

**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ**

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Αριθμός 1107**

ΘΕΜΑ: 3^{ης} ΓΕΝΙΑΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΣΤΑΘΑΤΟΣ ΗΛΙΑΣ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ:
ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΗΣ
ΔΗΜΗΤΡΑΚΗΣ ΒΑΣΙΛΗΣ

ΠΑΤΡΑ 2012

Πρόλογος

Οι εξελίξεις στον τομέα των φωτοβολταϊκών τρέχουν με γρήγορους ρυθμούς από την αρχή του 21^{ου} Αιώνα. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας ωθεί τον χώρο των φωτοβολταϊκών σε νέες έννοιες ,καινούργιες εξελίξεις , νέα υλικά και διευρύνει την αγορά τους ,η οποία πλέον τείνει να ενσωματωθεί στην ζωή όλο και περισσότερων ανθρώπων καθώς η ανάγκη για “πράσινες” επενδύσεις και περιβαλλοντολογική συνείδηση γίνεται ολοένα και πιο έντονη.

Τα φωτοβολταϊκά πάνελ τρίτης γενιάς είναι σήμερα προ των πυλών της παγκόσμιας αγοράς αφού έχοντας γίνει ήδη πιλοτικές εγκαταστάσεις με μεγάλη επιτυχία πολλές εταιρίες έχουν ξεκινήσει την παραγωγή και διάθεση των προϊόντων τους έχοντας σαν στόχο σημαντικές αυξήσεις της ετήσιας παραγωγής για τα επόμενα χρόνια . Βασική αρχή λειτουργίας της νέας αυτής τεχνολογίας είναι η συγκέντρωση του φωτός με την βοήθεια φακών τύπου fresnel που έχει ως αποτέλεσμα τον πολλαπλασιασμό της δύναμης του φωτός και αφετέρου την συγκέντρωσή τους σε ένα πολύ μικρό σημείο εξοικονομώντας έτσι πανάκριβη ύλη.

Ειδικότερα θα μιλήσουμε για την γενιά Φ/Β πάνελ (λεπτών φίλμς) τα οποία έχουν κατασκευαστεί για υψηλότερες αποδόσεις και αφετέρου την μείωση γήρανσης του υλικού τους σε σχέση με τα Φ/Β της πρώτης γενιάς. Θα αναφέρουμε τα υλικά με τα οποία κατασκευάζονται και μέσα από γραφήματα και αναλύσεις θα επισημάνουμε ποια υλικά είναι τα πιο κατάλληλα για την εφαρμογή τέτοιων Φ/Β πλαισίων σε συνάρτηση με την απόδοση και την θερμοκρασία.

Η εφαρμογή των λεπτών φίλμς βρίσκεται κυρίως σε χαμηλές ισχύος φορητές συσκευές και σε εφαρμογές σε προσόψεις κτηρίων ως εναλλακτικές συσκευές στη θέση συμβατικών υλικών υψηλού κόστους πχ δίπλα στα υαλοπετάσματα. Θα αναφερθούμε στα πλεονεκτήματα αυτών των Φ/Β πάνελ , δηλαδή στην υψηλή αξιοπιστία και στην μεγάλη διάρκειας ζωής στο μηδενικό κόστος λειτουργίας τους, στην ευελιξία και στους μηδενικούς ρύπους τους, και στο ότι δεν επηρεάζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες. Σήμερα η τεχνολογία thin film αντιστοιχεί στο 10% της παγκόσμιας παραγωγής Φ/Β πάνελ και μέσα στα επόμενα τρία χρόνια αναμένεται να φθάσει το 20%.

Περιεχόμενα

1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΥΛΙΚΑ, ΝΕΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ	5
1.1 Εισαγωγή	5
1.2 Θεωρητικές αποδοτικότητες και απαιτήσεις για τα υλικά ηλιακών κυττάρων.....	5
1.3 Λεπτά Υλικά	8
1.3.1 Άμορφο πυρίτιο.....	9
1.3.2 Δισεληνιούχο Ίνδιο-Χαλκός και σχετικές ενώσεις.....	18
1.3.3 Τελλουριούχο Κάδμιο.....	24
1.4 Άλλα υλικά και έννοιες.....	30
1.4.1 Συνδυασμός ηλιακών κυττάρων, συγκεντρωμένα συστήματα	30
1.4.2 Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα στο χρώμα (Dye- sensitized cells).....	33
1.4.3 Οργανικά ηλιακά κύτταρα.....	35
1.5 Θεωρητικές έννοιες για τα νέα υλικά ημιαγωγών υψηλής αποδοτικότητας.....	38
1.5.1 Υλικά Γενιάς Auger.....	38
1.5.2 Ενδιάμεσα Μεταλλικά Υλικά Ζώνης και πάνω και κάτω μετατροπής.....	39
1.6 Παρελθοντική και μελλοντική ανάπτυξη της αποδοτικότητας ηλιακών κυττάρων ...	42
2ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΗΛΙΑΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ (DSSC)	47
2.1 Εισαγωγή	47
2.2 Δομή και υλικά	49
2.2.1 Διάφανη διενέργεια οξειδίου επικαλυμμένο με γυάλινο υπόστρωμα.....	50
2.2.2 Το TiO ₂ φωτοηλεκτρόδιο	51
2.2.3 Ο σύνθετος φωτοευαισθητοποιητής Ru	52
2.2.4 Οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης	54
2.2.5 Αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο.....	56
2.2.6 Υλικά στεγανοποίησης.....	56
2.3 Μηχανισμός.....	57
2.3.1 Πρωταρχικές διαδικασίες.....	57
2.3.2 Απόδοση φωτοβολταϊκών.....	60
2.4 Κινητική μεταφορά φορτίου	63
2.4.1 Διαδικασία έγχυσης ηλεκτρονίου	63
2.4.2 Συνένωση φορτίου	65
2.4.3 Ανανέωση των οξειδωμένων φωτοευαισθητοποιητών.....	66

2.4.4 Ανασυνδιασμός μεταξύ εγχεόμενων ηλεκτρονίων και τρι-ιωδιούχων ιόντων (ρεύμα σκότους).....	66
2.4.5 Μεταφορά ηλεκτρονίου στο λεπτό στρώμα (film) του TiO ₂	69
2.4.6 Χαρακτηριστικά (DSSC).....	70
2.5 Η παραγωγή των DSSC (η = 8%)	71
2.5.1 Προετοιμασία του κολλοειδούς TiO ₂	71
2.5.2 Προετοιμασία του ηλεκτροδίου TiO ₂	72
2.5.3 Στερέωση χρωστικής ουσίας στο λεπτό στρώμα του TiO ₂	75
2.5.4 Οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης.....	75
2.5.5 Αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο.....	76
2.5.6 Η κατασκευή του κυττάρου και η απόδοση του.....	76
2.6 Νέες Μέθοδοι.....	79
2.6.1 Νέα φωτοηλεκτρόδια οξειδωμένου λεπτού στρώματος ημιαγωγού.....	79
2.6.2 Νέοι φωτοευαίσθητοποιητές χρωστικής ουσίας.....	80
2.6.3 Οι νέοι ηλεκτρολύτες.....	87
2.6.4 Η εν μέρει στερεά κατάσταση και η στερεά κατάσταση των DSSC.....	87
2.7 Προσεγγίζοντας την εμπορευματοποίηση.....	91
2.7.1 Η σταθερότητα ενός DSSC.....	91
2.7.2 Παρασκευή φωτοβολταϊκής μονάδας και άλλα θέματα για την εμπορευματοποίηση.....	96
2.8 Περίληψη και προοπτικές	98
2.8.1 Βελτίωση της αποτελεσματικότητας.....	98
2.8.2 Η μακροχρόνια σταθερότητα για εφαρμογές εξωτερικής χρήσης	99
2.8.3 Σταθερός ηλεκτρολύτης	100
3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: 3ης ΓΕΝΙΑΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΓΕΝΙΚΑ.....	101
3.1 Εισαγωγή	101
3.2 Φωτοβολταϊκές (PV) κυψέλες.....	102
3.3 Είναι τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά, οι Ηλιακές Κυψέλες του μέλλοντος;.....	102
3.4 Λειτουργία οργανικών διατάξεων.....	105
3.5 Οργανικά φωτοβολταϊκά υλικά.....	107
3.6 Τύποι διασταυρώσεων των OPV	109
3.6.1 Μονό στρώμα οργανικών φωτοβολταϊκών κυττάρων.....	109
3.6.2 Οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα διπλοστιβάδας.....	111
3.6.3 Μαζικά ετεροδιασταυρωμένα φωτοβολταϊκά κύτταρα.....	114

3.6.4	Βαθμολογημένα ετεροδιασταυρωμένα φωτοβολταϊκά κύτταρα	115
3.7	Επίδραση της μορφολογίας του film.....	116
3.8	Ελεγχόμενη ανάπτυξη ετεροδιασταύρωσης.....	116
3.9	Η πρόοδος στις τεχνικές ανάπτυξης.....	117
3.10	Κενό θερμικής εξάτμισης	118
3.11	Οργανική φάση εναπόθεσης ατμού.....	119
3.12	Οργανικό ηλιακό μελάνι.....	120
3.13	Οι τρέχουσες προκλήσεις και η πρόσφατη πρόοδος.....	121
3.14	Η απόδοση των OPV.....	121
3.14.1	Αύξηση της αποδοτικότητας των ηλιακών κυψελών μέσω επίδρασης σωματιδίων χρυσού	122
3.14.2	Νέο ρεκόρ στην απόδοση ενέργειας οργανικού φωτοβολταϊκού.....	123
3.15	Τα πλεονεκτήματα των οργανικών φωτοβολταϊκών	124
3.16	Οι εφαρμογές των οργανικών φωτοβολταϊκών.....	125
3.16.1	Αναπτυξιακές έρευνες στην Ελλάδα	125
3.16.2	Οργανικά φωτοβολταϊκά σύντομα και στα κινητά.....	130
3.16.3	Οθόνη 2.5' και πάχους 0.3mm τυπωμένης σε λεπτό και διάφανο film από την Sony.....	131
3.16.4	Εύκαμπτα οργανικά φωτοβολταϊκά σε ομπρέλες και γήπεδα από την SKYShades.....	132
3.16.5	Ηλιακά οργανικά φωτοβολταϊκά παράθυρα κατοικιών	133
3.16.6	Εφαρμογές φωτισμού	134
3.16.7	Εφαρμογές στις ένοπλες δυνάμεις.....	135
3.16.8	Εφαρμογές στην ένδυση	136
3.16.9	Εφαρμογές στις τσάντες.....	137
3.16.10	Εφαρμογές στις φορητές συσκευές	138
3.16.11	Εφαρμογές στην αρχιτεκτονική κτιρίων.....	139
	Βιβλιογραφία.....	140

1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΥΛΙΚΑ, ΝΕΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ

1.1 Εισαγωγή

Για να κατανοήσει κάποιος τις εξελίξεις στον τομέα των φωτοβολταϊκών πρέπει να μελετήσει τα υλικά, τις ιδιότητες, την απόδοση και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυττάρων. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε ηλιακά κύτταρα κατασκευασμένα και επεξεργασμένα από διάφορες χημικές προσμίξεις όπως το άμορφο πυρίτιο, το τελλουριούχο κάδμιο κ.α.

Θα αναλύσουμε επίσης ποια μπορεί να είναι η θέση τους στην αγορά και ποιές οι πιθανότερες ιδιότητές τους και η πιθανή μελλοντική τους κατάσταση για κάθε κατηγορία ξεχωριστά. Τέλος η αναφορά στα ηλιακά κύτταρα (DSSC) ευαισθητοποιημένα στο χρώμα και τα οργανικά ηλιακά κύτταρα μας προετοιμάζουν για το 2ο και 3ο κεφάλαιο όπου θα μελετηθούν εκτενέστερα.

1.2 Θεωρητικές αποδοτικότητες και απαιτήσεις για τα υλικά ηλιακών κυττάρων

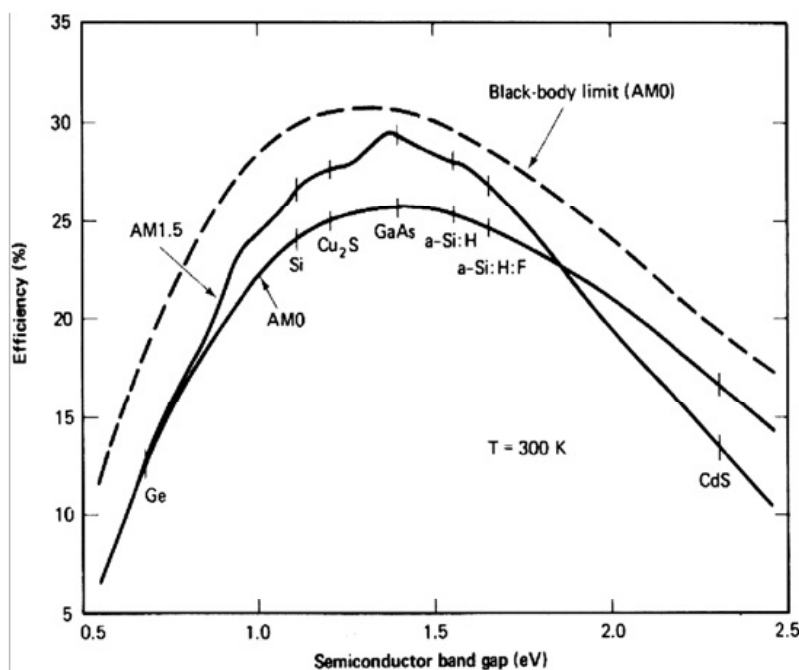
Η μέγιστη αποκτήσιμη αποδοτικότητα μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας στην ηλεκτρική ενέργεια έχει μελετηθεί πολύ λεπτομερώς. Αυτή η αποδοτικότητα μπορεί να παραχθεί με δύο τρόπους: Θερμοδυναμική και λεπτομερής ισορροπία. Το θερμοδυναμικό όριο μιας μηχανής θερμότητας δίνεται από τη σχέση Carnot:

$$\eta = 1 - (T_2/T_1) \quad [1]$$

όπου το T_1 είναι η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας και του T_2 αυτό του παραλήπτη θερμότητας. Το ηλιακό φάσμα μπορεί να προσεγγιστεί από ένα μαύρο σώμα 5900 K. Εάν ληφθούν υπόψη τα όρια για την επίγεια μετατροπή, προκύπτει μια μέγιστη αποδοτικότητα 85%. Η λεπτομερής αρχή ισορροπίας είναι βασισμένη στην εξισορρόπηση των διαφορετικών ροών των μορίων στο ηλιακό κύτταρο και παράγει πολύ παρόμοια αποτελέσματα όπως το θερμοδυναμικό όριο. Η παραπάνω σχέση παρουσιάστηκε σε ένα σημαντικό έγγραφο των Shockley και Queisser. Οι πρακτικές αποδοτικότητες διαφέρουν κατά πολύ σήμερα από το θεωρητικό όριο. Οι λόγοι είναι κατανοητοί και αναφέρονται ως εξής:

- Το ηλιακό φάσμα είναι πολύ ευρύ και κυμαίνεται από την υπεριώδη ακτίνα ως τις κοντινές υπέρυθρες ακτίνες, ενώ ένας ημιαγωγός μπορεί να μετατρέψει μόνο τα φωτόνια ,με την ενέργεια του χάσματος, με τη βέλτιστη αποδοτικότητα. Τα φωτόνια με τη χαμηλότερη ενέργεια δεν απορροφώνται και εκείνα με την υψηλότερη ενέργεια μειώνονται για να δημιουργήσουν ενεργειακό κενό από την θερμότητα των μεταφορέων. Αυτή η κατάσταση μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση διάφορων ημιαγωγών στα διαδοχικά κύτταρα, όπως θα δούμε παρακάτω.

- Το φως του ήλιου φθάνει στην επιφάνεια της γης σε μια πολύ πιο αραιή μορφή από αυτή με την οποία αφήνει την επιφάνεια του ήλιου. Το άμεσο φως του ήλιου μπορεί να συγκεντρωθεί με τα οπτικά μέσα, με συνέπεια μια πολύ υψηλότερη αποδοτικότητα μετατροπής.



Εικόνα 1 Εξάρτηση της αποδοτικότητας μετατροπής στο χάσμα ζωνών ημιαγωγών

Εξετάζουμε αρχικά έναν ενιαίο ημιαγωγό χωρίς συγκέντρωση και εξετάζουμε τη μέγιστη αποδοτικότητά του. Η καμπύλη της αποδοτικότητας εναντίον του χάσματος ζωνών περνά από ένα μέγιστο, όπως εξηγείται ανωτέρω και βλέποντας την Εικόνα 1 μπορεί να παρατηρηθεί ότι το πυρίτιο δεν είναι στο μέγιστο αλλά σχετικά κοντά σε αυτό. Ένα μεγάλο μέρος του

βιβλίου μελετά το πυρίτιο, αν και από τη φυσική στερεών γνωρίζουμε ότι το πυρίτιο δεν είναι το ιδανικό υλικό για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή.

Ένα πολύ σοβαρό ζήτημα είναι ότι το πυρίτιο είναι ένας έμμεσος ημιαγωγός. Η μέγιστη ζώνη σθένους και η ελάχιστη ζώνη αγωγιμότητας δεν είναι αντίθετες μεταξύ τους στον χώρο της κρυσταλλικής δυναμικής. Η απορρόφηση του φωτός είναι πολύ ασθενέστερη σε έναν έμμεσο ημιαγωγό από ότι σε έναν άμεσο ημιαγωγό.

Αυτό έχει σοβαρές συνέπειες για τα υλικά από την άποψη ότι: για μια ελαφριά απορρόφηση 90%, παίρνει μόνο 1 μm GaAs (ένας άμεσος ημιαγωγός) αντίθετα με 100 μm του Si. Οι μεταφορείς πρέπει να φθάσουν στη σύνδεση PN, η οποία είναι κοντά στην μπροστινή επιφάνεια. Το μήκος διάχυσης των μεταφορέων μειονότητας πρέπει να είναι 200 μm , ή τουλάχιστον δύο φορές το πάχος πυριτίου. Κατά συνέπεια, το υλικό πρέπει να είναι πολύ υψηλής καθαρότητας και υψηλής κρυστάλλινης τελειότητας. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους φυσικούς περιορισμούς, είναι αρκετά εκπληκτικό ότι το πυρίτιο έχει διαδραματίσει έναν τέτοιο κυρίαρχο ρόλο στην αγορά. Ο κύριος λόγος είναι ότι η τεχνολογία πυριτίου ήταν ήδη προηγμένης ανάπτυξης προτού να παραχθεί η εμφάνιση των φωτοβολταϊκών και του υψηλού ποιοτικού υλικού σε μεγάλες ποσότητες για την αγορά μικροηλεκτρονικής με σχετικά χαμηλότερο κόστος. Δεν ήρθε ως έκπληξη το γεγονός ότι έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για την αναζήτηση νέων υλικών. Οι απαιτήσεις για το ιδανικό υλικό ηλιακών κυττάρων συλλέγονται στον Πίνακα 1.

Για το μέλλον των υλικών ηλιακής ενέργειας τρία σενάρια μπορούν να προβλεφθούν:

- συνεχής κυριαρχία του παρόντος ενιαίου κρυστάλλου ή της χυτής πολυκρυσταλλικής τεχνολογίας,
- νέα κρυστάλλινα υλικά Si ταινιών του μέσου πάχους είτε ως κορδέλες είτε ως ξένα υποστρώματα,

Πίνακας 1 Απαιτήσεις για το ιδανικό υλικό ηλιακών κυττάρων

	Si	CIGS/CdTe	a-Si
1. Band gap between 1.1 and 1.7 eV	+	+	+
2. Direct band structure	-	+	+
3. Consisting of readily available, non toxic material	+	-	+
4. Easy, reproducible deposition technique, suitable for large area production with good yield	-	+	+
5. Good photovoltaic conversion efficiency	+	+	-
6. Long-term stability	+	+	(+)

- σημαντική ανακάλυψη στη μαζική παραγωγή των πραγματικά λεπτών υλικών όπως το a-Si ή την CIS ή CdTe.

Σε αυτό το σημείο, τα παραπάνω σενάρια έχουν ίσες πιθανότητες. Ακόμη πιθανότερο είναι ότι δύο ή τρία από αυτά θα συνυπάρξουν για μια σημαντική χρονική περίοδο και ότι κάθε τεχνολογία θα βρει την εγχώρια αγορά του. Γενικά, μπορεί να θεωρηθεί πλεονέκτημα ότι τόσες πολλές επιλογές υπάρχουν σε ένα χαμηλού κόστους ηλιακό κύτταρο. Με αυτόν τον τρόπο, η πιθανότητα της επίτευξης αυτού του στόχου αυξάνεται πολύ. Μακροπρόθεσμα, οι νέες έννοιες που περιλαμβάνουν πάνω-κάτω τη μετατροπή των κβάντων ή οι νέες κατηγορίες υλικών όπως τα οργανικά ηλιακά ή λεπτά διαδοχικά κύτταρα είναι επίσης μια δυνατότητα. Θα εξεταστούν στο τέλος αυτού του κεφαλαίου.

1.3 Λεπτά Υλικά

Τα λεπτά υλικά είναι ένας τρόπος να μειωθεί το κόστος. Εξάλλου στην χαμηλή κατανάλωση υλικών λεπτής ταινίας, ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν εύκολα να συνδεθούν σε σειρά κατά τρόπο ακέραιο στα υποστρώματα μεγάλης-περιοχής (δείτε την Εικόνα 4). Κατά συνέπεια, ολόκληρες τέτοιες ενότητες να κατασκευάζονται στη διαδικασία απόθεσης. Αυτό συμφέρει οικονομικά, αλλά είναι επίσης πολύ απαιτητικό για την τεχνολογία παραγωγής αυτού του μοντέλου, επειδή οι μεγάλες αυτές ενότητες

πρέπει να υποβληθούν σε επεξεργασία χωρίς ατέλειες. Αν και το μερίδιο αγοράς τους είναι χαμηλό σήμερα, οι προοπτικές για την αύξησή τους θεωρούνται καλές. Ένα πρόβλημα είναι ότι από την πλειάδα των διαφορετικών υλικών που μελετούνται, δεν είναι καθόλου σαφές ποια από αυτά θα είναι η καλύτερη επιλογή. Τα σημαντικότερα υλικά και οι τεχνολογίες θα περιγραφούν τώρα.

1.3.1 Άμορφο πυρίτιο

1.3.1.1 Ιστορία

Οι πρώτες δημοσιεύσεις γύρω από το άμορφο πυρίτιο (α -Si) σχετικά με την επεξεργασία ηλιακών κυττάρων εμφανίστηκαν στο τέλος της δεκαετίας του '60. Η πρώτη εργασία σε διάσκεψη για φωτοβολταϊκά παρουσιάστηκε στο 12ο IEEE PVSC (1976). Πέντε χρόνια αργότερα, τα πρώτα καταναλωτικά προϊόντα εμφανίστηκαν στην αγορά. Παρόλα αυτά, πέρασε αρκετός χρόνος προτού να γίνουν κατανοητές οι βασικές ιδιότητες του υλικού. Έχουν περάσει περισσότερο από είκοσι χρόνια, από όταν το πρώτο ηλιακό κύτταρο από άμορφο πυρίτιο αναφέρθηκε από τον D. Carlson το 1976. Η υψηλή προσδοκία σε αυτό το υλικό συγκρατήθηκε από τη σχετικά χαμηλή αποδοτικότητα που έχει παρουσιάσει μέχρι τώρα και από την φωτοεπαγόμενη υποβάθμιση για αυτό το είδος ηλιακού κυττάρου (αποκαλούμενη επίδραση staebler-Wronski). Η αποδοτικότητα μειώνεται όταν εκτίθεται το κύτταρο στο φως. Η υποβάθμιση ενεργεί πρώτα στον παράγοντα αφθονίας και το ρεύμα βραχυκύκλωσης, ενώ η ανοιχτή τάση παραμένει σχεδόν σταθερή.

Η υποβάθμιση μπορεί να αντιστραφεί, αλλά μόνο με την έκθεση των κυττάρων σε μια θερμοκρασία περίπου 160°C. Ακόμη και σήμερα η επίδραση δεν έχει εξηγηθεί πλήρως. Η πιθανότερη εξήγηση είναι ότι ο επανασυνδυασμός των φωτογενών φορέων φορτίου αναγκάζει τους αδύνατους δεσμούς πυρίτιο-υδρογόνου να διασπαστούν σε άμορφο υλικό, το οποίο κατά συνέπεια δημιουργεί τις πρόσθετες ατέλειες που χαμηλώνουν τη συλλογική αποδοτικότητα και την τμηματική αντίσταση αύξησης. Έχει γίνει πολλή έρευνα για να ανακαλυφθεί η αιτία αυτής της επίδρασης. Σήμερα, τα αποτελέσματα αυτής της επίδρασης μπορούν να μειωθούν με τη χρήση

τεχνικών μέτρων. Έχει καθοριστεί ότι μετά από μια αρχική υποβάθμιση 10 ως 20%, η αποδοτικότητα παραμένει σταθερή. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί οι εποχιακές παραλλαγές της αποδοτικότητας: Η αποδοτικότητα μειώνεται το χειμώνα και ανακτάται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού λόγω της ανόπτησης. Το χάσμα ζωνών του α-Si αντιπαραβάλλεται καλύτερα με το ηλιακό φάσμα από αυτό του κρυστάλλινου πυριτίου. Επομένως, στο α ανά Watt τα άμορφα κύτταρα παρουσιάζουν υψηλότερη παραγωγή μέσα σε ένα έτος. Σήμερα, το α-Si έχει τη σταθερή θέση του στις καταναλωτικές εφαρμογές, κυρίως για την εσωτερική χρήση. Έχοντας καταλάβει και εν μέρει να λύσει τα προβλήματα της φωτοεπαγόμενης υποβάθμισης, το άμορφο πυρίτιο αρχίζει να μπαίνει στην αγορά ηλεκτρικής ενέργειας. Το ποσοστό κυττάρων με σταθεροποιημένη αποδοτικότητα σε εργαστηριακό χώρο αγγίζει το 13%. Οι αποδοτικότητες ενόττητας είναι μεταξύ 6-8%. Η οπτική εμφάνιση των λεπτών ταινιών τις καθιστά ελκυστικές για τις εφαρμογές προσόψεων.

1.3.1.2 Ιδιότητες και τεχνικές απόθεσης

Το άμορφο πυρίτιο είναι ένα κράμα του πυριτίου με υδρογόνο. Η διανομή των δεσμών μήκους και των γωνιακών δεσμών διαταράσσει όλη την εμβέλεια του κρυστάλλινου δικτυωτού πλέγματος πυριτίου και αλλάζει συνεπώς τις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.

Το οπτικό χάσμα αυξάνεται από το 1.12eV σε περίπου το 1.7eV. Το ισχύων ενεργειακό χάσμα του άμορφου Si είναι μικρότερο του χάσματος ζωνών για την απορρόφηση φωτός. Τα άκρα του σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας δεν είναι σαφώς καθορισμένα, αλλά παρουσιάζουν μια αλλαγή σε δεδομένες πυκνότητες. Η μεταφορά φορέων φορτίου μπορεί να εμφανιστεί στο άκρο κινητικότητας σε ενεργειακά επίπεδα που παρουσιάζουν ακόμα χαμηλή απορρόφηση. Αυτό προκαλεί μια υλικά-έμφυτη μείωση της μέγιστης αποκτήσιμης αποδοτικότητας. Επιπλέον, τα ταλαντευόμενα μέρη σχηματίζουν βαθιά στρώματα στο απαγορευμένο χάσμα του υλικού.

Η βάση για όλες τις διαδικασίες απόθεσης είναι το σιλάνιο (SiH₄) ως αρχικό αέριο σε μια διαδικασία απόθεσης χημικού ατμού (CVD). Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες απόθεσης είναι κάτω από 500°C, διαφορετικά κανένα υδρογόνο

δεν ενσωματώνεται στην ταινία. Στη χαμηλή θερμοκρασία υποστρωμάτων, ο προ-διαχωρισμός του SiH₄ μορίου είναι ουσιαστικός. Η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη μέθοδος είναι η πλάσμα-ενισχυμένη απόθεση χημικού ατμού (PECVD). Εκτός από ποικίλα σχέδια του αντιδραστήρα πλάσματος (δίοδος, διαμορφώσεις τριόδων), εφαρμόζεται ένα φάσμα συχνοτήτων από τη ραδιοσυχνότητα (RF) στις υπερβολικά υψηλές συχνότητες (UHF). Τροποποιήσεις όπως οι απομακρυσμένοι αντιδραστήρες πλάσματος, όπου ο αποχωρισμός αναγκαστικά διαχωρίζεται από την εναπόθεση ή το διαχωρισμό από έναν αντιδραστήρα αντήχησης κυκλοτρονικών ηλεκτρονίων (ECR) ή η χρήση ζεστού σύρματος (HWCVD), μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα των ταινιών. Η πρόκληση είναι να παραχθεί ένα υλικό με την σαφώς καθορισμένη διαταραχή, η οποία είναι μια αντίφαση σε αυτό. Επομένως, η φωτοεπαγόμενη τροποποίηση ατέλειας δεν μπορεί να αποφευχθεί εντελώς. Αποδείχτηκε ότι η σταθερότητα του υλικού είναι αυτή που συσχετίζεται περισσότερο με την περιεκτικότητα σε υδρογόνο και όχι η ίδια τόσο πολύ η διαδικασία. Η καλύτερη ποιότητα επιτυγχάνεται με την αραίωση SiH₄ με το υδρογόνο. Παρατηρείται ότι στο α-Si: Το Υδρογόνο έχει φθάσει σε ένα σημείο στο οποίο η περαιτέρω βελτίωση του ίδιου του υλικού δεν είναι πολύ πιθανή. Οι βελτιώσεις των ηλιακών κυττάρων πρέπει τώρα να βασιστούν επί το πλείστον στο σχέδιο συσκευών.

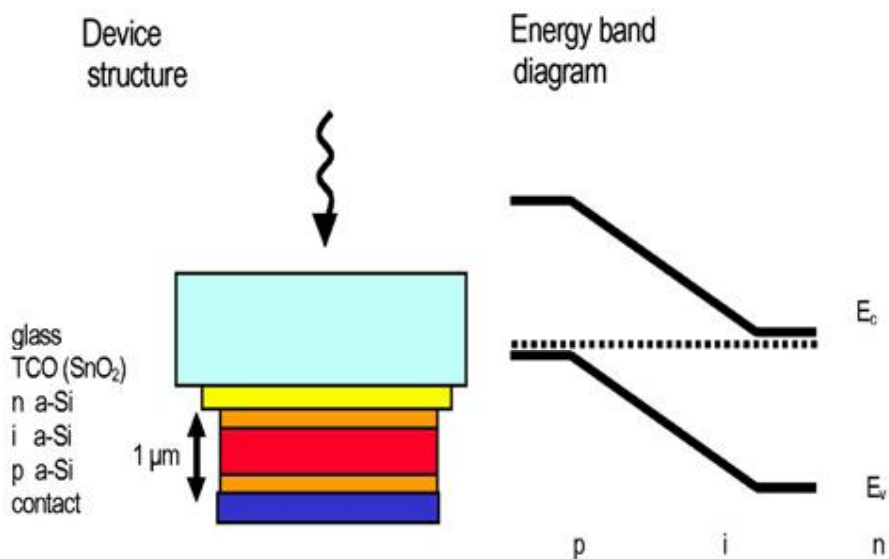
Η βιομηχανική χρήση μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση του ποσοστού απόθεσης διατηρώντας την ικανοποιητική υλική ποιότητα. Η διάλυση υδρογόνου επιτρέπει τον έλεγχο της δομής της ταινίας. Στην πολύ υψηλή διάλυση (< 90%), εμφανίζεται μια μετάβαση στη μικροκρυσταλλική κατάσταση (μκ) του υλικού. Το χάσμα ζωνών των μκ υλικών προσεγγίζει (μκ) αυτό του κρυστάλλινου πυριτίου. Λόγω της εσωτερικής διασποράς, η προφανής οπτική απορρόφηση είναι σχεδόν ένα μέγεθος υψηλότερο έναντι του κρυστάλλινου υλικού. Στα χαμηλά επίπεδα ντοπαρίσματος στο εγγενές στρώμα, και λόγω της παθητικότητας από την υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο, τα όρια υφής δεν έχουν μια ισχυρή επιρροή στην απόδοση συσκευών.

1.3.1.3 Ιδιότητες ηλιακών κυττάρων και ενότητας

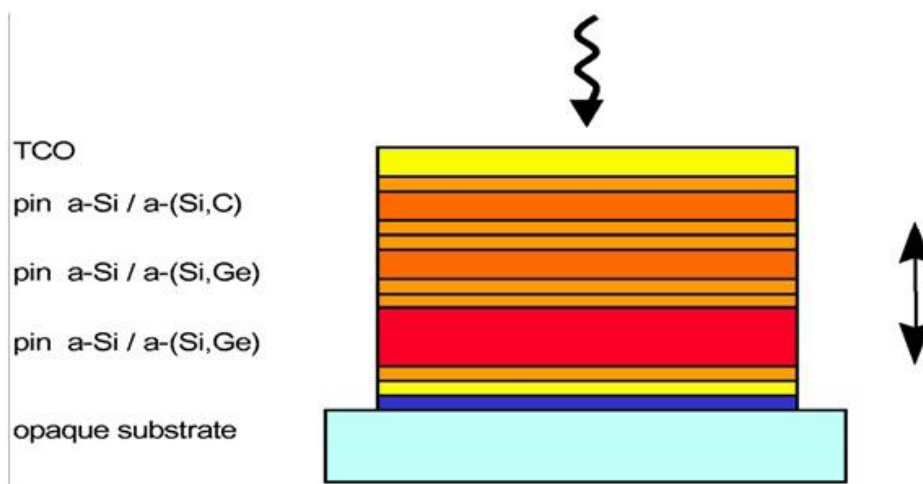
Η κινητικότητα των φορέων φορτίου στο άμορφο πυρίτιο είναι γενικά αρκετά χαμηλή τόσο ώστε η συλλογή των μεταφορέων πρέπει να υποστηριχθεί από έναν εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Επιπλέον, ο σχηματισμός ατέλειας συσχετίζεται με τη διαδικασία επανασυνδυασμού. Η χαρακτηριστική δομή και το αντίστοιχο διάγραμμα ζωνών ενός άμορφου ηλιακού κυττάρου πυριτίου απεικονίζονται στην Εικόνα 2.

Προκειμένου να δημιουργηθεί ένας υψηλός τομέας στο εγγενές στρώμα της δομής καρφισών, τα κύτταρα πρέπει να είναι λεπτά, δηλαδή μερικών εκατοντάδων νανομέτρων. Με την εφαρμογή των κατάλληλων συστημάτων παγίδευσης φωτός, τα λεπτά ενιαία κύτταρα συνδέσεων μπορούν να παραχθούν με υψηλά σταθεροποιημένη αποδοτικότητα.

Επομένως, η γενική στρατηγική για να βελτιωθεί η σταθεροποιημένη αποδοτικότητα των συσκευών είναι να χρησιμοποιηθούν στοίβες δύο ή ακόμα και τριών κυττάρων. Η παραπάνω τεχνική επιτρέπει τη μείωση του πάχους των μονών κυττάρων, αυξάνοντας το ηλεκτρικό πεδίο και ως εκ τούτου βελτιώνοντας τη συλλογή φορέων. Η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία υποστρωμάτων για την απόθεση των ταινιών έχει το πλεονέκτημα ότι τα υποκείμενα στρώματα δεν επηρεάζονται από τα επόμενα βήματα απόθεσης. Επομένως, η παραγωγή αυτών των σωρών σε μια μονολιθική δομή δεν αυξάνει τον χρόνο απόθεσης, και επιπλέον, οι συμπληρωματικές δαπάνες επεξεργασίας δεν είναι ουσιαστικά υψηλότερες απ'ό, τι για τα μονά κύτταρα.



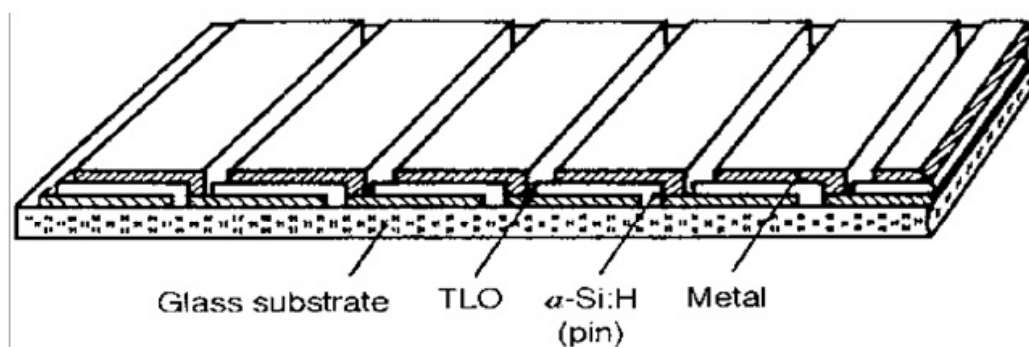
Εικόνα 2 Σχηματική δομή ενός άμορφου ηλιακού κυττάρου καρφίτσων και ενός αντίστοιχου σχήματος δομής ζωνών.



Εικόνα 3 Δομή ενός διαδοχικού ηλιακού κυττάρου πυριτίου υπόστρωμα-τύπων άμορφου πυριτίου παράλληλων ηλιακών κυττάρων

Η εισαγωγή των κυττάρων με τα διαφορετικά χάσματα συνδέσμων μέσα στη στοίβα οδηγεί σε ένα «πραγματικό» διαδοχικό κύτταρο (παράγραφος 1.4.1). Αυτό μπορεί να κάνει καλύτερη τη χρήση του ηλιακού φάσματος και παράλληλα να βελτιώσει τη σταθεροποιημένη αποδοτικότητα των συσκευών. Το χάσμα των συνδέσμων μπορεί να αυξηθεί με ανάμιξη άνθρακα στο υλικό.

Τα ηλιακά κύτταρα παράγονται με υποστρώματα και με υπερκρυσταλλικές διαμορφώσεις. Και οι δύο έχουν τα πλεονεκτήματά τους. Τα υπερκρυσταλλικά κύτταρα κατατίθενται σε διαφανή, αγωγίμα υποστρώματα γυαλιού επικαλυμμένα με οξειδίο(TCO). Τα κύτταρα υποστρωμάτων επιτρέπουν τη χρήση των φύλλων αλουμινίου, εύκαμπτων μετάλλων ή πολυμερών σωμάτων. Εντούτοις, η μονολιθική σειρά σύνδεσης απαιτεί ένα μονωτικό υπόστρωμα. Επομένως, τα κύτταρα στα υποστρώματα ανοξειδωτού χάλυβα κόβονται συνήθως σε μονά κύτταρα ώστε ύστερα να διασυνδεθούν με μηχανικά μέσα. Η σχηματική άποψη ενός τριπλού διαδοχικού κυττάρου σε ένα υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα που παράγεται από ενωμένο ηλιακό (United Solar) παρουσιάζεται στην Εικόνα 3. Ένα καθοριστικό πλεονέκτημα του κυττάρου α-Si είναι ότι η απαραίτητη τμηματική σύνδεση των κυττάρων μπορεί να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονα κατά τη διάρκεια της παραγωγής. Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα. 5.4, ένα ολόκληρο στρώμα TCO₃ κατατίθεται αρχικά επάνω σε ένα υπόστρωμα γυαλιού και έπειτα δημιουργείται ένα σχέδιο λωρίδων π.χ από μια ακτίνα λέιζερ.



Εικόνα 4 Ενσωματωμένη σύνδεση σε σειρά του ηλιακού κυττάρου α-Si

Κατόπιν η δομή ηλιακών κυττάρων α-Si κατατίθεται σε έναν αντιδραστήρα, τα κύτταρα είναι δομημένα, χρησιμοποιώντας πάλι ένα λέιζερ, έτσι ώστε το μετέπειτα εξατμισμένο μέταλλο να έχει την επαφή με το TCO στο πίσω μέρος του γυαλινού υποστρώματος. Τέλος, το εξατμισμένο επίστρωμα μετάλλων πρέπει να αντισταθμιστεί κατάλληλα. Έτσι είναι σαφές ότι σε αυτήν την περίπτωση πέντε κύτταρα συνδέονται κατά σειρά. Κατά αυτόν τον τρόπο, η

τάση εξόδου μπορεί να προσαρμοστεί στο φορτίο. Αυτή η επίδραση είναι καθοριστική για την πραγματοποίηση α-Si ηλιακών κυττάρων που κυριαρχούν αποκλειστικά στην μικρή αγορά παραγωγής (ρολόγια, υπολογιστές τσεπών, κ.λπ.).

1.3.1.4 Κατάσταση και μελλοντικές προοπτικές

Δύο πρόσφατες κορυφαίες τιμές για την αποδοτικότητα των βασικών α-Si ηλιακών κυττάρων παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Οι συσκευές αποτελούνται από είτε δύο είτε τρία κύτταρα σε κάθε στοίβα. Η δεύτερη γραμμή δίνει τα στοιχεία για τη μικροκρυσταλλική συσκευή που κατασκευάζεται από IMT Neuchatel βασισμένο στους άμορφους ημιαγωγούς. Οι διαφορετικές προσεγγίσεις στην κατασκευή ενότητας α-Si παρατίθενται στον πίνακα 3.

Η κατασκευή ενότητας του άμορφου πυριτίου ακολουθεί κυρίως δύο γραμμές, δηλαδή, εύκαμπτα υποστρώματα φύλλων αλουμινίου ή υποστρώματα γυαλιού. Τα εύκαμπτα υποστρώματα προσφέρουν νέες εφαρμογές. Εντούτοις, η διασύνδεση αυτών των κυττάρων είναι ένας προκλητικός στόχος. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη υποστρωμάτων είναι σε παραγγελία από 0.5 σε 1m². Οι σταθεροποιημένες αποδοτικότητες των ενοτήτων μεγάλης περιοχής είναι περίπου 6-8% για τα κύτταρα multijunction (πολλαπλών διασταυρώσεων) και τα βελτιστοποιημένα ενιαία κύτταρα συνδέσεων.

Ο βραχυπρόθεσμος στόχος είναι να επιτευχθεί η 8% σταθεροποιημένη αποδοτικότητα στις μεγάλες περιοχές σε επίπεδο παραγωγής. Οι ενωμένες ηλιακές ενότητες περιέχουν subcells (υποκύτταρα) που είναι τοποθετημένα σε στρώματα ως μία ενιαία επικάλυψη. Η πολύ μεγάλη ενότητα EPV αποτελείται από 4 υποενότητες που τοποθετούνται σε στρώματα με γυάλινη επικάλυψη.

Πίνακας 2 Οι αποδοτικότητες (αρχικές και που σταθεροποιούνται) έφθασαν με τις συσκευές εργαστηριακής κλίμακας βασισμένες στους άμορφους ημιαγωγούς

Cell/type	eff. (init./stab. [%])	Manufacturer
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	15.6/13.0	United Solar
a-Si/μc-Si	13.1/10.7	IMT Neuchatel

Πίνακας 3 Διαφορετικές προσεγγίσεις στην κατασκευή ενόθητας α-Si

Module type	Size/prod.volume	Company
a-Si, a-Si, a-SiGe, flexible stainless steel	stainless steel foils, 5MW	United Solar
Double a-Si, a-SiGe, glass	0.46m ² , 10MW	Solarex
a-Si, a-Si, flexible, polymer	40 X 80 cm ²	FUJI
a-Si, glass	91 X 45 cm ² , 20MW	Kaneka
a-Si, a-Si, glass	0.6m ² , 1MW	ASE, PST

Η οργάνωση της παραγωγής των ενοτήτων στο επίπεδο πολυ-μεγαβάτ συνεχίζεται προς το παρόν στην United Solar και Kaneka. Άλλες επιχειρήσεις ενεργοποιούν τις πειραματικές γραμμές παραγωγής για τις ενότητες ευρείας-περιοχής και προγραμματίζουν ιεραρχικά τις γραμμές κατασκευής. Η πρόοδος στην άμορφη ανάπτυξη πυριτίου συσχετίζεται με τις ακόλουθες περιοχές:

- Γενική κατανόηση του υλικού και των ζητημάτων σταθερότητας. Η κατανόηση του μηχανισμού της επίδρασης staebler-Wronski που είναι βασικά μια ουσιαστική ιδιότητα του υλικού που ρυθμίζει την ισορροπία ατέλειάς του σύμφωνα με τους λειτουργικούς όρους.

- Βελτίωση της διαδικασίας. Η διάλυση με υδρογόνο του σιλανίου στην απαλλαγή πλάσματος και η πολύ υψηλής συχνότητας απόθεση πλάσματος οδηγούν στις βελτιωμένες υλικές ιδιότητες και σε ακόμα υψηλότερα ποσοστά απόθεσης.

- Κατανόηση των δομικών ιδιοτήτων του υλικού στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ των άμορφων και κρυστάλλινων κρατών, αποκαλούμενο <<πολυκρυσταλλικό>> Si.

- Βελτιστοποίηση στα σχέδια κυττάρων με την εισαγωγή των σταθεροποιητικών στρωμάτων, κράματος και το ντοπάρισμα των κλίσεων,

κ.λπ. για να αυξήσει την αποδοτικότητα κυττάρων και να μειώσει την επίδραση της αρχικής υποβάθμισης.

- Βελτιστοποιημένες στοίβες κυττάρων και παράλληλα διαδοχικές συσκευές οδηγούν σε υψηλότερες σταθεροποιημένες αποδοτικότητες.

Η «κλασσική» προσέγγιση χρησιμοποιεί ένα κράμα με Ge για τη μείωση του χάσματος στο κατώτατο κύτταρο-α σε περίπου 1.5eV . Ωστόσο, η αντίστοιχη διαδικασία του φυσικού αερίου GeH₄ συμβάλλει ουσιαστικά στην κάλυψη του κόστους της μονάδας, και ενδείκνυται ως μια εναλλακτική λύση ανάπτυξης για τη μείωση του χάσματος των κυττάρων. Μια ελπιδοφόρος λύση είναι η χρήση του μικροκρυσταλλικού πυριτίου. Το IMT Neuchatel παρουσίασε ένα τέτοιο ηλιακό κύτταρο που είναι βασισμένο στο μικροκρυσταλλικό πυρίτιο. Η σταθερή αποδοτικότητα πάνω από 8% που επιτυγχάνεται μέχρι τώρα μπορεί να είναι χαμηλή για ένα αυτόνομο λεπτό κύτταρο. Εντούτοις, στο αποκαλούμενο «micromorph concept»(μικρομορφικό σχέδιο), δηλ., ένα διαδοχικό micromorph concept, αυτό το κύτταρο θα μπορούσε να αντικαταστήσει το Si, κατώτατο κύτταρο του Ge.

Μέχρι τώρα η ανοιχτή τάση τέτοιων μικροκρυσταλλικών κυττάρων είναι κάτω από 0.5 V. Η ηλεκτρονική ποιότητα του υλικού εξαρτάται έντονα από την αγνότητα των αερίων που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία. Παρόλα αυτά, περαιτέρω έρευνες απαιτούνται για να προσδιορίσουν τους περιοριστικούς παράγοντες για τα ηλιακά κύτταρα που εδρεύουν σε αυτό το υλικό.

Η απόθεση του άμορφου πυριτίου στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες υποστρωμάτων, κάτω από 100°C, παράγει ακόμα μηχανισμούς με εύλογες αποδοτικότητες.

Το άμορφο πυρίτιο είναι σταθερά εδραιωμένο στην αγορά καταναλωτικών προϊόντων, αλλά λόγω της ισχυρής επέκτασης της διασυνδεδεμένης αγοράς στα πρόσφατα έτη, το κρυστάλλινο πυρίτιο έχει κερδίσει το μερίδιο αγοράς. Η σημερινή κατάσταση ακόμα χαρακτηρίζεται από μια μεγάλη αβεβαιότητα για το μέλλον του α-Si. Το BP-Solar ,που ανέλαβε η Solarex, έχει κλείσει πρόσφατα τα εργοστάσια παραγωγής άμορφου πυριτίου τα οποία ιδρύθηκαν και αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια πολλών ετών από την ίδια τη Solarex. Η BP σκοπεύει να επικεντρωθεί στην τεχνολογία κρυσταλλικού πυριτίου.

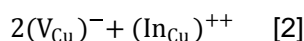
1.3.2 Δισεληνιούχο Ίνδιο-Χαλκός και σχετικές ενώσεις

1.3.2.1 Ιστορία

Μια επίσης πολύ προκλητική τεχνολογία είναι βασισμένη στους τριαδικούς σύνθετους ημιαγωγούς CuInSe_2 , CuGaSe_2 , και συνδιασμό κραμάτων $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (στο περαιτέρω κείμενο: CIGS). Τα πρώτα αποτελέσματα του ενιαίου κρυστάλλου που λειτουργούν σε CuInSe (CIS) ήταν εξαιρετικά ελπιδοφόρα, αλλά η πολυπλοκότητα του υλικού φάνηκε περίπλοκη ως λεπτή τεχνολογία. Η πρωτοποριακή εργασία από τον Kazmerski, εντούτοις, παρουσίασε άμεση επιτυχία. Έγινε εμφανές ότι η τεχνολογία διαδικασίας παραγωγής της CIS είναι πολύ εύκαμπτη όσον αφορά τους όρους διαδικασίας. Η καθιέρωση ενός καλά ελεγχόμενου συστήματος για τις πολλές πηγές συνεξάτμισης από την Boeing κατέστησε σύντομα το κύτταρο της CIS το επικρατέστερο όσον αφορά τις λεπτές αποδοτικότητες ηλιακών κυττάρων. Η ARCO Solar που αναπτύχθηκε στη τεχνολογία επεξεργασίας στα μέσα του 1980 προσαρμόζεται καλύτερα στην τρέχουσα λεπτή επεξεργασία, δηλαδή, επιμετάλλωση των ταινιών μετάλλων με μία ακόλουθη επεξεργασία σεληνίου. Σε συνέχεια των εξελίξεων, η προσθήκη του Ζα και θείου συνέβαλαν στην αύξηση της αποδοτικότητας.

