σε φωτοβολταϊκές και φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, σε αισθητήρες κ.ά. [1-5].

Μία βασική μέθοδος παρασκευής των υλικών αυτών αποτελεί η καθοδική ηλεκτρολυτική απόθεση από υδατικά διαλύματα, η οποία παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, δεδομένου ότι είναι μία χαμηλού κόστους, ήπια και ενεργειακά συμφέρουσα διαδικασία. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται διευρυμένα στη σύνθεση χαλκογενών μετάλλων μετάβασης, τόσο διμερών ενώσεων (π.χ. CdSe, ZnTe), όσο και κραμάτων μεταβλητής σύστασης (π.χ. HgCdTe, ZnCdSe) [6,7].

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων ημιαγωγών της γενικής μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) επί υποστρωμάτων τιτανίου από όξινα υδατικά λουτρά. Έμφαση δίνεται στη μελέτη της επίδρασης οργανικών ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, επιδρώντας στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Έγινε προσπάθεια αντικατάστασης των φουλλερενικών αλάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενη εργασία μας στην ηλεκτρολυτική απόθεση των διμερών ενώσεων CdSe και CdTe [8], με χαμηλού κόστους και εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα όπως το σορβικό κάλιο, το L-γλουταμινικό νάτριο και το οξαλικό νάτριο. Η εισαγωγή των αλάτων κατά τη διάρκεια της απόθεσης μπορεί να καθορίσει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των παραγόμενων υμενίων, όπως είναι η κρυσταλλικότητα, η στοιχειομετρία, η μικροδομή, η φωτοαγωγιμότητα κλπ, οδηγώντας σε προϊόντα με διαφοροποιημένη ή/και βελτιωμένη συμπεριφορά [9]. Ταυτόχρονα, θεωρώντας ως αρχικό υλικό τον ευρέως διαδεδομένο ημιαγωγό CdSe, με την ανάπτυξη αρχικά του τριμερούς συστήματος $Zn_xCd_{1-x}Se$ [εν συντομία (Zn,Cd)Se] και στη συνέχεια του τετραμερούς $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [εν συντομία (Zn,Cd)(Se,Te)], επιδιώκεται η σταδιακή υποκατάσταση των στοιχείων αυξημένης τοξικότητας που τον αποτελούν (Cd, Se) με εναλλακτικά στοιχεία (Zn, Te, αντίστοιχα) που ανήκουν στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, αλλά θεωρούνται λιγότερο τοξικά τόσο για το περιβάλλον όσο και τον άνθρωπο [10, 11].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η ανάπτυξη λεπτών ημιαγωγικών υμενίων της γενικής μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της καθοδικής ηλεκτροπόθεσης, με χρήση συστήματος ποτενσιοστάτη τριών ηλεκτροδίων τύπου Wenking PGS 81R. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος) ήταν περιστρεφόμενος δίσκος τιτανίου (\varnothing 12mm, $\Omega=500$ rpm), το αντίθετο ηλεκτρόδιο ένα επιπλατινωμένο πλέγμα (άνοδος) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς σύστημα Hg|HgSO₄ (SSE). Αρχικά για την παρασκευή των διμερών ενώσεων, το υδατικό ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 0.2 M CdSO₄ και 2 mM SeO₂ για τις αποθέσεις υμενίων CdSe και 0.2 M CdSO₄ και 0.5 mM TeO₂ (τιμή κορεσμού για pH=2.20) για τις αποθέσεις CdTe. Η συγκέντρωση των πρόσθετων που επιλέχθηκαν (**Πίνακας 1**) ρυθμίστηκε στα 2mM. Όλα τα αποθέματα ελήφθησαν σε συνθήκες σταθερού δυναμικού, το οποίο ρυθμίστηκε στην τιμή -1.0V vs. SSE στην περίπτωση του CdSe και -1.1V vs. SSE στην περίπτωση του CdTe.

