

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αριθμός 1265

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ
ΣΥΣΚΕΥΩΝ**

ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ:

ΜΑΡΙΟΣ ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ

ΑΙΜΙΛΙΑΝΟΣ ΠΑΟΥΡΗΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ:

ΗΛΙΑΣ ΣΤΑΘΑΤΟΣ

ΠΑΤΡΑ ΟΚΤΟΜΒΡΙΟΣ 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας αποτελούν σήμερα βασικότατο στοιχείο της παγκόσμιας ενεργειακής πολιτικής και τα φωτοβολταϊκά ειδικότερα διαδραματίζουν έναν εξέχοντα ρόλο στην κάλυψη των ολοένα και αυξανόμενων ενεργειακών αναγκών σε παγκόσμια κλίμακα. Με την εξάντληση των πρώτων υλών να είναι ένα από τα πιο μεγάλα προβλήματα σε περιβαλλοντικό και όχι μόνο επίπεδο, έχει γίνει επιτακτική η ανάγκη για καλύτερη διαχείριση των υλικών στα πλαίσια των αρχών της αειφόρου ανάπτυξης. Τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί σημαντική πρόοδος στην επεξεργασία και ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών πλαστίων με σύγχρονες μεθόδους που συμβάλλουν στην βιωσιμότητα υλικών που τα αποθέματα τους στερεύουν. Μέσω της επεξεργασίας και ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών που έχουν φθάσει στο τέλος του κύκλου ζωής τους παράγονται πρώτες ύλες, δίνεται λύση σε προβλήματα διαχείρισης των υλικών με οφέλη για την προστασία του περιβάλλοντος όπως την έκλυση του εδάφους από τοξικά υλικά, ενώ επίσης δίνεται και σημαντική ώθηση σε οικονομικό επίπεδο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πτυχιακή εργασία παρουσιάζει μελέτη σε φωτοευαίσθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα, τα οποία μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα στοιχεία αυτά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: κρυσταλλικού πυριτίου (1^{ης} γενιάς), λεπτών μεμβρανών (2^{ης} γενιάς), οργανικά (3^{ης} γενιάς) και Νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά. Θα ασχοληθούμε περισσότερο με οργανικά φωτοβολταϊκά τύπου OPV κ DSSC (Dye-sensitized Solar Cells). Γίνεται αναφορά στη δομή τους και στα υλικά που χρησιμοποιούνται για την διαμόρφωσή τους καθώς κ για την αρχή λειτουργίας των στοιχείων αυτών όπως επίσης κ τα πλεονεκτήματα με τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν κάνοντάς τα με αυτόν τον τρόπο μια πραγματικά σημαντική εναλλακτική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα Φ/Β 3^{ης} γενιάς είναι μια καινοτομία διότι έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν με το διάχυτο φως(ορατό φως από την ηλιακή ακτινοβολία) σε αντίθεση με τα Φ/Β στοιχεία των άλλων γενεών τα οποία λειτουργούν με την ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική δομή και τα διαφορετικά συστατικά των φωτοβολταϊκών αυτών στοιχείων. Τα OPV χρησιμοποιούν πολυμερή με βάση τον άνθρακα σε αντίθεση με τις ηλιακές τυπικές κυψέλες που αποτελούνται από ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο, που είναι σε θέση να διαχωρίσουν τα ηλεκτρικά φορτία για την παραγωγή ρεύματος απευθείας από την ηλιακή ενέργεια. Για τα DSSC χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του ηλιακού κυττάρου: υποστρώματα από Indium-Tin Oxide (ITO), υμένιο από νάνο-κρυσταλλικό διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), οργανικές χρωστικές ουσίες, υγρό/στερεός ηλεκτρολύτης ιωδίου και αντιηλεκτρόδιο. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές όπου τους επιτρέπει όχι μόνο να στοχεύσουν στις υπάρχουσες αγορές αλλά και να δημιουργήσουν νέες, προτείνοντας λύσεις σε ανάγκες που δεν έχουν καλυφθεί καθώς είναι και προϊόντα τα οποία αφού τελειώσει ο χρόνος ζωής τους είναι ανακυκλώσιμα και συμβάλουν σημαντικά στην πράσινη ζωή του ανθρώπου. Συγκεκριμένα θα μελετηθούν οι δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης τόσο των πλαστικών όσο και γυάλινων υποστρωμάτων που συνήθως αποτελούν τα στοιχεία αυτά.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

i. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1. Ενεργειακό πρόβλημα – Πηγές ενέργειας.....	6
2. Ανανεώσιμες Πηγές ενέργειας (ΑΠΕ).....	7
3. Το Διεθνές ενδιαφέρον για το περιβάλλον.....	8
ii. ΕΝΕΡΓΕΙΑ	9
1. Ηλιακή ακτινοβολία.....	9
2. Φασματική Κατανομή Ηλιακού Φάσματος.....	11
3. Ηλεκτρική ενέργεια.....	14
4. Ημιαγωγοί.....	16
Α. Θεωρία ενεργειακών ζωνών.....	17
Β. Ενέργεια Fermi.....	20
Γ. Μέταλλο, ημιαγωγός, μονωτής.....	22
Δ. Νανοκρυσταλλικοί ημιαγωγοί – Οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.....	23
Ε. Φωτοαγωγιμότητα.....	27
ΣΤ. Απορρόφηση φωτός από ημιαγωγούς.....	27
iii. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ	31
1. Τα φωτοβολταϊκά στο πέρασμα των χρόνων.....	31
2. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	34
3. Θεωρία έτερο-επαφών ημιαγωγού-μετάλλου Schottky.....	36
4. Απόδοση – Καμπύλη I-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	41
5. Κατασκευαστικά στοιχεία φωτοβολταϊκών συστημάτων.....	46
iv. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΟΜΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ	48
1. Τύποι φωτοβολταϊκών.....	48
Α. Κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά.....	49
1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού Πυριτίου:.....	49
2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία πολυκρυσταλλικού Πυριτίου.....	50
3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία ταινίας (Ribbon Silicon):.....	50
Β. Φωτοβολταϊκά λεπτού φίλμ.....	51
1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου Πυριτίου (Amorphous ή Thin film Silicon):.....	51
2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία άλλων υλικών, λεπτών επιστρώσεων:.....	52

Γ. Οργανικά φωτοβολταϊκά.....	52
Δ. Νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά.....	53
2. Χαρακτηριστικά “μορφής” φωτοβολταϊκού στοιχείου	55
3. Ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών στα κτίρια	59
v. ΦΩΤΟ-ΕΥΑΙΣΘΗΤΑ ΗΛΙΑΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (DSSC)	64
1. Η πορεία των φώτο-ευαίσθητων ηλιακών κυττάρων	65
2. Αρχή λειτουργίας των DSSC.....	67
3. Υλικά στρωμάτων.....	68
Α. Υποστρώματα	69
Β. Ημιαγωγός.....	71
Γ. Ευαίσθητοποιητής (χρωστική)	80
Δ. Ηλεκτρολύτης.....	84
4. Διαδικασία παρασκευής.....	86
5. Τεχνικές χαρακτηρισμού – οργανολογία.....	90
Α. Φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV)	90
Β. Φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας (PL).....	93
Γ. Περίθλαση ακτινών X (XRD)	96
Δ. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM.....	99
6. Νέες εξελίξεις	100
vi. OPVC	102
1. Γενικά OPVC.....	102
2. Τελικά OPVC	102
3. Αρχή λειτουργίας OPVC.....	104
Α. Απορρόφηση του φωτός.....	108
Β. Μεταφορά εξιτονίων	110
Γ. Διαχωρισμός φορτίου.....	110
Δ. Μεταφορά φορτίου.....	111
Ε. Συλλογή φορτίου	113
4. Αρχιτεκτονική του OPVC	114
Α. Κυψέλες μονής στρώσης (Single Layer)	115
Β. Κυψέλες διπλής στρώσης (Bilayer Layer).....	116
Γ. Bulk heterojunction cells.....	119

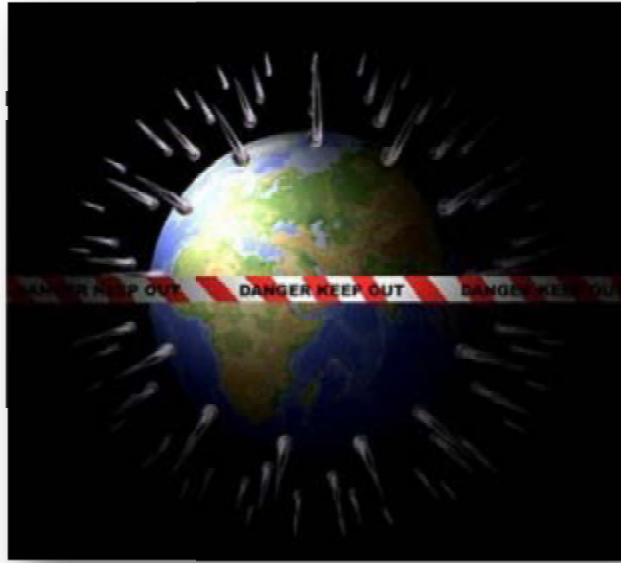
5.	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα OPVC	122
vii.	ΑΥΤΟΝΟΜΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	124
1.	Κατηγορίες αυτόνομων φωτοβολταϊκών συστημάτων	124
2.	Αυτόνομα συστήματα	125
3.	Συστήματα αδιάλειπτης παροχής – UPS	125
viii.	ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ	126
1.	Φωτοβολταϊκά απόβλητα	126
2.	Διαδικασία ανακύκλωσης	126
3.	Τεχνολογίες ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πλαισίων	127
	A. Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου-Μέθοδος του οργανικού διαλύτη	127
	B. Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πλαισίων λεπτού υμενίου	128
	Γ. Πιλοτικό εργοστάσιο ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πάνελ	130
4.	Ανακύκλωση οργανικών πλαισίων	130
ix.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	132
x.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	133

i. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τα πρώτα του βήματα πάνω στη γη ο άνθρωπος αισθάνθηκε την ανάγκη της ενέργειας. Οτιδήποτε κινείται ή προκαλεί κίνηση διαθέτει ενέργεια. Δεν μπορούμε να την παρατηρήσουμε, αλλά αισθανόμαστε την επίδρασή της σε εμάς και γενικότερα στον κόσμο μας. Η πρώτη μορφή ενέργειας, που χρησιμοποίησε ήταν η μυϊκή του δύναμη. Στη συνέχεια χρησιμοποίησε την ενέργεια των ζώων και αργότερα ανακάλυψε τις διάφορες μορφές ενέργειας που του προσέφερε η φύση, του ήλιου, του ανέμου, των υδάτων, των καυσίμων. Ο ήλιος αποτελεί την πρωταρχική πηγή ενέργειας, η οποία εισέρχεται στη γη με την μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη δομή και τη λειτουργία των οικοσυστημάτων.

1. Ενεργειακό πρόβλημα – Πηγές ενέργειας

Ο πλανήτης μας τα τελευταία χρόνια αντιμετωπίζει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η ρύπανση του αέρα και της θάλασσας, τα οποία οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στην εντατική χρήση των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι πηγές αυτές αποκαλούνται έτσι, ακριβώς γιατί δεν είναι δυνατό να ανανεώσουν σε εύλογο για τον άνθρωπο χρονικό διάστημα την αποθηκευμένη τους ενέργεια. Η διαδικασία σχηματισμού τους διήρκεσε εκατομμύρια χρόνια. Στις πηγές αυτές ανήκουν τα στερεά καύσιμα (γαιάνθρακας, λιγνίτης), τα υγρά καύσιμα (πετρέλαιο, βενζίνη) τα αέρια καύσιμα (φυσικό αέριο, υγραέριο), τα οποία αναφέρονται και ως συμβατικά καύσιμα, αλλά και η μη ήπια μορφή ενέργειας, η πυρηνική. Η πυρηνική ενέργεια είναι μια ιδιαίτερα αμφιλεγόμενη μορφή ενέργειας γιατί παρά το αρκετά χαμηλό κόστος παραγωγής, σε περίπτωση ατυχήματος τα αποτελέσματα θα είναι δραματικά και τα απόβλητα μιας τέτοιας παραγωγικής διαδικασίας είναι ιδιαίτερα ραδιενεργά.



Είναι φανερό ότι οι ενεργειακές ανάγκες συνεχώς θα αυξάνονται, αφού ο πληθυσμός της γης αυξάνεται με γοργούς ρυθμούς αλλά και η βελτίωση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου πολλαπλασιάζει τις δραστηριότητές του, οι οποίες τελικά απαιτούν περισσότερη κατανάλωση ενέργειας. Η μόνη απάντηση που προς το παρόν διαφαίνεται ότι θα περιορίσει δραστικά αυτά τα περιβαλλοντικά προβλήματα, είναι η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε).

2. Ανανεώσιμες Πηγές ενέργειας (ΑΠΕ)

Ως Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) ή αλλιώς **ήπιες μορφές ενέργειας** είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχονται από διάφορες φυσικές διαδικασίες. Πρόκειται για «καθαρές» μορφές ενέργειας, πολύ «φιλικές» στο περιβάλλον, που δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας. Επιπλέον, για την εκμετάλλευσή τους, δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, όπως εξόρυξη, άντληση ή καύση. Έτσι οι ΑΠΕ θεωρούνται από πολλούς μία αφετηρία για την επίλυση των οικολογικών προβλημάτων που αντιμετωπίζει η Γη. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι:

- Η **ηλιακή ενέργεια**, είναι η ενέργεια που προέρχεται από τον ήλιο. Η ηλιακή ακτινοβολία αξιοποιείται στις θερμικές εφαρμογές, κυρίως στην θέρμανση εσωτερικών χώρων και νερού οικιακής χρήσης και στις φωτοβολταϊκές εφαρμογές, για την μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρισμό.
- Η **αιολική ενέργεια**, πρόκειται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον άνεμο, η οποία πραγματοποιείται με τη χρήση τουρμπινών ή ανεμογεννητριών. Αποτελεί μορφή καθαρής ενέργειας που δεν μολύνει το περιβάλλον.
- Η μετατροπή της ενέργειας των υδατοπτώσεων με τη χρήση τουρμπινών παράγει την **υδροηλεκτρική ενέργεια**. Το κινούμενο νερό, σε συνδυασμό με φράγματα και δεξαμενές δημιουργεί μηχανική ενέργεια και μια γεννήτρια την μετατρέπει σε ηλεκτρική.
- Η **γεωθερμική ενέργεια** προέρχεται από το εσωτερικό της γης και σχετίζεται με την ηφαιστειότητα και τις ειδικότερες γεωλογικές και γεωτεκτονικές συνθήκες της κάθε περιοχής.
- Η **Βιομάζα** είναι η πηγή ενέργειας που προκύπτει από την καύση ξύλου και αγροτικών ή κτηνοτροφικών αποβλήτων. Η καύση της βιομάζας θέτει σε λειτουργία μια γεννήτρια που παράγει ηλεκτρισμό.
- Η παραγωγή ενέργειας από τα **κύματα ή τις παλίρροιες των υδάτων**. Η κίνηση του νερού προς μια δεξαμενή κατά την άνοδο της παλίρροιας και από την δεξαμενή κατά την άμπωτη κινεί τουρμπίνες και γεννήτριες που παράγουν ηλεκτρισμό.

3. Το Διεθνές ενδιαφέρον για το περιβάλλον

Η χρήση των ορυκτών καυσίμων και της πυρηνικής ενέργειας επηρέασε τις κλιματικές συνθήκες του πλανήτη, συσσώρευσε αέριους ρύπους στην ατμόσφαιρα, ρύπανε σε σημαντική έκταση τα επιφανειακά ύδατα, μείωσε τη βιοποικιλότητα και ακόμη μόλυνε περιοχές λόγω των πυρηνικών αποβλήτων. Η χρήση των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας προκάλεσε και συνεχίζει να προκαλεί έντονη περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Η ανάγκη για παγκόσμιο περιορισμό των εκπομπών των αέριων ρύπων οδήγησε στην **Παγκόσμια Συνδιάσκεψη του Ρίο το 1992**, όπου, στο πλαίσιο της Συνθήκης για τις Κλιματικές Αλλαγές, οι 106 επικεφαλής των βιομηχανικών χωρών δεσμεύτηκαν μεταξύ τους να μειώσουν μέχρι το 2000 τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Η δέσμευση αυτή ωστόσο δεν τηρήθηκε

(π.χ. από τις ΗΠΑ). Στη συνέχεια στην **Διάσκεψη του Βερολίνου, το Μάρτιο του 1995**, η Γερμανία εξήγγειλε μείωση των εκπομπών άνθρακα κατά 30% έως το 2005. Η Τρίτη **Διακυβερνητική Διάσκεψη για το Κλίμα στο Κιότο το 1997** δεν άλλαξε το τοπίο, αφού όχι μόνο δεν τηρήθηκε η απόφαση για την περιβόητη μείωση στην εκπομπή ρύπων κατά 5% μέχρι το 2010, αλλά πολλές ευρωπαϊκές χώρες αύξησαν τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Η Συνθήκη αναφέρει την εξαγορά δικαιωμάτων και ποσοστών ρύπων των λιγότερο αναπτυγμένων βιομηχανικών χωρών από τις πλέον αναπτυγμένες.

Σήμερα, η παγκόσμια αγορά φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι της τάξεως του 1 δις δολαρίων με ετήσια παραγωγή 151 MW, αποτελώντας μόλις το 1% της παγκόσμιας παραγωγής. Στόχος της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι έως το 2020, οι χώρες να είναι λιγότερο εξαρτημένες από συμβατικά καύσιμα και ταυτόχρονα ενεργειακά αποτελεσματικές. Για να επιτευχθούν οι στόχοι αυτοί απαιτείται η χρήση όλων των διαθέσιμων μορφών ενέργειας στην αναλογία που τους αντιστοιχεί, για την κάλυψη των αναγκών και με υπευθυνότητα απέναντι στο περιβάλλον.

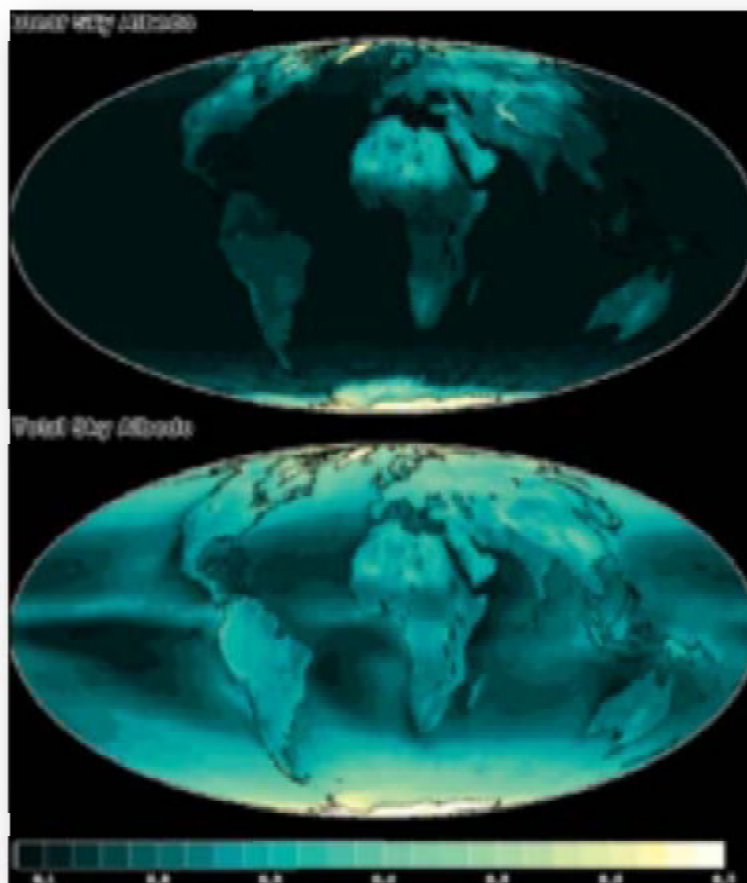
ii. ΕΝΕΡΓΕΙΑ

1. Ηλιακή ακτινοβολία

Ένας αστέρας με μάζα: $2 \times 10^{30} \text{kg}$, ακτίνα: 700.000km και ηλικία: 5 δισεκατομμύρια χρόνια αποτελεί την βασική πηγή ενέργειας, απαραίτητη για την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη μας. Η επιφανειακή θερμοκρασία του ηλίου εκτιμάται σε 5.800 K, η θερμοκρασία του πυρήνα του σε 14.000.000 K και η μέση απόστασή του από τη γη στα 150.000.000 km. Με ταχύτητα 300.000km/s, το φως, χρειάζεται περίπου 8,5 min για να τη διανύσει.

Καθώς οι ηλιακές ακτίνες περνούν από τη γήινη ατμόσφαιρα, τα φωτόνια σκεδάζονται στους υδρατμούς, τη σκόνη, τον καπνό και τα διάφορα σωματίδια. Ένα μέρος της σκεδαζόμενης

ακτινοβολίας φτάνει στην επιφάνεια της γης και το υπόλοιπο **διαχέεται** προς το διάστημα. Ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας **απορροφάται** από ορισμένα συστατικά της ατμόσφαιρας, όπως η υπεριώδης ακτινοβολία απορροφάται από τα μόρια του όζοντος. Τέλος, ένα τρίτο μέρος **ανακλάται** στα σύννεφα και στη συνέχεια διαχέεται προς το έδαφος, όπως φαίνεται και από μετρήσεις δορυφόρων στην εικόνα 2.1. Έτσι, σε κάθε σημείο της γης, και κατ' επέκταση σε κάθε ηλιακό συλλέκτη φτάνουν τρεις συνιστώσες της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας: Η **απευθείας ή άμεση B**, η **διάχυτη D** και η **διάχυτη ανακλώμενη από το έδαφος GR**.

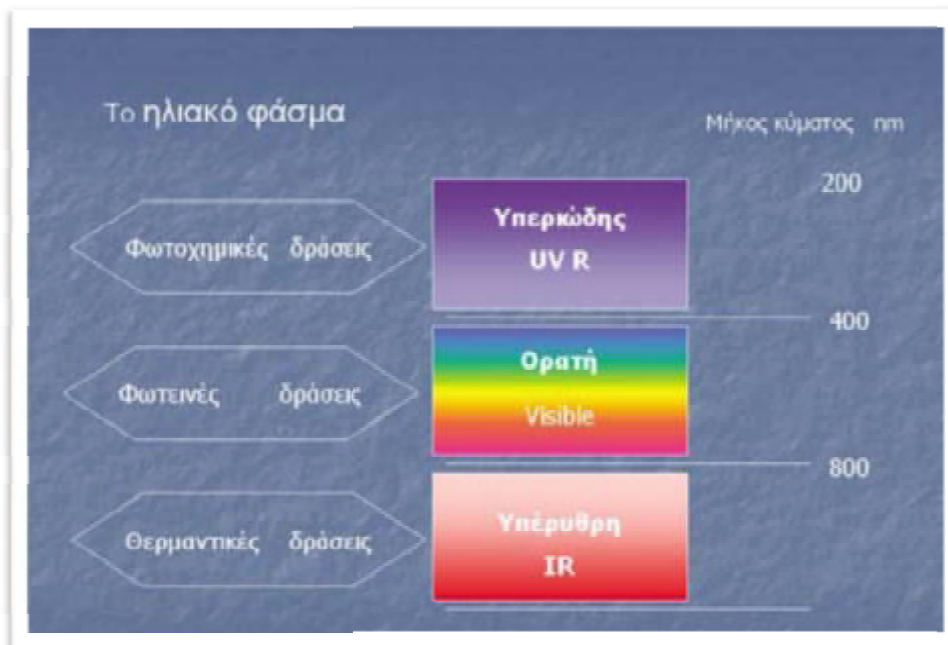


Εικ.ii.1. Αναπαράσταση της αντανακλαστικότητας της γης με και χωρίς σύννεφα.

2. Φασματική Κατανομή Ηλιακού Φάσματος

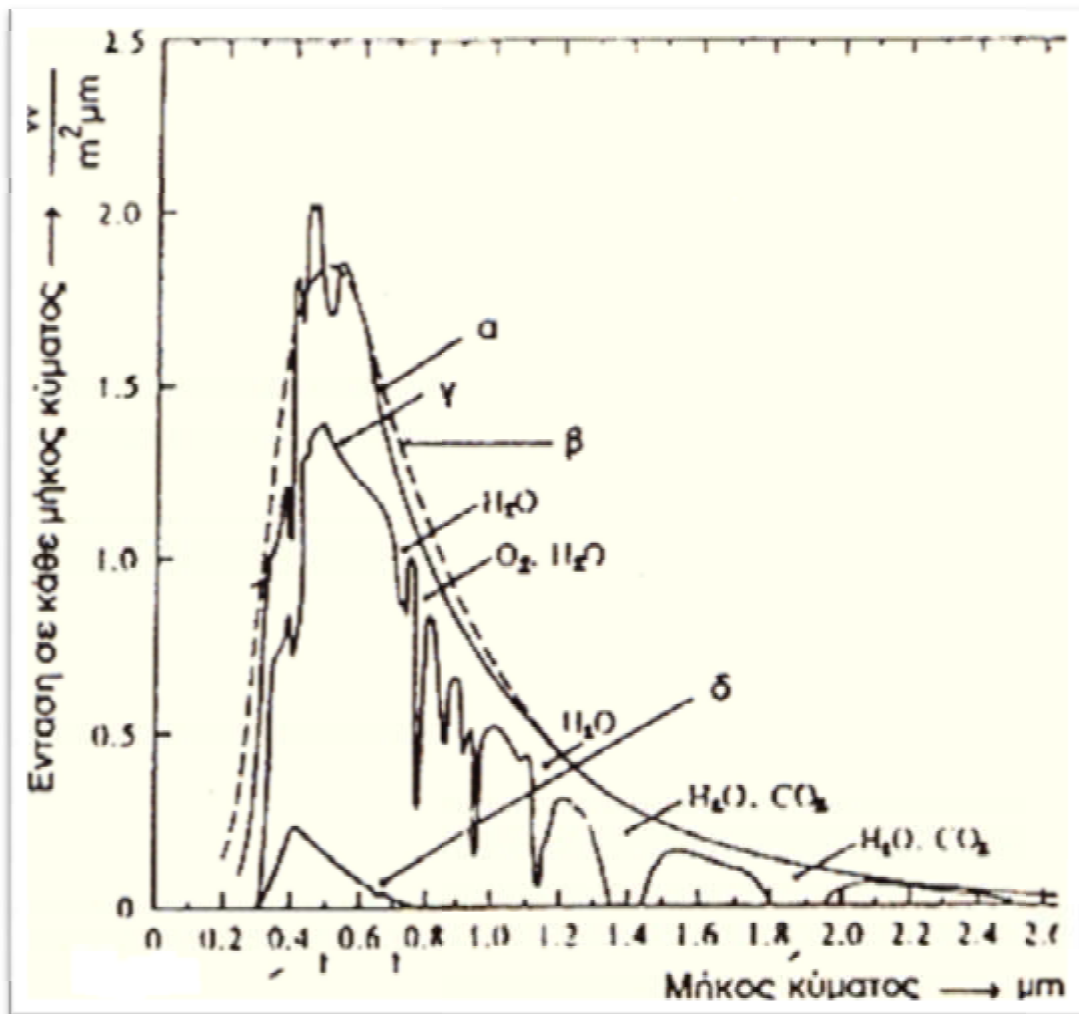
Ο ήλιος ακτινοβολεί ενέργεια από τα εξωτερικά του στρώματα προς το διάστημα που κατανέμεται σε όλες τις περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Εκπέμπει λοιπόν ακτινοβολία στην περιοχή των **ραδιοκυμάτων**, του **υπέρυθρου**, του **ορατού** και του **υπεριώδους**, στις **ακτίνες X και γ**. Επιπλέον, ο ήλιος εκπέμπει και σωματιδιακή ακτινοβολία μέσω του ηλιακού ανέμου. Κάθε μία από τις ακτινοβολίες αυτές μεταφέρει πληροφορίες οι οποίες αφορούν διαφορετικά φαινόμενα που συμβαίνουν σε διαφορετικά στρώματα του ήλιου.

Το ηλιακό φάσμα είναι σύνθετο με έντονο συνεχές υπόβαθρο που διακόπτεται από χιλιάδες σκοτεινές και λίγες φωτεινές γραμμές διάφορων εντάσεων. Πρώτος το μελέτησε ο Fraunhofer και αυτός είναι ο λόγος που φέρει το όνομά του. Από τη μελέτη του ηλιακού φάσματος ανιχνεύονται τα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται ο ήλιος καθώς και οι φυσικές συνθήκες που επικρατούν στην ατμόσφαιρά του. Το συνεχές υπόβαθρο του φάσματος προέρχεται από την φωτόσφαιρα ενώ οι γραμμές απορρόφησης από τα υπερκείμενα στρώματα στα οποία οφείλονται και μερικές λαμπρές γραμμές εκπομπής. Σχηματικά απεικονίζονται οι κύριες κατανομές ακτινοβολίας του ηλιακού φάσματος στη Εικόνα 2.2.



Εικ.ii.2. Ηλιακό ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Η διαμόρφωση του φάσματος του φωτός που εκπέμπει ο ήλιος προσομοιάζεται συνήθως με την ακτινοβολία ενός μελανού σώματος θερμοκρασίας περίπου 5800 K, όση είναι, κατά μέσο, η θερμοκρασία της φωτόσφαιρας του ήλιου. Η προσέγγιση αυτή είναι επαρκής για τη μελέτη των θερμικών εφαρμογών της ηλιακής ακτινοβολίας, όπως η θέρμανση του νερού. Στις περιπτώσεις αυτές μας ενδιαφέρει συνήθως η συνολική θερμική ισχύς της ακτινοβολίας και ο μηχανισμός μετάδοσης της θερμότητας όπως στους ηλιακούς συλλέκτες του θερμοσίφωνα ή τους θερμοσυσσωρευτικούς τοίχους των κτιρίων. Η κατανομή της ενέργειας του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος σε κάθε μήκος κύματος στην χρήσιμη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος απεικονίζεται στην Εικ.ii.3. Αντίθετα, η φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας καθορίζεται από τη λεπτομερειακή φασματική κατανομή της ακτινοβολίας, αφού τα ηλεκτρόνια τα οποία απορροφούν ενέργεια για να δημιουργήσουν διαφορά δυναμικού κατέχουν κβαντισμένες ενεργειακές στάθμες και επιπλέον ανήκουν σε κρυσταλλικές τροχιές συνεπώς η απορρόφηση της ακτινοβολίας δεν είναι άμεση για οποιαδήποτε συχνότητα.



Εικ.ii.3. Καμπύλες φασματικής κατανομής (ένταση για ορισμένες ακτινοβολίες σε σχέση με το μήκος κύματος)

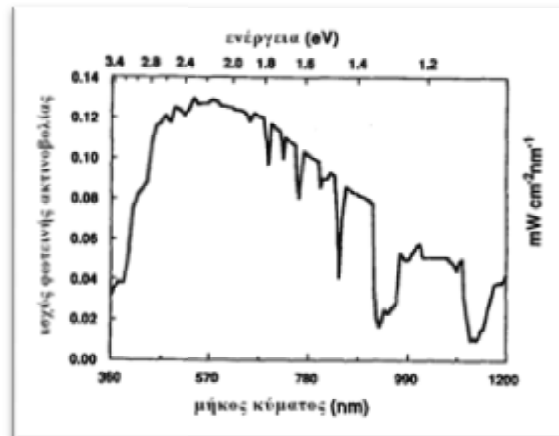
α. ηλιακό φάσμα έξω από την ατμόσφαιρα.

β. κατανομή ακτινοβολίας από μαύρο σώμα 6016ο C

γ. η ακτινοβολία που έχει διαπεράσει την ατμόσφαιρα κάθετα προς την επιφάνεια της γης

δ. διάχυτη ακτινοβολία

Το ηλιακό φως που φθάνει στη γη αποκτά τελικά μια πολύ πολύπλοκη φασματική κατανομή, που οφείλεται σε εκλεκτικές απορροφήσεις και σκεδάσεις στα συστατικά της ατμόσφαιρας που διασχίζει, όπως φαίνεται και στην Εικ.ii.4. Η τελική ισχύς της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης μετά την απορρόφησή της από τα διάφορα στρώματα και από την ανάκλαση από τα εξωτερικά στρώματα της γης. Παρατηρούμε ότι μεγαλύτερη ισχύ έχουμε στην περιοχή του ορατού φωτός.



Εικ.ii.4. Ισχύς φωτεινής ακτινοβολίας σε σχέση με το μήκος κύματος

3. Ηλεκτρική ενέργεια

Η ηλεκτρική ενέργεια είναι μια ευγενής μορφή ενέργειας επειδή δεν ρυπαίνει το περιβάλλον κατά την εφαρμογή της. Παράγεται από τη μετατροπή της θερμικής ενέργειας των καυσίμων, την υδραυλική, την πυρηνική και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Κάθε μετατροπή από μια μορφή ενέργειας σε μια άλλη συνοδεύεται από **απώλειες**. Χαρακτηριστικό μέγεθος αποτελεί ο **βαθμός απόδοσης η** , που ισούται με το πηλίκο του ποσού της νέας μορφής ενέργειας, προς το ποσό της ενέργειας που μετασχηματίστηκε.

Ο βαθμός απόδοσης ενός θερμικού σταθμού ηλεκτροπαραγωγής είναι περίπου $\eta = 0,35$. Τα βασικά χαρακτηριστικά μεγέθη της ηλεκτρικής ενέργειας είναι η **τάση V** (volt), η **ένταση I** (ampere) και η συχνότητα με την οποία μεταβάλλεται f (Hertz) το ηλεκτρικό πεδίο.

Διακρίνουμε δύο βασικούς τύπους ηλεκτρικού πεδίου:

- Το σταθερό (συνεχές ρεύμα, Direct current, **DC**) όπου η συχνότητα μεταβολής του ηλεκτρικού πεδίου είναι μηδέν Hz. (Τέτοιο είναι και το ρεύμα που παράγουν τα **φωτοβολταϊκά** και αυτό που μας δίνουν οι μπαταρίες)
- Το μεταβλητό (ή εάν μεταβάλλεται με σταθερό ρυθμό: εναλλασσόμενο) πεδίο (εναλλασσόμενο ρεύμα, Alternative current, **AC**) όπου το πλάτος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου μεταβάλλεται. (Τέτοιο είναι το **οικιακό ρεύμα**. Η τάση του δικτύου της ΔΕΗ είναι 230Volt ενώ η συχνότητα του δικτύου είναι 50Hz περίπου)

Στην περίπτωση του τριφασικού εναλλασσόμενου συστήματος η τροφοδοσία γίνεται από τρεις αγωγούς οι οποίοι έχουν φασική τάση 230 Volt ο καθένας αλλά έχουν διαφορά φάσης 120 μοιρών μεταξύ τους. Η πολική τάση (μεταξύ των αγωγών) είναι 400 Volt. Ο ηλεκτρισμός είναι η ροή των ηλεκτρονίων από ένα σημείο με υψηλό δυναμικό σε ένα άλλο με χαμηλό δυναμικό. Εμφανίζεται όταν εφαρμόζουμε ένα ηλεκτρικό πεδίο σε κάποια κατανάλωση (φορτίο).

Τα είδη των φορτίων είναι:

- Ωμικά (πχ μια αντίσταση)
- Επαγωγικά (πχ ένα πηνίο, κινητήρας)
- Χωρητικά (πχ ένας πυκνωτής)

(στην φύση πάντως δεν υπάρχουν υλικά ή φορτία που να έχουν απόλυτα ωμική, επαγωγική ή χωρητική συμπεριφορά)

Η **ισχύς P** περιγράφει το μέγεθος της στιγμιαίας δυνατότητας ενός συστήματος να παράγει (ή να καταναλώνει) μια μορφή **ενέργειας** όπως ηλεκτρική, θερμική κλπ. Η ενέργεια που καταναλώνεται ή παράγεται σε κάποιο χρονικό διάστημα ΔT ισούται με το ολοκλήρωμα της συνάρτησης της ισχύος **P(t)** στο χρονικό διάστημα ΔT . Μονάδα ηλεκτρικής ισχύος είναι το κιλοβάτ (kW). Ενώ μονάδα ηλεκτρικής ενέργειας είναι η κιλοβατώρα (kWh).

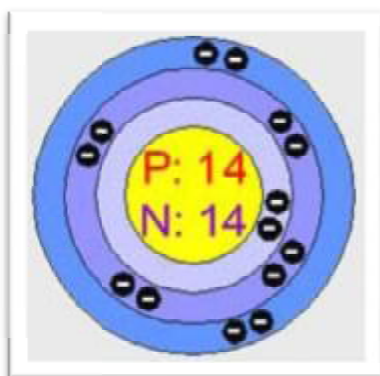
$$1 \text{ kWh} = 1 \text{ kW} \times 1 \text{ h} = 1 \text{ kilowatt-hour} = 1 \text{ κιλοβατώρα}$$

4. Ημιαγωγοί

Κάθε στερεό σώμα αποτελείται από άτομα και κάθε άτομο περιλαμβάνει έναν πυρήνα και έναν αριθμό ηλεκτρονίων, που περιφέρονται γύρω από αυτόν. Ο πυρήνας φέρει θετικό ηλεκτρικό φορτίο και τα ηλεκτρόνια αρνητικό. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας ονομάζονται ειδικότερα ηλεκτρόνια σθένους. Κάθε ηλεκτρόνιο σθένους έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, δηλαδή, βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη στάθμη ενέργειας.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα ονομάζεται η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα σώμα. Οι κατηγορίες των φυσικών υλικών σύμφωνα με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους είναι οι **αγωγοί** του ηλεκτρισμού, οι **μονωτές** και οι **ημιαγωγοί**.

Η διαφορετικότητα ενός ημιαγωγού έγκειται στον αριθμό των ηλεκτρονίων ενός ατόμου που βρίσκεται στην εξωτερική του στοιβάδα. Ο γνωστότερος ημιαγωγός που χρησιμοποιείται στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών κυττάρων είναι το πυρίτιο (Si), το οποίο αποτελεί την πρώτη ύλη για το 90% της αγοράς των φωτοβολταϊκών.