1.3.2.2 Υλικές ιδιότητες και τεχνικές απόθεσης

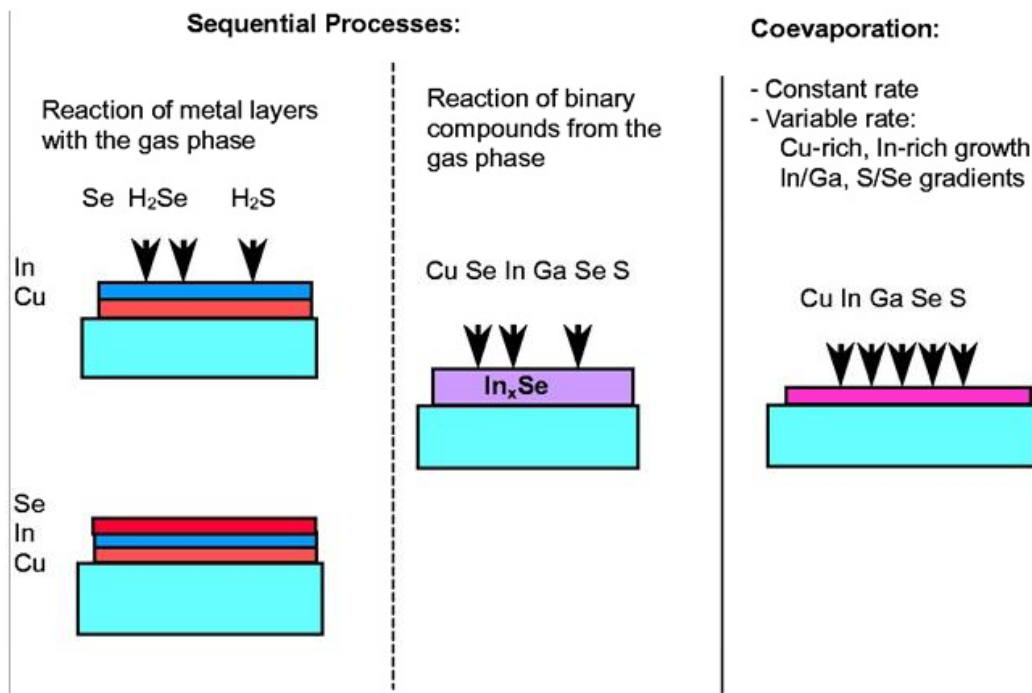
Η σύνθεση φάσης της τριαδικής ένωσης περιγράφεται συνήθως από το ψευδοδιαδικό διάγραμμα της δυαδικής φάσης Cu_2Se και In_2Se_3 . Οι πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι ο χαλκοπυρίτης CuInSe_2 ενιαίας φάσης υπάρχει μόνο σε μια μικρή έλλειψη χαλκού. Στις πλούσιες ταινίες ινδίου, διαχωρίζονται οι φάσεις ατέλειας χαλκοπυρίτη. Εντούτοις, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες της ένωσης δεν επηρεάζονται πάρα πολύ από την απόκλιση από τη στοιχειομετρία. Μια εύλογη εξήγηση προέκυψε από τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Τα κενά Cu διαμορφώνουν μαζί με τους μολυντές μια ουδέτερη σύνθετη ατέλεια:



Τα επίπεδα της ενέργειας αυτού βρίσκονται στην ζώνη σθένους ή αγωγιμότητας . Επιπλέον, αυτές οι ενώσεις ημιαγωγών χαλκοκυρίτη διαμορφώνουν ένα μειωμένο-Cu ατελές στρώμα στην επιφάνεια. Αυτή η συμπεριφορά έχει σημαντικές συνέπειες για το σχηματισμό συνδέσεων επειδή διαμορφώνει μια αντιστροφή των τύπων στην επιφάνεια της ταινίας P-τύπου. Η σημασία του νατρίου για την ποιότητα των ταινιών CIGS έγινε σημαντικότερη και εμφανέστερη. Το νάτριο όχι μόνο βελτιώνει την κρυστάλλωση της ταινίας, αλλά και αυξάνει την αγωγιμότητα. Ο μηχανισμός ωστόσο δεν είναι ακόμα γνωστός. Υπάρχουν πολλά στοιχεία ότι το νάτριο ενσωματώνεται στα όρια ή τις ατέλειες των κόκκων. Η συγκέντρωση του Na στο μείγμα πρέπει να είναι πολύ χαμηλή.

Για τη μεγάλη κλίμακα επεξεργασία αυτών των μάλλον σύνθετων ενώσεων, δύο διαφορετικές προσεγγίσεις ή ακόμα και φιλοσοφίες υπάρχουν για την απόθεση του στρώματος απορροφητών.

- Απόθεση των στρωμάτων προδρόμων και μια επόμενη επεξεργασία ή ανόπτηση H_2Se στον ατμό. Η απόθεση διαιρείται σε διάφορα απλά βήματα. Αυτές οι διαδικασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν «εξαρχής» όσο το δυνατόν περισσότερο και επομένως να χρειαστούν σε γενικές γραμμές μόνο στην ανάπτυξη διαδικασίας παραγωγής. Εντούτοις, αυτή η στρατηγική είχε περιορισμένη επιτυχία μέχρι τώρα. Επιπλέον, περιορίζει τη σύνθεση του στρώματος απορροφητών στη χαμηλή ζώνη χάσματος υλικού πλούσιου σε In.



Εικόνα 5 Σύγκριση των προσεγγίσεων: επεξεργασία με σελήνιο των μεταλλικών προδρόμων εναντίον της συνεξάτμισης

- Η διαδικασία που παράγει την καλύτερη απόδοση στις εργοστασιακές συσκευές μικρής περιοχής είναι η συνεξάτμιση. Αυτή η διαδικασία δίνει την πλήρη ευελιξία στη βελτιστοποίηση των μηχανισμών. Εντούτοις, είναι μια πραγματική πρόκληση για τους μηχανικούς στις κατάλληλες πηγές εξάτμισης σχεδίου ώστε να επιτύχουν την εγγύηση υψηλής απόδοσης. Η Εικόνα 5 και ο Πίνακας 4 επεξηγούν τις διαφορετικές μεθόδους για την απόθεση ταινιών CIGS. Η προσεκτική ανάλυση και η μελλοντική εμπειρία πρέπει να παρουσιάσουν ποια επιλογή είναι η καταλληλότερη. Η προσθήκη διάφορων απλών βημάτων θα μπορούσε να είναι λιγότερο οικονομική από μια περίπλοκη αλλά αποδοτική διαδικασία. Η ταχύτητα απόθεσης της ευθύγραμμης συνεξάτμισης μπορεί να είναι τόσο υψηλή όπως 5 cm/min με τις προς το παρόν γνωστές παραμέτρους και την πηγή σχεδιασμού. Αυτό σημαίνει ότι μια ενότητα με το μήκος 1m θα μπορούσε να κατατεθεί σε 20 λεπτά.

Πίνακας 4 Απόθεση των ταινιών CIGS για την κατασκευή ενότητας

Deposition method	Company
Metal precursor + H ₂ Se selenization	Siemens Solar Industries (SSI), Showa
Metal/Se precursor, anneal	Siemens Solar
Metal precursor no vacuum	ISET, Unisun
Coevaporation	ZSW, Global Solar

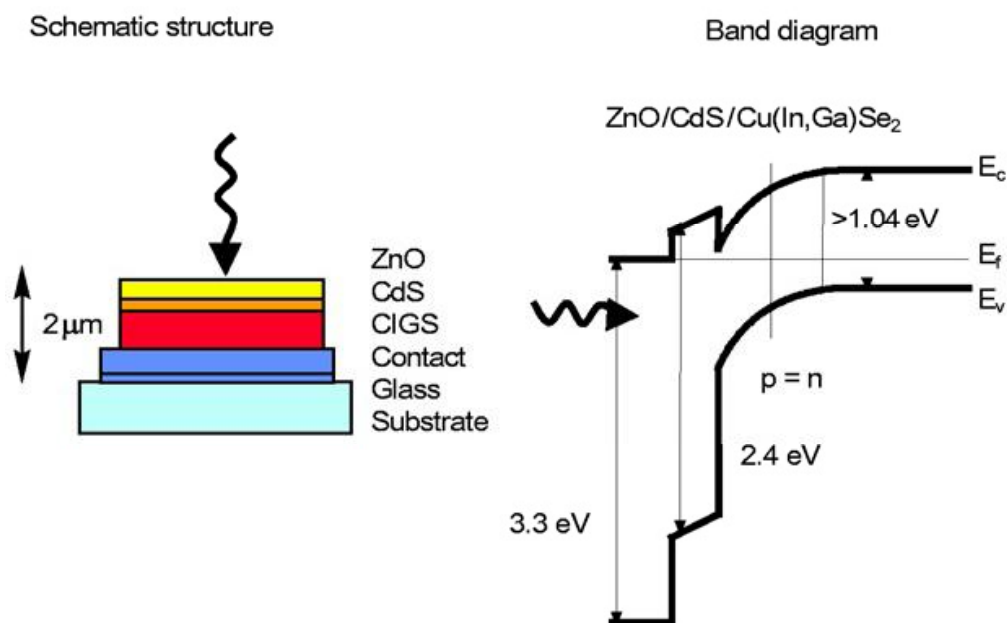
Τα κύτταρα που παράγονται από τη διαδικασία επεξεργασίας σεληνίου περιέχουν γάλλιο μόνο προς το πίσω μέρος των κυττάρων, λόγω της κύριας δυσκολίας της ενσωμάτωσης αυτού του στοιχείου ομοιόμορφα στην ταινία κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Ως εκ τούτου, η δέσμη χάσματος προς την επιφάνεια διευρύνεται με την εισαγωγή του θείου, που συντελεί στον σχηματισμό κλιμακωτής δομής ζωνών χάσματος. Η τεχνική επεξεργασίας με σεληνίο είναι τώρα η βάση της πρώτων πειραμάτων παραγωγής και της εισαγωγής αγοράς των ενοτήτων της CIS από την Siemens Solar. Οι αποδοτικότητες των περιοχών- φραγμάτων πάνω από 12% καθιστούν αυτές τις ενότητες ελκυστικές για τις εφαρμογές ενέργειας. Οι διαδικασίες εξάτμισης για τις ενώσεις που αποτελούνται από τέσσερα στοιχεία όπως το Cu(In,Ga)Se₂ στις μεγάλες περιοχές έχουν θεωρηθεί άλυτα προβλήματα. Εντούτοις, βασιζόμενοι στη μακροπρόθεσμη εμπειρία IPE που χρονολογείται από την απόθεση των CdS, το κέντρο για την ηλιακή ενέργεια και η έρευνα υδρογόνου (ZSW) κατέδειξαν τις διαδικασίες συνεξάτμισης σε 60cm επιπέδου υποστρωμάτων γυαλιού. Η Global Solar καταθέτει το κύτταρο σε μια συνεχή διαδικασία σε έναν ιστό ανοξειδωτού χάλυβα ή πολυμερών σωμάτων. Δεδομένου ότι τα συστήματα απόθεσης απαιτούν υψηλές επενδύσεις, άλλες μέθοδοι όπως η απόθεση μορίων είναι υπό έρευνα.

1.3.2.3 Ιδιότητες ηλιακών κυττάρων και ενότητας

Η επεξεργασία ενότητας CIGS έχει τα ίδια πλεονεκτικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των διαδικασιών επεξεργασίας thin-film (λεπτών ταινιών) με αυτά των thin-film υλικών ηλιακών κυττάρων. Η χαρακτηριστική δομή μηχανισμών που παρουσιάζεται στην Εικόνα 6 είναι βασισμένη σε ένα νατράσβεστο υπόστρωμα γυαλιού, το οποίο συχνά επίσης χρησιμεύει ως μια πηγή για τη εμπλούτηση (doping) των ταινιών CIGS με νάτριο. Τα χαρακτηριστικά ηλιακά

κύτταρα κατατίθενται στα υποστρώματα γυαλιού επικαλυμμενα με Mo (Μολυβδαίνιο) σε μια θερμοκρασία υποστρωμάτων επάνω από 500°C. Η ετεροεπαφή διαμορφώνεται από τη χημική απόθεση ενός λεπτού στρώματος των CdS (κάδμιο-θείο) σε ένα διάλυμα που περιέχει τα ιόντα (καδμίου) και τη θειουρία ως πηγή θείου. Αυτή η διαδικασία έχει πολλά ουσιαστικά πλεονεκτήματα, έτσι είναι δύσκολο να αντικατασταθεί με είτε μια άλλη ένωση χωρίς κάδμιο (Cd) είτε με μια καταλληλότερη διαδικασία φάσης αερίου. Οι αποδοτικότερες συσκευές και οι πρώτες μεγάλης κλίμακας παραγωγές των ενοτήτων στηρίζονται ακόμα στο στρώμα των CdS. Εντούτοις, η έρευνα σε πολλά εργαστήρια επικεντρώνεται στην αντικατάσταση του στρώματος των CdS. Μια προσπάθεια στην Ιαπωνία περιλαμβάνει μια υγρή, κατατεθειμένη ένωση Zn (S, OH) που βρίσκεται ήδη σε πειραματική παραγωγή.

Οι προσπάθειες να πραγματοποιηθούν κύτταρα ειδικών σχεδίων, όπως με CdTe ή το α-Si, παρακλύονται από την υψηλή θερμοκρασία απόθεσης για την ταινία CIGS, με συνέπεια μία μη ελεγχόμενη ενδοδιάχυση στην ετεροεπαφή. Επομένως, η αποδοτικότητα αυτών των συσκευών περιορίζεται σε 10%.



Εικόνα 6 Σχηματική δομή ενός CIGS-βασισμένου ηλιακού κυττάρου

1.3.2.4 Κατάσταση και μελλοντικές προοπτικές

Οι πολύ υψηλές αποδοτικότητες που πλησιάζουν το 19% έχουν αναφερθεί για τους μηχανισμούς εργαστηριακής κλίμακας. Αυτό το αποτέλεσμα έχει επιτευχθεί για αυτό το υλικό σύστημα από την εμπειρική βελτιστοποίηση των παραμέτρων διαδικασίας. Λόγω της υψηλής ευελιξίας του σχεδιασμού των ενώσεων με τις καθορισμένες ιδιότητες σε αυτό το υλικό σύστημα (π.χ. χάσμα ζωνών ταξινόμησης), ακόμα περισσότερες βελτιώσεις μπορούν να αναμένονται στο κοντινό μέλλον. Ο πίνακας 5 συνοψίζει τις καλύτερες τιμές της απόδοσης ηλιακών κυττάρων που λαμβάνεται για αυτό το υλικό σύστημα.

Μια περαιτέρω πρόκληση είναι να πραγματοποιηθούν οι συσκευές υψηλής τάσης βάσει των τριαδικών χαλκοπυριτικών ενώσεων CuInS_2 και CuGaSe_2 . Η αποδοτικότητα που επιτυγχάνεται με αυτά τα ευρέως ενεργειακού χάσματος υλικά είναι ακόμα αρκετά χαμηλότερη από εκείνοι του χαμηλού χάσματος Cu(In,Ga)Se_2 . Αυτός ο περιορισμός οφείλεται συνήθως στη χαμηλή τάση ανοικτών κυκλωμάτων έναντι του χάσματος ζωνών. Εντούτοις, η βελτιωμένη κατανόηση των υλικών, ειδικά της επιφάνειας και των ιδιοτήτων των συνδέσεων, μπορεί να βοηθήσει να αναπτύξει περαιτέρω τους μηχανισμούς στο κοντινό μέλλον και να ανοίξει τις νέες προοπτικές των τριαδικών λεπτών φωτοβολταϊκών συσκευών. Οι περαιτέρω εξελίξεις κατευθύνονται προς την αντικατάσταση του στρώματος απομονωτών των CdS και πιθανώς της μείωσης του πάχους ταινιών ή ακόμα και την αντικατάσταση του In και του Ga ως σπάνια στοιχεία. Η πειραματική παραγωγή των ενοτήτων της CIS είναι αυτήν την περίοδο εν εξελίξει στη Shell (στο παρελθόν Siemens Solar) στις ΗΠΑ. και Würth Solar στη Γερμανία.

Πίνακας 5 Απόδοση των κυττάρων CIGS και των ενότητων (που επιβεβαιώνονται ανεξάρτητα * σε NREL, + ISE/Fraunhofer)

Process	Lab. Cell efficiency [%]	Module eff. [%] /area [cm ²]	Laboratory/company status
Selenization of precursor Metal films	> 16	12.1 / 1 X 4 ft* 14.7 / 18+	Siemens, pilot production
Coevaporation/sequential Evaporation	18.8 17.2 16.2	13.9 / 90+ 12.7 / 800+	NREL IPE ZSW, laboratory production; Wurth Solar, pilot production
		9.6 / 135*	EPV
	11.5	5.6 / 240	Global Solar
		16.8 / 19+	Angstroem Solar Center
Non-vacuum processes	> 11	8 / 74	ISET, Unisun

1.3.3 Τελλουριούχο Κάδμιο

1.3.3.1 Ιστορία

Τα λεπτά ηλιακά κύτταρα που εδρεύουν σε CdTe είναι τα κύτταρα με την πιο μακροχρόνια παράδοση. Μετά από μια μακροχρόνια ανάπτυξη, έφθασαν στις αποδοτικότητες κυττάρων 16% και τις αποδοτικότητες ενότητας μεγάλης-περιοχής πάνω από 10%.

Δεν υπάρχει κανένας λόγος για τον οποίο δεν πρέπει να βελτιωθούν περαιτέρω στο εγγύς μέλλον. Η ιστορία των κυττάρων βασισμένων σε Cd-Te (Κάδμιο- Τελλούριο) είναι μια ιστορία για μια τολμηρή αναζήτηση της κατάλληλης δομής σε ένα σύνολο διαδρομής μετ' εμποδίων και παγίδων. Όπως στην περίπτωση των CdS, οι πρώτες προσπάθειες έχουν γίνει με τα ενιαία κρύσταλλα CdTe. Στα εργαστήρια της RCA, το ίδιο αναμίχθηκε στα κρύσταλλα CdTe η-τύπων, με συνέπεια μια ρη-σύνδεση τύπου κράματος με την αποδοτικότητα μετατροπής 2.1%. Συγχρόνως, οι αποδοτικότητες cdTe-κυττάρων ακόμη και 4% δημοσιεύθηκαν στην USSR και υποβλήθηκαν για τη δημοσίευση ακόμα νωρίτερα από το από το έγγραφο της RCA. Ο Cusano που αναφέρεται στο πρώτο λεπτό κύτταρο χρησιμοποίησε μια δομή παρόμοια με τα κύτταρα των CdS, δηλαδή, μια ετεροεπαφή p – Cu₂Te / n – CdTe , και

πέτυχε να λάβει την αποδοτικότητα 6%, μια άριστη αξία για την πρώτη δοκιμή εκείνη τη στιγμή. Για εννέα έτη μετά από την εργασία που αναφέρθηκε από τον Cusano δεν υπήρχαν πολλοί που να υποβάλλουν έκθεση για αυτό το υλικό. Σε αυτό το διάστημα, το CdTe χρησιμοποιήθηκε ως υλικό p-τύπων από κοινού με τα n-CdS, όχι μόνο για τη δοκιμή των PN-ετεροεπαφών, αλλά και για την παραγωγή των συνδέσεων με κλιμακωτά χάσματα από την ενδοδιάχυση των υλικών. Επιτυγχάνοντας την αποδοτικότητα όχι περισσότερο από 6%, οι ερευνητές είδαν τα κυρίαρχα προβλήματα της ανάπτυξης ηλιακών κυττάρων CdTe:

-η δυσκολία του p-τύπου CdTe

-η δυσκολία στη λήψη των επαφών χαμηλής-αντίστασης στον p-τύπο CdTe, και οι απώλειες ανασυνδιασμού που συνδέονται με τη διεπαφή συνδέσεων.

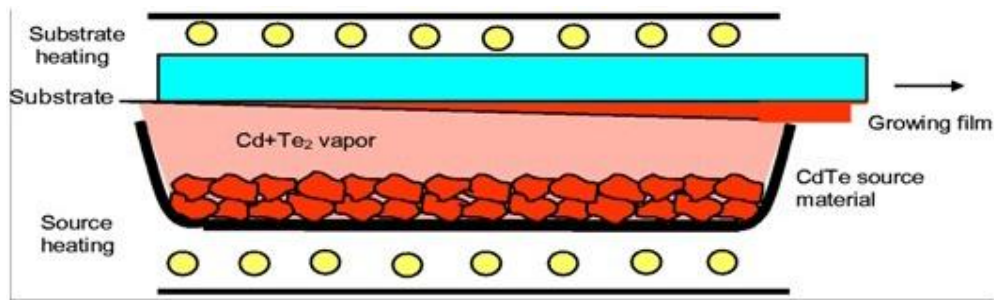
Στα επόμενα έτη, περισσότεροι από δέκα διαφορετικοί τύποι δομών ηλιακών κυττάρων με CdTe ως απορροφητή θα εξεταστούν. Η διαχωριστική γραμμή της αποδοτικότητας 10% διασχίστηκε το 1982, εκπληκτικά πάλι με μια ετεροεπαφή n-CdS/p-CdTe που έγινε στα εργαστήρια Kodak. Το οξυγόνο ήταν παρόν κατά τη διάρκεια της απόθεσης CdTe- και στρωμάτων CdS, ενεργώντας ως αποτελεσματικό p-υλικό πρόσμιξης σε CdTe. Επιπλέον, το κύτταρο χαρακτήρισε μόνο ένα πολύ λεπτό στρώμα των CdS που βελτίωσε την μπλε απάντηση. Πολύ λεπτά στρώματα των CdS που ενεργούν μόνο δεδομένου ότι ένα στρώμα απομονωτών στην ετεροδομή με το διαφανές αγώγιμο οξειδίο - δείτε επίσης τα κύτταρα CuInSe_2 - ήταν το κλειδί για να προαγάγει τις βελτιώσεις. Οι ερευνητικές ομάδες στο National Renewable Laboratory και στο πανεπιστήμιο της νότιας Φλώριδας (USF) είναι εκείνες που έχουν ωθήσει την αποδοτικότητα στο 16%.

Ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων απόθεσης έχει εφαρμοστεί σε CdTe, όπου προκύπτουν τα υψηλής ποιότητας στρώματα και τα υψηλής απόδοσης κύτταρα στην οικονομική παραγωγή. Η εξάχνωση στενών διαστημάτων (CSS) είναι η δημοφιλέστερη τεχνική για τις υψηλότερες αποδοτικότητες, ο ψεκασμός ή η μεταξοτυπία είναι τεχνικές με υψηλή οικονομική δυνατότητα. Αξίζει να σημειώσουμε ότι οι συσκευές CdTe PV υψηλότερης αποδοτικότητας κατασκευάζονται από πολυκρυσταλλικό παρά ενιαίο κρυσταλλικό CdTe. Ένα

θεμελιώδες ζήτημα επομένως είναι, γιατί οι πολυκρυσταλλικές λεπτές PV συσκευές είναι αποδοτικότερες από τα αντίστοιχα ενιαίου κρυστάλλου; Μια πιθανή απάντηση είναι ότι τα όρια κόκκου ενισχύουν τη συλλογή των μεταφορέων μειονότητας! Υπάρχουν ενδείξεις ότι ένα εμπόδιο ηλεκτρονίων υπάρχει στα όρια κόκκου που καθιστά τις συσκευές κατασκευασμένες από II-VI ενώσεις γενικά λιγότερο ευαίσθητες στα όρια κόκκου από τις συσκευές που γίνονται από III-V ή την ομάδα των υλικών IV.

1.3.3.2 Υλικές ιδιότητες και τεχνικές απόθεσης

Το CdTe είναι ένα σχεδόν ιδανικό υλικό για τα λεπτά φωτοβολταϊκά επειδή συνδυάζει διάφορες συμφέρουσες ιδιότητες. Εκτός από ένα οπτικό χάσμα ζωνών κοντά στο βέλτιστο για τη μετατροπή ηλιακής ενέργειας, είναι πολύ εύκολο να αντιμετωπιστούν οι λεπτές διαδικασίες απόθεσης. Επομένως, πολλές προσπάθειες ακόμα κατευθύνονται προς της μεγάλης κλίμακας επεξεργασία των ενοτήτων. Αποδοτικότητες προσιτότητας εργαστηριακών κυττάρων είναι επάνω από 16%. Η σύμφωνη εξάτμιση της ένωσης, δηλ., η εξάτμιση στοιχειομετρικού CdTe, οδηγεί σε μια στοιχειομετρική σύνθεση του ατμού. Επάνω από μια θερμοκρασία υποστρωμάτων μερικών εκατοντάδων βαθμών Κελσίου η σύνθεση είναι αυτοσταθεροποιητική. Το υψηλής ποιότητας υλικό μπορεί να κατατεθεί στα πολύ υψηλά ποσοστά ($> 1\mu\text{m}/\text{min}$) στις θερμοκρασίες υποστρωμάτων 450-600°C. Λόγω της ανοχής του υλικού στις ατέλειες και τα όρια κόκκου, οι απλές διαδικασίες τέτοιες ως ηλεκτροεναπόθεση και εκτύπωση οθόνης είναι δυνατές, και αυτές οι διαδικασίες είναι μια καλή προϋπόθεση για τη μεγάλης κλίμακας παραγωγή. Το υψηλότερο ποιοτικό υλικό και ως εκ τούτου οι υψηλότερες αποδοτικότητες λαμβάνεται με την στενή-χωρισμένη κατά διαστήματα εξάχνωση (CSS), μια τροποποιημένη διαδικασία εξάτμισης, όπου τα υποστρώματα και οι πηγές είναι πολύ στενά μαζί με μια σχετικά μικρή διαφορά στη θερμοκρασία έτσι ώστε η αύξηση ταινιών να εμφανίζεται κοντά στον όρο ισορροπίας (Εικόνα 7).



Εικόνα 7 Σχηματική άποψη ενός αντιδραστήρα για τη συνεχή απόθεση CdTe από την στενή-χωρισμένη κατά διαστήματα εξάχνωση

Πίνακας 6 Προσεγγίσεις στην κατασκευή ενότητας CdTe. Όλες οι επιχειρήσεις κατασκευάζουν τις ενότητες με τα μεγέθη > 0.5m²

Status, companies	Deposition technique
Production started (First Solar, Matsushita, ANTEC)	Close-spaced sublimation
Pilot production abandoned by BP Solar	Electrodeposition
Matsushita	Screen printing

Οι διαφορετικές μέθοδοι για την απόθεση CdTe στον Πίνακα 6 δίνουν μια εντύπωση ευελιξίας του υλικού όσον αφορά την κατασκευή. Οι ευθύγραμμες διαδικασίες επιταχύνονται με την υψηλή ταχύτητα απόθεσης (CSS) ή έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες όπου οι μεγάλες παρτίδες μπορούν να αντιμετωπιστούν (ηλεκτροεναπόθεση). Μερικές επιχειρήσεις συμμετέχουν στα προγράμματα ανάπτυξης CdTe και μια πιθανή παραγωγή πολυμεγαβάτ στο κοντινό μέλλον.

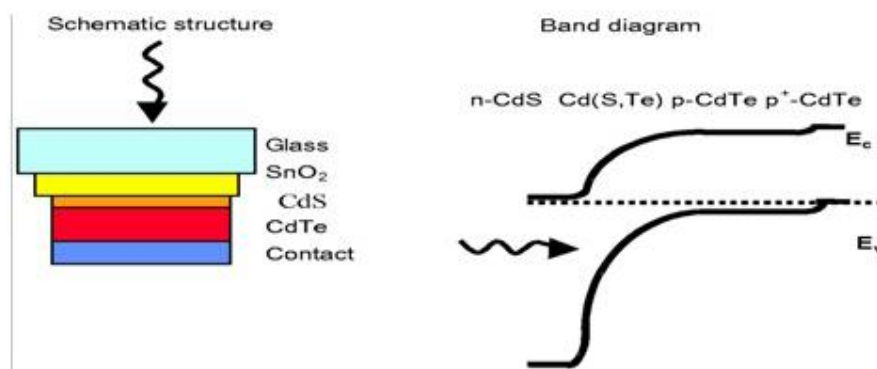
1.3.3.3 Ιδιότητες ηλιακών κυττάρων και ενότητας

Τα ενεργά στρώματα ενός ηλιακού κυττάρου βασισμένο σε CdTe κατατίθενται (SnO₂ ή ινδίου οξειδίου κασσίτερου) στο επικαλυμένο γυαλί με TCO- όπως ειδικό σχέδιο στα κύτταρα α-Si. Τα κύτταρα υψηλής αποδοτικότητας χρησιμοποιούν τα πολύ λεπτά χημικά κατατεθειμένα CdS (δείτε επίσης τα βασισμένα σε cIGS κύτταρα). Οι ευθύγραμμες διαδικασίες από την στενή-χωρισμένη κατά διαστήματα εξάχνωση περιλαμβάνουν συνήθως την απόθεση των CdS. Σε αυτήν την περίπτωση, το στρώμα των CdS πρέπει να είναι παχύτερο για μια καλή κάλυψη του υποστρώματος.

Επομένως, οι απώλειες στο παράθυρο των CdS αυξάνονται. Η σχηματική δομή του χαρακτηριστικού βασισμένου σε CdTe ηλιακού κυττάρου παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.

Η επεξεργασία ηλιακών κυττάρων CdTe-CdS περιλαμβάνει τα ακόλουθα σημαντικά τεχνικά ζητήματα:

- σχηματισμός συνδέσεων,
- κρυστάλλωση των ταινιών,
- σχηματισμός των σταθερών πίσω επαφών.



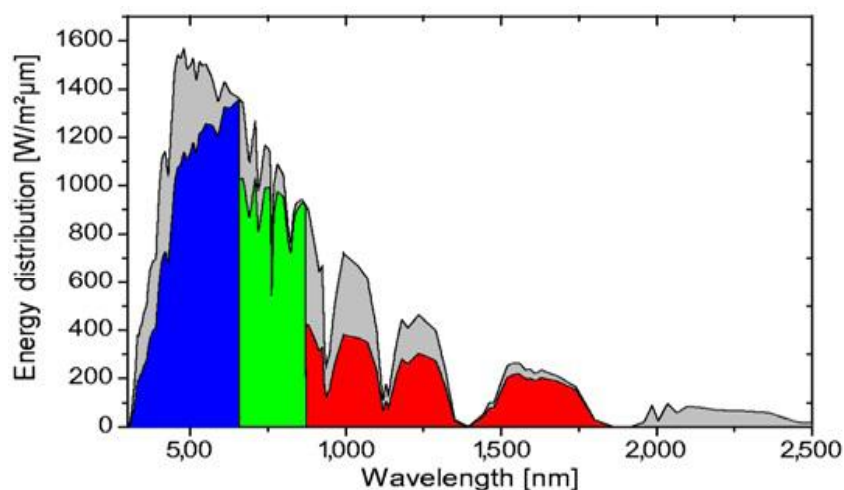
Εικόνα 8 Σχηματική δομή ενός CdTe-βασισμένου ειδικής σχεδίασης ηλιακού κυττάρου

Η επεξεργασία της ετεροεπαφής είναι ένα από τα κλειδιά στις αποδοτικές συσκευές. Λόγω του ανακατέματος των CdS και των στρωμάτων CdTe, δεν διαμορφώνεται μια απότομη ετεροεπαφή αλλά μια σταδιακή δομή χάσματος. Η ενδοδιάχυση των CdS και των στρωμάτων CdTe κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ή μετά από μια επεξεργασία CdCl₂ καθορίζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες της συσκευής. Η επεξεργασία του CdCl₂ σε ταινία CdTe ενισχύει επίσης το μέγεθος των κρυσταλλιτών στις πολυκρυσταλλικές ταινίες. Η επεξεργασία των σταθερών ωμικών επαφών με τον ευρύ ημιαγωγό CdTe p-τύπων χάσματος είναι μια προϋπόθεση για τις σταθερές ενότητες. Οι σύνθετες συνταγές για το σχηματισμό επαφών περιλαμβάνουν τις χημικές επεξεργασίες για τη δημιουργία μιας επιφάνειας πλούσια σε Te που συνδυάζεται με την απόθεση του Sb, του άνθρακα, ή του Cu.

1.3.3.4 Κατάσταση και μελλοντικές προοπτικές

Αυτή τη στιγμή γίνονται διάφορες προσπάθειες να οργανωθούν οι γραμμές παραγωγής για τις βασικές ενότητες CdTe με τις ικανότητες στη σειρά πολυμεγαβάτ. Οι δραστηριότητες των διαφορετικών επιχειρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 6. Ο τομέας των μονολιθικών λεπτών ενοτήτων πλησιάζει ένα τετραγωνικό μέτρο. Η μονολιθική λεπτή ενότητα με την παραγωγή παγκόσμιας υψηλότερης δύναμης έχει παραχθεί βασισμένη σε CdTe. Στη BP Solarex έχει κατασκευαστεί μια μονολιθική ενότητα με μια παραγωγή δύναμης που υπερβαίνει τα 70W. Σε αυτήν την περίπτωση, το στρώμα ήταν CdTe. Η BP Solarex, εντούτοις, ανήγγειλε το κλείσιμο των CdTe εγκαταστάσεων τους μαζί με αυτήν την γραμμή παραγωγής άμορφου πυριτίου. Ένα άλλο χτύπημα σε αυτήν την τεχνολογία είναι η χρεοκοπία της Antec στη Γερμανία λόγω της πτώχευσης της μητρικής εταιρείας του Babco. Ένας νέος επενδυτής συνεχίζει τώρα την παραγωγή.

Οι πρώτες ηλιακές προσπάθειες έχουν γίνει ώστε να συνδεθεί η παραγωγή ηλιακών κυττάρων με μια γραμμή γυαλιού επιπλεόντων σωμάτων. Η αποδοτικότητα των συσκευών έχει φτάσει στο 20%. Στο μέλλον πρέπει να παρουσιαστεί ότι η τόση περίπλοκη επεξεργασία μπορεί να μεταφραστεί σε παραγωγή υψηλής-ρυθμοαπόδοσης μεγάλης-περιοχής.



Εικόνα 9 Μετατροπή του ηλιακού φάσματος από τρία κύτταρα σωρηδόν. Κάθε κύτταρο μετατρέπει μόνο μέρος του φάσματος με τη βέλπστη αποδοτικότητα

Ένα μη τεχνικό πρόβλημα που συνδέεται με CdTe είναι η αποδοχή στην αγορά, επειδή το Cd και σε μια μικρότερη έκταση το Te είναι τοξικά υλικά, αν και η ένωση είναι αρκετά σταθερή και αβλαβής.

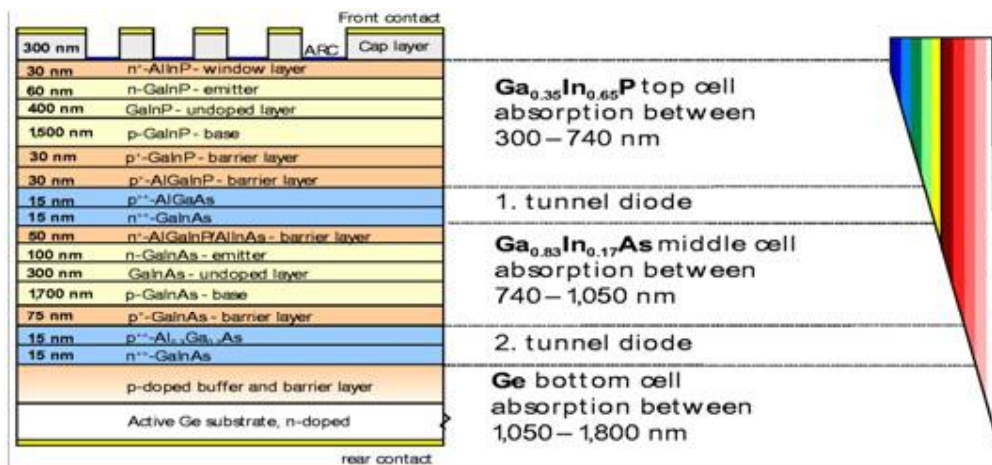
1.4 Άλλα υλικά και έννοιες

1.4.1 Συνδυασμός ηλιακών κυττάρων, συγκεντρωμένα συστήματα

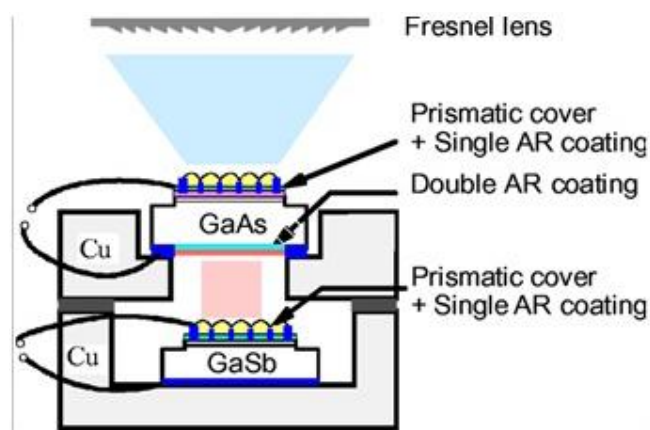
Η αποδοτικότητα των ηλιακών κυττάρων μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τη συσσώρευση διάφορων κυττάρων με διαφορετικά χάσματα ζωνών, έτσι ώστε η ενέργεια χάσματος να μειώνεται από την κορυφή. Με αυτόν τον τρόπο κάθε ηλιακό κύτταρο προσδίδει σε μέρος του ηλιακού φάσματος, μέγιστη αποδοτικότητα. Η ρύθμιση πρέπει να είναι η ακόλουθη: Το κορυφαίο κύτταρο αποτελείται από έναν ευρύ ημιαγωγό χάσματος. Μετατρέπει το σύντομο μέρος μήκους κύματος του φάσματος και διαβιβάζει το άλλο μέρος στα κύτταρα. Η Εικόνα 9 παρουσιάζει το ηλιακό φάσμα και υποδιαίρεσή του από τρία ηλιακά κύτταρα σε μια διαδοχική ρύθμιση. (Αν και διαδοχικό που αναφέρεται αρχικά σε δύο κύτταρα, τώρα επίσης χρησιμοποιείται για τις ρυθμίσεις με περισσότερα κύτταρα.) Η σύνδεση δύο κυττάρων σε σειρά έχει μια μέγιστη θεωρητική αποδοτικότητα 41.9%, και με έναν μεγαλύτερο αριθμό κυττάρων 50% μπορεί να ξεπεραστεί. Τέτοιες διαδοχικές ρυθμίσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε με μια ακολουθία λεπτών ταινιών, όπως έχει καταδειχθεί ήδη με το άμορφο πυρίτιο, ή μπορούν να ενσωματωθούν στη συγκέντρωση των συστημάτων. Η Εικόνα 10 παρουσιάζει μονολιθικό κύτταρο συμπυκνωτών που αποτελείται από τρία υποκύτταρα που εδρεύουν σε III-V ενώσεις και στον κατάλληλο διαχωρισμό του ηλιακού φάσματος.

Ένα τεχνολογικό πρόβλημα είναι η αποκατάσταση των συνδέσεων που υπάρχει μεταξύ των κυττάρων. Πρέπει να γεφυρωθούν από τις συνδέσεις σερράγγων. Ο αριθμός επεξηγεί την πολυπλοκότητα αυτών των κυττάρων. Ένα πρόβλημα που σχετίζεται με τα διαδοχικά κύτταρα είναι ότι όταν συνδεθούν σε σειρά, ένας ίσος αριθμός φωτονίων πρέπει να απορροφηθεί (και να μετατραπεί) σε κάθε κύτταρο. Αυτό μπορεί μόνο να ολοκληρωθεί, εάν όλα, είναι σε μια δεδομένη φασματική διανομή όπως το AM 1.5. Δεδομένου

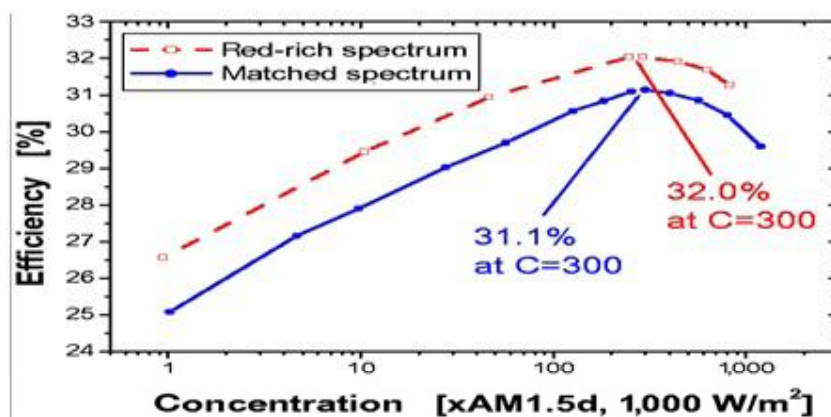
ότι αυτή η διανομή αλλάζει υπό τις επίγειες συνθήκες, θα εμφανιστεί ένας κακός φασματικός συνδυασμός. Μια προφανής αλλά σύνθετη λύση είναι να παρασχεθούν οι χωριστές επαφές σε κάθε κύτταρο. Μια τέτοια ρύθμιση με τα μηχανικά συσσωρευμένα κύτταρα παρουσιάζεται στην Εικόνα 11.



Εικόνα 10 Μονολιθικό διαδοχικό κύτταρο τριπλών-συνδέσεων. Στη σωστή, φασματική απορρόφηση εναντίον του βάθους



Εικόνα 11 Μηχανικά συσσωρευμένο διαδοχικό κύτταρο με την ελαφριά συγκέντρωση



Εικόνα 12 Αποδοτικότητα εναντίον της ελαφριάς συγκέντρωσης για δύο διαφορετικές φασματικές διανομές

Η συγκέντρωση του φωτός του ήλιου είναι μια προσέγγιση κατάλληλη για III-V κύτταρα για να μειωθεί το κόστος της μετατροπής. Αφ' ενός, με III-V κύτταρα μπορούν να ληφθούν οι υψηλότερες αποδοτικότητες αφετέρου είναι πολύ ακριβά. Η συγκέντρωση είναι μόνο εφικτή με το άμεσο φως του ήλιου, το οποίο μπορεί να συγκεντρωθεί από τα οπτικά στοιχεία που ακολουθούν τον ήλιο. Εάν ο παράγοντας συγκέντρωσης είναι πολύ υψηλός, τότε το κόστος του ηλιακού κυττάρου είναι μόνο ένα μικρό μέρος του κόστους συστημάτων και, επομένως, τα ηλιακά κύτταρα μπορεί να αποδειχθούν ακριβά εφ' όσον η αποδοτικότητα είναι πολύ υψηλή. Για αυτόν τον σκοπό, ακόμη και το υψηλό κόστος των III-V ενώσεων είναι δυνατό, συμπεριλαμβανομένων των διαδοχικών συστημάτων. Η συγκέντρωση της ακτινοβολίας οδηγεί επίσης στην αυξανόμενη αποδοτικότητα, δεδομένου ότι το V_{oc} είναι ανάλογο προς το λογάριθμο της φωτο-παραγμένης πυκνότητας ρεύματος. Αυτή η επίδραση καταδεικνύεται στην Εικόνα 12. Η αποδοτικότητα αυξάνεται και περνά από ένα μέγιστο, επειδή στην πολύ υψηλή σειρά συγκέντρωσης η αντίσταση μπαίνει στο παιχνίδι. Το ρεκόρ απόδοσης μετατροπής για ένα ηλιακό κύτταρο πραγματοποιείται από ένα διαδοχικό κύτταρο με 38% υψηλή συγκέντρωση φωτός. Τα διαδοχικά κύτταρα συνεχίζουν τώρα την εισαγωγή στη διαστημική (δορυφορική) αγορά.

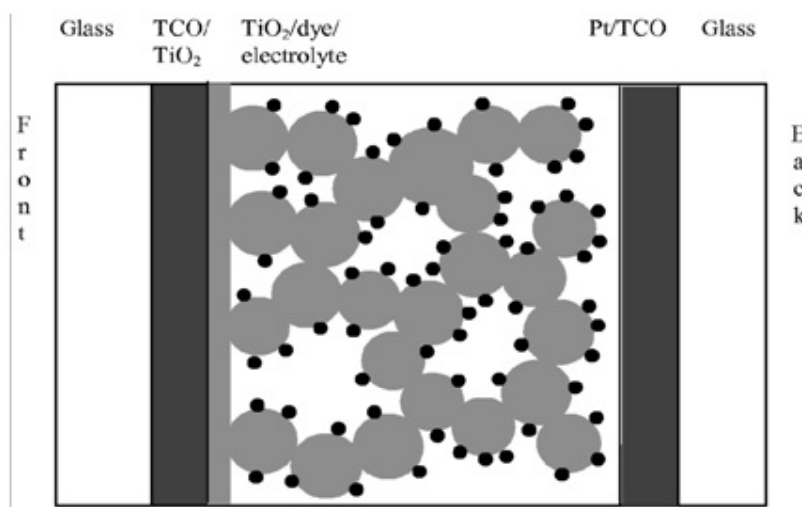
1.4.2 Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα στο χρώμα (Dye-sensitized cells)

Τα νανο-κρυστάλλινα “dye-sensitized” ηλιακά κύτταρα είναι βασισμένα στο μηχανισμό μιας γρήγορης αναπαραγωγικής φωτοηλεκτροχημικής διαδικασίας. Η κύρια διαφορά αυτού του τύπου ηλιακού κυττάρου έναντι των συμβατικών κυττάρων είναι ότι το αρμόδιο λειτουργικό στοιχείο για την ελαφριά απορρόφηση (χρωστική ουσία) είναι χωρισμένο από τους φορείς φορτίου. Στην περίπτωση του ημιαγωγού n-τύπων TiO_2 (χάσμα ζωνών 3,2eV) (Εικόνα 13), αυτό οδηγεί σε έναν λειτουργικό κύκλο αρχίζοντας από τη διέγερση χρωστικών ουσιών από ένα απορροφημένο φωτόνιο στη διεπαφή TiO_2 -ηλεκτρολυτών και μια έγχυση ηλεκτρονίων TiO_2 . Τα ενσωματωμένα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταναστεύσουν στο μπροστινό ηλεκτρόδιο (ένα διαφανές γυαλί TCO) και μπορούν να εξαχθούν ως εξωτερικό ρεύμα. Η χρωστική ουσία μειώνεται στη συνέχεια από έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη, βασισμένο σε έναν οργανικό διαλύτη και ιωδιούχα/τριωδιούχα οξειδοαναγωγικά ζεύγη. Ο οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης ολοκληρώνει επίσης τη μεταφορά δαπανών μεταξύ του αντίθετου ηλεκτροδίου (επίσης ένα γυαλί TCO) και των μορίων χρωστικών ουσιών. Για μια χαμηλής ανθεκτικότητας μεταφορά ηλεκτρονίων, το αντίθετο ηλεκτρόδιο καλύπτεται με κάποιο PT, το οποίο ενεργεί ως καταλύτης για την οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Θα μπορούσε να αποδειχθεί ότι μόνο τα μόρια χρωστικών ουσιών που συνδέονται άμεσα με την επιφάνεια ημιαγωγών είναι σε θέση να εγχύσουν αποτελεσματικά τους φορείς φορτίου στον ημιαγωγό με μια κβαντική παραγωγή περισσότερο από 90%. Δεδομένου ότι η γενική ελαφριά απορρόφηση μονού στρώματος χρωστικών ουσιών είναι μικρή, αυτό περιορίζει τη photocurrent [1] αποδοτικότητα όσον αφορά το προσπίπτον φως σε μια αξία αρκετά κάτω από 1%. Αυτός ο μηχανισμός θα μπορούσε να παρακαμφθεί από την προετοιμασία των ηλεκτροδίων διοξειδίου του τιτανίου

¹ Photocurrent είναι το ρεύμα που ρέει μέσα από μια φωτοευαίσθητη συσκευή, όπως μια φωτοδίοδο, ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε ακτινοβολούμενη ισχύ.

με νανοπορώδη μορφολογία αποτέλεσε συντελεστή τραχύτητας περίπου 1.000.



Εικόνα 13 Αρχή του ευαισθητοποιημένου στο χρώμα ηλιακού κυττάρου

Μετά από την ανακοίνωση των εκπληκτικά υψηλών αποδοτικότητας από τον M. Gratzel και τους συναδέλφους στις αρχές του '90, αυτός ο τύπος ηλιακού κυττάρου είναι υπό ενισχυμένη ανάπτυξη στοχεύοντας στα μεγάλης-περιοχής και χαμηλού κόστους ηλιακά. Μετά από την πρώτη πειραματική επιτυχία, πέρασε σχεδόν μια δεκαετία προτού να καθιερωθούν τα πρώτα ποσοτικά πρότυπα που συνδέουν τις υλικές παραμέτρους των συστατικών με την ηλεκτρική απόδοση ολόκληρου του κυττάρου όπως το IV χαρακτηριστικό και η φασματική ανταπόκριση.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της έννοιας της ευαισθητοποίησης χρωστικών ουσιών είναι το γεγονός ότι ο μηχανισμός διεξαγωγής είναι βασισμένος σε μια μεταφορά φορέων πλειοψηφίας όπως αντιτάσσεται στο φορέα μειονότητας μεταφορά των συμβατικών ανόργανων κυττάρων. Αυτό σημαίνει ότι ο επανασυνδυασμός όγκου ή επιφάνειας των φορέων φορτίου στο TiO₂ ημιαγωγό δεν μπορεί να συμβεί. Κατά συνέπεια, επιτρέπεται η χρήση ακάθαρτων αρχικών υλικών και ενός απλού κυττάρου μεταποίησης χωρίς να υπάρχει επεξεργασία σε καθαρό χώρο, με συνέπεια την υπόσχεση των αποδοτικότητας μετατροπής 7-11% και της ελπίδας μιας χαμηλού κόστους συσκευής για τη φωτοηλεκτροχημική μετατροπή ηλιακής ενέργειας.