Στη συνέχεια, ηλεκτροαποτέθηκαν λεπτά υμένα του τριμερούς (Zn,Cd)Se και τετραμερούς (Zn,Cd)(Se,Te) συστήματος, για τα οποία το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιείχε: 1) 0.2 M ZnSO₄, 0.2 mM CdSO₄ και 0.2 mM SeO₂ για τις αποθέσεις (Zn,Cd)Se και 2) 0.2 M ZnSO₄, 0.2 mM CdSO₄, 0.2 mM SeO₂ και 0.4 mM TeO₂ για τις αποθέσεις (Zn,Cd)(Se,Te). Τα αποθέματα και των δύο συστημάτων ελήφθησαν υπό σταθερό δυναμικό, το οποίο ρυθμίστηκε στην τιμή -1.2 V vs. SSE. Οι αποθέσεις έγιναν παρουσία οργανικού πρόσθετου (οξαλικό νάτριο) συγκέντρωσης 2mM.

Σε όλες τις περιπτώσεις, το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 2.20 και η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 85 ± 1 °C με τη βοήθεια θερμοστάτη. Για κάθε σύστημα, αναπτύχθηκαν αποθέματα και χωρίς την παρουσία των πρόσθετων, τα οποία χαρακτηρίστηκαν πλήρως και αποτέλεσαν τα συστήματα αναφοράς.

Πίνακας 1. Εμπορικά διαθέσιμα οργανικά υδατοδιαλυτά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στην ηλεκτροπόθεση ημιαγωγικών συστημάτων της γενικής μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$).

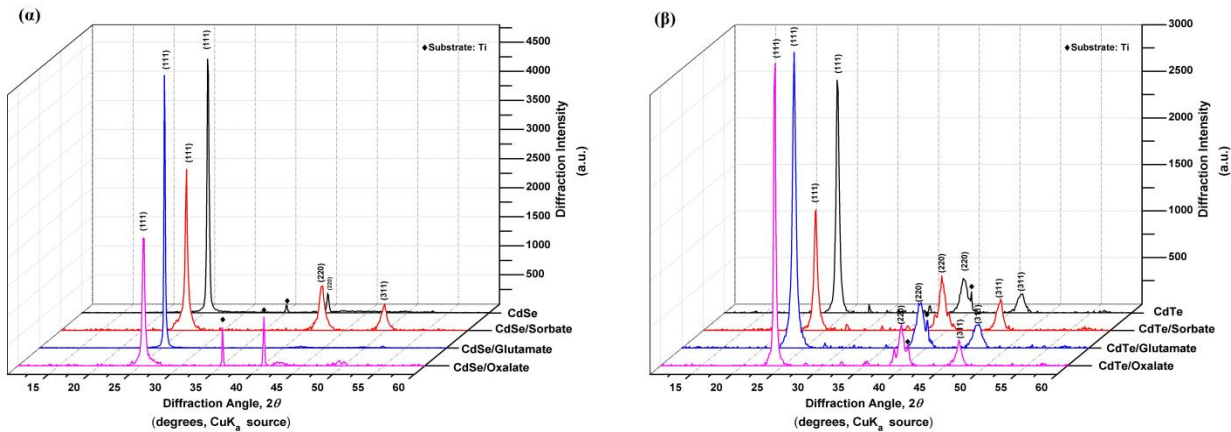
Οργανικό Πρόσθετο	Χημικός Τύπος	MW (g·mol ⁻¹)	Δομή	C πρόσθετου (mM)	Ημιαγωγίμο Σύστημα
Σορβικό Κάλιο (Sorbate)	C ₆ H ₇ KO ₂	150.22			CdSe, CdTe
Όξινο L-Γλουταμινικό Νάτριο (Glutamate)	C ₅ H ₈ NO ₄ Na	191.10		2	CdSe, CdTe
Οξαλικό Νάτριο (Oxalate)	Na ₂ C ₂ O ₄	134.00			CdSe, CdTe, (Zn,Cd)Se και (Zn,Cd)(Se,Te)

Όλα τα αποθέματα, πάχους 2-4μm, χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές XRD (Bruker D8 Advance), SEM (FEI-Quanta 200 και Jeol JSM-6390) και EDAX. Για τη μέτρηση της φωτοευαισθησίας τους τα αποθέματα χρησιμοποιήθηκαν ως οπτικές ενεργά ηλεκτρόδια σε φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα (PEC) με οξειδοαναγωγικό λουτρό S_x²⁻ (1M NaOH, 1M Na₂S, 1M S). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες σκότους και φωτισμού έντασης 1000 W/m².