Εικ.ii.5. Πυρίτιο (Si)

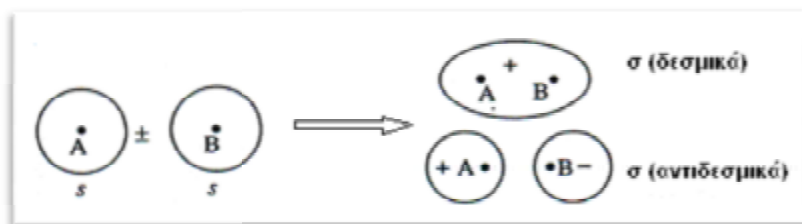
Το διοξείδιο του πυριτίου **SiO₂** (κύριο συστατικό της άμμου) είναι το δεύτερο σε αφθονία υλικό στη φύση μετά το οξυγόνο. Η παραγωγή του καθαρού πυριτίου είναι μια περίπλοκη διεργασία, στην οποία και οφείλεται και το μεγάλο κόστος των φωτοβολταϊκών. Το **SiO₂** είναι

ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον, μορφοποιείται και λιώνει εύκολα και οι ηλεκτρικές του ιδιότητες διατηρούνται μέχρι και στους 125°C , γεγονός που επιτρέπει την χρήση του σε ιδιαίτερα δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες.

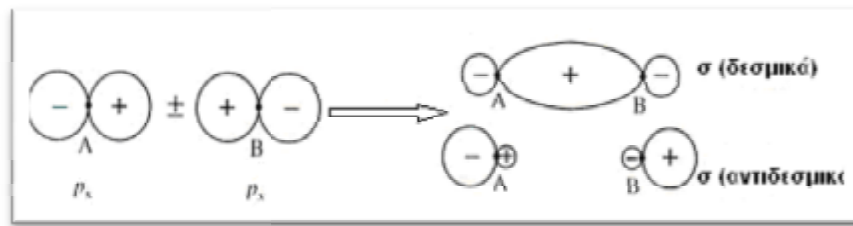
A. Θεωρία ενεργειακών ζωνών

Όταν μεμονωμένα μόρια αλληλεπιδρούν, ώστε να σχηματίσουν ένα στερεό αλλάζει η ενεργειακή κατανομή των σταθμών τους. Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας του ενός ατόμου και μέρος της καμπύλης του γειτονικού του (καθώς τα άτομα αλληλεπιδρούν) αλληλοαναιρούνται και έτσι γίνεται δυνατή η οριζόντια μετακίνηση των ηλεκτρονίων. Κοντά στη επιφάνεια του κρυστάλλου η καμπύλη δυναμικής ενέργειας του τελευταίου ατόμου παραμένει αμετάβλητη και γι' αυτό το ονομάζουμε **φράγμα δυναμικού**.

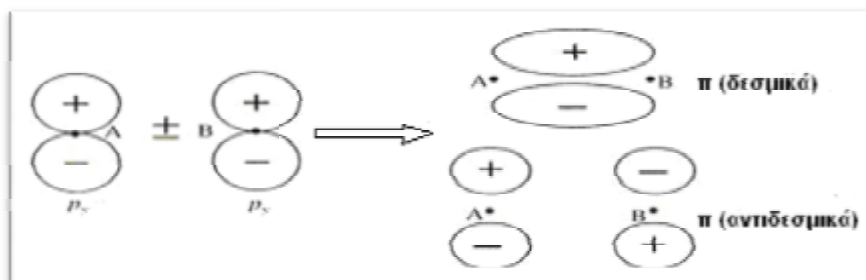
Η αλλαγή των ενεργειακών κατανομών των ηλεκτρονικών και ο σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών παρουσιάζεται σε μια αλυσίδα από ίδια άτομα η οποία αυξάνει συνεχώς μέχρι να γίνει άπειρη. Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια σθένους τους, ανήκουν μόνο σε καταστάσεις s και p . Έτσι, στη περίπτωση που μόνο δύο άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους οι συνδυασμοί των εξωτερικών τροχιακών τους, που είναι εφικτοί, φαίνονται στις παρακάτω εικόνες:



Εικ.ii.6. Επικάλυψη δύο s τροχιακών για το σχηματισμό ενός δεσμικού και ενός αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού



Εικ.ii.7. Επικάλυψη δύο P_x τροχιακών για το σχηματισμό ενός δεσμικού και ενός αντιδεσμικού σ μοριακού τροχιακού

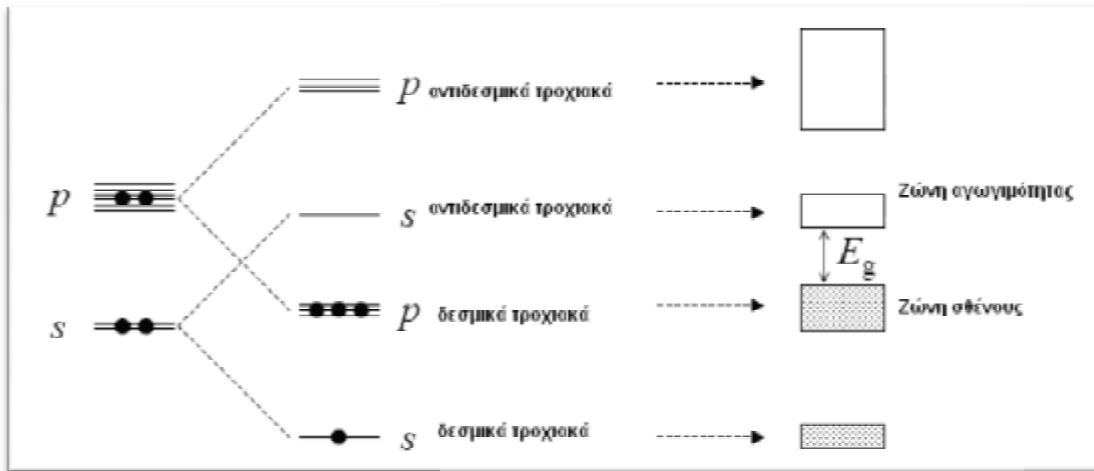


Εικ.ii.8. Επικάλυψη δύο p_y τροχιακών και ο σχηματισμός ενός δεσμικού και ενός αντιδεσμικού π μοριακού τροχιακού

Παρατηρούμε ότι συνδυάζοντας δύο ατομικά τροχιακά s ή p οδηγούμαστε στη δημιουργία δύο διαφορετικών ειδών μοριακών τροχιακών. Αυτά είναι τα δεσμικά και τα αντιδεσμικά όπου η κύρια διαφορά τους είναι ως προς τις ενέργειες τους.

Γενικά από το μοντέλο του ιόντος του μορίου του υδρογόνου γνωρίζουμε ότι το **δεσμικό μοριακό τροχιακό** ονομάζεται έτσι γιατί το ηλεκτρόνιο έχει χαμηλότερη ενέργεια σε σύγκριση με τα ηλεκτρόνια των απομονωμένων ατόμων. Ενώ το αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό γιατί η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αυξημένη σε σχέση με την ενέργεια των ηλεκτρονίων των απομονωμένων ατόμων.

Στα στερεά το πλήθος των ατόμων είναι της τάξης του $N \sim 10^{23}$ και άρα μετά την επικάλυψη των ατομικών τροχιακών λαμβάνουμε N ενεργειακές στάθμες. Αυτές δημιουργούν ένα σχεδόν συνεχές φάσμα το οποίο αποτελεί τις ενεργειακές ζώνες. Οι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια καταστάσεις ορίζουν τη ζώνη σθένους ενώ η ζώνη αγωγιμότητας ορίζεται από τις άδειες καταστάσεις.



Εικ.ii.9. Επικάλυψη των s και p τροχιακών στους ημιαγωγούς και σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών [<http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY475/>]

Στην Εικ.ii.9. παρατηρούμε πως από την επικάλυψη ενός s και ενός p τροχιακού καταλήγουμε σε άπειρες ενεργειακές στάθμες. Επιπλέον, διακρίνουμε ότι οι επιτρεπτές ενεργειακές ζώνες χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες ζώνες ενεργειών. Το εύρος κάθε απαγορευμένης ενεργειακής ζώνης ονομάζεται ενεργειακό χάσμα E_g .

Σε κάθε σύστημα υπάρχει ένας συγκεκριμένος αριθμός ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα στους δεσμούς όπου και αυτά καταλαμβάνουν τις επιτρεπτές στάθμες του κρυσταλλικού πλέγματος. Η τελευταία ζώνη που έχει κατειλημμένα τροχιακά αποκαλείται **ζώνη σθένους** ενώ η πρώτη ζώνη που δεν έχει όλες τις ενεργειακές στάθμες κατειλημμένες ονομάζεται **ζώνη αγωγιμότητας**. Οπότε η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας χωρίζονται με το E_g έτσι ώστε το ενεργειακό χάσμα να είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ενέργειας E_c του κατώτερου άκρου της ζώνης αγωγιμότητας και της ενέργειας E_v της κορυφής της ζώνης σθένους, όπου:

$$E_g = E_c - E_v$$

Η ενέργεια που απαιτείται να βρεθεί εκτός κρυστάλλου ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στην κορυφή της ζώνης σθένους ονομάζεται ενεργειακό κατώφλι E_t και δίνεται από τον τύπο:

$$E_t = E_{\infty} - E_v$$

Ανάλογα με το αν η τελευταία κατειλημμένη στάθμη των ατόμων που σχηματίζουν το στερεό είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, αντίστοιχα η τελευταία ενεργειακή ζώνη θα είναι επίσης πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη. Αν μια ζώνη είναι πλήρως κατειλημμένη τα ηλεκτρόνια της δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού, δεν μπορούν να πάρουν ενέργεια από εξωτερική πηγή ή ηλεκτρικό πεδίο και να κινηθούν, αφού δεν υπάρχουν για αυτά διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις συμπληρωμένες. Έτσι, η αγωγιμότητα του κάθε υλικού (ηλεκτρική και θερμική) οφείλεται μόνο στα ηλεκτρόνια των τελευταίων ζωνών.

Η κβαντομηχανική μελέτη της κίνησης των ηλεκτρονίων στο στερεό αναφέρει ότι τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται μέσα στον όγκο του στερεού σαν να ήταν ελεύθερα, χωρίς να συγκρούονται με τα ιόντα, λόγω της κυματικής συμπεριφοράς τους.

B. Ενέργεια Fermi

Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης στάθμης ενός συστήματος φερμιονίων στο απόλυτο μηδέν και γενικότερα ενός στερεού ονομάζεται **ενέργεια Fermi** E_F . Τυπικές τιμές της ενέργειας Fermi είναι ~5 eV και δίνεται από τον τύπο:

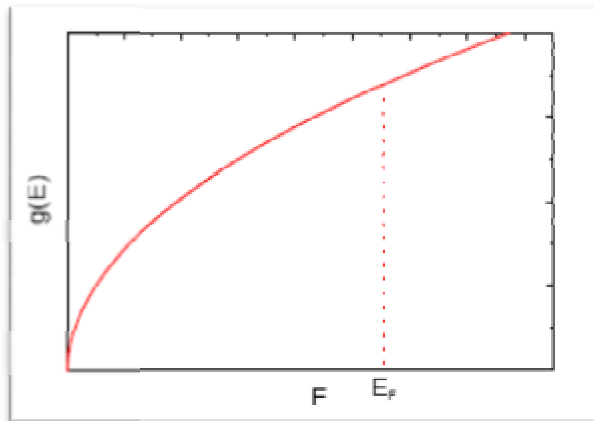
$$E_F = \hbar^2/2m (3\pi^2 n)^{2/3}$$

,όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου.

Η **πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων** $g(E)$ μας εξυπηρετεί στο να διαπιστώσουμε εάν είναι ομοιόμορφη η κατανομή του αριθμού των ηλεκτρονίων στις διάφορες ενεργειακές καταστάσεις. Ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ανά μονάδα όγκου, που αντιστοιχούν σε ενέργεια E στο ενεργειακό εύρος γύρω από την τιμή dE , δηλαδή πόσες καταστάσεις έχουμε ανά μονάδα όγκου με ενέργεια μεταξύ $E+dE$.

Εάν dN ο αριθμός των καταστάσεων που οι ενέργειες τους καλύπτουν ενεργειακή περιοχή dE τότε η ποσότητα $g(E)$ ονομάζεται πυκνότητα καταστάσεων και δίνεται από τον τύπο:

$$g(E) = dN/dE = (L^3/2\pi^2)[2m/\hbar^2]^{3/2} E^{1/2}$$



Εικ.ii.10. Διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας

Όπως φαίνεται και στην Εικ.ii.10., η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων αυξάνει παραβολικά με την E . Αυτό σημαίνει ότι οι περισσότερες καταστάσεις που είναι διαθέσιμες για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι σε υψηλότερες ενέργειες.

Η πυκνότητα καταστάσεων ανά μονάδα όγκου δίνεται από τον τύπο:

$$N(E) = g(E)/V$$

, όπου V είναι ο όγκος του στερεού.

Γ. Μέταλλο, ημιαγωγός, μονωτής

Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη του στερεού είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, τα υλικά διακρίνονται σε **μονωτές**, **αγωγούς** (μέταλλα) και **ημιαγωγούς**.

Στους αγωγούς (μέταλλα) η τελευταία ζώνη δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Τα ηλεκτρόνια, ειδικά αυτά που βρίσκονται κοντά στην ενέργεια Fermi, με μια πολύ μικρή θερμοκρασιακή διέγερση ή εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου μπορούν να κινηθούν, έχοντας ως αποτέλεσμα το υλικό να είναι αγωγίμο. Στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια, ενώ δεν συγκρούονται με τα ιόντα του κρυστάλλου, συγκρούονται με τις κρυσταλλικές ατέλειες (προσμίξεις, δομικές ατέλειες) και με τις ταλαντώσεις των ιόντων, δηλαδή με οτιδήποτε αποτελεί απόκλιση από την περιοδικότητα.

Στους μονωτές δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη και με μεγάλη απόσταση από τη ζώνη αγωγιμότητας (της τάξης των 5-10 eV). Έτσι, τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται ως κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

Εκτός από τους μονωτές και τους αγωγούς υπάρχει και μια ενδιάμεση κατηγορία υλικών, με σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, οι ημιαγωγοί. Η ηλεκτρονική διάταξη των ημιαγωγών είναι όμοια με εκείνη των μονωτών, με διαφορά ότι το χάσμα εδώ είναι πολύ μικρότερο (0.5-3.5 eV). Έτσι, ενώ σε $T=0^{\circ}\text{K}$ οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες αρκετά ηλεκτρόνια έχουν μεταφερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό έχει γίνει αγωγίμο. Στα μέταλλα επιπλέον, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα, στους μονωτές είναι πολύ μεγάλο ενώ στους ημιαγωγούς η ζώνη αγωγιμότητας είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους από τους μονωτές.



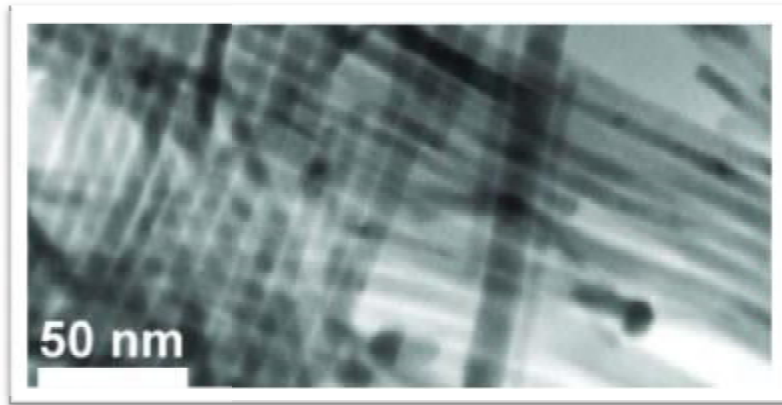
Εικ.ii.11. Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για μέταλλο, μονωτή και ημιαγωγό

Επίσης, μπορούμε να διαχωρίσουμε τους ημιαγωγούς σε δύο κύριες κατηγορίες, στους ενδογενείς και στους εξωγενείς. Οι ενδογενείς ημιαγωγοί αποτελούν από υψηλής καθαρότητας ημιαγώγιμα στοιχεία όπως το Si, Ge. Σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν μια συμπληρωμένη ζώνη σθένους και μια κενή ζώνη αγωγιμότητας. Οι εξωγενείς ημιαγωγοί ονομάζονται και ημιαγωγοί προσμίξεων. Μπορούμε να εισάγουμε ένα άτομο (πρόσμιξη) ή να υπάρχει έλλειψη κάποιου. Ανάλογα με την πρόσμιξη χωρίζονται σε, τύπου p, όπου το άτομο της πρόσμιξης είναι δέκτης ηλεκτρονίων και τύπου n όπου το άτομο της πρόσμιξης είναι δότης ηλεκτρονίων. Επομένως, έχουν καταστάσεις δότη ή δέκτη στη ζώνη αγωγιμότητας ή σθένους αντίστοιχα.

Δ. Νανοκρυσταλλικοί ημιαγωγοί – Οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες

Η μείωση της διάστασης ενός οποιουδήποτε υλικού από ένα μεγάλο κομμάτι στην κλίμακα των νανομέτρων αλλάζει τις πιο βασικές του ιδιότητες. Η θέση των νάνο-υλικών είναι ανάμεσα σε δύο πεδία: της χημείας (λιγότερο από 1 nm ή 1000 άτομα) και της φυσικής στερεάς κατάστασης (περισσότερο από 10 nm ή 10000 άτομα). Τα νανοσωματίδια είναι διαφορετικά από την ογκώδη μορφή του υλικού, δεδομένου του ποσοστού των ατόμων που είναι πάνω ή κοντά στην επιφάνεια. Για την εφαρμογή των νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών θα ήταν ουσιαστικό να μπορούμε να ελέγξουμε με ακρίβεια το κρυσταλλικό του μέγεθος, την κρυσταλλική του δομή και την επιφάνεια. Το μέγεθος και η δομή παίζουν κυρίαρχο ρόλο στις τελικές φωτοχημικές και

φωτοφυσικές ιδιότητες του ημιαγωγού, όπως είναι το ενεργειακό χάσμα, η απορρόφηση και η φωτοαγωγιμότητα.



Εικ.ii.12. Νανοκρυσταλλικός ημιαγωγός

Σ' έναν ημιαγωγό ο "κβαντικός περιορισμός" εμφανίζεται όταν ηλεκτρόνια και οπές είναι εγκλωβισμένα από πιθανά φράγματα με κενά χώρου λιγότερα από το μήκος κύματος του de Broglie. Αυτοί οι κβαντικοί περιορισμοί προκαλούν αλλαγές στο οπτικό χάσμα στα υλικά, την διαφορά ενέργειας μεταξύ γεμάτων και κενών ζωνών ενώ μπορούν να κάνουν αυτές τις ζώνες διακεκριμένες. Αυτά τα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι επίσης σε πολλές χαμηλοδιάστατες δομές διαθέσιμα για την "ώθηση" οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Τα ηλεκτρικά φορτία, ηλεκτρόνια και οπές, μπορούν να θέσουν όρια σε 1, 2, 3, χωρικές διαστάσεις: το **κβαντικό πηγάδι**, το **κβαντικό σύρμα** και την **κβαντική ψηφίδα**.

Οι νανοκρυσταλλικοί ημιαγωγοί μπορούν να θεωρηθούν κβαντικές ψηφίδες γιατί τα ηλεκτρικά φορτία μπορούν να θέσουν όρια σε 3D χώρο. Μια μείωση στον αριθμό των ατόμων, συνεισφέρει στη μορφοποίηση ξεχωριστών ηλεκτρονιακών επιπέδων. Όσο μειώνεται το κρυσταλλικό τους μέγεθος, λιγότερο από το μέγεθος της διαμέτρου του εξιτονίου, η ηλεκτρονιακή δομή σθένους και οι ταινίες μετάδοσης ηλεκτρισμού γίνονται πιο διακεκριμένες, όπως αναφέρθηκε, και το ενεργειακό χάσμα μεγαλώνει.

Πολλές από τις ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών οφείλονται στα ηλεκτρόνια σθένους και αγωγιμότητας και ειδικότερα οι **οπτικές ιδιότητες** που σχετίζονται με τα ηλεκτρόνια τα οποία μπορούν να απορροφήσουν ενέργεια και να μεταπηδήσουν σε ενεργειακές στάθμες ανώτερης ενέργειας στην ίδια ή σε άλλη ζώνη.

Στην περίπτωση του κβαντικού πηγαδιού ενώ τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας θα είναι απεντοπισμένα ως προς τις δύο μακροσκοπικές διαστάσεις του μέσου, θα είναι περιορισμένα ως προς την τρίτη που βρίσκεται στη νανομετρική περιοχή. Αυτό συμβαίνει γιατί εκεί οι διαστάσεις του υλικού γίνονται συγκρίσιμες με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στο πλέγμα. Όταν αυτό συμβαίνει ο απεντοπισμός δεν υφίσταται και τα ηλεκτρόνια υφίστανται κβαντικό περιορισμό. Αυτή η μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αποτελεί μια από τις αιτίες εμφάνισης κβαντικών φαινομένων. Αλλαγές στις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων μπορούν να οφείλονται και στις διαφορετικές διαστάσεις του.

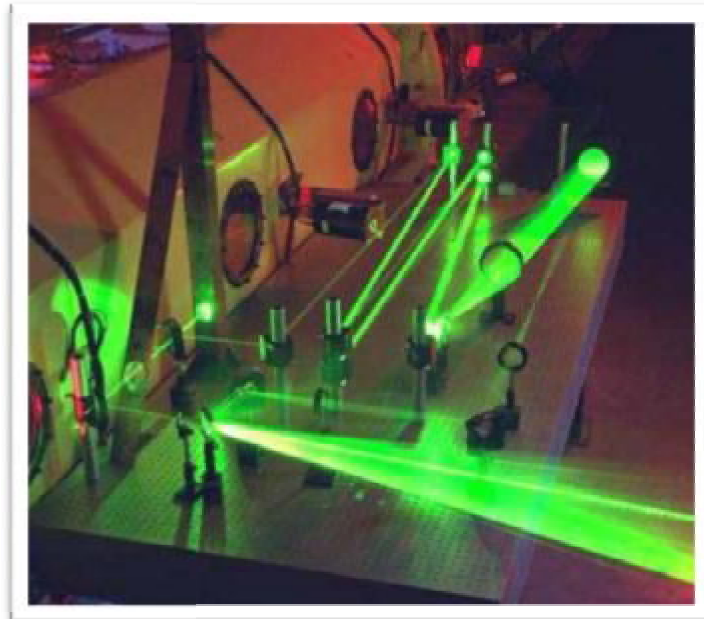
Οι εφαρμογές των χαμηλοδιάστατων ημιαγωγών είναι πολλές και ποικίλες και με ιδιαίτερη ανάπτυξη, κάποιες από αυτές είναι σε **φωτοβολταϊκές συσκευές** (ηλιακά κελιά), στην βιολογία σε **βιοαισθητήρες απεικόνισης**, σε **διόδους εκπεμπόμενου φως (LEDs)**, σε **κβαντικούς υπολογισμούς**, σε **στοιχεία μνήμης**, σε **φωτοανιχνευτές** ακόμα και σε **λέιζερ**, Flat-panel displays.



Εικ.ii.13. Εφαρμογή ημιαγωγικών κβαντικών τελειών σε φωτοβολταϊκά κελιά



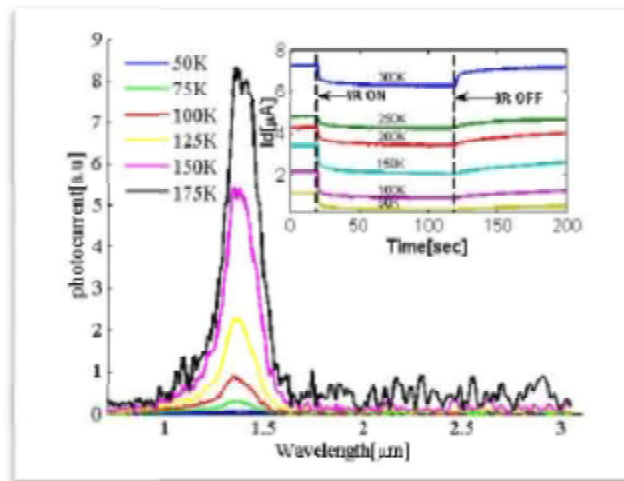
Εικ.ii.14. Εφαρμογή ημιαγωγικών κβαντικών τελειών σε LEDs



Εικ.ii.15. Εφαρμογή ημιαγωγικών κβαντικών τελειών σε lasers

Ε. Φωτοαγωγιμότητα

Φωτοαγωγιμότητα είναι η οποιαδήποτε αύξηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού ως συνέπεια της έκθεσης του σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Οι κβαντικές ψηφίδες έχουν αυτή την ιδιότητα. Δηλαδή με την έκθεση σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να μεταβάλλεται από μη αγωγή σε αγωγή. Στην περίπτωση τώρα που έχουμε κβαντική ψηφίδα GaN/AlN παρατηρείται αρνητική φωτοαγωγιμότητα όταν αυτή εκτίθεται σε υπέρυθρη ακτινοβολία και αυτό παρουσιάζεται στην Εικ. 2.16. .



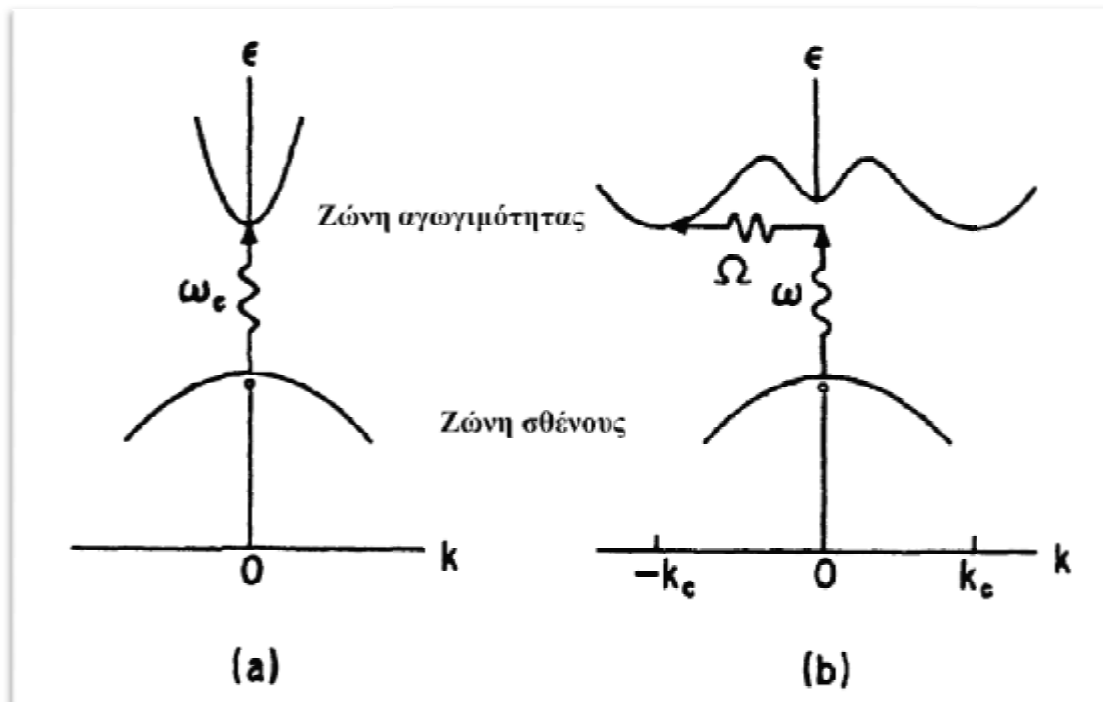
Εικ.ii.16. Φάσμα φωτοαγωγιμότητας συναρτήσει του μήκους κύματος και στο εσωτερικό η ακτινοβολία και οι βαθμοί θερμοκρασίας για ένα στρώμα QD

ΣΤ. Απορρόφηση φωτός από ημιαγωγούς

Η απαραίτητη συνθήκη για την **απορρόφηση φωτός συχνότητας ν** από έναν ημιαγωγό είναι: $\nu \geq \nu_{\min} = E_g/h$, αφού το πρώτο επιτρεπτό επίπεδο για ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση ισορροπίας απέχει ενέργεια E_g από την αρχική του θέση. Η απορρόφηση φωτονίων γενικότερα, θα πρέπει να υπακούει στην αρχή διατήρησης της ενέργειας: $h \cdot \nu = \Delta E = E_{\text{τελ}} - E_{\text{αρχ}}$ και στην

αρχή διατήρησης της ορμής: $h \cdot q_{\text{φωτονίου}} = k_{\text{τελ}} - k_{\text{αρχ}}$, όπου $k_{\text{αρχ,τελ}}$ είναι η αρχική και τελική ορμή του ηλεκτρονίου και q η ορμή του φωτονίου.

Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αντιστοιχούν σε κάθετη μετάβαση στο διάγραμμα $E(\mathbf{k})$, όπως στο σχήμα ii.17, όπου απεικονίζονται οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για ένα ημιαγωγό συνάρτηση της περιοδικότητας \mathbf{k} του ηλεκτρονίου στο κρυσταλλικό πλέγμα.



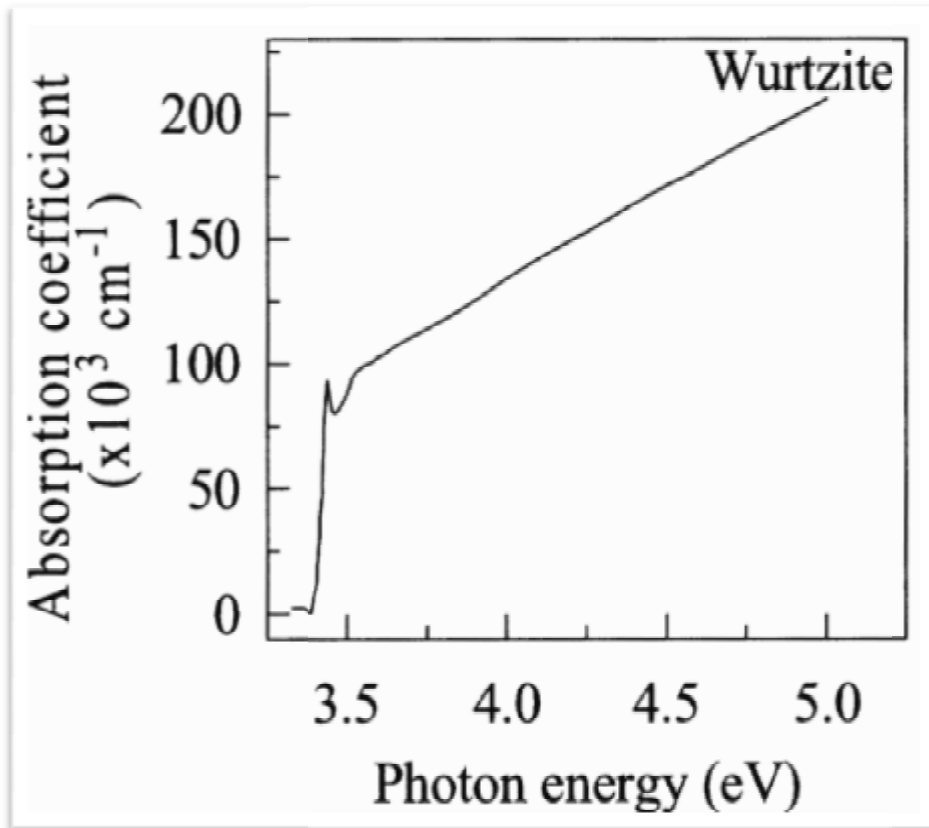
Εικ.ii.17. Διαδικασία απορρόφησης φωτός σε ένα ημιαγωγό (εμφανίζονται οι δύο ζώνες αγωγιμότητας και σθένους) α) άμεση μετάβαση του ηλεκτρονίου από τη μια ζώνη στην άλλη χωρίς αλλαγή του κύματος διανύσματος k β) έμμεση μετάβαση που λαμβάνει χώρα και ένα φωνόνιο

Εξαιτίας της μη διατήρησης της ορμής, μεταπτώσεις εντός της ίδιας ζώνης δεν επιτρέπονται. Υπάρχουν όμως τα φωνόνια που συμμετέχουν ενεργά στις μεταπτώσεις, συμβάλλοντας στη διατήρηση της ορμής. Σε αυτή την περίπτωση, φωνόνια εκπέμπονται και απορροφούνται. Ο τύπος για την έκφραση της διατήρησης της ορμής είναι: $k_{\text{αρχ}} \pm q_{\text{φωτονίου}} = k_{\text{τελ}} + \Omega_{\text{φωτονίου}}$ όπου Ω είναι η ορμή του φωνονίου. Στις άμεσες μεταπτώσεις, δεν απαιτείται η συνεισφορά των φωνονίων για τη διατήρηση της ορμής και στις έμμεσες, τα φωνόνια είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ορμής.

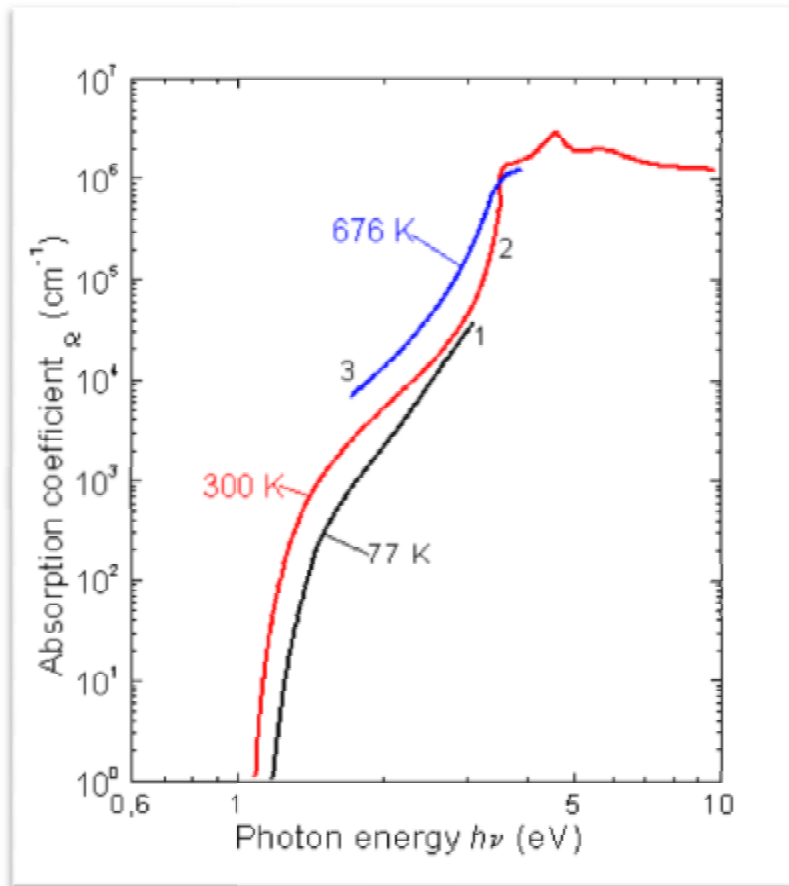
Οι ημιαγωγοί που έχουν έμμεσο ενεργειακό χάσμα παρουσιάζουν χαμηλότερους συντελεστές απορρόφησης α (όπως το TiO_2 το οποίο στα 320 nm έχει $\alpha = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, που σημαίνει ότι για

την απορρόφηση του 90% του φωτός πρέπει αυτό να διανύσει απόσταση 384cm).

Για παράδειγμα το GaAs έχει συντελεστή απορρόφησης στο ίδιο μήκος κύματος 0.73 cm^{-1} , που σημαίνει ότι σε σχέση με τους ημιαγωγούς που έχουν άμεσο ενεργειακό χάσμα το φως στην τελευταία περίπτωση απορροφάται σε 130μm.



Εικ.ii.18. Συντελεστής απορρόφησης για άμεσου χάσματος ημιαγωγού GaN σε θερμοκρασία δωματίου[Muth]



Εικ.ii.19. Συντελεστής απορρόφησης για εμμέσου χάσματος ημιαγωγό Si σε θερμοκρασία δωματίου[Sze]

Στην Εικ.ii.18. παρατηρούμε απότομη απορρόφηση για ενέργειες μεγαλύτερες από τα 3.5eV. Επιπλέον, η κορυφή που εμφανίζεται στη αρχή του φάσματος σε χαμηλές ενέργειες οφείλεται στη απορρόφηση φωτός με τη σύζευξη ηλεκτρονίου και οπής. Στην Εικ.ii.19. παρατηρούμε ομαλή απορρόφηση, σε σχέση μ' αυτήν στους ημιαγωγούς άμεσου χάσματος. Αυτό συμβαίνει λόγω της εκπομπής φωνονίων στους ημιαγωγούς έμμεσων χασμάτων, γεγονός που δεν ισχύει για τους ημιαγωγούς άμεσων χασμάτων.

iii. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ

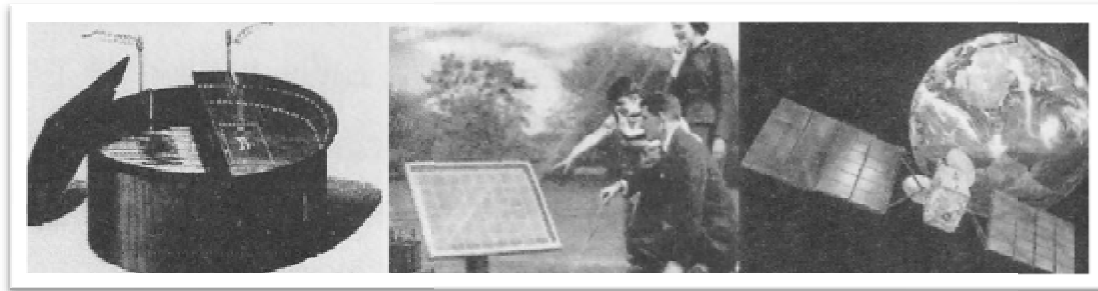
Η σύγχρονη τεχνολογία έδωσε τη δυνατότητα εκμετάλλευσης της ενέργειας της ηλιακής ακτινοβολίας με τη χρήση των ηλιακών φωτοβολταϊκών συστημάτων, η λειτουργία των οποίων στηρίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, δηλαδή την άμεση μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Όπως τα φυτά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική έτσι και τα φωτοβολταϊκά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική.

Τα φωτοβολταϊκά μπορούν να σχεδιαστούν για μια πληθώρα εφαρμογών και λειτουργικών απαιτήσεων και παράλληλα να χρησιμοποιηθούν είτε για κεντρική είτε για κατακεκομημένη παραγωγή ισχύος. Τα συστήματα αυτά δεν έχουν κινούμενα μέρη, είναι εύκολα επεκτάσιμα, ακόμη και μεταφέρισιμα σε μερικές περιπτώσεις. Η ενεργειακή ανεξαρτησία και η συμβατότητα με το περιβάλλον είναι δύο από τα ελκυστικότερα χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Το καύσιμο “ηλιακό φως” είναι δωρεάν και δεν παράγεται θόρυβος ή μόλυνση από τη λειτουργία του συστήματος. Γενικά, τα φωτοβολταϊκά συστήματα που είναι καλά σχεδιασμένα και σωστά εγκατεστημένα, απαιτούν ελάχιστη συντήρηση και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Οι επιστήμονες αντιμετωπίζουν τις νέες προκλήσεις της τεχνολογίας με ενθαρρυντικά αποτελέσματα, αφού τα φωτοβολταϊκά εξελίσσονται σε ένα υλικό που προσφέρει ολοένα και περισσότερα οικολογικά, τεχνολογικά, αισθητικά – αρχιτεκτονικά και κοινωνικοοικονομικά οφέλη.