Εντούτοις, τα ακάθαρτα υλικά μπορούν έντονα να μειώσουν τη διάρκεια ζωής των κυττάρων.

Το σημαντικότερο ζήτημα των χρωμο-ευαισθητοποιημένων κυττάρων είναι η σταθερότητα πέρα από τις σειρές χρόνου και θερμοκρασίας που εμφανίζονται υπό τους υπαίθριους όρους. Αν και θα μπορούσε να αποδειχθεί ότι η εσωτερική υποβάθμιση μπορεί να μειωθεί αρκετά, ενώ η συμπεριφορά του υγρού ηλεκτρολύτη υπό ακραίες συνθήκες είναι ακόμα ένα πρόβλημα. Για μια επιτυχή εμπορευματοποίηση αυτών των κυττάρων, η σφράγιση ενθυλάκωσης, ο χρωματισμός, και η πλήρωση ηλεκτρολυτών πρέπει να μεταφερθούν στις πλήρως αυτοματοποιημένες γραμμές, συμπεριλαμβανομένης της τελικής περάτωσης της πλήρωσης. Επομένως, μια σημαντική προσπάθεια καταβάλλεται προκειμένου να αντικατασταθούν ο υγρός ηλεκτρολύτης με έναν ηλεκτρολύτη πηκτωμάτων, ο στερεάς κατάστασης ηλεκτρολύτης, ή η ρ-τύπου του πολυμερούς υλικού. Οι καλύτερες αποδοτικότητες αποκτηθείσες μέχρι τώρα χρησιμοποιώντας τον ρ-τύπο που διευθύνει τα υλικά είναι στο 1%. Πρόσφατα, οι υψηλές αποδοτικότητες επάνω από 7% αναγγέλθηκαν από την Toshiba χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη πηκτωμάτων. Από την άποψη της ενδεχόμενης ένταξης αυτών των κυττάρων σε ηλεκτρονικές συσκευές, το απαραίτητο βήμα ενσωμάτωσης μεγέθους νανομέτρου TiO_2 στις θερμοκρασίες επάνω από 400°C στη διαφανή αγώγιμη δύναμη γυαλιού οξειδίων (TCO) είναι ένα ορισμένο μειονέκτημα. Λόγω αυτού του θερμικού προϋπολογισμού, το ηλεκτρόδιο γυαλιού είναι το μόνο στοιχείο που περιορίζει τη μορφή των κυττάρων σε ένα επίπεδο σχέδιο.

1.4.3 Οργανικά ηλιακά κύτταρα

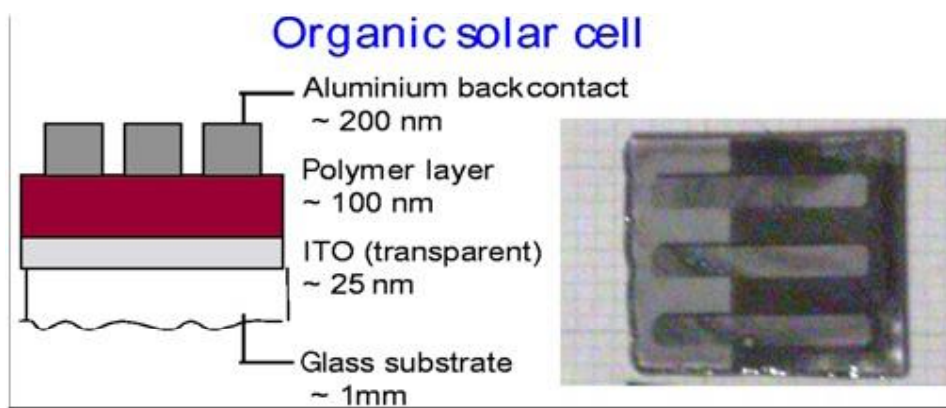
Εκτός από τα χρωμο-ευαισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα, που μπορούν να θεωρηθούν οργανικά/ανόργανα υβριδικά κύτταρα, άλλοι τύποι οργανικών ηλιακών κυττάρων έχουν γίνει ευρύτερου ενδιαφέροντος. Αυτά τα κύτταρα μπορούν να διαιρεθούν κατά προσέγγιση σε μοριακά και πολυμερή οργανικά ηλιακά κύτταρα ή σε συστήματα επίπεδου-στρώματος και μαζικές ετεροεπαφές.

Τα οργανικά υλικά, π.χ., τα πολυμερή σώματα, χρωστικές ουσίες, ή τα μοριακά οργανικά γυαλιά, μπορούν να παρουσιάσουν τον p ή n-τύπο ημιαγωγικές ιδιότητες. Οι εξαιρετικά υψηλοί οπτικοί συντελεστές απορρόφησης είναι δυνατοί με αυτά τα υλικά, το οποίο προσφέρει τη δυνατότητα για την παραγωγή των πολύ λεπτών ηλιακών κυττάρων (αρκετά κάτω από 1 μm), και, επομένως, απαιτούνται μόνο πολύ μικρές ποσότητες υλικών. Η μεταβλητότητα των οργανικών ενώσεων είναι σχεδόν άπειρη. Εκτός από αυτό, το μεγάλο ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά προκύπτει από τις τεχνολογικές πτυχές ως αναμενόμενη ευκολία της μεγάλης κλίμακας κατασκευής με χαμηλής θερμοκρασίας διαδικασίες και πολύ χαμηλότερο κόστος. Τα οργανικά ηλιακά κύτταρα στις συσκευές ευρείας-περιοχής, είναι πάντα μια μεγάλη πρόκληση με τα ανόργανα ηλιακά κύτταρα, τα οποία έχουν αποδειχτεί ήδη ότι είναι απλά. Ο ενεργητικός χρόνος επιστροφής των οργανικών ηλιακών κυττάρων αναμένεται να είναι πολύ σύντομος.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι ταινίες εκπομπής φωτός των πλαστικών υλικών έχουν υλοποιηθεί, υπάρχει ρεαλιστική πιθανότητα να επιτευχθεί αποτελεσματική φωτοβολταϊκή μετατροπή σε τέτοια υλικά, γιατί αυτή είναι σχεδόν η αντίστροφη διαδικασία. Τα οργανικά ηλιακά κύτταρα προσφέρουν την ελπίδα της ύπαρξης, πολύ ανέξοδα. Αρκετές ποικιλίες υλικών, συνθέσεων, και εννοιών ερευνώνται, το οποίο απεικονίζει τις έννοιες συσκευών δυνατοτήτων από άποψη, τη χρήση υλικών, και το σχέδιο υλικών.

Σε πάρα πολλά θεμελιώδη ζητήματα που υπάρχουν ακόμα, αυτές οι προοπτικές και το γεγονός ότι η εξερεύνησή τους μόλις έχει αρχίσει θα προκαλέσει σημαντικά αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη αυτών των ηλιακών κυττάρων. Το πλάτος του στρώματος παραγωγής δαπανών για τα οργανικά ηλιακά κύτταρα είναι πολύ μικρότερο απ'ό, τι για τα ανόργανα κύτταρα. Προκειμένου να υπερνικηθεί αυτό το εμπόδιο, εισήχθη επιτυχώς η έννοια της αλληλοδιαπέρασης των δικτύων με τα τροποποιημένα φουλερένια (δηλ., C60) μόρια. Τα φουλερένια έχουν αποδειχθεί πολύ αποδοτικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων για τα συζευγμένα πολυμερή σώματα. Η κβαντική αποδοτικότητα για το χωρισμό δαπανών είναι κοντά στην ενότητα. Τα μίγματα παραγωγών φουλερενίου (π.χ., PCBM) και τα συζευγμένα πολυμερή σώματα (π.χ., mdmo-PPV) είναι επικαλυμμένα περιστροφικά ή κομμένα με ακρίβεια σε

δίφυλλα στα κατάλληλα υποστρώματα όπως τα ITO-ντυμένα πολυμερή φύλλα αλουμινίου ή τα γυαλιά. Τα δίκτυα αλληλοδιαπέρασης μπορούν επίσης να παραχθούν από την συνεξάτμιση των φουλερενίων και των μοριακών χρωστικών ουσιών όπως ο ψευδάργυρος. Μια άλλη έννοια είναι η χρήση των στρωματοποιημένων επιπέδων, φτιαγμένων από μίγματα χορηγών-αποδεκτών, αποφεύγοντας το πρόβλημα των συνεχών και χωριστών διαβάσεων για τους δύο τύπους φορέων φορτίου, οι οποίοι στη δύναμη δικτύων αλληλοδιαπέρασης υπάρχουν μεταξύ της ανόδου και της καθόδου.



Εικόνα 14 Πειραματικό οργανικό ηλιακό κύτταρο

Μόνο μέτριες ηλιακές αποδοτικότητες μετατροπής μέχρι 1% επιτεύχθηκαν έως το 1999. Οι αποδοτικότητες έχουν αυξηθεί αλματωδώς μέσα στα πρόσφατα έτη: Με το μοριακό επίπεδο στρώμα βασισμένο στη μελέτη των συστημάτων στα μοριακά οργανικά ενιαία κρύσταλλα φτιαγμένα από pentacene [2] ντοπαρισμένα με ιωδιούχο βρώμιο, οι αποδοτικότητες του φωτισμού που φτάνουν μέχρι και το 3.3% κάτω AM 1.5 έχουν αναφερθεί από την εταιρία Lucent Technologies. Σχεδόν η ίδια αξία αναφέρθηκε με τις

² Οι Pentacene είναι ομάδες πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων που αποτελούνται από 5-γραμμικά λιωμένους δακτυλίους βενζολίου. Αυτή η εκτεταμένη σύζευξη, μαζί με μια ευνοϊκή κρυσταλλική δομή είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητές του ως οργανικό ημιαγωγών. Το μοβ χρώματος σύνθετων δημιουργεί μια δέσμια κατάσταση μετά την απορρόφηση της υπεριώδους (UV) ή ορατού φωτός. Είναι ευαίσθητες στην οξειδωση και για το λόγο αυτό, αρχικά παίρνει ένα πορφυρό χρώμα σε στερεά κατάσταση (σε μορφή σκόνης) και γυρίζει αργά σε πράσινο χρώμα κατά την παρατεταμένη έκθεση στον αέρα και το φως.

βελτιωμένες μαζικές ετεροεπαφές (ένα δίκτυο αλληλοδιαπέρασης) των κλιμένων πολυμερών σωμάτων και παραγωγών των φουλερενίων.

Προτού αυτά τα κύτταρα να γίνουν πρακτικά, το οποίο προς το παρόν ακόμα φαίνεται μακρινό, η αποδοτικότητα θα πρέπει να αυξηθεί περαιτέρω. Επίσης, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα και η προστασία ενάντια στις περιβαλλοντικές επιρροές είναι σημαντικές προκλήσεις. Ένα πολυμερές ηλιακό κύτταρο πειράματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 14.

Σε αυτήν την έννοια, τα υψηλότερα ενεργειακά φωτόνια (ενέργεια μεγαλύτερη από 2 E.G) πρέπει να παράγουν δύο ή ακόμα και περισσότερα ζευγάρια οπών- ηλεκτρονίων μέσω ιονισμού έπειτα από αντίδραση. Η μέγιστη θεωρητική αποδοτικότητα ενός τέτοιου υλικού είναι 42%, αντί 30% για έναν ημιαγωγό με το βέλτιστο χάσμα. Οι απαιτήσεις για τη δομή ζωνών ενός τέτοιου υλικού έχουν επιλυθεί, αλλά κανένα τέτοιο υλικό δεν έχει βρεθεί ακόμα. Σύμφωνα με την αναφορά στο, το νέο υλικό πρέπει να έχει ένα θεμελιώδες έμμεσο χάσμα 0.95 eV και ένα άμεσο χάσμα του 1,9 eV. Σαν πιθανό υλικό ένα κράμα Si-Ge έχει προσδιοριστεί. Μια σχετική έννοια είναι η καυτή συσκευή μεταφορέων, στην οποία τα σύνολα των μεταφορέων συλλέγονται πριν τεθούν τα νετρόνια σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον.

1.5 Θεωρητικές έννοιες για τα νέα υλικά ημιαγωγών υψηλής αποδοτικότητας

Αυτό το κεφάλαιο εξετάζει τα νέα θεωρητικά υλικά και τις έννοιες που δεν υπάρχουν ακόμα, αλλά θα πρόσφεραν σημαντικά πλεονεκτήματα στη φωτοβολταϊκή μετατροπή. Αυτά ονομάζονται υλικά σχεδιαστών. Σε γενικές γραμμές, έχουν ως σκοπό να συνδυάσουν την επίδραση των διαδοχικών κυττάρων σε ένα ηλιακό κύτταρο.

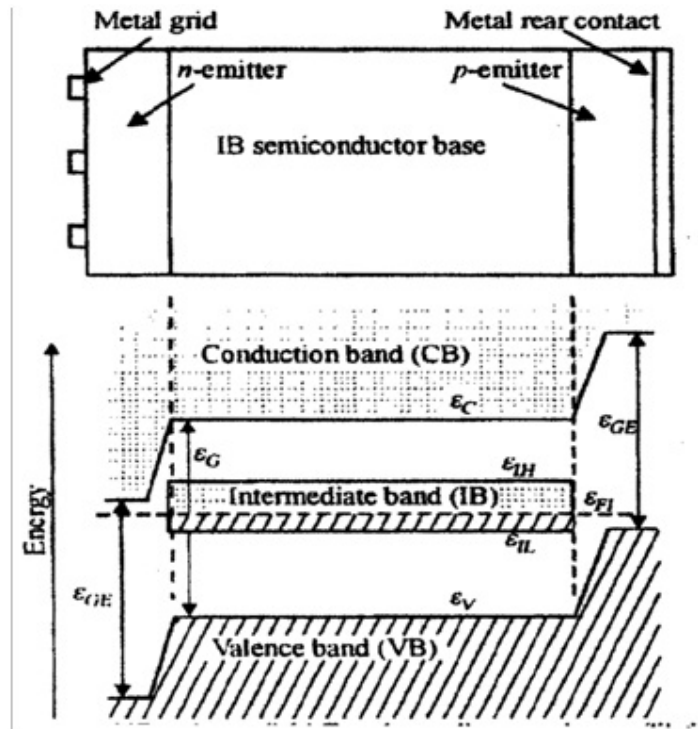
1.5.1 Υλικά Γενιάς Auger

Σε αυτήν την έννοια, τα υψηλότερα ενεργειακά φωτόνια (ενέργεια μεγαλύτερη από 2 E.G) πρέπει να παράγουν δύο ή ακόμα και περισσότερα ζευγάρια ηλεκτρόνιο-τρυπών από τον ιονισμό αντίκτυπου. Η μέγιστη θεωρητική

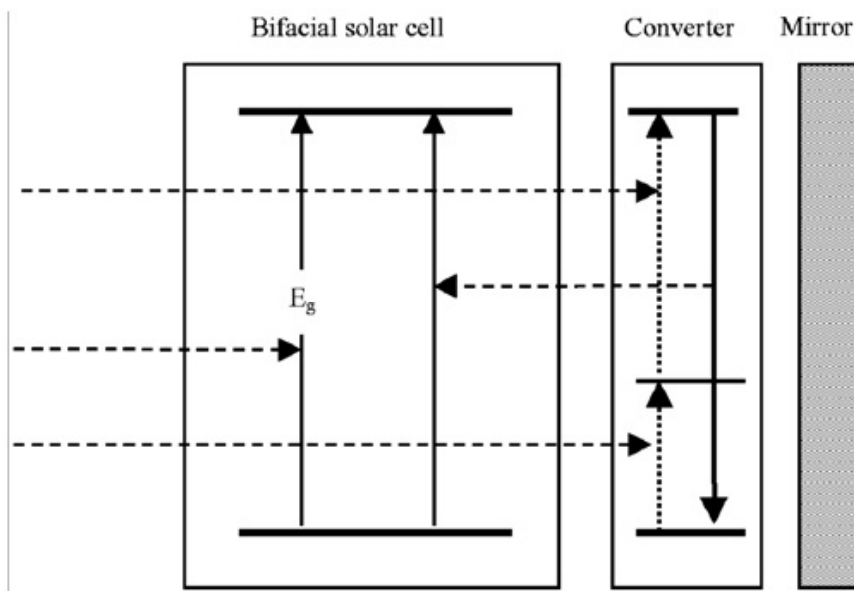
αποδοτικότητα ενός τέτοιου υλικού είναι 42%, αντί 30% για έναν ημιαγωγό με το βέλτιστο χάσμα. Οι απαιτήσεις για τη δομή ζωνών ενός τέτοιου υλικού έχουν επιλυθεί, αλλά κανένα τέτοιο υλικό δεν έχει γίνει ακόμα. Σύμφωνα με το νέο υλικό πρέπει να έχει ένα θεμελιώδες έμμεσο χάσμα 0.95 eV και ένα άμεσο χάσμα του 1,9 eV. Σαν πιθανό υλικό ένα κράμα Si-Γερμανίου έχει προσδιοριστεί. Μια σχετική έννοια είναι η καυτή συσκευή μεταφορέων, στην οποία τα σύνολα των μεταφορέων συλλέγονται πριν από θερμική επεξεργασία.

1.5.2 Ενδιάμεσα Μεταλλικά Υλικά Ζώνης και πάνω και κάτω μετατροπής

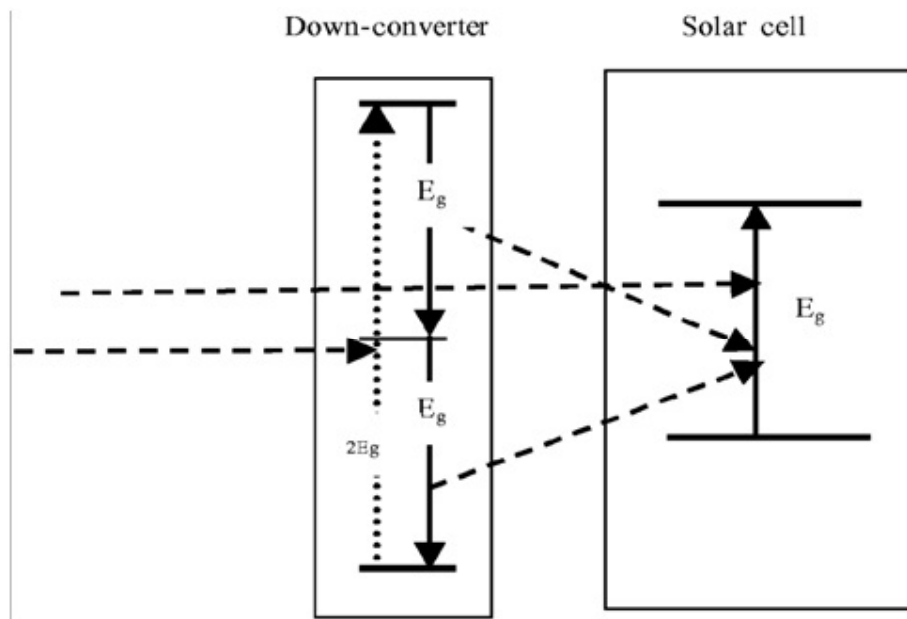
Το ενδιάμεσο μεταλλικό υλικό ζωνών λύνει ένα πρόβλημα που έχει μια μακροχρόνια ιστορία στο σχέδιο υλικών ηλιακών κυττάρων. Τα φωτόνια με την λιγότερη ενέργεια από το χάσμα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν εάν ένα ενδιάμεσο ενεργειακό επίπεδο γύρω από το μέσο χάσμα ήταν παρόν μέσω των φορέων και θα μπορούσε να μεταφερθεί από τη μια άκρη ζωνών στην άλλη από δύο φωτόνια. Δυστυχώς, τέτοια επίπεδα είναι επίσης ισχυρά ανασυνδισμένα κέντρα και μπορούν να οδηγήσουν στη δραστική υποβάθμιση του υλικού. Αυτό το πρόβλημα παρακάμπτεται (τουλάχιστον θεωρητικά) με την τοποθέτηση μιας στενής μεταλλικής ζώνης μέσα στο χάσμα ενός ευρύ ημιαγωγού χάσματος (Εικόνα 15). Η ενδιάμεση ζώνη αποτρέπει το μη ακτινοβόλο επανασυνδυασμό. Και οι τρύπες και τα ηλεκτρόνια υπάρχουν ως φορείς μειονότητας και, λόγω της μεταλλικής φύσης της ζώνης, η ουδετερότητα δαπανών καθιερώνεται πάντα. Οι βέλτιστες άκρες απορρόφησης πρέπει να είναι στο 0.93, 1.40, και 2.43 eV. Η θεωρητική αποδοτικότητα αυτής της συσκευής είναι 46.0%, έναντι 41.9% του διαδοχικού κυττάρου που περιγράφεται ανωτέρω. Το ενδιάμεσο υλικό βάσεων ζωνών πρέπει να τοποθετηθεί μεταξύ δύο συνηθισμένων ημιαγωγών, ένας εμπλουτισμένος έντονα με άζωτο (n), και ένας άλλος εμπλουτισμένος έντονα με φώσφορο (p), όπως φαίνεται στο στην Εικόνα 15. Διαφορετικά, η μεταλλική ζώνη θα βραχυκύκλωνε τη συσκευή.



Εικόνα 15 Διάγραμμα του ενδιάμεσου ηλιακού κυττάρου ζωνών



Εικόνα 16 Αύξηση της αποδοκότητας με την προσθήκη ενός επάνω-μετατροπέα και ενός καθρέφτη σε ένα διπρόσωπο σχήμα ηλιακών κυττάρων



Εικόνα 17 Κάτω μετατροπή του φωτός με την ενέργεια $E < E_g$

Μια πρόταση υπάρχει ήδη για να κατασκευαστεί το ενδιάμεσο υλικό ζωνών. Με την ενσωμάτωση των κβαντικών σημείων 35 σε 70°A στη διάμετρο μιας κατάλληλης τριαδικής ένωσης σε άλλο, ευρύτερο τριαδικό υλικό χάσματος. Εάν αυτό το υλικό μπορεί να συντεθεί παραμένει μια ανοικτή ερώτηση.

Μια πολύ παρόμοια αλλά ενδεχομένως πρακτικότερη έννοια είναι η οπτικά επάνω ή κάτω μετατροπή. Μια συσκευή επάνω-μετατροπής παρουσιάζεται στην Εικόνα 16. Αποτελείται από ένα διπρόσωπο κύτταρο που ακολουθείται από έναν άνω-μετατροπέα και έναν καθρέφτη. Ο επάνω-μετατροπέας μπορεί να απορροφήσει το φως χάσματος υποζωνών που δεν απορροφάται από το ηλιακό κύτταρο και είναι σε θέση να συσσωρεύσει δύο κβάντα σε ένα, από το χρησιμοποιήσιμο φως χάσματος ζωνών. Ο καθρέφτης επιστρέφει το φως που εκπέμπεται στη λανθασμένη κατεύθυνση στον ηλιακό και απεικονίζει επίσης το φως χάσματος υποζωνών που δεν απορροφήθηκε στον επάνω-μετατροπέα. Αυτή η έννοια καθώς επίσης και ο ακόλουθος έχουν το πλεονέκτημα των ηλεκτρικών και οπτικών λειτουργιών. Κάθε υλικό μπορεί να

βελτιστοποιηθεί χωριστά. Τα διπρόσωπα κύτταρα πυριτίου, όπως περιγράφονται ανωτέρω, υπάρχουν ήδη και ακόμη και ένας ανεπαρκής επάνω-μετατροπέας θα αύξανε την αποδοτικότητα.

Η ίδια αρχή μπορεί να εφαρμοστεί στο φως με περισσότερο από δύο φορές την ενέργεια χάσματος ζωνών. Σε αυτήν την περίπτωση, τα υψηλής ενέργειας κβάντα μετατρέπονται σε δύο κβάντα της ενέργειας χάσματος ζωνών από έναν κάτω-μετατροπέα. Ένα τέτοιο υλικό θα μπορούσε να τοποθετηθεί στην πρόσοψη του κυττάρου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 17, αλλά έπειτα θα υπάρξουν απώλειες επειδή κάποιο φως θα εκπεμφθεί στη εξωτερική όψη. Αυτή η απώλεια, εντούτοις, είναι λιγότερη από ότι αναμένεται, επειδή, ανάλογα με το δείκτη της διάθλασης του υλικού μετατροπέων, το φως θα παγιδευτεί από τη συνολική αντανάκλαση. Εάν ο κάτω-μετατροπέας τοποθετείται πίσω από το κύτταρο, το υλικό κυττάρων πρέπει να ικανοποιήσει τις αυστηρές απαιτήσεις σχετικά με την απορρόφηση φωτός. Πρέπει να είναι διαφανές στα υψηλότερα ενεργειακά κβάντα, το οποίο σημαίνει ότι η ζώνη σθένους και διεξαγωγής πρέπει να είναι πολύ στενή.

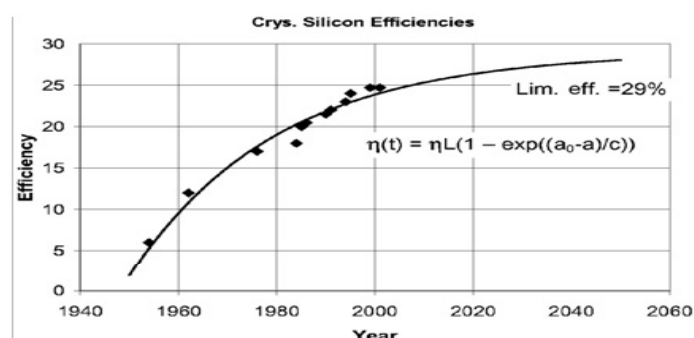
1.6 Παρελθοντική και μελλοντική ανάπτυξη της αποδοτικότητας ηλιακών κυττάρων

Η μελλοντική ανάπτυξη του κρυστάλλινου πυριτίου και τα άλλα υλικά θα περιγραφούν τώρα με μια μέθοδο που εισήχθη πρόσφατα. Μπορούμε να καθορίσουμε μια λειτουργία που διαμορφώνει την προηγούμενη ανάπτυξη της αποδοτικότητας ηλιακών κυττάρων και επιτρέπει επίσης την πρόβλεψη της μελλοντικής ανάπτυξης. Οι βασικές προϋποθέσεις για αυτήν την λειτουργία είναι σχετικά εύκολο να καθοριστούν: Πρέπει να αρχίσει σε κάποιο βαθμό εγκαίρως και πρέπει να έχει μια τιμή κορεσμού την οποία θα φτάσει μετά από μια μακροχρόνια ανάπτυξη. Η λειτουργία που επιλέγεται εδώ είναι σχετικά απλή (έχει την ίδια δομή με την εξίσωση διόδων):

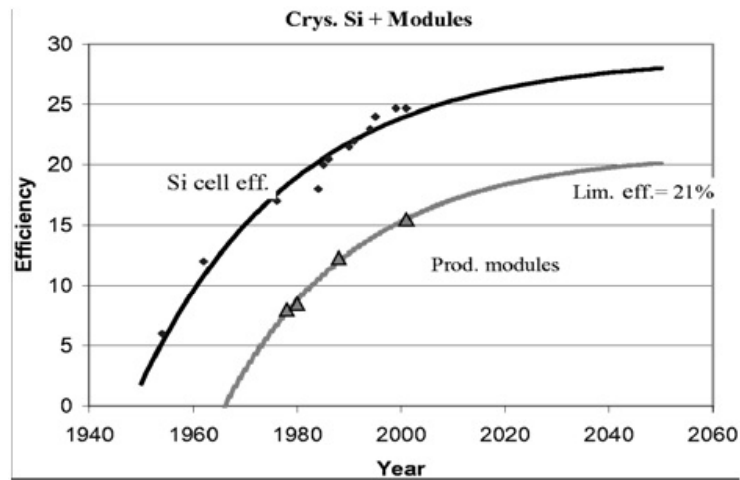
$$\eta(t) = \eta L1 - \exp((a0 - a)/c) \quad [3]$$

Η Εικόνα 18 παρουσιάζει αυτήν την λειτουργία και την εφαρμογή του στις μέγιστες εργαστηριακές τιμές των ηλιακών κυττάρων πυριτίου. Οι πειραματικές τιμές παρουσιάζονται μαζί με την κατάλληλη λειτουργία. Έχει τρεις διευθετήσιμες παραμέτρους που όλες καθορίζονται εμπειρικά από τη συναρμολόγηση. Η πιο ενδιαφέρουσα παράμετρος, εκτός από την καλή τοποθέτηση είναι η τελική αποδοτικότητα, η οποία μπορεί να φτάσει το 29%, αλλά μπορεί μόνο να επιτευχθεί μετά από τον άπειρο χρόνο. Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε, ότι η βελτίωση της αποδοτικότητας από τώρα και στο εξής θα είναι πολύ αργή.

Μπορούμε επίσης να εγκαταστήσουμε αυτήν την λειτουργία στις ενότητες παραγωγής. Εδώ οι τιμές είναι πολύ δυσκολότερο να συλλεχθούν, και η καμπύλη στην Εικόνα 19 είναι βασισμένη σε πολύ λίγα σημεία. Σε αυτήν την γραφική παράσταση, δεν χρησιμοποιήθηκαν οι αποδοτικότητες ενότητας των κυττάρων. Αυτό οδήγησε στο αποτέλεσμα ότι η ενότητα υψηλότερης αποδοτικότητας ήταν μια πολυκρυσταλλική ενότητα, επειδή αυτή η τεχνολογία έχει μια καλύτερη χρησιμοποίηση περιοχής. Από αυτήν την γραφική παράσταση, παρεκτείνουμε μια περιοριστική αποδοτικότητα 21%. Ένα άλλο συμπέρασμα μπορεί να προέλθει από αυτές τις καμπύλες: Κανονικά υποτίθεται ότι η αποδοτικότητα παραγωγής είναι ορισμένα έτη πίσω από τις εργαστηριακές τιμές. Στην πραγματικότητα αυτό το χάσμα αυξάνεται! Αυτό είναι πραγματικά λογικό, επειδή εάν η περιοριστική αποδοτικότητα των ενότητων παραγωγής είναι χαμηλότερη, η χρονική διαφορά μεταξύ των δύο καμπυλών θα γίνει άπειρη.

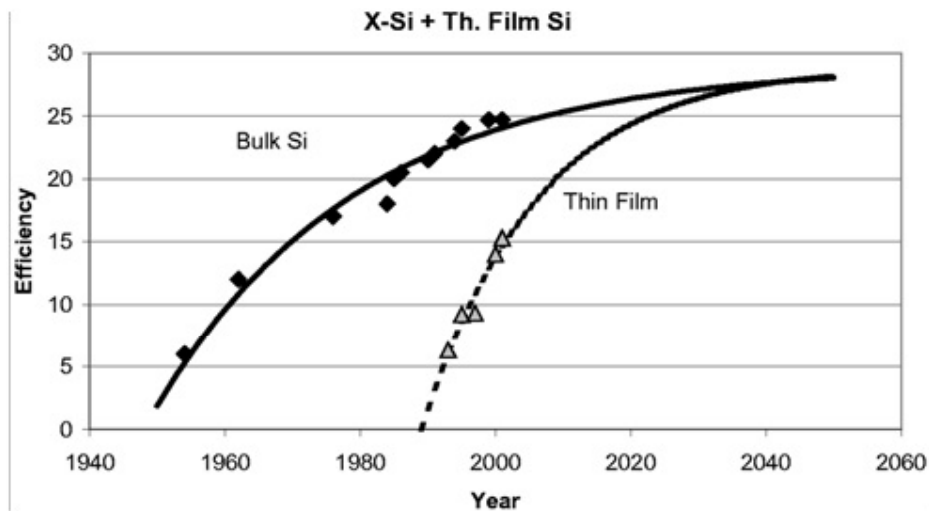


Εικόνα 18 Χρονική εξάρτηση της κρυστάλλινης αποδοτικότητας ηλιακών κυττάρων πυριτίου. Τα σημεία είναι πραγματικές τιμές της μέγιστης αποδοτικότητας και η στερεά γραμμή εγκαθιστά τη λειτουργία

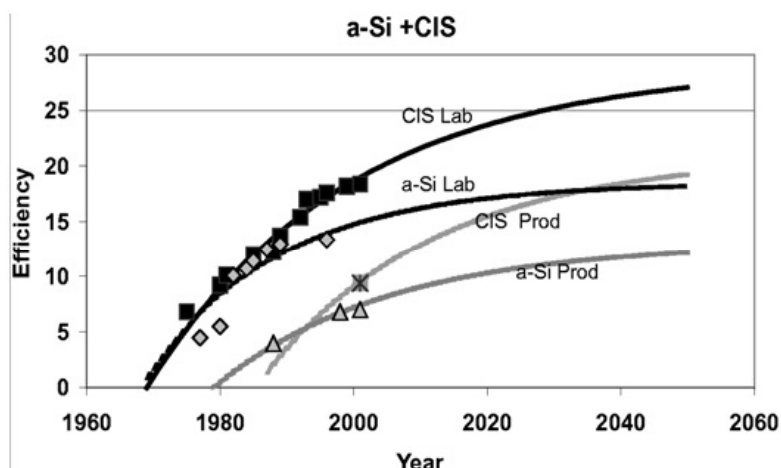


Εικόνα 19 Μέγιστη αποδοτικότητα παραγωγής μαζί με τις μέγιστες εργαστηριακές τιμές

Η επόμενη, κρυστάλλινη αποδοτικότητα λεπτών ταινιών πυριτίου παρουσιάζεται στις ιστορικές και μελλοντικές εξελίξεις της. Οι υψηλότερες αποδοτικότητες καθορίζονται από την τεχνική μεταφοράς. Στην Εικόνα 20, η ανάπτυξη αποδοτικότητας του λεπτού κρυστάλλινου πυριτίου παρουσιάζεται με αυτήν του μαζικού πυριτίου για τη σύγκριση.



Εικόνα 20 Ανάπτυξη του λεπτού κρυστάλλινου πυριτίου



Εικόνα 21 Εργαστήριο και αποδοτικότητα παραγωγής για την CIS και το α-Si

Έναντι του μαζικού πυριτίου η λεπτή τεχνολογία Si παρουσιάζει πολύ ταχεία ανάπτυξη (εντούτοις, δεν θα φθάσει στην παρούσα μαζική αποδοτικότητα Si έως το 2020.) Η περιοριστική αποδοτικότητα τέθηκε ίση με το μαζικό πυρίτιο. Είναι ακόμα ανοικτό, σχετικά με το πότε και σε ποιό κόστος τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να μεταφερθούν στην παραγωγή. Μια παρόμοια πλοκή μπορεί να εξαχθεί για τις αποκαλούμενες «πραγματικά» λεπτές ταινίες α-Si και CIS. (Εικόνα 21). Τα ακόλουθα συμπεράσματα μπορούν να προέλθουν από αυτήν την πλοκή:

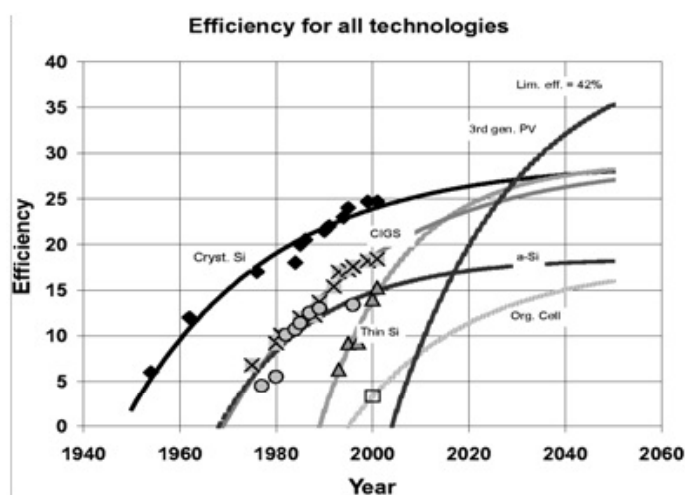
Η CIS έχει τη δυνατότητα να παράγει περιορισμένη αποδοτικότητα του κρυστάλλινου πυριτίου. Έχει ένα πολύ υψηλότερο όριο από το άμορφο πυρίτιο. Τα στοιχεία για το α-Si έχουν μια μεγάλη διασπορά και, επομένως, τα συμπεράσματα πρέπει να ληφθούν με προσοχή. Η περιοριστική εργαστηριακή αποδοτικότητα για το α-Si είναι περίπου 18%.

Για την παραγωγή αυτή η αξία είναι 13%. Η καμπύλη παραγωγής για την CIS είναι βασισμένη μόνο σε ένα σημείο ενώ οι άλλες παράμετροι λαμβάνονται από το τυποποιημένο πυρίτιο. Αυτή η καμπύλη ακολουθεί την καμπύλη για το πυρίτιο με μια καθυστέρηση περίπου 20 ετών.

Μια γενική προοπτική του μεγαλύτερου μέρους παρόντος και δύο πιθανών μελλοντικών τεχνολογιών παρουσιάζεται στην Εικόνα 22. Δύο υποθετικές καμπύλες συμπεριλαμβάνονται σε αυτήν την γραφική παράσταση: Τα οργανικά κύτταρα είναι βασισμένα μόνο σε ένα σημείο, οι άλλες παράμετροι υπολογίζονται και παρουσιάζεται ένα υποθετικά νέο υψηλής-απόδοσης

τρίτης-παραγωγής υλικό ή ένας συνδυασμός υλικών (καμπύλη προς τα δεξιά), η ανάπτυξη των οποίων (αισιόδοξα) υποτίθεται ότι γίνεται τώρα.

Όλες οι παράμετροι συναρμολογήσεων των καμπυλών δίνονται στον Πίνακα 7. Όσον αφορά τις καμπύλες στην Εικόνα 22, για να γίνουν πραγματικότητα, απαραίτητη προϋπόθεση είναι ότι κάποιος εργάζεται για τις εξελίξεις αυτές. Αυτό είναι απίθανο στο ασυμπτωτικό μέρος των καμπυλών, επειδή μια μεγάλη προσπάθεια απαιτείται για μια πολύ μικρή βελτίωση.



Εικόνα 22 Ένας αιώνας των φωτοβολταϊκών. Προηγούμενα επιτεύγματα και μελλοντικές προβλέψεις των υψηλότερων αποδοτικότητας εργαστηριακών ηλιακών κυττάρων. Τα καλύτερα στοιχεία είναι για το κρυστάλλινο πυρίτιο. Οι σωστές καμπύλες είναι βασισμένες σε πολύ λίγα σημεία στοιχείων, η καμπύλη για ένα νέο υλικό είναι καθαρά υποθετική.

Πίνακας 7 Παράμετροι συναρμολογήσεων για τις διαφορετικές τεχνολογίες

Technology	nL	C	ao
Xtal Si	29	30	1948
Thin-film Si	30	19	1989
CIS/CIGS	29	30	1969
a-Si	18	20	1968
Organic cells	18	25	1995
New material	42	25	2004

2ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΗΛΙΑΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ (DSSC)

2.1 Εισαγωγή

Τα φωτοηλεκτροχημικά ηλιακά κύτταρα (PSC), που αποτελούνται από ένα φωτοηλεκτρόδιο, έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο, έχουν μελετηθεί εκτενώς. Διάφορα υλικά ημιαγωγών, συμπεριλαμβανομένων των μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών μορφών του n και του p-Si, n- και p-GaAs, του n- και p-InP, και των n-Cds, έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοηλεκτροδίοδοι. Αυτά τα υλικά, όταν χρησιμοποιούνται με έναν κατάλληλο οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη, μπορούν να παράγουν ηλιακή ακτινοβολία σε ρεύμα με τρέχουσα αποδοτικότητα μετατροπής περίπου 10%. Εντούτοις, κάτω από ακτινοβολία, η φωτοδιάβρωση του ηλεκτροδίου εμφανίζεται συχνά σε διάλυμα ηλεκτρολύτη, με συνέπεια την κακή σταθερότητα του κυττάρου, έτσι προσπάθειες έχουν καταβληθεί παγκοσμίως στο να αναπτύξουν πιο σταθερά PSC.

Τα υλικά των οξειδωμένων ημιαγωγών έχουν καλή σταθερότητα σε διάλυση κάτω από ακτινοβολία. Εντούτοις, οι σταθεροί ημιαγωγοί οξειδίων δεν μπορούν να απορροφήσουν το ορατό φως επειδή έχουν σχετικά ευρέα χάσματα ζωνών. Η ευαισθητοποίηση των ευρέων χάσματος ζωνών των υλικών των ημιαγωγών των οξειδίων όπως για παράδειγμα των TiO₂, ZnO, και SnO₂, με φωτοευαισθητοποιητές, όπως οι οργανικές χρωστικές ουσίες, που μπορούν να απορροφήσουν το ορατό φως έχει μελετηθεί εκτενώς σε σχέση με την ανάπτυξη της τεχνολογίας της φωτογραφίας από τον πρόσφατο 19ο αιώνα. Στη διαδικασία της ευαισθητοποίησης οι φωτοευαισθητοποιητές προσροφημένοι επάνω στην επιφάνεια των ημιαγωγών απορροφούν το ορατό φως και τα ηλεκτρόνια εγχέονται στη ζώνη διεξαγωγής των ημιαγωγών των ηλεκτροδίων. Τα χρωστικής ουσίας – ευαισθητοποιημένα φωτοηλεκτρόδια των οξειδωμένων ημιαγωγών έχουν χρησιμοποιηθεί για τα PSCs.

Ο Gerischer και ο Tributsch μελέτησαν ένα ηλεκτρόδιο ZnO που ευαισθητοποιήθηκε από τις οργανικές χρωστικές ουσίες συμπεριλαμβανομένης της ροδαλής βεγγάλης, της φλουορεσκεΐνης και της

ροδαμίνης Β. Ωστόσο στις αρχικές μελέτες τα μονοκρυσταλλικά και τα πολυκρυσταλλικά υλικά τα οποία δεν μπορούν να απορροφήσουν μεγάλη ποσότητα βαφής, χρησιμοποιήθηκαν για τα φωτοηλεκτρόδια με αποτέλεσμα να οδηγήσουν σε χαμηλό φωτισμό συγκομιδής απόδοσης (LHE) και κατά συνέπεια σε χαμηλό αριθμό φωτονίων σε συνάρτηση με την απόδοσή του σε ρεύμα. Επιπλέον οι οργανικές χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ένα μικρό εύρος τιμών απορρόφησης στο ορατό φως, το οποίο συνέβαλε επίσης στην χαμηλή απόδοση των ηλιακών κυττάρων. Έτσι, για να βελτιώσει την συγκομιδή της αποτελεσματικότητας και των επιδόσεων των κυττάρων, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν δύο προσεγγίσεις: την ανάπτυξη των φωτοηλεκτροδίων με μεγαλύτερες επιφάνειες που θα μπορούσε να απορροφηθεί μεγάλη ποσότητα χρωστικής ουσίας και σύνθεσης βαφών με ένα ευρύτερο φάσμα απορρόφησης. Σημαντικές βελτιώσεις στην απόδοση ενός χρωστικής ουσίας- ευαισθητοποιημένου ηλιακού κυττάρου (DSSC, ή Grätzel κύτταρο) έχουν γίνει κυρίως λόγω της υψηλής απόδοσης των νανοπορωδών TiO_2 ηλεκτροδίων λεπτής μεμβράνης που έχουν μια μεγάλη επιφάνεια ικανή να προσροφήσει ένα μεγάλο ποσό του φωτοευαισθητοποιητή, και λόγω της σύνθεσης του νέου Ru συγκροτήματος φωτοευαισθητοποιητών που είναι ικανό να απορροφά στην ευρύ ορατή και κοντινή-IR περιοχή από 400-800 ή 900 nm.

Τα Ru συγκροτήματα διπυριδυλίου είναι κατάλληλοι φωτοευαισθητοποιητές επειδή οι διεγερμένες καταστάσεις των συγκροτημάτων έχουν μακρά διάρκεια ζωής και το οξειδωμένο Ru έχει μακροπρόθεσμη χημική σταθερότητα. Ως εκ τούτου, τα συγκροτήματα Ru διπυριδυλίου, έχουν μελετηθεί εντατικά ως φωτοευαισθητοποιητές για ομοιογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και για χρωστικής ουσίας ευαισθητοποιημένα συστήματα. Ένα συγκρότημα διπυριδυλίου Ru, έχοντας καρβοξυλικά συγκροτήματα ως στηρίγματα για να απορροφηθεί από την επιφάνεια των ημιαγωγών, ήταν συντεθειμένο και τα μονοκρυσταλλικά TiO_2 φωτοηλεκτρόδια ευαισθητοποιημένα από το συγκρότημα Ru μελετήθηκαν από το 1979 μέχρι το 1980.

Οι πρόσφατες δραστικές βελτιώσεις στην απόδοση των DSSC έχουν γίνει από τον Grätzel και τους συνεργάτες του στο Ελβετικό Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο Τεχνολογίας (EPFL). Πέτυχαν ένα ηλιακό ενεργειακής απόδοσης,

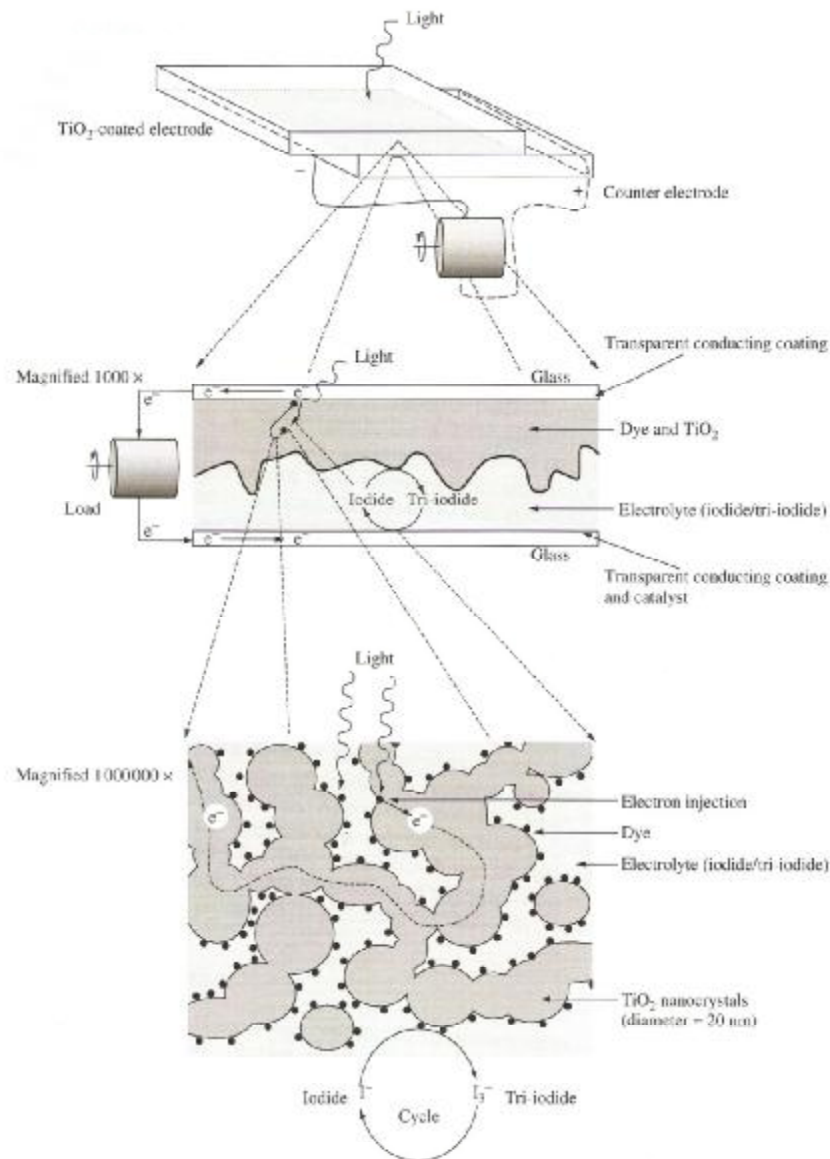
από 7 έως 10% κάτω από ακτινοβολία AM1.5 χρησιμοποιώντας ένα DSSC που αποτελείται από μια νανοκρυσταλλική TiO_2 λεπτής μεμβράνης ηλεκτροδίου με νανοπορώδες δομή με μεγάλη επιφάνεια, ένα πρωτότυπο Ru συγκρότημα διπυριδυλίου και έναν ιωδιούχο οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη.

Επίσης ανέπτυξαν ένα συγκρότημα Ru τερπυριδίνης που απορροφά στην κοντινή-IR περιοχή μέχρι 900nm ως φωτοευαισθητοποιητής για ένα νανοκρυσταλλικό TiO_2 φωτοηλεκτρόδιο. Το κύτταρο που προέκυψε έλαβε απόδοση $\eta = 10,4\%$ κάτω από AM1.5 με μία βραχυκυκλωμένη πυκνότητα ρεύματος $J_{SC} = 20,5 \text{ mA cm}^{-2}$, τάση ανοικτού κυκλώματος $V_{OC} = 0,72 \text{ V}$ και συντελεστής πλήρωσης (ff) = 0,70.