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

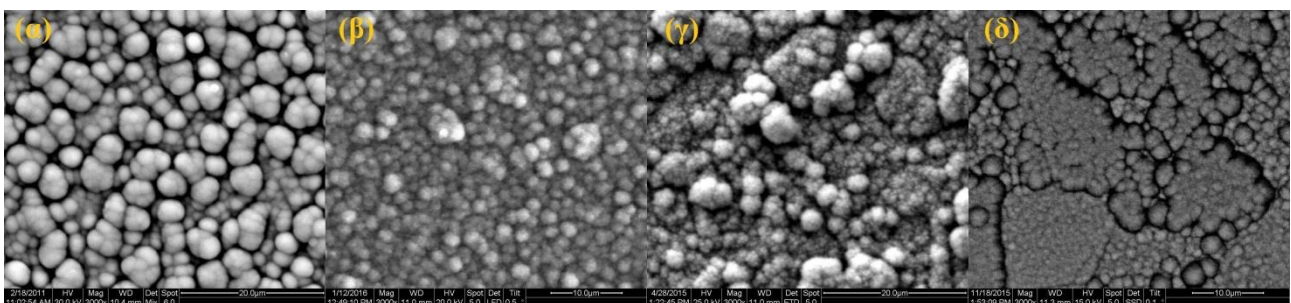
Το **Σχήμα 1** συνοψίζει τα διαγράμματα XRD των λεπτών υμενίων CdSe και CdTe που παρασκευάστηκαν με και χωρίς την παρουσία των επιλεγμένων πρόσθετων. Όλα τα αποθέματα παρουσιάζουν κυβική δομή σφαλερίτη με επικρατούντα κρυσταλλικό προσανατολισμό προς τον [111] άξονα και μέγεθος κρυσταλλιτών στην νανοκλίμακα. Παρατηρείται ότι στην περίπτωση του CdSe, η παρουσία του οξαλικού νατρίου οδηγεί στη μείωση της έντασης της κύριας κορυφής, που συνοδεύεται με την τάση εμφάνισης των χαρακτηριστικών κορυφών της εξαγωνικής δομής βουρτσιτή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί^[12], η τάση εμφάνισης της εξαγωνικής δομής του CdSe,

ακόμα και αν η ποιότητα κρυστάλλωσης δεν είναι η αναμενόμενη, παίζει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της φωτοηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των αποθεμάτων, θέτοντας έτσι πολλές φορές σε αμφισβήτηση τη σχέση κρυσταλλικότητας και φωτοηλεκτροχημικής απόδοσης.



Σχήμα 1. Διαγράμματα XRD των αποθεμάτων α) CdSe και β) CdTe που παρασκευάστηκαν με και χωρίς την παρουσία επιλεγμένων οργανικών πρόσθετων.