1. Τα φωτοβολταϊκά στο πέρασμα των χρόνων

Ο όρος “φωτοβολταϊκό” (photovoltaic) προέρχεται από την Ελληνική λέξη “φως” (phos) και “βολταϊκός” (voltaic) που σημαίνει ηλεκτρικός και προέρχεται από τον Ιταλό επιστήμονα Volta. Ο όρος “photo-voltaic” χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1849 στην Αγγλία. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο Φυσικό Alexandre Edmond Becquerel το 1839. Κατά την διάρκεια πειραμάτων του με μια ηλεκτρολυτική επαφή φτιαγμένη από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια, ανακάλυψε ότι μπορεί να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα όταν συγκεκριμένες

κατασκευές εκτεθούν στο φως.



Εικ.iii.1. Η πρώτη μηχανή φωτοβολταϊκού στοιχείου του Becquerel
Φωτοβολταϊκό σύστημα του 1954
Φωτοβολταϊκά κύτταρα για την χρήση στο διάστημα

Το 1873 ο Smith ανακάλυψε την φωτοαγωγιμότητα του σεληνίου και το 1876 οι Αμερικάνοι Adams και Day χρησιμοποιώντας έναν κρύσταλλο σεληνίου έκαναν επίδειξη αυτού του φαινομένου. Η απόδοση στην περίπτωση αυτή ήταν μόνο 1%. Την εξήγηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου (υπόθεση του φωτονίου) διατύπωσε το 1905 ο Albert Einstein, για την οποία πήρε το Νόμπελ το 1921. Το 1918 η έρευνα του Πολωνού Czochralski είχε ως αποτέλεσμα την μέθοδο παραγωγής ημιαγωγού μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Si), η οποία σε βελτιωμένη μορφή χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα.

Το 1949, οι Αμερικάνοι Shockley, Bardeen και Brattain ανακάλυψαν το τρανζίστορ διευκρινίζοντας τη φυσική των p-n επαφών των ημιαγωγικών υλικών. Στο μεταξύ η κβαντική θεωρία είχε ξεδιπλωθεί και ο δρόμος για τις πρώτες πρακτικές εφαρμογές είχε ανοίξει. Το πρώτο φωτοβολταϊκό κύτταρο στα εργαστήρια της Bell με απόδοση κοντά στο 6% κατασκευάστηκε το 1956, ενώ αργότερα κατασκευάστηκε το φωτοβολταϊκό κύτταρο από πυρίτιο, το οποίο λειτουργούσε με απόδοση 10%.

Η γρήγορη ανάπτυξη της τεχνολογίας με την εξερεύνηση του διαστήματος δημιούργησε εξαιρετικές προοπτικές για την χρήση των φωτοβολταϊκών κυττάρων. Το 1958, 108 ηλιακά κύτταρα είχαν σταλεί στο διάστημα για δοκιμή. Το 1962 η μεγαλύτερη φωτοβολταϊκή εγκατάσταση στον κόσμο γίνεται σε έναν φάρο στην Ιαπωνία από την εταιρία Sharp, με εγκατεστημένη ισχύ 242Wp. Το 1970, η ετήσια παραγωγή φωτοβολταϊκών πλαισίων για διαστημικές εφαρμογές ήταν 500m², ενώ στα μέσα της δεκαετίας, ξεκίνησε η επίγεια χρήση, παίρνοντας ώθηση από την πετρελαϊκή κρίση του 1973-74 και δίνοντας ερεθίσματα για την εκπόνηση πληθώρας ερευνητικών μελετών. Η προσπάθεια της επιστημονικής κοινότητας ήταν να μειωθεί το κόστος των φωτοβολταϊκών πλαισίων, με την εύρεση νέων, φθηνότερων και αποδοτικότερων υλικών. Οι υψηλές τιμές στα φωτοβολταϊκά ήταν ο σημαντικότερος λόγος που

δεν υπήρχε ιδιαίτερη αποδοχή από την αγορά. Ενδεικτικά, η τιμή των φωτοβολταϊκών ξεκινάει το 1956 από τα 500\$ ανά εγκατεστημένο Watt, ενώ το 1970 αγγίζει τα 100\$/Watt. Το 1973 οι βελτιώσεις στις μεθόδους παραγωγής φέρνουν το κόστος των φωτοβολταϊκών στα 50\$/Watt.

Η εξέλιξη αρχίζει πλέον να γίνεται με ταχύτερους ρυθμούς. Το 1980 η εταιρία ARCO Solar εγκαθιστά στην Καλιφόρνια 1MW, χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα και σύστημα παρακολούθησης της τροχιάς του ηλίου 2 αξόνων. Το 1983 η παγκόσμια παραγωγή φβ φτάνει τα 22MW. Το 1999 η εταιρία Spectrolab σε συνεργασία με το NREL αναπτύσσουν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 32,3%. Το στοιχείο αυτό είναι συνδυασμός τριών υλικών (στρώσεων) και ειδικό για εφαρμογές σε συγκεντρωτικά συστήματα CPV. Την ίδια χρονιά το ρεκόρ στην απόδοση των λεπτών υμενίων (thin films) φτάνει στο 18.8%. Η παραγωγή όλων των τεχνολογιών των φβ πλαισίων φτάνει συνολικά τα 200 MW.

Σήμερα, τα φωτοβολταϊκά έχουν γίνει μέρος της καθημερινής μας ζωής. Το φάσμα των εφαρμογών τους κυμαίνεται από μικρής κλίμακας συστήματα σε ρολόγια και υπολογιστές τσέπης, μέχρι εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος. Η αργή διείσδυση των φωτοβολταϊκών στην αγορά οφείλεται κυρίως στις τεχνικές και οικονομικές δυσκολίες που αντιμετωπίζουν οι κατασκευαστές στην παραγωγική διαδικασία κατά την προσπάθεια τους να δημιουργήσουν καθαρά ημιαγώγιμα υλικά (όπως το κρυσταλλικό πυρίτιο).

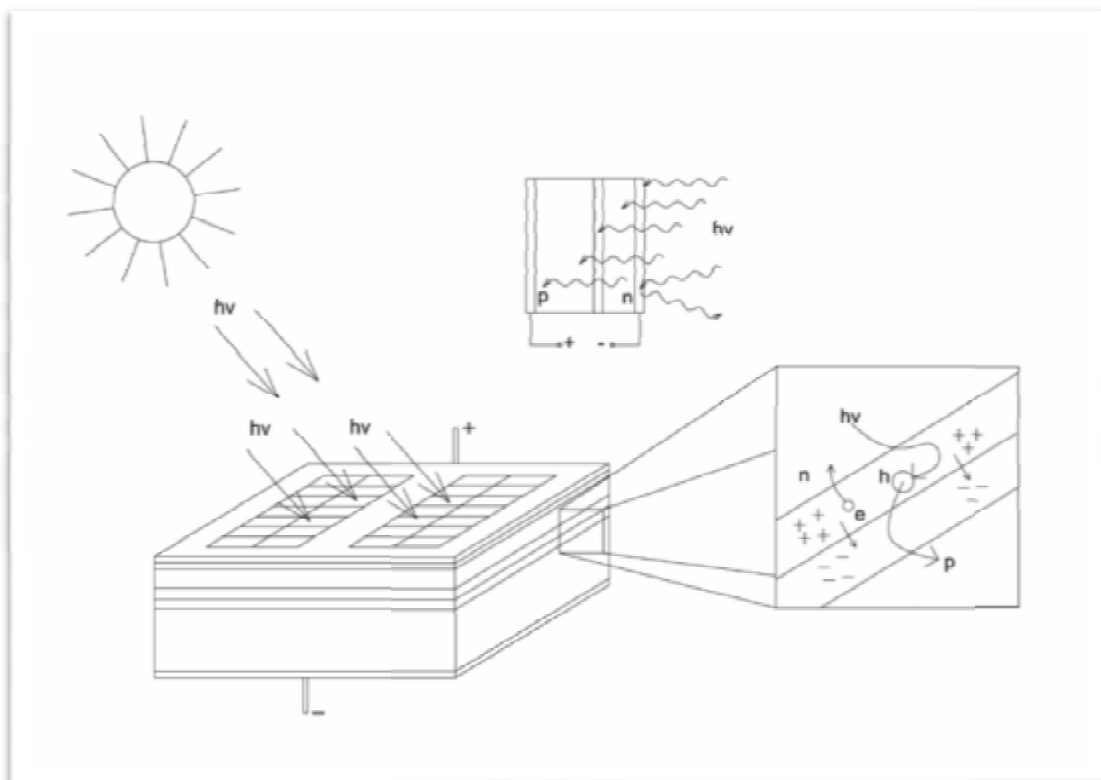
Οι νέες τεχνολογίες των λεπτών υμενίων (thin films) έχουν επιτύχει σημαντική μείωση του απαιτούμενου όγκου πυριτίου ή των άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται και συνεπώς μείωση στις τιμές των φωτοβολταϊκών. Από το 2004 η μαζική είσοδος μεγάλων εταιρειών στον χώρο των φωτοβολταϊκών φέρνει την μαζική παραγωγή των πλαισίων και αυτή με την σειρά της την μείωση της τιμής τους (6,5 ευρώ/Wp) και ταυτόχρονα παγιώνεται στην συνείδηση των επενδυτών αλλά και των καταναλωτών ενέργειας. Σημαντικός παράγοντας της εξέλιξης αποτέλεσε το πρωτόκολλο του Κιότο και άλλες διεθνείς συμφωνίες που ακολούθησαν κάτω από την πίεση των περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Η Γερμανία και η Ιαπωνία κυριαρχούν στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών πλαισίων και πλέον στις περισσότερες αναπτυγμένες χώρες αρχίζουν να υιοθετούν τις τεχνολογίες των φωτοβολταϊκών, είτε με την παραγωγή εξοπλισμού, είτε με την κατασκευή φωτοβολταϊκών εγκαταστάσεων. Η παραγωγή των φωτοβολταϊκών διπλασιάζεται κάθε 2 χρόνια. Το 2004 έφτασε τα 1.200 MW φβ, ενώ το 2008, η συνολική παγκόσμια εγκατάσταση φωτοβολταϊκών έφτασε τα 15.200 MW.

2. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Η άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό γίνεται με τα ηλιακά κύτταρα και βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Το φαινόμενο αυτό στηρίζεται στην εμφάνιση διαφοράς δυναμικού όταν τα φωτόνια του φωτός προσπέσουν σε ημιαγώγιμα υλικά στα οποία υπάρχει εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.

Όταν το φως προσπίπτει σε μια επιφάνεια είτε **ανακλάται**, είτε την **διαπερνά**, είτε **απορροφάται** από το υλικό της επιφάνειας. Η απορρόφηση του φωτός ουσιαστικά σημαίνει την μετατροπή του σε μια άλλη μορφή ενέργειας, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας. Οι ημιαγωγοί είναι υλικά τα οποία έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρική.



Εικ.iii.2. Δομή ενός τυπικού φβ στοιχείου. Εγκάρσια τομή του κυττάρου / σχηματική παράσταση σε τρεις διαστάσεις του φβ στοιχείου

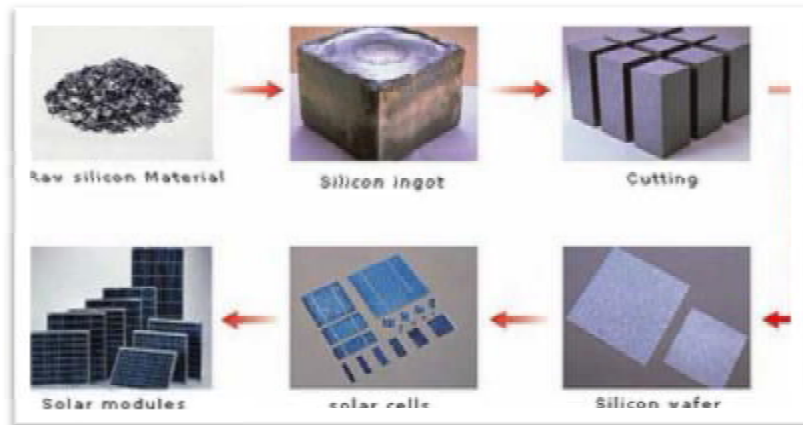
Εάν φέρουμε σε επαφή δύο ημιαγωγούς **τύπου p** και **τύπου n**, δημιουργείται μια δίοδος, ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στην επαφή των δύο υλικών το οποίο επιτρέπει την κίνηση ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση μόνο. Τα δύο αυτά υλικά αποκτούν τις ημιαγωγίμες ιδιότητές τους με πρόσμειξη άλλων στοιχείων (π.χ. βόριο και φωσφόρο) δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Οι προσμείξεις χαρακτηρίζουν τον κρύσταλλο δεκτικό είτε σε θετικά φορτία, υλικό **τύπου p**, που έχει πλεόνασμα ηλεκτρονίων, είτε σε αρνητικά φορτία, υλικό **τύπου n**, που έχει πλεόνασμα οπών (άτομα με έλλειμμα ηλεκτρονίων). Τα επιπλέον ηλεκτρόνια της επαφής **τύπου n** έλκονται από τις οπές τις επαφής **τύπου p**. Αυτό το ζευγάρι των δύο υλικών είναι το δομικό στοιχείο του φωτοβολταϊκού κελιού και η βάση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Όταν μία επαφή δέχεται ηλιακή ακτινοβολία κάθε φωτόνιο της με ενέργεια $h\nu$ μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα E_g του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώνει ένα ηλεκτρόνιο.

Το ηλιακό φως προσπίπτει στο φωτοβολταϊκό κελί (επαφή p-n) και ένα μέρος από τα φωτόνια της ηλιακής ακτίνας φτάνει στην επιφάνεια των δύο υλικών, διεγείροντας τα ηλεκτρόνια στον κρύσταλλο του ημιαγωγού. Αφού ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα της περιοχής, απελευθερώνονται και μέσω των ατόμων του ημιαγωγού κινούνται στο κελί και στη συνέχεια στο εξωτερικό κύκλωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, απελευθερώνουν την ενέργειά τους με τη μορφή ωφέλιμου έργου και επιστρέφουν στην ηλιακό κελί.

Για τη δημιουργία μιας επαφής p-n, παρασκευάζεται αρχικά το βασικό υλικό, του καθαρού ημιαγωγού, όπως το πυρίτιο ή το γερμάνιο κ.α. Στη συνέχεια δημιουργούνται οι περιοχές τύπου n και p, προσθέτοντας, με κατάλληλες μεθόδους άλλα στοιχεία.

Πάνω από την περιοχή n, η οποία προσανατολίζεται στον ήλιο, κατασκευάζεται ένα δίκτυο μεταλλικών ηλεκτροδίων για να συλλέγει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και ένα αντί-ανακλαστικό επίστρωμα SiO_2 , το οποίο αντανάκλα την ηλιακή ακτινοβολία, επομένως αυξάνει την ακτινοβολία που απορροφάται.



Εικ.iii.3. Διάγραμμα κατασκευής φωτοβολταϊκού, <http://solarphotovoltaic.blogspot.com/>

3. Θεωρία έτερο-επαφών ημιαγωγού-μετάλλου Schottky

Ένας τύπος επαφής μετάλλου – ημιαγωγού είναι οι επαφές φραγμού ή μη ωμικές, που δεν επιτρέπουν εύκολη ροή ηλεκτρονίων από το μέταλλο στον ημιαγωγό για την εξισορρόπηση φορτίων χώρου στον ημιαγωγό. Το πρώτο μοντέλο που περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά τέτοιων επαφών είναι η θεωρία του Schottky (και Mott) που υποστήριξαν ότι η παρατηρούμενη ανόρθωση μπορεί να εξηγηθεί υποθέτοντας ότι τα ηλεκτρόνια περνούν πάνω από ένα φραγμό δυναμικού μέσω της διαδικασίας της ολίσθησης και διάχυσης.

Το δυναμικό φραγμού δημιουργείται λόγω των διαφορετικών επιπέδων των ενεργειών Fermi. Οι βασικές ιδιότητες μιας επαφής μεταξύ δύο υλικών με διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες χαρακτηρίζονται από τη διαφορά στα έργα εξαγωγής. Όταν τα υλικά έρθουν σε επαφή, οι ενέργειες Fermi πρέπει να εξισωθούν κατά μήκος της επαφής. Η εξίσωση αυτή της ενέργειας Fermi μπορεί να απαιτήσει μια μεταφορά φορτίου από το ένα υλικό στο άλλο, το οποίο με τη σειρά του έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Όταν δύο υλικά με διαφορετικά έργα εξαγωγής έρθουν σε επαφή, δημιουργείται μεταξύ τους μια διαφορά δυναμικού, γνωστή ως φράγμα δυναμικού. Το έργο εξόδου είναι η διαφορά

ενέργειας μεταξύ της στάθμης του κενού και της στάθμης Fermi στον ημιαγωγό. Το φράγμα Schottky μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου n που σχηματίζεται όταν το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από αυτό του ημιαγωγού.

Η θεωρία τους εκφράζεται ως εξής: $\Phi_{bo} = \Phi_m - \chi_s$
,όπου:

Φ_{bo} : Φραγμός δυναμικού επαφής, χωρίς εφαρμοζόμενη τάση

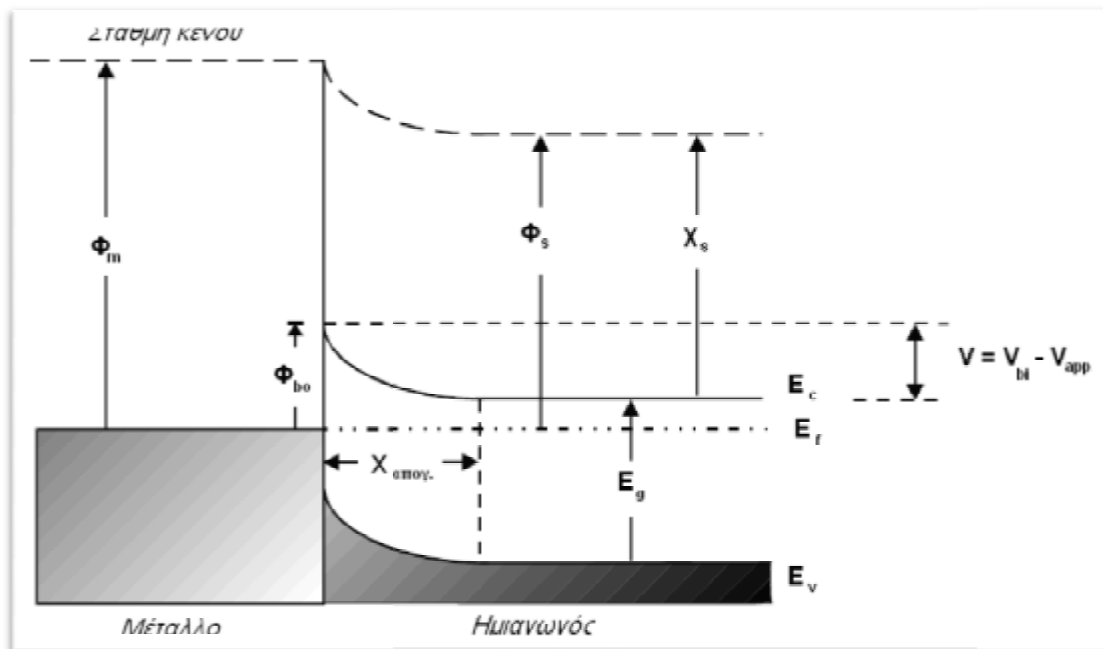
Φ_m : Έργο εξόδου του μετάλλου

χ_s : Ηλεκτρονική συνάφεια (η διαφορά ενέργειας μεταξύ της στάθμης αναφοράς του κενού και του πυθμένα της ταινίας αγωγιμότητας) και δίνεται από τον τύπο: $\chi_s = \Phi_s - (E_c - E_f)$ όπου

Φ_s : Έργο εξόδου του ημιαγωγού

E_c : Ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας

E_f : Στάθμη Fermi



Εικ.iii.4. Ένα φράγμα Schottky μεταξύ μετάλλου-ημιαγωγού τύπου n, που σχηματίζεται όταν το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από αυτό του ημιαγωγού.

Αν ο ημιαγωγός είναι τύπου n, τότε $\Phi_m > \Phi_s$ δίνει μια επαφή φραγμού, όπου Φ_m έργο εξόδου του μετάλλου και Φ_s έργο εξόδου του ημιαγωγού, αν $\Phi_m < \Phi_s$ τότε δίνει μια ωμική επαφή.

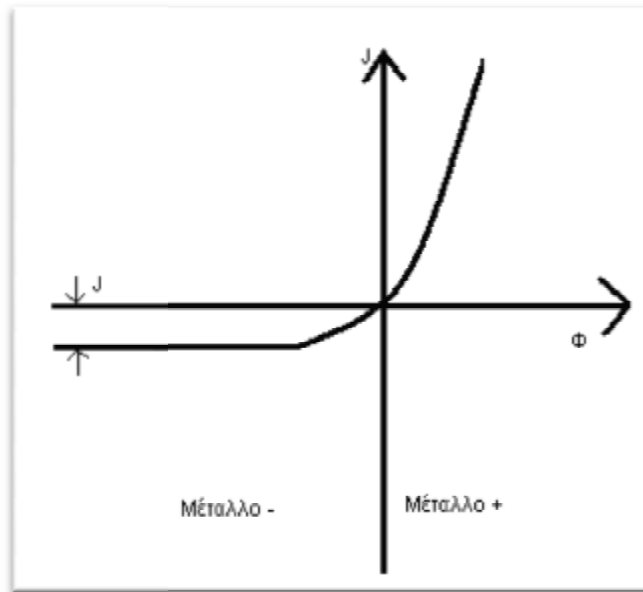
Άρα, στην περίπτωση όπου $\Phi_m > \Phi_s$ η επαφή μεταξύ του μετάλλου και του ημιαγωγού έχει

σαν αποτέλεσμα τη ροή των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, για να εξισωθούν οι ενέργειες Fermi στα δύο υλικά. Το αποτέλεσμα είναι η συσσώρευση ενός αρνητικού φορτίου στη μεταλλική πλευρά της επαφής και ένα θετικά φορτισμένο στρώμα απογύμνωσης στον ημιαγωγό μ' ένα αντίστοιχο φράγμα δυναμικού στη επιφάνεια.

Αυτό το είδος επαφής ονομάζεται φράγμα Schottky. Στον ημιαγωγό αναπτύσσεται ένα εσωτερικό πεδίο με $\Phi_D = \Phi_m - \Phi_s$, όπου Φ_D το δυναμικό διάχυσης ή δυναμικό επαφής. Η πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο μέταλλο είναι τόσο μεγάλη, ώστε εκεί το στρώμα συσσώρευσης περιορίζεται στα πρώτα ατομικά στρώματα που γειτονεύουν με τη επιφάνεια.

Η κορυφή του φράγματος βρίσκεται $\Phi_m - \chi_s$ πάνω από τα στάθμη Fermi στο μέταλλο και $\Phi_D = \Phi_m - \Phi_s$ πάνω από τον πυθμένα της ταινίας αγωγιμότητας στον ημιαγωγό, αφού $\Phi_s - \chi_s$ είναι η ενεργειακή απόσταση μεταξύ του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και της στάθμης Fermi. Ας σημειωθεί ότι το δυναμικό διάχυσης Φ_D αντιπροσωπεύει ένα αληθινό ηλεκτρικό πεδίο και γίνεται προφανές από την καμπύλωση και του άκρου της ταινίας αγωγιμότητας και της στάθμης του κενού.

Αν σε μια επαφή φραγμού εφαρμοστεί μια τάση, η πολικότητα της τάσης είναι κρίσιμη για τον προσδιορισμό του ρεύματος που μετράμε. Αν στον ημιαγωγό τύπου n, το μέταλλο είναι θετικό, τότε το δυναμικό διάχυσης στον ημιαγωγό ελαττώνεται στο $\Phi_m - \Phi_s - \Phi_{app}$ και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμα για να ρεύσουν από το μέταλλο στον ημιαγωγό αυξάνεται εκθετικά. Αν όμως, το μέταλλο είναι αρνητικό, η ροή των ηλεκτρονίων από το μέταλλο στον ημιαγωγό καθορίζεται από μια ισοδύναμη θερμοϊονική εκπομπή πάνω από το φράγμα των $\Phi_m - \chi_s$.



Εικ.iii.5. Αντιπροσωπευτική μεταβολή του ρεύματος με την εφαρμοζόμενη τάση για ένα φράγμα Schottky πάνω σ' έναν ημιαγωγό τύπου n.

Η ροή του ρεύματος από το μέταλλο στον ημιαγωγό δίνεται τυπικά από την $J_{m-s} = AT^2 \exp[-(\Phi_m - X_s)/kT]$ ενώ η ροή ρεύματος από τον ημιαγωγό στο μέταλλο δίνεται τυπικά από την $J_{s-m} = AT^2 \exp[-(\Phi_m - X_s - \Phi_{app})/kT]$. Η συνολική ροή ρεύματος, επομένως, δίνεται από την $J_{ολ} = AT^2 \exp[-(\Phi_m - X_s)/kT] \exp[-(\Phi_{app}/kT)-1]$.

Γενικά το ρεύμα έχει τη μορφή $J = J_0 [\exp(\Phi_{app}/kT)-1]$, η οποία με λίγες τροποποιήσεις μπορεί να εφαρμοστεί για τη μεταβολή του ρεύματος ως ενός την τάση για μια μεγάλη ποικιλία επαφών. Για ορθή πόλωση με Φ_{app} θετικό έχουμε $J = J_0 \exp(\Phi_{app}/kT)$. Για ανάστροφη πόλωση με Φ_{app} αρνητικό έχουμε $J = -J_0$. Για ανάστροφο ρεύμα έχουμε: $J = AT^2 \exp[-(\Phi_m - X_s)/kT]$

Μηχανισμός μεταφοράς ρεύματος σε δίοδο Schottky

Η μεταφορά ρεύματος στη δίοδο (υπό τάση) γίνεται με εκπομπή πάνω από το φραγμό, είναι ουσιαστικά μια διαδικασία δύο βημάτων: πρώτο, τα ηλεκτρόνια πρέπει να μεταφερθούν μέσω ενός περιοχής απογύμνωσης και αυτό επιτυγχάνεται με το μηχανισμό ενός διάχυσης και ολίσθησης, δεύτερο, πρέπει να υποστούν μια εκπομπή πάνω από το φράγμα μέσα στο μέταλλο και αυτό ρυθμίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του μετάλλου ανά δευτερόλεπτο.

Εκφράζεται από τη σχέση: $I = A A^{**} T^2 \exp(-\Phi_{bo}/KT) \exp[(V_{eff}/\eta KT)-1]$, όπου

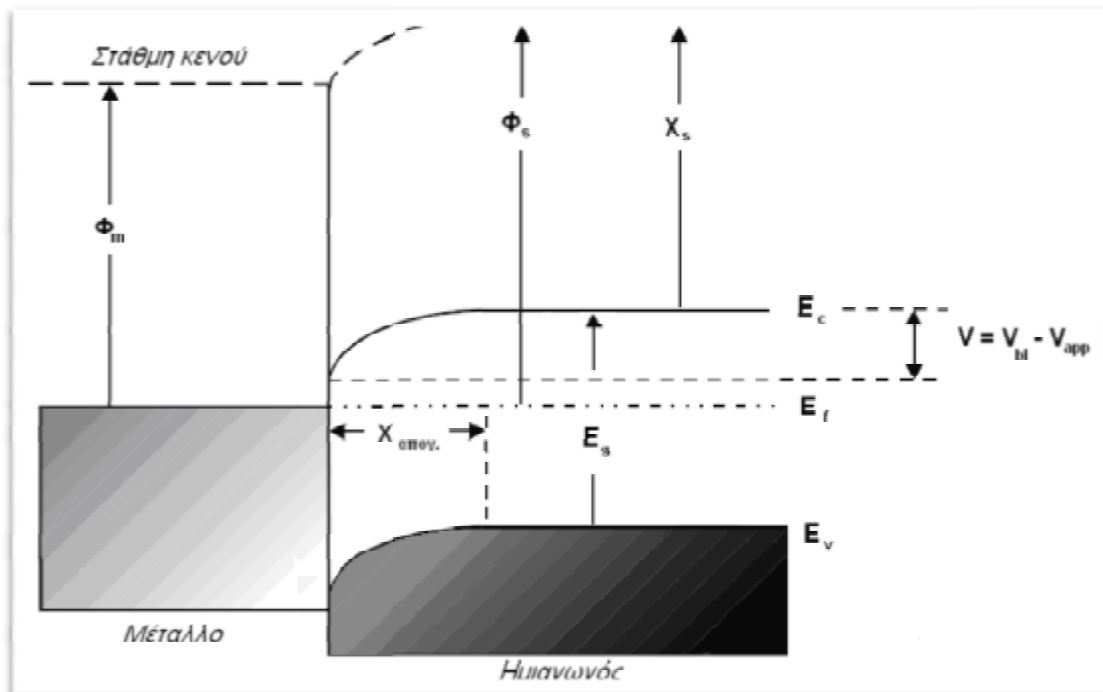
A: το εμβαδόν ενός ενεργού επιφάνειας του ανιχνευτή (εμβαδόν μετάλλου)
A**: τροποποιημένη σταθερά Richardson για την κοινή επιφάνεια μετάλλου / ημιαγωγού
T: Θερμοκρασία (Kelvin)
K: σταθερά Boltzmann
Q: φορτίο ηλεκτρονίου
V_{eff}: Ενεργός τάση κατά μήκος επαφής
η: Παράγοντας ιδεατότητας

Ωμικές επαφές μετάλλου ημιαγωγού

Οι ωμικές επαφές είναι ο δεύτερος τύπος επαφών μετάλλου – ημιαγωγού. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι επιτρέπουν την ροή ηλεκτρονίων και απαιτούνται σε ηλεκτρικές μετρήσεις όπου θέλουμε να υπάρχει ένα εφαρμοζόμενο πεδίο κατά μήκος του ημιαγωγού και όχι κατά μήκος ενός επαφής μετάλλου – ημιαγωγού.

Η ροή ηλεκτρονίων από το μέταλλο στον ημιαγωγό, έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό θετικού φορτίου (στρώμα απογύμνωσης) στο μέταλλο και αρνητικό στρώμα συσσώρευσης στον ημιαγωγό. Σ' αυτές τις επαφές πρέπει $\Phi_m < \Phi_s$.

Το στρώμα αυτό συσσώρευσης στον ημιαγωγό λειτουργεί σαν μια αποθήκη ηλεκτρονίων για αγωγιμότητα στο υλικό, που είναι διαθέσιμη στην επαφή και έτσι εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου μετρά μόνο την αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Επειδή η ηλεκτρονική πυκνότητα στο μέταλλο είναι $10^4 - 10^6$ φορές μεγαλύτερη από ότι στον ημιαγωγό, το στρώμα απογύμνωσης στο μέταλλο είναι μόνο $10^{-3} - 10^{-2}$ αυτού που τυπικά βρίσκεται σε ένα ημιαγωγό και είναι πάλι περιορισμένο σε λίγα ατομικά στρώματα κοντά στην επιφάνεια.



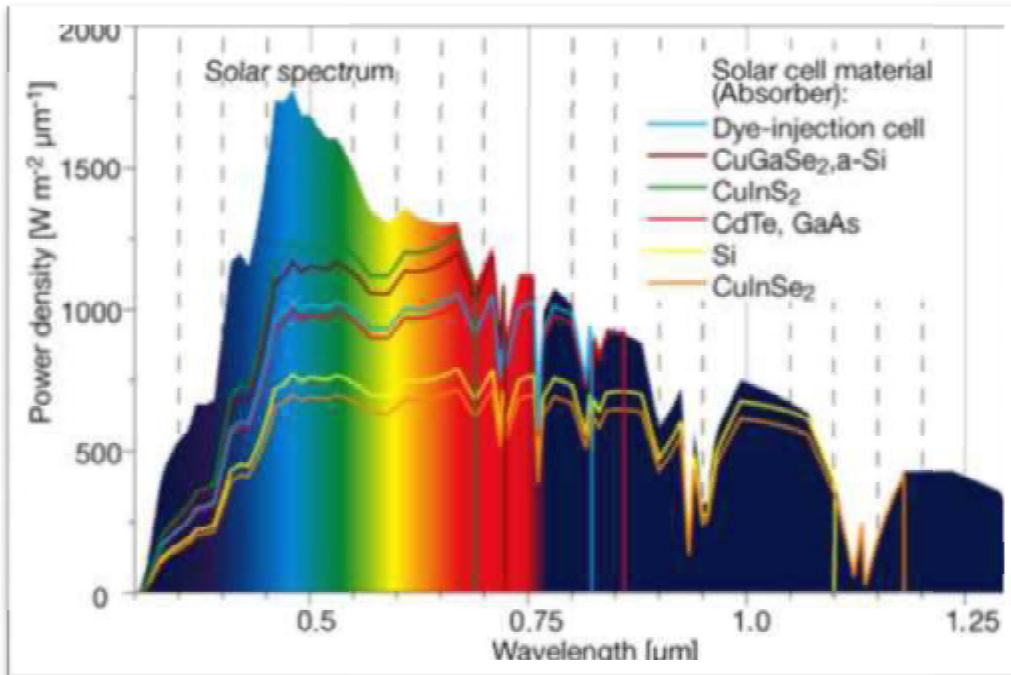
Εικ.iii.6. Μια ωμική επαφή μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου n, που σχηματίζεται όταν το έργο εξαγωγής του μετάλλου είναι μικρότερο από του ημιαγωγού

Στα ηλεκτρόνια του στρώματος συσσώρευσης επιδρούν δύο φαινόμενα. Επειδή τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε μία περιοχή με ηλεκτρικό πεδίο, υπάρχει μία τάση να ωθούνται προς το μέταλλο. Επίσης βρίσκονται σε μία περιοχή υψηλότερης πυκνότητας από ότι τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού, άρα υπάρχει μία τάση να διαχυθούν μέσα στον ημιαγωγό. Μία εξισορρόπηση των δύο αυτών δυνάμεων οδηγεί στην κατάσταση ισορροπίας.

4. Απόδοση – Καμπύλη I-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου

Το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την προσπίπτουσα ηλιακή ενέργεια προσδιορίζει τον **συντελεστή απόδοσης** του υλικού. Οι δύο βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ενός φωτοβολταϊκού υλικού είναι το ενεργειακό χάσμα του υλικού και ο συντελεστής μετατροπής. Ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιούμε μπορούμε να

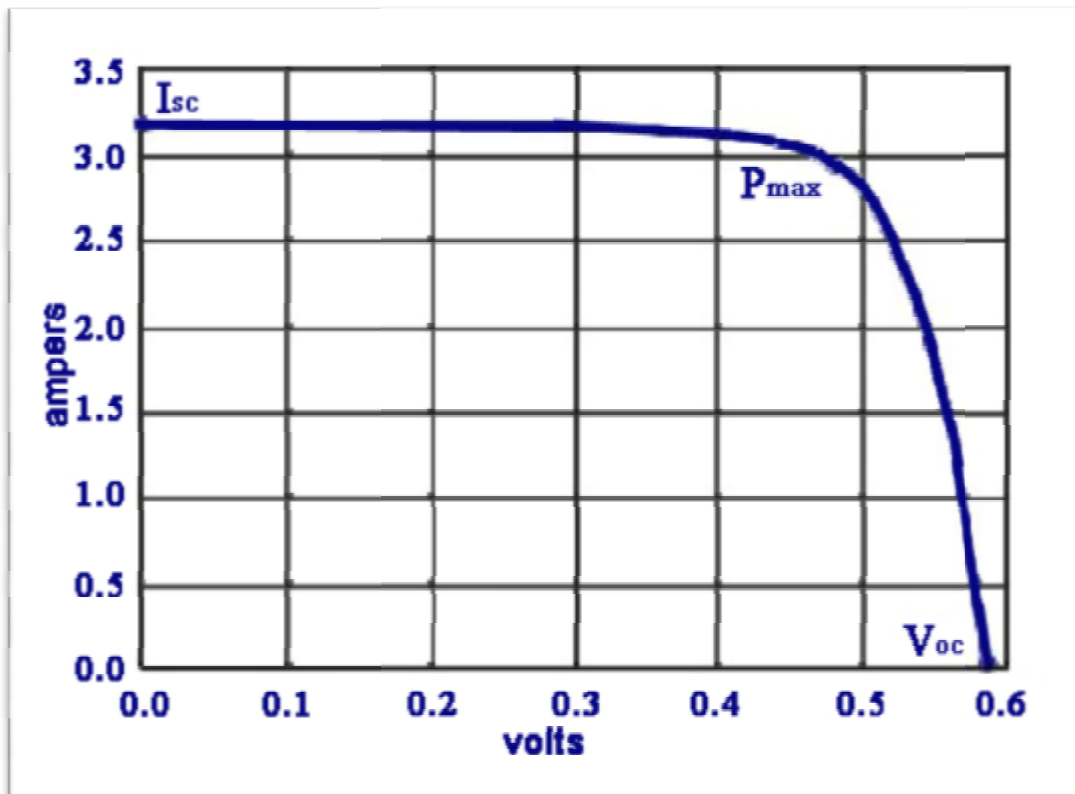
εκμεταλλευτούμε μόνο εκείνο το φάσμα της ακτινοβολίας που αντιδρά με το συγκεκριμένο υλικό. Το κάθε ημιαγώγιμο υλικό αντιδρά σε **διαφορετικά μήκη κύματος** της ακτινοβολίας. Κάποια υλικά αντιδρούν σε ευρύτερα **φάσματα ακτινοβολίας** από κάποια άλλα.



Εικ.iii.7. Διάγραμμα φάσματος

Ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο αποδίδει μέγιστη ηλεκτρική ισχύ P_m για δεδομένη προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία ισχύος P_{HA} . Το πηλίκο της μέγιστης αποδιδόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς την προσπίπτουσα ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας, ονομάζεται βαθμός απόδοσης η του φωτοβολταϊκού στοιχείου.

Πολλές φορές η ισχύς της ηλιακής ακτινοβολίας P_{HA} δίνεται ανά μονάδα επιφάνειας, δηλαδή σε $[W/m^2]$ και ονομάζεται ένταση ή πυκνότητα ισχύος. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να πολλαπλασιαστεί με την επιφάνεια $S(m^2)$ του φωτοβολταϊκού στοιχείου.