Η DSSC είναι μία ελκυστική και ελπιδοφόρα συσκευή για ηλιακές εφαρμογές των κυττάρων που έχουν ερευνηθεί εντατικά σε όλο τον κόσμο και ο κάθε PV μηχανισμός της είναι καλά κατανοητός. Πρόσφατα, εμπορικές εφαρμογές των DSSC ήταν υπό εντατική έρευνα. Το κόστος της εμπορικής κατασκευαστικής των DSSC αναμένεται να είναι σχετικά χαμηλό, επειδή τα κύτταρα είναι φτιαγμένα από χαμηλό κόστος υλικών και η συναρμολόγηση είναι απλή και εύκολη. Σε αυτό το κεφάλαιο, περιγράφουμε τα DSSC συμπεριλαμβάνοντας τις δομές τους, τα υλικά που τα απαρτίζουν, τα χαρακτηριστικά τους, τον τρόπο μηχανισμού τους, την προετοιμασία και την μακροπρόθεσμη σταθερότητα, και συζητάμε την βελτίωση της απόδοσής τους και τις εμπορικές εφαρμογές τους.

2.2 Δομή και υλικά

Η σχηματική δομή των DSSC έχει κατασκευαστεί από την ομάδα του Grätzel και φαίνεται στην Εικόνα 23. Η σύνθεση της DSSC περιγράφεται στο παρόν τμήμα.



Εικόνα 23 Σχηματική δομή του νανο-κρυσταλλικού ευαισθητοποιημένου στο χρώμα ηλιακού κυττάρου (DSSC). Ανατυπώθηκε από ' Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 55 ,Smestad G, 157-178 ,© 2002 ', με άδεια από το ' Else - vier Science

2.2.1 Διάφανη διενέργεια οξειδίου επικαλυμμένο με γυάλινο υπόστρωμα

Η διάφανη διεξαγωγή οξειδίου (TCO) με επικάλυψη γυαλιού χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για το φωτοηλεκτρόδιο TiO_2 . Για υψηλή απόδοση των ηλιακών κυττάρων, το υπόστρωμα πρέπει να έχει χαμηλή

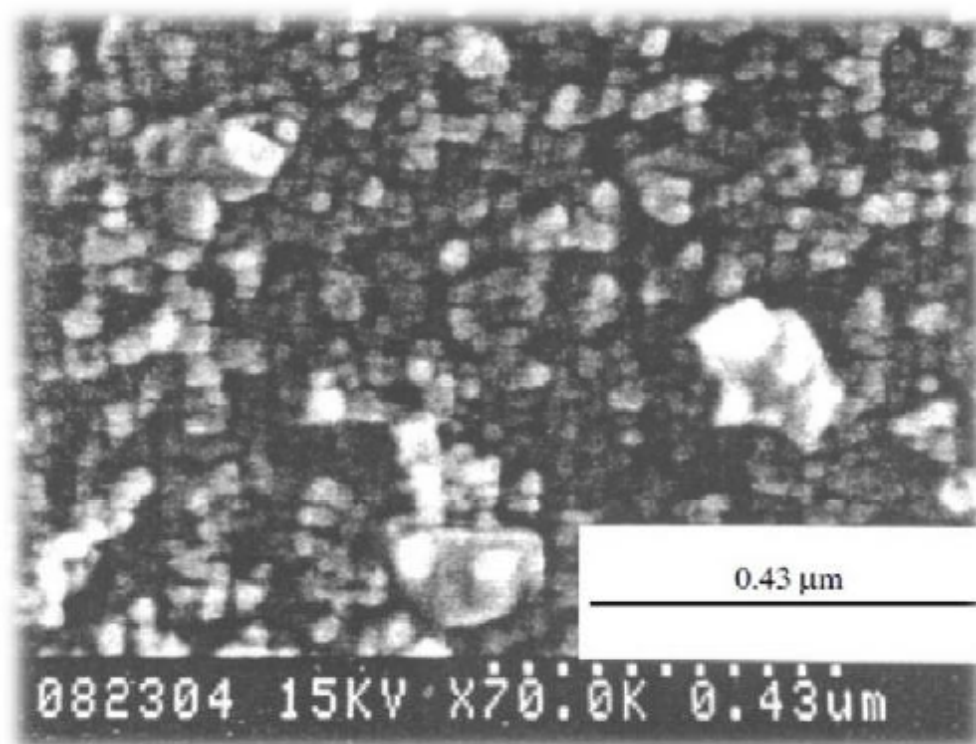
αντίσταση στο φύλλο του (Rsheet), και υψηλή διαφάνεια. Επιπλέον η αντίσταση του φύλλου πρέπει να είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία έως και 500 °C διότι η συσσωμάτωση του TiO₂ ηλεκτροδίου πραγματοποιείται σε 450 έως 500 °C. Το οξειδίο ινδίου-κασσίτερου (ITO) αποτελεί ένα από τα πιο διάσημα υλικά TCO. Παρά την χαμηλή αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου η αντίσταση ITO αυξάνεται σημαντικά σε υψηλή θερμοκρασία στον αέρα. Συνήθως το διοξείδιο του κασσιτέρου (SnO₂) ενισχυμένο με φθόριο, χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα TCO για DSSC (π.χ. Nirron Sheet Glass Co., R = 8-10 Ω /m²).

2.2.2 Το TiO₂ φωτοηλεκτρόδιο

Τα φωτοηλεκτρόδια κατασκευάζονται από υλικά όπως Si, GaAs, In,P και CdS και αποσυντίθενται σε διάλυση κάτω από ακτινοβολία λόγω της φωτοδιάβρωσης. Αντίθετα τα υλικά των οξειδωμένων ημιαγωγών, ειδικά τα TiO₂ έχουν καλή χημική σταθερότητα σε διάλυση κάτω από ορατή ακτινοβολία. Επιπλέον είναι μη τοξικά και ανέξοδα. Το TiO₂ φωτοηλεκτρόδιο λεπτής μεμβράνης παράγεται με μία πολύ απλή διαδικασία. Τα TiO₂ κolloειδή διαλύματα (ή παχύρρευστη ουσία) είναι επιστρωμένα σε ένα υπόστρωμα TCO και στην συνέχεια τήκονται από 450 έως 500°C παράγοντας μία μεμβράνη (film) TiO₂ 10 μm σε πάχος. Επειδή αυτή η μεμβράνη (film) αποτελείται από νανοσωματίδια TiO₂ (10-30 nm), τους δίνεται μια νανοπορώδες δομή, η πραγματική επιφάνεια του TiO₂ σε σύγκριση με την επιφάνεια που φαίνεται, με συντελεστή τραχύτητας (RF), είναι >1000. Δηλαδή μία μεμβράνη (film) TiO₂ 1-cm² (10μm πάχος) έχει μία πραγματική επιφάνεια 1000 cm². Η χρωστική ουσία θεωρείται ότι είναι προσροφημένη μονοστρωματικά στην επιφάνεια του TiO₂. Έτσι εάν η νανοπορώδες TiO₂ ταινία (film) έχει ένα υψηλό rf, το ποσό της προσροφημένης χρωστικής ουσίας είναι δραστικά αυξημένο (της τάξης των 10⁻⁷ mol cm⁻²), με αποτέλεσμα την αύξηση της LHE που είναι κοντά στο 100% στο μέγιστο σημείο του μήκους κύματος για την απορρόφηση της χρωστικής ουσίας. Σε σύγκριση, το ποσό των προσροφημένων χρωστικών ουσιών είναι αρκετά μικρό στις επιφάνειες των μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών υλικών, με μόνο 1 LHE% ακόμη και στην κορυφή του μήκους κύματος.

Κανονικά, η TiO_2 ταινία (film) περιέχει μεγάλη ποσότητα σωματιδίων TiO_2 (250-300nm) η οποία μπορεί να διασκορπίσει φωτόνια αποτελεσματικά, για τη βελτίωση της LHE όπως φαίνεται στη συνέχεια. Η πορώδης υφή της ταινίας είναι επίσης σημαντική επειδή περιέχει οξειδοαναγωγικά ιόντα διότι οι ηλεκτρολύτες πρέπει να είναι σε θέση να διεισδύσουν στην ταινία για να μειώσουν το ποσοστό μέσω της διάχυσης των οξειδοαναγωγικών ιόντων στην ταινία. Το 50-70% της κατάλληλης πορώδης υφής ελέγχεται κατά την διαδικασία της τήξης με την προσθήκη πολυμερούς υλικού όπως πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) και αιθυλοκυταρίνης (EC) μέσα στο κολλοειδές διάλυμα TiO_2 ή αλλιώς κρεμώδους υφής. Η Εικόνα 24 δείχνει ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), φωτογραφία μίας τυπικής νανοκρυσταλλικής ταινίας TiO_2 . Η λεπτομερής περιγραφή της διαδικασίας για την προετοιμασία της ταινίας TiO_2 παρατίθεται στην ενότητα 2.5.2.

2.2.3 Ο σύνθετος φωτοευαισθητοποιητής Ru

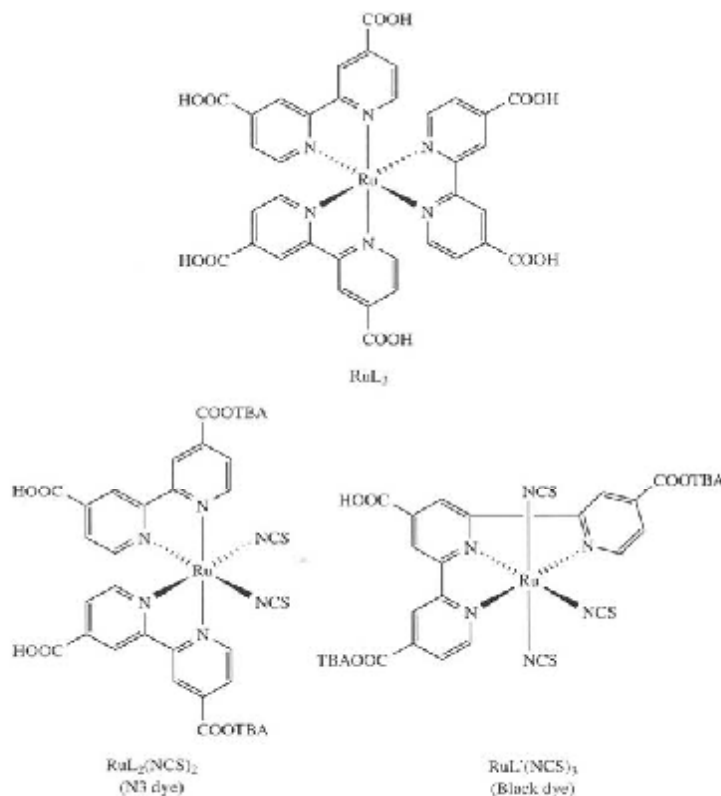


Εικόνα 14 Σάρωση ηλεκτρονικής φωτογραφίας μικροσκοπίου ενός τυπικού νανοκρυσταλλικού TiO_2 film : η κλίμακα αντιστοιχεί σε 0,43 μm.

Ο σύνθετος φωτοευαισθητοποιητής Ru που συμβάλλει στα αρχικά βήματα της απορρόφησης φωτονίων και της επακόλουθης έγχυσης ηλεκτρονίων, προσροφάται επάνω στην επιφάνεια TiO₂. Η χημική δομή των σύνθετων φωτοευαισθητοποιητών Ru που αναπτύσσονται από την ομάδα Grätzel παρουσιάζονται στην Εικόνα 25 (Το TBA είναι το τετραβουτηλαμμόνικο κάσιο, (C₄H₉)₄N⁺), και στην Εικόνα 26 παρουσιάζει τις ιδιότητες της απορρόφησης των συγκροτημάτων σε διάλυμα. Ο άξονας y αντιπροσωπεύεται από την απορρόφηση (A) και 1 - T(= 1 - 10^{-A}), όπου T είναι η διαπερατότητα. Το cis-διδς (4,4' - δикаρβοξυλικό-2,2'-διπυριδύνιο) διθειοκυανικό ρουθίνιο (II) (RuL₂(NCS)₂ συγκρότημα) το οποίο αναφέρεται ως N3 χρωστική ουσία (ή κόκκινη χρωστική ουσία), μπορεί να απορροφήσει πάνω από ένα ευρύ φάσμα από τις ορατές περιοχές από 400 έως 800 nm. Η τριοθειοκυάνιο 4,4' 4''-τρικαρβοξυλική-2, 2':6',2''-τερπυριδίνης ρουθινίου (II) (μαύρη χρωστική ουσία) (RuL'(NCS)₃ συγκρότημα), απορροφά στην κοντινή-IR περιοχή μέχρι 900 nm. Η απορρόφηση από αυτές τις χρωστικές ουσίες στις ορατές και κοντινές περιοχές -IR αποδίδεται από το μέταλλο-σε-συνδέτη με αλλαγή μετάβασης μεταφοράς (MLCT) . Το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) και το χαμηλότερο αδειανό μοριακό τροχιακό (Lumo) προέρχονται κατά κύριο λόγο από τα d-τροχιακά του μετάλλου Ru και το π* τροχιακό του συνδέτη, αντίστοιχα. Ο συνδέτης NCS μετατοπίζει το επίπεδο HOMO αρνητικά, οδηγώντας το σε μία κόκκινη μετατόπιση στην ιδιότητα της απορρόφησης του συμπλέγματος, και επίσης συμβάλει στην παραλαβή ηλεκτρονίων από τα μειωμένα οξειδοαναγωγικά ιόντα (I⁻). Αυτά τα συμπλέγματα Ru έχουν καρβοξυλικές ομάδες για να σταθεροποιούνται στην επιφάνεια TiO₂. Αυτή η σταθεροποίηση προκαλεί μια μεγάλη ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ του συνδέτη και της ζώνης διεξαγωγής του TiO₂, με συνέπεια την αποτελεσματική έγχυση ηλεκτρονίων από το σύμπλεγμα Ru στο TiO₂. Το σύμπλεγμα Ru προσροφάται στην επιφάνεια του TiO₂ είτε μέσω καρβοξυλικού διοδοντωτού συντονισμού είτε μέσω σύνδεσης εστέρα (-C(=O)O-) όπως μετρήθηκε από την ανάλυση απορρόφησης FT-IR. Η Εικόνα 27 παρουσιάζει την σταθεροποιημένη δομή της χρωστικής ουσίας N3 που προσροφάται στην επιφάνεια του TiO₂. Η

κάλυψη της επιφάνειας του TiO₂ με την χρωστική ουσία N3 φθάνει κοντά στο 100%.

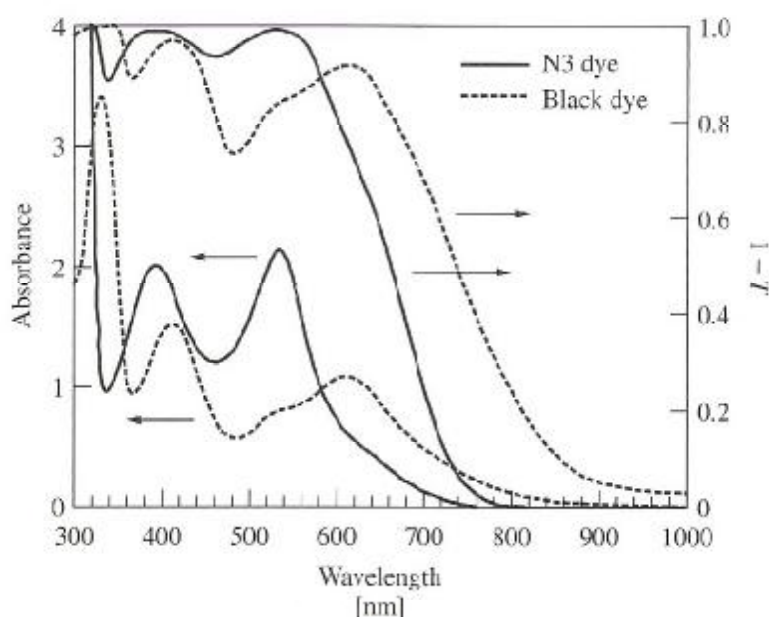
2.2.4 Οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης



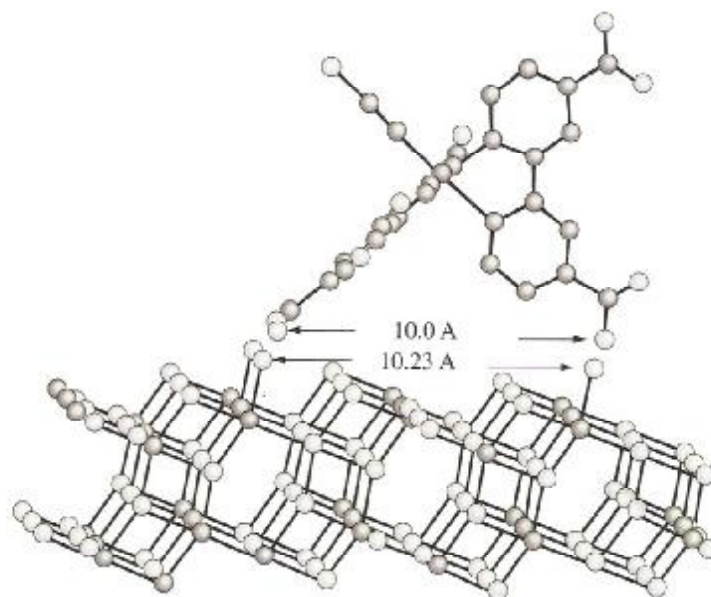
Εικόνα 25 Μοριακές δομές ενός τυπικού σύνθετου φωτοευαισθητοποιητή Ru

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στο DSSC περιέχει I⁻/I₃⁻ οξειδοαναγωγικά ιόντα, τα οποία περιλαμβάνουν ηλεκτρόνια μεταξύ του φωτοηλεκτροδίου TiO₂ και του αντισταθμιστικού ηλεκτροδίου. Χρησιμοποιούνται μείγματα ιωδιούχα όπως είναι το LiI, το NaI, το KI, ιωδιούχο τετρακιλαμμόνιο (R4NI), και παράγωγα imidazolium (ιμιδαζολίου), ιωδιούχα με συγκεντρώσεις από 0.1 έως 0.5 M (M: μοριακή συγκέντρωση) και 0.05 έως 0.1 M I₂ που διαλύονται σε μη πρωτονικούς διαλύτες (π.χ. ακετονιτρίλιο, προπιονιτρίλιο, μεθοξυακετονιτρίλιο, ανθρακικό άλας προπυλενίου, και το μίγμα τους). Η απόδοση των κυττάρων DSSC εξαρτάται από τα βοηθητικά κατιόντα των ιωδιούχων όπως το Li⁺, το Na⁺, το K⁺, και το

$R_4 N^+$, εξ' αιτίας της διαφορετικής ιονικής αγωγιμότητας στον ηλεκτρολύτη ή της προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , οδηγώντας σε μια μετατόπιση του επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου TiO_2 . Το ιξώδες των διαλυτών επηρεάζει άμεσα την αγωγιμότητα ιόντων στον ηλεκτρολύτη, και κατά συνέπεια στην απόδοση των κυττάρων. Για τη βελτίωση των επιδόσεων των κυττάρων, είναι επιθυμητοί οι χαμηλού ιξώδους διαλύτες. Ο συντελεστής διάχυσης του I_3^- σε μεθοξυακετονιτρίλιο εκτιμάται ότι είναι $5.4 - 6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Βασικές ενώσεις, όπως είναι η τριτοταγής βουτηλουπιριδίνη προστίθενται στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη για την βελτίωση των επιδόσεων των κυττάρων, όπως φαίνεται στη συνέχεια. Το Br^-/Br_2 και η υδροκινόννη έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες για DSSC, αλλά ο ιωδιούχος οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης δίνει την καλύτερη απόδοση.



Εικόνα 26 Φάσματα απορροφητικότητας του N3 χρώματος και του μαύρου χρώματος που εκπροσωπούνται με απορρόφηση και φωτο-αρμονική θεμελίωση της αποδοτικότητας.



Εικόνα 27 Δομή αγκύρωσης της N3 βαφής που απορροφάται πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 . Το πάνω μέρος είναι N3 βαφής και το κάτω μέρος είναι TiO_2 . Ανατυπώθηκε με άδεια από ‘© (2002) American Chemical Society ‘

2.2.5 Αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο

Τα τρις-ιωδιούχα ιόντα, I_3^- , που σχηματίζονται από την ελάττωση της χρωστικής των κατιόντων με το I^- ιόν είναι εκ νέου ανηγμένα σε I^- ιόντα στο αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο. Για να μειωθούν τα τρις-ιωδιούχα ιόντα, το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο πρέπει να έχει υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Επιστρωμένο Pt σε υπόστρωμα TCO ($5\text{-}10 \mu\text{g cm}^{-2}$ ή περίπου πάχος 200-nm) ή άνθρακας χρησιμοποιούνται συχνά ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο.

2.2.6 Υλικά στεγανοποίησης

Ένα στεγανοποιημένο υλικό είναι απαραίτητο για να αποτραπεί η διαρροή του ηλεκτρολύτη και η εξάτμιση του διαλύτη. Η χημική και η φωτοχημική σταθερότητα του υλικού στεγανοποίησης είναι απαραίτητη έναντι του συνιστώμενου ηλεκτρολύτη, ιωδίου, και του διαλύτη. Το surlyn (Du Pont), ένα

συμπολυμερές του αιθυλενίου και ακρυλικού οξέως, ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις αυτές.

2.3 Μηχανισμός

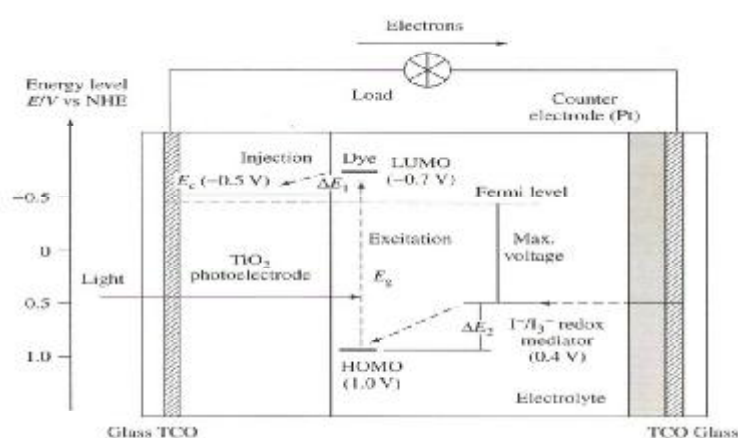
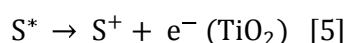
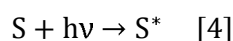
Αυτή η ενότητα περιγράφει τις πρωταρχικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα DSSC και συζητά την ηλιακή ενέργεια σε σχέση με την μετατροπή ρεύματος για την απόδοση των κυττάρων.

2.3.1 Πρωταρχικές διαδικασίες

Στην Εικόνα 28 είναι ένα σχηματικό διάγραμμα ενέργειας ενός DSSC. Τα ακόλουθα αρχικά βήματα για τη μετατροπή φωτονίων σε ρεύμα:

1. Το σύμπλεγμα φωτοευαισθητοποιητών Ru το οποίο είναι απορροφημένο στην επιφάνεια TiO_2 απορροφά προσπίπτουσα ροή φωτονίων.

2. Οι φωτοευαισθητοποιητές, λόγω της μετάβασης MLCT, διεγείρονται από την θεμελιώδη κατάσταση (S) στην διεγερμένη κατάσταση (S^*). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια εγχέονται στην ζώνη αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου TiO_2 , με αποτέλεσμα την οξειδωση του φωτοευαισθητοποιητή.



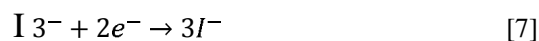
Εικόνα 28 Σχηματικό διάγραμμα της ενέργειας και της αρχής λειτουργίας του DSSC

3. Εγγεόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 με διάχυση προς το πίσω μέρος της επαφής (TCO) ανάμεσα στα νανοσωματίδια TiO_2 με αποτέλεσμα τα εγγεόμενα ηλεκτρόνια να φτάσουν το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο μέσω της εξωτερικής φόρτισης και καλωδίωσης.

4. Ο οξειδωμένος φωτοευαισθητοποιητής (S^+) δέχεται ηλεκτρόνια από τον I^- ιόντο οξειδοαναγωγικό διαμεσολαβητή ηλεκτρονίων, αναβαθμίζοντας την θεμελιώδη κατάσταση (S), και το I^- οξειδώνεται με την οξειδωμένη κατάσταση, I_3^- .



5. Ο οξειδωμένος οξειδοαναγωγικός μεσολαβητής ηλεκτρονίων, I_3^- , διαχέει προς το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο και ξανααναπαράγεται σε I^- ιόντα.



Συνολικά, η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται χωρίς μόνιμη χημική μετατροπή.

Η απόδοση ενός DSSC βασίζεται κυρίως στα τέσσερα επίπεδα ενέργειας του στοιχείου: η διεγερμένη κατάσταση (LUMO) και η θεμελιώδης κατάσταση (HOMO) του φωτοευαισθητοποιητή, το επίπεδο Fermi του ηλεκτροδίου TiO_2 , το οποίο βρίσκεται κοντά στο επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας, καθώς και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του διαμεσολαβητή (I^-/I_3^-) στον ηλεκτρολύτη. Το φωτόρρευμα που λαμβάνεται από το DSSC καθορίζεται από τη διαφορά της ενέργειας μεταξύ του HOMO και του LUMO του φωτοευαισθητοποιητή, ανάλογη με την διαφορά ζωνών, E_g , για τα ανόργανα υλικά ημιαγωγών. Όσο μικρότερη είναι η διαφορά ενέργειας HOMO-LUMO, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το φωτόρρευμα, λόγω της χρησιμοποίησης του μεγάλου μήκους κύματος περιοχής του ηλιακού φάσματος. Το ενεργειακό κενό μεταξύ του επιπέδου LUMO και το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 , ΔE_1 , είναι σημαντικό, και το επίπεδο ενέργειας του LUMO πρέπει να είναι αρκετά αρνητικό ως προς τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 για να εκχέει ηλεκτρόνια αποτελεσματικά. Επιπλέον, σημαντικές ηλεκτρονικές συνδέσεις μεταξύ του LUMO και της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 οδηγεί επίσης στην

αποτελεσματική έγχυση ηλεκτρονίων. Το επίπεδο HOMO του συνδέσμου πρέπει να είναι αρκετά πιο θετικό από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ($I^-/I3^-$) οξειδοαναγωγικού διαμεσολαβητή για να δεχθεί ηλεκτρόνια αποτελεσματικά ($\Delta E2$). Τα κενά της ενέργειας, $\Delta E1$ και $\Delta E2$, πρέπει να είναι μεγαλύτερα από περίπου 200 mV ως κινητήρια δύναμη για κάθε μία από τις αντιδράσεις της μεταφοράς των ηλεκτρονίων για να γίνει με βέλτιστη απόδοση.

Στην περίπτωση των δυναμικών στερεών-υγρών ηλιακών κυττάρων, PSC, η τάση αυτή αποδίδεται στο ενεργειακό κενό ανάμεσα στο επίπεδο Fermi (κοντά στο επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας για ημιαγωγό τύπου-n) του ημιαγωγικού ηλεκτροδίου και στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό του μεσολαβητή στον ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 28, η τάση στα DSSC αναπτύσσεται από το ενεργειακό κενό μεταξύ του επιπέδου Fermi του ηλεκτροδίου TiO_2 και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του $I^-/I3^-$ στον ηλεκτρολύτη. Το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου TiO_2 και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του $I^-/I3^-$ εκτιμάται ότι ήταν -0,5 V έναντι του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου (NHE) και 0,4 V έναντι NHE, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 28 (ή -0,7 V έναντι κορεσμένου καλομέλανου ηλεκτροδίου (SCE) και 0,2 V σε σχέση με το SCE, αντίστοιχα). Έτσι, στην περίπτωση των DSSC χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο TiO_2 και $I^-/I3^-$ οξειδοαναγωγικό μεσολαβητή, η μέγιστη τάση αναμένεται να είναι περίπου 0,9 V, ανάλογα με το στοιχείο του ηλεκτρολύτη επειδή το επίπεδο του Fermi του ηλεκτροδίου TiO_2 εξαρτάται από τα στοιχεία του ηλεκτρολύτη και τις συγκεντρώσεις τους.

Σε αντίθεση με ένα συμβατικό ηλιακό κύτταρο τύπου p-n, ο μηχανισμός του DSSC δεν συμπεριλαμβάνει μια διαδικασία φόρτισης-ανασυνδιασμού μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών, επειδή μόνο τα ηλεκτρόνια εγχέονται από τον φωτοευαίσθητοποιητή μέσα στον ημιαγωγό και η οπή δεν διαμορφώνεται στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Επιπλέον, η μεταφορά φορτίου χωρίζεται από την θέση απορρόφησης των φωτονίων η οποία πραγματοποιείται στο λεπτό στρώμα του TiO_2 (δηλαδή ο φωτοευαίσθητοποιητής). Επομένως, είναι αναμενόμενος ο αποτελεσματικός διαχωρισμός φορτίου. Ο μηχανισμός μετατροπής του φωτονίου σε ρεύμα σε

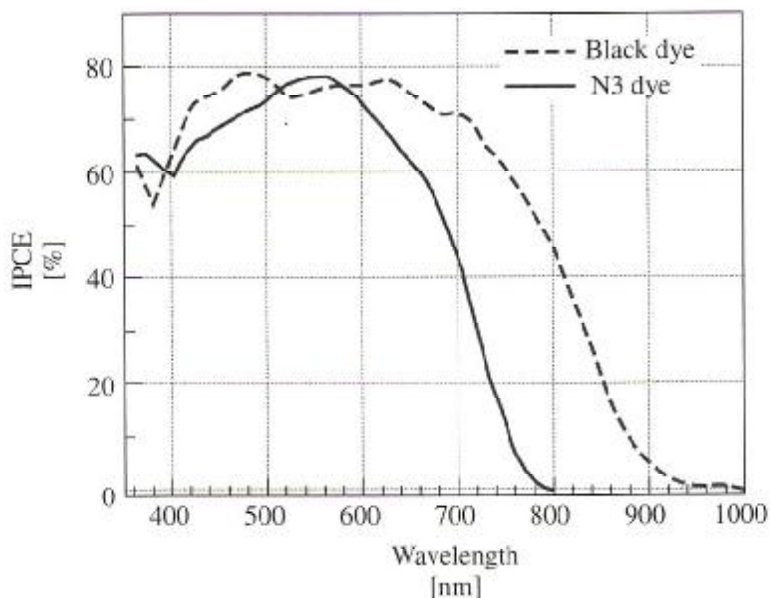
ένα DSSC είναι παρόμοιος με τον μηχανισμό της φωτοσύνθεσης στη φύση, στην οποία οι λειτουργίες της χλωροφύλλης όπως και του φωτοευαισθητοποιητή και της μεταφοράς φορτίου πραγματοποιούνται στη μεμβράνη.

Στα συμβατικά ηλιακά κύτταρα τύπου p-n και στα κλασικά PSC η ηλεκτρονική επαφή μεταξύ των στοιχείων που αποτελούν τον φωτοβολταϊκό ενεργό σύνδεσμο, και η ισορροπία μεταξύ των φορέων ηλεκτρονικού φορτίου σε αυτά, χρησιμοποιώντας πολυκρυσταλλικά ή μονοκρυσταλλικά φωτοηλεκτρόδια, οδηγεί σε διάταξη του χώρου φόρτισης. Τα φωτοπαραγόμενα φορτία χωρίζονται από το ηλεκτρικό πεδίο σε χώρο στοιβάδας φορτίου. Στα DSSC, όμως, το ατομικό μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μικρό για να σχηματισθεί ένας χώρος στοιβάδας φορτίων. Ο διαχωρισμός φορτίου στα DSSC έχει συζητηθεί σε σχέση με ένα ηλεκτρικό πεδίο στον ηλεκτρολύτη / διεπαφή ημιαγωγού, αν και δεν είναι αρμόδιο για τον χώρο των φορτίων στον ημιαγωγό. Μικρά κατιόντα, όπως είναι το Li^+ , και το H^+ που εκλύονται από τα χρωστικά κατά σύνδεση στον ηλεκτρολύτη, μπορούν να απορροφηθούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Ένα δίπολο διαμορφώνεται σε όλη τη στιβάδα Helmholtz μεταξύ αυτών των κατιόντων και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων (ϊοδιούχα ιόντα και της χρωστικής ουσίας). Η πτώση του ηλεκτρικού δυναμικού σε όλη τη στιβάδα Helmholtz θα βοηθήσει ξεχωριστά τα φορτία και θα μειώσει τον ανασυνδυασμό με την χρωστική των κατιόντων ή με τον οξειδοαναγωγικό διαμεσολαβητή. Σύμφωνα με την φωτεινότητα, αυτό το δυναμικό θα μειωθεί, καθώς τα ηλεκτρόνια εγχέονται στο ημιαγωγό, και θα εξουδετερώσει μερικά από τα θετικά φορτία στην επιφάνεια.

2.3.2 Απόδοση φωτοβολταϊκών

Η Εικόνα 29 δείχνει την εξωτερική καμπύλη αποκρίσεως φάσματος του φωτορεύματος για νανοκρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα TiO_2 , ευαισθητοποιημένα από N_3 και μαύρες χρωστικές ουσίες με ένα I^-/I_3^- οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη, όπου η απόδοση της μετατροπής των

προσπίπτων φωτονίων σε ρεύμα (IPCE) απεικονίζεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος.



Εικόνα 29 Καμπύλη φάσματος αποκρίσεως του φωτορεύματος για το ευαισθητοποιημένο DSSC από N3 και μαύρες βαφές : (----) N3 βαφή , (- - - -) μαύρη βαφή. Το γεγονός απόδοσης μετατροπής του φωτός σε ρεύμα είναι σχεδιασμένο ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Η πληροφορία είναι από παραπομπή.

Η IPCE λαμβάνεται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$IPCE[\%] = \frac{1240[eV \cdot nm] \times J_{sc}[\mu A \text{ cm}^{-2}]}{\lambda[nm] \times \Phi[\mu W \text{ cm}^{-2}]} \times 100 \quad [8]$$

όπου J_{sc} είναι η βραχυκυκλωμένη πυκνότητα φωτορεύματος για μονοχρωματική ακτινοβολία, λ είναι το μήκος κύματος, και Φ είναι η μονοχρωματική ένταση φωτός. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 29, τα ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα από το Ru σύμπλεγμα φωτοευαισθητοποιητών μπορούν να μετατρέψουν αποτελεσματικά το ορατό φως σε ρεύμα. Η N3 χρωστική ουσία ($RuL_2(NCS)_2$) ανταποκρίνεται στο φως από 400 - 800 nm, και η μαύρη χρωστική ουσία $RuL'(NCS)_3$ ανταποκρίνεται στην κοντινή -IR

περιοχή μέχρι 950 nm. Η IPCE των ευαισθητοποιημένων με χρωστική ουσία ηλιακών κυττάρων της N3 φθάνει το 80% στα 550 nm και υπερβαίνει το 70% στην περιοχή από 400 έως 650 nm. Λαμβάνοντας υπόψη τις απώλειες που οφείλονται στην ανάκλαση του φωτός και της απορρόφησης από το υπόστρωμα του TCO, η εσωτερική απόδοση της μετατροπής φωτονίων σε ρεύμα είναι ουσιαστικά από 90 έως 100%, υποδεικνύοντας την υψηλή απόδοση του DSSC. Επίσης η IPCE δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$IPCE = LHE \Phi_{inj} n_c \quad [9]$$

$$LHE = 1 - T = 1 - 10^{-A} \quad [10]$$

όπου LHE είναι η απόδοση της συγκομιδής του φωτός, Φ_{inj} είναι η κβαντική απόδοση της έκχυσης ηλεκτρονίων, και n_c είναι η αποτελεσματικότητα της συλλογής των εκχεόμενων ηλεκτρονίων στο πίσω μέρος της επαφής. Σύμφωνα με την εξίσωση, εάν το Φ_{inj} και το n_c είναι σχεδόν ίσα με μονάδα, η IPCE καθορίζεται από την LHE (δηλαδή $1 - T$) της χρωστικής ουσίας που προσροφάται στο λεπτό στρώμα (film) (όπως φαίνεται στην Εικόνα 26).

Η απόδοση της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια, ή, υπό την επίδραση της ακτινοβολίας του λευκού φωτός (π.χ. AM1.5) μπορεί να ληφθεί από την ακόλουθη εξίσωση:

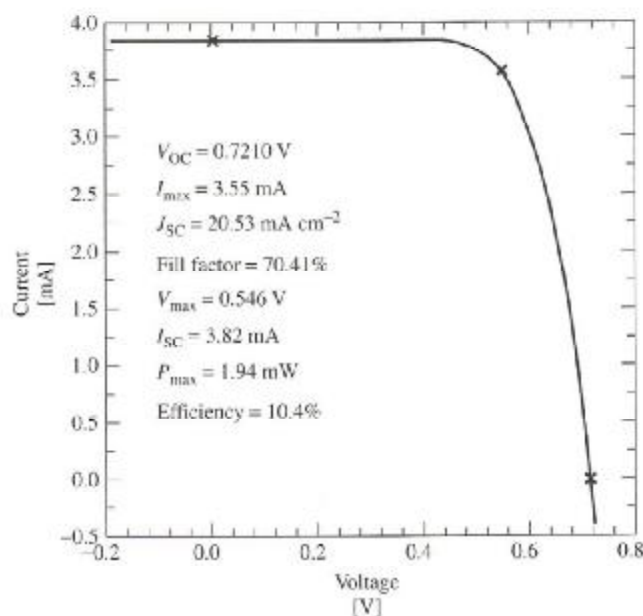
$$n = J_{sc} \times V_{OC} \times ff / I_0 \times 100 \quad [11]$$

όπου το I_0 είναι η ροή φωτονίων (περίπου 100 mW cm^{-2} για AM1.5). Μια καμπύλη ρεύματος σε σχέση με την τάση λήφθηκε για μια νανοκρυσταλλική ηλιακή κυψέλη TiO_2 ευαισθητοποιημένη από μαύρη χρωστική ουσία όπως φαίνεται στην Εικόνα 30. Η αξιολόγηση των επιδόσεων διεξήχθη στο Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (NREL) που λειτουργεί από το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ. Επιτεύχθηκε αποδοτικότητα 10,4% (μέγεθος ηλιακών κυττάρων = $0,186 \text{ cm}^{-2}$, $J_{SC} = 20,53 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0,721 \text{ V}$, και $ff = 0,704$).

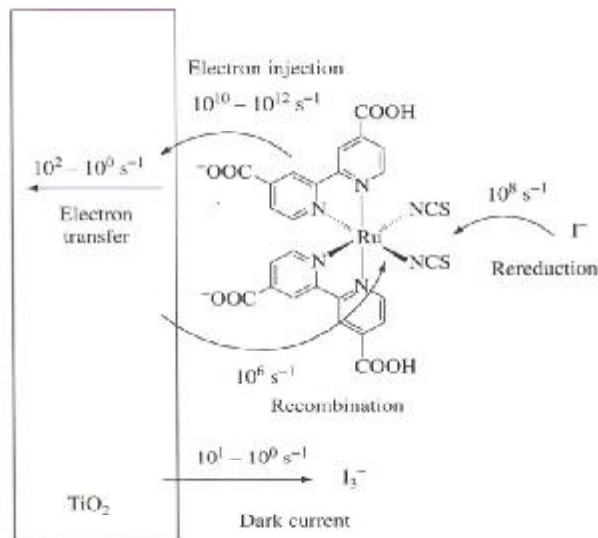
2.4 Κινητική μεταφορά φορτίου

2.4.1 Διαδικασία έγχυσης ηλεκτρονίου

Πρόσφατα, η κινητική μεταφορά ηλεκτρονίου στο DSSC, όπως φαίνεται στο σχηματικό διάγραμμα της Εικόνας 31, βρίσκεται υπό εντατική έρευνα. Οι χρονοδιαχωριζόμενες μετρήσεις φασματοσκοπίας με λέιζερ χρησιμοποιούνται για τη μελέτη μιας από τις σημαντικότερες πρωταρχικές διεργασίες, την έγχυση ηλεκτρονίων από φωτοευαισθητοποιητές μέσα στην ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγών. Το ποσοστό μεταφοράς ηλεκτρονίου από τον φωτοευαισθητοποιητή στον ημιαγωγό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαμόρφωση του προσροφημένου υλικού του φωτοευαισθητοποιητή στην επιφάνεια του ημιαγωγού και του ενεργειακού χάσματος μεταξύ του επιπέδου LUMO, του φωτοευαισθητοποιητή και του επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού.



Εικόνα 30 Καμπύλη τάσης – φωτορεύματος που λαμβάνεται για το νανο-κρυσταλλικό TiO₂ ηλιακό κύτταρο ευαισθητοποιημένο από την βαφή. Τα πιστοποιημένα αποτελέσματα λήφθηκαν από το 'NREL (USA). Ανατυπώθηκε με άδεια από το Hagfeld A., Gratzel M, Acc. Chem. Res. 33, 269-277 (2000). © (2002) American Chemical Society



Εικόνα 31 Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας μεταφοράς ηλεκτρονίου στο DSSC

Για παράδειγμα, το σταθερό ποσοστό για την έκχυση ηλεκτρονίου, k_{inj} , δίνεται από τον χρυσό κανόνα του Fermi,

$$k_{inj} = \left(\frac{4\pi^2}{h}\right) |V|^2 \rho(E) \quad [12]$$

όπου V είναι η ηλεκτρονική σύζευξη μεταξύ του φωτοευαισθητοποιητή και του ημιαγωγού, $\rho(E)$ είναι η πυκνότητα των καταστάσεων της ζώνης αγωγιμότητας, και h είναι η σταθερά του Πλανκ. Η τιμή του V οφείλεται στην επικάλυψη μεταξύ της κυματοσυνάρτησης των διεγερμένων καταστάσεων του φωτοευαισθητοποιητή και της ζώνης αγωγιμότητας, και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την απόσταση μεταξύ του προσροφημένου υλικού του φωτοευαισθητοποιητή και της επιφάνειας του ημιαγωγού. Σε ένα DSSC, ο φωτοευαισθητοποιητής είναι ισχυρά απορροφημένος στην επιφάνεια του ημιαγωγού με καρβοξυλικές ομάδες όπως η ομάδα πρόσδεσης, με αποτέλεσμα ένα πολύ μεγάλο V , μεταξύ των τροχιακών π^* της διεγερμένης κατάστασης του φωτοευαισθητοποιητή και της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 , η οποία αποτελείται από τον μη κατειλημμένο τροχιακό $3d$ του Ti^{4+} .

Επιπλέον, η ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού έχει μια συνεχής και σχετικά μεγάλη πυκνότητα καταστάσεων. Έτσι, η έγχυση ηλεκτρονίων από τον φωτοευαισθητοποιητή στον ημιαγωγό εμφανίζεται σε υψηλότερο ποσοστό απ' ό,τι η αποδιέγερση από την διεγερμένη κατάσταση στην θεμελιώδη κατάσταση (δηλαδή αποδιέγερση, μέσω της διάρκειας ζωής των εκπομπών). Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί ότι η έγχυση ηλεκτρονίων από χρωστική ουσία N3 σε TiO_2 εμφανίζεται στην κλίμακα των φεμτοδευτερολέπτων όπως μετρήθηκε από το χρονοδιαχωριζόμενο φασματοσκοπικό λέιζερ. Αυτό το τάχιστο ποσοστό έκχυσης ηλεκτρονίων συμβάλλει στην υψηλή απόδοση της μετατροπής της ενέργειας των DSSC.

Επιπλέον, το σταθερό ποσοστό για έκχυση ηλεκτρονίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χρησιμοποιούμενα υλικά των ημιαγωγών. Ένα πιο αργό ποσοστό έκχυσης ηλεκτρονίων παρατηρήθηκε με χρωστικές ουσίες κουμαρίνης και χρωστικής ουσίας N3 εγκκεόμενη στο ZnO σε σύγκριση με το σύστημα του TiO_2 . Το διαφορετικό ποσοστό μπορεί να προκαλείται από τη διαφορά στην ηλεκτρονική σύζευξη μεταξύ της τροχιακής π^* της χρωστικής ουσίας και των αποδοχούμενων τροχιακών στο ZnO και του TiO_2 ή είτε από την πυκνότητα των καταστάσεων τους. Οι καταστάσεις κοντά στην αιχμή της ζώνης αγωγιμότητας του ZnO αποτελούνται από τους τροχιακούς $4s$ του Zn^{2+} , ενώ εκείνες του TiO_2 αποτελούνται από τους τροχιακούς $3d$ Ti^{4++} , πράγμα το οποίο μπορεί να οδηγήσει στην εμφανή διαφορά της ηλεκτρονικής τους σύζευξης με τον τροχιακό π^* της χρωστικής ουσίας.

2.4.2 Συνένωση φορτίου

Η διαδικασία συνένωσης φορτίου (Εικόνα 31), μεταξύ εγχεόμενων ηλεκτρονίων και οξειδωμένων χρωστικών ουσιών πρέπει να είναι πολύ πιο αργή από την έγχυση ηλεκτρονίων και την μεταφορά ηλεκτρονίων από το I^- ιόν σε οξειδωμένες χρωστικές ουσίες (π.χ. αναγέννηση των χρωστικών ουσιών) για να επιτευχθεί αποτελεσματικότερα ο διαχωρισμός των φορτίων. Έχει αναφερθεί ότι ο ανασυνδιασμός φορτίου μεταξύ εγχεόμενων ηλεκτρονίων στο TiO_2 και κατιόντων της χρωστικής ουσίας του N3 γίνεται με αλλαγή της τάξης από μικροδευτερόλεπτα σε χιλιοστά του δευτερολέπτου, σε

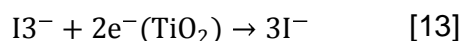
αντίθεση με την τάχιστα έγχυση ηλεκτρονίων . Όσο πιο αργός είναι ο ανασυνδιασμός φορτίου σε σύγκριση με την έγχυση ηλεκτρονίων οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου και, κατά συνέπεια, σε υψηλή απόδοση των ηλιακών κυττάρων. Ο ανασυνδιασμός φορτίου στην χρωστική ουσία N3 / TiO₂ προέρχεται από την μεταφορά ηλεκτρονίου από το TiO₂ στο Ru(III), ενώ η έγχυση ηλεκτρονίων προκύπτει εξαιτίας της μεταφοράς ηλεκτρονίου από το συνδέτη διπυριδουλίου στο TiO₂. Έτσι, θεωρείται ότι η μεγάλη απόσταση μεταφοράς ηλεκτρονίου από το TiO₂ στο κέντρο μετάλλου του Ru οδηγεί σε ένα πολύ μικρότερο ποσοστό μεταφοράς ηλεκτρονίου.

2.4.3 Ανανέωση των οξειδωμένων φωτοευαισθητοποιητών

Η μεταφορά ηλεκτρονίου από το I⁻ ιόν σε οξειδωμένους φωτοευαισθητοποιητές (κατιόντα), είτε η ανανέωση των φωτοευαισθητοποιητών (Εικόνα 31), είναι μία από τις πρωταρχικές διεργασίες που απαιτούνται για την επίτευξη αποτελεσματικού διαχωρισμού φορτίου. Η κινητική αυτής της αντίδρασης έχει επίσης ερευνηθεί από το χρονοδιαχωριζόμενο φασματοσκοπικό λέιζερ . Το ποσοστό μεταφοράς ηλεκτρονίου από το I⁻ ιόν σε κατιόντα της χρωστικής ουσίας N3 εκτιμάται σε 100 ns . Αυτό το ποσοστό αντίδρασης είναι πολύ πιο γρήγορα από τον ανασυνδιασμό φορτίου μεταξύ εγχεόμενων ηλεκτρονίων και κατιόντων χρωστικής ουσίας. Έτσι, η γρήγορη ανανέωση των οξειδωμένων φωτοευαισθητοποιητών συμβάλλει επίσης στην εκπλήρωση του αποτελεσματικού διαχωρισμού φορτίου.

2.4.4 Ανασυνδιασμός μεταξύ εγχεόμενων ηλεκτρονίων και τρι-ιωδιούχων ιόντων (ρεύμα σκότους)

Ο ανασυνδιασμός των εγχεόμενων ηλεκτρονίων με τρι-ιωδιούχα ιόντα (I₃⁻) σε έναν ημιαγωγό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 31, που αντιστοιχεί στο ρεύμα σκότους, είναι μια από τις πρωταρχικές διεργασίες σε DSSC.