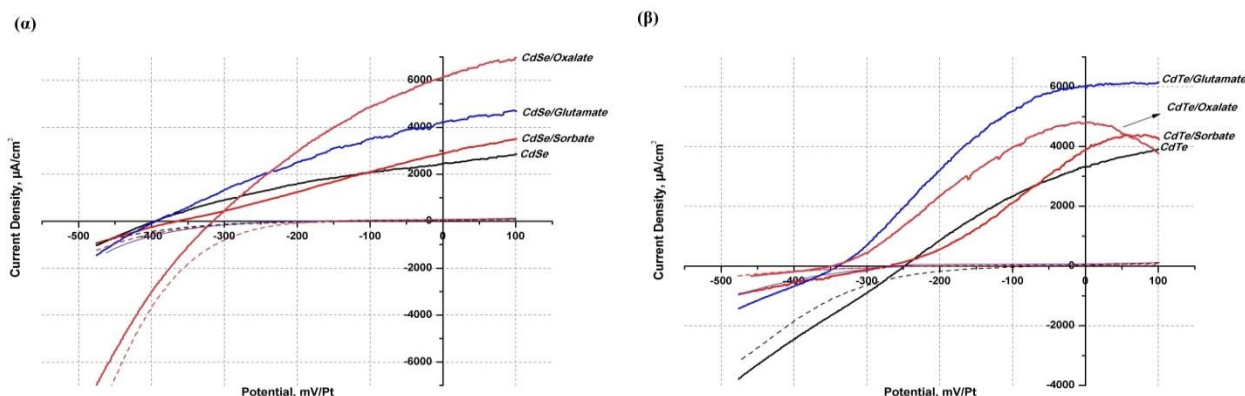
Στο **Σχήμα 2** παρουσιάζονται ενδεικτικές μικρογραφίες SEM των καθαρών αποθεμάτων των ενώσεων CdSe και CdTe, όπως και των αντίστοιχων που παρασκευάστηκαν παρουσία του οξαλικού άλατος. Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η επιφανειακή μορφολογία είναι τύπου “cauliflower”. Στον **Πίνακα 2** συνοψίζονται τα αντίστοιχα δεδομένα που ελήφθησαν από αναλύσεις EDAX. Τα ποσοστά στοιχειακού άνθρακα και οξυγόνου που εμφανίζονται στα αποτελέσματα των διμερών ενώσεων οφείλονται στην παρουσία των χημικών ειδών του οξαλικού άλατος, τα οποία φαίνεται να ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του αποθέματος, πιθανόν στο πλαίσιο μια διαδικασίας συναπόθεσης, δημιουργώντας ενδεχομένως κρυσταλλικές ατέλειες και τροποποιώντας έτσι τις ηλεκτρικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Στο **Σχήμα 3** παρουσιάζονται οι φωτοκαμπύλες που προέκυψαν από τις μετρήσεις PEC. Παρατηρείται ότι τα παρεχόμενα φωτορεύματα είναι πάντοτε ανοδικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα αποθέματα παρουσιάζουν *n*-τύπου ημιαγωγίμο χαρακτήρα. Η παρουσία των πρόσθετων συμβάλλει στην μετατόπιση των φωτοκαμπύλων σε τιμές υψηλότερων φωτορευμάτων και στην πλειοψηφία τους σε τιμές αρνητικότερων τάσεων ανοικτού κυκλώματος, ενισχύοντας τον *n*- χαρακτήρα των ημιαγωγών. Στον **Πίνακα 3** συνοψίζονται οι τιμές των τεσσάρων παραμέτρων των φωτοκαμπύλων (ρεύμα βραχυκύκλωσης, j_{sc} τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{OC} συντελεστής πλήρωσης, FF και φωτοηλεκτροχημική απόδοση, η) για όλα τα αποθέματα.



Σχήμα 2. Μικρογραφίες SEM των συστημάτων CdSe και CdTe, (α), (β) χωρίς πρόσθετα και (γ), (δ) παρουσία οξαλικού νατρίου, αντίστοιχα.

Είναι φανερό ότι στην περίπτωση του CdSe, η παρουσία του οξαλικού άλατος οδηγεί στον διπλασιασμό της φωτοηλεκτροχημικής του απόδοσης. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί,

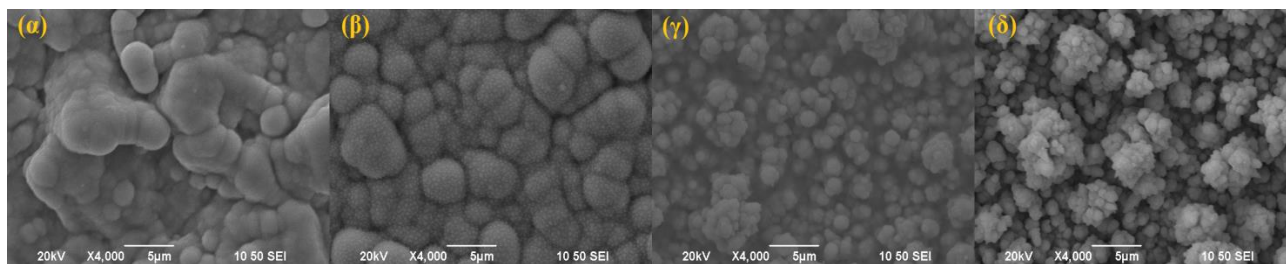
εκτός των άλλων, και στην τάση μεταβολής της κρυσταλλικής του δομής στο εξαγωγικό σύστημα, όπως ήδη αναφέρθηκε, η οποία ενδεχομένως να ευνοείται σε σχέση με τα άλλα άλατα, από το μικρότερο μέγεθος των οξαλικών ειδών, τα οποία είναι σε θέση να δημιουργούν περισσότερες κρυσταλλικές ατέλειες όταν ενσωματώνονται στο πλέγμα του CdSe. Σε σχέση με τα αποθέματα CdTe, η μεγαλύτερη απόδοση επιτυγχάνεται στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία του γλουταμινικού άλατος (αύξηση 160% σε σχέση με το καθαρό CdTe), και ακολούθως σε εκείνα που παρασκευάστηκαν παρουσία του οξαλικού (αύξηση 90%).