Εικ.iii.8. Γραφική παράσταση της καμπύλης I-V

Η ηλεκτρική ισχύς P ορίζεται ως το γινόμενο της έντασης I επί την τάση U του ρεύματος ($P = I \cdot U$). Το μέγιστο ορθογώνιο παραλληλόγραμμο μέσα στην καμπύλη $I-V$ με πλευρές I_m και U_M , έχει εμβαδόν ίσο με τη **μέγιστη αποδιδόμενη ισχύ P_m** από το ΦΒ στοιχείο, με μέγιστη τιμή την P_m για ένα ορισμένο ζεύγος έντασης I_m και U_M .

Το ορθογώνιο παραλληλόγραμμο με πλευρές ISC (ρεύμα βραχυκύκλωσης) και VOC (τάση ανοιχτού κυκλώματος), που βρίσκεται εξωτερικά της καμπύλης $I-V$ στο σχήμα 37, περιγράφει την **ιδανική συμπεριφορά** του ΦΒ στοιχείου ως πηγή σταθερού ρεύματος. Το πηλίκο των εμβαδών των δύο παραλληλογράμμων ονομάζεται **συντελεστής πλήρωσης FF** του ΦΒ στοιχείου (fill factor) και δίνει το μέτρο προσέγγισης της λειτουργίας ενός στοιχείου προς την ιδανική συμπεριφορά. Η τιμή του FF κυμαίνεται από 0 έως 1. Μία τιμή από 0,7 έως 0,9 χαρακτηρίζει ένα ΦΒ στοιχείο με αποδεκτή έως πολύ καλή ενεργειακή απόδοση.

Για τον έλεγχο της αποδοτικής λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, αλλά και για τον σχεδιασμό των ηλεκτρονικών που συνδυάζονται με αυτό, προσδιορίζουμε τα σημεία μέγιστης

ισχύος, τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του στοιχείου. Επιδιώκουμε το σημείο λειτουργίας του, σε κάθε διαφορετική κατάσταση που θα προκύψει π.χ. από αλλαγή της πυκνότητας ισχύος ακτινοβολίας, E , να αποτελεί και το σημείο μέγιστης ισχύος, P_m για τη δεδομένη κατάσταση.

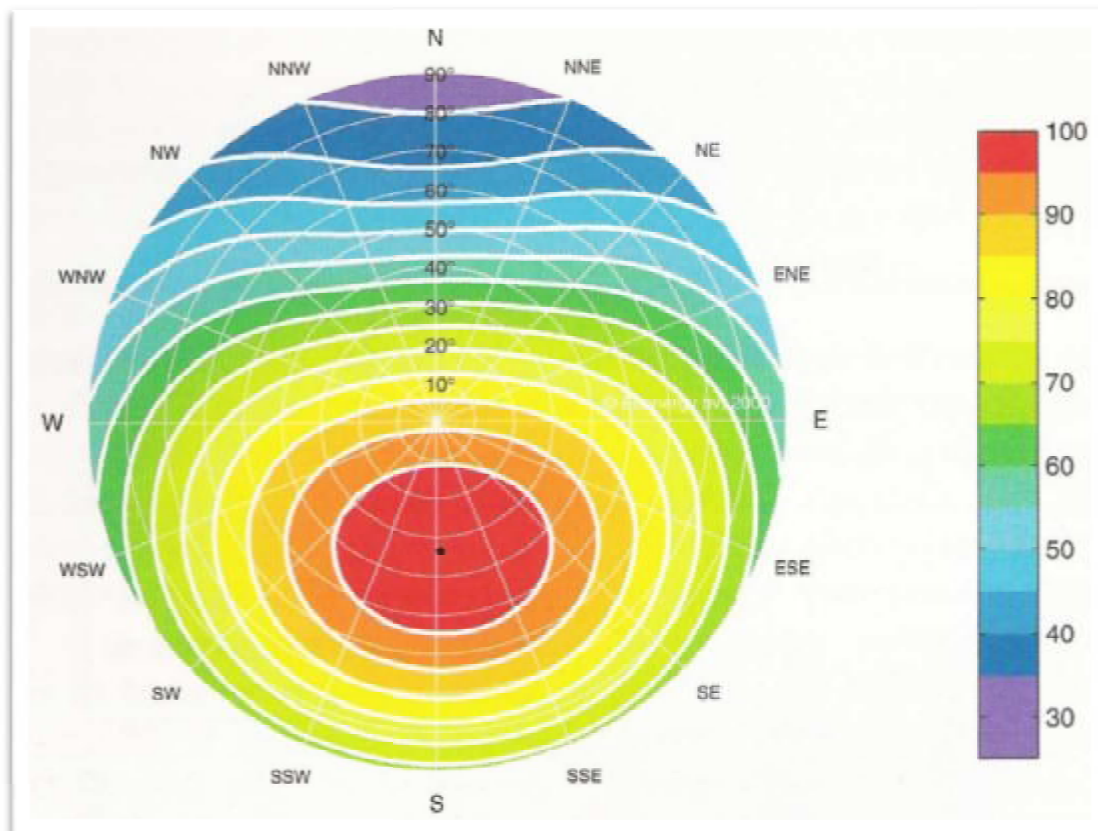
Όταν το κύκλωμα είναι βραχυκυκλωμένο, η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή I_{SC} και η ηλεκτρική τάση μηδενίζεται ($V=0$). Αντίθετα, όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό, η ένταση του ρεύματος μηδενίζεται ($I=0$) και η τάση παίρνει τη μέγιστη τιμή V_{OC} .

Οι μεταβολές έντασης και τάσεως φαίνονται στο διάγραμμα του σχήματος 37 με μια καμπύλη γραμμική, που αποτελεί τη **χαρακτηριστική καμπύλη** του ΦΒ στοιχείου. Η καμπύλη αυτή ισχύει σε συνθήκες σταθερής ηλιακής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας και για μεταβαλλόμενη αντίσταση του κυκλώματος από μηδέν (βραχυκύκλωμα) μέχρι άπειρη (ανοιχτό κύκλωμα). Είναι προφανές ότι ανάμεσα στις παραπάνω ακραίες καταστάσεις, η τάση και η ένταση του ρεύματος παίρνουν ενδιάμεσες τιμές.

Η λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου και κατά συνέπεια η ποσότητα της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, εξαρτώνται από τρεις μεταβλητούς παράγοντες :

- α) την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας,
- β) τη θερμοκρασία του στοιχείου και
- γ) την αντίσταση του κυκλώματος.

Επιπλέον η κλίση και ο προσανατολισμός των φωτοβολταϊκών στοιχείων επηρεάζουν σημαντικά την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία παίρνουν κλίση γύρω από τον οριζόντιο άξονα και προσανατολίζονται γύρω από τον κατακόρυφο άξονα. Η ιδανική κλίση των φωτοβολταϊκών στοιχείων προκύπτει απ' το γεωγραφικό πλάτος τοποθέτησης και ο ιδανικός προσανατολισμός είναι ο νότιος. Λόγω της τροχιάς του ήλιου, εμφανίζονται μεγάλες διαφορές στην κλίση ανά εποχή και ανά περιοχή. Για παράδειγμα, η κατακόρυφη τοποθέτηση στις προσόψεις είναι πιο αποδοτική τον χειμώνα απ' ότι είναι η τοποθέτηση υπό κλίση στις στέγες.



Εικ.iii.9. Ποσοστό απόδοσης, εξαρτώμενο από την κλίση και τον προσανατολισμό

Η αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών, μπορεί να επιτευχθεί με την τοποθέτηση στα πάνελ ειδικών μηχανισμών, οι οποίοι επιτρέπουν την κίνηση (tracking). Τα φωτοβολταϊκά πάνελ κινούνται γύρω από ένα άξονα έτσι ώστε να ακολουθούν συνεχώς της τροχιά του ήλιου, με αποτέλεσμα να αυξάνουν τα ποσοστά ηλιακής ακτινοβολίας. Αύξηση απόδοσης επίσης επιτυγχάνεται με την μείωση της επιφανειακής θερμοκρασίας που δημιουργείται από την ηλιακή ακτινοβολία.

5. Κατασκευαστικά στοιχεία φωτοβολταϊκών συστημάτων

Το υλικό κατασκευής των φωτοβολταϊκών στοιχείων του εμπορίου είναι κατά κανόνα το Πυρίτιο. Η βασική μονάδα εργαστηριακής παρασκευής είναι το φωτοβολταϊκό στοιχείο. Σύνολο φωτοβολταϊκών στοιχείων (συνήθως 33 ή 36) συνδεδεμένων σε σειρά, ώστε να εμφανίζουν συγκεκριμένη τάση ανοικτού κυκλώματος (17V έως 22V), τοποθετούνται σε επίπεδη γυάλινη πλάκα, προσαρμοσμένη σε μεταλλικό πλαίσιο, συνήθως από αλουμίνιο, υψηλής αντοχής. Το πίσω μέρος καλύπτεται από ειδικό πλαστικό υλικό ενθυλάκωσης. Όλα τα στηρίγματα συνδέονται με χρήση ανοξειδωτων κοχλιών και περικοχλίων ασφαλείας. Η τελική κατασκευή πληροί ειδικές προδιαγραφές, ώστε να διαθέτει την απαραίτητη μηχανική αντοχή, τις κατάλληλες υποδοχές στήριξης και την αυξημένη στεγανότητα για προστασία από την υγρασία. Επίσης, πρέπει να είναι ανθεκτική σε ατμόσφαιρα υψηλής περιεκτικότητας σε άλμη, σε δυνατές κρούσεις χαλαζόπτωσης και σε θερμικές καταπονήσεις.

Η όψη του φωτοβολταϊκού καλύπτεται από διαφανή ουσία (π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Si_3N_4 , MgF_2). Η μεμβράνη αυτή χαρακτηρίζεται από δείκτη διάθλασης τέτοιο ώστε, για μια περιοχή μηκών κύματος, συνήθως γύρω στα 600 nm, κοντά στο μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας (480 nm), να ελαχιστοποιείται η ανακλώμενη συνιστώσα του φωτός (αντί-ανακλαστική επίστρωση). Επιπλέον, τα μεταλλικά ηλεκτρόδια συλλογής των φορέων, πρέπει να βρίσκονται κοντά στην ενεργό περιοχή.

Το πίσω ηλεκτρόδιο καλύπτει όλη την έκταση του φωτοβολταϊκού και συνήθως αποτελείται, για λόγους κόστους και βάρους της διάταξης, από λεπτό και σχετικά πυκνό μεταλλικό πλέγμα. Ενώ το μεταλλικό πλέγμα, που τοποθετείται στην επιφάνεια, όπου προσπίπτει το φως, πρέπει να έχει το σχήμα αραιής μεταλλικής σχάρας, έτσι ώστε οι ελεύθεροι ηλεκτρικοί φορείς να συλλέγονται απ' όλη την έκταση της επιφάνειάς του, προκαλώντας ταυτόχρονα την ελάχιστη δυνατή μείωση στη διέλευση του φωτός.

Τα τυπικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών πάνελ, ονομαστικής τάσης εξόδου 12V, βρίσκονται στον παρακάτω πίνακα :

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	Τιμή
Τυπική ισχύς αιχμής, P_p (Peak Power)	80W
Εγγύηση για ελάχιστο της ισχύος αιχμής	76W
Ηλεκτρική τάση στο σημείο ισχύος αιχμής (V_m , STC)	16.3V
Ηλεκτρικό ρεύμα στο σημείο ισχύος αιχμής (I_m , STC)	4.73A
Τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc} , STC)	21.5V
Ρεύμα βραχυκύκλωσης (i_{sc} , STC)	4.97A
Θερμικός συντελεστής ρεύματος	0.05%/K
Θερμικός συντελεστής τάσης ανοικτού κυκλώματος	-0.5%/K
Θερμικός συντελεστής μεταβολής ισχύος	-0.45%/K
NOCT (Nominal Operating Cell Temperature)	49 °C
ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ	Τιμή
L x B x H (Μήκος πλάτος πάχος)	1425 x 652 x 36
Βάρος	11.9 kg

(οι τιμές δίνονται βάση των αποτελεσμάτων που υπάρχουν στο βιβλίο “Φωτοβολταϊκά Συστήματα”, 2004 του Ι. Ε. Φραγκιαδάκη)

iv. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΟΜΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

1. Τύποι φωτοβολταϊκών

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τη δομή του βασικού υλικού κατασκευής τους ή τον ιδιαίτερο τρόπο παρασκευής. Οι διαφορετικοί τύποι είναι οι εξής :



Εικ.iv.1. Τύποι φωτοβολταϊκών κυττάρων

Σήμερα, η απόδοση των φωτοβολταϊκών πάνελ από κρυσταλλικό πυρίτιο (c-Si), κυμαίνεται στα ποσοστά του 14-18% ενώ τα φωτοβολταϊκά από άμορφο πυρίτιο (a-Si:H), προηγούμενης γενιάς, δεν ξεπερνά το 6%. Τα φωτοβολταϊκών στοιχεία πολυκρυσταλλικού πυριτίου (mc-Si) συνδυάζουν καλή ποιότητα κατασκευής, καλή απόδοση ~13-14% και μικρότερο κόστος κατασκευής από τα κρυσταλλικά, με τα οποία έχουν τον ίδιο, περίπου, χρόνο ζωής. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι οι εταιρίες κατασκευής φωτοβολταϊκών πάνελ δίνουν σήμερα εγγύηση καλής λειτουργίας, για περισσότερο από 30 χρόνια, αλλά και εγγυήσεις για αντικατάσταση όσων πάνελ μειώνεται η απόδοση περισσότερο του 10% στη δεκαετία ή περισσότερο του 20% στα 25 χρόνια.

A. Κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά

1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού Πυριτίου:



Το βασικό υλικό είναι το μονό-κρυσταλλικό πυρίτιο. Το πάχος του υλικού είναι σχετικά μεγάλο. Τα εργαστηριακά φωτοβολταϊκά κύτταρα έχουν φθάσει σχεδόν σε αποδοτικότητα 24%, με τις εμπορικές μονάδες των κυττάρων τους να κυμαίνονται από 13 έως 16%. Το χρώμα των κυττάρων είναι συνήθως σκούρο μαύρο με μία ενιαία επίπεδη δομή.

2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία πολυκρυσταλλικού Πυριτίου



Τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά κατασκευάζονται σε μεγάλες επιφάνειες. Συνήθως κόβονται σε τετραγωνικής μορφής στοιχεία και αποτελούνται από λεπτά επιστρώματα, πάχους 10 έως 50 μm . Στην επιφάνεια της κυψέλης, διακρίνονται οι διαφορετικές μονοκρυσταλλικές περιοχές. Γενικά, όσο μεγαλύτερες είναι οι διαστάσεις των μονοκρυσταλλικών περιοχών του πολυκρυσταλλικού φωτοβολταϊκού στοιχείου, τόσο υψηλότερη είναι και η απόδοσή του, η οποία κυμαίνεται από 17% έως 20%, με τις εμπορικές μονάδες γύρω στο 12%-15%.

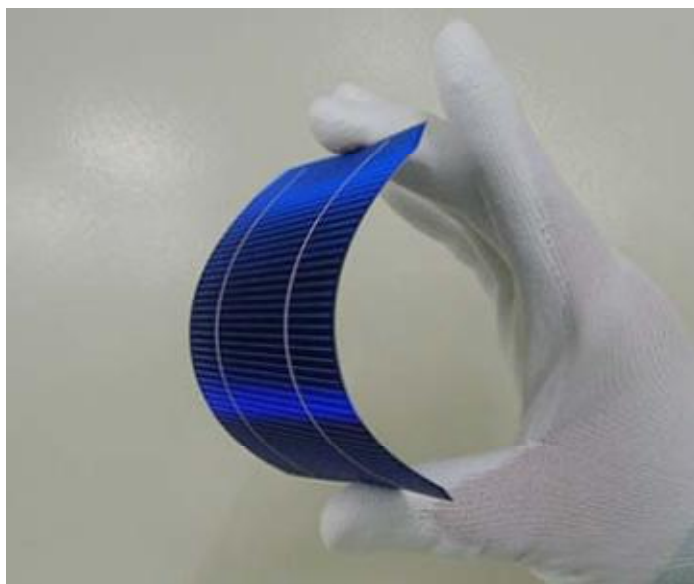
Χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλή χρονική σταθερότητα. Το κόστος παρασκευής των πολύκρυσταλλικών είναι χαμηλότερο σε σχέση με το αντίστοιχο των μονό-κρυσταλλικών. Με την επιλογή κατάλληλου επιστρώματος δημιουργείται μία ποικιλία χρωματιστών φωτοβολταϊκών, με πιο διαδεδομένο χρώμα, το σκούρο μπλε, λόγω της καλύτερης απόδοσης που παρουσιάζει.

3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία ταινίας (Ribbon Silicon):

Δημιουργία λεπτής ταινίας από τηγμένο υλικό. Πρόκειται για πολύ-κρυσταλλικό Πυρίτιο με απόδοση περίπου 13%. Η μέθοδος κατασκευής είναι υψηλού κόστους και προς το παρόν η βιομηχανική παραγωγή είναι περιορισμένη.

B. Φωτοβολταϊκά λεπτού φιλμ

1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου Πυριτίου (Amorphous ή Thin film Silicon):



Η τεχνολογία των λεπτών επιστρώσεων (thin films) είναι θεωρητικά πολύ χαμηλού κόστους παραγωγής, εξαιτίας της μικρής χρησιμοποιούμενης μάζας υλικού. Το λεπτό επίστρωμα σχηματίζεται πάνω σε υπόστρωμα υποστήριξης, χαμηλού κόστους. Η απόδοση των στοιχείων μειώνεται έντονα στα αρχικά στάδια φωτισμού τους, στα επίπεδα του 6 έως 8%. Σήμερα, η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή σύνθετων φωτοβολταϊκών στοιχείων, με διαδοχικές ενώσεις δύο ή τριών στρωμάτων με διαφορετικό ενεργειακό χάσμα, με σκοπό την αύξηση του αξιοποιήσιμου τμήματος του ηλιακού φάσματος, με απόδοση που φτάνει σε εργαστηριακά κύτταρα ~13%. Το ιδιαίτερο κατασκευαστικό χαρακτηριστικό τους είναι η δυνατότητα δημιουργίας διαδοχικών στοιχείων σε μεγάλες επιφάνειες πλαισίων.

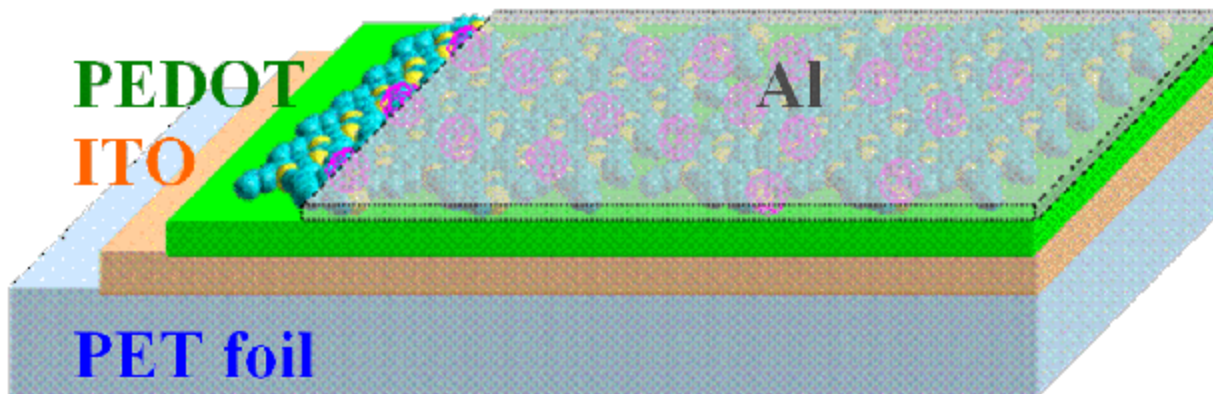
2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία άλλων υλικών, λεπτών επιστρώσεων:

- **Δισεληνοϊδούχος Χαλκός (CuInSe₂ ή CIS) :** Ένα λεπτό πολύ-κρυσταλλικό υλικό, που έχει φθάσει σε εργαστηριακή απόδοση το 17,7%. Πλεονεκτεί στο χαμηλό κόστος κατασκευής του, αλλά σήμερα στην αγορά έχει χαμηλή απόδοση, γύρω στο 10%.
- **Τελουριούχο Κάδμιο (CdTe) :** Ένα λεπτό πολύ-κρυσταλλικό υλικό, που προέρχεται από την ηλεκτροαπόθεση. Παρέχει εξαιρετική εκμετάλλευση ηλιακού φάσματος, αλλά παρουσιάζει δυσκολία δημιουργίας μεταλλικών επαφών. Η απόδοσή του κυμαίνεται περίπου 7-8%.
- **Αρσενικούχο Γάλλιο (GaAs) :** Έχει κρυσταλλική δομή παρόμοιας αυτής του Πυριτίου, αλλά αποτελείται από στοιχεία Γαλλίου και Αρσενίου. Έχει την υψηλότερη ενεργειακή απόδοση, αλλά και υψηλό κόστος κατασκευής. Η απόδοση φτάνει στο 22%.

Γ. Οργανικά φωτοβολταϊκά



Στα λεγόμενα ηλεκτροχημικά ή οργανικά στοιχεία η μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια πραγματοποιείται σε οργανικά συστήματα. Τα πολυμερή ηλιακά κύτταρα (πλαστικά ηλιακά κύτταρα) είναι ένας τύπος των οργανικών φωτοβολταϊκών. Είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία εμφανίζεται με την μορφή λεπτού φιλμ. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο. Η αρχική τους μορφή ήταν υγρή και στην πορεία των ερευνών έφτασε σε πηκτή, παχύρρευστη μορφή. Οι ερευνητές προσπαθούν να κατασκευάσουν όσο πιο δυνατόν στερεά οργανικά στοιχεία, ώστε να σχηματιστεί το πάνελ. Λόγω της ρευστότητας της πρώτης ύλης (υγρό διάλυμα) τα οργανικά φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν ευκαμψία. Επιπλέον, χαρακτηρίζονται από πολυχρωμία, λόγω των χρωστικών ουσιών στο διάλυμα.



Εικ.ιv.2. Στρώσεις οργανικού φωτοβολταϊκού

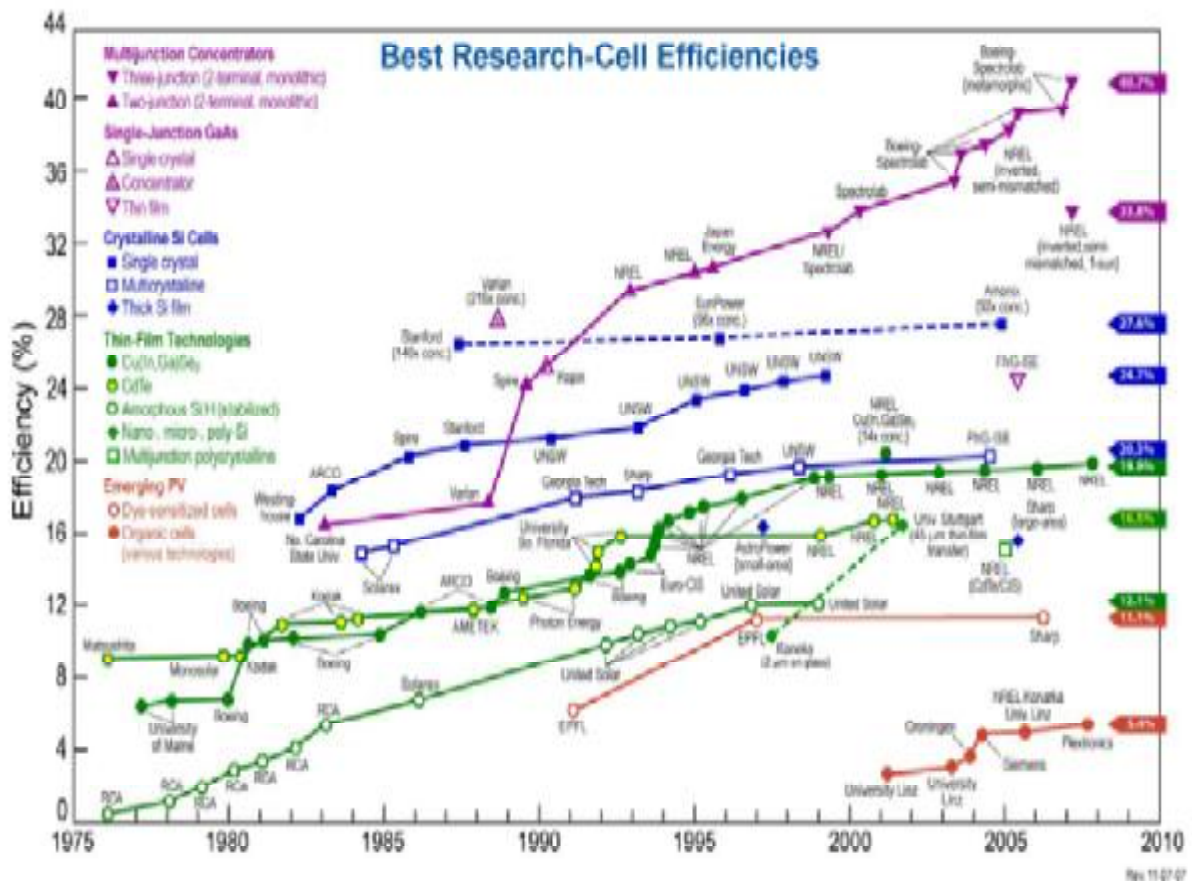
Η απόδοση των πολυμερών οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων έχει φτάσει σήμερα στο 2,5%. Το βασικό πλεονέκτημα των φωτοβολταϊκών στοιχείων αυτής της τεχνολογίας είναι το εξαιρετικά χαμηλό κόστος παρασκευής τους, γεγονός που επιτρέπει να θεωρείται δυνατή η αξιοποίησή τους ακόμα και με το μειονέκτημα του πολύ μικρότερου χρόνου ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.

Δ. Νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά

Τα νανοκρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα ή αλλιώς τα ηλιακά κύτταρα κβαντικών τελείων είναι κύτταρα βασισμένα σε νανοκρυστάλλους. Η τεχνολογία των νανοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών

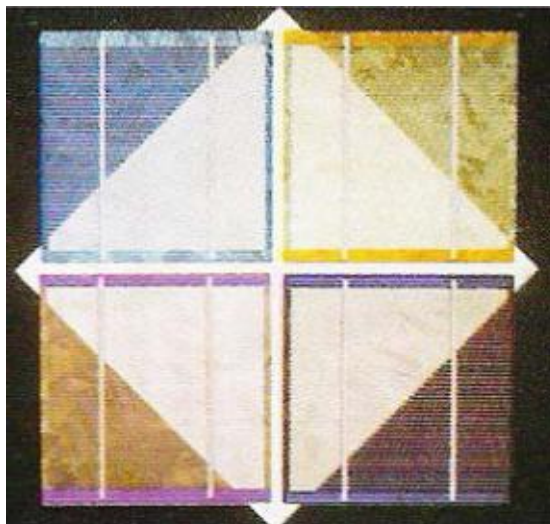
εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς και διάφορα εργαστήρια στον κόσμο παρουσιάζουν νέες πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες. Στο μέλλον τα φωτοβολταϊκά κβαντικών τελείων μπορούν να προσφέρουν διάφορα πλεονεκτήματα όπως ευκαμψία, χαμηλό κόστος, καθαρή πηγή ενέργειας και απόδοση έως και 65%.

Τα φωτοευαίσθητα ηλιακά κύτταρα (DSSC) είναι φωτοβολταϊκά βασισμένα σε νανοδιάστατο ημιαγωγό. Κύτταρα λεπτού φιλμ στα οποία ο ημιαγωγός βρίσκεται ανάμεσα στον φωτοευαίσθητοποιητή και τον ηλεκτρολύτη και βασίζονται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο. Αυτό το χαμηλού κόστους σύστημα αναπτύχθηκε το 1991 από τον Michael Grätzel and Brian O'Regan στην Πολυτεχνική Σχολή της Λωζάννης.



Εικ.iv.3. Εξέλιξη της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων

2. Χαρακτηριστικά “μορφής” φωτοβολταϊκού στοιχείου

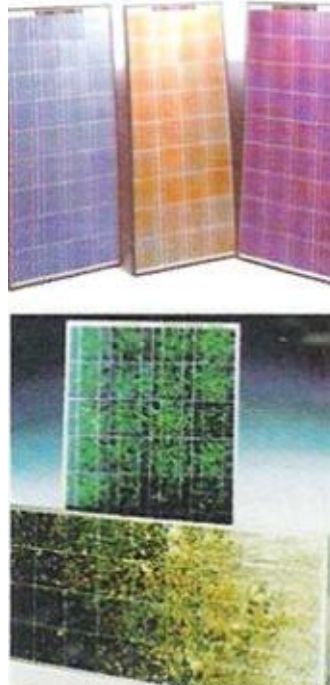


Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, η έρευνα των φωτοβολταϊκών έχει φτάσει σήμερα σε ένα σημαντικό επίπεδο και συνεχίζει να εξελίσσεται, ώστε να βελτιώσει την απόδοσή τους, να μειώσει το κόστος κατασκευής τους και να δημιουργήσει νέες και ενδιαφέρουσες αισθητικά μορφές.

Το φωτοβολταϊκό κύτταρο είναι ένα υλικό, το οποίο εκτός από το ότι παράγει ρεύμα, μπορεί να τοποθετηθεί στο κτίριο και να αντικαταστήσει τμήματα του περιβλήματός του. Πρόκειται για ένα νέο στοιχείο που έρχεται να ενταχθεί στην αρχιτεκτονική του κτιρίου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά, τα οποία επιτρέπουν καινοτόμους αρχιτεκτονικούς σχεδιασμούς, δεδομένου ότι διατίθενται σε μια ποικιλία χρωμάτων, μεγεθών και σχημάτων. Επιπλέον, μπορούν να παρέχουν ευελιξία και πλαστικότητα στη φόρμα, ενώ δίνουν και δυνατότητα διαφορετικής διαπερατότητας του φωτός ανάλογα με τις ανάγκες του σχεδιασμού.

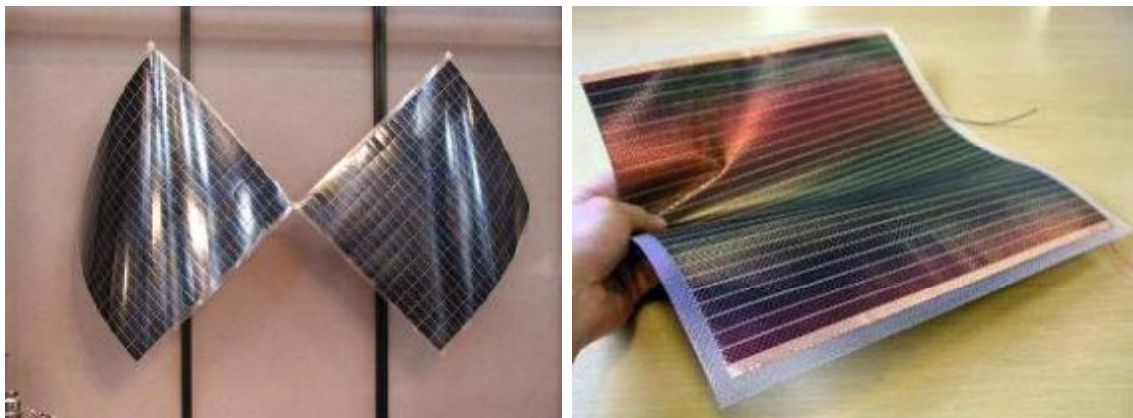
Στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών στοιχείων συναντάμε μια πολύ μεγάλη ποικιλία από χρώματα, ανάλογα με το υλικό και την επίστρωση του. Το χρώμα των μονό-κρυσταλλικών στοιχείων ποικίλει από σκούρο μαύρο σε σκούρο γκρι με μία ενιαία επίπεδη δομή. Αντίθετα, η δομή των πολύ-κρυσταλλικών στοιχείων παρουσιάζει μία μεγάλη ποικιλία χρωματιστών

κρυστάλλων (Εικ.iv.4). Αντίστοιχα και τα οργανικά φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν πολυχρωμία, αφού κατασκευάζονται από έγχρωμα υγρά διαλύματα.



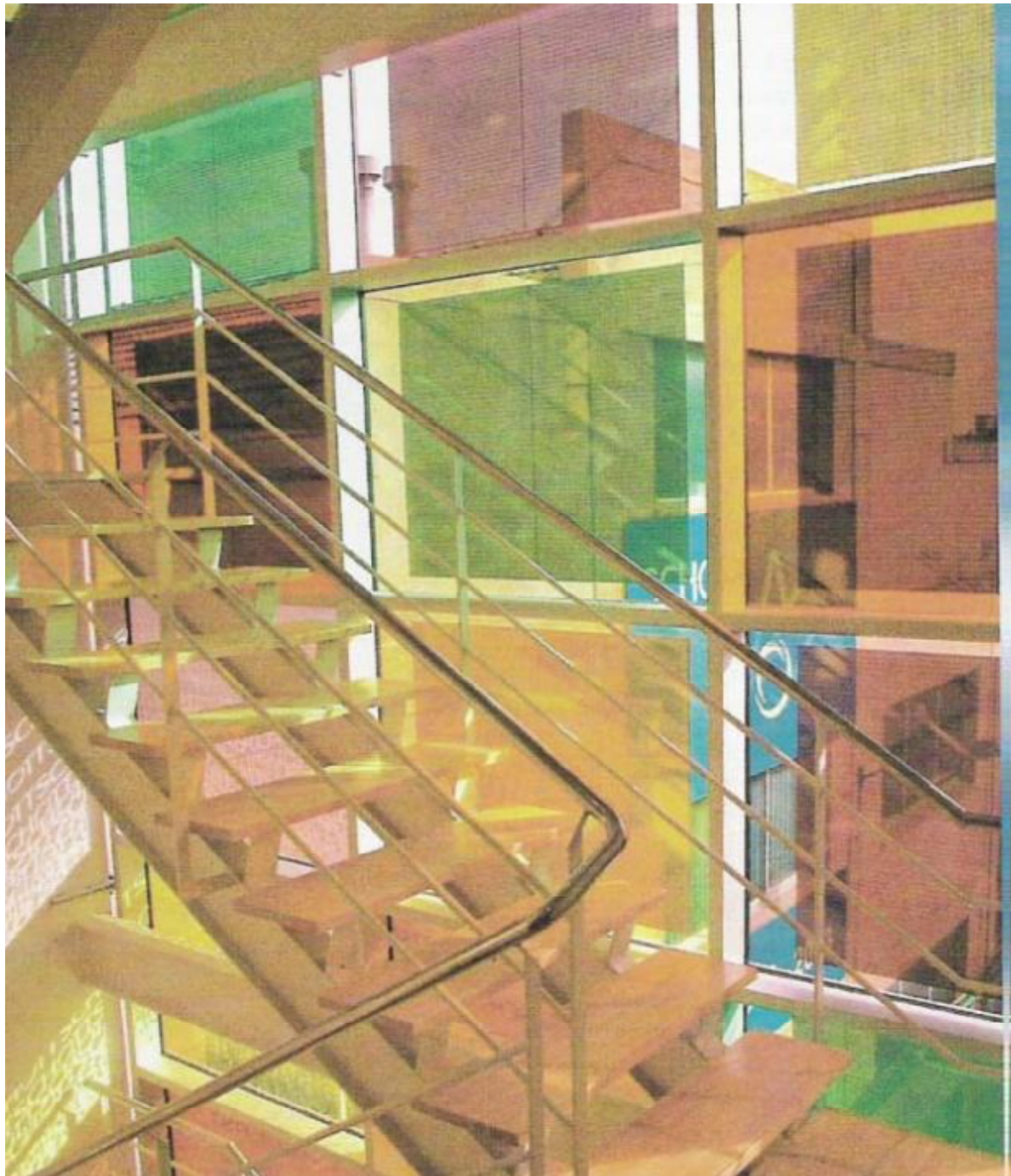
Εικ.iv.4. Χρωματικές επιλογές πολύ-κρυσταλλικών φωτοβολταϊκών

Τα εύκαμπτα φωτοβολταϊκά (thin films) που προσφέρουν ένα ιδιαίτερο αισθητικό αποτέλεσμα μπορούν να είναι είτε πυριτίου είτε οργανικών υλικών. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά, λόγω της ρευστότητας της πρώτης ύλης, είναι από την φύση τους εύκαμπτα (Εικ.iv.5.). Προσφέρουν μια ιδιαίτερη ποιότητα εμφάνισης και χαρακτηρίζονται από την ελαστικότητα του σχήματος. Μπορούν να πάρουν οποιαδήποτε μορφή, να χρησιμοποιηθούν ως επικάλυψη στέγης ή πρόσοψης.



Εικ.iv.5. Οργανικά, εύκαμπτα φωτοβολταϊκά

Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, τα φωτοβολταϊκά πλαίσια είναι διαπερατά από τον ήλιο, έτσι ώστε να μπορούν να καλύπτουν τις ανάγκες για φυσικό φωτισμό και ορατότητα. Προσφέρουν επίσης διαφορετική διαπερατότητα φωτός και δυνατότητα επιλογής χρώματος (Εικ.iv.6.1. και iv.6.2).