Αυτή η αντίδραση μπορεί επίσης να εμφανιστεί στην επιφάνεια του SnO₂, διότι η νανοκρυσταλλική TiO₂ δεν καλύπτει πλήρως το υπόστρωμα του TiO₂, αλλά κυρίως εμφανίζεται στην επιφάνεια του TiO₂, λόγω της υψηλής επιφάνειας του TiO₂ σε σχέση με το SnO₂. Αυτή η αντίδραση συμβάλλει στην απώλεια της απόδοσης του Φ/Β σε ένα DSSC σε αναλογία με την έγχυση πόλωσης ορθής φοράς των οπών και των ηλεκτρονίων σε μια επαφή p-n. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) σε ένα DSSC προκύπτει χρησιμοποιώντας το ρεύμα έγχυσης, I_{inj} , που εκπροσωπείται από την ακόλουθη εξίσωση, καθώς και η επαφή p-n ηλιακών κυττάρων :

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{inj}}{I_0} + 1 \right) \quad [14]$$

όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann, q είναι το μέγεθος του φορτίου του ηλεκτρονίου, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, και I_0 είναι το ρεύμα σκότους. Το I_{inj} και το I^0 εκπροσωπούνται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$I_{inj} = q\eta\Phi_0 \quad [15]$$

$$I_0 = qn_0k_{et}[I_3^-] \quad [16]$$

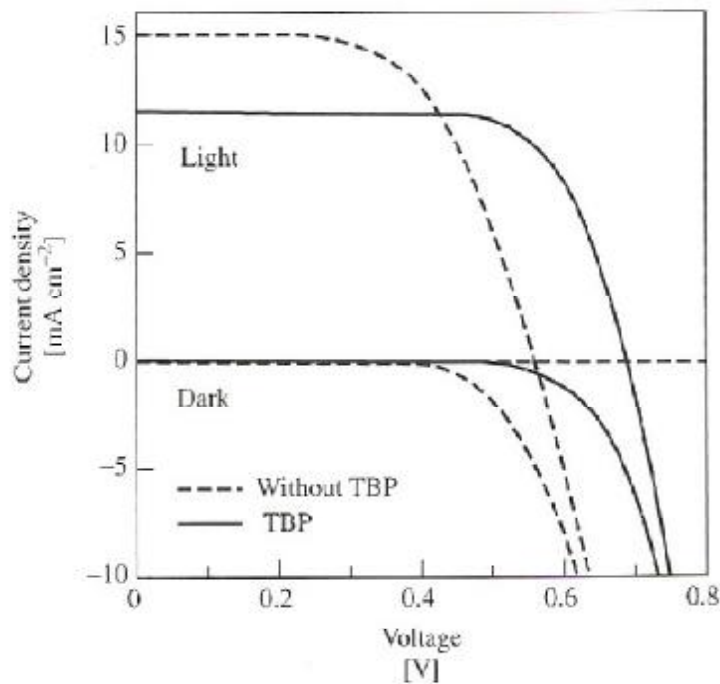
όπου η είναι η κβαντική απόδοση για φωτοπαραγωγή ηλεκτρονίων, Φ_0 είναι η περιστασιακή ροή φωτονίων, n_0 είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού στο σκοτάδι, k_{et} αποτελεί το σταθερό ποσοστό για ανασυνδυασμό, η αντίδρασή της, και $[I_3^-]$ είναι η συγκέντρωση των οξειδωμένων οξειδοαναγωγικών μεταφορέων, $[I_3^-]$, στο διάλυμα. Από εξισώσεις [14] έως [16], παίρνουμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\eta\Phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]} + 1 \right) \quad [17]$$

Συνήθως, $\eta\Phi_0 \gg n_0k_{et}[I_3^-]$ και εξίσωση [17], απλοποιείται καθώς εξής

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{\eta\Phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]}\right) \quad [18]$$

Το ρεύμα σκότους θεωρείται ότι πραγματοποιείται στην διεπαφή του TiO_2 /ηλεκτρολύτη όπου οι φωτοευαισθητοποιητές δεν απορροφούνται. Για να μειωθεί το ρεύμα σκότους, παράγωγα πυριδίνης, όπως η τριτοβουτυλοϋπυριδίνη (TBP) έχουν χρησιμοποιηθεί ως σORBικά στην επιφάνεια του TiO_2 , με αποτέλεσμα τη βελτίωση της φωτοτάσης. Το TBP θεωρείται ότι απορροφά την ακάλυπτη επιφάνεια του TiO_2 . Η Εικόνα 32 δείχνει τα χαρακτηριστικά της τάσης-ρεύματος της χρωστικής - ευαισθητοποιημένης ουσίας N3 του TiO_2 ηλιακού κυττάρου κάτω από φωτισμό και σκοτάδι, χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με και χωρίς TBP.



Εικόνα 32 Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης των ευαισθητοποιημένων στο N3 χρώμα TiO_2 ηλιακών κυττάρων κάτω από φωτισμό και σκοτάδι χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με και χωρίς TBP. (- - -) χωρίς TBP, (—) με TBP

Αυτό δείχνει ξεκάθαρα ότι το TBP καταστέλλει το ρεύμα σκότους, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (V_{oc}). Η μείωση της JSC με την προσθήκη του TBP θεωρείται ότι οφείλεται στην αρνητική μετατόπιση του επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 λόγω της απορρόφησης του TBP, το οποίο έχει βασική ιδιότητα, να οδηγήσει στην μείωση της έγχυσης ηλεκτρονίων από τη χρωστική ουσία.

Η κινητική του ανασυνδιασμού, έχει ερευνηθεί και έχει συζητηθεί. Αν αυτή η αντίδραση συμβαίνει κυρίως με μεγάλο ποσοστό αντίδρασης, η DSSC δεν λειτουργεί. Λαμβάνοντας υπόψη αυτό και την αργή μεταφορά των φωτοεγχεόμενων ηλεκτρονίων μέσω της νανοκρυσταλλικής ταινίας (film) του TiO_2 (που περιγράφεται στο επόμενο κεφάλαιο), ο ανασυνδιασμός πρέπει να είναι εξαιρετικά αργός. Στην πραγματικότητα, το ποσοστό του ανασυνδιασμού έχει εκτιμηθεί ότι είναι της τάξης των 0,1 s για αρκετά δευτερόλεπτα. Αυτός ο αργός ανασυνδιασμός θα είναι λόγω της χαμηλής ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO_2 για τη μείωση των τρι-ιωδιούχων ιόντων.

2.4.5 Μεταφορά ηλεκτρονίου στο λεπτό στρώμα (film) του TiO_2

Η μεταφορά ηλεκτρονίου στο λεπτό στρώμα (film) του TiO_2 είναι μια σημαντική διαδικασία που συνδέεται με τις επιδόσεις της φωτοβολταϊκής ενέργειας στα DSSC (βλέπε Εικόνα 31) και έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Η μεταφορά ηλεκτρονίου σε νανοκρυσταλλικό λεπτό στρώμα (film) του TiO_2 έχει συζητηθεί σε σχέση με διαφορετικούς μηχανισμούς: ένα μοντέλο διάχυσης, ένας μηχανισμός που περιλαμβάνει την διάνοιξη σηράγγων μέσω των πιθανών εμποδίων μεταξύ των σωματιδίων, ένας παγιδευμένος / μη παγιδευμένος μηχανισμός, και ένας μηχανισμός μετάβασης μόνωσης-μετάλλου (Mott). Η αγωγιμότητα ηλεκτρονίου στο TiO_2 είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα την αργή ανταπόκριση του φωτορεύματος. Για παράδειγμα, οι συντελεστές διάχυσης των ηλεκτρονίων σε ένα νανοκρυσταλλικό λεπτό στρώμα (film) του TiO_2 , εκτιμάται ότι θα είναι 1×10^{-7} και $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Στο DSSC, η αγωγιμότητα ηλεκτρονίου της

ταινίας του TiO_2 έχει αυξηθεί σημαντικά λόγω της έγχυσης ηλεκτρονίων από τους φωτοευαισθητοποιητές κάτω από την ακτινοβολία των φωτονίων. Επιπλέον, η αγωγιμότητα και η αντίδραση του φωτορεύματος αυξάνεται με την περιστασιακή αύξηση της έντασης του φωτός. Έχει προταθεί ότι όταν εγχεόμενα ηλεκτρόνια γεμίσουν την παγιδευμένη περιοχή και / ή τα επιφανειακά επίπεδα του λεπτού στρώματος του TiO_2 , ο συντελεστής διάχυσης του ηλεκτρονίου αυξάνεται δραστικά, οδηγώντας σε αυξημένη αγωγιμότητα ηλεκτρονίων και καλή ανταπόκριση του φωτορεύματος.

2.4.6 Χαρακτηριστικά (DSSC)

Όπως περιγράφεται παραπάνω, ο φωτοβολταϊκός μηχανισμός (PV) ενός DSSC είναι διαφορετικός από εκείνων των συμβατικών ηλιακών κυττάρων τύπου p-n. Το DSSC έχει άλλα μοναδικά χαρακτηριστικά όπως τα ακόλουθα:

1. Υψηλή απόδοση μετατροπής ενέργειας: Μια απόδοση DSSC όμοια με εκείνης της άμορφης-Si ηλιακής κυψέλης έχει επιτευχθεί κατά την διάρκεια επιστημονικών ερευνών και αποδόσεις άνω του 10% μπορεί να είναι πιθανές.

2. Χαμηλό κόστος κατασκευής: Το DSSC είναι πολύ απλό στην κατασκευή του και είναι κατασκευασμένο από χαμηλό κόστος υλικών. Το κόστος κατασκευής θα είναι συνεπώς κατώτερο από εκείνων των συμβατικών ηλιακών κυψελών. Για παράδειγμα, US\$ 0.60 / W, η οποία μπορεί να είναι ανταγωνιστική για τα συμβατικά ηλιακά κύτταρα, έχει εκτιμηθεί για DSSC με απόδοση 10% για ένα DSSC.

3. Άφθονη παροχή από στοιχεία υλικών: Οξειδωμένοι ημιαγωγοί, όπως το TiO_2 , χρωστική ουσία, και το ιώδιο είναι διαθέσιμα σε αφθονία. Παρά το γεγονός ότι είναι περιορισμένα τα μεταλλικά αποθέματα του Ru, η ποσότητα του συμπλέγματος Ru που χρησιμοποιείται στα DSSC είναι μόνο $1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.6.2.2, οι οργανικοί χρωστικοί φωτοευαισθητοποιητές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν αντί των συμπλεγμάτων Ru, αλλά ο περιορισμός των πόρων είναι ένα πρόβλημα.

4. Καλή δυνατότητα για πολυχρωμία, ευπροσάρμοστα καταναλωτικά προϊόντα: πολύχρωμες και διαφανείς ηλιακές κυψέλες μπορούν να φτιαχτούν με τη χρήση διαφόρων χρωστικών ειδών, ανάλογα με τη χρήση του

κυττάρου. Για παράδειγμα, διαφανή ηλιακά κύτταρα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε υαλοπίνακες. Επιπλέον, η χρήση ενός πλαστικού υποστρώματος είναι δυνατή, προτιμότερο από το γυαλί, εφόσον η διαδικασία προετοιμασίας του λεπτού στρώματος (film) του TiO_2 γίνει σε χαμηλή θερμοκρασία ($<250^\circ C$), θα επεκτείνει τη χρήση των DSSC.

5. Μικρή πιθανότητα για ρύπανση του περιβάλλοντος: Το TiO_2 , οι χρωστικές ουσίες, και το ιώδιο που χρησιμοποιούνται για τα DSSC δεν είναι τοξικά. Το μόνο στοιχείο που θα μπορούσε να προκαλέσει βλάβη είναι οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται για το διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Μελλοντικές έρευνες θα πρέπει να κατευθυνθούν προς την ανάπτυξη ενός ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης.

6. Καλή ανακύκλωση (ανανέωση): Οι οργανικοί φωτοευαισθητοποιητές χρωστικής ουσίας απορροφημένοι στο ηλεκτρόδιο μπορούν να αφαιρεθούν με πλύση του ηλεκτροδίου με αλκαλικά διαλύματα ή με οξείδωση, παρέχοντας δυνατότητα ανακύκλωσης(ανανέωσης) των DSSC.

2.5 Η παραγωγή των DSSC ($\eta = 8\%$)

2.5.1 Προετοιμασία του κολλοειδούς TiO_2

Οι εμπορικές σκόνες του TiO_2 , όπως το P25 (Degussa ή Nippon Aerosil), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του φωτοηλεκτροδίου του TiO_2 . Το κολλοειδές TiO_2 παρασκευάζεται με υδρόλυση του $Ti(IV)$ όπως το ισοπροποξειδίο και το βουτοξειδίο που συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υψηλής απόδοσης ηλιακών κυττάρων. Σε γενικές γραμμές, η φάση ανατασίου, παρά η φάση του ρουτίλιου του TiO_2 είναι πιο κατάλληλη για ηλεκτρόδια. Η προετοιμασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

1. Καταβύθιση με υδρόλυση του Ti χρήση αλκοξειδίων 0,1 M HNO_3 .
2. Διάλυση ιζήματος για το σχηματισμό κολλοειδούς με θέρμανση στους $80^\circ C$ για 8 ώρες, ακολουθούμενη από διήθηση.
3. Υδροθερμική ανάπτυξη με αυτόκλειστη συσκευή από 200 έως $250^\circ C$ για 12 ώρες.

4. Κατεργασία με υπερήχους.
5. Συγκέντρωση με εξατμιστή.

Η καθίζηση συμπεριλαμβάνει την ελεγχόμενη υδρόλυση ενός αλκοξειδίου , όπως το ισοπροποξειδίο Ti. Για την απόκτηση σωματιδίων μονοδιασποράς στο επιθυμητό μέγεθος, η κινητική υδρόλυση και συμπύκνωση πρέπει να ελέγχεται. Η απόδοση των κολλοειδών Ti-αλκοξειδίων μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα με οξικό οξύ ή με ακετυλακετόνη έχοντας μια μεγάλη επιφάνεια υποστρώματος ($> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) και μικρότερη διάμετρο σωματιδίου (5-7 nm). Έπειτα από την διάλυση των ιζημάτων για τον διαχωρισμό των συσσωματώσεων σε πρωταρχικά σωματίδια, τα μεγάλα συσσωματώματα απομακρύνονται με την βοήθεια της διήθησης. Η αυτόκαυση του κολλοειδούς διαλύματος του TiO_2 οδηγεί σε αύξηση των πρωτογενών σωματιδίων σε 10 έως 25 nm, καθώς και σε κάποιες βαθμιαίες αυξήσεις της παρούσας κρυσταλλικότητας της ανάτασης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυτόκαυσης, προκύπτει μεγαλύτερη ανάπτυξη των σωματιδίων και σχηματισμός ρουτίλιου , ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες πάνω από τους $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Τα ηλεκτρόδια που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας κολλοειδή αυτόκαυστα στους ή κάτω από $230 \text{ }^\circ\text{C}$ είναι διαφανή, ενώ εκείνα που γίνονται από τα κολλοειδή αυτόκαυστα σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι ημιδιαφανή ή αδιαφανή. Μετά την αυτόκαυση, τα ιζήματα αναδιασκορπίζονται χρησιμοποιώντας έναν επεξεργαστή υπερήχων εξοπλισμένο με Ti-horn (π.χ. Sonics & Materials Inc., 400-600W). Το κολλοειδές διάλυμα εν συνεχεία συμπυκνώνεται στους $45 \text{ }^\circ\text{C}$ χρησιμοποιώντας έναν περιστρεφόμενο εξατμιστή για να φτάσει την επιθυμητή συγκέντρωση των περίπου 11 wt% TiO_2 .

2.5.2 Προετοιμασία του ηλεκτροδίου TiO_2

Το λεπτό στρώμα (film) του TiO_2 συνήθως παρασκευάζεται με μία από τις δύο παρακάτω μεθόδους:

(A) Η τεχνική της ιατρικής λεπίδας

Για την αύξηση του πορώδους του λεπτού στρώματος (film), από 0,02 έως 0,07 g της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG, μοριακό βάρος 20 000) προστίθεται ως συνδετικό υλικό σε 1 mL του συμπυκνωμένου κολλοειδούς διαλύματος του TiO_2 (TiO_2 , 11wt%). Αν μια εμπορική σκόνη, όπως είναι η P25 χρησιμοποιείται, η σκόνη που διασκορπίζεται με κωνιοποίηση με το νερό, ένας σταθεροποιητής σωματιδίων, όπως είναι η ακετυλακετόνη, και μία μη νιοντική επιφανειοδραστική ουσία όπως το Triton X. Το κολλοειδές διάλυμα του TiO_2 απλώνεται σε ένα υπόστρωμα του TCO και, στη συνέχεια, πυροσυσσωματώνεται στους 450 ° C για 30 λεπτά κάτω από πίεση αέρα. Το λεπτό στρώμα του TiO_2 που προκύπτει είναι διαφανές.

(B) Τυποχρωστική σάρωση

Το κολλοειδές TiO_2 διαχωρίζεται από το οξινισμένο νερό, πλένεται προσεκτικά, και στη συνέχεια αναμειγνύεται με το EC ως συνδετικό υλικό και η α-τερπινεόλη ως διαλύτης σε αιθανόλη, παράγοντας μία οργανική πάστα TiO_2 μετά την εξάτμιση της αιθανόλης. Η πάστα είναι τυπωμένη σε ένα υπόστρωμα TCO χρησιμοποιώντας μια μηχανή εκτύπωσης σάρωσης και, στη συνέχεια, πυροσυσσωματώνεται σε 500 ° C για 1 ώρα κάτω από πίεση αέρα. Το πάχος του λεπτού στρώματος ελέγχεται εύκολα με σάρωση τυποχρωστικής από την επιλογή σύνθεσης της πάστας (δηλαδή wt% των νανοσωματιδίων του TiO_2 στην πάστα), το δικτυωτό πλέγμα σάρωσης της οθόνης, και την επανάληψη της τυποχρωστικής.

Τα λεπτά στρώματα (films) που παρασκευάστηκαν από τις δύο μεθόδους έχουν πάχος στρώματος από 5 έως 15 μm και μάζα στρώματος από περίπου 1 έως 2 mg/cm^{-2} . Το βέλτιστο πάχος της ταινίας είναι από 13 έως 14 μm . Τα λεπτά στρώματα έχουν απορροφητικότητα 60 έως 70%. Η υψηλή απορροφητικότητα παράγει αποτελεσματική διάχυση του οξειδοαναγωγικού διαμεσολαβητή στο λεπτό στρώμα (film). Ο συντελεστής τραχύτητας (φαίνεται παραπάνω) για ένα λεπτό στρώμα 10- μm και αγγίζει τους περίπου 1000, επιτρέποντας την απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων φωτοευαισθητοποιητών και κατά συνέπεια αύξηση της συγκομιδής της φωτεινής απόδοσης, όπως

περιγράφεται στην ενότητα 2.2.2. Το λεπτό στρώμα του TiO_2 είναι διαφανές , παρασκευασμένο από 10 έως 20 nm σωματιδίων του TiO_2 .

Η ιδιότητα της σκέδασης του λεπτού στρώματος (φιλμ) είναι σημαντική για τη βελτίωση της επικαλυμμένης-χρωστικής ουσίας του λεπτού υμενίου του LHE, με αποτέλεσμα την βελτίωση της απόδοσης IPCE του κυττάρου. Αυτό το αποτέλεσμα της σκέδασης στο λεπτό στρώμα του TiO_2 έχει ερευνηθεί διεξοδικά. Το μήκος διαδρομής του προσπίπτοντος φωτός και κατά συνέπεια της απορρόφησης που οφείλεται στην προσροφημένη χρωστική ουσία μπορεί να αυξηθεί με την σκέδαση του φωτός στο λεπτό στρώμα του TiO_2 . Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ορισμένων από τα μεγαλύτερα σωματίδια του TiO_2 σε πιο μικρά σωματίδια του TiO_2 κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του λεπτού στρώματος (φιλμ), δεδομένου ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια έχουν μικρή επιφάνεια και συνεπώς δεν μπορούν να απορροφήσουν μεγάλη ποσότητα χρωστικής ουσίας. Μια προσομοίωση της σκέδασης του φωτός στο ηλεκτρόδιο του TiO_2 του DSSC προβλέπει ότι ένα κατάλληλο μείγμα από μικρά σωματίδια του TiO_2 (π.χ. διάμετρος 20 nm) και των μεγαλύτερων σωματιδίων (250 έως 300 nm διάμετρος), τα οποία είναι αποτελεσματικά κέντρα σκέδασης φωτός, έχουν την δυνατότητα να ενισχύουν σημαντικά την απορρόφηση ηλιακού φωτός. Στην πραγματικότητα, το φωτόρευμα ενός DSSC αυξάνεται χρησιμοποιώντας ένα διαπεραστικό λεπτό στρώμα (film) σε σύγκριση με ένα διαφανές λεπτό στρώμα (film) . Αυτή η βελτίωση της φωτοαπόκρισης ενός DSSC λόγω του φαινομένου της σκέδασης παρατηρείται ιδιαίτερα στην περιοχή της χαμηλής ενέργειας (π.χ. 650-900 nm). Όπως υποδεικνύεται στις Εικόνες 26 και 29, οι τιμές της PCE που προκύπτουν στην κόκκινη περιοχή είναι υψηλότερες από ό, τι φαίνεται από το φάσμα απορρόφησης των χρωστικών ουσιών στο διάλυμα (Εικόνα 26, 1 - T). Από την πλευρά της χαμηλής ενέργειας, ένα σημαντικό μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας διαπερνά την στοιβάδα λόγω του χαμηλού συντελεστή απορρόφησης της χρωστικής ουσίας, ενώ τα φωτόνια των 500 έως 650 nm μπορούν να απορροφηθούν κοντά στην διασύνδεση του TCO/TiO_2 , λόγω του μεγάλου συντελεστή απορρόφησης. Οι πολλαπλές ανακλάσεις του φωτός χαμηλής ενέργειας σε φιλμ ιδιαίτερης σκέδασης έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφητικότητας του φωτός και επομένως,

την αυξημένη φωτοαντίδραση από ό,τι δείχνει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος.

Έχει επίσης αναφερθεί ότι η επεξεργασία του λεπτού υμενίου του $TiCl_4$ βελτιώνει σημαντικά την απόδοση του κυττάρου, ιδίως το φωτόρευμα. Μετά την τυποβαφική, τα λεπτά στρώματα του TiO_2 (film) είναι βυθισμένα σε υδατικά διαλύματα του $TiCl_4$ από 0,1 με 0,5 M σε θερμοκρασία δωματίου και μετά πυροσυσσωματώνονται στους 450 °C για 30 λεπτά. Είναι πιθανό ότι η κατεργασία του $TiCl_4$ βελτιώνει το φωτόρευμα με τη βελτίωση των συνδέσεων μεταξύ των σωματιδίων του TiO_2 .

2.5.3 Στερέωση χρωστικής ουσίας στο λεπτό στρώμα του TiO_2

Μετά την προετοιμασία των λεπτών στρωμάτων του TiO_2 , η χρωστική ουσία του φωτοευαισθητοποιητή N3 απορροφάται επάνω στην επιφάνεια του TiO_2 . Τα λεπτά στρώματα βυθίζονται σε διάλυμα χρωστικής ουσίας (0,2 - 0,3 mm σε αιθανόλη ή τερτ-βουτανόλης-ακετονιτρίλιο, 1:1 μικτό διάλυμα), και στην συνέχεια την φύλαξη τους σε θερμοκρασία δωματίου από 12 έως 18 ώρες. Αυτή η κατεργασία δημιουργεί έντονο χρωματισμό του λεπτού στρώματος (film). Πριν από τη χρήση, το λεπτό στρώμα καθαρίζεται με οινόπνευμα ή ακετονιτρίλιο για να απομακρυνθεί η περίσσεια μη απορροφήσιμη χρωστική ουσία στο εσωτερικό του νανοπορώδους λεπτού στρώματος του TiO_2 .

2.5.4 Οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης

Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.4 τα οργανικά διαλύματα που περιέχουν οξειδοαναγωγικά ιόντα ιωδίου έχουν χρησιμοποιηθεί σαν οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης. Τυπικοί οργανικοί διαλύτες είναι οι διαλύτες νιτριλίου που έχουν σχετικά χαμηλό ιξώδες, όπως είναι το ακετονιτρίλιο, το προπιονιτρίλιο, το μεθοξακετονιτρίλιο και το μεθοξυπροπιονιτρίλιο, που παράγουν σε μεγάλο βαθμό ιόντα αγωγιμότητας. Έχει αναφερθεί ότι τα

παράγωγα ιμιδαζολίου, όπως είναι το ιωδιούχο 1,2-διμεθυλο-3-εξυμιδαζόλιο(DMHImI) και το ιωδιούχο 1,2-διμεθυλο-3-προπυμιδαζόλιο (DMPImI), μειώνουν την αντίσταση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη και να βελτιώνουν την απόδοση των φωτοβολταϊκών. Μια τυπική σύνθεση ηλεκτρολυτών που παράγει υψηλή απόδοση ηλιακών κυττάρων για το σύμπλεγμα Ru των φωτοευαισθητοποιητών αναφέρθηκαν από την ομάδα του Grätzel και είναι ένα μίγμα από 0,5 M DMHImI, 0,04 M LiI, 0,02 M I₂, και 0,5 M τερτ-βουτυλοπυριδίνη (TBP) σε ακετονιτρίλιο. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το TBP μετατοπίζει το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου TiO₂ σε αρνητική κατεύθυνση και μειώνει το ρεύμα σκότους που αντιστοιχεί στη μείωση των I₃⁻ ιόντων με έγχυση ηλεκτρονίων, οδηγώντας το σε βελτίωση της τάσης.

2.5.5 Αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο

Ένα έκπτυστο Pt σε ένα υπόστρωμα TCO (5-10 μgcm⁻², ή 200-nm πάχος) συνήθως αυτοαποκαλείται αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο. Όταν το Pt είναι έκπτυστο παράγει ένα κατοπτρικό αποτέλεσμα όπου το φωτόρευμα είναι ελαφρώς αυξημένο λόγω της ανάκλασης του φωτός. Επιπλέον, η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του Pt-έκπτυστου ηλεκτροδίου του TCO για τη μείωση των τρι-ιωδιούχων ιόντων βελτιώνεται από το σχηματισμό των κολλοειδών Pt στην επιφάνεια. Μικρές ποσότητες του αλκοολούχου διαλύματος H₂PtCl₆ έπεσαν στην επιφάνεια του υπόστρωματος του TCO, εν συνεχεία την ξήρανση τους και την θέρμανση τους στους 385 ° C για 10 λεπτά, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό κολλοειδών Pt στην επιφάνεια. Οι ιδιότητες του αντισταθμιστικού ηλεκτροδίου Pt επηρεάζουν άμεσα τον συντελεστή πλήρωσης του ηλιακού κυττάρου. Μια επιθυμητή ανταλλαγή πυκνότητας ρεύματος αντιστοιχεί στην ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα για την μείωση των τρι-ιωδιούχων ιόντων είναι από 0,01 έως 0,2 A cm⁻².

2.5.6 Η κατασκευή του κυττάρου και η απόδοση του

Μπορούμε να κατασκευάσουμε εύκολα ένα μη σφραγισμένο DSSC και να μετρήσουμε την φωτοβολταϊκή του απόδοση. Ένα λεπτό στρώμα(film), όπως το πολυαιθυλένιο (15 έως 30μm πάχος), τοποθετείται στην επικαλυμμένη χρωστική ουσία του φωτοηλεκτροδίου TiO_2 και στη συνέχεια το διάλυμα των ηλεκτρολυτών πέφτει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου TiO_2 χρησιμοποιώντας ένα σιφώνιο (μία ή δύο σταγόνες). Το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο τοποθετείται στην κορυφή του ηλεκτροδίου TiO_2 , και στη συνέχεια τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται μεταξύ τους με δύο συνδετικά άγκιστρα (κλιπ). Αν ένα χαμηλό σημείο τήξης του πολυμερούς λεπτού στρώματος (φιλμ) όπως το Surlyn χρησιμοποιείται αντί της ταινίας spacer, μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα σφραγισμένο κύτταρο, μετά την συσκευαστική διαδικασία του κυττάρου χρησιμοποιώντας μια ρητίνη (π.χ. οξικό βινύλιο του αιθυλενίου, EVA) για τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα.

Πίνακας 8 Φωτοβολταϊκή επίδοση των N3 ευαισθητοποιημένων στο χρώμα TiO_2 ηλιακών κυττάρων

Institute	Cell size [cm ²]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	Fill factor	η [%]	Light source	Year
EPFL	0.31	18.2	720	0.73	9.6	AM1.5	1993
EPFL-NREL	0.17	18.6	740	0.73	10.0	AM1.5	1997
Uppsala Univ.	1.0	30.4	610	0.37	6.9	ELH lamp	1994
ISK	0.5	14.2	630	0.71	6.3	AM1.5	1994
Osaka Univ.	0.5	3.9	570	0.67	6.1	21 mW cm ⁻²	1995
NREL	0.44	14.5	730	0.71	7.5	AM1.5	1997
NIMC	0.13	14.5	698	0.71	7.2	AM1.5	1998
EPFL-NIMC	0.21	15.2	780	0.71	8.4	AM1.5	1999
INAP	144	—	—	—	7.0	AM1.5	1997

EPFL: Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland
 NREL: National Renewable Energy Laboratory, USA
 ISK: Ishihara Sangyo Kaisha Ltd
 NIMC: National Institute of Materials and Chemical Research, Japan
 INAP: Institut für Angewandte Photovoltaik GmbH, Germany

Από τότε που ο Grätzel και οι συνεργάτες του έκαναν αναφορά σε υψηλή απόδοση ενός DSSC το 1991, πολλοί εργαζόμενοι σε όλο τον κόσμο προσπάθησαν να αναπαράγουν το αποτέλεσμα τους. Ορισμένες αναφερόμενες αποδόσεις απεικονίζονται στον Πίνακα 8. Τα κύτταρα αυτά ήταν κατασκευασμένα με την χρήση συμπλέγματος Ru φωτοευαισθητοποιητών, N3 χρωστικής ουσίας, και ένα νανοκρυσταλλικό

ηλεκτρόδιο TiO_2 . Σε πολλές περιπτώσεις, η συνθήκη φωτός είναι AM1.5 (περίπου 100 mWcm^{-2}) που παράγεται με ένα ηλιακό προσομοιωτή στο εργαστήριο. Ο Grätzel και οι συνεργάτες του ανέφεραν απόδοση $\eta = 9,6\%$ το 1993, και πέτυχαν 10% σε NREL το 1997. Άλλες υψηλές αποδόσεις αναφέρθηκαν από τον Lindquist και τους συνεργάτες του, στο Πανεπιστήμιο της Ουσάλα ($6,9\%$, 1994), NREL ($7,5\%$, 1997), Ishihara Sangyo Kaisha Ltd στην Οσάκα ($6,3\%$, 1994), και του Yanagida και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο Οσάκα ($6,1\%$, με χρήση 21 mWcm^{-2} , 1995). Η ομάδα μας επιτύγχανε $7,2\%$ το 1998, $8,4\%$ σε συνεργασία με το EPFL, το 1999, και $8,3\%$, σε συνεργασία με το Sumitomo Osaka Cement Co. Ltd. το 2000. Μια εταιρεία επιχειρηματικών συμμετοχών, το Institut für Angewandte Photovoltaik GmbH (INAP), η οποία διερευνεί την εμπορευματοποίηση των DSSC σε συνεργασία με το EPFL επιτύγχανε 7% το 1997, χρησιμοποιώντας ένα κύτταρο με διαστάσεις 144 cm^2 ($12 \times 12 \text{ cm}^2$). Αν και αυτές οι ομάδες έχουν αναπαραγάγει καλύτερες τιμές αποδόσεων του 7% , επιπρόσθετες μελέτες πρέπει να γίνουν για να αναπαράγουν απόδοση 10% .

Η καθιέρωση τυποποιημένων συνθηκών μετρήσεων για την απόδοση των κυττάρων του DSSC ήταν απαραίτητη πριν η απόδοση του κυττάρου μπορούσε να εκτιμηθεί ακριβώς, επειδή η απόδοση εξαρτάται από τις συνθήκες μέτρησης, όπως την ένταση του φωτός και του φάσματος. Σε γενικές γραμμές, σε συνθήκες χαμηλής έντασης του φωτός, ο συντελεστής τραχύτητας ενός DSSC βελτιώνεται λόγω του χαμηλού φωτορεύματος (δηλαδή χαμηλή αντίσταση σε σειρά), με αποτέλεσμα τη βελτιωμένη απόδοση των κυττάρων. Το φως του οποίου η ένταση και το φάσμα είναι κοντά σε AM 1.5 ακτινοβολία θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως πηγή φωτός όπως και στα συμβατικά ηλιακά κύτταρα. Η φασματική απόκριση (IPCE) της απόδοσης ενός DSSC εξαρτάται επίσης από τις συνθήκες του φωτός. Τα DSSC δείχνουν σχετικά αργή αντίδραση, λόγω της χαμηλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων στο λεπτό στρώμα (φιλμ) του TiO_2 , όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.4.5. Κάτω από υψηλή ένταση ακτινοβολίας, η απόκριση των DSSC αυξάνεται με έγχυση ηλεκτρονίου και με παγίδευση ηλεκτρονίου με πλήρωση. Ως εκ τούτου, η απόδοση IPCE θα πρέπει να μετράται με τη μέθοδο συνεχούς ρεύματος με υψηλή ένταση μονοχρωματικού φωτός ή με την μέθοδο

εναλλασσόμενου ρεύματος με την χρήση λευκής ακτινοβολίας πόλωσης και χαμηλές διακοπτόμενες συχνότητες (π.χ. <50 Hz).

2.6 Νέες Μέθοδοι

Τα DSSC παράγουν ρεύμα με απόδοση 10%, χρησιμοποιώντας ένα σύμπλεγμα Ru φωτοευαισθητοποιητών και ένα νανοκρυσταλλικό φωτοηλεκτρόδιο TiO_2 που έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα σημαντικό, νέου τύπου ηλιακό κύτταρο, υψηλής απόδοσης σε αντίθεση με τα συμβατικά τύπου p-n ηλιακά κύτταρα. Βασικές και θεωρητικές μελέτες των DSSC και οι προσπάθειες για την εμπορευματοποίηση τους έχουν συνεχιστεί με εντατικό ρυθμό. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι πιο πρόσφατες προσεγγίσεις για τη βελτίωση της απόδοσης των κυττάρων και της εμπορευματοποίησης των DSSC.

2.6.1 Νέα φωτοηλεκτρόδια οξειδωμένου λεπτού στρώματος ημιαγωγού

Μέχρι σήμερα, νανοκρυσταλλικά ηλεκτρόδια TiO_2 έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κύριο λόγο ως φωτοηλεκτρόδια στα DSSC, αλλά και άλλα υλικά οξειδωμένου ημιαγωγού όπως είναι τα : ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , SrTiO_3 , και NiO , έχουν επίσης ερευνηθεί (Πίνακας 15.2). Παρ'όλα αυτά, τα νανοκρυσταλλικά ηλεκτρόδια TiO_2 έχουν την καλύτερη απόδοση, και υλικά του οξειδωμένου ημιαγωγού που υπερβαίνουν την απόδοση του TiO_2 δεν έχουν βρεθεί. Οι φυσικές ιδιότητες των υλικών, όπως το ενεργειακό επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας και η αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων, επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση του φωτοηλεκτροδίου, με αντίκτυπο την απόδοση του κυττάρου. Πρόσφατα, ενωμένα φωτοηλεκτρόδια που αποτελούνται από δύο υλικά οξειδωμένων ημιαγωγών έχουν επίσης διερευνηθεί. Ο Tennakone και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι ένα DSSC βασισμένο στο νανοκρυσταλλικό SnO_2/ZnO -ενωμένο φωτοηλεκτρόδιο με χρωστική ουσία N3 δίνει μια ιδιαίτερα αποτελεσματική απόδοση κυττάρου όμοια με αυτή του

ηλιακού κυττάρου TiO_2 η: 8% ($\text{JSC} = 22,8 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{VOC} = 0,67 \text{ V}$, και $\text{ff} = 0,50$) κάτω των 90 mW cm^{-2} και $\eta = 15\%$ κάτω των 10 mW cm^{-2} . Χρησιμοποίησαν έναν συνδυασμό ταινιών που αποτελούνταν από μικρά σωματίδια SnO_2 (15 nm) και μεγάλα σωματίδια ZnO (2 μm , 53 wt%). Η απόδοση του συνδυασμένου φωτοηλεκτροδίου βελτιώθηκε δραστικά σε σύγκριση με εκείνα τα ηλεκτρόδια του ZnO και SnO_2 .

Πιστεύεται ότι το σύμπλεγμα Ru είναι απορροφημένο στα νανοσωματίδια του SnO_2 , και το ZnO συμβάλλει στη διαδικασία μεταφοράς του ηλεκτρονίου. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν την δυνατότητα της ανάπτυξης μη- TiO_2 , υψηλής απόδοσης ηλεκτροδίων για τα DSSC, αν και ο λεπτομερής μηχανισμός του νέου ηλεκτροδίου δεν έχει διευκρινιστεί προς το παρόν. Η επίδραση στην απόδοση της επικάλυψης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου TiO_2 με άλλες ενώσεις οξειδίου έχουν ερευνηθεί από διάφορες ομάδες. Οι Zaban και συνεργάτες προετοίμασαν ένα νανοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο TiO_2 επικαλυμμένο με Nb_2O_5 , του οποίου το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας είναι πιο αρνητικό από αυτό του TiO_2 . Μέτρησαν την απόδοση του κυττάρου ενός DSSC χρησιμοποιώντας αυτό το φωτοηλεκτρόδιο και την χρωστική ουσία N3, το JSC και το VOC ήταν βελτιωμένα σε σχέση με εκείνα του ηλεκτροδίου TiO_2 . Οι Wang και συνεργάτες μελέτησαν την απόδοση του κυττάρου ενός DSSC χρησιμοποιώντας ένα νανοκρυσταλλικό φωτοηλεκτρόδιο τροποποιημένο- ZnO TiO_2 και χρωστική ουσία N3. Στη μελέτη αυτή, το JSC και το VOC ήταν επίσης βελτιωμένα σε σύγκριση με εκείνα του ηλεκτροδίου TiO_2 . Πίστευαν ότι αυτή η βελτίωση προκλήθηκε από μια θετική μετατόπιση του επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητα του φωτοηλεκτροδίου και την μείωση του ρεύματος σκότους, λόγω της επικάλυψης ZnO .

2.6.2 Νέοι φωτοευαίσθητοποιητές χρωστικής ουσίας

2.6.2.1 Μεταλλικό σύμπλεγμα φωτοευαίσθητοποιητών

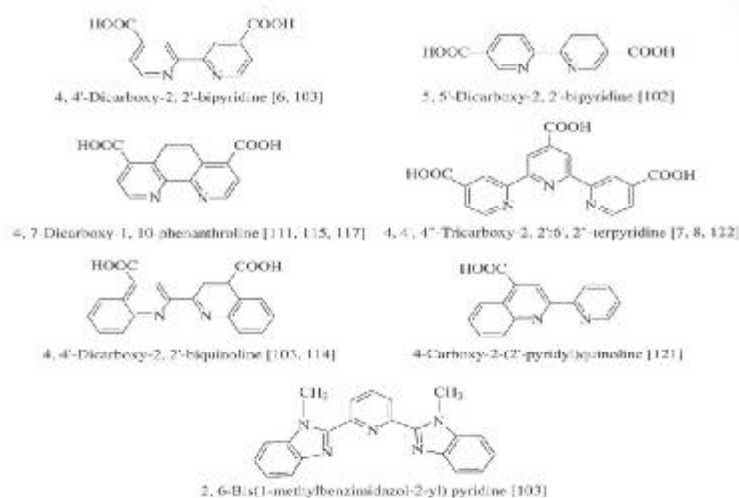
Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.3, το σύμπλεγμα $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ (χρωστικής ουσίας N3), και το σύμπλεγμα $\text{RuL}'(\text{NCS})_3$ (μαύρης χρωστικής ουσίας), αναπτύχθηκαν και διερευνήθηκαν εντατικά όπως οι

φωτοευαισθητοποιητές. Επίσης, άλλα συμπλέγματα Ru φωτοευαισθητοποιητών έχουν ενωθεί και έχουν χαρακτηριστεί, και οι αποδόσεις τους ως φωτοευαισθητοποιητές στα DSSC έχουν αναφερθεί από πολλούς ερευνητές. Άλλες συνδέσεις για το σύμπλεγμα Ru φωτοευαισθητοποιητών φαίνονται στην Εικόνα 33 και οι δομές των νέων μεταλλικών συμπλεγμάτων φωτοευαισθητοποιητών και οι ιδιότητες απορρόφησης τους φαίνονται στην Εικόνα 34. Ο άξονας y εκπροσωπείται από τον μοριακό συντελεστή απορρόφησης, ϵ (δηλαδή συντελεστή απορρόφησης ανά M, μονάδα $M^{-1}cm^{-1}$).

Για παράδειγμα, ένα σύμπλεγμα φαινανθρολίνης Ru, cis-(4,7-δικαρβοξική-1,10-φαινανθρολίνη) διθειοκυανικό ρουθίνιο (II) ($Ru(dcrphen)_2(NCS)_2$), το οποίο έχει ιδιότητες απορρόφησης λόγω της μετάβασης MLCT με μέγιστο κοντά στα 520 nm, παρόμοια με την χρωστική ουσία N3, έχει ενωθεί και έχει χαρακτηριστεί, και η τιμή της απόδοσης από 6,1 έως 6,6% σύμφωνα με AM1.5 όπου λήφθηκε, χρησιμοποιώντας ένα νανοκρυσταλλικό ηλιακό κύτταρο TiO_2 . Έχει αναφερθεί ότι ένα διπυριδύλιο σύμπλεγμα Ru έχοντας έναν ακετυλακετονικό συνδέτη αντί για δύο θειοισοκυανικούς συνδέτες (-NCS) παρουσίασαν επίσης υψηλή επίδοση όπως ένας φωτοευαισθητοποιητής.

Πίνακας 9 Φωτοβολταϊκή επίδοση των ευαισθητοποιημένων στο χρώμα οξειδωμένων ηλιακών κυττάρων

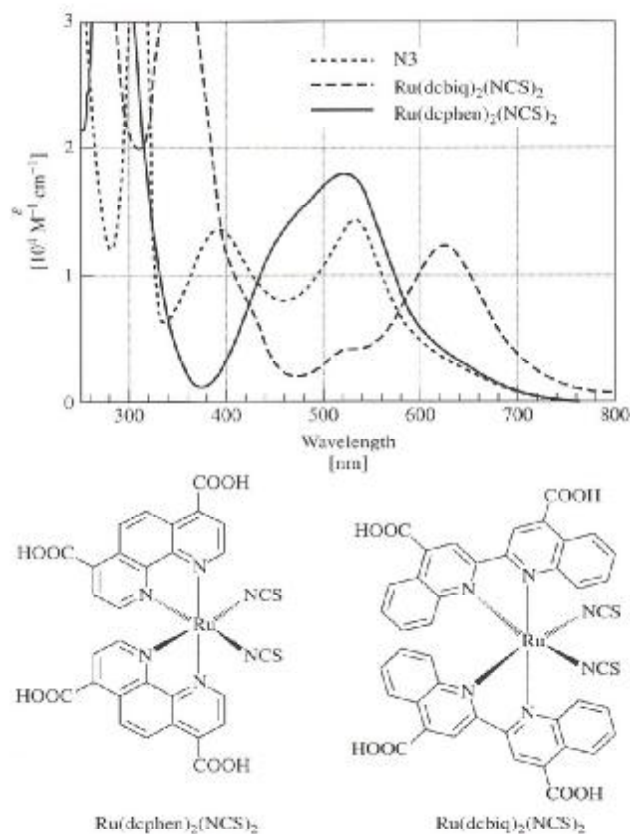
Reference	Electrode	Dye	Conditions	Performance
[83]	ZnO	N3	56 mW cm ⁻²	$\eta = 2\%$
[87]	ZnO	Mercurochrome	AM1.5 (99 mW cm ⁻²), 0.09 cm ²	$\eta = 3.8\%$ ($J_{SC} = 7.4$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.52$ V, $\beta = 0.64$)
[97]	SnO ₂	Mercurochrome	AM1.5 (100 mW cm ⁻²), 0.25 cm ²	$\eta = 0.65\%$ ($J_{SC} = 2.0$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.58$ V, $\beta = 0.56$)
[87]	TiO ₂	Mercurochrome	AM1.5 (100 mW cm ⁻²), 0.25 cm ²	$\eta = 0.38\%$ ($J_{SC} = 3.4$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.24$ V, $\beta = 0.29$)
[23]	Ni ₂ O ₃	N3	520 nm (4 mW cm ⁻²), 1 cm ²	$\eta = 3.6\%$ ($J_{SC} = 0.79$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.61$ V, $\beta = 0.58$)
[88]	Ni ₂ O ₃	N3	Xe lamp (100 mW cm ⁻²), UV and IR cut off	$\eta = 1.2\%$ ($J_{SC} = 3.3$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.67$ V, $\beta = 0.54$)
[90]	SnTiO ₃	N3	AM1.5 (1 sun)	$\eta = 1.8\%$ ($J_{SC} = 3$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.739$ V, $\beta = 0.70$)
[92]	SnO ₂ /ZnO	N3	90 mW cm ⁻²	$\eta = 8\%$ ($J_{SC} = 22.8$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.67$ V, $\beta = 0.5$)
[94]	Ni ₂ O ₃ /TiO ₂	N3	Xe lamp	$J_{SC} = 11.4$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.732$ V, $\beta = 0.564$
[95]	TiO ₂ /ZnO	N3	Xe lamp (81 mW cm ⁻²), UV and IR cutoff	$\eta = 9.8\%$ ($J_{SC} = 21.3$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.71$ V, $\beta = 0.52$)
[88]	Ni ₂ O ₃ /TiO ₂	N3	Xe lamp (100 mW cm ⁻²), UV and IR cutoff	$\eta = 3.0\%$ ($J_{SC} = 7.1$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.68$ V, $\beta = 0.42$)
[91]	NiO (p-type)	eribrosin B	88 mW cm ⁻²	$J_{SC} = 0.2$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.08$ V
[98]	Y ₂ O ₃ /SnO ₂	N3	AM1.5 (100 mW cm ⁻²)	$\eta = 4.9\%$ ($J_{SC} = 13.8$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.61$ V, and $\beta = 0.59$)



Εικόνα 33 Μοριακές δομές των συζευκτών για τους σύνθετους Ru φωτοευαισθητοποιητές

Ένα σύμπλεγμα Ru δικινολίνης, του οποίου η απορρόφηση λόγω της μετάβασης MLCT είναι η μετατόπιση προς το ερυθρό σε σύγκριση με εκείνης της χρωστικής ουσίας N3, έχει επίσης ενωθεί. Επειδή το επίπεδο LUMO αυτού του συμπλέγματος δεν είναι αρκετά αρνητικό για να εγχυθούν τα ηλεκτρόνια αποτελεσματικά, υψηλή ηλιακή απόδοση των κυττάρων δεν έχει ληφθεί με ένα ναοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο TiO_2 , αν και η έγχυση ηλεκτρονίων από αυτό το σύμπλεγμα σε ένα ναοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο SnO_2 , του οποίου το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας είναι πιο θετικό από εκείνο του TiO_2 , που προκύπτει στην πράξη.

Ο συνδυασμός και των δύο, δηλαδή των επιπέδων LUMO και HOMO του συμπλέγματος στο να εγχέουν ηλεκτρόνια αποτελεσματικά στην ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγικών ηλεκτροδίων και δέχοντας ηλεκτρόνια από τα I^- ιόντα, αντίστοιχα, είναι πολύ σημαντικό για την ανάπτυξη νέων αποδοτικών φωτοευαισθητοποιητών.



Εικόνα 34 Μοριακές δομές των νέων μεταλλικών σύνθετων φωτοευαισθητοποιητών, $\text{Ru}(\text{dcphen})_2(\text{NCS})_2$ και $\text{Ru}(\text{dcbiq})_2(\text{NCS})_2$ και των ιδιοτήτων απορρόφησής τους στο αιθανολικό διάλυμα : (---) N3 βαφή, (---) $\text{Ru}(\text{dcphen})_2(\text{NCS})_2$, (-----) $\text{Ru}(\text{dcbiq})_2(\text{NCS})_2$

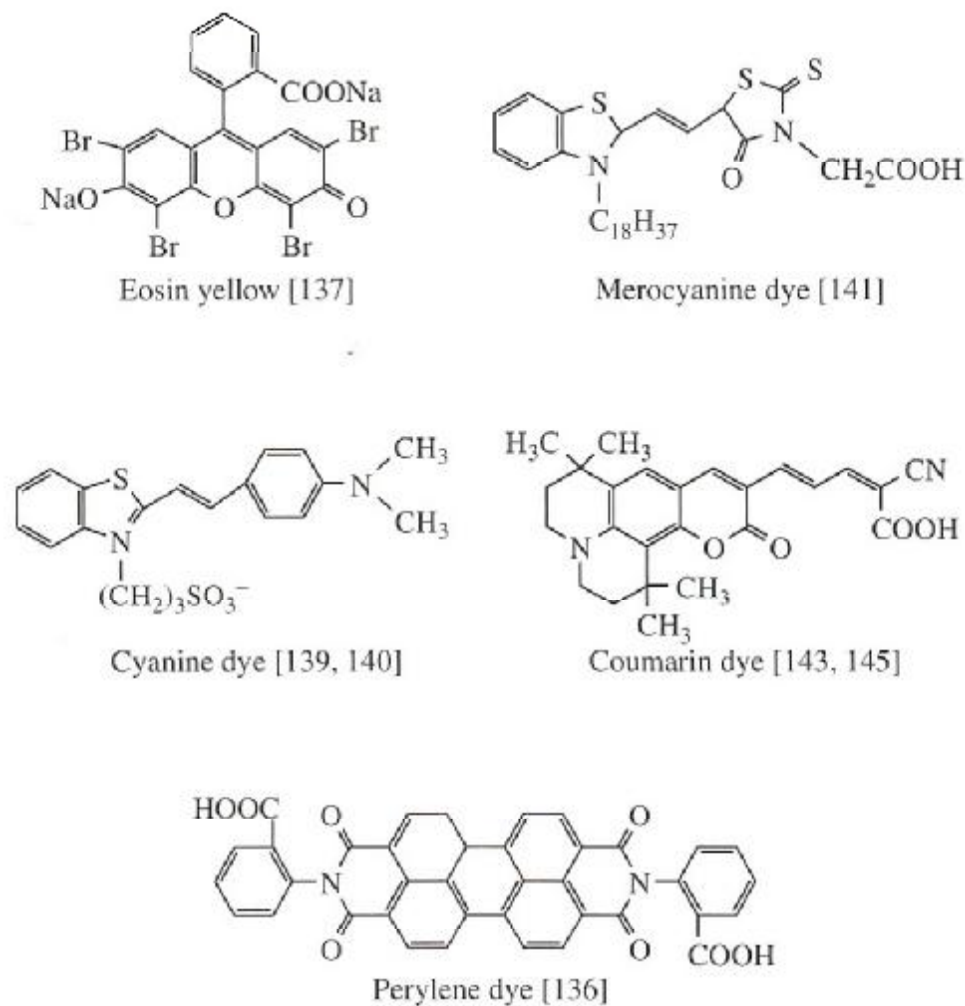
Μεταλλικά συμπλέγματα που έχουν κέντρα μετάλλου εκτός από το Ru έχουν επίσης ενωθεί και η απόδοσή τους έχει διερευνηθεί. Αυτά περιλαμβάνουν τα συμπλέγματα Fe, τα συμπλέγματα Os, τα συμπλέγματα Re, και τα συμπλέγματα Pt. Ένα νανοκρυσταλλικό ευαισθητοποιημένο ηλιακό κύτταρο TiO_2 με ένα σύμπλεγμα επίπεδης τετράγωνης πλατίνας (II) που περιέχει 4,4-δικορβοξικούς-2, 2-βιπυριδινικούς και κινολινοικούς-2, 3-διθειολικούς συνδέτες έδειξε μία απόδοση του 2,6% ($\text{JSC} = 6,14 \text{ mA cm}^{-2}$ και $\text{VOC} = 0,60 \text{ V}$) σε προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία AM1.5. Ωστόσο, υψηλή αποτελεσματική απόδοση που υπερβαίνει το σύμπλεγμα των Ru των φωτοευαισθητοποιητών δεν έχει επιτευχθεί. Αυτό πιστεύεται ότι είναι σωστό επειδή το επίπεδο του HOMO των συγκροτημάτων Ru που προέρχονται από τους τροχιακούς d του κέντρου μετάλλου του Ru (δηλαδή το οξειδοαναγωγικό

δυναμικό του Ru (II) / Ru (III)) είναι το καλύτερο που ταιριάζει με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ιωδίου στο να δέχεται ηλεκτρόνια αποτελεσματικά.