Σχήμα 3. Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε κυψελίδα PEC των ημιαγωγών (α) CdSe και (β) CdTe που παρασκευάστηκαν με και χωρίς την παρουσία οργανικών πρόσθετων, σε συνθήκες σκότους και φωτισμού 1000 W/m^2 .

Δεδομένου ότι το οξαλικό νάτριο παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα στο CdSe, που αποτελεί το αρχικό υλικό για την ανάπτυξη των αντίστοιχων τριμερών και τετραμερών συστημάτων, καθώς επίσης και ικανοποιητικά για το CdTe, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια ως πρόσθετο στην απόθεση των συστημάτων $(\text{Zn,Cd})\text{Se}$ και $(\text{Zn,Cd})(\text{Se,Te})$.

Στο **Σχήμα 4** παρουσιάζονται μικρογραφίες SEM των καθαρών αποθεμάτων των συστημάτων $(\text{Zn,Cd})\text{Se}$ και $(\text{Zn,Cd})(\text{Se,Te})$, όπως και των αντίστοιχων που παρασκευάστηκαν παρουσία του οξαλικού άλατος. Όλα τα αποθέματα εμφανίζουν επιφανειακή ανάπτυξη τύπου “cauliflower”, ανεξαρτήτως προσθήκης, ή μη, οξαλικού άλατος. Οι αναλύσεις EDAX έδειξαν ότι η περιεκτικότητα των αποθεμάτων $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ σε ψευδάργυρο (γραμμομοριακό κλάσμα, x), κυμαίνεται μεταξύ 20-25% και των αποθεμάτων $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ μεταξύ 25-30%, τιμές οι οποίες θεωρούνται ικανοποιητικές για τις εφαρμοζόμενες συνθήκες παρασκευής (**Πίνακας 2**). Τέλος, η περιεκτικότητα του τετραμερούς σε τελλούριο (γραμμομοριακό κλάσμα, 1-y) κυμαίνεται μεταξύ 15-20%.



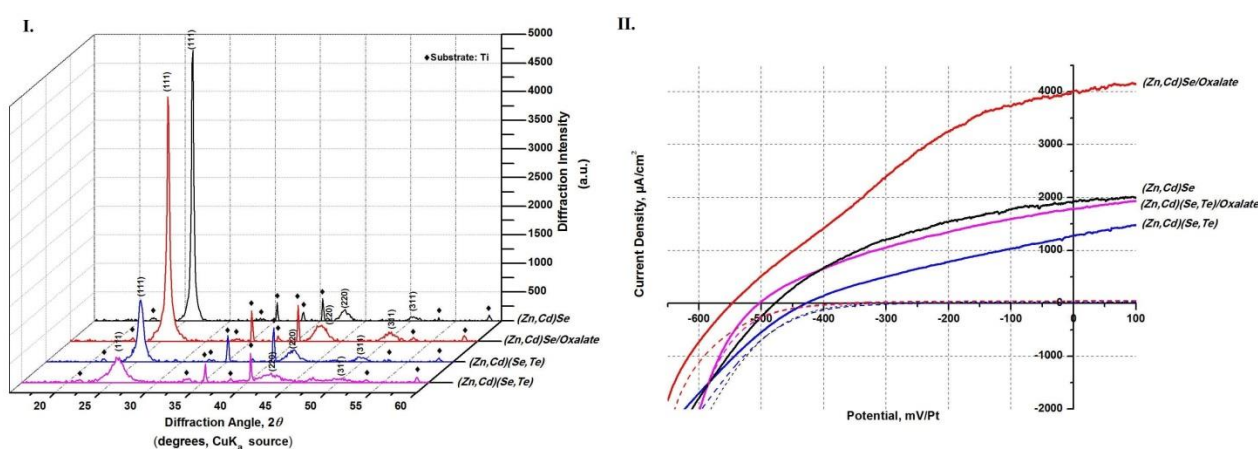
Σχήμα 4. Μικρογραφίες SEM των συστημάτων $(\text{Zn,Cd})\text{Se}$ και $(\text{Zn,Cd})(\text{Se,Te})$, (α), (β) χωρίς πρόσθετα και (γ), (δ) παρουσία οξαλικού νατρίου, αντίστοιχα.