Εικ.ιv.6.1 Ημιδιαπερατά φωτοβολταϊκά

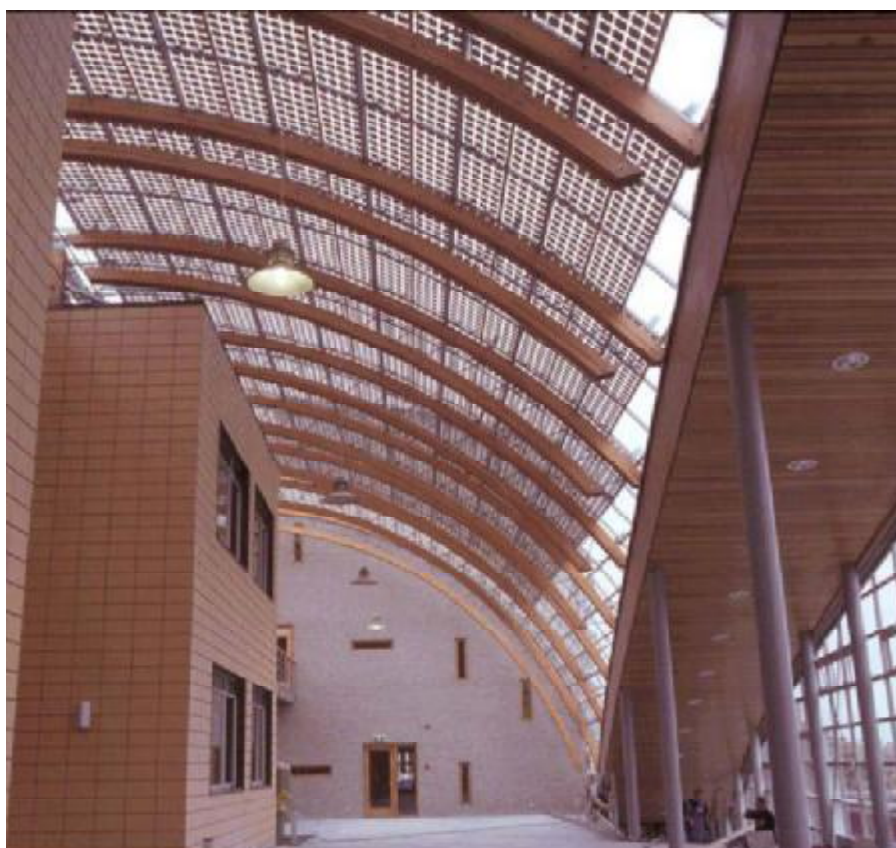
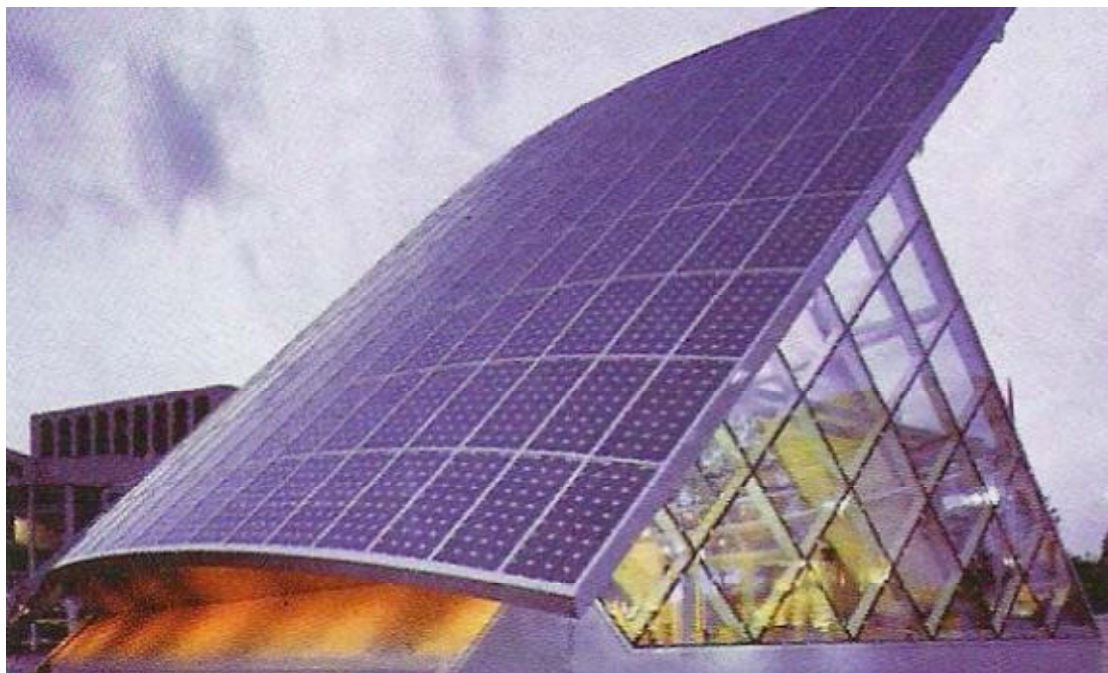


Εικ.iv.6.2 Ημιαδιαπερατά φωτοβολταϊκά

3. Ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών στα κτίρια

Τα κτίρια αποτελούν έναν αρκετά ενεργοβόρο τομέα και η χρήση των συμβατικών ενεργειακών πηγών για την κάλυψη των αναγκών, οδηγεί σε μια σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η ενσωμάτωση των φωτοβολταϊκών στοιχείων στα κτίρια, είναι μια εναλλακτική ενεργειακή λύση για την προστασία του περιβάλλοντος.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα που ενσωματώνονται στα κτίρια «Building Integrated Photovoltaics (BIPV)», εκτός από το ότι παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, αποτελούν τμήμα του ίδιου του κτιρίου και προσφέρουν τεράστιες σχεδιαστικές δυνατότητες. Το κτίριο είναι ένα δημιούργημα και οτιδήποτε τοποθετείται μετά τον σχεδιασμό, χωρίς σκέψη, χωρίς να προβλέπεται η εναρμόνιση του με το σύνολο του κτιρίου, αποτελεί ένα πρόσθετο στοιχείο χωρίς αισθητική ομοιομορφία.



Εικ.iv.7. Εφαρμογή φωτοβολταϊκών στα κτίρια

Η εξέλιξη των φωτοβολταϊκών συστημάτων που ενσωματώνονται στα κτίρια (BIPV) έχει χωριστεί σε τρεις γενιές, σε σχέση με τους τρόπους εφαρμογής που χρησιμοποιούσαν κάθε εποχή. Στο 21^ο διεθνές συνέδριο φωτοβολταϊκής ενέργειας στην Δρέσδη της Γερμανίας τον Σεπτέμβριο του 2006 ο Claas Helmke παρουσίασε μια εργασία σύμφωνα με αυτήν την εξέλιξη.



Εικ.iv.8. Πρώτη γενιά BIPV

Η πρώτη γενιά ενσωματωμένων φωτοβολταϊκών συστημάτων στα κτίρια (BIPV) αφορά συστήματα τα οποία τοποθετούνται στην υπάρχουσα οροφή. Η εφαρμογή αυτή, αποτελεί μια αρχή για την εισαγωγή των φωτοβολταϊκών στα κτίρια.



Εικ.iv.9. Δεύτερη γενιά BIPV

Η δεύτερη γενιά (BIPV) χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αντικαθιστούν τμήματα του περιβλήματος του κτιρίου και με τον τρόπο αυτό ελέγχουν τη λειτουργία τους. Γίνεται προσπάθεια να γίνουν πολύ-λειτουργικά στοιχεία, κάτι το οποίο μειώνει το σχετικό κόστος.



Εικ.iv.10. Τρίτη γενιά BIPV

Η τρίτη γενιά (BIPV) εμφανίζεται κατά την περίοδο του 1998, όταν η εταιρία United Solar Ονοpic κατασκευάζει εύκαμπτα φωτοβολταϊκά ελάσματα, τα οποία ενσωματώνονται στα στοιχεία του κτιρίου και διατίθενται στο εμπόριο.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα έχουν εγκατασταθεί σε πολλούς τύπους κτιρίων με διάφορους τρόπους. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος κτιρίων, από κατοικίες, σχολεία, κτίρια γραφείων και ξενοδοχεία, μέχρι και βιομηχανικά κτίρια. Τα συγκροτήματα γραφείων παρουσιάζουν πολύ καλές δυνατότητες σχετικά με την εγκατάσταση φωτοβολταϊκών, καθώς οι απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια είναι πολύ υψηλές καθ' όλη τη διάρκεια της χρονιάς, χειμώνα και καλοκαίρι. Επιπλέον, οι απαιτήσεις αυτές φτάνουν τις υψηλότερες τιμές τους μεταξύ των ωρών 9π.μ. και 5μ.μ.

Οι κατοικίες παρόλο που βρίσκονται σε λειτουργία επτά ημέρες την εβδομάδα, καταναλώνουν συνήθως ενέργεια τις βράδυνες ώρες. Τα εμπορικά και βιομηχανικά κτίρια με μεγάλες διαθέσιμες οροφές προσφέρουν πολύ σημαντική ευκαιρία για την εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Η ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών συστημάτων στα κτίρια έχει τον ίδιο ρόλο με τον παραδοσιακό τοίχο και τα στοιχεία οροφής, τα οποία αντικαθιστούν. Συνεπώς, τα φωτοβολταϊκά πρέπει να πληρούν διάφορες σχεδιαστικές προϋποθέσεις: εμφάνιση, προστασία από τις καιρικές συνθήκες και στεγανότητα, υλικά, φορτίο αέρα, ασφάλεια κατασκευής, κόστος.

Κατά τον σχεδιασμό, τα φωτοβολταϊκά επηρεάζουν κατά πρώτον, τον προσανατολισμό του κτιρίου, γιατί πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ο νότιος προσανατολισμός του, κατά δεύτερον, την μελέτη κατασκευής του κτιρίου, ώστε να προβλεφθούν μέτρα για την θέση και την λειτουργία

των φωτοβολταϊκών και τέλος, την μορφή του κτιρίου. Τα φωτοβολταϊκά προφανώς γίνονται σημαντικά στοιχεία του περιβαλλοντικού και κτιριακού συστήματος. Είναι αναγκαίο να θεωρηθούν σαν ένα ολοκληρωμένο μέρος της ενεργειακής στρατηγικής του κτιρίου και της λειτουργικότητάς του.

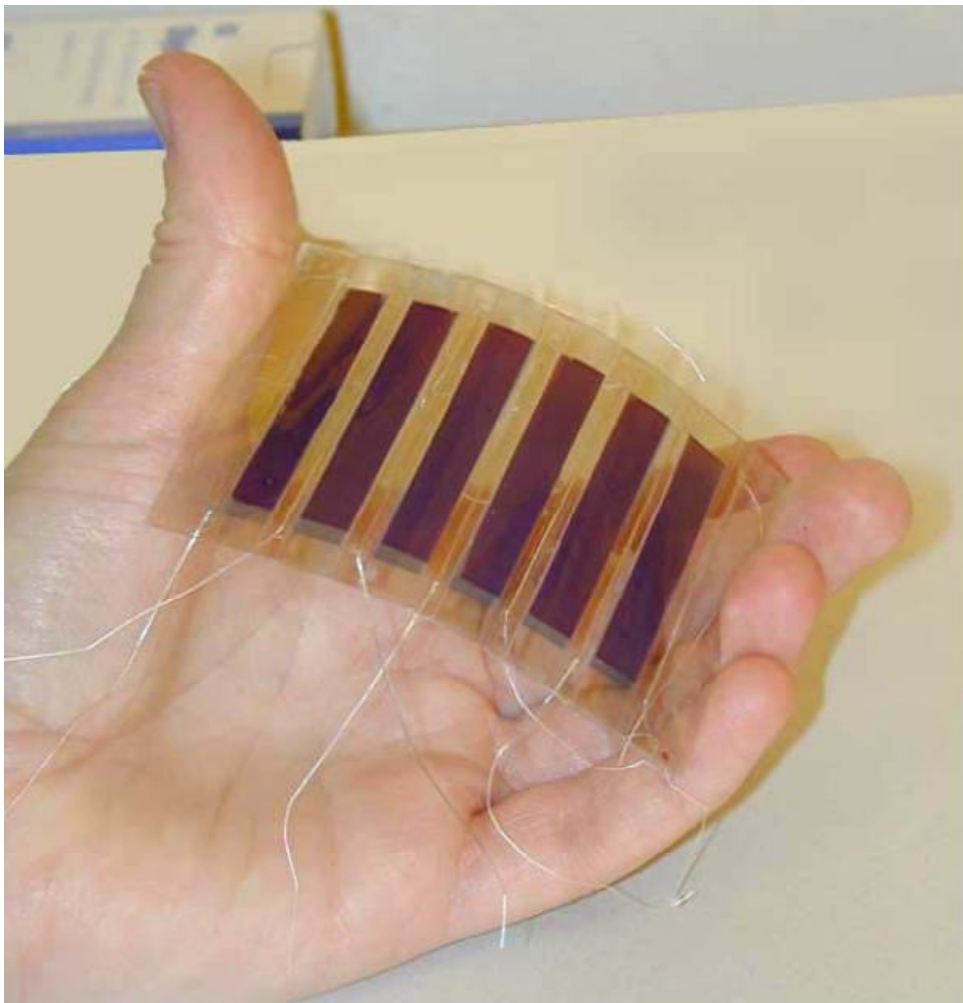


Εικ.iv.11. Κτίριο στο οποίο ενσωματώθηκαν φωτοβολταϊκά (BIPV)

ν. ΦΩΤΟ-ΕΥΑΙΣΘΗΤΑ ΗΛΙΑΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (DSSC)

Τα νανοκρυσταλλικά φωτοευαίσθητα ηλιακά κύτταρα με χρωστική είναι πολλά υποσχόμενες συνθετικές νανομηχανές που βασίζονται πάνω στις αρχές της φωτοσύνθεσης για να παράγουν ενέργεια. Χρησιμοποιούν μια οργανική χρωστική ουσία για να απορροφούν το εισερχόμενο φως και να παράγουν διεγερμένα ηλεκτρόνια. Είναι ένας συνδυασμός οργανικών και ανόργανων συστατικών, τα οποία μπορούν να παραχθούν σε χαμηλό κόστος.

Καθώς η πάστα νάνο-κρυσταλλικών οξειδίων του τιτανίου εμβαπτίζεται σε φωτοευαίσθητη χρωστική ουσία, μετατρέπεται σε «φωτεινό σπόγγο», με επιφάνεια απορρόφησης του φωτός 1.000 φορές μεγαλύτερη του κλασικού ηλεκτροδίου του τιτανίου. Από το σύνολο της ηλιακής ενέργειας που δέχονται τα ηλιακά αυτά κύτταρα, μετατρέπουν σε ηλεκτρική ενέργεια ως και το 10%.



Εικ.ν.1. Φωτογραφία DSSC του Hanne Lauritzen



Εικ.ν.2. Φωτογραφία DSSC

1. Η πορεία των φώτο-ευαίσθητων ηλιακών κυττάρων

Τα πρώτα βήματα της φωτώ-ευαισθητοποίησης πραγματοποιήθηκαν τον 19ο αιώνα καθώς η φωτογραφική μηχανή ερχόταν στο προσκήνιο. Το 1873 ο Vogel στο Βερολίνο, συσχέτισε το φωτογραφικό φιλμ με φωτώ-ευαίσθητους ημιαγωγούς.

Από το 1968, μετά την ανακάλυψη της ευαισθητοποίησης ημιαγωγικών ηλεκτροδίων από χρωστικές με την ταυτόχρονη παραγωγή ρεύματος, οι χρωστικές άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροχημικά κελιά μετατροπής της φωτεινής ενέργειας. Οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην χρήση της φωτώ-ευαισθητοποίησης σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.

Οι πρώτες διατάξεις έδειξαν απόδοση περίπου 0,5%. Συνεχόμενες έρευνες από διάφορα εργαστήρια αύξαναν το ποσοστό της απόδοσης, ωστόσο, οι συνολικές αποδόσεις παρέμεναν σε χαμηλά επίπεδα. Τα πρώτα ενθαρρυντικά αποτελέσματα ξεκίνησαν στις αρχές του 1990 από τον Michael Grätzel στο εργαστήριο του, στο Πολυτεχνείο της Λωζάννης (EPFL), στην Ελβετία. Ο καθηγητής Grätzel βασισμένος στον επιτυχή συνδυασμό των νάνο-δομημένων ηλεκτροδίων και της αποδοτικής χρωστικής κατάφερε να αναπτύξει ηλιακό κύτταρο με απόδοση 7% το 1991 [O'Regan & Gratzel] και αργότερα το 1993 απόδοση 10%. Τα ηλιακά αυτά κύτταρα έγιναν γρήγορα γνωστά με τη διεθνή επωνυμία «Grätzel Cell» ή DSSC, Dye Sensitized Solar Cell (Φωτοευαίσθητης Χρωστικής Ηλιακό Κύτταρο).

Ο Michael Grätzel και η ομάδα του, τον Αύγουστο του 2006, ανακοίνωσαν τα αποτελέσματα των ερευνών τους: χρησιμοποίησαν ως καταλύτη ένα νέο υγρό ιόντων, το EMIB(CN)₄ (ή «1-αιθυλο-3 μεθυλιμιδαζόλιο τετρακυανοβοράτιο»), που δίνει σταθερή ενεργειακή απόδοση. Βεβαίως τα φωτοβολταϊκά πυριτίου έχουν διπλάσια απόδοση, αλλά τα DSSC με EMIB(CN)₄ κερδίζουν την απόσταση με το να συλλέγουν ενέργεια πολύ νωρίτερα το πρωί και πολύ αργότερα το απόγευμα, καθώς και με το να έχουν την ίδια απόδοση είτε στους 65 °C είτε στους 25 °C, ενώ τα στοιχεία πυριτίου χάνουν ως και το 20% της απόδοσής τους. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται μια αλματώδη ανάπτυξη των φωτώ-ευαίσθητων ηλιακών κυττάρων σε πολλά εργαστήρια και ερευνητικές ομάδες ώστε να επιτύχουν καλύτερες αποδόσεις, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας με τις φωτοβολταϊκές αποδόσεις εργαστηριακών ευαίσθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών κυττάρων

Ινστιτούτο-Εργαστήριο	Μέγεθος κυττάρων (cm ²)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η(%)
EPFL	0,31	18,2	720	0,73	9,6
EPFL - NREL	0,16	17,7	796	0,75	10,6
ISC	0,50	14,2	630	0,71	6,3
NREL	0,25	17,9	756	0,68	9,2
NIMC	0,13	14,5	698	0,71	7,2
EPFL – NIMC	0,21	15,2	780	0,71	8,4
IPP	187,20	13,4	750	0,59	5,9

EPFL: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

NREL: National Renewable Laboratory (Colorado)

ISC: Ishihara Sangyo Co. Ltd (Japan)

NIMC: National Institute of Materials and Chemical Research (Japan)

IPP: Institute of Plasma Physics (China)

J_{sc}: πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως

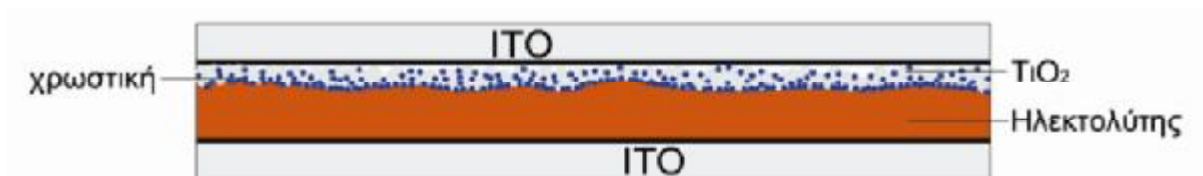
V_{oc}: τάση ανοικτού κυκλώματος

FF: παράγοντας πληρότητας

η: ολική απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική

2. Αρχή λειτουργίας των DSSC

Το φωτοευαίσθητο ηλιακό κύτταρο DSSC είναι ένα νάνο-δομημένο υμένιο ημιαγωγού, σε επαφή με κατάλληλο ηλεκτρολύτη, τα οποία περικλείονται από αγωγή πλακίδια. Ειδικότερα, αποτελείται από ένα διαφανές αγωγίμο υπόστρωμα, το ηλεκτρόδιο, προσανατολισμένο στην φωτεινή πηγή, στο οποίο εναποτίθεται ένα λεπτό υμένιο ημιαγωγού. Ο ημιαγωγός που χρησιμοποιείται συνήθως είναι TiO_2 , ωστόσο, εκτεταμένη έρευνα γίνεται και σε άλλους ημιαγωγούς, όπως ZnO και Nb_2O_5 . Στην επιφάνεια του ημιαγωγού προσροφάτε ένα μονομοριακό στρώμα κάποιας χρωστικής ουσίας και σε επόμενο στρώμα τοποθετείται ένας ηλεκτρολύτης.



Εικ.ν.2. Τομή πρότυπου φωτώ-ευαίσθητου ηλιακού κυττάρου

Όταν το φως προσπέσει στα μόρια της χρωστικής αυτά διεγείρονται, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με την παράλληλη οξείδωσή της. Η χρωστική επανέρχεται στην ουδέτερη κατάσταση με την προσφορά ενός ηλεκτρονίου από τον ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται συνήθως από έναν οργανικό διαλύτη που περιέχει κάποιο οξειδοαναγωγικό σύστημα όπως το ζεύγος I^-/I_3^- (iodide triiodide). Η αναγέννηση της χρωστικής γίνεται από το ιωδίδιο (iodide), εμποδίζοντας εκτός των άλλων, την εκ νέου σύλληψη του ηλεκτρονίου από την οξειδωμένη χρωστική. Με τη σειρά του το ιωδίδιο επαναδημιουργείται εξαιτίας της αναγωγής του τριωδίου στο αντί-ηλεκτρόδιο και το κύκλωμα κλείνει με τη μεταφορά του ηλεκτρονίου μέσω εξωτερικού κυκλώματος, ενός δεύτερου αγωγίμου πλακιδίου, το αντί-ηλεκτρόδιο.

Η διαφορά δυναμικού οφείλεται στη διαφορά μεταξύ της ενέργειας Fermi του ηλεκτρονίου στον ημιαγωγό και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη. Συνολικά, μπορούμε να πούμε ότι η συσκευή παράγει ρεύμα όταν φωτιστεί χωρίς να συμβαίνουν μόνιμες χημικές μετατροπές στο εσωτερικό της. Επομένως, στο κύτταρο λαμβάνουν χώρα διεργασίες οι οποίες ανανεώνονται.

Διαπιστώνουμε επομένως, ότι η αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών αυτών παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με την αντίστοιχη των φωτοβολταϊκών επαφής p-n. Οι κυριότερη διαφορά συνίσταται στο γεγονός ότι στα φωτοβολταϊκά των φωτοευαίσθητων κυττάρων με χρωστική ουσία υπάρχει διαχωρισμός των δύο λειτουργιών, της απορρόφησης του φωτός και της

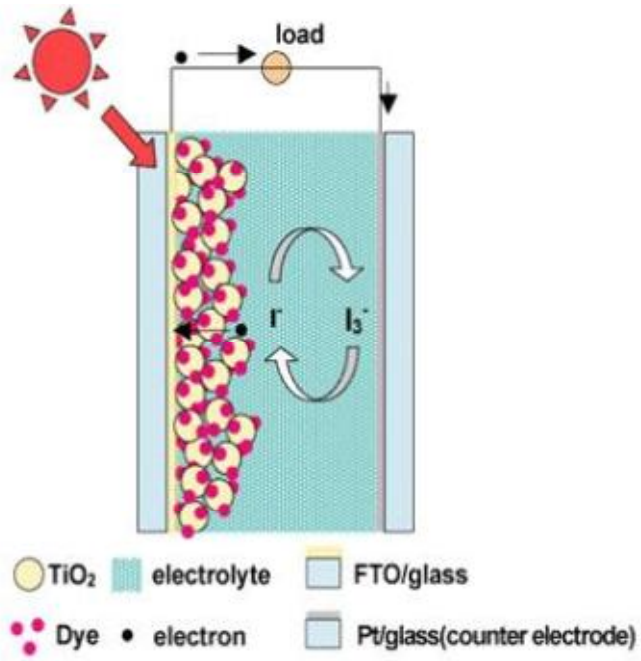
μεταφοράς των φορτίων, σε αντίθεση με τα κλασικά φωτοβολταϊκά στα οποία οι δύο αυτές λειτουργίες γίνονται στο ίδιο υλικό.

Επίσης, στα DSSC η απορρόφηση του φωτός γίνεται από τα μόρια της χρωστικής ουσίας ενώ η μεταφορά των φορτίων γίνεται μέσα στον ημιαγωγό (ηλεκτρόνια) και στον ηλεκτρολύτη (οπές). Δεύτερον ο διαχωρισμός των φορτίων (ηλεκτρόνια – οπές) δεν οφείλεται στην ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου όπως συμβαίνει στην επαφή p-n με τα ηλεκτρόνια να κινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας και οι οπές στη ζώνη σθένους. Τέλος, στα φωτοβολταϊκά επαφής p-n τα φορτία, οι οπές και τα ηλεκτρόνια, μεταφέρονται στο ίδιο υλικό, αυξάνοντας τις πιθανότητες για επανασύνδεση, ενώ στα DSSC τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του πορώδους ημιαγωγού, ενώ οι οπές μέσω του ηλεκτρολύτη. Έτσι, επανασύνδεση μπορεί να έχουμε μόνο στη επιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη. Αυτό σημαίνει ότι οι απαιτήσεις που έχουμε για έναν πολύ καθαρό, χωρίς προσμίξεις και ατέλειες ημιαγωγό μετριάζονται.

3. Υλικά στρωμάτων

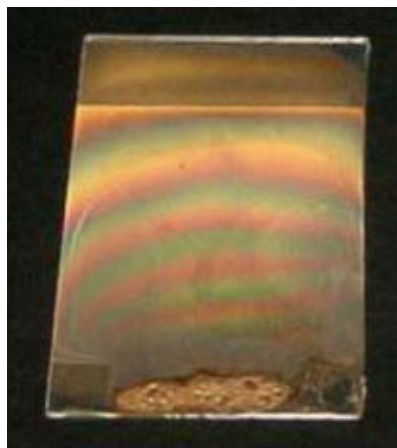
Η καλύτερη λειτουργία του φωτοευαίσθητου ηλιακού κυττάρου, πραγματοποιείται με το δυνατόν καλύτερο συνδυασμό των υλικών – συστατικών του. Η ανάπτυξη των υλικών επικεντρώθηκε στις ιδιότητες των πρωτογενών συστατικών, όπως η μορφολογία και οι επιφανειακές ιδιότητες του ημιαγωγού και στην χημική σύσταση του ηλεκτρολύτη. Παράλληλα, νέα εναλλακτικά υλικά και μέθοδοι παρασκευής των συστατικών, όπως του ηλεκτρολύτη ή πλαστικών υποστρωμάτων έρχονται στο προσκήνιο.

Τα συνήθη φωτοευαίσθητα ηλιακά στοιχεία αποτελούνται από ένα αγωγίμο γυαλί ως υπόστρωμα για να επιτυγχάνεται ηλεκτρική επαφή με το εξωτερικό κύκλωμα, ένα νάνο-δομημένο ημιαγωγό με προσροφημένη οργανική χρωστική ουσία ως φωτοευαίσθητοποιητής, ένα στρώμα ηλεκτρολύτη και ένα δεύτερο αγωγίμο γυαλί ως αντί-ηλεκτρόδιο για να κλείνει το κύκλωμα.



Εικ.ν.3. Αρχή λειτουργίας και υλικά στρωμάτων DSSC

A. Υποστρώματα



Εικ.ν.5. Διαφανές αγώγιμο υπόστρωμα

Τα υποστρώματα των φώτο-ευαισθητοποιημένων φωτοβολταϊκών είναι δύο αγώγιμες επιφάνειες, τέτοιες ώστε να περικλείουν στο εσωτερικό τους τα διάφορα στρώματα του φωτοβολταϊκού και να επιτυγχάνεται ηλεκτρική επαφή με το εξωτερικό κύκλωμα. Τα υποστρώματα είναι το ηλεκτρόδιο, η πάνω επιφάνεια που προσανατολίζεται στον ήλιο και το αντί-ηλεκτρόδιο, η κάτω επιφάνεια. Οι δύο επιφάνειες πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ώστε να ελαχιστοποιείται η αντίσταση στην μεταφορά των φορέων, να έχουν την δυνατότητα να διευκολύνουν τις ηλεκτρικές επαφές με το εξωτερικό κύκλωμα και να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες όταν ο τρόπος κατασκευής τους απαιτεί θέρμανση σε τέτοιες θερμοκρασίες.

Το ηλεκτρόδιο, πρέπει να είναι διαφανές και λεπτό, ώστε να μην απορροφά μεγάλο ποσοστό της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας αλλά να το ανταποδίδει στα υπόλοιπα στρώματα του φωτοβολταϊκού. Επιπλέον, πρέπει να είναι δυνατή ενεργειακά η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο υπόστρωμα και τέλος παίζει το ρόλο της ανόδου.

Το αντί-ηλεκτρόδιο είναι ένα αγώγιμο πλακίδιο, στο οποίο γίνεται εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος κυρίως λευκόχρυσου, ώστε να παίζει τον ρόλο της καθόδου. Για την διευκόλυνση της κίνησης των ηλεκτρονίων, θα πρέπει να έχει διαφορετικό έργο εξόδου από το ηλεκτρόδιο. Το αντί-ηλεκτρόδιο δεν χρειάζεται να είναι διαφανές. Αντίθετα ένα αδιαφανές αντί-ηλεκτρόδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καθρέφτης στον οποίο θα ανακλάται η ηλιακή ακτινοβολία που δεν απορροφήθηκε από τον ευαισθητοποιητή. Το αντί-ηλεκτρόδιο θα πρέπει επιπλέον να έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια, να είναι πορώδες ώστε να υπάρχουν πολλές καταλυτικά ενεργές περιοχές.

Τα υποστρώματα μπορούν να κατασκευαστούν είτε άκαμπτα, είτε εύκαμπτα. Τα άκαμπτα υποστρώματα είναι γυάλινες επιφάνειες στις οποίες έχει επικαλυφθεί κατάλληλο οξειδίο. Τα πιο διαδεδομένα αγώγιμα γυαλιά είναι με ITO, εναπόθεση οξειδίου του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) και με FTO, εναπόθεση διοξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις ιόντων φθορίου ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Συνήθως έχουν 80-85% διαπερατότητα στο ορατό φάσμα και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η αντίστασή τους είναι 10-15 Ω / τ.μ.

Η αγωγιμότητα και η διαπερατότητα λειτουργούν αντιστρόφως ανάλογα, όσο επιτυγχάνεται υψηλότερη αγωγιμότητα, μειώνεται η διαπερατότητα του πλακιδίου. Η παρασκευή των γυάλινων αγώγιμων υποστρωμάτων πραγματοποιείται με τεχνικές όπως η εξάχνωση και η επιμετάλλωση (sputtering).

Τα εύκαμπτα υποστρώματα μπορούν να αντικαταστήσουν τα γυάλινα αφού πλεονεκτούν ως προς την ανθεκτικότητα τους σε θραύση, ευκαμψία, μειωμένο κόστος και επίσης είναι ελαφρύτερα και εύκολα στον τρόπο παρασκευής. Τα εύκαμπτα υποστρώματα είναι πολυμερή υμένα όπως το ITO-PET ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ – poly(ethylene terephthalate)). Η παρασκευή των υμενίων πραγματοποιείται έως τους 150°C, θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές δεν υφίσταται θερμική κατάπτωση ώστε να μειωθεί η διαπερατότητά του.

Τα εύκαμπτα υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα δεν έχουν επιτύχει ικανοποιητική απόδοση, λόγω της μη αντοχής τους σε υψηλές θερμοκρασίες όπτησης κατά την διάρκεια της παρασκευής τους. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται η αγωγιμότητα, δεν επιτυγχάνεται

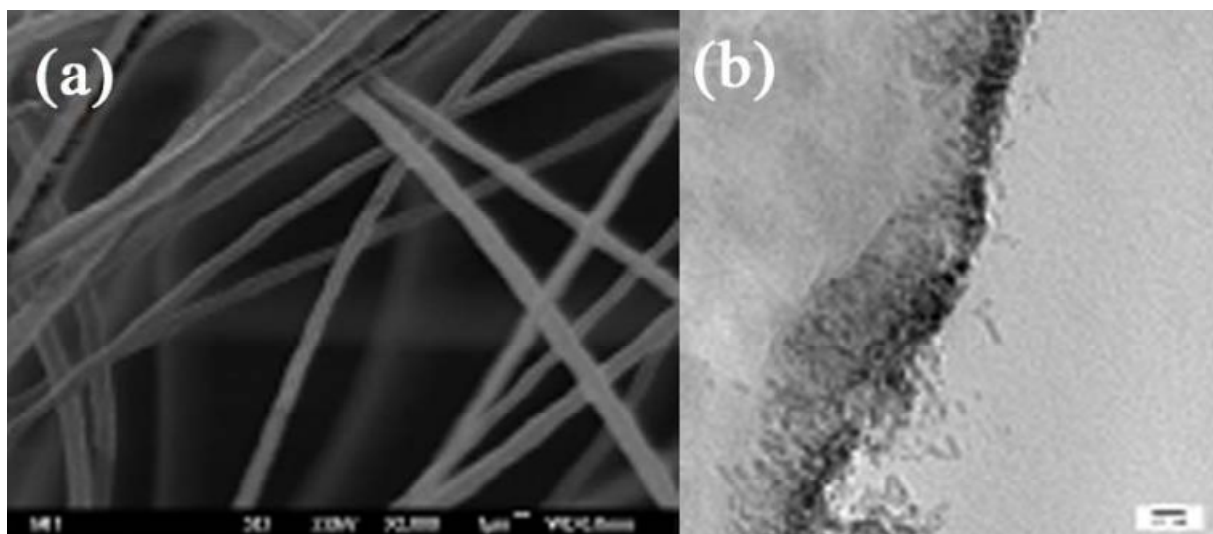
καλή προσρόφηση της χρωστικής και καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ του ημιαγωγού, δεν είναι δυνατή η καύση των οργανικών ουσιών που χρησιμοποιούνται και τέλος έχουμε αύξηση της αντίστασης στην μεταφορά φορέων λόγω της κακής πρόσφυσης με την επιφάνεια του υποστρώματος.

Επομένως, η αλλαγή του τρόπου παρασκευής των ηλεκτροδίων, η οποία μελετάται εκτενώς σε διάφορα εργαστήρια με ενθαρρυντικά μέχρι στιγμής αποτελέσματα, θα ευνοούσε την ανάπτυξη των εύκαμπτων κυττάρων. Τα κύτταρα αυτά, εκτός από την πρακτικότητα και την οικονομία χώρου που προσφέρουν, μπορούν να ενταχθούν σε αρχιτεκτονικές εφαρμογές με ιδιαίτερα αισθητικά αποτελέσματα.

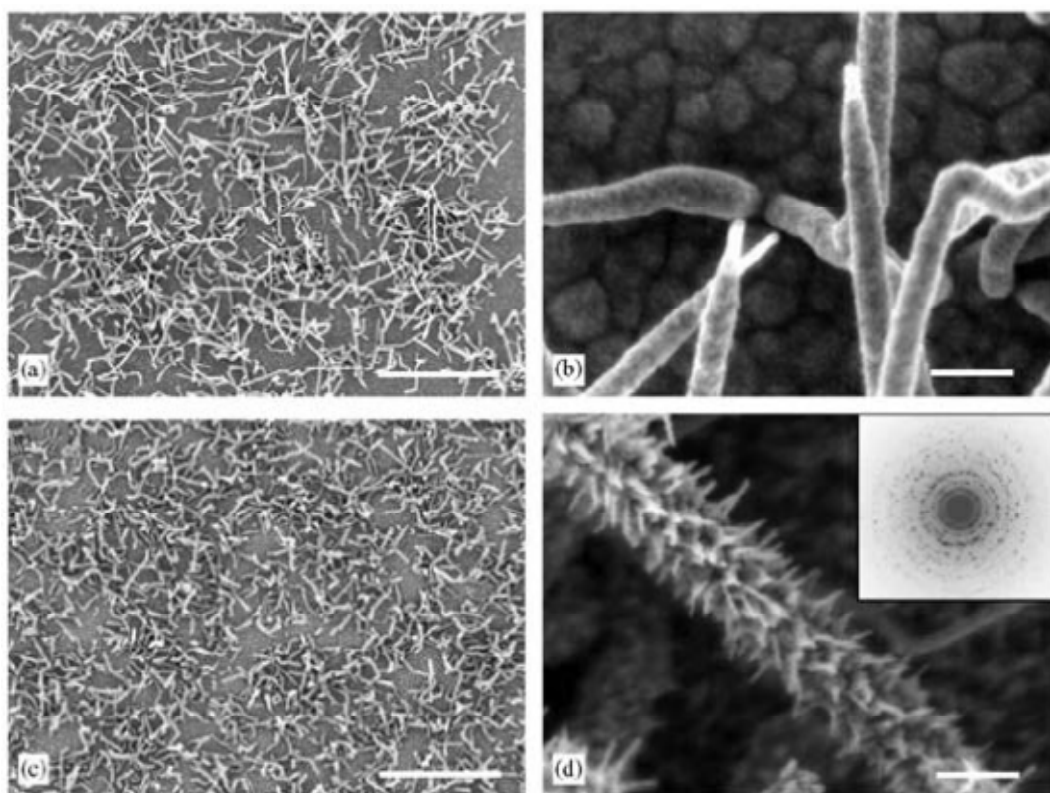
B. Ημιαγωγός

Ο ημιαγωγός είναι ένα υμένιο διαστάσεων 10-25 nm με μεγάλο ενεργειακό χάσμα ($>3\text{eV}$), το οποίο τοποθετείται στο αγωγίμο πλακίδιο που προσανατολίζεται στην φωτεινή πηγή. Μετά την εναπόθεση του ημιαγωγού σε νανοδιάστατα στρώματα, θερμαίνεται με αργούς ρυθμούς σε υψηλές θερμοκρασίες (από 300°C έως 550°C), ώστε να αποκτήσει καλή ηλεκτρική επικοινωνία και να σχηματιστεί ένα τρισδιάστατο δίκτυο με αλληλοσυνδεδεμένους πόρους. Με αποτέλεσμα, να δημιουργείται πολύπλοκη μορφολογία, υψηλός παράγοντας ταχύτητας και πολύ μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας.

Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ιδανικό υπόστρωμα για την απορρόφηση της χρωστικής, για την μεταφορά του ηλεκτρικού ρεύματος και για την συσσώρευση φωτεινών ακτινών ώστε να εγκλωβίζονται και να δημιουργούνται εσωτερικά ανακλάσεις και σκεδάσεις. Επιπλέον, το υμένιο του ημιαγωγού δεν χρησιμεύει μόνο ως υπόστρωμα πάνω στο οποίο προσροφώντας τα μόρια της χρωστικής, αλλά χρησιμεύει επίσης για τη συλλογή φορέων (ηλεκτρονίων) και την αγωγή τους. Ο χαρακτηριστικός χρόνος διάχυσης των ηλεκτρονίων στο φιλμ του ημιαγωγού είναι της τάξης των μερικών ms – περίπου 10 ms για ένα φιλμ πάχους 10 μm . Η διερεύνηση της δομής του φιλμ ήταν αυτή που έδωσε και τη μεγαλύτερη ώθηση για την περαιτέρω ανάπτυξη αυτής της κατηγορίας των φωτοβολταϊκών.



Εικ.ν.6. (a) εικόνα SEM για TiO₂ (b) εικόνα TEM για TiO₂



Εικ.ν.7. Εικόνα από SEM για νάνο-δομημένο ημιαγωγό ZnO

Προϋπόθεση για την επιλογή του ημιαγωγού αποτελεί η σχετική θέση των ενεργειακών επιπέδων κατά την επαφή του ημιαγωγού με την χρωστική. Απαιτείται η θέση του άκρου της

ζώνης αγωγιμότητας να επιτρέπει την έγχυση των ηλεκτρονίων από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής.