Τα παράγωγα πορφυρίνης και φθαλοκυανίνης έχουν επίσης απασχοληθεί ως φωτοευαισθητοποιητές στα DSSC. Ένα νανοκρυσταλλικό ηλιακό κύππαρο TiO_2 ευαισθητοποιημένο με χλωροφύλλη Cu που παράγει απόδοση 2,6% ($J_{SC} = 9,4 \text{ mAcm}^{-2}$ και $V_{OC} = 0,52 \text{ V}$) με 100 mWcm^{-2} . Για να αναπτυχθεί νέο αποδοτικό μεταλλικό σύμπλεγμα φωτοευαισθητοποιητών, η αύξηση του συντελεστή απορρόφησης του μεταλλικού συμπλέγματος, καθώς και η αύξηση της μετατόπισης προς το ερυθρό της περιοχής απορρόφησης είναι απαραίτητη, διότι ο συντελεστής απορρόφησης μειώνεται όσο η μετατόπιση προς το ερυθρό αυξάνεται.

2.6.2.2 Οργανικές και φυσικές χρωστικές ουσίες φωτοευαισθητοποιητών

Οι οργανικές χρωστικές ουσίες των οποίων τα επίπεδα HOMO και LUMO ταιριάζουν με το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ιωδίου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως φωτοευαισθητοποιητές. Όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.1, οργανικές χρωστικές ουσίες, όπως είναι οι θ-φαινυλοξανθινικές χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνταν ως φωτοευαισθητοποιητές στις αρχικές έρευνες. Οι οργανικές χρωστικές ουσίες έχουν πολλά πλεονεκτήματα ως φωτοευαισθητοποιητές: (1) έχουν μια ποικιλία δομών για τη μοριακή μελέτη, (2) είναι φθηνότερα από τα μεταλλικά συμπλέγματα, και (3) έχουν μεγάλο συντελεστή απορρόφησης που δόθηκε στην διαμοριακή π-π* μετάβαση. Η κατασκευή των νανοκρυσταλλικών DSSC με τη χρησιμοποίηση οργανικών χρωστικών ουσιών φωτοευαισθητοποιητών έχει αναφερθεί, και μερικές δομές φαίνονται στην Εικόνα 35.



Εικόνα 35 Μοριακές δομές των φωτοευαισθητοποιητών οργανικής βαφής

Ένα ναοκρυσταλλικό ηλιακό κύτταρο SnO₂ ευαισθητοποιημένο από ένα παράγωγο περιλινίου παράγει απόδοση 0,9% με AM1.5 (JSC= 3,26 mA cm⁻² και VOC = 0,45 V) . Με ένα ηλιακό κύτταρο TiO₂ (1 cm⁻²) ευαισθητοποιημένο από κίτρινη ηωσίνη, μία από τις 9-φαιτυλοξανθινικές χρωστικές ουσίες παράγει απόδοση 1,3% (JSC = 2,9 mAcm⁻², VOC = 0,66 V, και ff = 0,67) . Ένα υδραργυροχρωμικό / ZnO ηλιακό κύτταρο (0,09cm²) σημείωσε αποδοτικότητα 2,5% (JSC= 7,44 mAcm⁻², VOC = 0,52 V, και ff = 0,64) υπό ακτινοβολία AM1.5.

Οι χρωστικές ουσίες κυανίνης και μεροκυανίνης έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαισθητοποιητές. Ένα ναοκρυσταλλικό ηλιακό

κύτταρο TiO_2 βασισμένο σε μια χρωστική ουσία μεροκυανίνης του φωτοευαισθητοποιητή (επιφάνεια, $0,25\text{cm}^2$) παράγει μια απόδοση του 4,2% ($J_{SC} = 9,7\text{ mAcm}^{-2}$, $V_{OC} = 0,62\text{ V}$, και $ff = 0,69$) με AM1.5 (100 mWcm^{-2}). Τα συσσωματώματα της χρωστικής ουσίας της μεροκυανίνης διαμορφώνονται στην επιφάνεια του TiO_2 με αποτέλεσμα την επέκταση της ζώνης απορρόφησης, ιδίως στην περιοχή μεγάλου μήκους κύματος, με αποτέλεσμα την βελτίωση της συγκομιδής της φωτεινής απόδοσης.

Εμείς συνδυάζουμε νέα παράγωγα κουμαρίνης που μπορούν να απορροφήσουν το ορατό φως από 400 έως 700 nm και να παρασκευάσουμε νανοκρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα TiO_2 υπό ακτινοβολία AM1.5, όπου μία απόδοση του 5,6% επιτεύχθηκε (περιοχή = $0,25\text{ cm}^2$, $J_{SC} = 13,8\text{ mAcm}^{-2}$, $V_{OC} = 0,63\text{ V}$, και $ff = 0,64$) (πρόσφατα επιτύχαμε απόδοση 6,0%). Το ανώτατο IPCE του 76% επιτεύχθηκε στα 470 nm. Η απόδοση του φωτορεύματος αυτού του ηλιακού κυττάρου είναι σχεδόν όμοια με την χρωστική ουσία N3 του ηλιακού κυττάρου TiO_2 , υποδεικνύοντας μια πολλά υποσχόμενη προοπτική για την οργανική χρωστική ουσία των φωτοευαισθητοποιητών. Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη των νέων οργανικών χρωστικών ουσιών με απορρόφηση στην κοντινή περιοχή IR και μεγάλοι συντελεστές απορρόφησης είναι απαραίτητοι για την βελτίωση της απόδοσης των DSSC χρησιμοποιώντας οργανικές χρωστικές ουσίες φωτοευαισθητοποιητών.

Εκτός από τις οργανικές χρωστικές ουσίες, φυσικές χρωστικές ουσίες που εξάγονται από τα φυτά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως φωτοευαισθητοποιητές. Ένα νανοκρυσταλλικό ηλιακό κύτταρο TiO_2 με την χρησιμοποίηση σανταλινής χρωστικής ουσίας που εξάγεται από το κόκκινο σανταλόξυλο μπορεί να παράγει απόδοση 1,8% υπό 80 mW cm^{-2} ακτινοβολίας. Ο Cherepy και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι ένα νανοκρυσταλλικό ηλιακό κύτταρο TiO_2 με τη χρήση φλαβονοειδών ανθοκυανινών χρωστικών ουσιών που προέρχονται από βατόμουρα μπορούν να μετατρέψουν το ηλιακό φως σε ηλεκτρική ισχύ σε μια απόδοση της τάξης του 0,6% ($J_{SC} = 1,5 - 2,2\text{ mAcm}^{-2}$ και $V_{OC} = 0,4 - 0,5\text{ V}$) με AM1.5. Η μέγιστη IPCE ήταν 19% στην αιχμή της ορατής ζώνης απορρόφησης της χρωστικής ουσίας. Παρατήρησαν επίσης μια γρήγορη έγχυση ηλεκτρονίων

<100 fs από την κυανική χρωστική ουσία στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , όπως μετρήθηκε από την φασματοσκόπηση μεταβατικής απορρόφησης.

2.6.3 Οι νέοι ηλεκτρολύτες

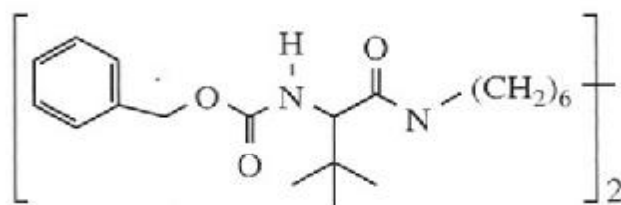
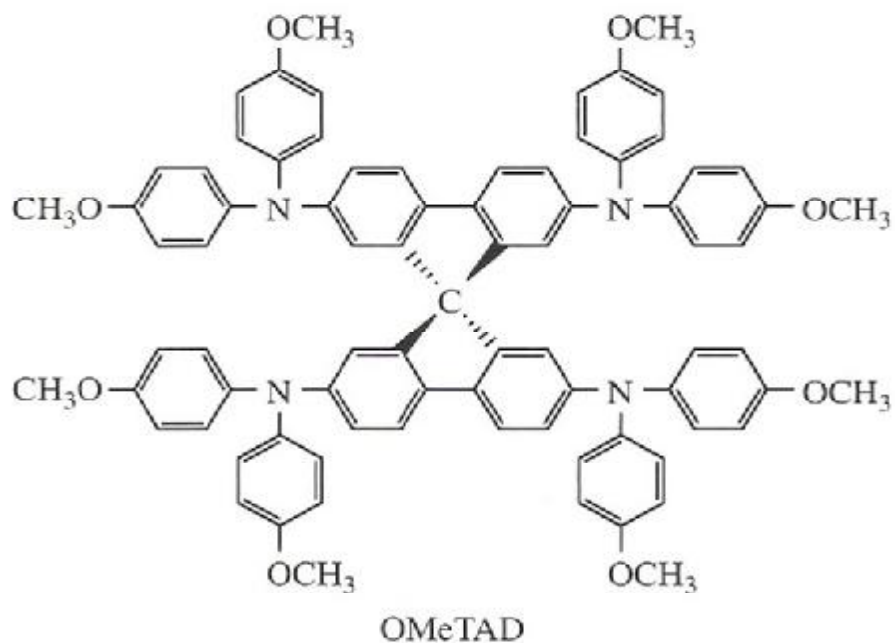
Τα ιοντικά υγρά (τετηγμένα άλατα), σε θερμοκρασία δωματίου, έχουν μελετηθεί εκτενώς ως αντικαταστάτες για τους πτητικούς οργανικούς διαλύτες σε ηλεκτροχημικές συσκευές όπως μπαταρίες, λόγω της υψηλής ιονικής αγωγιμότητας τους, την ηλεκτροχημική σταθερότητα και την μη πτητικότητα τους. Από αυτές τις ιδιότητες, η μη πτητικότητα είναι η πιο κρίσιμη για την εξασφάλιση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας των ηλεκτροχημικών συσκευών. Τέτοια ιοντικά υγρά, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί και μελετηθεί στα DSSC στην θέση των υγρών των ηλεκτρολυτών. Ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται στα DSSC περιλαμβάνοντας παράγωγα ιμιδαζολίου, όπως το 1-έξυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ιωδιούχο (HMImI) και 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο δις (τριφθορομεθυσουλφονυλο) ιμίδιο (EMIm-TFSI). Ο Matsumoto και η ομάδα του ανέφεραν ότι μια N3 χρωστικό-ευαίσθητοποιημένη ουσία ηλιακού κυττάρου TiO_2 με τη χρήση αλατιού EMIm έχοντας υδροφθορικά ανιόντα, H_2F_3^- ή H_3F_4^- , καθώς ο ηλεκτρολυτικός διαλύτης παράγει αποδοτικότητα 2,1% με AM1.5 ($J_{SC} = 5,8 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC} = 0,65 \text{ V}$, και $ff = 0,56$). Αν το ιξώδες αυτών των ιοντικών υγρών μπορεί να μειωθεί παρόμοια με εκείνων των οργανικών διαλυτών, η απόδοση του ηλιακού κυττάρου θα βελτιωθεί ως αποτέλεσμα της αυξημένης κινητικότητας των ιόντων του ηλεκτρολύτη.

2.6.4 Η εν μέρει στερεά κατάσταση και η στερεά κατάσταση των DSSC

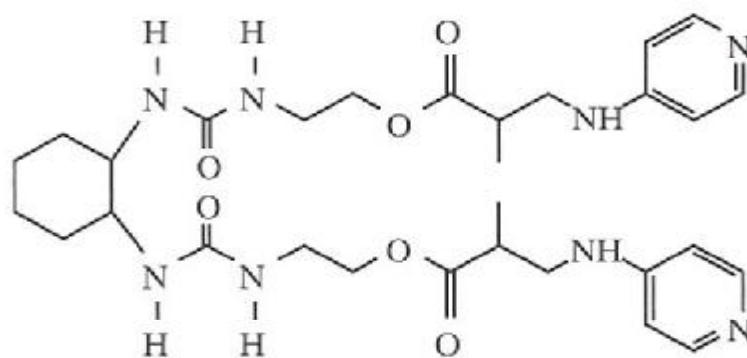
Η ανάπτυξη της στερεάς κατάστασης ή της εν μέρει στερεάς κατάστασης των DSSC είναι σημαντική για την ανάπτυξη ενός κυττάρου με μακροπρόθεσμη σταθερότητα και είναι κρίσιμης σημασίας για την εμπορευματοποίηση του. Επειδή τα υγρά των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούν οργανικούς διαλύτες συνήθως χρησιμοποιούνται σε

συμβατικά DSSC, οι τεχνικές για τη σφράγιση του κυττάρου πρέπει να είναι απολύτως εξακριβωμένες για να αποτρέπεται η εξάτμιση των στοιχείων του ηλεκτρολύτη ιδιαίτερα κάτω από υψηλές θερμοκρασίες σε εξωτερικές εφαρμογές. Επιπλέον, η στερεά κατάσταση του DSSC θα επιτρέψει ευκολότερα την διασύνδεση ενός κυττάρου σε μια μονολιθική μονάδα. Ο Grätzel και οι συνεργάτες του μελέτησαν ένα N3 φωτοευαισθητοποιημένο νανοκρυσταλλικό ηλιακό κύτταρο TiO_2 με τη χρήση ενός υλικού μεταφοράς μέσω οπών, 2,2' 7,7'-τετράκισ (N, N-di-p-μεθοξυφαινυλαμίνη) 9,9' -σπιροβιφλουορένιο (OMeTAD), ως στερεό ηλεκτρολύτη (Εικόνα 36) . Το OMeTAD είναι επικαλυμμένο spin στην επιφάνεια της χρωστικής ουσίας N3 του ηλεκτροδίου TiO_2 και, στη συνέχεια, το Au κατατίθεται με εξάτμιση υπό κενό, όπως το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα σαν ένα sandwich-τύπου DSSC. Η απόδοση του κυττάρου ήταν 0,7% με ακτινοβολία 9,4 mWcm^{-2} , καθώς και ένα JSC των 3,18 mAcm^{-2} επιτεύχθηκε με AM1.5 (100 mWcm^{-2}) . Το μέγιστο IPCE ήταν 33%. Ο ρυθμός της έγχυσης ηλεκτρονίων από το OMeTAD σε κατιόντα της χρωστικής ουσίας N3 έχει εκτιμηθεί ως 3 ps, το οποίο είναι ταχύτερα από ότι των I^- ιόντων .

Ο Tennakone και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν ένα ημιαγωγικό υλικό τύπου-p ,CuI (ενεργειακό χάσμα ζωνών, 3.1 eV), ως αγωγό οπών και κατασκεύασαν μία στερεά κατάσταση DSSC . Το διάλυμα ακετονιτριλίου του CuI ρίχνεται στην επιφάνεια της επικαλυμμένης χρωστικής ουσίας του λεπτού στρώματος του TiO_2 , θερμαίνεται στους 60 ° C περίπου και στην συνέχεια διαχέεται μέσα στο λεπτό στρώμα. Μετά την εξάτμιση του ακετονιτριλίου, το CuI κατατίθεται στο νανοπορώδες λεπτό στρώμα του TiO_2 .



L-valine derivative gelator



Gelator reported by Toshiba

Εικόνα 36 Μοριακές δομές των ηλεκτροδίων στερεάς κατάστασης και ζελατινοποιητή

Το επικαλυμμένο Au του υποστρώματος του TCO όπως το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο πιέζεται πάνω στην επιφάνεια του λεπτού στρώματος του TiO_2 /χρωστική /CuI. Σε ένα σύστημα που χρησιμοποιεί χρωστική ουσία σανταλίνης όπως ο φωτοευαισθητοποιητής, απόδοση 1,8% επιτεύχθηκε με ακτινοβολία 80 mWcm^{-2} και η αποδοτικότητα έφθασε το 4,5% για το TiO_2 / την χρωστική ουσία N3/ το CuI / το σύστημα Au, γεγονός που υποδηλώνει την πιθανότητα ότι θα μπορούσε να παραχθεί μία ιδιαίτερη αποτελεσματική στερεά - κατάσταση DSSC. Στα συστήματα αυτά, το CuI θεωρείται ότι είναι εν μέρει σε επαφή με το TiO_2 , μειώνοντας την απόδοση του κυττάρου λόγω του ανασυνδυασμού των εγχεόμενων ηλεκτρονίων. Για να αυξηθεί η απόδοση του κυττάρου, πρέπει να υπάρχει μειωμένη επαφή TiO_2 /CuI. Η στερεά κατάσταση των DSSC έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας άλλα οργανικά και ανόργανα υλικά αγωγού οπών, τύπου-p CuSCN, πολυπυρρόλιο, και πολυακρυλονιτρίλιο.

Η εν μέρει στερεοποίηση του ηλεκτρολύτη χρησιμοποιώντας έναν ζελατινοποιητή είναι μια άλλη μέθοδος για την αντικατάσταση των ηλεκτρολυτικών υγρών σε ένα DSSC. Η ζελατινοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη του ζελατινοποιητή στον ηλεκτρολύτη χωρίς άλλες αλλαγές στα στοιχεία του ηλεκτρολύτη. Ο Yanagida και οι συνάδελφοι του μελέτησαν την ζελατινοποίηση του ηλεκτρολύτη χρησιμοποιώντας παράγωγα L-βαλίνης (Εικόνα 36) όπως ένας ζελατινοποιητής και μέτρησαν τις αποδόσεις των ηλιακών κυττάρων των DSSC χρησιμοποιώντας πήκτωμα(ζελέ) ηλεκτρολυτών. Ο ζελατινοποιητής προστέθηκε σε συγκέντρωση του 0,1 M και στη συνέχεια διαλύθηκε από 90 έως 140 ° C. Το ζελέ διαλύματος χύθηκε πάνω στην επικαλυμμένη χρωστική ουσία του λεπτού στρώματος του TiO_2 και στη συνέχεια ψύχθηκε. Κατά ενδιαφέροντα τρόπο, οι επιδόσεις των DSSC χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρολυτικό gel ήταν σχεδόν οι ίδιες με εκείνες που χρησιμοποίησαν ηλεκτρολυτικό υγρό. Η καλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα των κλειστού κυττάρου χρησιμοποιώντας το ηλεκτρολυτικό gel επιτεύχθηκε σε σύγκριση με εκείνου του κλειστού κυττάρου που χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρολυτικό υγρό.

Πρόσφατα, Ο Hayase και οι συνεργάτες του (Toshiba Co.) ανέφεραν την κατασκευή ενός DSSC υψηλής απόδοσης χρησιμοποιώντας ένα

ηλεκτρολυτικό gel. Η χημική δομή ενός από τα υλικά του παρουσιάζεται στην Εικόνα 36. Ο ζελατινοποιητής διαλύθηκε στον ηλεκτρολύτη σε υψηλή θερμοκρασία, και κατά συνέπεια το διάλυμα πηκτώσεως (gel) κατατέθηκε στην επικαλυμμένη χρωστική ουσία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου TiO_2 και στη συνέχεια ψύχθηκε. Μία ηλεκτρολυτική σύνθεση είναι ένα μίγμα ενός ζελατινοποιητή που φαίνεται στην Εικόνα 36 (0,1g), 1-μεθυλο-3-προπυλιμιδαζόλιο (10g), I2 (0,1g), και 1,2,4,5- τετρακισβρομομεθυλοβενζόλιο (0,1g). Η ζελατινοποίηση προκαλείται από τον πολυμερισμό μεταξύ του αζώτου και των αλογονούχων ενώσεων. Μία υψηλή απόδοση, 7,3% ($J_{SC} = 17,6 \text{ mA}_{cm^{-2}}$, $V_{OC} = 0,60 \text{ V}$, και $ff = 0,68$), αποκτήθηκε για ένα χρωμο-ευαίσθητοποιημένο N3 ηλιακού κυττάρου TiO_2 χρησιμοποιώντας το ηλεκτρολυτικό gel με ακτινοβολία AM1.5, σε σύγκριση με το 7,8% για ένα ηλιακό κύτταρο βασισμένο σε ένα ηλεκτρολυτικό υγρό. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αντίσταση του ηλεκτρολύτη δεν αυξήθηκε ως αποτέλεσμα της ζελατινοποίησης επειδή δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του συντελεστή πλήρωσης. Το φωτόρευμα αυξήθηκε γραμμικά με την περιστασιακή αύξηση της έντασης του φωτός έως και $100 \text{ mW}_{cm^{-2}}$, τόσο καλά όσο και ένα υγρό DSSC. Αυτό σημαίνει ότι η ζελατινοποίηση του ηλεκτρολύτη δεν μειώνει την διάχυση των ιόντων I^- και I_3^- στον ηλεκτρολύτη.

2.7 Προσεγγίζοντας την εμπορευματοποίηση

2.7.1 Η σταθερότητα ενός DSSC

Για να είναι επιτυχής η εμπορευματοποίηση του DSSC, το κύτταρο και η μονάδα πρέπει να έχουν μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Στην ενότητα αυτή συζητούνται οι μελέτες των φωτοχημικών, χημικών, και η φυσική σταθερότητα των εξαρτημάτων των υλικών των DSSC και οι πρόσφατες έρευνες σχετικά με τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα του κυττάρου.

2.7.1.1 Η φωτοχημική και φυσική σταθερότητα των υλικών

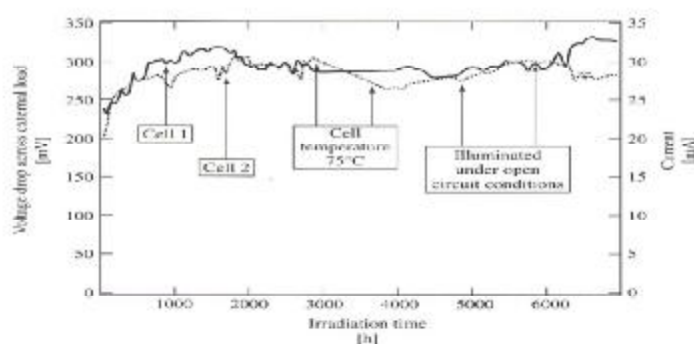
Η φωτοσταθερότητα και η θερμική σταθερότητα των συμπλεγμάτων Ru έχουν μελετηθεί διεξοδικά . Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι ο συνδότης NCS της χρωστικής ουσίας N3 , cis-Ru (II) (dcby)₂ (NCS)₂ (dcby = 2,2-διπυριδύλιο-4, 4-δικαρβοξυλικό οξύ), οξειδώνεται σε μια κυανο-ομάδα (-CN), υπό ακτινοβολία φωτός σε διάλυμα μεθανόλης, όπως μετρήθηκε από την φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis και την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) . Επιπλέον, η ένταση της αιχμής της απορρόφησης των υπερύθρων IR που δόθηκε στον συνδότη NCS αρχίζει να μειώνεται στους 135 ° C, και η αποκαρβοξυλίωση των χρωστικών ουσιών N3 εμφανίζεται σε θερμοκρασίες άνω των 180 ° C . Η εκρόφηση της χρωστικής ουσίας από την επιφάνεια του TiO₂ έχει παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες άνω των 200 ° C. Θεωρείται ότι η υψηλή σταθερότητα της χρωστικής ουσίας μπορεί να επιτευχθεί σε ένα σύστημα DSSC συμπεριλαμβάνοντας I⁻ ιόντα, όπως ο δότης των ηλεκτρονίων για την χρωστική ουσία των κατιόντων. Η υποβάθμιση του υποκαταστάτη NCS σε έναν υποκαταστάτη CN οφείλεται σε ενδομοριακή αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου που παράγει Ru (II) από Ru (III) και εμφανίζεται από 0,1 έως 1 s , ενώ το ποσοστό της μείωσης του Ru (III) σε Ru (II) λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το I⁻ ιόν στην χρωστική ουσία των κατιόντων είναι της τάξης των νανοδευτερολέπτων. Αυτό δείχνει ότι ένα μόριο της χρωστικής ουσίας N3 μπορεί να συμβάλει στην διαδικασία μετατροπής φωτονίου σε ρεύμα με έναν αριθμό επανάληψης τουλάχιστον 107 με 108 χωρίς διάσπαση. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, η χρωστική ουσία N3 θεωρείται ότι είναι αρκετά σταθερή στον οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη υπό ακτινοβολία. Θα πρέπει επίσης να λάβουμε υπ' όψιν τη φωτοηλεκτροχημική και τη χημική σταθερότητα του διαλύτη στον ηλεκτρολύτη. Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα DSSC είναι για παράδειγμα, το ανθρακικό προπυλένιο, το ακετονιτρίλιο, το προπιονιτρίλιο, μεθοξυακετονιτρίλιο, μεθοξυπροπιονιτρίλιο, και μείγματα αυτών.

Είναι γνωστό ότι οι ανθρακικοί διαλύτες, όπως το ανθρακικό προπυλένιο, αποσυντίθενται με την φωτεινότητα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό φυσαλίδων διοξειδίου του άνθρακα στο κύτταρο. Το μεθοξυακετονιτρίλιο

($\text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2\text{CN}$) αντιδρά με ίχνη νερού στον ηλεκτρολύτη για την παραγωγή του αντίστοιχου αμιδίου ($\text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2\text{COH}_2$), το οποίο μειώνει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Το ακετονιτρίλιο και το προπιονιτρίλιο θεωρούνται σχετικά σταθερά, δίνοντας σταθερότητα 2000 h υπό σκοτεινές συνθήκες στους 60°C . Η σταθερότητα της απόθεσης ατμού ενός ηλεκτροκαταλύτη Pt σε ένα υπόστρωμα TCO που χρησιμοποιείται ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο έχει επίσης διερευνηθεί. Έχει αναφερθεί ότι το ηλεκτροκαταλυτικό ενεργό στρώμα Pt δεν φαίνεται να είναι χημικώς σταθερό σε έναν ηλεκτρολύτη που αποτελείται από LiI και I_2 διαλυμένο σε μεθοξυπροπιονιτρίλιο.

2.7.1.2 Η μακροχρόνια σταθερότητα του κυττάρου

Ο καθηγητής Grätzel παρατήρησε ότι ένα DSSC χρησιμοποιώντας μια χρωστική ουσία N3 και ένα νανοκρυσταλλικό φωτοηλεκτρόδιο TiO_2 έδειξε καλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα, η οποία οφείλεται στην αποτελεσματική φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων από το σύμπλεγμα Ru του φωτοευαισθητοποιητή στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και από τον οξειδοαναγωγικό διαμεσολαβητή ιωδίου στον φωτοευαισθητοποιητή. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται από ένα μόριο φωτοευαισθητοποιητή (αριθμός επανάληψης) φθάνει τα 500 εκατομμύρια, που αντιστοιχεί σε συνεχή σταθερότητα για 10 χρόνια κάτω από ακτινοβολία.



Εικόνα 37 Η δοκιμή σταθερότητας διενεργείται με δύο σφραγισμένα DSSC άνω των 7000h συνεχούς φωτισμού με ορατό φως (πολυκαρμπονικό 395-nm φίλτρο αποκοπής) στα 1000Wm^{-2} έντασης φωτός. Το φωτορεύμα και η πτώση τάσης μετριούνται σε μία εξωτερική αντίσταση φορτίου των 10Ω και σημειώνονται σαν συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολίας. Το κύτταρο 1 (συμπλεγμένη γραμμή) φωτίζονταν συνεχώς στους 35°C . Το ίδιο και για το κύτταρο 2 (διακεκομμένη γραμμή) εκτός από το ότι λειτούργησε για περίοδο 700h στους 75°C και για 1000h σε ανοικτό κύκλωμα. Αναπαράχθηκε από ' Kohle O. , Gratzel M. ,Mayer A. , Mayer T. , Adv. Mater. 9. 904-906 (1997) με άδεια από το Wiley-VCH ,STM-Copyright & Licences '

Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα των DSSC βρίσκεται στο στάδιο της έρευνας για τις εμπορικές εφαρμογές στο EPFL, Solaronix SA στη Γενεύη, στο Ολλανδικό Ερευνητικό Κέντρο Ενέργειας (ECN), INAP και NIMC , όπως φαίνεται στον Πίνακα 10. Για παράδειγμα, 7000 ώρες σταθερότητας κυττάρου, το οποίο αντιστοιχεί σε 6 χρόνια α εξωτερικής χρήσης, έχουν συγκεντρωθεί $1000 \text{ W}_{\text{cm}^{-2}}$, με φίλτρο αποκοπής UV, όπως φαίνεται στην Εικόνα 37 .Ο Spath και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν δοκιμές σταθερότητας των DSSC στο κέντρο Solaronix με πολυμερείς- κλειστές διατάξεις που περιέχουν παχύρρευστους ηλεκτρολύτες με υψηλό σημείο βρασμού, όπως το γλουταρονιτρίλιο . Ανακάλυψαν ότι δεν υπάρχει σημαντική διάσπαση της σταθερότητας που εμφανίστηκε σε χρονικό διάστημα πάνω από 9600 ώρες με συνεχή φωτεινότητα στους $35 \text{ }^\circ \text{C}$, αναφέροντας χημική σταθερότητα των στοιχείων και μία φυσική σταθερή σφράγιση χρησιμοποιώντας πολυμερή υλικά. Επιπλέον, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα ενός μικρού κυττάρου για περισσότερο από 10 000 ώρες έχει επίσης ολοκληρωθεί κάτω από συνθήκες μη υπεριώδους φωτός σε $17 \text{ }^\circ \text{C}$ σε 2,5 ήλιους χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη των $0,5 \text{ M LiI}$, $0,05 \text{ M I}_2$, και $0,3 \text{ M TBP}$ σε μεθοξυπροπιονιτρίλιο. Επίσης οι δοκιμές σταθερότητας με υπεριώδη ακτινοβολία, έχουν πραγματοποιηθεί . Η προσθήκη του MgI_2 στον ηλεκτρολύτη μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη σταθερότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα την σταθερή απόδοση Φ/B για περισσότερες από 1500 ώρες κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία . Ένας λεπτομερής μηχανισμός για την αποτελεσματική σταθεροποίηση UV (υπεριώδη ακτινοβολία) λόγω του MgI_2 δεν έχει διασαφηνιστεί.

Πίνακας 10 Δοκιμή μακροπρόθεσμης σταθερότητας των ευαισθητοποιημένων στο χρώμα TiO₂ ηλιακών κυττάρων

Institute and reference	Dye	Test conditions	Components	Term	Results
EPFL [6]	N3	150 W W-halogen lamp UV cutoff, 50°C	LiI/LiI ₂ in PC or NMO	10 months	J_{SC} : 20–30% decreased initially. Passed charge: 10^5 C cm ⁻² , 10^7 turnovers.
EPFL [13]	N3	800 W m ⁻² Xe lamp UV cutoff	TBAI, I ₂ in AN Surlyn + waterglass	100 days	J_{SC} increased and V_{OC} decreased for the first 20 days. The efficiency is constant for 100 days.
EPFL [150]	N3	AM1.5 (1000 W m ⁻²), UV cutoff, 35°C	KL, I ₂ in GN	7000 h	J_{SC} increased by 20–30% during the first 1000 h, thereafter reaching a plateau value.
ECN, Solaronix [156]	N3	Fluorescent lamp (1000 W m ⁻²), UV cutoff, 35°C	KL, I ₂ in G/N Surlyn 1702	9600 h	J_{SC} increased and V_{OC} decreased for the first 2000 h. Passed charge: $103\,680$ C cm ⁻² .
ECN, INAP, Solaronix [158]	N3	Sulphur lamp (2–3 sun), UV cutoff, 20°C, $\eta = 2\%$	HMIImI, LiI, I ₂ , TBP in MPN Surlyn	8300 h	V_{OC} decreased (50 mV) and J_{SC} increased.
ECN, INAP, Solaronix [158]	N3	UV (10 mW cm ⁻²), 20°C	HMIImI, MgI ₂ , I ₂ , TBP in AN Surlyn	1500 h	J_{SC} and V_{OC} were constant.
INAP [154]	N3	Sulphur lamp (2.5 sun) UV cutoff, 17°C	LiI, I ₂ , TBP in MPN	10 000 h	J_{SC} was constant after initial decrease.
NIMC-SOC	N3	AM1.5 (1000 W m ⁻²) UV cutoff, 20°C, $\eta = 5\%$	DMPImI, LiI, I ₂ , TBP in AN, PN, MPN	4500 h	J_{SC} decreased 5% and V_{OC} was constant. 1.3×10^7 turnovers.
NIMC	Mero-cyanine	AM1.5 (1000 W m ⁻²) UV cutoff, 20°C, $\eta = 3\%$	DMPImI, LiI, I ₂ in MAN	1500 h	J_{SC} and V_{OC} were constant. 1×10^6 turnovers.

PC: poly(ethylene carbonate); NMO: 3-methyl-7-oxa-2-azoniafluorene; TBAI: tetrabutylammonium iodide; AN: acetonitrile; PN: propionitrile; GN: glutaronitrile; MAN: methoxyacetnitrile; MPN: 3-methoxypropionitrile; TBP: tert butylpyridine; HMIImI: 1-hexyl-3-methylimidazolium iodide; DMPImI: 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide
SOC: Sumitomo Osaka Cement Co. Ltd

Μία από τις οργανικές χρωστικές ουσίες, η χρωστική ουσία μεροκυανίνη, έδωσε επίσης καλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα σε μια προκαταρκτική δοκιμή χρησιμοποιώντας ένα κλειστό κύτταρο κάτω από συνεχή ακτινοβολία AM1.5 με ένα φίλτρο αποκοπής 420-nm, αν και οι οργανικές χρωστικές ουσίες θεωρούνται γενικά ασταθείς σε σύγκριση με τα μεταλλικά συμπλέγματα. Έχουμε επιτύχει την σταθερότητα της απόδοσης ενός κυττάρου για περίπου 1500 ώρες, που αντιστοιχεί σε έναν αριθμό επανάληψης άνω των 10 εκατομμυρίων (Πίνακας 10). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ισχυρές ενδείξεις ότι το DSSC δείχνει επαρκή φυσική και χημική σταθερότητα κατά την διάρκεια της φωτεινότητας. Παρ'όλα αυτά, δοκιμές σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες και η υψηλή υγρασία, πρέπει να διενεργούνται σε εξωτερικές εφαρμογές.

2.7.2 Παρασκευή φωτοβολταϊκής μονάδας και άλλα θέματα για την εμπορευματοποίηση

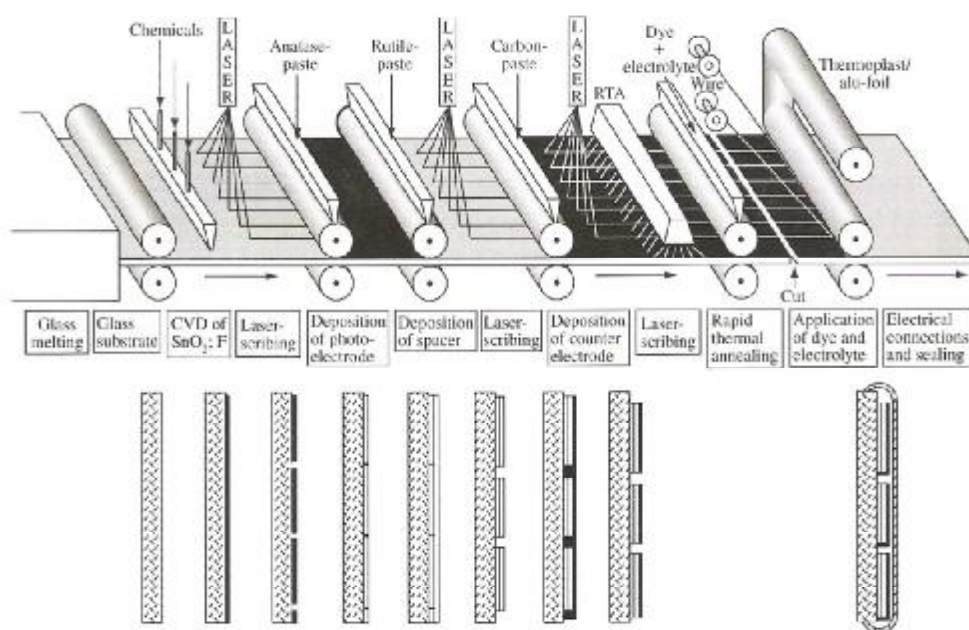
Το στρώμα της αντίστασης των υποστρωμάτων του TCO (πχ SnO₂) είναι σχετικά υψηλή, καθιστώντας τα DSSC περιορισμένης αντίστασης εάν είναι μεγαλύτερα από περίπου 1cm². Το αυξημένο στρώμα της αντίστασης του υποστρώματος TCO στο εύρος λειτουργίας του DSSC οδηγεί σε απώλεια της αποτελεσματικότητας, ειδικότερα στον συντελεστή πλήρωσης. Συνεπώς, έχει διερευνηθεί το εύρος λειτουργίας του DSSC με την χρήση μιας αρθρωτής προσέγγισης. Αυτή η μονάδα αποτελείται από πολλά διασυνδεδεμένα βασικά κύτταρα με δύο υποστρώματα TCO επικαλυμμένα με TiO₂ ή πλατίνα, συμπεριλαμβανομένων και των ηλεκτρολυτών στο εσωτερικό του. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει ιώδιο και ιωδιούχο, τα οποία διαλύουν μεταλλικά στοιχεία, διαλυμένα σε οργανικό διαλύτη. Ως εκ τούτου, πρότυποι αγωγοί όπως το ασήμι δεν θα λειτουργήσουν ή πρέπει να προστατεύονται από υλικά στεγανοποίησης.

Επιπλέον, για την ύπαρξη ενός οργανικού διαλύτη σε ένα τέτοιο σύστημα, πρέπει κάποιος να κλείσει(σφραγίσει) με προσοχή το σύστημα και εξωτερικά. Για να κλείσουν (σφραγίσουν) οι φωτοβολταϊκές μονάδες, έχει χρησιμοποιηθεί ένα αδρανές υλικό, το θερμοσυσσωματωμένο γυαλί, ακόμη και για τις διασυνδέσεις. Μια απόδοση του 7% επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μια φωτοβολταϊκή μονάδα που αποτελείται από 12 διασυνδεδεμένα κύτταρα με μια συνολική έκταση των 112 cm² (7,6% για ένα κύτταρο 3-cm² και 8% για ένα κύτταρο 1-cm²). Μια συνεχής διαδικασία για την παρασκευή μονολιθικών σειρών που συνδέουν μονάδες DSSC χρησιμοποιώντας λέιζερ χάραξης έχει προταθεί από τους Kay και Grätzel (Εικόνα 38). Πρόσφατα, πολυμερή υποστρώματα αντί του γυαλιού έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των DSSC, διευρύνοντας τις πιθανές εμπορικές εφαρμογές.

Πολυμερή υποστρώματα επιτρέπουν την σταδιακή κύλιση της παραγωγής, η οποία μπορεί να επιτύχει υψηλή απόδοση. Όταν ένα λεπτό στρώμα πολυμερές χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα, υδατική πάστα TiO₂ χωρίς οργανικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι πορώδες σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου στους 150 °C είναι επαρκές για να προκαλέσει

μηχανικά σταθερά λεπτά στρώματα TiO_2 . Ο Sommeling και η ομάδα του στο ECN χρησιμοποίησε ένα επικαλυμμένο ITO πολυ (τερεφθαλικό αιθυλένιο) (PET), ως υπόστρωμα και προετοίμασε ένα πλαστικό DSSC. Μια απόδοση κυττάρου με ένα JSC των $15 \mu\text{Acm}^{-2}$, VOC των 0,48 V, και ff του 0,67 αποκτήθηκε με ένταση φωτεινότητας 250 lux. Η απόδοση αυτή είναι επαρκής για εσωτερικές συσκευές ισχύος, όπως ρολόγια και υπολογιστές. Με ακτινοβολία AM1.5 επιτεύχθηκε VOC 0,7 V και JSC 2mAcm^{-2} .

Πρόσφατα, το DSSC έχει χρησιμοποιηθεί για την εκπαιδευτική επίδειξη της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, λόγω της απλής κατασκευής του. Κάποιος μπορεί να αγοράσει σύστημα DSSC, συμπεριλαμβανομένων όλων των στοιχείων, TCO επικαλυμμένο γυαλί, TiO_2 ηλεκτρόδια, βατόμουρα (π.χ. βαφές), και διάλυση ηλεκτρολυτών και εύκολα να αποδείξει μια τεχνητή διαδικασία φωτοσύνθεσης. Για λεπτομερείς μελέτες, κάποιος μπορεί να αγοράσει άλλα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των συμπλεγμάτων Ru φωτοευαισθητοποιητών, TiO_2 πάστας, και σφραγισμένων υλικών από Solaronix SA.



Εικόνα 38 Συνεχής διαδικασία για την κατασκευή μονολιθικών ενωμένων σε σειρά ενοτήτων. Ανατυπώθηκε από το 'Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 44, Kay A., Gratzel M., 99-117, © (2002) με άδεια από το Elsevier Science'

2.8 Περίληψη και προοπτικές

Από το 1991, όταν ο Grätzel και οι συνεργάτες ανέφεραν την ανάπτυξη της υψηλής απόδοσης, του νέου DSSC, ερευνητές σε όλο τον κόσμο έχουν ερευνήσει εντατικά τους μηχανισμούς DSSC, νέα υλικά, και την εμπορευματοποίηση. Η μέγιστη απόδοση του 10,4% έχει ληφθεί στο πλαίσιο AM1.5 στο εργαστήριο. Επιπλέον, η ικανοποιητική μακροπρόθεσμη σταθερότητα των σφραγισμένων κυττάρων έχει επιτευχθεί με σχετικά ήπιες συνθήκες δοκιμής (χαμηλές θερμοκρασίες και όχι έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία). Θα είναι δυνατόν να επιτευχθεί εμπορική παραγωγή DSSC στο εγγύς μέλλον για εφαρμογές εσωτερικού χώρου, όπως αριθμομηχανές και διάφορα είδη ρολογιών. Για επέκταση σε εμπορικές εφαρμογές, όμως, υπάρχουν πολλά προβλήματα που αντιμετωπίσουμε. Ξεπερνώντας τα προβλήματα αυτά φέρνει την DSSC πολύ κοντά στην επέκταση της εμπορευματοποίησης.

2.8.1 Βελτίωση της αποτελεσματικότητας

Για τις εμπορικές εφαρμογές, απόδοση μεγαλύτερη από 10% (π.χ. 15%) είναι βέβαιο ότι θα είναι επιθυμητή. Η επέκταση της ιδιότητας απορρόφησης του φωτοευαίσθητοποιητή κοντά στην περιοχή IR είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της JSC. Η ιδιότητα απορρόφησης της μαύρης βαφής, της οποίας το κατώτερο όριο απορρόφησης είναι κοντά στα 920 nm, αναμένεται να είναι το βέλτιστο όριο για την απλή διασταύρωση ηλιακών κυττάρων παρόμοια με GaAs. Είναι επίσης επιθυμητή η ανάπτυξη νέων φωτοευαίσθητοποιητών που να είναι ικανοί να απορροφήσουν στην κοντινή περιοχή του IR. Η επέκταση της περιοχής της ICPE φασματικής ευαισθησίας με την μαύρη χρωστική ουσία ή άλλους νέους φωτοευαίσθητοποιητές από τα τυπικά 500-600 nm στα 700-900 nm θα αυξήσουν την J_{sc} από 20 σε 28 mAcm^{-2} κατέληξαν σε συνολική απόδοση 15%. Ο συντελεστής απορρόφησης των φωτοευαίσθητοποιητών και του αποτελέσματος της σκέδασης φωτός των φιλμ ημιαγωγών (που περιγράφονται στην ενότητα 2.5.2), θα βελτιώσουν την απόδοση IPCE στην

περιοχή μεγάλου μήκους κύματος. Επιπλέον, τα κενά της ενέργειας, ΔΕ1 και ΔΕ2, ως κινητήριες δυνάμεις για ηλεκτρονιο-μεταφορικές διεργασίες (Εικόνα 38) είναι σίγουρο ότι θα οδηγήσει σε απώλεια ενέργειας. Αν μπορούν να κατασκευάσουν καλά συστήματα που να εκτελούν με μικρότερα ΔΕ1 και ΔΕ2, λόγω του μοριακού σχεδιασμού των φωτοευαίσθητοποιητών, η απόδοση μπορεί να βελτιωθεί. Η βελτίωση της Voc είναι επίσης σημαντική για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων. Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η μείωση της Voc οφείλεται κυρίως στον ανασυνδυασμό που έγινε μεταξύ της ένεσης ηλεκτρονίων και του οξειδοαναγωγικού μεσολαβητή, I³⁻ (σκοτεινό ρεύμα).

Ο μοριακός σχεδιασμός των φωτοευαίσθητοποιητών και / ή το κλείδωμα της επίδρασης του σκοτεινού ρεύματος χρησιμοποιώντας προσροφητές, όπως του TBP θα βελτιώσει την Voc. Η ανάπτυξη νέων υλικών ημιαγωγών, των οποίων η αγωγιμότητα επιπέδου ζώνης είναι περισσότερο αρνητική από αυτή του TiO₂ και του νέου οξειδοαναγωγικού μεσολαβητή, του οποίου το οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι πιο θετικό από εκείνο του I⁻/I³⁻ οξειδοαναγωγικού, θα αυξήσει επίσης την Voc των DSSC. Σήμερα, ωστόσο, καλά ημιαγωγικά υλικά και οξειδοαναγωγικοί μεσολαβητές που υπερβαίνουν το συνδυασμό μεταξύ του TiO₂ ηλεκτροδίου και του ιωδίου οξειδοαναγωγής δεν έχουν βρεθεί.

2.8.2 Η μακροχρόνια σταθερότητα για εφαρμογές εξωτερικής χρήσης

Όπως φαίνεται στην ενότητα 2.7.1.2, η ικανοποιητική μακροπρόθεσμη σταθερότητα των κλειστών κυττάρων έχει ήδη επιτευχθεί με σχετικά ήπιες συνθήκες δοκιμής (χαμηλές θερμοκρασίες και δεν υπάρχει έκθεση UV). Για εξωτερικές εφαρμογές, θα απαιτούνται πρόσθετες δοκιμές σταθερότητας υπό αυστηρότερους όρους (π.χ. υψηλή θερμοκρασία κοντά στο 80 ° C, υψηλή υγρασία, και έκθεση σε ακτίνες UV).