Τα συστήματα παρουσιάζουν κυβική δομή σφαλερίτη με επικρατούντα προσανατολισμό των κρυσταλλιτών προς τον άξονα [111] (**Σχήμα 5 I**). Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του οξαλικού

άλατος μειώνει την ένταση των κύριων κορυφών των συστημάτων, όπως συνέβη και στην περίπτωση του CdSe.

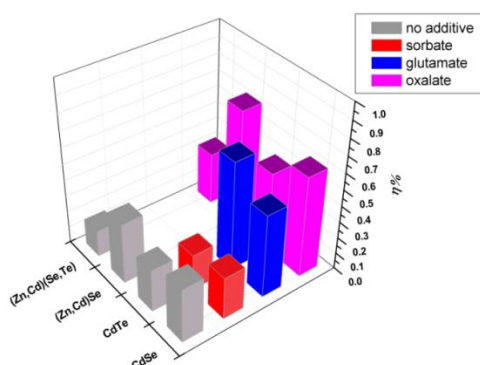
Πίνακας 2. Ενδεικτικές τιμές της % ατομικής αναλογίας, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις EDAX για όλα τα συστήματα που παρασκευάστηκαν με και χωρίς την παρουσία οξαλικού νατρίου.

Σύστημα	Zn (At%)	Cd (At%)	Se (At%)	Te (At%)	O (At%)	C (At%)
CdSe	-	49.35	50.65	-	-	-
CdSe/Oxalate	-	29.40	65.56	-	2.41	2.63
CdTe	-	59.23	-	40.77	-	-
CdTe/Oxalate	-	45.36	-	40.98	-	13.66
(Zn,Cd)Se	8.73	32.16	59.10	-	-	-
(Zn,Cd)Se/Oxalate	11.41	35.38	53.21	-	-	-
(Zn,Cd)(Se,Te)	15.58	41.51	37.10	5.81	-	-
(Zn,Cd)(Se,Te)/Oxalate	17.93	39.96	34.20	7.91	-	-



Σχήμα 5 I. Διάγραμμα XRD των αποθεμάτων (Zn,Cd)Se και (Zn,Cd)(Se,Te) που παρασκευάστηκαν με και χωρίς την παρουσία οξαλικού νατρίου. **II.** Μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος ως προς το ηλεκτροχημικό δυναμικό σε κυψελίδα PEC των ημιαγωγών (Zn,Cd)Se και (Zn,Cd)(Se,Te) που παρασκευάστηκαν με και χωρίς την παρουσία οξαλικού νατρίου, σε συνθήκες σκότους και φωτισμού 1000 W/m².

Με βάση τις φωτοκαμπύλες που προέκυψαν (**Σχήμα 5 II**), όλα τα συστήματα παρουσιάζουν *n*-τύπου ημιαγωγικό χαρακτήρα (ανοδικά φωτορεύματα). Η παρουσία του οξαλικού άλατος συμβάλλει στη μετατόπιση των φωτοκαμπύλων σε τιμές υψηλότερων φωτορευμάτων και αρνητικότερων τάσεων ανοικτού κυκλώματος, προκαλώντας διπλασιασμό των αποδόσεων του (Zn,Cd)Se και του (Zn,Cd)(Se,Te), σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα αναφοράς (**Σχήμα 6**).



Σχήμα 6. Μεταβολή των φωτοηλεκτροχημικών αποδόσεων (**Πίνακας 3**) των συστημάτων Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y} (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1) σε σχέση με τον τύπο κάθε οργανικού πρόσθετου που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 3. Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων της γενικής μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), που παρασκευάστηκαν με και χωρίς την παρουσία των πρόσθετων.