Τα ημιαγώγιμα υμένια για φωτό-ευαίσθητες εφαρμογές πρέπει να έχουν μεγάλο πορώδες και μεγάλη εσωτερική επιφάνεια ώστε να μπορούν να προσροφήσουν περισσότερα μόρια χρωστικής. Η τραχιά και πορώδη μορφή του υμενίου με μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας μικρού πάχους (ορισμένων μόνο μm), είναι περίπου 1000 φορές μεγαλύτερη από την επίπεδη δισδιάστατη επιφάνεια, οδηγώντας το κύτταρο σε πολύ υψηλές τιμές εξωτερικής κβαντικής απόδοσης. Η δομή του πορώδους πρέπει να είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει την εισχώρηση του ηλεκτρολύτη (που περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος) και τη διάχυση των ηλεκτρονεργών σωματιδίων χωρίς περιορισμούς στη μεταφορά της μάζας.

Επιρροή στην απόδοση του όλου συστήματος παρουσιάζεται σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων του ημιαγωγού, τη μέση διάμετρο και την κατανομή μεγέθους. Το μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε το υμένιο να είναι διαφανές, δηλαδή να είναι μικρότερα τουλάχιστον από 50nm. Με θεωρητικό μοντέλο έχει αποδειχθεί ότι ιδανική διάμετρος σωματιδίων είναι 6 nm.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η ηλεκτρική επικοινωνία μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι άλλοι δύο παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την τιμή της ολικής απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική από το ευαίσθητοποιημένο κύτταρο. Όσον αφορά το πάχος του υμενίου, όσο παχύτερο είναι, τόσο μεγαλύτερη η οπτική του πυκνότητα. Παράλληλα όμως, γίνεται πιο δύσκολη η διαδρομή του ηλεκτρονίου προς το αγώγιμο πλακίδιο (δημιουργία ρεύματος σκότους και ταυτόχρονη μείωση του ρεύματος) και αυξάνονται οι εσωτερικές αντιστάσεις με αποτέλεσμα την δημιουργία φραγμάτων δυναμικού. Επομένως, το πάχος του πρέπει να είναι μικρότερο από το μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων L_n (περίπου 10-20 μm), ώστε να συλλέγονται όλοι οι φορείς στο εξωτερικό κύκλωμα και μεγαλύτερο από το μήκος απορρόφησης του φωτός $L(\lambda)$ από τη χρωστική, ώστε να εξασφαλιστεί η ποσοτική απορρόφηση του φωτός από τη χρωστική. Το πάχος στο οποίο έχουν παρατηρηθεί οι μεγαλύτερες αποδόσεις κυμαίνεται μεταξύ 5-20 μm .

Στην νανοδιάσταση των σωματιδίων οφείλεται η εμφάνιση κβαντικών φαινομένων και οι διαφοροποιήσεις των ηλεκτρονικών και φασματικών ιδιοτήτων των υμενίων. Το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται και αλλάζει η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους.

Το πιο διαδεδομένο υμένιο ημιαγωγού που χρησιμοποιείται στην ανάπτυξη ημιαγώγιμων υμενίων για φωτό-ευαίσθητα ηλιακά κύτταρα είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οποίο έχει τα βέλτιστα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά. Έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και σε άλλα υλικά με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, τα οποία διαφέρουν στο δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους, των κρυσταλλικών δομών και των επιφανειακών τους ιδιοτήτων.

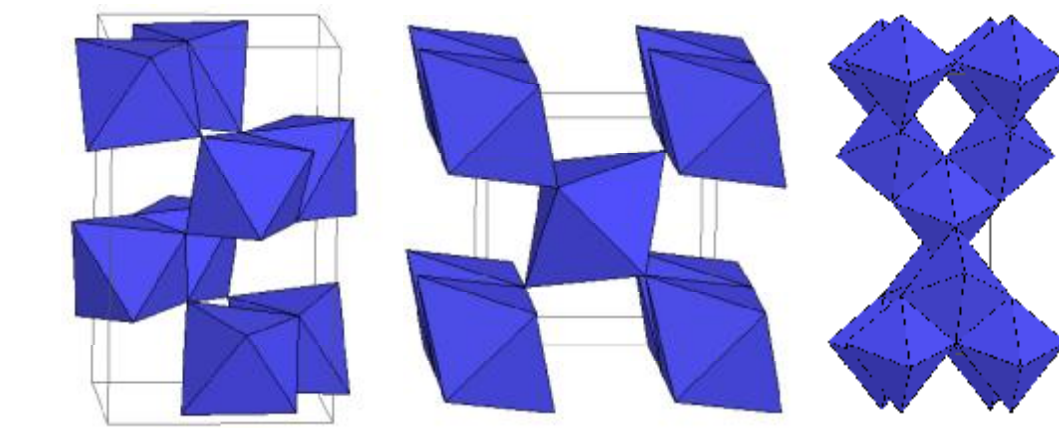
Η απόδοση όμως του TiO_2 υπερτερεί από τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας με τις ενδεικτικές τιμές από τη βιβλιογραφία αποδόσεων φωτό-ευαίσθητων ηλιακών κυττάρων με διαφορετικούς ημιαγωγούς

Ημιαγωγός	TiO ₂	ZnO	Nb ₂ O ₂	SnO ₂	In ₂ O ₂
Απόδοση η(%)	11,00	5,00	2,00	1,66	0,32

ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το TiO₂ είναι ένα ημιαγωγίμο υλικό το οποίο βρίσκεται στην φύση έχοντας τρεις κρυσταλλικές δομές: **ανατάση** με ενεργειακό χάσμα 3,2 eV, **ρουτίλιο** με ενεργειακό χάσμα 3 eV και **μπρουκίτης**. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική ουσία (λευκή σκόνη) σε ποικιλία βαφών, σε καλλυντικά, σε υφάσματα, στην βιομηχανία τροφίμων, σε δομικά στοιχεία λόγω της φωτό-καταλυτικής του δράσης, σε ηλεκτρονικές και ηλεκτροχρωματικές διατάξεις, ως αισθητήρα αερίων, ως αντιδιαβρωτικό, όπως και σε οργανικά φωτοβολταϊκά, ως λεπτό φιλμ. Η εκτεταμένη χρήση του TiO₂ αποδίδεται στο γεγονός ότι είναι ένα υλικό φθινό που απαντάται σε αφθονία, είναι χημικά σταθερό, μη τοξικό, είναι αποδοτικό στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και παρασκευάζεται εύκολα με την τεχνική ανοδικής εξάτμισης (sputtering) και όπτησης.




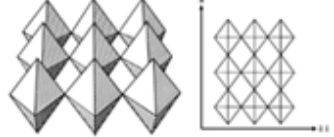
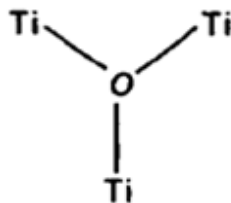
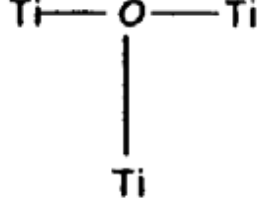


Εικ.ν.8. Κρυσταλλική δομή (α) μπρουκίτης (β) ρουτίλιο (γ) ανάταση

Οι πιο σπουδαίες κρυσταλλικές δομές από τεχνολογική άποψη είναι το ρουτίλιο και η ανάταση, όπως φαίνεται και στην Εικ.5.8. Η ανάταση και το ρουτίλιο έχουν τις ίδιες κρυσταλλικές δομές αλλά διαφορετική γεωμετρία και χημεία.

Το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 είναι ημιαγωγός τύπου n, με "έμμεσο" ενεργειακό χάσμα, από 3 έως 3.3 eV. Λόγω αυτού του μεγάλου εύρους το TiO_2 απορροφά μόνο ελάχιστη ορατή ακτινοβολία. Η ενέργεια Fermi (E_f) του βρίσκεται 1.6eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Οι ελλείψεις ατόμων οξυγόνου, επιφανειακές ατέλειες, συντελούν στη δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, γύρω στα 1-1.4eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτές οι καταστάσεις προκύπτουν, όπως αναφέρθηκε, από ατέλειες και προσμίξεις του κρυσταλλικού πλέγματος του TiO_2 και επηρεάζουν την συμπεριφορά του ημιαγωγού σε διάφορες εφαρμογές.

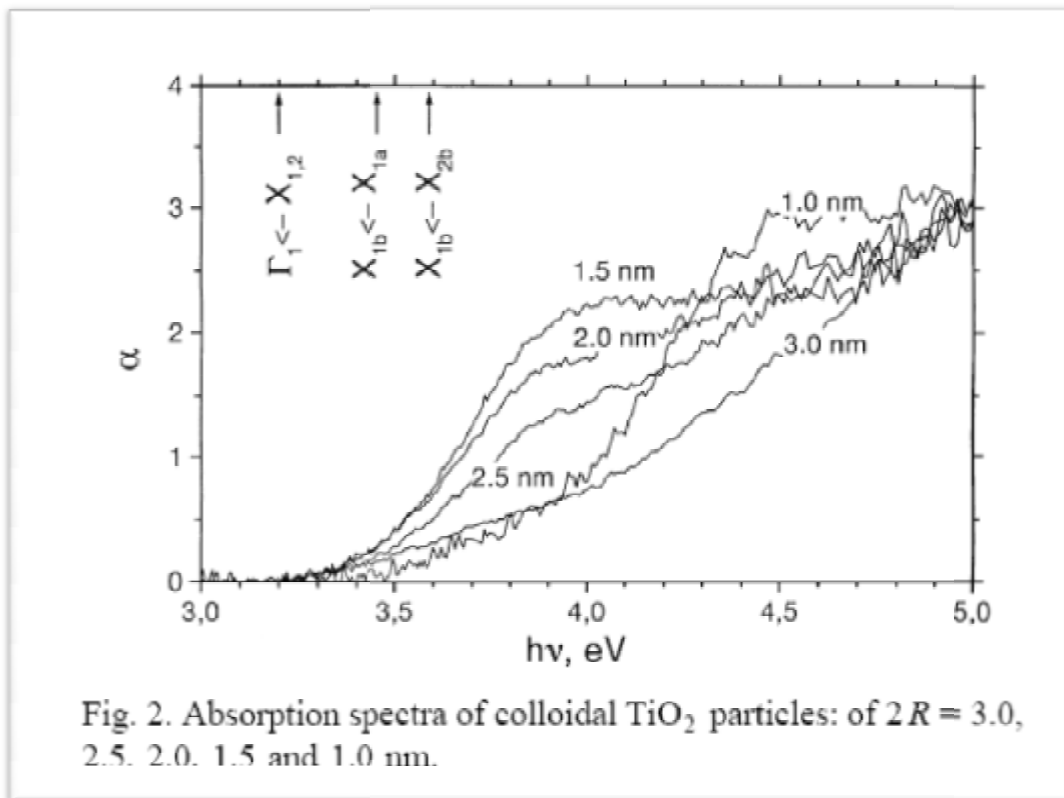
Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO₂

	Ρουτίλιο	Ανατάση
Ενεργειακό Χάσμα (E_g)	3.1 eV	3.3 eV
ΔG⁰ σχηματισμού	-212.6 kcal/mol	-211.4 kcal/mol
Hall Ευκινησία ηλεκτρονίων	0.1 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	4-20 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Πυκνότητα e (ρ)	4.250 g cm ⁻³	3.894 g cm ⁻³
"Ενεργός" μάζα m*/m₀	20-40	1
"Ενεργός" μάζα οπής	---	(0.8 ±0.2) m _e [16]
Δείκτης διάθλασης (633nm)	2.8	2.5 [17]
Δομή πλήρωσης χώρου:		
		

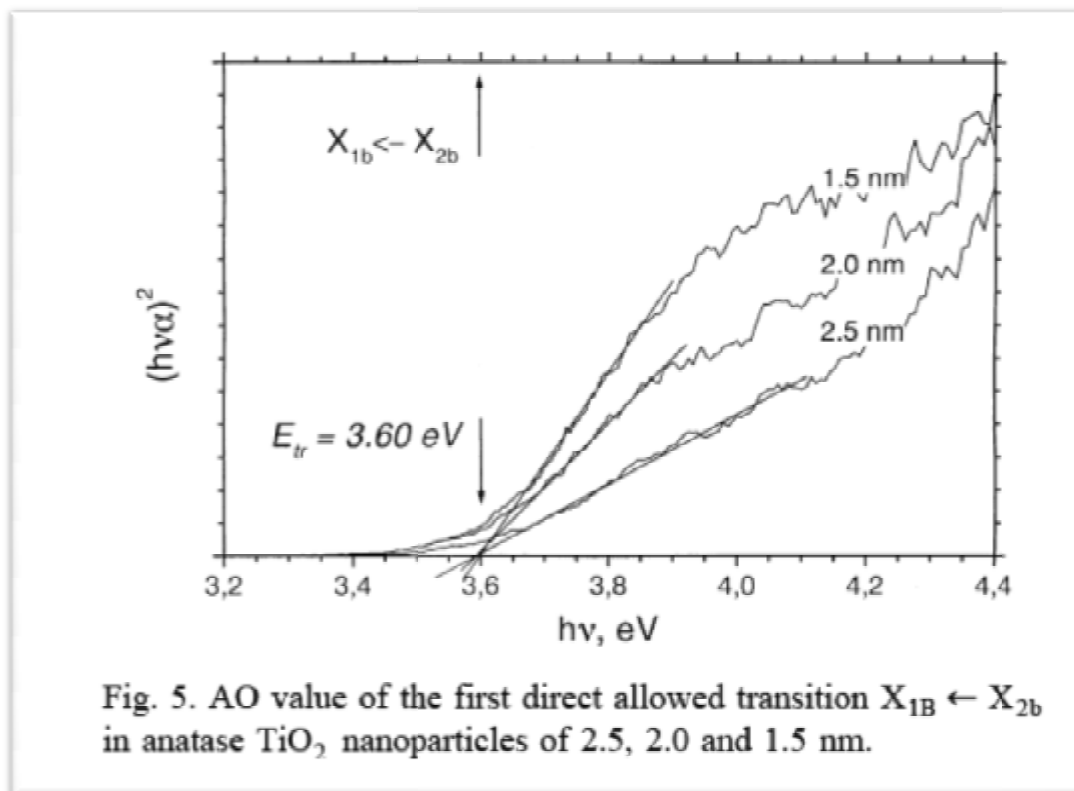
Παρατηρούμε ότι η μορφή της ανατάσης έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα που μπορεί να συνδυαστεί και με την μικρότερη πυκνότητα, δηλαδή τα άτομα είναι πιο απομακρυσμένα από ότι στο ρουτίλιο. Όπως παρατηρούμε και στα σχήματα που παρατέθηκαν πιο πάνω, κάθε άτομο οξυγόνου έχει τρία κοντινά κατιόντα τιτανίου. Στη μορφή του ρουτιλίου, η δομή είναι οκταεδρική με τρεις γωνίες Ti–O–Ti περίπου 120°. Στη μορφή της ανατάσης που έχει δομή παραμορφωμένου οκτάεδρου, η μία γωνία Ti–O–Ti είναι σχεδόν 180° και οι άλλες δύο είναι 90°. Το πλέγμα του ρουτιλίου είναι παρόμοιο με πλέγμα bcc, όπου για την διατήρηση της στοιχειομετρίας της δομής, μόνο οι μισές τριγωνικές οπές είναι κατειλημμένες από ανιόντα. Αντίθετα, το πλέγμα της ανατάσης είναι παρόμοιο με πλέγμα fcc όπου οι μισές θέσεις του είναι κατειλημμένες από κατιόντα Ti⁺⁴.

Η μορφή της ανατάσης λαμβάνεται με οξείδωση του TiCl₄ σε θερμοκρασία 925 K με 1025 K. Αν η οξείδωση γίνει παρουσία υδρατμών ή SiCl₄ τότε παίρνουμε ρουτίλιο για θερμοκρασίες μικρότερες ακόμα και των 250°C. Εν ολίγοις, οι χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί το σχηματισμό της ανατάσης ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες το σχηματισμό του ρουτιλίου το οποίο είναι θερμοδυναμικά σταθερό. Η ανατάση, όπως συμπεραίνουμε, είναι θερμοδυναμικά ασταθής φάση κι αυτό είναι που εμποδίζει το σχηματισμό μονό-κρυστάλλων τέτοιας φάσης σε μεγάλες ποσότητες.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του ρουτίλιου έχουν μελετηθεί και στα κρυσταλλικά και στα κεραμικά. Βρέθηκε από τον Schmidt ότι σε κρυσταλλικό ρουτίλιο η διηλεκτρική σταθερά είναι 173 στην κατεύθυνση c, ενώ στην κατεύθυνση a είναι 89. Μια μέση τιμή στα 114 για έναν τυχαίο προσανατολισμό κεραμικού, είναι υπολογισμένη από αυτά τα αποτελέσματα σε μη ομαλή συμφωνία με την τιμή ca 100, βρέθηκε πειραματικά για την πυκνότητα κεραμικού δείγματος. Όταν φροντίζεται να μην χαθεί το οξυγόνο κατά τη διάρκεια "ψησίματος" του κεραμικού τότε και το "χάσιμο" της διηλεκτρικής είναι μικρό. Τιμές της $\tan\delta = 0.0003$ στα 10^3 cps¹⁰ είναι τυπικές. Σε θερμοκρασία δωματίου η ειδική αντίσταση είναι ca 10^{13} Ωcm. Το νανοδιάστατο TiO₂ παρουσιάζει όχι μόνο αυξημένη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο, λόγω του μικρού μεγέθους, αλλά και διαφορετικό ενεργειακό χάσμα. Παραδείγματα του κβαντομηχανικού φαινομένου εγκλεισμού δίνονται στα παρακάτω σχήματα, από την ίδια αναφορά:



Εικ.ν.9. Φάσματα οπτικής απορρόφησης TiO₂ για διάφορα μεγέθη των σωματιδίων



Εικ.ν.10. Τιμές της οπτικής απορρόφησης (OA) για την πρώτη επιτρεπτή άμεση μεταφορά από x_{2b} σε x_{1B} για TiO_2 σε μορφή ανατάσης για 2.5, 2.0 και 1.5 nm

Στην Εικ.ν.9. απεικονίζονται τα φάσματα οπτικής απορρόφησης για κολλοειδή διαλύματα τα οποία περιέχουν διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων και ειδικότερα το φαινόμενο cluster size (blue shift) μετρήθηκε σε έμμεσους ημιαγωγούς νανοσωματιδίων TiO_2 , τα οποία ήταν σε κρυσταλλική μορφή της ανατάσης. Δε βρέθηκε σχεδόν καμία παραλλαγή του ενεργειακού χάσματος με μέγεθος λιγότερο από $2R \sim 15$ nm. Η μέγιστη μετακίνηση του ενεργειακού χάσματος του 0.07 eV είναι κοντά στο πειραματικό λάθος των 0.05 eV. Αυτό εξηγείται από την αλλαγή της καμπυλότητας της χαμηλότερης ζώνης.

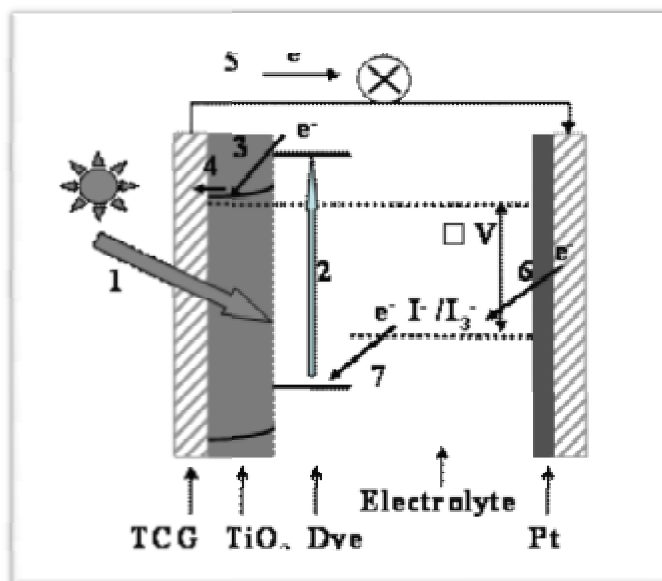
Στην Εικ.ν.10. βλέπουμε τα φάσματα οπτικής απορρόφησης για απλά νανοσωματίδια TiO_2 . Καμία φασματική μετακίνηση πάλι δεν παρατηρήθηκε επίσης με αλλαγή των διαστάσεων επίσης δε βρέθηκε για την πρώτη άμεση επιτρεπτή μεταφορά από την ζώνη σθένους στην αγωγιμότητα στα 3.6 eV. Απ' την άλλη μεριά, η έντασή της οπτικής απορρόφησης μειώνεται όταν αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν την σημαντική επίδραση του μεγέθους στην ηλεκτρονιακή δομή του TiO_2 , αρκεί να αποφύγει κανείς τα προβλήματα από τα διαφορετικές δομές του TiO_2 που μπορούν να σχηματιστούν σαν νανοδομές.

Το φωτοευαίσθητο ηλιακό κύτταρο (DSSC) τα τελευταία χρόνια καθώς αναπτύσσεται μειώνεται και το κόστος. Κατασκευάστηκαν νανοσωματίδια TiO_2 (TNTs) με υψηλή περιοχή

επιφάνειας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του ευαισθητοποιημένου ηλιακού κυττάρου (DSSC). Αρχικά, νανοσωματίδια από τιτάνιο συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο και με πρώτη ύλη την εμπορική σκόνη τύπου ανατάση TiO_2 . Το TNTs μπορεί να ληφθεί με επεξεργασία με θερμότητα όπως-προετοιμασμένων νανοσωματιδίων τιτανίου σε 450°C . Αφετέρου, το ηλεκτρόδιο με 30% TiO_2 νανοσωματίδια σχεδιάστηκε για το DSSC και επιτυχώς. Με τη χρησιμοποίηση του νάνο-ηλεκτροδίου ως φωτό-άνοδο του DSSC, η αποδοτικότητα ενεργειακής μετατροπής ήταν 5.42%.

Με τη μείωση των ενεργειακών πόρων, η βιώσιμη ενέργεια γίνεται όλο και περισσότερο απαραίτητη και σημαντική. Οι εμπειρογνώμονες υπολόγισαν ότι η ζήτηση στην αγορά για τα ηλιακά κύτταρα θα κρατούσε με ένα αυξανόμενο ποσοστό 25-30% ετησίως. Το DSSC μπαίνει σε όλο τον κόσμο από τις τελευταίες δεκαετίες, με τα πλεονεκτήματα του χαμηλότερου κόστους και της απλής επεξεργασίας.

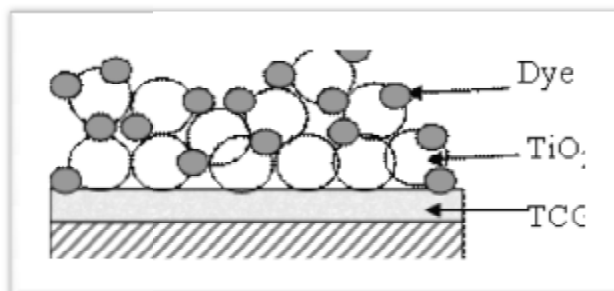
Το σχηματικό διάγραμμα του DSSC παρουσιάζεται στην Εικ.5.11.. Αποτελείται από το διαφανές αγωγίμο γυαλί (TCG), το ηλεκτρόδιο με νάνο TiO_2 με την απορροφημένη χρωστική ουσία, ένας ηλεκτρολύτης συμπεριλαμβανομένων των οξειδοαναγωγών του αντίθετου ηλεκτροδίου I^-/I_3^- , και με εξατμισμένο PT σε TCG.



Εικ.ν.11. Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού λειτουργίας της DSSC

Έχει υπολογιστεί ότι η θεωρητική αποδοτικότητα μετατροπής του DSSC είναι περίπου 33%. Η τρέχουσα υψηλότερη αποδοτικότητα, εντούτοις, είναι μόνο περίπου 11%. Αυτό αποδίδεται συνήθως στο χαμηλό ποσοστό μεταφοράς των φωτοπροκληθέντων ηλεκτρονίων προς το νάνο TiO_2 . Αφ' ενός, το TiO_2 ηλεκτρόδιο αποτελείται γενικά από νανοκρυσταλλικά μόρια με μια πορώδη δομή, η οποία παρέχει μια μάλλον μεγάλη περιοχή επιφάνειας. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η περιοχή επιφάνειας του TiO_2 ηλεκτροδίου αποφασίζει το ποσό προσρόφησης της

χρωστικής ουσίας, η οποία στη συνέχεια άμεσα έχει επιπτώσεις στην απορρόφηση του συναφούς φωτός.



Εικ.ν.12. Το ηλεκτρόδιο του TiO_2 το οποίο έχει απορροφήσει χρωστική

Νανοδομημένα TiO_2 (TNTs) χρησιμοποιήθηκαν στο ηλεκτρόδιο. Συγκρίνοντας με τα ναοκρυσταλλικά μόρια, TNTs μπορεί να προσφέρουν τη μεγαλύτερη περιοχή επιφάνειας και μπορούν να αυξήσουν το ποσοστό μεταφοράς δαπανών από την αύξηση του μήκους διάχυσης.

Τα υμένια του TiO_2 παρασκευάζονται με φυσικές και χημικές μεθόδους. Πολλές έρευνες έχουν γίνει για τον τρόπο παρασκευής, τα υλικά και τις ποσότητες των συστατικών που χρησιμοποιούνται. Συνήθως για την παρασκευή της πάστας του TiO_2 χρησιμοποιείται η εμπορική σκόνη Degussa P-25. Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την παρασκευή του TiO_2 με χρήση άλλων ουσιών που περιέχουν τιτάνια, όπως το $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ή το ισοπροποξειδίο του τιτανίου $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$. Επίσης, έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με περισσότερες από μια στρώσεις της πάστας είτε του ίδιου υλικού, είτε χρησιμοποιώντας διαφορετική σύσταση στην δεύτερη στρώση. Η πάστα TiO_2 παρασκευάζεται εργαστηριακά με καλό ανακάτεμα της σκόνης της τιτανίας και άλλων συστατικών, υπό χαμηλή θέρμανση.

Γ. Ευαισθητοποιητής (χρωστική)

Η ευαισθητοποίηση των DSSC γίνεται με την χρήση μιας χρωστικής ουσίας. Η λειτουργία της χρωστικής ουσίας στο σύστημα του φωτοευαίσθητου κυττάρου πραγματοποιείται με την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και την παραγωγή διεγερμένων ηλεκτρονίων, όπως ακριβώς γίνεται και στη φύση η διαδικασία της φωτοσύνθεσης.



Εικ.ν.13. Ποικιλία χρωστικών ουσιών στερεάς κατάστασης φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων. Πειράματα του Laboratoire Cellules et Composants CEA Saclay στη Γαλλία με απόδοση έως 4%.

Η χρωστική λειτουργεί ως ένα σύστημα μεταφοράς ηλεκτρονίων δότη-δέκτη με τον ημιαγωγό. Η σύνδεσή της με το υπόστρωμα, αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για την επιτυχία του κυττάρου. Η καλή προσρόφησή της στον ημιαγωγό, κατά την βύθισή του στο διάλυμα της ουσίας, επιτυγχάνει σταθερότητα στο σύστημα και αυξάνει την ισχύ της ηλεκτρονικής σύζευξης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να γίνεται ταχύτερος και αποδοτικότερος ο ρυθμός έγχυσης.

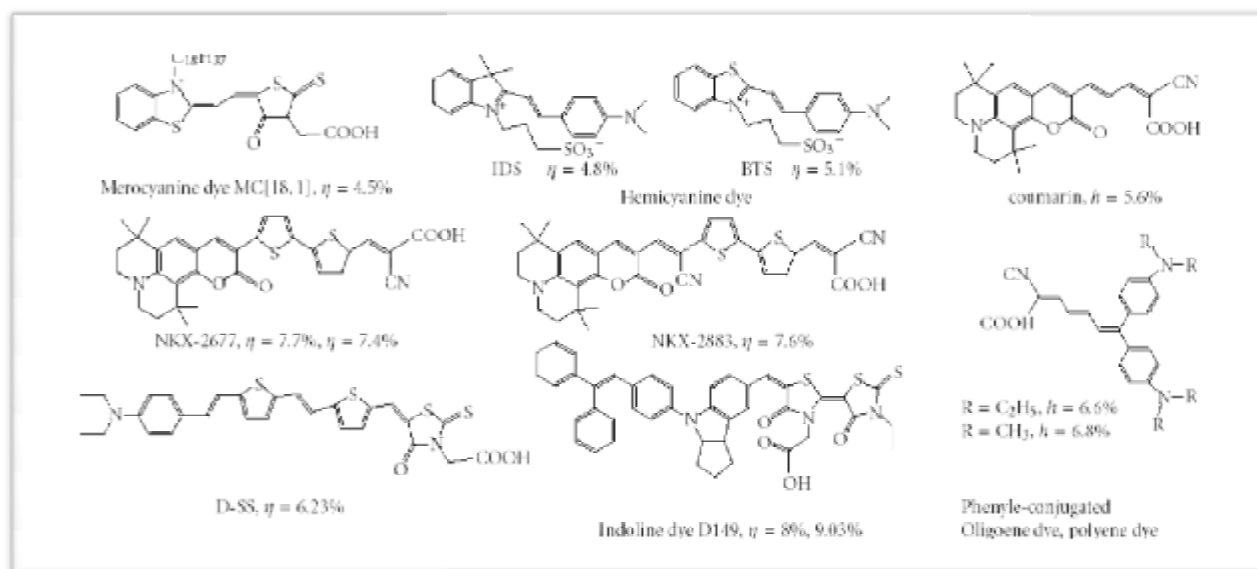
Η χρωστική θα πρέπει να έχει ευρύ φάσμα απορρόφησης στο ορατό το οποίο να φθάνει τουλάχιστον μέχρι τα 920 nm, δηλαδή θα πρέπει η διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής να βρίσκεται περίπου 1,35 eV πιο ψηλά από εκείνη την ηλεκτρονική κατάσταση που αντιστοιχεί στο ιδανικό ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού για χρήση σε φωτοβολταϊκά.

Το μειονέκτημα των DSSC είναι η χρωστική ουσία, η οποία χάνει σταδιακά τη φωτό-απορροφητική ικανότητά της. Όπως όλα τα οργανικά διαλύματα, παρουσιάζει ασταθή συμπεριφορά στο φως. Αλλά, για να έχουν πρακτική χρησιμότητα τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και παράλληλα, για την αποδοτική λειτουργία της χρωστικής, απαιτείται η σύστασή της να είναι τέτοια ώστε να αντέχει για 20 χρόνια στην έκθεση της ηλιακής ακτινοβολίας, χωρίς μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων της.

Όσον αφορά την επιτυχή αναγέννησή της από τον ηλεκτρολύτη, στον οποίον είναι αδιάλυτη, πρέπει να έχει η οξειδωμένη της μορφή θετικότερο δυναμικό αναγωγής απ' ότι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος. Τέλος, για να επιτευχθεί ταχεία ηλεκτρονική έγχυση πρέπει η ενέργεια της διεγερμένης της κατάστασης, με μεγάλο χρόνο ζωής, να είναι υψηλότερη από την ενέργεια του άκρου της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η σύνθεση της χρωστικής, τα υλικά και ο τρόπος παραγωγής της, παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της και στην απόδοση του συστήματος συνολικά. Έχει παρατηρηθεί ότι οι αποδοτικότερες χρωστικές ουσίες βασίζονται σε μεικτά πολυπυρινικά σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως, ιδιαίτερα του δισθενούς ρουθηνίου.

Οι χρωστικές ουσίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες στις ανόργανες και στις οργανικές. Οι ανόργανες χρωστικές, όπως τα σύμπλοκα του ρουθηνίου Ru(II), επιδεικνύουν τις υψηλότερες αποδόσεις και έχουν γενική δομή ML_2X_2 , όπου στη θέση του M έχουμε ρουθένιο ή όσμιο, στη θέση του L είναι το 2,2'-διπυριδύλιο - 4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ και στη θέση του X υπάρχει κάποιο αλογόνο, κυανίδιο ή θειοκυάνιο. Παρουσιάζουν στο ορατό φως ισχυρό και ευρύ φάσμα μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη, και υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Οι μεταπτώσεις αυτές δημιουργούν διεγερμένες καταστάσεις με μεγάλο χρόνο ζωής. Η οξειδωμένη μορφή του σύμπλοκου Ru(III) εμφανίζει μεγάλης διάρκειας χημική σταθερότητα.



Εικ.ν.14. Συντακτικοί τύποι οργανικών χρωστικών

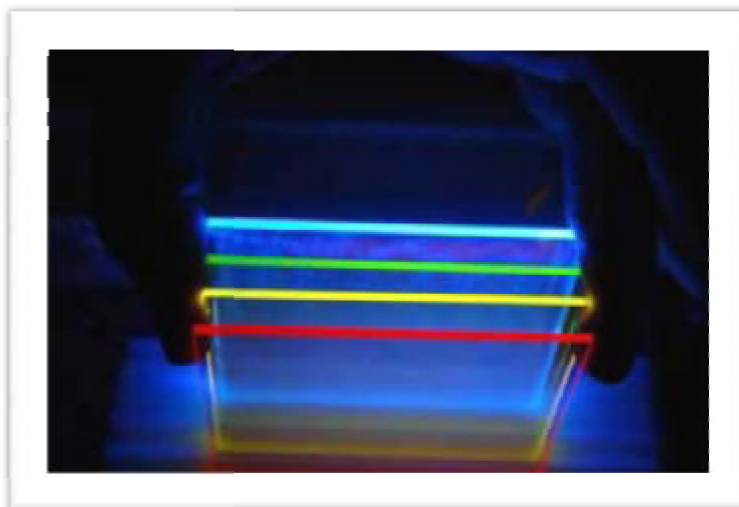
Το υψηλότερα κατειλημμένο μοριακό τροχιακό της χρωστικής (HOMO) [highest occupied molecular orbital] είναι εντοπισμένο κοντά στο άτομο του μετάλλου, του Ru στην περίπτωση αυτή, ενώ το πιο χαμηλά μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) [lowest unoccupied molecular orbital] είναι εντοπισμένο στον υποκαταστάτη, δηλαδή στο διπυριδύλιο. Κατά την διέγερση ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από το HOMO επίπεδο στο LUMO. Επιπλέον, το LUMO επεκτείνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχει σημαντική υπερκάλυψη των κυματοσυναρτήσεων του ηλεκτρονίου στο LUMO της χρωστικής και στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Το γεγονός αυτό ευνοεί την πολύ γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων από τη χρωστική στον ημιαγωγό.

Πιο συγκεκριμένα θα πρέπει η ενεργειακή στάθμη της διεγερμένης χρωστικής να είναι πιο ψηλά από το κάτω χείλος της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού ώστε να είναι δυνατή η εισαγωγή των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό. Η χρήση κατάλληλων υποκατάστατων, όπως η CN-ομάδα ή η θειοκυανομάδα (SCN-) μετατοπίζει το φάσμα προς το ερυθρό. Ενώ η χρήση υποκατάστατων, μειώνει την συσσωμάτωση σε διάλυμα ή στην επιφάνεια του ημιαγωγού της χρωστικής. Το κυριότερο μειονέκτημα όμως της χρωστικής αυτής είναι η χαμηλή απορροφητικότητα που παρουσιάζει στην ερυθρή περιοχή του φάσματος. Για τον λόγο αυτό γίνεται έρευνες ώστε να παρασκευαστούν χρωστικές οι οποίες να έχουν πιο ευρύ φάσμα απορρόφησης.

Μετά από έρευνα, οι αρχικές ομάδες που χρησιμοποιούνται για χρωστικές λόγω της εξαιρετικής τους σταθερότητας, είναι οι καρβοξυλικές (COOH) και φωσφονικές (P(O)(OH)₂), καθώς αντιδρούν αυθόρμητα με την υδροξυλιωμένη επιφάνεια του οξειδίου του ημιαγωγού σχηματίζοντας συνήθως δεσμούς τύπου αστέρα. Οι χρωστικές που χρησιμοποιούσαν στα πρώτα πειράματα με ηλιακά κύτταρα (περίπου το 1995) ήταν ευαίσθητα μόνο σε υψηλές συχνότητες του φάσματος, στο υπεριώδες και στο μπλε.

Η πλέον και σήμερα πιο χρησιμοποιούμενη χρωστική ουσία σε φωτοευαίσθητοποιημένα κύτταρα είναι το σύμπλοκο cis-[Ru(H₂-dcby)₂(NCS)₂], το γνωστό ως N3, το οποίο έχει φτάσει αποδόσεις ως και 10%. Η χρωστική N3 αποτελεί ιδανικό πρότυπο για σύγκριση στις μελέτες παρασκευής κυττάρων και επιδεικνύει θερμική σταθερότητα, ενώ άλλες έρευνες που ακολούθησαν με άλλα σύμπλοκα δεν έδειξαν ιδιαίτερα καλύτερα αποτελέσματα. Νεότερες εκδόσεις έχουν εισαχθεί (περίπου το 1999) οι οποίες έχουν πολύ ευρύτερη απόκριση συχνότητας, [Ru (2,2', 2''- (COOH) 3-terpy) (NCS) 3], η οποία είναι αποδοτική σε χαμηλές συχνότητες στο φάσμα του κόκκινο και στο IR. Το εύρος της φασματικής απόκρισης έχει ως αποτέλεσμα στη χρωστική ουσία να δημιουργήσει ένα βαθύ καφέ- μαύρο χρώμα, και αναφέρεται ως "μαύρη χρωστική ουσία". Οι χρωστικές έχουν μια καλή δυνατότητα μετατροπής ενός φωτονίου σε ένα ηλεκτρόνιο, αρχικά το 80% περίπου, αλλά βελτιώσεις σε πιο πρόσφατες χρωστικές, έδωσαν συνολική απόδοση περίπου 90%, με απώλειες 10% που αναλογεί σε μεγάλο βαθμό τις οπτικές απώλειες των ηλεκτροδίων.

Άλλες χρωστικές που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η ροδαμίνη και το πράσινο του μαλαχίτη. Ένα ηλιακό κύτταρο πρέπει να είναι σε θέση να παράγει ηλεκτρική ενέργεια για τουλάχιστον είκοσι χρόνια, χωρίς να μειώνεται σημαντικά η απόδοση του. Η "μαύρη χρωστική ουσία", σύστημα που υποβλήθηκε σε 50 εκατομμύρια κύκλους, εκτέθηκε δέκα χρόνια στον ήλιο στην Ελβετία, χωρίς να παρατηρηθεί ευδιάκριτη μείωση της απόδοσης. Ωστόσο, η χρωστική ουσία υπόκειται σε αναστολή σε καταστάσεις υψηλού φωτισμού. Κατά την τελευταία δεκαετία ένα εκτεταμένο ερευνητικό πρόγραμμα έχει πραγματοποιηθεί για την αντιμετώπιση αυτών των ανησυχιών, οι οποίες ολοκληρώθηκαν το 2007 και φαίνεται να είναι έτοιμες για τις εμπορικές εφαρμογές.