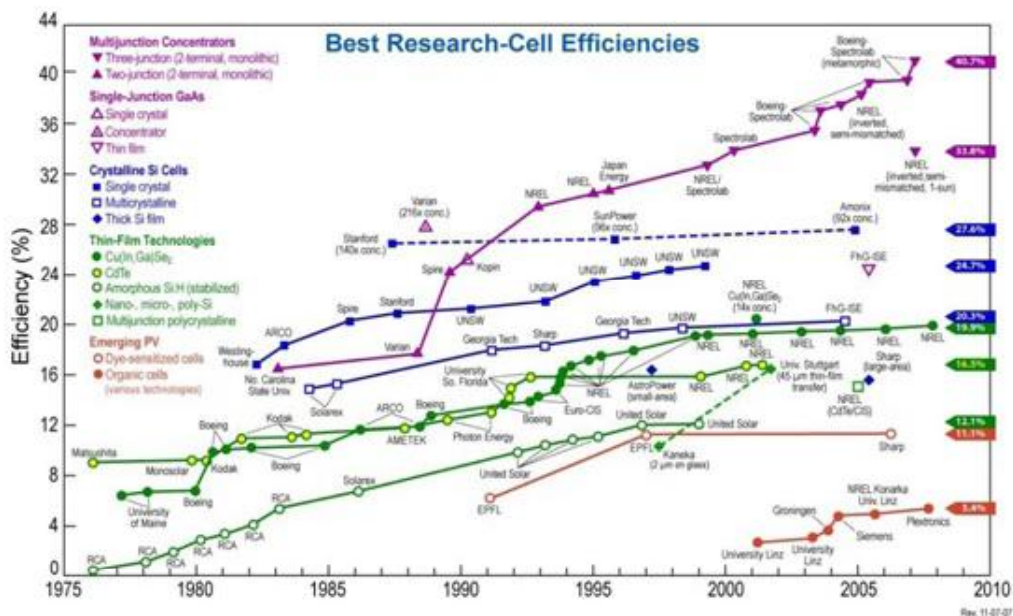
2.8.3 Σταθερός ηλεκτρολύτης

Όπως φαίνεται και στην παράγραφο 2.6.4, η ανάπτυξη της στερεάς κατάστασης ηλεκτρολυτών του DSSC είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη ενός κυττάρου με μακροπρόθεσμη σταθερότητα και είναι κρίσιμης σημασίας για την εμπορευματοποίηση. Αρκετά οργανικά και ανόργανα υλικά, όπως OMeTAD, polypyrrole, CuSCN και CuI, έχουν διερευνηθεί ως στερεοί ηλεκτρολύτες. Προς το παρόν, πάντως, οι επιδόσεις των DSSC στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιούν αυτά τα υλικά είναι χαμηλότερη από εκείνη των DSSC που χρησιμοποιούν υγρούς ηλεκτρολύτες. Είναι πολύ δύσκολο να διαμορφωθεί μια καλή στερεά-στερεά διεπαφή, η οποία θα παράγει μια μεγάλη ηλιακή απόδοση των κυττάρων λόγω της μεγάλης επιφάνειας του νανοπορώδους TiO_2 ηλεκτροδίου. Από την άλλη πλευρά, οι υγροί ηλεκτρολύτες μπορούν εύκολα να εισχωρήσουν στο νανοπορώδες TiO_2 ηλεκτρόδιο. Ένας από τους παράγοντες που καθορίζουν την υψηλή απόδοση του DSSC είναι η εύκολη δημιουργία των στερεών-υγρών διεπαφών μεταξύ του νανοπορώδους TiO_2 ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Ως εκ τούτου, η διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορεί να εμφανιστεί σε μεγαλύτερο μέρος της διεπαφής. Η χαμηλή αγωγιμότητα (ή τρύπα) ηλεκτρονίων των στερεών υλικών του ηλεκτρολύτη θα καθορίζουν επίσης χαμηλές επιδόσεις της στερεάς κατάστασης DSSC. Τα ιόντα ιωδιούχου χαλκού (CuI) είναι ένα από τα πιο ελκυστικά υλικά που χρησιμοποιούνται για στερεό ηλεκτρολύτη στο DSSC λόγω των οποίων επιτεύχθηκε απόδοση 4% χρησιμοποιώντας συστήματα TiO_2 / βαφή/CuI, όπως φαίνεται και στην παράγραφο 2.6.4. Για τις εμπορικές εφαρμογές, θα απαιτηθεί η βελτίωση των επιδόσεων των κυττάρων και η μακροπρόθεσμη σταθερότητα ελέγχου του κυττάρου επειδή η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του συστήματος CuI δεν έχει αποσαφηνιστεί. Η ανάπτυξη νέων στερεών υλικών ηλεκτρολύτη είναι επίσης επιθυμητή.

3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: 3ης ΓΕΝΙΑΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΓΕΝΙΚΑ

3.1 Εισαγωγή

Τα OPV ή Οργανικά Φωτοβολταϊκά είναι κοινώς γνωστά ως η 3η γενιά φωτοβολταϊκών (PV), τα οποία πρωτοεμφανίστηκαν για πρώτη φορά περίπου πριν από 50 χρόνια. Η 1η και 2η γενιά φωτοβολταϊκών έχει φτάσει το μέγιστο τεχνικό όριο ανάπτυξης της και σε μια οικολογικά συνειδητοποιημένη εποχή, το ενεργειακό κόστος για την παραγωγή αυτών των παλαιού τύπου πάνελ είναι δυσανάλογο προς τα οφέλη που παρέχονται. Κατ'αντιδιαστολή, τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά ή POWER PLASTIC είναι ένα «καθαρό» προϊόν, με χαμηλό προφίλ ενεργειακής παραγωγής και ευρισκόμενο στη αρχή του κύκλου ανάπτυξης του.

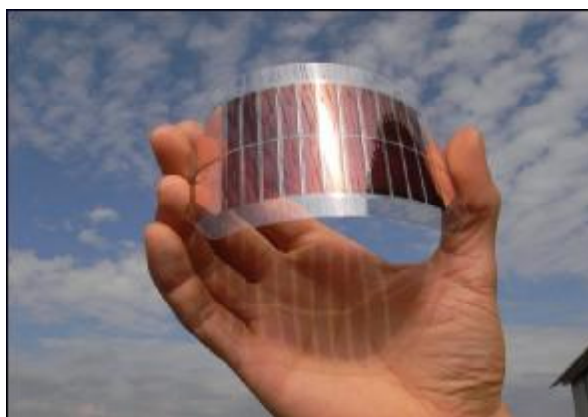


Εικόνα 39

3.2 Φωτοβολταϊκές (PV) κυψέλες

Οι φωτοβολταϊκές κυψέλες κατασκευάζονται είτε από κρυστάλλινο πυρίτιο, τεμαχίζοντας κομμάτια μετάλλου και αντικείμενα από χύτευση μετάλλου ή από λωρίδες μετάλλου, ή λεπτή ταινία, τοποθετώντας τα σε λεπτές στρώσεις σε ένα χαμηλού κόστους υπόστρωμα. Το μεγαλύτερο μέρος των κυψελών (90% το 2007) μέχρι σήμερα λειτουργούσε με βάση τις πρώτες τεχνολογίες, ενώ στο μέλλον θα δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στις τελευταίες. Η τεχνολογία της μεμβράνης με βάση το πυρίτιο και άλλα υλικά, αναμένεται να κερδίσει ένα πολύ μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς φωτοβολταϊκών. Αυτή η τεχνολογία προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, όπως η χαμηλή κατανάλωση υλικού, ελάχιστο βάρος και καλαίσθητη εμφάνιση.

3.3 Είναι τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά, οι Ηλιακές Κυψέλες του μέλλοντος;



Εικόνα 40

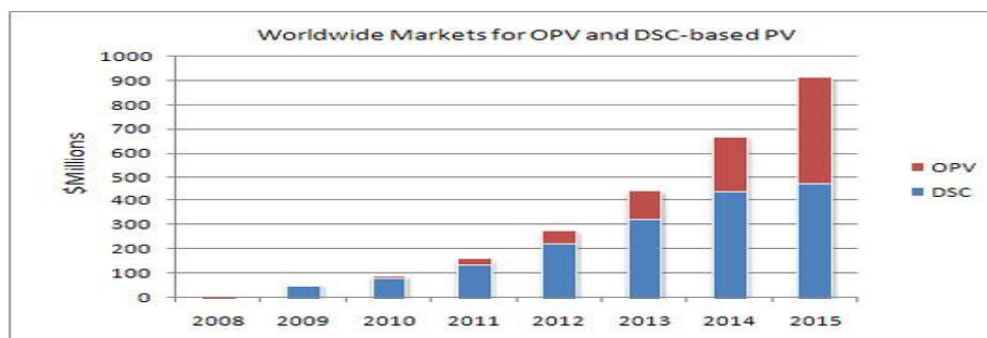
Σε αντίθεση με τις τυπικές ηλιακές κυψέλες που αποτελούνται από ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο, αυτές των οργανικών (OPV), χρησιμοποιούν πολυμερή με βάση τον άνθρακα, που είναι σε θέση να διαχωρίσουν τα ηλεκτρικά φορτία για την παραγωγή ρεύματος απευθείας από την ηλιακή ενέργεια. Από το φως που χτυπά την ηλιακή κυψέλη, μόνο το 10% χρειάζεται να μετατραπεί σε ωφέλιμη ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, υπάρχει ακόμη έργο που πρέπει να γίνει για να φτάσουμε σε αυτό το σημείο. Ο ερευνητής, Safatul

Islam, είναι μέλος μιας ομάδας στο Κολέγιο Οπτικών Επιστημών (College of Optical Sciences), όπου εξετάζονται τα οργανικά φωτοβολταϊκά, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε βελτίωση των ηλεκτρονικών ειδών. Είναι ένας δευτεροετής φοιτητής του πανεπιστημίου της Αριζόνα που μελετά τη χημική εφαρμοσμένη μηχανική και τα μαθηματικά, συνεργάζεται με άλλους ερευνητές, για να αναπτύξει τους καλύτερους τρόπους εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας για την ανθρώπινη χρήση. Το ερευνητικό του έργο, έχει στόχο τη δόμηση των κυψελών σε ένα περιβάλλον πλούσιο σε άζωτο, έπειτα την έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα και τελικά την έρευνα για την υποβάθμιση των κυψελών και αυτό το καλοκαίρι δούλεψε κάτω από τις οδηγίες του Robert Norwood, καθηγητή του Κολεγίου Οπτικών Επιστημών. Η ομάδα ερευνητών ψάχνει καινούριες μεθόδους για την βελτίωση της ειδικής κατηγορίας ηλιακών κυψελών που ονομάζονται οργανικά φωτοβολταϊκά, ή OPVs.

Μέσα από τα παρακάτω λόγια που είπε ίσως μπορούμε να καταλάβουμε εν μέρει τον βασικό άξονα απόδοσης και λειτουργικότητας των οργανικών φωτοβολταϊκών ή OPVs :

“ Με την έκρηξη των ενεργειακών μας αναγκών, πρέπει να αξιοποιήσουμε το πολυτιμότερο δώρο του ηλίου, που είναι η μέγιστη πηγή ενέργειας που μας δίνεται. Και πρέπει να το κάνουμε αυτό κατά τρόπο βιώσιμο και μακροπρόθεσμα. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά ίσως να μην μπορέσουν ποτέ να φτάσουν σε αποδοτικότητα μετατροπής τα αντίστοιχα κρυσταλλικά, αλλά το καλό είναι ότι δεν χρειάζεται. Είναι τόσο χαμηλό το κόστος παραγωγής τους, που σε συνδυασμό με την τεράστια ποσότητα ενέργειας που μας δίνεται από τον ήλιο και ένα στόχο 10% αποδοτικότητας, ελπίζουμε ότι θα είναι βιώσιμα στην αγορά.”

Πίνακας 11



Ο Safatul Islam είπε επίσης πως οι κυψέλες των οργανικών φωτοβολταϊκών είναι ασταθείς και η βελτίωση της χημικής στρωμάτωσης για τον διαχωρισμό των ηλεκτρικών φορτίων είναι σχεδόν ασήμαντη.

“ Σε ένα ατμοσφαιρικό εναέριο περιβάλλον, τα ηλεκτρόδια της ηλιακής κυψέλης οξειδώνονται και τα πολυμερή στρώματα υποβιβάζονται, έτσι τα κύτταρα δεν διαρκούν περισσότερο από μερικές ημέρες. Αλλά ερευνούμε τους τρόπους να εμποδίσουμε την υποβάθμιση, είτε με την αλλαγή της δομής είτε τον πειραματισμό με τα χημικά στρώματα ενθυλάκωσης. Υπάρχουν πολλά πράγματα που πρέπει να δούμε. Είτε πρόκειται για την τροποποίηση της δομής που θα επέτρεπε στην οργανική ηλιακή κυψέλη να παγιδεύσει περισσότερο φως ή να υποβαθμιστεί πιο αργά, ή την κατανόηση της χημικής σύνθεσης με χρήση πιο αποτελεσματικών συνδυασμών πολυμερών. Οι πιθανοί τρόποι για τη βελτίωση των κυψελών είναι ατελείωτοι. ”

Έτσι λοιπόν η ενδιαφέρουσα αυτή κατηγορία υλικών, ως προς την πιθανή χρήση τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, που είναι τα συζυγή πολυμερή (οργανικοί ημιαγωγοί) τα οποία συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Οι σχετικές διατάξεις αναπτύσσονται συνήθως από διάλυμα με διάφορες απλές σε διαδικασία τεχνικές εναπόθεσης όπως με σταγόνες (drop casting), με φυγοκέντριση (spin-coating) και με εκτύπωση (printing), τεχνικές που λειτουργούν σε θερμοκρασίες δωματίου. Παράλληλα, τα πολυμερικά φωτοβολταϊκά δεν εμπεριέχουν υγρά όπως τα αντίστοιχα ηλεκτροχημικά, υγρά τα οποία οδηγούν σε απαίτηση προστασίας από τον αέρα, ενώ μπορούν να εναποτεθούν εύκολα σε μεγάλες πλαστικές εύκαμπτες επιφάνειες. Το ίδιο το πλαστικό έχει χαμηλό κόστος παραγωγής σε μεγάλες ποσότητες. Σε συνδυασμό με την ευελιξία των οργανικών μορίων, αυτό το καθιστά δυνητικά επικερδή για φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Η μοριακή μηχανική (π.χ. η αλλαγή του μήκους και η λειτουργική ομάδα των πολυμερών) μπορεί να αλλάξει το ενεργειακό κενό, το οποίο επιτρέπει χημική αλλαγή σε αυτά τα υλικά. Ο οπτικός συντελεστής απορρόφησης των οργανικών μορίων είναι υψηλός, και έτσι ένα μεγάλο ποσό του φωτός μπορεί να απορροφηθεί με ένα μικρό ποσό των υλικών. Επομένως, ο συνδυασμός χαμηλού κόστους, ευκολίας παρασκευής σε χαμηλές θερμοκρασίες, καλών μηχανικών ιδιοτήτων

και εύκολης μεταβολής των ιδιοτήτων τους, δίνουν τη δυνατότητα στα συζυγή πολυμερή να χρησιμοποιούνται όχι μόνο σε φωτοβολταϊκές διατάξεις αλλά και σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας τους συνήθεις ημιαγωγούς.

Επιπλέον, λόγω της αντικατάστασης των κλασσικών γυάλινων υποστρωμάτων από εύκαμπτα πλαστικά, μπορούμε πλέον να μιλάμε για εύκαμπτα φωτοβολταϊκά, τα οποία αναμένεται να οδηγήσουν σε ελάττωση του βάρους αλλά και ανάπτυξη πλήθους σχημάτων που θα επιτρέπουν εξοικονόμηση χώρου. Η κατασκευή των σχετικών διατάξεων μπορεί να γίνει και μέσω συνεχούς διαδικασίας τύπου roll-to-roll, η οποία επιτρέπει μεγαλύτερη, οικονομικότερη και μαζικότερη παραγωγή, αφού επιτρέπει την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων με την κίνηση του υποστρώματος από περιστρεφόμενα ρολά. Τέλος, είναι δυνατή η ανακύκλωση αυτών των συσκευών ενώ παρουσιάζουν και καλύτερη αντοχή σε θραύση / κρούση.

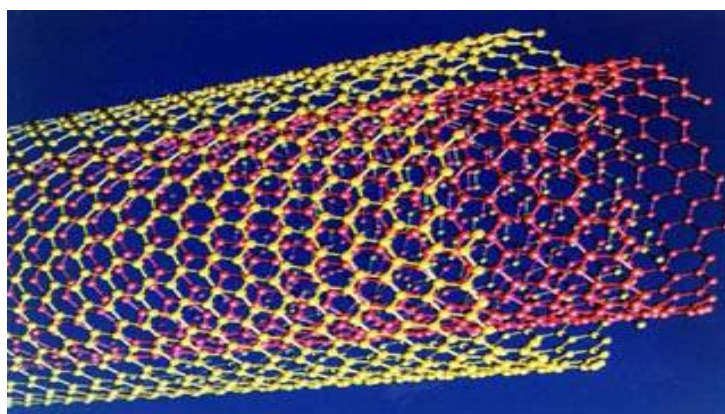
3.4 Λειτουργία οργανικών διατάξεων

Γενικά, η λειτουργία τους είναι διαφορετική από αυτή σε κλασσικές ανόργανες διατάξεις, αλλά σχετικά απλή. Η κύρια διαφορά των οργανικών από τις ανόργανες διατάξεις είναι ότι η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου αλλά δεσμευμένους, με το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου να είναι γνωστό ως εξιτόνιο. Το φωτοενεργό υλικό, που συνήθως είναι ένα μείγμα πολυμερούς με κάποια νανοδομή, τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, ενός διαφανούς, απ' όπου εισέρχεται το φως, και ενός μεταλλικού, σαν παράδειγμα από αλουμίνιο.

Όταν φωτιστεί το φωτοενεργό υλικό, το φως που απορροφάται διεγείρει τα ηλεκτρόνια του πολυμερούς. Η διέγερση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, οπότε το πολυμερές εμφανίζεται σαν να σχηματίζεται από δύο τμήματα, ένα με θετικό και ένα με αρνητικό φορτίο. Ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε «ελεύθερα» φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Σε πρώτη προσέγγιση, ο διαχωρισμός των εξιτονίων μπορεί να

επιτευχθεί από το εσωτερικό πεδίο που δημιουργεί το διαφορετικό δυναμικό ιονισμού των δύο ηλεκτροδίων.

Όμως, τα «ελεύθερα» φορτία που δημιουργούνται μπορούν να επανασυνδεθούν μετά από μετακίνηση τους κατά μερικές δεκάδες nm (10⁻⁹ m), απόσταση πολύ μικρότερη από τη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν μέχρι τα ηλεκτρόδια. Για να ενισχυθεί ο διαχωρισμός των εξιτονίων αλλά και να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου, μπορεί να ενσωματωθεί μέσα στο πολυμερές ένα επιπλέον, συνήθως ανόργανο αλλά και μερικές φορές οργανικό, υλικό, το οποίο μπορεί να υποδέχεται και να μεταφέρει ηλεκτρόνια. Η ανάμειξη των δύο υλικών, του πολυμερούς που αποδίδει ηλεκτρόνια και του ανόργανου που τα υποδέχεται, προκαλεί την ανάπτυξη διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών (ετεροεπαφές), όπου αναπτύσσεται εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί διαχωρισμό των εξιτονίων. Στη συνέχεια, το πολυμερές-δότης ηλεκτρονίων και ο δέκτης ηλεκτρονίων μεταφέρουν τα θετικά και τα αρνητικά φορτία αντίστοιχα στα ηλεκτρόδια. Μια πυκνή κατανομή των διεπιφανειών μέσα στο σύνθετο υλικό εγγυάται μία αποδοτική δημιουργία και μετακίνηση των φορέων φορτίου. Τα υλικά-δέκτες ηλεκτρονίων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα είναι κυρίως ανόργανες νανοδομές όπως νανοσωλήνες άνθρακα, παράγωγα φουλερινών και νανοδομές οξειδίων μετάλλων, όπως νανοράβδοι.

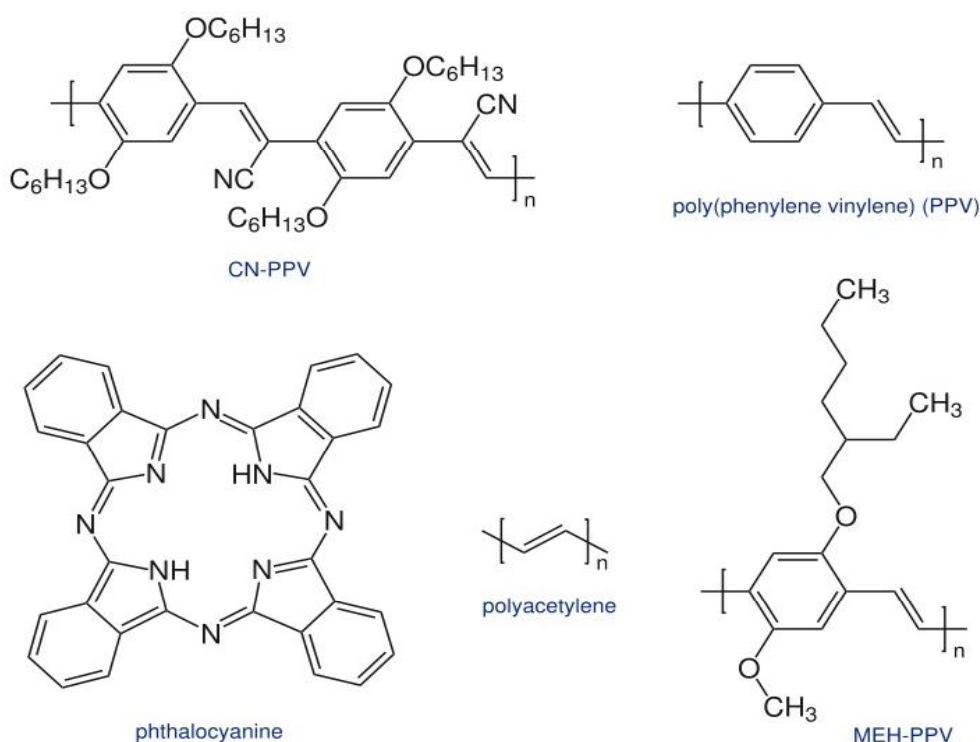


Εικόνα 41

3.5 Οργανικά φωτοβολταϊκά υλικά

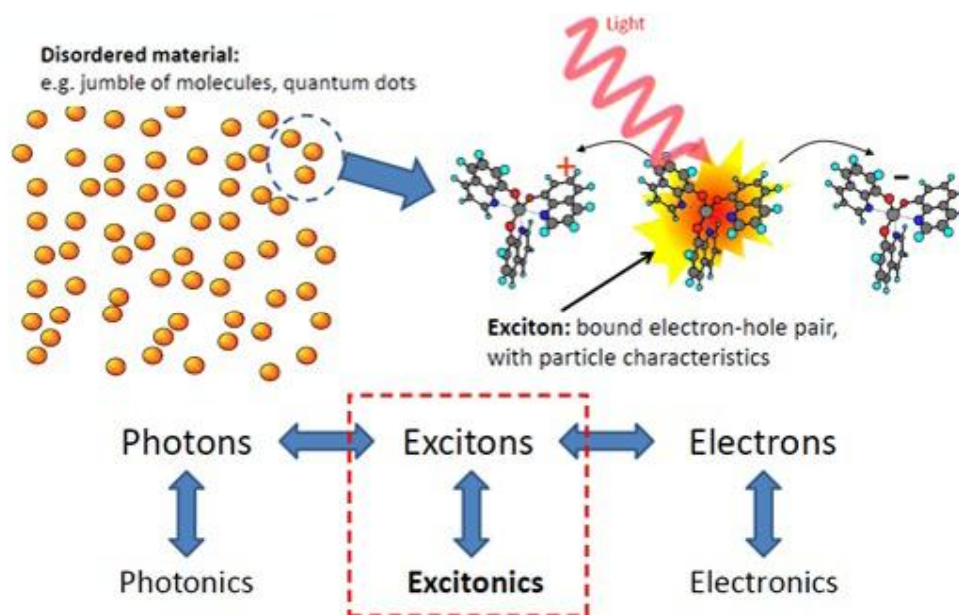
Ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο είναι μία εξειδικευμένη δίοδος ημιαγωγού που μετατρέπει το ορατό φως σε ηλεκτρική ενέργεια συνεχούς ρεύματος (DC). Μερικά φωτοβολταϊκά κύτταρα μπορούν επίσης να μετατρέψουν υπέρυθη (IR) ή υπεριώδη ακτινοβολία (UV) στο DC. Ένα κοινό χαρακτηριστικό και των δύο μικρών μορίων και πολυμερών (Εικόνα 42) που χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά είναι ότι όλα έχουν μεγάλα συζευγμένα συστήματα. Το συζευγμένο σύστημα σχηματίζεται όταν άτομα άνθρακα συνδέονται μονοπολικά με εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς, με άλλα λόγια, αυτές είναι οι χημικές αντιδράσεις των υδρογονανθράκων.

Ο διαχωρισμός μεταξύ HOMO (υψηλότερο κενό μοριακών τροχιακών) και LUMO (χαμηλότερο κενό μοριακών τροχιακών) θεωρείται ως το χάσμα μπάντας των οργανικών ηλεκτρονικών υλικών. Το χάσμα μπάντας είναι συνήθως της τάξης των 1-4 eV.



Εικόνα 42

Όταν τα υλικά αυτά απορροφούν ένα φωτόνιο, δημιουργείται μια διεγερμένη κατάσταση και περιορίζεται σε ένα μόριο ή μια περιοχή μιας αλυσίδας πολυμερούς. Η διεγερμένη κατάσταση μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ζεύγος οπών ηλεκτρονίων που συνδέονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δηλαδή εξιτόνια*. Στα φωτοβολταϊκά κύτταρα, τα εξιτόνια είναι χωρισμένα σε ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών με αποτελεσματικά πεδία. Το αποτελεσματικό πεδίο το έχουν φτιάξει με τη δημιουργία μιας ετεροδιασταύρωσης μεταξύ δύο ανόμοιων υλικών. Τα αποτελεσματικά πεδία διαλύουν τα εξιτόνια προκαλώντας το ηλεκτρόνιο να πέσει από τη ζώνη αγωγιμότητας του απορροφητή στη ζώνη αγωγιμότητας του μορίου του αποδέκτη. Είναι απαραίτητο το υλικό του αποδέκτη να έχει μια άκρη ζώνης αγωγιμότητας που να είναι χαμηλότερη από εκείνη του απορροφητικού υλικού.

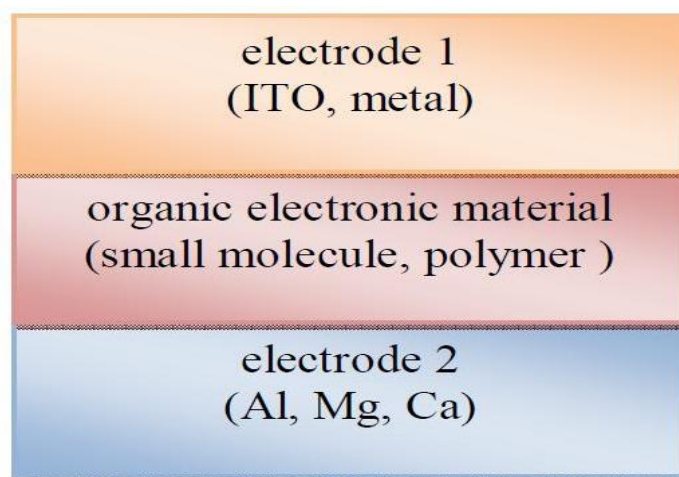


Εικόνα 43

3.6 Τύποι διασταυρώσεων των OPV

3.6.1 Μονό στρώμα οργανικών φωτοβολταϊκών κυττάρων

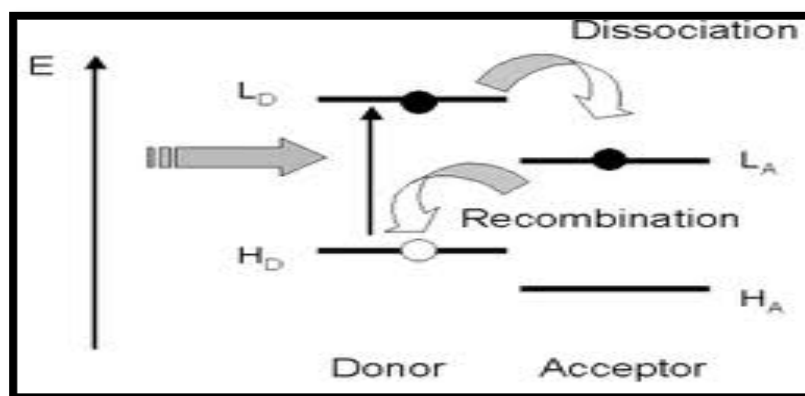
Το μονό στρώμα οργανικών φωτοβολταϊκών κυττάρων είναι η απλούστερη μορφή μεταξύ των διαφόρων οργανικών φωτοβολταϊκών κυττάρων. Αυτά τα κύτταρα γίνονται από μια στρώση οργανικών ηλεκτρονικών υλικών μεταξύ δύο μεταλλικών αγωγών, συνήθως ένα στρώμα από οξείδιο του ινδίου-κασσίτερου (ITO), με υψηλή εργασιακή λειτουργία και ένα στρώμα μετάλλων χαμηλής εργασιακής λειτουργίας, όπως Al, Mg και Ca. Η βασική δομή μιας τέτοιας μονάδας παρουσιάζεται στο Εικόνα 44.



Εικόνα 44

Η διαφορά της εργασιακής λειτουργίας μεταξύ των δύο αγωγών δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο στο οργανικό στρώμα. Όταν το οργανικό στρώμα απορροφά το φως, τα ηλεκτρόνια θα είναι διεγερμένα στις χαμηλότερες ακατοίκητες μοριακές τροχιές (Lumo) και θα αφήσουν οπές στις υψηλότερες κατειλημμένες μοριακές τροχιές (Homo) σχηματίζοντας εξιτόνια. Οι δυνατότητες που δημιουργούνται από τις διαφορετικές εργασιακές λειτουργίες βοηθούν να διαχωριστούν τα ζεύγη του εξιτονίου, τραβώντας τα ηλεκτρόνια στο θετικό ηλεκτρόδιο (ενός ηλεκτρικού αγωγού που χρησιμοποιείται για να κάνει επαφή με ένα μη μεταλλικό μέρος του κυκλώματος) και τις οπές στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Το ρεύμα και η τάση που

προκύπτει από αυτή τη διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δουλέψει. Χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρικά πεδία δεν είναι ο καλύτερος τρόπος για να διαλυθούν τα εξιόνια, τα κύτταρα ετεροδιασταύρωσης τα οποία βασίζονται πάνω σε αποτελεσματικά πεδία είναι αποτελεσματικότερα.



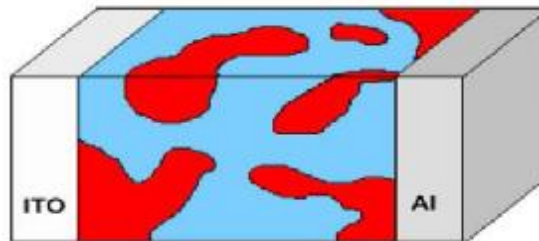
Εικόνα 45

3.6.1.1 Παραδείγματα

Κύτταρα με φθαλοκυανίνη οργανικού στρώματος βρέθηκαν κατά το αρχικό στάδιο. Ήδη από το 1958, ο Keams και η ομάδα του ανέφεραν την φωτοβολταϊκή επίδραση της δημιουργίας τάσης ενός κυττάρου που βασίζεται σε μαγνήσιο φθαλοκυανίνης μια ένωση μακροκυκλική που έχει ένα εναλλασσόμενο άτομο αζώτου- άτομο άνθρακα δομής δακτυλίου (MgPh), η οποία είχε φωτοτάση των 200mV. Ο Ghosh και η ομάδα του διερεύνησαν τα Al / MgPh / Ag κύτταρα, και έλαβε φωτοβολταϊκή απόδοση της τάξης του 0,01% κάτω από φωτισμό στα 690 nm.

Συζευγμένα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν επίσης σε αυτόν τον τύπο των φωτοβολταϊκών κυττάρων. Ο Weinberger και η ομάδα του χρησιμοποίησαν πολυακετιλίνη, ως οργανικό στρώμα, το Al και γραφίτη ως ηλεκτρόδια για να κατασκευάσει ένα κύτταρο, το οποίο είχε μια τάση ανοικτού κυκλώματος των 0,3 V και αποτελεσματικότητα της συλλογικής επιβάρυνση του 0,3%. Ο Glenis και η ομάδα του ανέφεραν ότι τα Al / poly (3-nethyl-θειοφαίνιο) / Pt κύτταρα είχαν μια εξωτερική κβαντική απόδοση του 0,17%, μια τάση ανοικτού κυκλώματος των 0,4 V και συντελεστής κάλυψης της τάξεως του 0,3. Ο Karg

και η ομάδα του κατασκεύασαν ένα κύτταρο ITO / PPV / Al, παρουσιάζοντας τάση ανοικτού κυκλώματος του 1V και η απόδοση μετατροπής ενέργειας της τάξης του 0,1% κάτω από λευκό φωτισμό.



Εικόνα 46

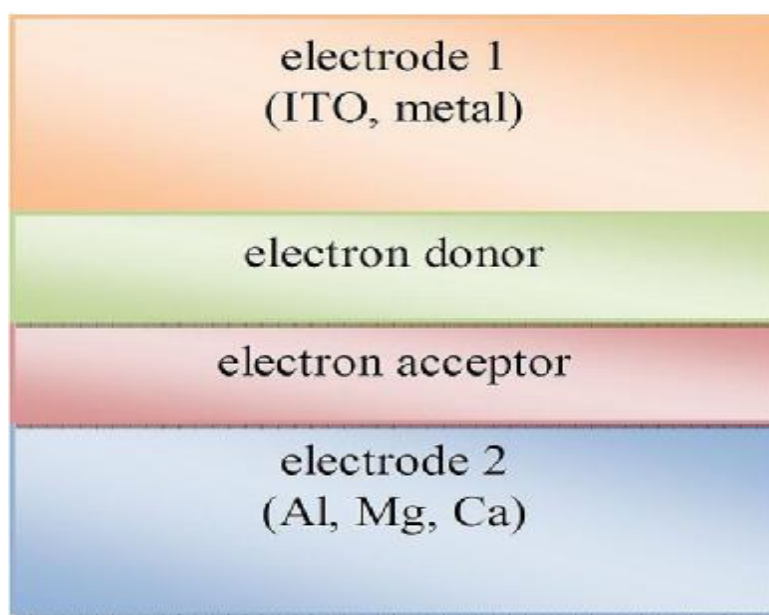
3.6.1.2 Προβλήματα

Στην πράξη, τα μονού στρώματος οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα αυτού του τύπου δεν λειτουργούν καλά. Έχουν χαμηλή κβαντική αποδοτικότητα (<1%) και χαμηλή απόδοση μετατροπής ισχύος (<0,1%). Ένα σημαντικό πρόβλημα με αυτά (τα κύτταρα) είναι ότι το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από τη διαφορά μεταξύ των δύο αγωγίμων ηλεκτροδίων σπάνια επαρκεί για να διαλύσει το φωτοπαραγόμενο εξιτόνια. Συχνά τα ηλεκτρόνια επανασυνδέονται με τις οπές αντί να φτάσουν στο ηλεκτρόδιο. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, αναπτύχθηκαν τα πολυστρωματικά οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα.

3.6.2 Οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα διπλοστιβάδας

Αυτό το είδος των οργανικών φωτοβολταϊκών κυττάρων περιέχει δύο διαφορετικά στρώματα ανάμεσα στα αγωγίμα ηλεκτρόδια (Εικόνα 47). Αυτά τα δύο στρώματα έχουν διαφορές στην συγγένεια ηλεκτρονίου και η ενέργεια ιονισμού, ως εκ τούτου δημιουργούνται ηλεκτροστατικές δυνάμεις κατά τη διασύνδεση μεταξύ των δύο στρωμάτων. Τα υλικά έχουν επιλεγεί σωστά για να κάνουν τη διαφορά αρκετά μεγάλη, έτσι ώστε αυτά τα τοπικά ηλεκτρικά πεδία να είναι ισχυρά, τα οποία μπορούν να σπάσουν τα εξιτόνια πολύ πιο αποτελεσματικά από ό, τι κάνει το μονό στρώμα φωτοβολταϊκών κυττάρων.

Το στρώμα με την υψηλότερη συγγένεια ηλεκτρονίου και το δυναμικό ιονισμού είναι ο δέκτης ηλεκτρονίου, και το άλλο στρώμα είναι το δότης ηλεκτρονίου. Η δομή αυτή ονομάζεται και επίπεδες ετεροδιασταυρώσεις δότη-αποδέκτη.



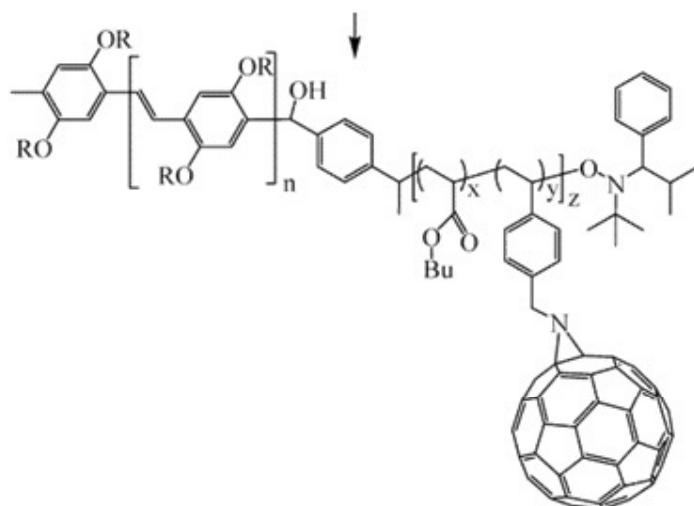
Εικόνα 47

3.6.2.1 Παραδείγματα

Το C_{60} έχει υψηλής σχέσης ηλεκτρόνιο, καθιστώντας το ένα καλό υλικό, ως ηλεκτρόνιο αποδέκτη σε φωτοβολταϊκά κύτταρα αυτού του τύπου. Ο Sariciftci και η ομάδα του κατασκεύασαν τα $C_{60}/MEH-PPV$ κύτταρα διπλού στρώματος, τα οποία είχαν ένα σχετικά υψηλό συντελεστή κάλυψης από 0,48 και η απόδοση μετατροπής ισχύος του 0,04% κάτω από μονοχρωματικό φωτισμό. Για τα PPV/C_{60} κύτταρα ο Hall και η ομάδα του αναφέρουν μία μονοχρωματική εξωτερική κβαντική απόδοση του 9%, μια απόδοση μετατροπής ισχύος του 1% και συντελεστή κάλυψης του 0,48.

Παράγωγα περυλενίου (Perylene) είναι μια ομάδα οργανικών μορίων με υψηλή σχέσης ηλεκτρονίου και χημικής σταθερότητας. Ο Ching W. Tang κατατεθεί στρώμα χαλκού φθαλοκυανίνης ως δότη ηλεκτρονίων και

περυλενίου (Perylene) παράγωγα τετρακαρβοξυλίου (tetracarboxylic) ως αποδέκτη ηλεκτρονίων, κατασκευάζοντας ένα κύτταρο με ένα συντελεστή κάλυψης τόσο υψηλό όσο 0,65 και απόδοση μετατροπής της ενέργειας από 1% σε προσομοιωμένο φωτισμό AM2.Ο Halls και η ομάδα του κατασκεύασαν ένα κύτταρο με ένα στρώμα από δις (phenethylimido) περυλενίου (perylene) πάνω από ένα στρώμα PPV ως δότη ηλεκτρονίων. Αυτό το κύτταρο έχει μέγιστη εξωτερική κβαντική απόδοση του 6% και η αποδοτικότητα της μετατροπής ενέργειας του 1% κάτω από μονοχρωματικό φως, και ο συντελεστής κάλυψης είναι πάνω από 0,6.



Εικόνα 48 Poly(phenylenevinylene)-block-poly(C60-grafted BA-stat-CMS)

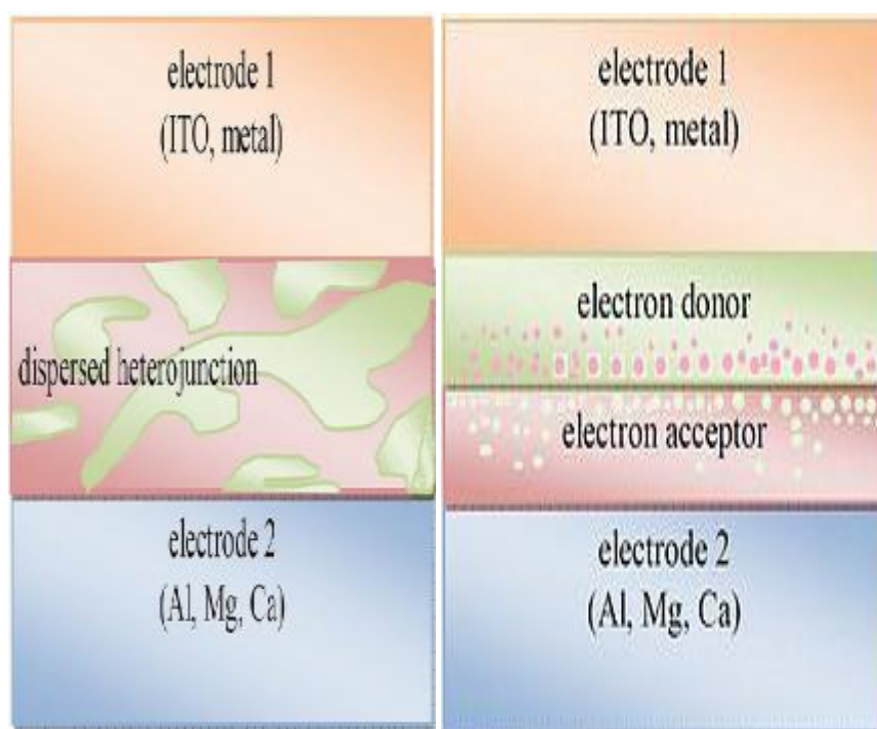
3.6.2.2 Προβλήματα

Το μήκος διάχυσης των εξιτονίων σε οργανικά ηλεκτρονικά υλικά είναι συνήθως της τάξης των 10 nm. Για να διαχέονται τα περισσότερα εξιτόνια στη διασύνδεση των στρωμάτων και να διασπώνται σε μεταφορείς, το πάχος του στρώματος πρέπει επίσης να είναι στην ίδια κλίμακα με το μήκος της διάχυσης. Ωστόσο, συνήθως ένα στρώμα πολυμερούς χρειάζεται ένα πάχος τουλάχιστον 100 nm για να απορροφήσει αρκετό φως. Σε ένα τόσο μεγάλο πάχος, μόνο ένα μικρό κλάσμα του εξιτονίου μπορεί να φτάσει το περιβάλλον

εργασίας ετεροδιασταύρωσης. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, έχει σχεδιαστεί ένα νέο είδος ετεροδιασταύρωσης φωτοβολταϊκών κυττάρων, το οποίο είναι η διασπορά φωτοβολταϊκών κυττάρων ετεροδιασταύρωσης.

3.6.3 Μαζικά ετεροδιασταυρωμένα φωτοβολταϊκά κύτταρα

Σε αυτόν τον τύπο των φωτοβολταϊκών κυττάρων, ο δότης ηλεκτρονίου και ο δέκτης αναμιγνύονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας ένα πολυμερές μίγμα (Εικ. 49). Αν το μήκος της κλίμακας του μίγματος είναι παρόμοιο με το μήκος διάχυσης του εξιτονίου, τα περισσότερα από τα εξιτόνια που παράγονται σε οποιοδήποτε υλικό μπορούν να φθάσουν την διεπαφή, όπου εξιτόνια διαλύονται αποτελεσματικά. Τα ηλεκτρόνια κινούνται προς τους τομείς του αποδέκτη, όπου μεταφέρθηκαν μέσω της συσκευής και συλλέγονται από το ένα ηλεκτρόδιο, και οι οπές τραβήχτηκαν προς την αντίθετη κατεύθυνση και συλλέγονται από την άλλη πλευρά.



Εικόνα 49

3.6.3.1 Παραδείγματα

Το C_{60} και τα παράγωγά του χρησιμοποιούνται επίσης ως δέκτης ηλεκτρονίων στην διασπορά φωτοβολταϊκών κυττάρων ετεροδιασταύρωσης. Ο Υι και η ομάδα του κατασκεύασε ένα κύτταρο με το μείγμα των MEH-PPV και μεθανο-λειτουργικό C_{60} παράγωγο ως ετεροδιασταύρωση, ITO και Ca, όπως τα ηλεκτρόδια. Αυτό το κύτταρο έδειξε μια κβαντική απόδοση του 29% και η απόδοση μετατροπής ενέργειας κατά 2,9% κάτω από μονοχρωματικό φωτισμό. Αργότερα αντικαταστάθηκε το MEH-PPV με P3OT, ένα κύτταρο το οποίο λάμβανε μια κβαντική απόδοση του 45% στο πλαίσιο ενός 10V αντίστροφου δυναμικού πόλωσης. Τα πολυμερή / μίγματα πολυμερών χρησιμοποιούνται επίσης σε διάσπαρτα ετεροδιασταυρωμένα φωτοβολταϊκά κύτταρα. Ο Halls και η ομάδα του χρησιμοποίησε ένα μείγμα από CN-PPV και MEH-PPV, κατασκευάζοντας ένα κύτταρο με Al και ITO όπως τα ηλεκτρόδια, του οποίου η μέγιστη μονοχρωματική απόδοση μετατροπής ισχύος είναι 1% και ο συντελεστής κάλυψης είναι 0,38. Τα ευαίσθητοποιημένα χρωστικής ουσίας φωτοβολταϊκά κύτταρα μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως τα σημαντικότερα αυτού του τύπου.

3.6.4 Βαθμολογημένα ετεροδιασταυρωμένα φωτοβολταϊκά κύτταρα

Σε αυτόν τον τύπο των φωτοβολταϊκών κυττάρων, το ηλεκτρόνιο του δότη και του αποδέκτη αναμειγνύονται, όπως στο μεγαλύτερο μέρος της ετεροδιασταύρωσης, αλλά με τέτοιο τρόπο ώστε η κλίση είναι σταδιακή. Αυτή η αρχιτεκτονική συνδυάζει την μικρή απόσταση ταξιδιού του ηλεκτρονίου στην διασπορά της ετεροδιασταύρωσης με το πλεονέκτημα της επιβάρυνσης της κλίσης χρέωσης της τεχνολογίας διπλοστιβάδας.

3.6.4.1 Παραδείγματα

Ο Holmes και η ομάδα του κατασκεύασε ένα κύτταρο με ένα μίγμα από CuPc και C₆₀. Το κύτταρο έδειξε μια κβαντική απόδοση του 50% και η απόδοση μετατροπής ενέργειας κατά 2,1% με 100 mW/cm² προσομοίωσης σε AM1.5G ηλιακού φωτός για μία διαβαθμισμένη ετεροδιασταύρωση.

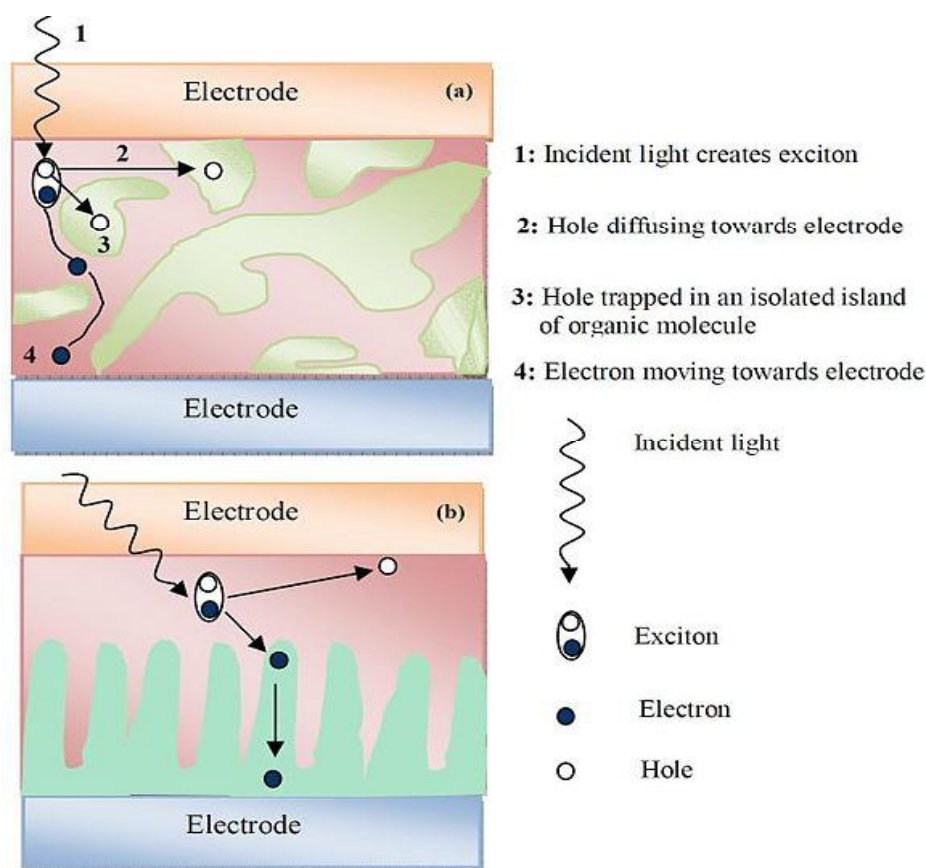
3.7 Επίδραση της μορφολογίας του film

Η διασκορπισμένη ετεροδιασταύρωση του δωρητή-αποδέκτη οργανικών υλικών έχει υψηλή κβαντική απόδοση σε σύγκριση με την επίπεδη ετεροδιασταύρωση, επειδή είναι πιο πιθανό για ένα εξιτόνιο να βρει μια διασύνδεση στο μήκος διάχυσης του. Η μορφή ταινίας μπορεί επίσης να έχει μια δραστική επίδραση στην κβαντική απόδοση της συσκευής. Τραχιές επιφάνειες και η παρουσία των κενών μπορεί να αυξήσει την αντίσταση σειράς και επίσης την πιθανότητα βραχυκυκλώματος. Η μορφή της ταινίας και ως εκ τούτου η κβαντική απόδοση μπορεί να βελτιωθεί με την προσκόλληση μιας συσκευής μετά την κάλυψή της από ~ 1000Å πάχους μετάλλου καθόδου. Η μεταλλική ταινία στην κορυφή των εφαρμογών οργανικών ταινιών τονίζει την οργανική μεμβράνη, η οποία βοηθά στην πρόληψη των μορφολογικής χαλάρωσης στην οργανική ταινία. Αυτό δίνει πιο πυκνές συσκευασμένες ταινίες, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει το σχηματισμό της φάσης-διαχωρισμού αλληλοεπιδρώντας η διεπαφή δότη-αποδέκτη μέσα στο μεγαλύτερο μέρος της οργανικής λεπτής ταινίας.