Σύστημα	$V_{\text{απόθεσης}}$ (V/SSE)	x	$1-y$	J_{sc} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	V_{oc} (mV/Pt)	FF	$\eta(\%)$
CdSe	-1.00	0	0	2451.60	-396.07	0.33	0.33
CdSe/Sorbate	-1.00	0	0	2889.44	-364.06	0.25	0.26
CdSe/Glutamate	-1.00	0	0	4206.95	-393.32	0.31	0.51
CdSe/Oxalate	-1.00	0	0	6153.10	-315.65	0.32	0.62
CdTe	-1.10	0	1	3329.94	-248.236	0.31	0.26
CdTe/Sorbate	-1.10	0	1	3879.28	-269.991	0.21	0.22
CdTe/Glutamate	-1.10	0	1	4799.26	-338.472	0.33	0.67
CdTe/Oxalate	-1.10	0	1	3879.28	-394.042	0.29	0.49
(Zn,Cd)Se	-1.20	0.21	0	1929.36	-478.36	0.40	0.37
(Zn,Cd)Se/Oxalate	-1.20	0.24	0	4011.31	-547.03	0.33	0.73
(Zn,Cd)(Se,Te)	-1.20	0.27	0.14	1280.66	-428.47	0.30	0.16
(Zn,Cd)(Se,Te)/Oxalate	-1.20	0.31	0.19	1792.44	-503.54	0.35	0.32

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οικονομικά και εμπορικά διαθέσιμα οργανικά άλατα επιλέχθηκαν ως πρόσθετα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης λεπτών υμενίων της μορφής $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$). Όλα τα συστήματα εμφάνισαν κυβική κρυσταλλική δομή και δίνουν ανοδικά φωτορεύματα, μια τυπική συμπεριφορά των ημιαγωγών τύπου n . Τα χημικά είδη που προέρχονται από τα πρόσθετα ενσωματώνονται στην ανόργανη ένωση, πιθανόν στο πλαίσιο μιας διαδικασίας ηλεκτροσυναπόθεσης, δημιουργώντας σφάλματα κρυσταλλικής δομής στα ανόργανα αποθέματα και επηρεάζοντας τη φωτοαγωγιμότητα των τελικών προϊόντων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφάνισαν τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία του οξαλικού νατρίου, καθώς σε όλα τα συστήματα οι αποδόσεις σχεδόν διπλασιάστηκαν. Γενικά, διαπιστώνεται ότι το τριμερές σύστημα (Zn,Cd)Se με πρόσθετο οξαλικό άλας παρουσιάζει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα συγκριτικά με όλα τα συστήματα και άλατα που μελετήθηκαν, γεγονός πολύ σημαντικό, καθώς λόγω της ικανοποιητικής υποκατάστασης του καδμίου από τον ψευδάργυρο, τα συστήματα αυτά μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελούν την αρχή για μια εναλλακτική λύση, λιγότερο τοξική για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, σε σχέση με εκείνα που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από CdSe.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B. E. N. Brahmi, T. Ouahrani, R. M. Boufatah, R. Boudefla, S. Bekhechi, A. E. Merad. *Comp. Condens. Matt.* 16 (2018) e00337.
- [2] F. Kadari, A. Abdiche, F. Semari, R. Moussa, T. Seddik, X. T. Wang, R. Khenata. *Chinese. J. Phys.* 59 (2019) 189-209.
- [3] C. Mitzithra, V. Kaniaris, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos. *Mater. Lett.* 65 (2011) 1651-1654.
- [4] Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin. *Thin Solid Films* 204 (1991) 139-149.
- [5] M. Bouroushian, Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin. *Appl. Surf. Sci.* 115 (1997) 103-110.
- [6] F. A. Kröger. *J. Electrochem. Soc.* 125(12) (1978) 2028-2034.
- [7] M. Tomkiewicz, I. Ling, W. S. Parsons. *J. Electrochem. Soc.* 129(9) (1982) 2016-2034.
- [8] E. Chountoules, C. Mitzithra, S. Hamilakis, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos. *Mater. Lett.* 93 (2013) 45-48.
- [9] S. Hamilakis, N. Gallias, C. Mitzithra, K. Kordatos, C. Kollia, Z. Loizos. *Mater. Lett.* 143 (2015) 63-66.
- [10] M. Bouroushian. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Scholz (eds.). Springer, Dordrecht (2010) 4.
- [11] K. Milonakou-Koufoudaki, T. Lyros, C. Mitzithra, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos. *J. Appl. Electrochem.* 47 (2017) 1023-1033.
- [12] M. Yfanti-Katti, F. Prokopos-Chouliaras, K. Milonakou-Koufoudaki, C. Mitzithra, K. Kordatos, S. Hamilakis, C. Kollia, Z. Loizos. *Semiconductors* 51 (12) (2017) 1592-1596.