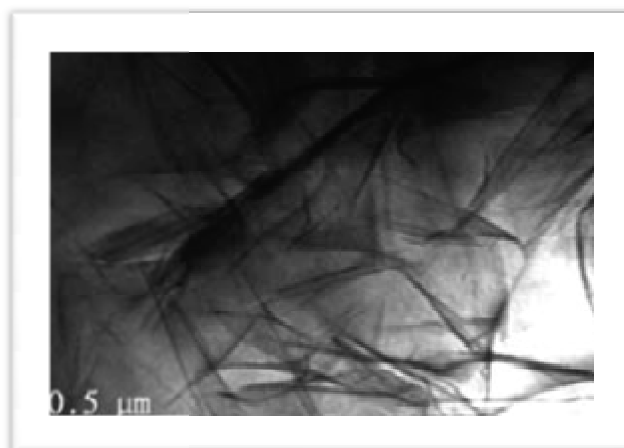
Εικ.ν.15. Ημιδιαπερατά DSSC με ποικιλία χρωμάτων

Οι οργανικές χρωστικές ουσίες γενικότερα παρουσιάζουν φωτοχημική αστάθεια, έχουν εύκολο σχεδιασμό και χαμηλό κόστος. Ωστόσο, κάποιες καθαρά οργανικές χρωστικές που έχουν χρησιμοποιηθεί από μόρια φθαλοκυανίνων, πορφυρών και κουμαρινών, έχουν αρχίσει να έχουν τελευταία υψηλές αποδόσεις (7,6%). Οι οργανικές χρωστικές αποτελούνται συνήθως από δύο μέρη: τον δότη και τον δέκτη ηλεκτρονίων.

Δ. Ηλεκτρολύτης

Όσο όμως είναι σημαντική η μεταφορά ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, άλλο τόσο σημαντική είναι και η μεταφορά των οπών στον ηλεκτρολύτη. Φυσικά όταν λέμε μεταφορά οπών στις περισσότερες περιπτώσεις μιλάμε καταχρηστικά, καθώς δεν πρόκειται για θετικά ιόντα, αλλά ανιόντα. Το ρόλο αυτό στην περίπτωσή μας τον έχουν αναλάβει τα ανιόντα I_3^- του ηλεκτρολύτη.

Ο ηλεκτρολύτης είναι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος που λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων, μεταφέρει το ηλεκτρικό φορτίο από το φωτό-ηλεκτρόδιο στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Βρίσκεται συνήθως σε έναν οργανικό διαλύτη και έχει τέτοια συγκέντρωση, ώστε να αναγεννά με υψηλή ταχύτητα την οξειδωμένη μορφή της χρωστικής μετά την μεταφορά των ηλεκτρονίων.



Εικ.ν.16. Ηλεκτρολύτης Lil/I₂/tertiary butyl pyridine

Ο ρόλος του οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι σημαντικός για την απόδοση και την σταθερή λειτουργία του κυττάρου. Ο ηλεκτρολύτης γεμίζει το χώρο ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και βρίσκεται σε υγρή ή και σε απόλυτα στερεή μορφή. Η παρουσία του ηλεκτρολύτη είναι απαραίτητη για το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο ώστε να αναγεννάτε η χρωστική η οποία θα είναι και πάλι σε θέση να δώσει ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό.

Για την καλύτερη απόδοση του ηλεκτρολύτη στο όλο σύστημα, θα πρέπει το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ζεύγους να έχει όσο το δυνατόν πιο αρνητική τιμή απ' ότι η οξειδωμένη χρωστική, έτσι ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος επίσης, πρέπει να παρουσιάζει εξαιρετικά αργή κινητική μεταφοράς ηλεκτρονίων στο ευαισθητοποιημένο ηλεκτρόδιο, ώστε να μην αυξάνει το “ρεύμα σκότους” που προκαλείται από επανασύνδεση των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό με τα ενεργά ιόντα (I_3^-) του ηλεκτρολύτη.

Για την αποφυγή μείωσης της απόδοσης, χρειάζεται ο ηλεκτρολύτης να μην βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση, στην οποία παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση στο ορατό. Επιπλέον, η ικανότητα αντοχής και μεταφοράς υψηλής πυκνότητας ηλεκτρικών ρευμάτων υπό ισχυρή ακτινοβολία, αυξάνει την απόδοσή του.

Ο πιο διαδεδομένος ηλεκτρολύτης σε ένα φωτό-ευαισθητοποιημένο κύτταρο, είναι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος (I/I_3^-) ιωδίου/τριιωδίου διαλυμένο σε έναν κοινό οργανικό ηλεκτρολύτη, όπως το μεθόξυ-προπιονιτρίλιο. Το (I) αναγεννά τη χρωστική σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (ns), έχει κατάλληλο ηλεκτροχημικό δυναμικό και η αναγωγή του (I_3^-) στο αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι ιδιαίτερα γρήγορη. Όμως, το ζεύγος (I/I_3^-) δημιουργεί την ρίζα (I) και το ιόν-ρίζα (I_2^-) ως ενδιάμεσα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, τα οποία αντιδρούν ανεπιθύμητα με την χρωστική, τον διαλύτη ή το ηλεκτρόδιο, γεγονός που κάνει το σύστημα ασταθές.

Άλλα οξειδοαναγωγικά ζεύγη που έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως υδροκινόνης και φεροκενίου, έχουν παρουσιάσει γρήγορες κινητικές, αλλά έχουν μικρές αποδόσεις. Έρευνες έχουν αρχίσει να γίνονται σε κάποιες εναλλακτικές κατηγορίες ηλεκτρολυτών όπως είναι τα τετηγμένα άλατα και

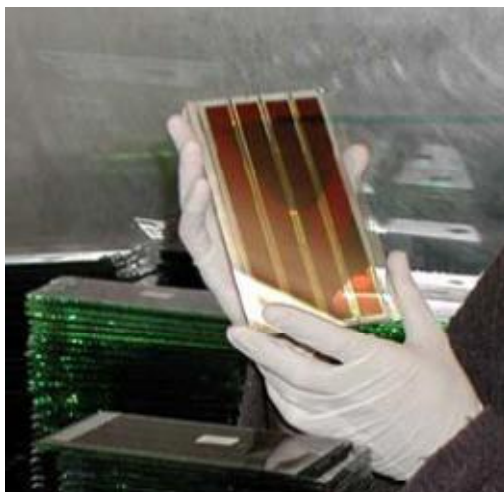
άλλα μέσα μεταφοράς φορτίου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο όπως ιοντικά-αγώγιμα στερεά ή κάποια ειδικά ελαστικά οργανικά πολυμερή.

Τα πλεονεκτήματα των υγρών ηλεκτρολυτών είναι η πολύ καλή ηλεκτρική επαφή με τα νανοσωματίδια του TiO_2 και επιπλέον προσφέρουν καλή ιοντική αγωγιμότητα και σταθερότητα. Το σημαντικό τους μειονέκτημα είναι τα προβλήματα σταθερότητας της εξωτερικής θερμοκρασίας και η απαίτηση για σφράγισμα, ώστε να μην υπάρξει διαρροή. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ηλεκτρολύτες μπορεί να παγώσουν, κατάσταση που σταματάει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ενδεχομένως θα οδηγήσει σε υλική ζημιά. Υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν στο υγρό να αναπτυχθεί, καθιστώντας το σφράγισμα του πάνελ σοβαρό πρόβλημα. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων χρησιμοποιήθηκαν οι στερεοί ηλεκτρολύτες, οι οποίοι επιτρέπουν και περισσότερους τρόπους σχεδίασης.

Γενικά η σχεδίαση μιας διάταξης η οποία θα ήταν εξολοκλήρου στερεά είναι προτιμητέα, με τους στερεούς ηλεκτρολύτες να παρέχουν την δυνατότητα για πιο συμπαγείς, αλλά ακόμα και εύκαμπτους σχεδιασμούς. Στη θέση του υγρού ηλεκτρολύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιος αγωγός μεταφοράς οπών, όπως κάποιος ημιαγωγός τύπου $-p$, πολυμερείς ηλεκτρολύτες και ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών.

4. Διαδικασία παρασκευής

Η παρασκευή ενός φώτο-ευαίσθητου ηλιακού κυττάρου πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια και με διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης. Τα βασικά βήματα παρασκευής του κυττάρου είναι η σύνθεση των υλικών που αναφέραμε προηγουμένως: υποστρώματα, ημιαγωγός, χρωστική και ηλεκτρολύτης. Παραλλαγές στην σύνθεση και στα συστατικά του κάθε διαλύματος δημιουργούν διαφορετικό αποτέλεσμα στο κάθε υλικό και κατά συνέπεια διαφορετικό τελικό προϊόν, με διαφορετικές ιδιότητες και αποδόσεις.



Εικ.ν.17. Εργαστηριακή παρασκευή DSSC

Αρχικά, επιλέγεται ο τύπος των υποστρωμάτων, εύκαμπτα ή άκαμπτα και στην συνέχεια το υλικό με το οποίο είναι παρασκευασμένη η αγώγιμη επιφάνεια (π.χ. ITO, FTO, K-Glass). Αφού καθαρίζονται διεξοδικά, με αποσταγμένο νερό, αιθανόλη, ακετόνη, ώστε να απομακρυνθούν οι σκόνες και οι οργανικές ουσίες, τοποθετούνται στη συσκευή των υπερήχων για τον καθαρισμό σε μικροσκοπικό επίπεδο. Στο υπόστρωμα του αντί-ηλεκτροδίου απλώνεται ένα λεπτό διαφανές υμένιο από λευκόχρυσο, όπως το H_2PtCl_6 σε ισοπροπανόλη, για καταλυτικούς λόγους, διευκολύνοντας την οξειδοαναγωγική αντίδραση $\text{I}_2 + \Gamma \rightarrow \text{I}_3^-$ στον ηλεκτρολύτη.

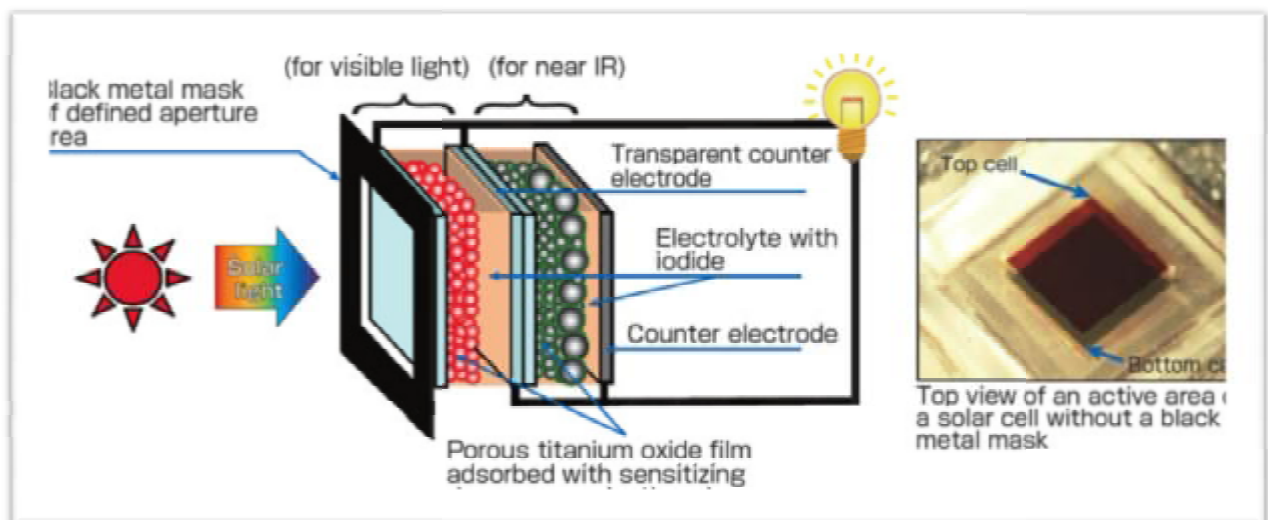
Στην συνέχεια λαμβάνει χώρα η παρασκευή του ημιαγωγού που έχει επιλεγεί να χρησιμοποιηθεί. Σκοπός είναι από τη σκόνη αυτή να παρασκευασθεί ένα είδος πάστας, η οποία αποτελεί το υλικό της επίστρωσης. Υπάρχουν αρκετές αναφορές στην βιβλιογραφία σύνθεσης νανοδιάστατων ημιαγωγών χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως η sol-gel (χημική απόθεση κολλοειδούς), η ηλεκτροαπόθεση (ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση) και η υδροθερμική. Ο συνήθης ημιαγωγός που χρησιμοποιείται είναι το TiO_2 , ο οποίος παρασκευάζεται συνήθως από την εμπορική λευκή σκόνη Degussa P-25. Πειράματα για την παρασκευή του φιλμ του TiO_2 έχουν πραγματοποιηθεί και με άλλα υλικά, όπως το ισοπροποξειδίο του τιτανίου $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ή το εμπορικό διάλυμα $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ ή το τετραχλωρίδιο του τιτανίου TiCl_4 .

Σε εργαστηριακό δοχείο ανακατεύεται καλά η σκόνη του TiO_2 μαζί με κατάλληλες ουσίες, τέτοιες ώστε να δημιουργήσουν την πάστα του ημιαγωγού. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη αποσταγμένου νερού και σταθεροποιητών, όπως η ακετυλακετόνη, σε κατάλληλες ποσότητες. Η ακετυλακετόνη χρησιμοποιείται ώστε να διασπάσει τα συσσωματώματα του TiO_2 και παράλληλα να μειώσει το χρόνο πύκνωσης του διαλύματος. Η προσθήκη νερού βοηθάει στον έλεγχο του ιζώδους του διαλύματος, ενώ το συνεχόμενο ανακάτεμα κατά την διάρκεια της παρασκευής βοηθάει στην ομογενοποίηση, ώστε να αποκτήσει ομοιομορφία η πάστα. Η διαδικασία αυτή είναι αρκετά αργή και η προσθήκη της ακετυλοακετόνης και του νερού γίνεται καθ' όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας. Στο τέλος προστίθεται μικρή ποσότητα επιφανειοδραστικών μορίων, όπως Triton-X, ώστε να διευκολυνθεί περαιτέρω η διαδικασία της επίστρωσης. Το Triton-X μειώνει τις ρωγμές που προκαλούνται στο υμένιο από την εξάτμιση των υγρών συστατικών του μίγματος.

Στην συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της επίστρωσης με κατάλληλους μηχανισμούς. Μπορεί να πραγματοποιηθεί με εξάχνωση υπό κενό, με εναπόθεση με laser, με εμβάπτιση του αγώγιμου υποστρώματος στο παρασκευασμένο μίγμα, με επίστρωση με την βοήθεια χειρουργικής λεπίδας ή με την χρήση συσκευής spin-coating στην οποία επιλέγεις την ταχύτητα περιστροφής της επιφάνειας, ώστε να επιτευχθεί το κατάλληλο πάχος του υμενίου.

Για την επιλογή του πάχους του υμενίου, μπορεί να καθοριστεί και από την χρήση ταινίας συγκεκριμένου πάχους, η οποία τοποθετείται στην άκρη του υποστρώματος και περιορίζει το διάλυμα στο εσωτερικό του. Το πάχος του τελικού υμενίου καθορίζεται από τον τρόπο απόθεσης του διαλύματος, από την ποσότητα που τοποθετήθηκε στην επιφάνεια και από την συγκέντρωσή του. Έχει παρατηρηθεί ότι πιο λεπτά υμένια παρασκευάζονται με αραιό μίγμα και όταν η ποσότητα που τοποθετείται είναι μικρή.

Αφού το υμένιο αφεθεί να στεγνώσει σε κατάλληλα προστατευμένο χώρο, ακολουθεί όπτηση περίπου στους 450°C για μισή τουλάχιστον ώρα σε κατάλληλο φούρνο. Αν η θερμοκρασία υπερβεί τους 550°C, προκαλεί καταστροφή των γυάλινων επιφανειών. Αντίστοιχα, στα πολυμερή υποστρώματα η μέγιστη θερμοκρασία όπτησης είναι πολύ μικρότερη. Όμως, η όπτηση σε μικρές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της προσκόλλησης στο υπόστρωμα, της ηλεκτρικής επαφής μεταξύ των σωματιδίων του TiO₂ και της χημικής προσρόφησης των μορίων της χρωστικής. Κατά την διάρκεια της όπτησης συμβαίνει αλλαγή στο μέγεθος, στο σχήμα και στην διάταξη των νανοσωματιδίων του TiO₂ καθώς και η καύση των οργανικών ουσιών. Η τελευταία διαδικασία βοηθά στο να αποκτήσει το υμένιο καλύτερη συνοχή και πρόσφυση στην επιφάνεια του υποστρώματος και επιπλέον να επιτευχθεί καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ των νανοσωματιδίων και του αγώγιμου υποστρώματος.



Εικ.ν.18. Φωτοευαίσθητο ηλιακό κύτταρο

Το επόμενο βήμα είναι η παρασκευή του διαλύματος της χρωστικής, ανάλογα με το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί. Όταν το φιλμ βρίσκεται σε θερμοκρασία 80°C περίπου, ακολουθεί ο

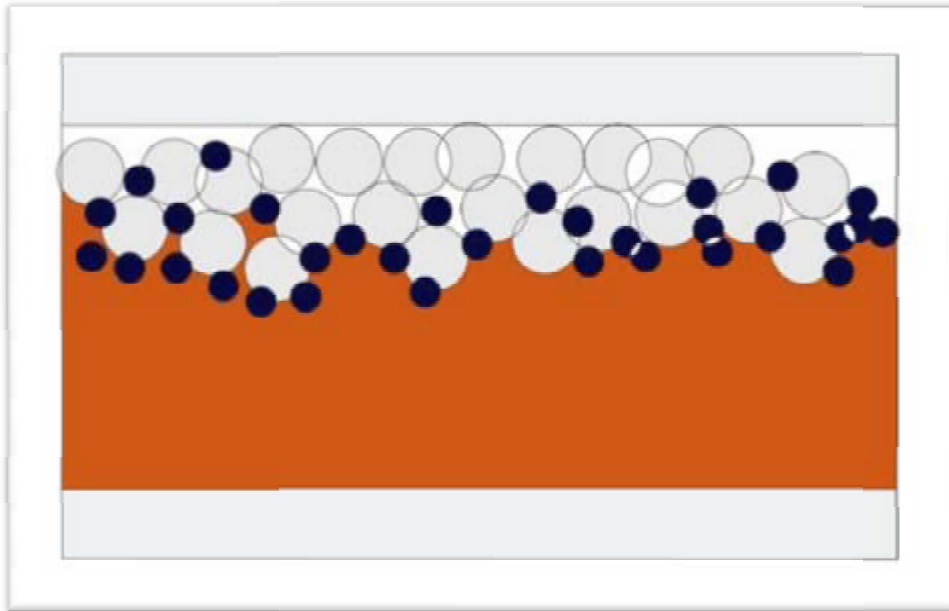
εμποτισμός του στην χρωστική ουσία. Αυτό επιτυγχάνεται εμβαπτίζοντας το γυάλινο πλακίδιο με το TiO_2 στο διάλυμα της χρωστικής και αφήνοντάς το να παραμείνει σε κλειστό χώρο μέσα σε αυτό για αρκετό χρόνο. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζεται ένα μονομοριακό στρώμα χρωστικής πάνω στα νανοσωματίδια του TiO_2 .

Στην συνέχεια καθαρίζεται το υμένιο προσεκτικά ώστε να φύγουν τα υπολείμματα της χρωστικής και τοποθετείται χαλκοταινία στην άκρη των υποστρωμάτων, ώστε να επιτευχθεί εύκολα η ηλεκτρική επαφή.

Η παρασκευή του ηλεκτρολύτη, πραγματοποιείται πάλι σε εργαστηριακά δοχεία με ανάμειξη κατάλληλων διαλυμάτων. Έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σε ποικιλία διαλυμάτων, όπως ηλεκτρολύτη βασισμένο στο ακετονιτρίλιο ή βασισμένο σε μίγμα ιοντικού ζεύγους, επίσης βασισμένο σε διάλυμα LiI ή διάλυμα KI και I_2 σε propylene carbonate. Ο ηλεκτρολύτης επιλέγεται να παρασκευαστεί είτε σε υγρή είτε σε στερεή μορφή. Στην υγρή του μορφή αποτελείται από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος (I^-/I_3^-) σε διαλύτη. Όπως για παράδειγμα το διάλυμα KI και I_2 σε διαλύτη propylene carbonate, ο οποίος είναι απαραίτητος για να διαλυθούν ταυτόχρονα τα KI και I_2 που θα αποδώσουν το παραπάνω ζεύγος. Στην περίπτωση ενός στερεού ηλεκτρολύτη, αποτελείται από ένα σύνθετο οργανικό/άνοργανο υλικό.

Ο στερεός ηλεκτρολύτης εναποτίθεται στο ένα ηλεκτρόδιο και τοποθετώντας το δεύτερο ηλεκτρόδιο συμπιέζεται και παραμένει στο ενδιάμεσο με το πάχος που επιλέγεται. Στην συνέχεια, σφραγίζονται με σιλικόνη τα πλακίδια, ώστε να εγκλωβίσουν τα στρώματα που έχουν παρασκευαστεί και να ολοκληρωθεί το φωτοβολταϊκό. Όταν υπάρχει υγρός ηλεκτρολύτης, σφραγίζεται πρώτα γύρω από τα υποστρώματα για να μην υπάρξει διαρροή, αφήνοντας συγκεκριμένο πάχος στο εσωτερικό και στην συνέχεια τοποθετείται με σύριγγα ο υγρός ηλεκτρολύτης στον ενδιάμεσο χώρο.

Μετά το πέρας της όλης διαδικασίας παρασκευής και εναπόθεσης των ενδιάμεσων στρωμάτων, η διάταξη είναι έτοιμη. Καθώς πραγματοποιείται η σύνδεση των δύο αγώγιμων επιφανειών έχουμε την παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.



Εικ.ν.19. Τομή φωτοευαίσθητου ηλιακού κυττάρου

5. Τεχνικές χαρακτηρισμού – οργανολογία

A. Φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV)

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας, διαλυμάτων που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm. Συνήθως, η συγκέντρωση c ενός αναλυτή που απορροφά συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση σύμφωνα με:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

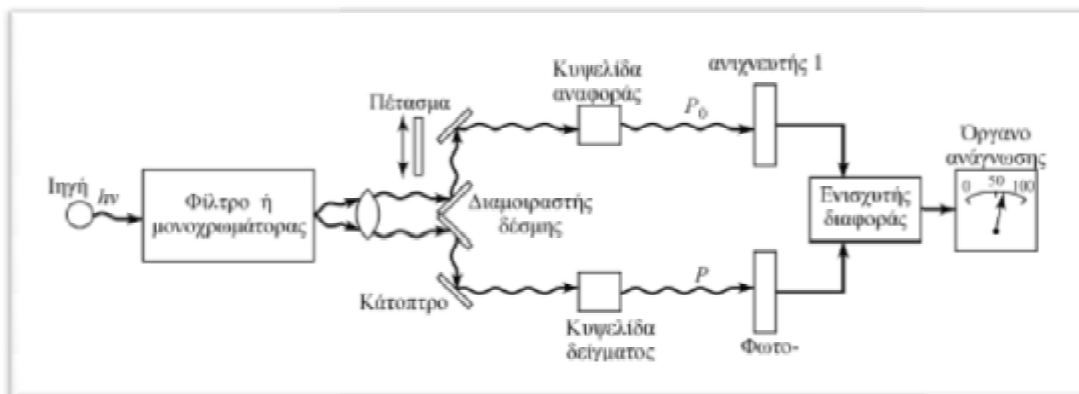
όπου A είναι η απορρόφηση, T η διαπερατότητα, ϵ σταθερά, b το μήκος της διαδρομής που διανύει η ακτινοβολία στην κυψελίδα και C η συγκέντρωση του διαλύματος. Οι όροι P_0 και P αναφέρονται στην ισχύ της ακτινοβολίας μετά τη διέλευσή της από την κυψελίδα που περιέχει τον διαλύτη και τον αναλυτή, αντίστοιχα. Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer. Για να ισχύει ο Νόμος του Beer, θα πρέπει η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική, η απορρόφηση να γίνεται σε έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής και τα

σωματίδια που απορροφούν να δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και άσχετα προς τον αριθμό και το είδος τους.

Οργανολογία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης A ή της διαπερατότητας T σε συνάρτηση με το μήκος κύματος λ γίνεται σε ένα ειδικό όργανο, το φασματοφωτόμετρο και έτσι καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης. Γενικά οι βασικές δομικές μονάδες σε ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού είναι οι παρακάτω:

- 1) Πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος που αναφέρεται και ως πηγή φωτός. Μια τέτοια είναι η λυχνία εκκενώσεως υδρογόνου η οποία παράλληλα με τη συνεχή ακτινοβολία (160- 365 nm) εκπέμπει και γραμμική ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.
- 2) Επιλογέας μήκους κύματος που μπορεί να είναι είτε φίλτρο είτε μονοχρωμάτορας. Το φίλτρα αποτελούν πιο φθηνή επιλογή και διακρίνονται σε φίλτρα ύαλου και φίλτρα συμβολής. Τα φίλτρα συμβολής είναι αυτά που χρησιμοποιούνται τόσο σε υπεριώδη όσο και σε ορατή περιοχή. Αντίθετα, αυτά της ύαλου που η λειτουργία τους οφείλεται σε φαινόμενα συμβολής του φωτός. Αποτελούνται από λεπτότατο στρώμα διηλεκτρικού μεταξύ 2 ημιπερατών μεταλλικών επιφανειών επιστρωμένων σε υάλινα πλακίδια. Πιο διαδεδομένα όμως χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας με τον οποίο υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του μήκους κύματος κατά τη μέτρηση (σάρωση φάσματος). Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι μια σχισμή εισόδου από την οποία εισέρχεται η δέσμη πολυχρωματικής ακτινοβολίας, ένα κάτοπτρο με το οποίο η δέσμη γίνεται παράλληλη, ένα φράγμα περίθλασης με περιστροφή του οποίου γίνεται η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος, ένα δεύτερο κάτοπτρο και μια σχισμή εξόδου από την οποία εξέρχεται μονοχρωματική ακτινοβολία και της οποίας το εύρος παίζει σημαντικό ρόλο στην ισχύ της εξερχόμενης ακτινοβολίας.
- 3) Κυψελίδα από χαλαζία για την τοποθέτηση του δείγματος
- 4) Ανιχνευτής που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό. Προτιμούνται φωτό-πολλαπλασιαστές με μικρό χρόνο απόκρισης, λυχνίες ειδικής κατασκευής με μεγάλη εσωτερική ενίσχυση που εκπέμπουν μεγάλο αριθμό δευτερογενών ηλεκτρονίων στην άνοδο (105-107) και εξαιτίας αυτού η ευαισθησία των φωτό-πολλαπλασιαστών είναι ιδιαίτερα υψηλή.
- 5) Ενισχυτής του σήματος και όργανο ανάγνωσης. Στην Εικ. 5.17. παρουσιάζεται ένα όργανο διπλής δέσμης στο οποίο οι δύο δέσμες σχηματίζονται στον χώρο με ένα κάτοπτρο σχήματος V που ονομάζεται διαμοιραστής δέσμης (beam splitter).



Εικ.ν.20. Σχηματική διάταξη φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης

Το μοντέλο φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το Hitachi U2100, Εικ. 5.18. Η φασματική περιοχή που μπορεί να μετρηθεί εκτείνεται από τα 190 nm μέχρι τα 1100 nm. Το φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιεί μονοχρωμάτορα ολογραφικού φράγματος περιθλάσεως υψηλής ποιότητας με 1053 γραμμές/mm. Οι πηγές είναι μια λυχνία Δευτερίου και Βολφραμίου-Αλογόνου οι οποίες εναλλάσσονται αυτόματα ανάλογα με το μήκος κύματος στο οποίο πραγματοποιείται η μέτρηση.



Εικ.ν.21. Απεικόνιση του φθορισμόμετρου

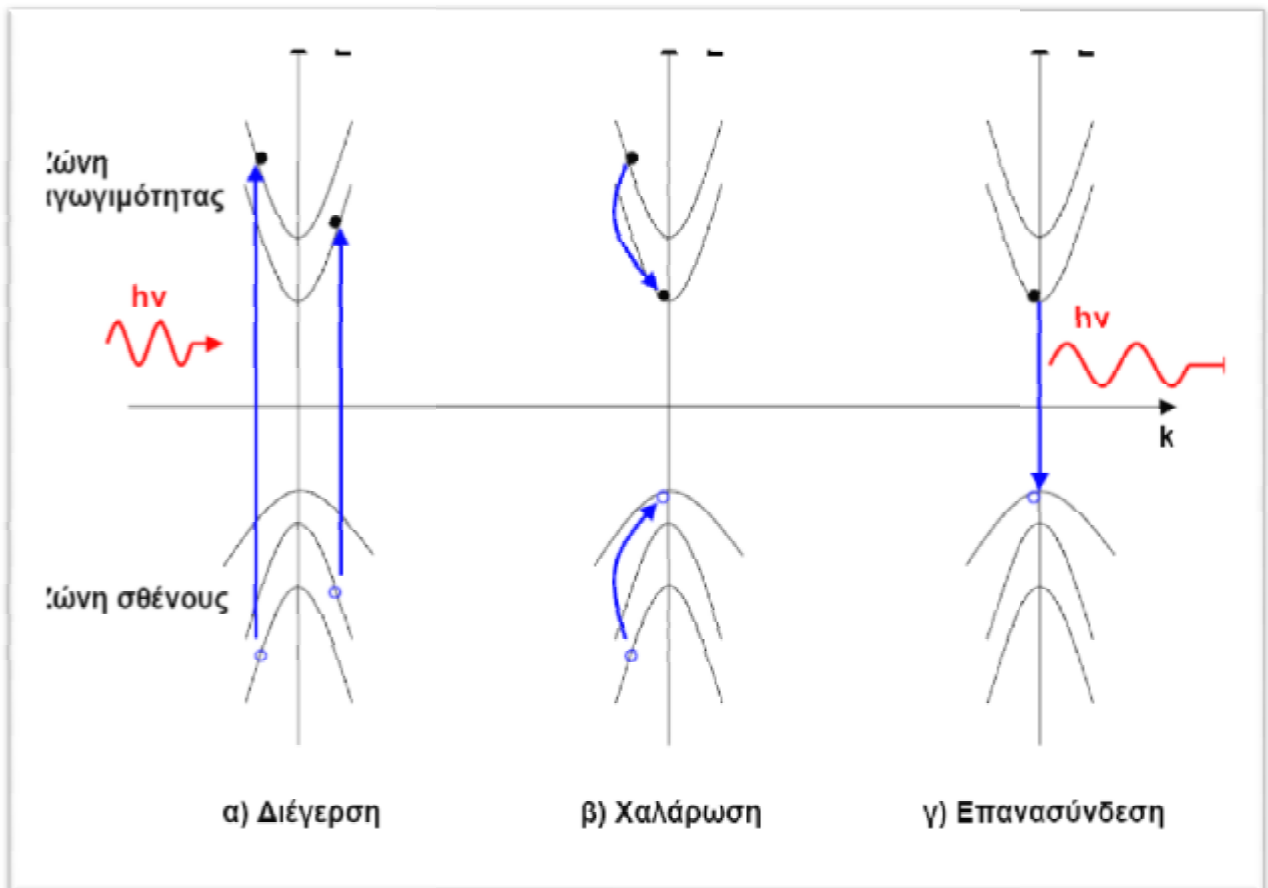
Εφαρμογές της φασματοσκοπίας UV-Vis

Η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού χρησιμοποιείται κυρίως στην ποσοτική ανάλυση σε ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, το οποίο καλύπτει τη Χημεία, την Κλινική Χημεία, τη Φαρμακευτική Ανάλυση, την Ανάλυση Τροφίμων, τη Χημεία Περιβάλλοντος, τη Μεταλλουργία για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων προσμείξεων σε μέταλλα υψηλής καθαρότητας, τη Γεωργική Χημεία κλπ. Η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού βρίσκει ευρύτατες εφαρμογές τόσο σε ότι αφορά τη διερεύνηση της δομής μιας ένωσης αλλά και όσο και σε ότι έχει να κάνει με την ποιοτική ανάλυση (ταυτοποίηση ουσιών).

B. Φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας (PL)

Ένα απλουστευμένο μοντέλο για την φωτοφωταύγεια σε ένα ημιαγωγό περιλαμβάνει τρία στάδια: διέγερση, χαλάρωση και επανασύνδεση. Προσπίπτοντα φωτόνια αντλούν ηλεκτρόνια κατόπιν απορρόφησης από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω μια οπή. Το ηλεκτρόνιο και η οπή χαλαρώνουν σε μια μικρότερη ενέργεια εντός της δομής των ζωνών έως ότου φτάσουν στα άκρα των ζωνών. Η αποβολή ενέργειας λαμβάνει χώρα με διεργασίες που δεν ακτινοβολούν με φωτόνια, σε ατέλειες, προσμίξεις ή άλλους φορείς φορτίου. Το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μεγάλο για τέτοιες διεργασίες, έτσι ώστε η επανασύνδεση με εκπομπή φωτονίου να είναι πιο πιθανή (Εικ.ν.22.).

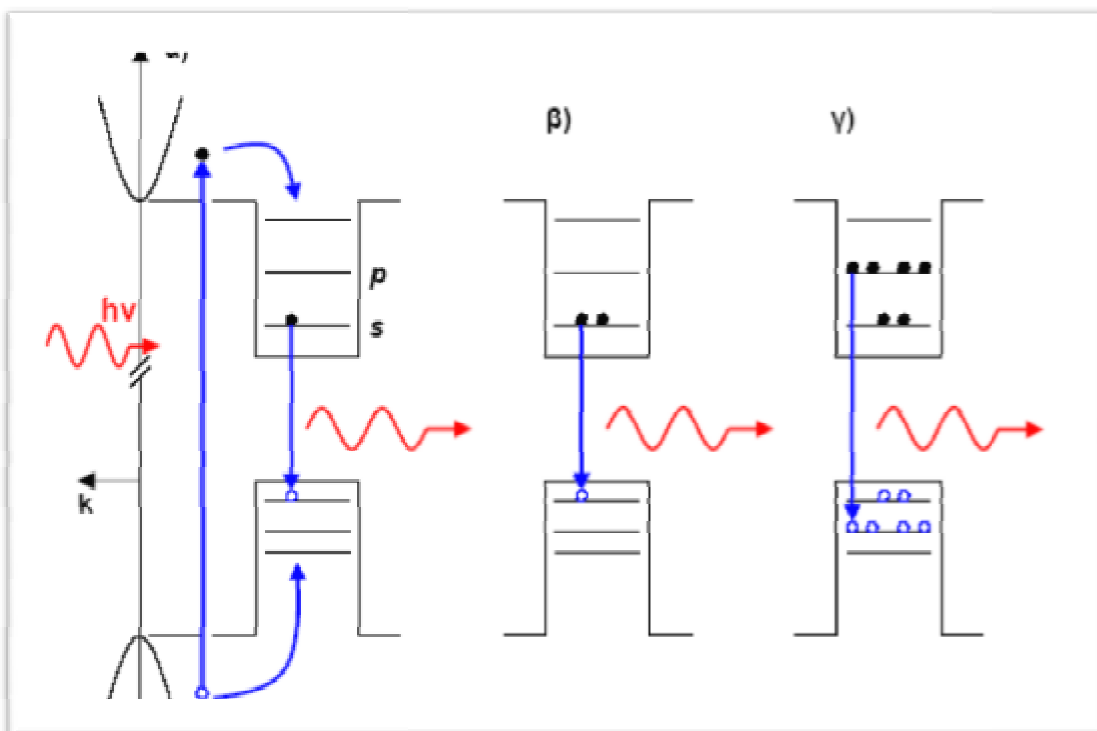
Σε ένα συμπαγές υλικό η ενέργεια επανασύνδεσης ουσιαστικά είναι ίση με το ενεργειακό χάσμα μείον την ενέργεια του σχηματισμού εξιτονίου λόγω της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής. Ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από την ζώνης σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας με την απορρόφηση ενός φωτονίου, αφήνοντας πίσω μια οπή. Το ηλεκτρόνιο και η οπή χαλαρώνουν χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας μέχρι τα δύο άκρα των ζωνών. Τελικώς επανασυνδέονται με την εκπομπή ενός φωτονίου.



Εικ.ν.22. Τα τρία διακριτά στάδια της φωτοφωταύγειας σε έναν ημιαγωγό

Συστήματα στα οποία οι διαστάσεις είναι εξαιρετικά μικρές η κατάσταση είναι πιο πολύπλοκη. Το ενεργειακό χάσμα σε κβαντικές τελείες είναι μικρότερο από ότι στο υλικό μήτρας. Αν η ενέργεια διέγερσης είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του υλικού της μήτρας, τότε τα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής δημιουργούνται σε αυτό. Μέσω αλληλεπίδρασης Coulomb τα ζεύγη αυτά είναι συζευγμένα και σχηματίζουν ένα εξιτόνιο. Πλησίον μιας από τις κβαντικές τελείες είναι δυνατόν ένα εξιτόνιο να παγιδευτεί και να εντοπιστεί. Η ζεύξη μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής τότε δεν οφείλεται μόνο στην αλληλεπίδραση Coulomb αλλά και στον εντοπισμό εντός της κβαντικής τελείας.

Η επανασύνδεση του εξιτονίου θα πραγματοποιηθεί τότε από την θεμελιώδη κατάσταση της κβαντικής τελείας και η ενέργεια επανασύνδεσης είναι συνάρτηση των κβαντισμένων καταστάσεων της τελείας (Εικ.ν.23.). Είναι δυνατό περισσότερα εξιτόνια, ηλεκτρόνια ή οπές να εισέλθουν στην κβαντική τελεία από τη μήτρα. Τα αντίστοιχα συμπλέγματα σωματιδίων που προκύπτουν ονομάζονται δι-εξιτόνια (για την περίπτωση δύο εξιτονίων) και φορτισμένα εξιτόνια (για την περίπτωση τριών φορτισμένων σωματιδίων – αλλιώς και τρι-εξιτόνια). Οι ενέργειες επανασύνδεσης από τα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής παρουσία των επιπλέον φορτισμένων σωματιδίων οδηγεί σε μικρές μεταβολές της ενέργειας ως προς αυτή του εξιτονίου.