3.8 Ελεγχόμενη ανάπτυξη ετεροδιασταύρωσης

Διαχωρισμός φορτίου συμβαίνει στην διεπαφή δότη αποδέκτη. Ενώ ταξιδεύει προς το ηλεκτρόδιο, μια επιβάρυνση μπορεί να αρχίσει να το παγιδεύει και /ή να επανασυνδιαστεί σε ένα διαταραγμένο αλληλοδιαπερασμένο οργανικό υλικό, με αποτέλεσμα την μειωμένη απόδοση της συσκευής. Η ελεγχόμενη ανάπτυξη της ετεροδιασταύρωσης παρέχει καλύτερο έλεγχο επάνω

από τις θέσεις των υλικών δωρητή-αποδέκτη, με αποτέλεσμα την πολύ μεγαλύτερη ενεργειακή αποδοτικότητα (λόγος της ισχύος εξόδου προς ισχύς εισόδου) από εκείνη των επίπεδων και άκρως αποπροσανατολισμένων ετεροδιασταυρώσεων (όπως φαίνεται στην Εικόνα 50(a),(b)). Έτσι, η επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων μεταποίησης, ώστε να ελέγχουν καλύτερα τη δομή και τη μορφολογία της ταινίας είναι ιδιαίτερα επιθυμητή.



Εικόνα 50 (a) , (b)

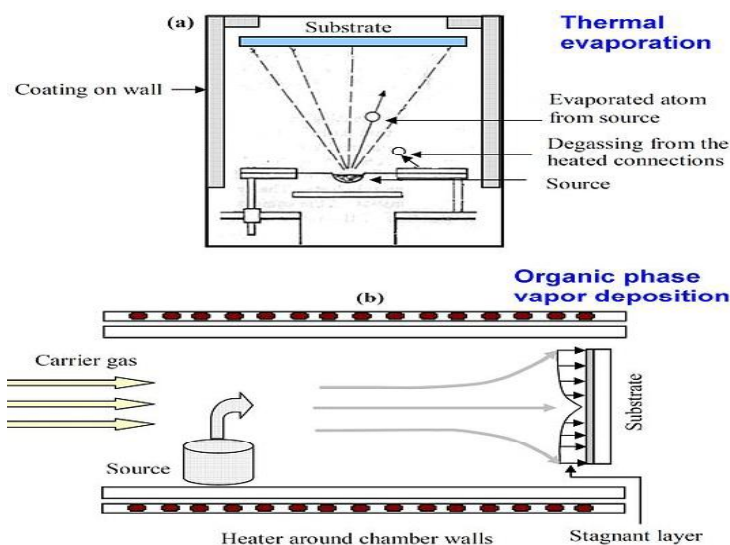
3.9 Η πρόοδος στις τεχνικές ανάπτυξης

Είναι κυρίως οργανικές ταινίες για φωτοβολταϊκές εφαρμογές που κατατίθενται από περιστροφικό επίχρισμα και σε φάση ατμών εναπόθεσης. Ωστόσο, κάθε μέθοδος έχει ορισμένες ίσες πλάτες, η περιστροφική τεχνική επικάλυψης μπορεί να επιστρώσει μεγαλύτερες επιφάνειες με υψηλή ταχύτητα, αλλά η χρήση του διαλύτη για ένα στρώμα, μπορεί να υποβαθμίσει το ήδη υπάρχον στρώμα πολυμερούς. Ένα άλλο πρόβλημα σχετίζεται με το

μοτίβο του υποστρώματος για τη συσκευή ως αποτελέσματα περιστρεφόμενης-επένδυσης στην επίστρωση ολόκληρου του υποστρώματος με ένα και μόνο υλικό.

3.10 Κενό θερμικής εξάτμισης

Μια άλλη τεχνική είναι η εναπόθεση "κενού θερμικής εξάτμισης" (VTE), η οποία περιλαμβάνει τη θέρμανση ενός οργανικού υλικού σε κενό αέρος. Το υπόστρωμα τοποθετείται αρκετά εκατοστά μακριά από την πηγή, ώστε να εξατμιστεί το υλικό που μπορεί άμεσα να κατατεθεί πάνω στο υπόστρωμα, όπως φαίνεται στην εικόνα 51(a). Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για την εναπόθεση πολλών στρωμάτων διαφορετικών υλικών, χωρίς χημική αντίδραση μεταξύ των διαφόρων στρωμάτων. Ωστόσο, υπάρχουν μερικές φορές προβλήματα με την ομοιομορφία της ταινίας-το πάχος της ομοιομορφίας και τον ομοιόμορφο εμπλουτισμό σε μεγάλη περιοχή υποστρωμάτων. Επιπλέον, τα υλικά που εναποτίθενται στον τοίχο του θαλάμου μπορεί να μολύνουν αργότερα τις εναποθέσεις. Αυτό είναι η τεχνική «οπτικής επαφής» που μπορεί επίσης, να δημιουργήσει οπές στην ταινία λόγω της σκίασης, η οποία προκαλεί μια αύξηση της αντίστασης και του βραχυκυκλώματος στη συσκευή.



Εικόνες 51 (a), (b)

3.11 Οργανική φάση εναπόθεσης ατμού

Το οργανικό λεπτό φιλμ που προέρχεται από το "οργανική φάση εναπόθεσης ατμού" (OVPD) είναι αποδεδειγμένο ότι δίνει τον καλύτερο έλεγχο σχετικά με τη δομή και τη μορφολογία της ταινίας από κενό θερμικής εξάτμισης. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εξάτμιση του οργανικού υλικού πάνω από ένα υπόστρωμα με την παρουσία του αδρανούς φέροντος αερίου. Η προκύπτουσα μορφολογία της ταινίας μπορεί να αλλάξει με την αλλαγή της ροής του φυσικού αερίου και τη πηγή θερμοκρασίας. Το ομοιόμορφο φιλμ μπορεί να καλλιεργηθεί με τη μείωση της πίεσης του φέροντος αερίου, το οποίο θα αυξήσει την ταχύτητα και τη μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου, και ως αποτέλεσμα μειώνεται το σύνολο πάχους του στρώματος. Τα κύτταρα που παράγονται από OVPD δεν έχουν θέματα που να σχετίζονται με μολύνσεις από τις νιφάδες που βγαίνουν από τα τοιχώματα του θαλάμου, καθώς οι τοίχοι είναι ζεστοί και δεν επιτρέπουν τα μόρια να κολλήσουν και να παράγουν μια ταινία πάνω τους.

Ένα άλλο πλεονέκτημα σε σχέση με VTE είναι η ομοιομορφία στην ταχύτητα εξάτμισης. Αυτό συμβαίνει επειδή το αέριο μεταφοράς γίνεται κορεσμένο με τους ατμούς των οργανικών υλικών που βγαίνουν από την πηγή και στη συνέχεια κινείται προς την ψύξη του υποστρώματος, Εικόνα 51(b). Ανάλογα με τις παραμέτρους ανάπτυξης (την θερμοκρασία της πηγής, την πίεση βάσης και ροής του φέροντος αερίου) η κατατεθειμένη ταινία μπορεί να είναι κρυσταλλική ή άμορφη στη φύση. Οι συσκευές που κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας OVPD εμφανίζουν υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης από αυτή των συσκευών που γίνονται με VTE. Ένα επιπλέον στρώμα του δότη-αποδέκτη ετεροδιασταύρωσης στην κορυφή του κυττάρου μπορεί να αποκλείσει τα εξιτόνια, ενώ επιτρέπει την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των κυττάρων.

3.12 Οργανικό ηλιακό μελάνι

Τα Plextronics Plexcore PV 2000 οργανικά ηλιακά μελάνια είναι σε θέση να παρέχουν υψηλότερη απόδοση σε συνθήκες φωτισμού φθορισμού, σε σύγκριση με τα άμορφου πυριτίου ηλιακά κύτταρα, και δήλωσαν ότι έχουν 30% έως 40% αύξηση σε εσωτερικής πυκνότητα ισχύος σε σύγκριση με τις πρότυπες οργανικές ηλιακές τεχνολογίες.



Εικόνα 52



Εικόνα 53

3.13 Οι τρέχουσες προκλήσεις και η πρόσφατη πρόοδος

Οι δυσκολίες που σχετίζονται με τα οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα περιλαμβάνουν την χαμηλή τους κβαντική απόδοση (~ 3%), την χαμηλή τους σταθερότητα και την χαμηλή τους δύναμη σε σύγκριση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά συστήματα. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο μεγάλο χάσμα μπάντας των οργανικών υλικών. Αστάθειες κατά την οξειδωση και μείωση, ανακρυστάλλωση και μεταβολές της θερμοκρασίας μπορεί επίσης να οδηγήσουν σε υποβάθμιση της συσκευής και μειωμένη απόδοση κατά την πάροδο του χρόνου. Αυτό συμβαίνει σε διαφορετικό βαθμό για συσκευές με διαφορετικές συνθέσεις, και είναι μια περιοχή μέσα στην οποία λαμβάνει χώρα δραστήρια έρευνα. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες είναι το μήκος διάχυσης του εξιτονίου, ο διαχωρισμός φορτίου και η συλλογή χρέωσης, η μεταφορά χρέωσης και η κινητικότητα, οι οποίοι και επηρεάζονται από την παρουσία προσμείξεων.

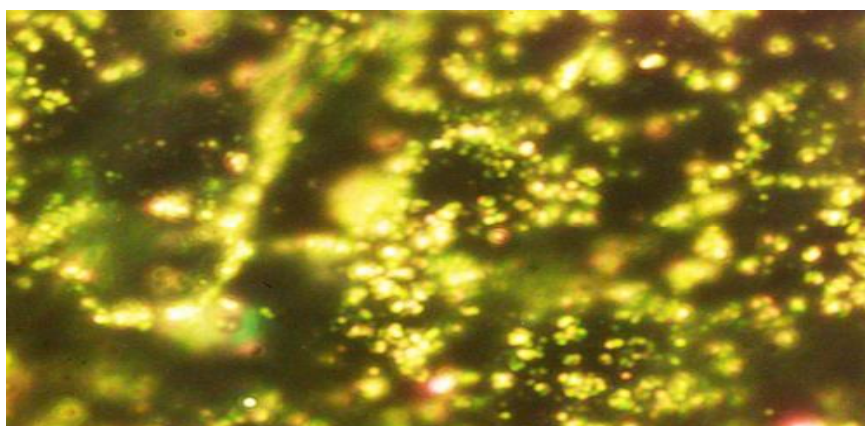
3.14 Η απόδοση των OPV

Το κύριο εμπόδιο μέχρι σήμερα για την εμπορική ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών αυτών είναι οι φτωχές αποδόσεις μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Έχουν αναφερθεί αποδόσεις μέχρι 6%, που είναι σχετικά χαμηλές σε σχέση με τις συμβατικές διατάξεις πυριτίου, όπου αποδόσεις της τάξης του 25% είναι εύκολα εφικτές. Η μη αξιόλογη απόδοση στα οργανικά φωτοβολταϊκά προέρχεται από τη χαμηλή απορρόφηση των πολυμερών στο κόκκινο του ηλιακού φάσματος αλλά και τη σχετικά φτωχή ικανότητα τους στο να δημιουργούν φορτία και να τα μετακινήσουν στα ηλεκτρόδια. Έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις για την επίλυση αυτών των προβλημάτων, όπως για παράδειγμα, η ανάπτυξη καινοτόμων συζυγών πολυμερών που θα απορροφούν και το κόκκινο μέρος του φάσματος αλλά και η ανάπτυξη τεχνικών που τροποποιούν την απορροφητικότητα της διάταξης.

3.14.1 Αύξηση της αποδοτικότητας των ηλιακών κυψελών μέσω επίδρασης σωματιδίων χρυσού

Η ηλιακή τεχνολογία θεωρείται ότι είναι ακόμα σε νηπιακή κατάσταση. Υπάρχουν διάφορες δυνατότητες εφαρμογής των οργανικών φωτοβολταϊκών ηλιακών κυψελών, αλλά η κατάσταση της τεχνολογίας εξακολουθεί να βρίσκεται σε φάση εκτόξευσης. Οι ηλιακές κυψέλες με βάση τον άνθρακα που κατασκευάζονται από οργανικά πολυμερή (ή μικροσκοπικά μόρια όπως οι ημιαγωγοί) είναι σημαντικά μικρότερες και φθηνότερες σε αντίθεση με τις συμβατικές ηλιακές κυψέλες οι οποίες κατασκευάζονται από ανόργανη ύλη πυριτίου. Ωστόσο, το πρόβλημα είναι ότι οι οργανικές ηλιακές κυψέλες είναι εξαιρετικά αναποτελεσματικές στη μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ωφέλιμη ηλεκτρική ενέργεια.

Πρόσφατα, ερευνητές του πανεπιστημίου UCLA σε συνεργασία με τους συνεργάτες τους στην Ιαπωνία και την Κίνα, βρίσκουν ότι η ένταξη νανο-σωματιδίων χρυσού στα οργανικά φωτοβολταϊκά θα τους κάνει να μπορέσουν να εκμεταλλευτούν το λεγόμενο από επιστήμονες, (plasmonic effect). Το μέταλλο θα βελτιώσει τη δυνατότητα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας και κατά συνέπεια θα ενισχύσει το ποσοστό εξοικονόμησης ενέργειας των κυψελών.



Εικόνα 54

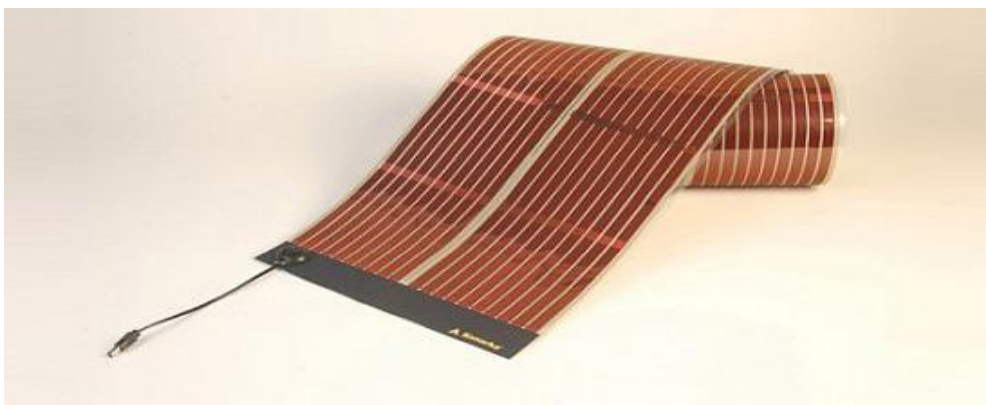
Ο Yang Yang, διευθυντής του κέντρου ερευνών Nano Renewable Energy Center, στο Ινστιτούτο (California NanoSystems Institute) και ένας καθηγητής εφαρμοσμένης μηχανικής στο UCLA Henry Samueli School of Engineering Applied Science μπορούν να δείξουν, πώς ένα μικρό στρώμα χρυσών νανο-σωματιδίων θα μπορούσε να αυξήσει την χωρητικότητα απορρόφησης, μεταξύ δύο υποκυψελών που απορροφούν φώς, σε ένα συνδυασμό πολυμερών ηλιακών κυψελών. Η μέθοδος αυτή βοήθησε να εκμεταλλευτεί ένα μεγαλύτερο τμήμα του ηλιακού φάσματος. Η μετατροπή της ενέργειας αυξήθηκε σε 20% με την εισαγωγή των εν λόγω στρωμάτων νανο-σωματιδίων χρυσού. Οι λεπτές στρώσεις των οργανικών φωτοβολταϊκών κερδίζουν οφέλη από ένα επιβεβλημένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Τα νανο-σωματίδια χρυσού που τοποθετούνται προκαλούν το λεγόμενο (plasmonic effect). Αυτό συγκεντρώνει το φώς και επιτρέπει στις υποκεφές να απορροφήσουν περισσότερο φώς.

Αυτή η ομάδα ερευνητών είναι η πρώτη που κατάφερε να κατασκευάσει τον συνδυασμό, ηλιακές κυψέλες ενισχυμένων πολυμερών (plasmonic). Η μελέτη έχει υποστηριχθεί οικονομικά από το Εθνικό Ίδρυμα Επιστημών των ΗΠΑ (National Science Foundation) και το Γραφείο Ναυτικών Ερευνών (U.S Office of naval research). Το κύριο και βασικό αποτέλεσμα της μελέτης και το πείραμα είναι ότι η (plasmonic) επίδραση, θα έχει μεγάλες επιπτώσεις στην ανάπτυξη των μελλοντικών ηλιακών κυψελών από πολυμερή. Η ομάδα δείχνει ότι η δομή των ενδιάμεσων στρωμάτων θα μπορούσε να λειτουργήσει ως ένας αποτελεσματικός ενισχυτής στην εξοικονόμηση της ενέργειας. Η παρουσία πολυσυσσωρευμένων διαδοχικών ηλιακών κυψελών θα μπορούσε να αυξήσει την αποδοτικότητα της ηλιακής εξοικονόμησης ενέργειας ακόμα περισσότερο.

3.14.2 Νέο ρεκόρ στην απόδοση ενέργειας οργανικού φωτοβολταϊκού

Το εργαστήριο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας των ΗΠΑ ανακοίνωσε ότι η εταιρεία Konarka Technologies ανέπτυξε ένα νέο οργανικό

φωτοβολταϊκό το οποίο έφτασε απόδοση 8,3% στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας. Το ποσοστό αυτό υπολείπεται ασφαλώς σε σχέση με το 40% των ανόργανων φ/β, αλλά είναι σαφώς καλύτερο από τα υπόλοιπα συστήματα της κατηγορίας του.



Εικόνα 55

Το πειραματικό φ/β της Konarka είχε εμβαδό μόλις ένα τετραγωνικό εκατοστό και αποτελείται από αλληπάλληλα στρώματα φωτο-αντιδραστικής επιφάνειας, ηλεκτροδίων, πλαστικού και υλικού προστασίας. Η εταιρεία τονίζει ότι τα νέα της φωτοβολταϊκά μπορούν να παραχθούν σε οποιοδήποτε μήκος και να συνδεθούν μεταξύ τους για ενισχυμένη παραγωγή.

3.15 Τα πλεονεκτήματα των οργανικών φωτοβολταϊκών

Τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας των οργανικών φωτοβολταϊκών (OPV) είναι επιγραμματικά:

- ✓ Το καύσιμο είναι δωρεάν εκμεταλλεύσιμα δηλαδή πλήρως και αυτά την ηλιακή ενέργεια.
- ✓ Η εναπόθεσή τους γίνεται σε εύκαμπτα υποστρώματα (πλαστικά) και μεγάλες επιφάνειες.
- ✓ Υπάρχει δυνατότητα συντονισμού οπτικών ιδιοτήτων με χημική τροποποίηση.
- ✓ Η επεξεργασία τους γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου.

- ✓ Δεν υπάρχουν κινητά μέρη που μπορεί να φθαρούν, να χαλάσουν ή να χρειαστεί να αντικατασταθούν, δηλαδή το μόνο που χρειάζεται είναι μια ελάχιστη συντήρηση.
 - ✓ Μηχανικώς είναι εύκαμπτα και ελαφριά υλικά
 - ✓ Μπορούν να εγκατασταθούν γρήγορα και οπουδήποτε καθώς δεν παράγουν θόρυβο, επιβλαβείς εκπομπές ή ρυπογόνα αέρια.
 - ✓ Έχουν πολύ χαμηλό κόστος κατασκευής κάτι που οφείλεται στην εναπόθεσή τους με τεχνικές φυγοκέντρισης και *ink-jet printing*.
- Έτσι λοιπόν αν το κόστος κατασκευής για τα **Poly-Si PV** στα **500-1000 \$/m²** και για τα **OPV** είναι **< 50 \$/m²** καταλαβαίνουμε ότι και η μετακύληση αυτών των τιμών παραγωγής στην κατανάλωση θα είναι εξίσου ανταγωνίστηκες.*

Αυτό φυσικά μαζί με όλα τα προηγούμενα πλεονεκτήματα θα τους δώσουν μια πολύ καλή θέση στην παγκόσμια αγορά ίσως και δίπλα στα ανόργανα φωτοβολταϊκά συστήματα καθώς στο κοντινό μέλλον η απόδοσή τους, η σταθερότητά τους και η δύναμή τους φαίνεται να είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά κύτταρα.

Και με τις δύο όμως τεχνολογίες οργανικών και ανόργανων φωτοβολταϊκών, καθώς και οι δύο ανήκουν στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το μόνο σίγουρο είναι ότι η καθημερινότητα όλων στην 2^η δεκαετία του 21^{ου} αιώνα φαίνεται να αλλάζει άρδην προς το καλύτερο!

3.16 Οι εφαρμογές των οργανικών φωτοβολταϊκών

3.16.1 Αναπτυξιακές έρευνες στην Ελλάδα

Πλησιάζει όλο και περισσότερο η εποχή που μια τσάντα, μια μπλούζα ή μια ομπρέλα παραλίας θα είναι ηλιακοί συλλέκτες. Νέα υλικά, τα λεγόμενα Οργανικά Ηλεκτρονικά, θα μπορούν να είναι τόσο εύκαμπτα που να εφαρμόζουν σε οποιαδήποτε επιφάνεια και να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια

από τον ήλιο. Πλέον, φωτοβολταϊκό τόξο θα μπορεί να είναι μια μπαλκονόπορτα ή ένα παράθυρο, μια τέντα, τα κεραμίδια, ακόμη και μια εξωτερική γυάλινη επιφάνεια κτηρίου, αν τα «ντύσουμε» με την ειδική μεμβράνη, που θα συλλέγει ενέργεια από τον ήλιο και θα μπορεί να καλύψει τις ανάγκες ενός σπιτιού σε ηλεκτρική ενέργεια.

Τα πρώτα **«έξυπνα υφάσματα»** θα παραχθούν και θα διατεθούν στην αγορά μέσα στα επόμενα τρία χρόνια.



Εικόνα 56

Σύμφωνα με δημοσίευμα, «τα έξυπνα υφάσματα» θα τροφοδοτούν με ενέργεια νοικοκυριά και καταναλωτές, μέσα από ρούχα, τσάντες, τέντες, ώστε να προσφέρουν αυτονομία σε κάθε είδους ηλεκτρονική συσκευή, που θα μεταφέρουν πάνω τους αλλά και σε μεγαλύτερες συσκευές μέσα στο σπίτι. Επιπλέον, τα «έξυπνα υφάσματα» θα έχουν ενσωματωμένα εύκαμπτα οργανικά φωτοβολταϊκά, που μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας θα παράγουν ενέργεια. Όπως αναφέρει το δημοσίευμα, όλα τα ρούχα θα μετατραπούν σε ενεργειακούς δέκτες, που θα παρέχουν αυτονομία σε κινητά τηλέφωνα, ipod, γκάτζετ μουσικής, laptop, σε holder καρδιοπαθών και άλλες φορητές μικροσυσκευές.

Ήδη, τέσσερις γνωστές ελληνικές βιομηχανικές εταιρείες, που δραστηριοποιούνται στον κλάδο της κλωστοϋφαντουργίας, συμμετέχουν στο ερευνητικό έργο **«Υφατρόνικ»**, την επιστημονική ευθύνη του οποίου έχει το

εργαστήριο Νανοτεχνολογίας του τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), υπό την επίβλεψη του καθηγητή **Στέργιου Λογοθετίδη**.



Εικόνα 27

Ο καθηγητής Στ. Λογοθετίδης δείχνει στον υπολογιστή μία από τις πολλές και εντυπωσιακές εφαρμογές των προϊόντων της νανοτεχνολογίας. Πλέον, φωτοβολταϊκό τόξο θα μπορεί να είναι μια μπαλκονόπορτα ή ένα παράθυρο, μια τέντα, τα κεραμίδια, ακόμη και μια εξωτερική γυάλινη επιφάνεια κτηρίου, αν τα «ντύσουμε» με την ειδική μεμβράνη, που θα συλλέγει ενέργεια από τον ήλιο.

Το έργο, που χρηματοδοτείται από το ΕΣΠΑ, με προϋπολογισμό περί τα 800.000 ευρώ, είναι ένα από τα δύο που προωθεί το τμήμα για τη συνεργασία ερευνητικών και βιομηχανικών φορέων, με στόχο την παραγωγή «έξυπνων προϊόντων», με τη χρήση οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων. Παράλληλα σχεδιάζονται εύκαμπτα οργανικά ηλεκτρονικά κυκλώματα, τα οποία θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για παράδειγμα, σε αισθητήρες φωτός, θερμοκρασίας, πίεσης κ.ά.

“ Η βελτίωση των ερευνητικών υποδομών του ΑΠΘ σε Οργανικά Ηλεκτρονικά, η δημιουργία υπερσύγχρονου εξοπλισμού στο εργαστήριο, η ενίσχυση του Εργαστηρίου με τα μεγαλύτερα ονόματα στο χώρο της έρευνας, αλλά και η συνεργασία του με άλλους φορείς της χώρας προκειμένου να αξιοποιηθούν

και πρακτικά τα αποτελέσματα της έρευνας, είναι οι Βασικοί άξονες του έργου”, τονίζει ο Στ. Λογοθετίδης. Όπως λέει, στο πλαίσιο του προγράμματος θα διοργανωθούν σεμινάρια και συνέδρια ώστε επιχειρηματίες να έρθουν σε επαφή με τη νέα τεχνολογία, να τη γνωρίσουν και να επενδύσουν σ' αυτή. Την ερχόμενη εβδομάδα θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν όλες οι προοπτικές του έργου που ξεκινά με επίκεντρο το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης και θα γίνει συνάντηση όλων των συμμετεχόντων στο έργο, ενώ διακεκριμένοι ξένοι επιστήμονες θα αναπτύξουν τις θέσεις και τις ιδέες τους για το πώς μπορεί να αναπτυχθούν καινοτομίες με Βάση τα Οργανικά Ηλεκτρονικά στην Κεντρική Μακεδονία.

Πάνω σε μεμβράνες θα αναπτυχθεί κύκλωμα, το οποίο θα μετατρέπει το φως του ήλιου σε ηλεκτρισμό Οργανικά Ηλεκτρονικά είναι τα ηλεκτρονικά που θα βασίζονται πλέον σε οργανικούς ημιαγωγούς, ενώ όλα τα ηλεκτρονικά των τελευταίων 40 χρόνων βασίζονται σε ανόργανους ημιαγωγούς, με κυρίαρχο υλικό το πυρίτιο, τονίζει ο Σ. Λογοθετίδης. Όπως λέει, τα Οργανικά Ηλεκτρονικά δίνουν λύσεις σε εφαρμογές της συγκεκριμένης τεχνολογίας πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα, που μπορούν να εφαρμοστούν σε οποιαδήποτε γεωμετρία, είτε είναι κτήριο είτε το ανθρώπινο σώμα (το χέρι, τα ρούχα), κι αυτή η τεχνολογία μπορεί να είναι πολύ φτηνότερη από την υπάρχουσα.



Εικόνα 58

Πάνω σε μεμβράνες μπορεί να αναπτυχθεί ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα, το οποίο μπορεί να μετατρέψει το φως του ήλιου σε ηλεκτρισμό. «Στους λαμπτήρες πυρακτώσεως, για παράδειγμα, το 70% της ενέργειας είναι θερμότητα και μόνο ένα μικρό ποσοστό είναι φως. Με τα νέα υλικά, παίρνουμε πολύ περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια, που φτάνει ως και τα 80 Watt και μόνο το 20% της παραγόμενης ενέργειας θα χαθεί σε θερμότητα», υπογραμμίζει ο Στ. Λογοθετίδης.

Μέσα από το συγκεκριμένο πρόγραμμα, και άλλα που έχουμε πάρει, θέλουμε να μπορέσουμε να δημιουργήσουμε τον πυρήνα ανάπτυξης τεχνολογίας και μετατροπής της σε είδος που θα πάει προς την αγορά, σε επιχειρηματίες και εταιρείες, ώστε να αρχίσουν να δημιουργούνται οι πρώτοι πυρήνες επιχειρηματικής δραστηριότητας πάνω σ' αυτή την τεχνολογία.

Ο στόχος του δεύτερου έργου, του «ΝανΟργανικ – Ανάπτυξη Νανοδομικών Οργανικών & Ανόργανων Υλικών και Υμενίων για την Παραγωγή Οργανικών Ηλεκτρονικών Διατάξεων», είναι η δημιουργία μιας πλήρους τεχνολογίας οργανικών ηλεκτρονικών η οποία περιλαμβάνει: α) την ανάπτυξη προηγμένων οργανικών ημιαγωγών, διαφανών ηλεκτροδίων και νανο-δομικών υλικών φραγμού, β) τον συνδυασμό των τεχνολογιών εκτύπωσης και κενού για την ανάπτυξη οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων, τόσο σε σκληρά όσο και σε εύκαμπτα υποστρώματα (π.χ. οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων και οργανικών κυκλωμάτων) και γ) τη συμβατότητα των υλικών και των τεχνικών ανάπτυξης με διαδικασίες ευρείας κλίμακας και χαμηλού κόστους, με στόχο την άμεση εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων σε πολυμερικά υποστρώματα. Η τεχνολογία που θα αναπτυχθεί κατά τη διάρκεια του ΝανΟργανικ θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή άλλων ποικίλων οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων, όπως αισθητήρες, OLEDs, RFIDs, κ.λπ.

3.16.2 Οργανικά φωτοβολταϊκά σύντομα και στα κινητά

Την αύξηση της ζωής των μπαταριών των smartphones πέτυχαν πρόσφατα ερευνητές του πανεπιστημίου της Καλιφόρνιας (UCLA) με την τοποθέτηση φωτοβολταϊκών στις LCD οθόνες των συσκευών. Εξοπλίζοντας λοιπόν τις οθόνες αυτές με φωτοβολταϊκούς πολωτές, κατάφεραν να συγκεντρώσουν ενέργεια όχι μόνο μέσω του οπίσθιου φωτισμού της οθόνης, αλλά και από το φως του περιβάλλοντος και το φως του ηλίου. Οι LCD οθόνες όπως τις γνωρίζουμε σήμερα, είναι πολωμένες με 2 δύο φύλλα που αποτελούνται από μόρια υγρού κρυστάλλου μέσα από τα οποία διαπερνά αρκετό φως του οποίου η ποσότητα μεταβάλλεται αναλόγως με τα χρώματα της οθόνης κάθε στιγμή. Το φως που φιλτράρεται ή μπλοκάρεται αποτελεί χαμένη ενέργεια η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί.



Εικόνα 59

Με τη νέα μέθοδο οργανικών φωτοβολταϊκών που θα χρησιμοποιηθούν για την πόλωση των LCD οθονών, η οθόνες μπορούν να επιστρέφουν την ενέργεια που καταναλώνουν τόσο “λαίμαργα” κατά τη διάρκεια της μέρας. Ο όρος “λαίμαργα” μπορεί να δικαιολογηθεί εάν αναλογιστεί κανείς ότι το φως που καταναλώνουν οι οθόνες αποτελεί το 80% με 90% της ενέργειας των συσκευών. Το 75% αυτής της ποσότητας είναι ενέργεια που χάνεται χωρίς να αξιοποιηθεί με διαφορετικό τρόπο.

3.16.3 Οθόνη 2.5' και πάχους 0.3mm τυπωμένης σε λεπτό και διάφανο film από την Sony

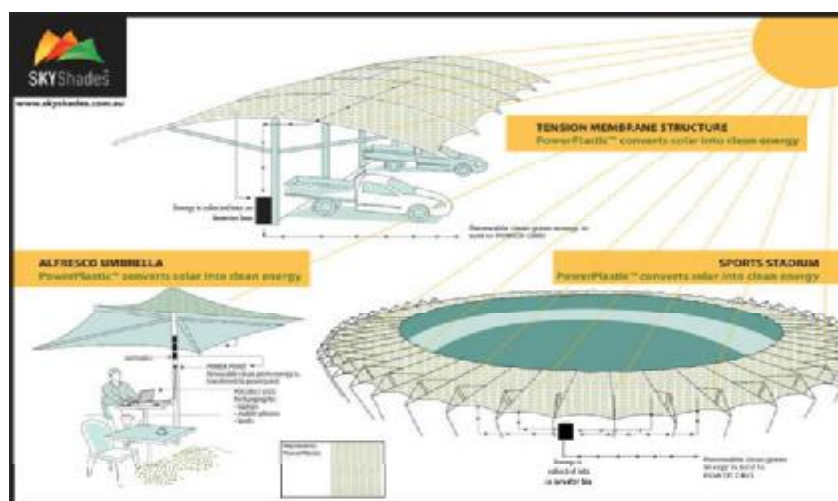


Εικόνα 60

Στην κούρσα για όλο και λεπτότερες οθόνες για τηλεοράσεις, κινητά και άλλες συσκευές, η Sony πειραματίζεται με μια εντυπωσιακή νέα τεχνολογία - οθόνες λεπτές σαν χαρτί που λυγίζουν και τυλίγονται ενώ προβάλλουν έγχρωμο βίντεο. Η ιαπωνική εταιρεία παρουσίασε ένα πρωτότυπο με διαγώνιο 2,5 ιντσών και πάχος μόλις 0,3 χιλιοστά. «Στο μέλλον, θα μπορεί να τυλίγεται γύρω από τον καρπό, ή ακόμα και να φοριέται σαν ρούχο», δήλωσε στο Τόκιο ο εκπρόσωπος της Sony Κισάτο Κιτσουκάουα. «Ίσως θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και σαν ταπετσαρία», πρόσθεσε. Η εταιρεία δεν έχει ακόμα αποφασίσει για τις εμπορικές εφαρμογές της νέας τεχνολογίας. Η οθόνη χρειάζεται ακόμα βελτιώσεις όσον αφορά το μέγεθος, την αντοχή και το κόστος παραγωγής. Η πειραματική οθόνη συνδυάζει δύο τεχνολογίες, τα οργανικά TFT (οργανικά τρανζίστορ λεπτού στρώματος), που δίνουν ευκαμψία, και τις οργανικές διατάξεις ηλεκτροφωταύγειας. Διάφορα είδη «ηλεκτρονικού χαρτιού» αναπτύσσονται και από άλλες εταιρείες, όπως η LG, η Philips και η Epson, ωστόσο σύμφωνα με τη Sony η δική της τεχνολογία υπερτερεί στα χρώματα και την κινούμενη εικόνα. Ο πρόεδρος της Sony Ριόχι Τσουμπάσι είχε δηλώσει πέρυσι ότι η οι εξαιρετικά λεπτές οθόνες είναι μια τεχνολογία εξαιρετικά σημαντική για την ενίσχυση του γοήτρου της εταιρείας ως κατασκευαστή ηλεκτρονικών.

3.16.4 Εύκαμπτα οργανικά φωτοβολταϊκά σε ομπρέλες και γήπεδα από την SKYShades

Οι δομές SKYShades καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τομέων της αγοράς όπως γήπεδα, αμφιθέατρα, πλυντήρια αυτοκινήτων, παιδικές χαρές, χώρους στάθμευσης αυτοκινήτων, εστιατόρια κλπ. Αρχικά η εφαρμογή των Οργανικών Φωτοβολταϊκών σε εφελκόμενες δομές μεμβράνης θα εστιάσει στην απλή ομπρέλα «Al Fresco» που μπορεί να δει κανείς σε καφετέριες, ξενοδοχεία και θέρετρα σε όλο τον κόσμο.



Εικόνα 61

“ Η εφαρμογή της τεχνολογίας Power Πλαστικά Κοπαγκα στις ομπρέλες «Al Fresco» θα χαρίσει «καθαρή» και «πράσινη» ενέργεια στους ανθρώπους για να μπορέσουν να επαναφορτίσουν τους φορητούς υπολογιστές τους, τα κινητά τους τηλέφωνα, τα iPods και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές προσωπικής χρήσης κάνοντας παράλληλα ένα διάλειμμα για καφέ! ” δηλώνει ο εμπορικός διευθυντής πωλήσεων της εταιρίας.

Αφού ξεκινήσει η πώληση των εφαρμοσμένων Οργανικών Φωτοβολταϊκών στις ομπρέλες «Al Fresco», η εν λόγω εταιρία προτίθεται να προχωρήσει παρέχοντας τις ίδιες «καθαρές» και «πράσινες» ενεργειακές επιλογές τόσο σε

υφιστάμενους όσο και σε νέους χώρους στάθμευσης αυτοκινήτων, εμπορικά κέντρα, γήπεδα, αμφιθέατρα, εστιατόρια κλπ. ανά τον κόσμο.

3.16.5 Ηλιακά οργανικά φωτοβολταϊκά παράθυρα κατοικιών

Η τεχνολογία της Brite Solar επιτρέπει τη λειτουργία του παραθύρου με ηλιακό αλλά και τεχνητό φως ενώ η τιμή παραγωγής των προϊόντων της είναι συγκρίσιμη με αυτή των κοινών υαλοπινάκων, ανοίγοντας έτσι νέους ορίζοντες.



Εικόνα 62

Το εμπορικό, κατοχυρωμένο στις ΗΠΑ, όνομα του ηλιακού παραθύρου της Brite είναι “PanePower™” Solar Window. Η Brite Solar αναπτύσσει τεχνολογία φωτοβολταϊκών πάνελ 3ης γενιάς. Χρησιμοποιεί οργανικά και ανόργανα νανοϋλικά για να δημιουργήσει στοιχεία που είναι διαφανή και άρα κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως παράθυρα σε σπίτια και κτήρια.

Η τεχνολογία της Brite Solar καλύπτεται από διπλώματα ευρεσιτεχνίας στην Ελλάδα ενώ είναι υπό έκδοση αντίστοιχα διπλώματα σε ΗΠΑ και Ευρωπαϊκή Ένωση. Το όραμα της εταιρείας είναι η ευρεία εφαρμογή της τεχνολογίας της σε παράθυρα, γυάλινες προσόψεις κτηρίων, ηλιοροφές και ηχοπετάσματα αυτοκινητόδρομων.

Τέλος στις επόμενες σελίδες παρουσιάζονται κατηγορίες εφαρμογής των οργανικών φωτοβολταϊκών από την καθημερινή μας ζωή.

3.16.6 Εφαρμογές φωτισμού



Εικόνες 65,66,67

3.16.7 Εφαρμογές στις ένοπλες δυνάμεις



Εικόνες 68,69,70,71,72

3.16.8 Εφαρμογές στην ένδυση



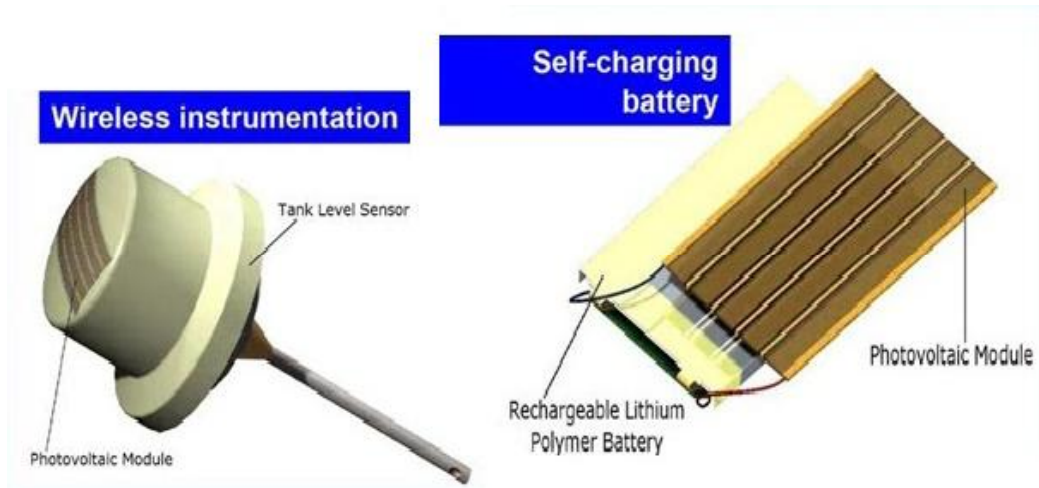
Εικόνες 73,74,75

3.16.9 Εφαρμογές στις τσάντες



Εικόνες 76,77

3.16.10 Εφαρμογές στις φορητές συσκευές



Εικόνες 78,79,80,81,82,83

3.16.11 Εφαρμογές στην αρχιτεκτονική κτιρίων



Εικόνες 83,84,85,86,87

Βιβλιογραφία

1^ο & 2^ο Κεφάλαιο

1. Anderson N. A. and Lian T. Q. (2005), 'Ultrafast electron transfer at the molecule semiconductor nanoparticle interface', *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56**, 491–519.
2. Anderson S., Constable E. C., Dare-Edwards M. P., Goodenough J. B., Hamnett A. and Seddon K. R. (1979), 'Chemical modification of a titanium(IV) oxide electrode to give stable dye sensitization without a supersensitizer', *Nature* **280**, 571–573.
3. Bach U., Lupo D., Comte P., Moser J. E., Weissortel F. and Salbeck J. (1998), 'Solid state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies', *Nature* **395**, 583–585.
4. Barbe C. J., Arendse F., Comte P., Jirousek M., Lenzmann F. and Shklover V. (1997), 'Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications', *J. Am. Ceramic Soc.* **80**, 3157–3171.
5. Bisquert J. (2002), 'Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer', *J. Phys. Chem. B* **106**, 325–333.
6. Burnside S. D., Shklover V., Barbe C., Comte P., Arendse F. and Brooks K. (1998), 'Self-organization of TiO₂ nanoparticles in thin films', *Chem. of Materials* **10**, 2419–2425.
7. Cass M. J., Qiu F. L., Walker A. B., Fisher A. C., and Peter L. M. (2003), 'Influence of grain morphology on electron transport in dye sensitized nanocrystalline solar cells', *J. Phys. Chem. B* **107**, 113–119.
8. Cass M. J., Walker A. B., Martinez D., and Peter L. M. (2005), 'Grain morphology and trapping effects on electron transport in dye-sensitized nanocrystalline solar cells', *J. Phys. Chem. B* **109**, 5100–5107.
9. Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N. and Han L. Y. (2006), 'Dye sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%', *Jap. J. Appl. Phys. Part 2—Letters and Express Letters* **45**, L638–L640.
10. Dare-Edwards M. P., Goodenough J. B., Hamnett A., Seddon K. R. and Wright R. D. (1980), 'Sensitization of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes', *Faraday Discussions*, 285–298.
11. Desilvestro J., Grätzel M., Kavan L., Moser J. and Augustynski J. (1985), 'Highly efficient sensitization of titanium dioxide', *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2988–2990.
12. Dung D. H., Serpone N. and Grätzel M. (1984), 'Integrated systems for water cleavage by visible-light-sensitization of TiO₂ particles by surface derivatization with ruthenium complexes', *Helvetica Chim. Acta* **67**, 1012–1018.
13. Durr M., Bamedi A., Yasuda A. and Nelles G. (2004), 'Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies', *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3397–3399.

14. Durr M., Schmid A., Obermaier M., Rosselli S., Yasuda A. and Nelles G. (2005), 'Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers', *Nature Materials* **4**, 607–611.
15. Durrant J. R., Haque S. A. and Palomares E. (2006), 'Photochemical energy conversion: from molecular dyads to solar cells', *Chem. Comm.*, 3279–3289.
16. Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Boschloo G. and Hagfeldt A. (2005), 'Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy', *Solar Energy Mat. Solar Cells* **87**, 117–131.
17. Ferrere S., Zaban A. and Gregg B. A. (1997), 'Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives', *J. Phys. Chem. B* **101**, 4490–4493.
18. Frank A. J., Kopidakis N. and van de Lagemaat J. (2004), 'Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties', *Coordination Chem. Rev.* **248**, 1165–1179.
19. Gerischer H. and Tributsch H. (1968), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 437.
20. Grätzel M. (2006), 'Photovoltaic performance and long-term stability of dyesensitized mesoscopic solar cells', *Comptes Rend. Chimie* **9**, 578–583.
21. Green A. N. M., Palomares E., Haque S. A., Kroon J. M. and Durrant J. R. (2005), 'Charge transport versus recombination in dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ films', *J. Phys. Chem. B* **109**, 12525–12533.
22. Hagfeldt A. and Grätzel M. (2000), 'Molecular photovoltaics', *Acc. Chem. Res.* **33**, 269–277.
23. Haque S. A., Palomares E., Cho B. M., Green A. N. M., Hirata N. and Klug D. R. (2005), 'Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy', *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3456–3462.
24. Hara K., Sato T., Katoh R., Furube A., Yoshihara T. and Murai M. (2005), 'Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells', *Adv. Functional Mat.* **15**, 246–252.
25. Hengerer R., Kavan L., Krtil P. and Grätzel M. (2000), 'Orientation dependence of charge-transfer processes on TiO₂ (anatase) single crystals', *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1467–1472.
26. Henry C. H. (1980), 'Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy-gap terrestrial solar cells', *J. Appl. Phys.* **51**, 4494–4500.
27. Hinsch A., Kroon J. M., Kern R., Uhlendorf I., Holzbock J. and Meyer A. (2001), 'Long-term stability of dye-sensitized solar cells', *Progr. Photovoltaics* **9**, 425–438.
28. Nazeeruddin M. K., Pechy P., Renouard T., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R. and Comte P. (2001), 'Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells', *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1613–1624.
29. Nelson J. and Chandler R. E. (2004), 'Random walk models of charge transfer and transport in dye sensitized systems', *Coordination Chem. Rev.* **248**, 1181–1194.

30. Nogueira A. F., Longo C. and de Paoli M. A. (2004), 'Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives', *Coordination Chem. Rev.* **248**, 1455–1468.
31. Nozik A. J. (2003), 'Quantum dot solar cells', in *Next Generation Photovoltaics: High Efficiency Through Full Spectrum Utilization*, Marti A. and Luque A., eds, CRC Press, Boca Raton, pp. 196–222.
32. O'Regan B. and Grätzel M. (1991), 'A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films', *Nature* **353**, 737–740.
33. O'Regan B. and Schwartz D. T. (1998), 'Large enhancement in photocurrent efficiency caused by UV illumination of the dye-sensitized heterojunction TiO₂/RuLL'NCS/CuSCN: initiation and potential mechanisms', *Chem. of Materials* **10**, 1501–1509.
34. Peter L. M. and Wijayantha K. G. U. (2000), 'Electron transport and back reaction in dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells', *Electrochim. Acta* **45**, 4543–4551.
35. Plass R., Pelet S., Krueger J., Grätzel M. and Bach U. (2002), 'Quantum dot sensitization of organic–inorganic hybrid solar cells', *J. Phys. Chem. B* **106**, 7578–7580.
36. Reddy P. Y., Giribabu L., Lyness C., Snaith H. J., Vijaykumar C., Chandrasekharam M., Lakshmikantam M., Yum J.-H., Kalyanasundaram K. Graetzel M. and Nazeeruddin M. K. (2007), 'Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine', *Angewandte Chem. Int. Ed.* **46**, 373–376.
37. Redmond G. and Fitzmaurice D. (1993), 'Spectroscopic determination of flat-band potentials for polycrystalline TiO₂ electrodes in nonaqueous solvents', *J. Phys. Chem.* **97**, 1426–1430.
38. Rensmo H., Keis K., Lindstrom H., Sodergren S., Solbrand A. and Hagfeldt A. (1997), 'High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes', *J. Phys. Chem. B* **101**, 2598–2601.
39. Rothenberger G., Fitzmaurice D. and Grätzel M. (1992), 'Optical electrochemistry. 3. Spectroscopy of conduction-band electrons in transparent metal-oxide semiconductor films—optical determination of the flat-band potential of colloidal titanium dioxide films', *J. Phys. Chem.* **96**, 5983–5986.

3^ο Κεφάλαιο

1. <http://www.econews.gr/2011/02/11/news-exupna-ufasmata/> - 31/10/2011
2. www.google.gr -> έξυπνες εφαρμογές φωτοβολταϊκών -> 1rst PDF (Smart Applications of PV Koud) & www.electricalab.gr - 31/10/2011
3. www.google.gr -> οργανικά φωτοβολταϊκά -> 1rst PDF (οργανικά φωτοβολταϊκά) & www.elke.teicrete.gr/LinkClick.aspx?fileticket=M...tabid=670 - 31/10/2011

4. <http://www.enet.gr/?i=news.el.article&id=305635> - 31/10/2011
5. <http://www.skyshadeshellas.com/opv-power-plastic/applications/> - 2/11/2011
6. <http://www.skyshadeshellas.com/> -> opv-power-plastic/ advantages-of-pv-technology/ - 2/11/2011
7. <http://www.plextronics.com/products.aspx> - 2/11/2011
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_solar_cell - 3/11/2011
9. <http://www.ethnos.gr/article.asp?catid=22733&subid=2&pubid=30408950> - 3/11/2011
10. <http://www.neaenergia.gr/index.php/nees-texnologies/rekor-stin-apodosi-ton-organikon-fotovoltaikon-me-83.html> - 3/11/2011
11. <http://www.inews.gr/96/technologia-me-fotovoltaika-afxanei-ti-diarkeia-zois-ton-batarion-se-smartphones.htm> - 3-11/2011
12. <http://solarenergy.gr/photovoltaics/article/are-organic-photovoltaics-solar-cells-of-the-future> - 4/11/2011
13. <http://solarenergy.gr/photovoltaics/article/org-solar-cell-efficiency-increased-from-plasmonic-effect-of-tiny-particles> - 4/11/2011
14. <http://solarenergy.gr/photovoltaics/article/org-solar-cell-efficiency-increased-from-plasmonic-effect-of-tiny-particles> - 4/11/2011
15. www.google.gr -> Εικόνες -> οργανικά φωτοβολταϊκά