Εικ.ν.23. Φωτοφωταύγεια σε κβαντικές τελείες

α) Τυπικά το ηλεκτρόνιο και η οπή σχηματίζονται εντός της μήτρας, β) Παγίδευση επιπλέον φορέων φορτίου οδηγεί στο σχηματισμό φορτισμένων εξιτονίων, γ) Για πολύ υψηλή ισχύ διέγερσης παρατηρείται επανασύνδεση και από διεγερμένες στάθμες, ενώ η επανασύνδεση από τις χαμηλότερες πληρωμένες στάθμες μειώνεται.

Οργανολογία φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας

Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη πηγή στα φθορισμόμετρα φίλτρου, είναι η λυχνία ατμών υδραργύρου χαμηλής πίεσης με παράθυρο χαλαζία. Η πηγή αυτή παράγει χρήσιμες γραμμές διέγερσης φθορισμού στα 254, 302, 313, 546, 578, 691 και 773 nm. Μεμονωμένες γραμμές μπορούν να επιλεγούν με κατάλληλα φίλτρα απορρόφησης ή συμβολής. Επειδή στις περισσότερες φθορίζουσες ενώσεις μπορεί να παραχθεί φθορισμός με διέγερση σε διάφορα μήκη κύματος, τουλάχιστον μία από τις γραμμές του υδραργύρου θα είναι κατάλληλη. Στα φασματοφθορισμόμετρα, όπου απαιτείται συνεχής ακτινοβολία, χρησιμοποιείται λυχνία εκκένωσης που περιέχει, αέριο ξένο σε υψηλή πίεση και λειτουργεί σε ισχύ 75-450 W. Οι λυχνίες αυτές απαιτούν τροφοδοτικά ικανά να παράγουν ρεύματα 5-20A σε τάση λειτουργίας 15-30 V.

Το φάσμα τη λυχνίας εκκένωσης ξένου είναι συνεχές στην περιοχή 300 έως 1300 nm και προσεγγίζει τα χαρακτηριστικά του φάσματος του μέλανος σώματος. Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 άρχισε η χρησιμοποίηση διαφόρων τύπων λέιζερ ως πηγών διέγερσης για πειράματα φωταύγειας. Τα περισσότερα εμπορικά φασματοφθορισμόμετρα χρησιμοποιούν λυχνίες επειδή είναι φθηνότερες και πιο απλές στη χρήση. Ωστόσο, οι πηγές λέιζερ προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως για παράδειγμα ο υψηλός βαθμός μονοχρωματικότητας που οδηγεί σε περιορισμό των παρεμποδίσεων από άλλες φθορίζουσες ενώσεις. Για την επιλογή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης και της ακτινοβολίας εκπομπής φθορισμού έχουν χρησιμοποιηθεί φίλτρα απορρόφησης και φίλτρα συμβολής. Πολλά φασματοφθορισμόμετρα είναι εφοδιασμένα με έναν τουλάχιστον και μερικές φορές με δύο μονοχρωμάτορες φράγματα.

Το μοντέλο φασματοφωτόμετρου που χρησιμοποιείται στα πειράματα μας είναι F-2500 (Εικ.ν.24.). Ο τρόπος σάρωσης του φάσματος είναι η εκπομπή και η ταχύτητα καταγραφής του φάσματος φτάνει τα 300 nm/min. Τα εύρη των σχισμών εισόδου και εξόδου είναι καθορισμένα στα 5 nm και η φασματική ανάλυση ξεκινά από τα 350 nm και φτάνει στα 640 nm. Η τάση στην οποία λειτουργούν οι φωτό-πολλαπλασιαστές είναι 400 V.



Εικ.ν.24. Το φασματοφωτόμετρο Hitachi F-2500 FL χρησιμοποιώντας:
μία λάμπα xenon 150 W και έναν Φώτο - πολλαπλασιαστή R928

Εφαρμογές της φασματοσκοπίας φωταύγειας

Οι μέθοδοι φθορισμού και φωσφορισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μετρήσεις χαμηλότερων συγκεντρώσεων απ' ό,τι οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι, που βασίζονται σε μετρήσεις απορρόφησης και είναι κατά μία έως τρεις τάξεις μεγέθους από τις πιο ευαίσθητες αναλυτικές τεχνικές. Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας μπορεί να μας δώσει πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτρονική δομή και ιδιότητες ενός υπό εξέταση υλικού. Αυτό είναι δυνατό και για άλλα ηλεκτρονικά υλικά, όπως για παράδειγμα οι υπεραγωγοί. Επιπλέον η χρήση της τεχνικής αυτής σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να δώσει επιπλέον πληροφορίες αναφορικά με την βασική γνώση μας για τέτοια σύνθετα συστήματα, όπως για παράδειγμα την ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου. Οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας είναι όμως και ιδιαίτερες χρήσιμες για τον οπτοηλεκτρονικό χαρακτηρισμό ενός νάνο-δομημένου ημιαγωγού, σχετικά με τις ιδιότητες εκπομπής του και την πιθανότητα να έχει πρακτική εφαρμογή σε μια διάταξη τεχνολογικού ενδιαφέροντος.

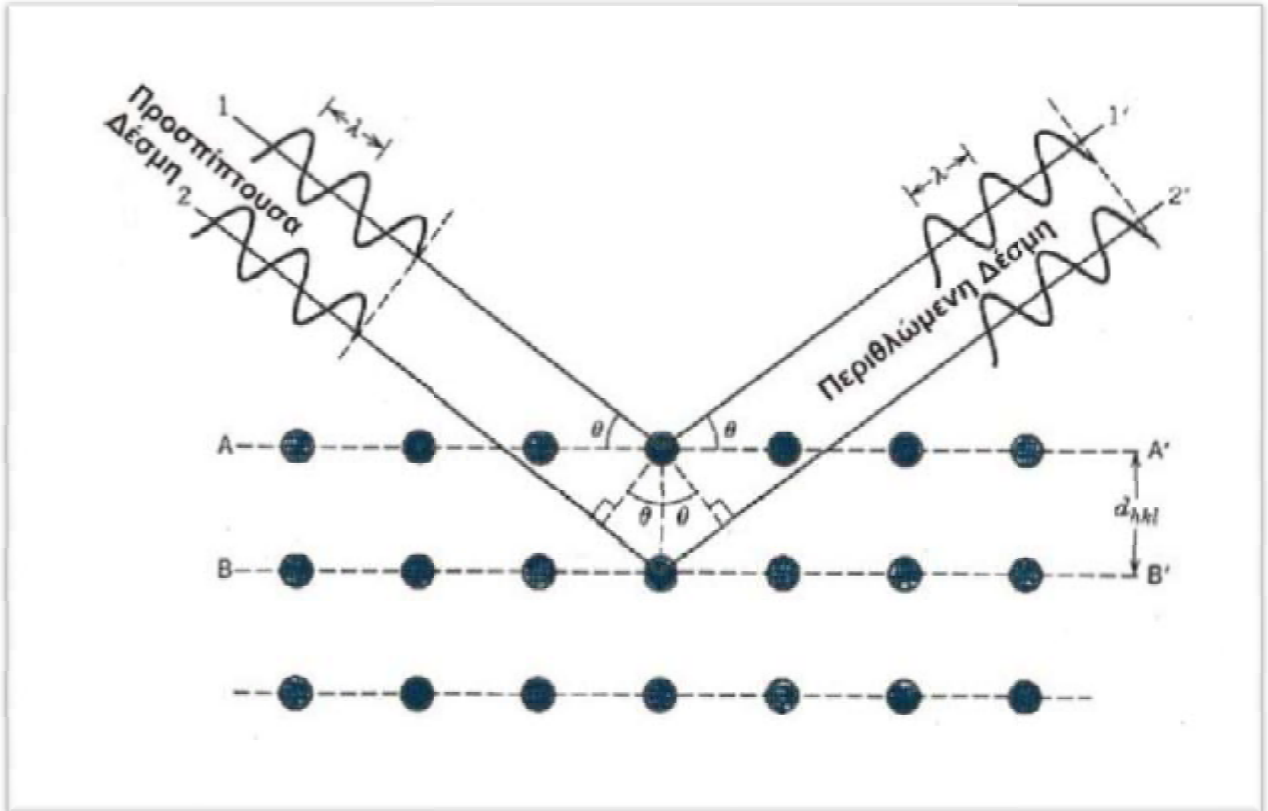
Γ. Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Ακτίνες-X παράγονται από μια λυχνία με κάθοδο θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου της οποίας η άνοδος είναι μεταλλικός στόχος (π.χ. Χαλκός). Προέρχεται από την πέδηση των ηλεκτρονίων πάνω στο μεταλλικό στόχο για αυτό και λέγεται ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung). Το φάσμα εκπομπής των ακτινών X αποτελείται από μια συνεχή συνιστώσα ('λευκή' ακτινοβολία) που είναι ανάλογη της ακτινοβολίας του μελανού σώματος. Πάνω σε αυτή τη συνιστώσα βρίσκονται γραμμές (χαρακτηριστική ακτινοβολία του μετάλλου της αντικαθόδου), προέρχονται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις σε διακριτές στάθμες και σχηματίζουν σειρές που χαρακτηρίζονται με τα γράμματα K, L, M, N, O, P. Οι γραμμές κάθε σειράς συμβολίζονται με ελληνικούς χαρακτήρες κατά κατιούσα τάξη μήκους κύματος (K α , K β κλπ.). Τέλος, οι συνιστώσες λεπτής υφής μιας γραμμής χαρακτηρίζονται από αριθμητικό δείκτη (π.χ. K α 1, K α 2 κλπ.).

Οι ακτίνες-X εξέρχονται από ελατό παράθυρο βηρυλλίου (Be) που πρέπει να είναι ελαφρύ για να μην υπάρχει απορρόφηση, περνάνε από φίλτρο (π.χ. Ni για λυχνία Cu) και μετά η μονοχρωματική ακτινοβολία ακτινών-X προσπίπτει στην επιφάνεια στερεών δειγμάτων, σε μορφή σκόνης (τα δείγματα είναι σε μορφή σκόνης για να έχουμε τυχαία κατανομή όλων των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων του υπό μελέτη δείγματος) και περιθλάται από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα που υπάρχουν στην δομή του υλικού, με βάση την εξίσωση του Bragg:

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

όπου n είναι ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος των ακτινών X, d_{hkl} η απόσταση μεταξύ δύο κρυσταλλογραφικών επιπέδων και θ η γωνία μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της προσπίπτουσας δέσμης.



Εικ.ν.25. Γραφική Αναπαράσταση του Νόμου του Bragg

Η παραγωγή ακτινών-X γινόταν με την βοήθεια ενός τροφοδοτικού υψηλής τάσης (40 kV, 40 mA). Χρησιμοποιήθηκαν λυχνίες Cu, οι οποίες παράγαν ακτινοβολία-X σε μήκος κύματος 0.154178 nm (εκπομπή K α). Για το μονοχρωματισμό (99.999 %) της ακτινοβολίας-X χρησιμοποιήθηκε σε όλα πειράματα φίλτρο Ni.

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτινών-X πραγματοποιήθηκαν με μια υψηλής ακρίβειας συσκευής γωνιομέτρου Bruker D8 Εικ.ν.25.



Εικ.ν.25. Γωνιόμετρο Bruker D8

Με την περίθλαση ακτίνων-Χ μελετώνται στερεά οιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, άλλα σύνθετα υλικά, κρυσταλλικά και άμορφα, με μεγάλο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον, οργανικά μόρια και άλλα. Η περίθλαση ακτίνων-Χ από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο πρέπει να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις και συντελεί στην καταγραφή των κρυσταλλογραφικών ιδιοτήτων των υλικών. Τέλος, βοηθά στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας του εξεταζόμενου δείγματος.

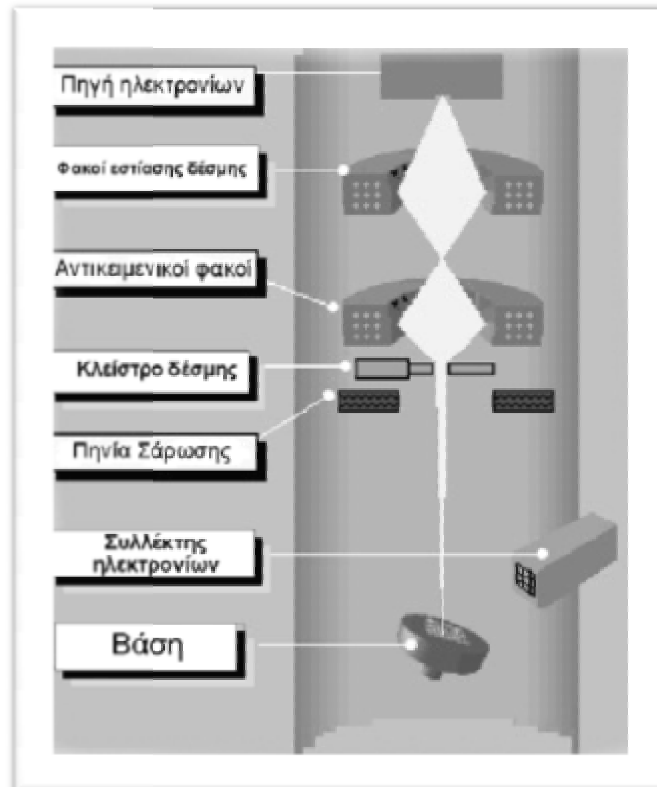
Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών.

Δ. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope – SEM) χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια, τα οποία σκεδάζονται ή εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος. Η τεχνική αυτή δημιουργεί «βάθος» στην εστίαση και επειδή η σκέδαση των ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσκρουσης, η τελική εικόνα έχει τρισδιάστατη απεικόνιση. Η μεγέθυνση κυμαίνεται από 100 – 100000 φορές ανάλογα με το δείγμα.

Το μικροσκόπιο είναι επίσης εφοδιασμένο με σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας περιορισμένης περιοχής του δείγματος (διακριτικής ικανότητας 4 nm περίπου). Έτσι υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού της ετερογένειας των δειγμάτων. Το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου εκτείνεται σε μεγάλο εύρος, από την βιοϊατρική έρευνα μέχρι την μελέτη υλικών. Χρησιμοποιείται ακόμη και στις ανθρωπιστικές επιστήμες για τον καθαρισμό και την ανάλυση της σύνθεσης αντικειμένων αρχαιολογικού ενδιαφέροντος με σκοπό την ταυτοποίηση τους.

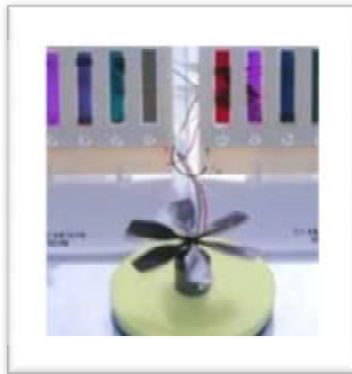
Η Μονάδα Μικροσκοπίας Σάρωσης περιλαμβάνει τον εξής εξοπλισμό, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope – SEM), σύστημα Στοιχειακής Μικρο-ανάλυσης Διαχεόμενης Ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometry-EDS) ακτινών-X, σύστημα εξάχνωσης-επιμετάλλωσης για επικάλυψη μη αγωγίμων δειγμάτων (κεραμικά, πολυμερή, ορυκτά κ.ά.), συνοδευόμενο από αντλία κενού και φιάλης αερίου αργού (Εικ.ν.26.).



Εικ.ν.26. Εσωτερικό του SEM

6. Νέες εξελίξεις

Για να αποδειχθεί η χημική και η θερμική ισχύς, οι ερευνητές εξέτασαν συσκευές που υπόκεινται σε θέρμανση 80°C στο σκοτάδι για 1000 ώρες, ακολούθησε φως εντρύφησης στους 60 ° C για 1000 ώρες. Μετά την θέρμανση στο σκοτάδι και το φως εντρύφησης, το 90% της αρχικής απόδοσης φωτοβολταϊκών διατηρήθηκε. Ήταν η πρώτη φορά που παρατηρήθηκε τέτοια εξαιρετική θερμική σταθερότητα για ένα υγρό ηλεκτρολυτών που παρουσιάζει μια τέτοια υψηλή απόδοση μετατροπής (Αύγουστος 2006). Σε αντίθεση τα ηλιακά κύτταρα Πυριτίου, των οποίων η απόδοση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικ.ν.27. Δείγματα χρωστικών

Ο Wayne Campbell στο πανεπιστήμιο του Massey, στη Νέα Ζηλανδία, πειραματίστηκε με μια ευρεία ποικιλία οργανικών χρωστικών που βασίζονται σε πορφυρινών. Στη φύση, οι πορφυρίνες είναι το βασικό δομικό στοιχείο της αιμοπρωτεΐνης, η οποία περιλαμβάνει χλωροφύλλη στα φυτά και αιμοσφαιρίνη στα ζώα. Υπέβαλε εκθέσεις ηλιακών κυττάρων σχετικά με την απόδοση της τάξης του 7,1% χρησιμοποιώντας χρωστικές ουσίες χαμηλού κόστους (Απρίλιο 2007).

Σύμφωνα με τελευταίες δημοσιεύσεις (ScienceDaily 2 Ιουλίου 2008) από την επιστημονική ομάδα του καθηγητή Michael Graetzel στο EPFL στην Λωζάννη, επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη μέχρι στιγμής τιμή απόδοσης φωτοευαίσθητων ηλιακών κυττάρων με χρωστική ουσία, η οποία είναι 8,2%. Αυτό το άλμα στην απόδοση χωρίς την χρήση πτητικών οργανικών διαλυτών, επιτρέπει την εφαρμογή των ελαφριών, φθηνών και ευέλικτων DSSC σε μεγάλη κλίμακα, τα οποία έχουν ιδιαίτερη αντοχή σε έκθεση στο φως και στην θερμότητα.

Τα DSSC βρίσκονται ακόμη στην αρχή της ανάπτυξής τους. Είναι δυνατή η βελτίωση της απόδοσής τους και πρόσφατα έχει ξεκινήσει πιο εκτεταμένη μελέτη. Αυτές οι μελέτες περιλαμβάνουν τη χρήση κβαντικών τελιών για την μετατροπή της υψηλότερης ενέργειας (υψηλότερη συχνότητα) φωτός σε πολλά ηλεκτρόνια.

Το 2009 κατασκευάστηκε ανεξάρτητα με το θέμα της συγκεκριμένης εργασίας, φωτοβολταϊκό στοιχείο βασισμένο σε υβριδικό σύστημα οξειδίου του τιτανίου και ανόργανο-οργανικό υλικό, με απόδοση 3% και απόδοση φωτονίου προς παραγόμενο ρεύμα 65%. Αναμένεται από τους συγγραφείς του προηγούμενου τεχνικό δελτίου T. Miyasaka et al του Πανεπιστημίου της Yokohama ότι παρόμοια συστήματα μπορούν να βελτιώσουν τις ικανότητες των φωτοβολταϊκών συστημάτων καθώς είναι δυνατή η ρύθμιση των απόλυτων θέσεων των ενεργειών της HOMO και της LUMO ως προς το κενό αλλά και χρήση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με βάση το ενεργό υλικό που δεν παρέχει μόνο φωτόνια αλλά συμβάλει στον ήδη αναφερθέντα κύκλο I/I3.

Σύμφωνα με την θεωρία Shockley–Queisser limit, η μέγιστη θεωρητική απόδοση ενός ηλιακού κυττάρου φτάνει το 30%. Πήρε το όνομά της το 1961 όταν πρώτοι οι William Shockley και Hans Queisser υπολόγισαν την απόδοση αυτή. Η θεωρία Shockley–Queisser εφαρμόζεται μόνο σε κύτταρα με πολλαπλά στρώματα. Στην περίπτωση των άπειρων στρωμάτων θεωρητικά υπολογίστηκε ότι μπορεί να φτάσει η απόδοση το 68%.

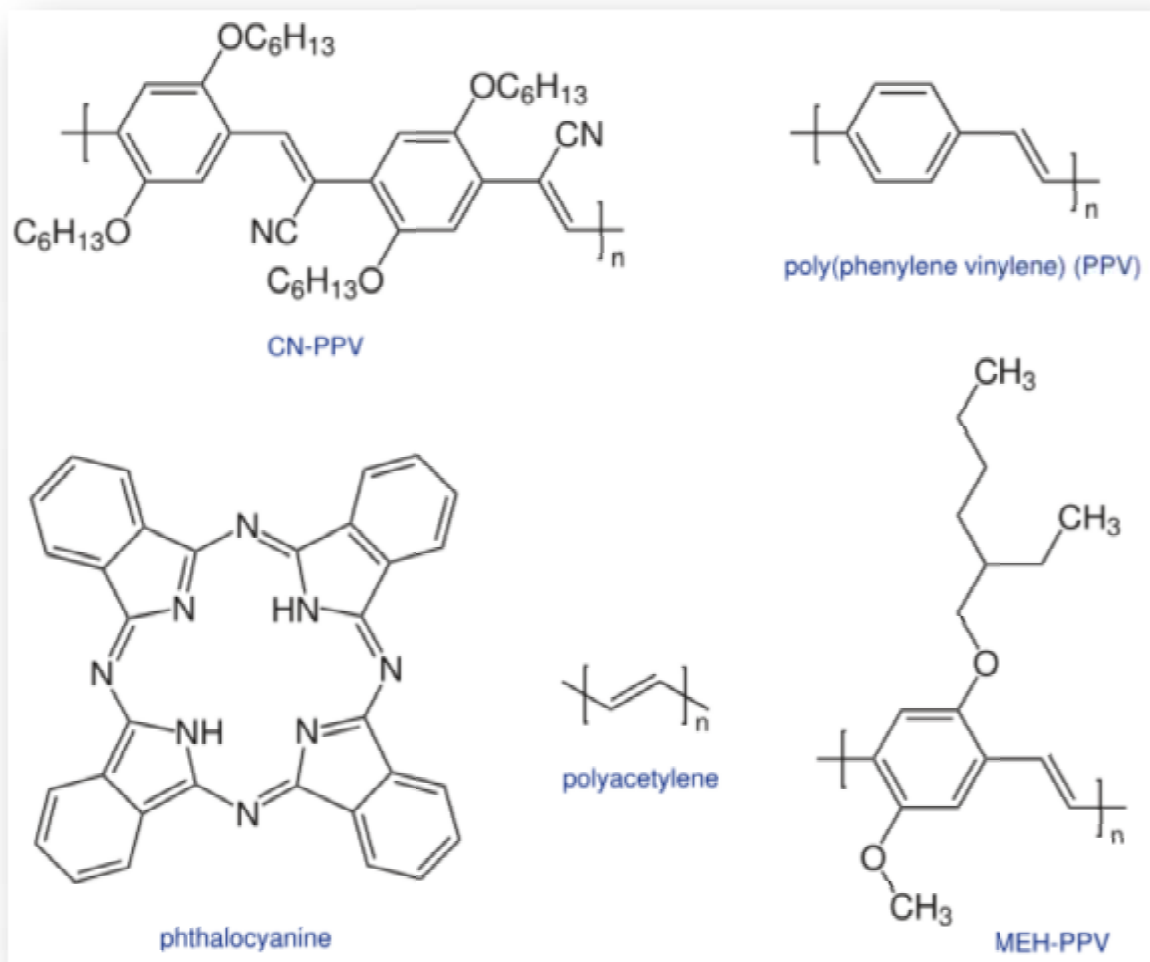
vi. OPVC

1. Γενικά OPVC

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά αποτελούν μια υποκατηγορία των φωτοβολταϊκών η οποία κάνει χρήση ημιαγωγικών πολυμερών. Χαρακτηρίζονται από υψηλό οπτικό συντελεστή απορρόφησης (optical absorption coefficient) αλλά σε σχέση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά έχουν χαμηλότερη απόδοση ευστάθεια και αντοχή.

2. Τελικά OPVC

Μία φωτοβολταϊκή κυψέλη είναι μια εξειδικευμένη ημιαγωγική δίοδος η οποία μετατρέπει το ορατό φως σε DC ρεύμα. Μερικές φωτοβολταϊκές κυψέλες μπορούν επίσης να μετατρέψουν την υπέρυθη και υπεριώδη ακτινοβολία. Τα οργανικά φωτοβολταϊκά κάνουν χρήση πολυμερών και ολιγομερών τα οποία έχουν μεγάλα συζυγιακά συστήματα. Τα συζυγιακά συστήματα σχηματίζονται όταν άτομα άνθρακα κάνουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους με εναλλάξ μονούς και διπλούς δεσμούς. Με άλλα λόγια αυτές οι χημικές αντιδράσεις είναι υδρογονάνθρακες.



Εικ.νι.1.: Τυπικά οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών

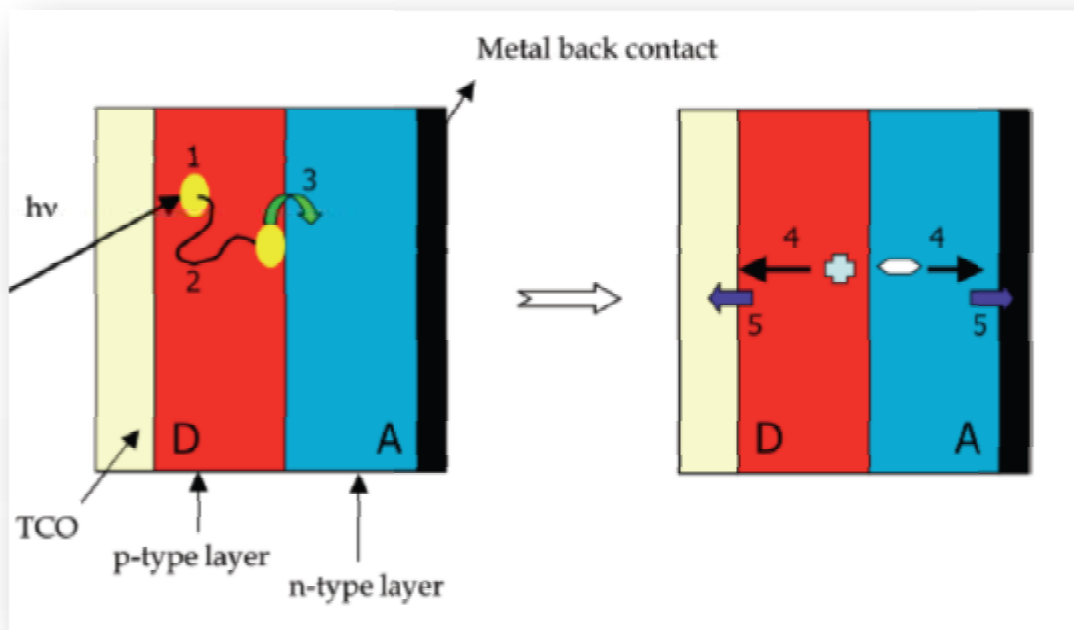
3. Αρχή λειτουργίας OPVC

Βασικές διεργασίες στα οργανικά ηλιακά κύτταρα

Σε γενικές γραμμές για ένα επιτυχημένο οργανικό φωτοβολταϊκό 5 σημαντικές διεργασίες πρέπει να συμβαίνουν για να έχουμε υψηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια.

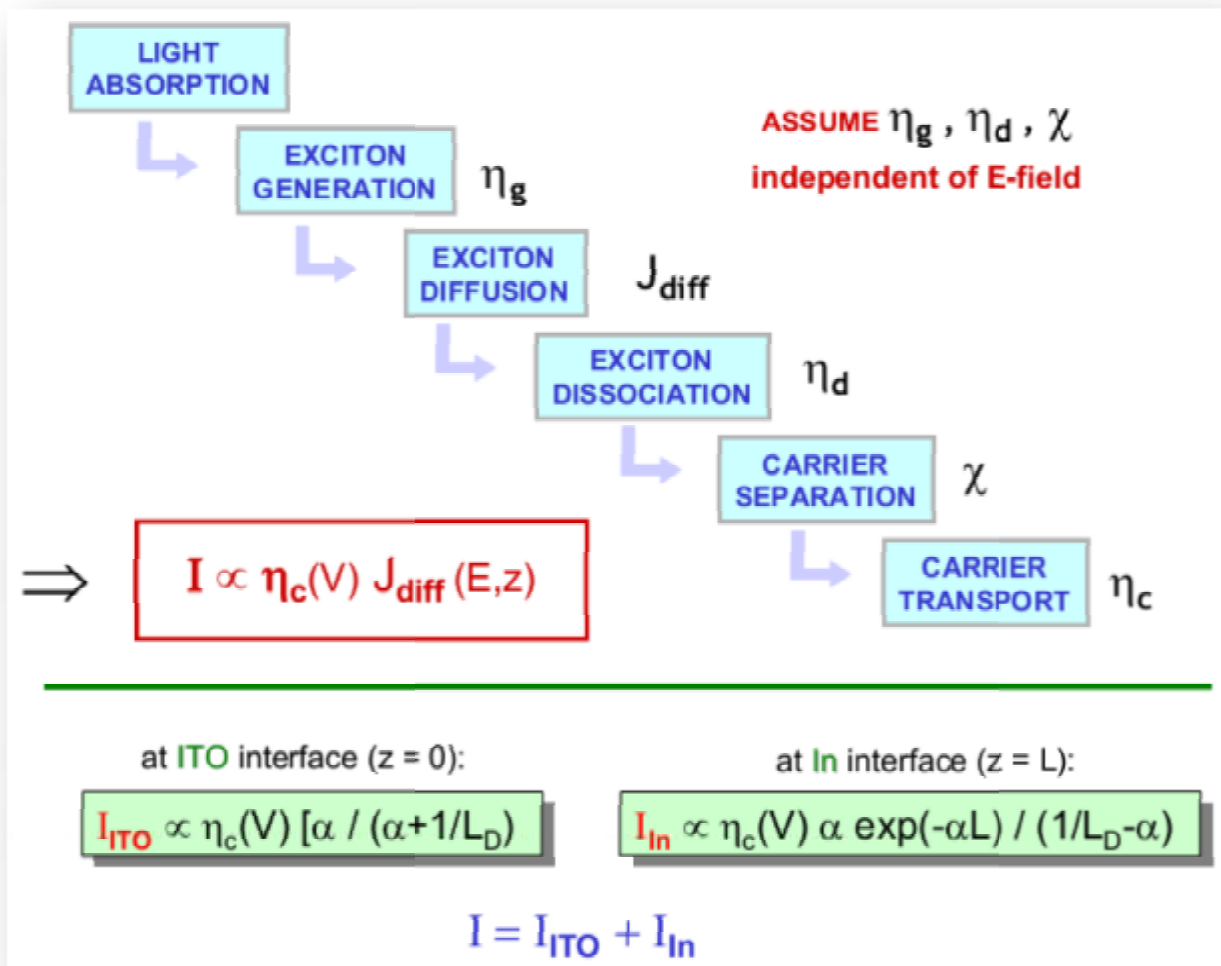
1. Απορρόφηση του φωτός και παραγωγή εξιτονίων
2. Διάχυση των εξιτονίων σε μια ενεργή διεπαφή
3. Διαχωρισμό φορτίου
4. Μεταφορά φορτίου
5. Συλλογή φορτίου

Για να δημιουργήσουμε ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο τα φωτοενεργά υλικά ενώνονται μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων εκ των οποίων το ένα είναι διαφανές, έτσι ώστε να μπορούμε να συλλέγουμε τα φορτία που παράγονται. Μετά τη διαδικασία διαχωρισμού του φορτίου οι φορείς φορτίου πρέπει να μεταφερθούν στα ηλεκτρόδια χωρίς ανασυνδιασμό (recombination). Τέλος είναι σημαντικό τα φορτία να μπορούν να εισέλθουν στο εξωτερικό κύκλωμα των ηλεκτροδίων χωρίς προβλήματα στις διεπαφές.

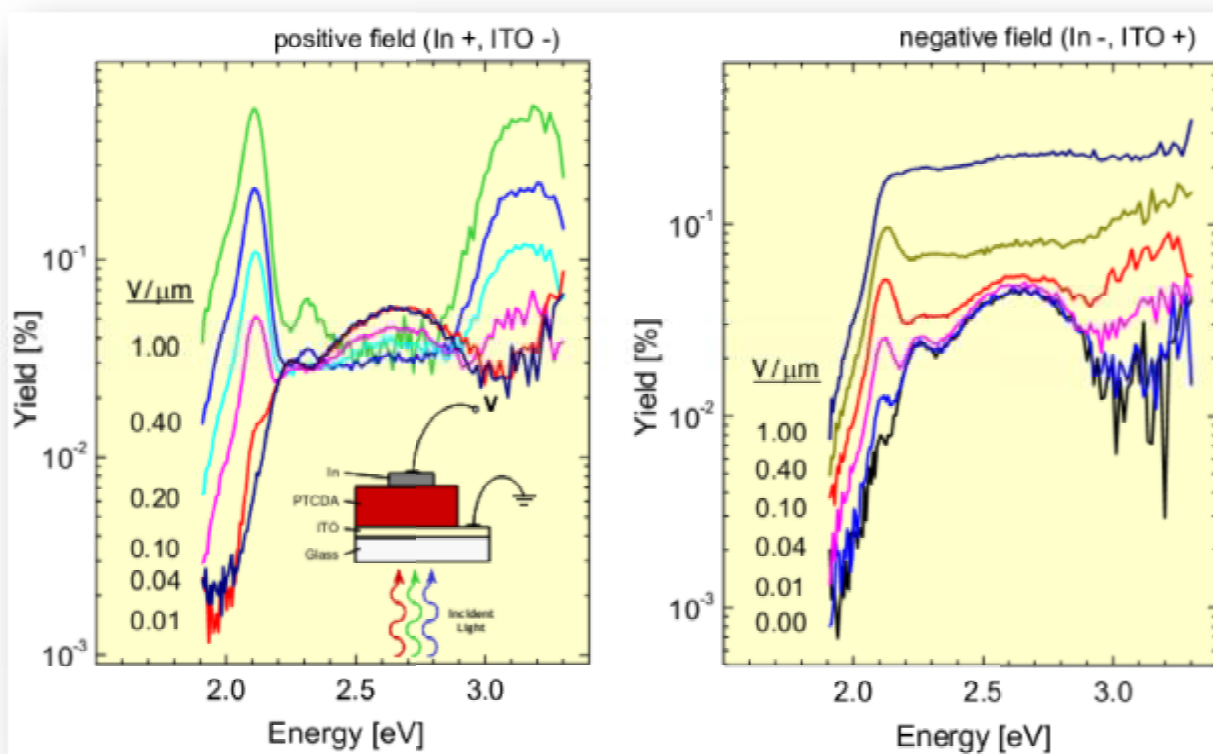


Σχήμα vi.1: Σχηματική ανταπόκριση της βασικής λειτουργίας ενός OPVC. Ο φωτισμός ενός δότη (κόκκινο χρώμα) μέσα από ένα διαφανές ηλεκτρόδιο (ITO) έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία εξιτονίων. Στη συνέχεια το εξιτόνιο μεταφέρεται μέσω διάχυσης στην επαφή μεταξύ

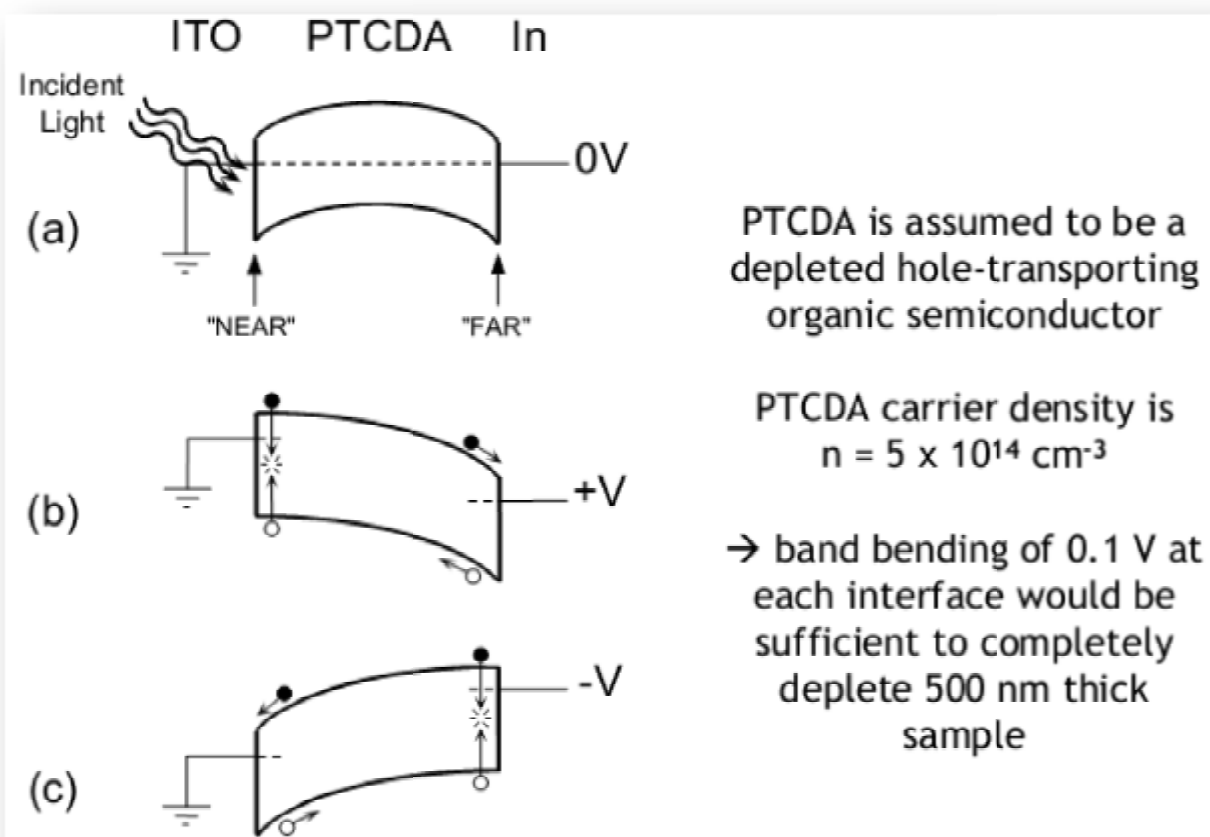
δότη-αποδέκτη (μπλε χρώμα). Έτσι ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στο υλικό του αποδέκτη ($A^{\bullet-}$), και αφήνει πίσω του μια οπή στο υλικό του δότη ($D^{\bullet+}$). Έπειτα οι φωτοπαραγόμενοι φορείς φορτίου μεταφέρονται και συλλέγονται από τα αντίθετα ηλεκτρόδια. Μια παρόμοια διαδικασία μπορεί να προκύψει όταν ο αποδέκτης φωτοδιεγείρεται αντί για δότη.



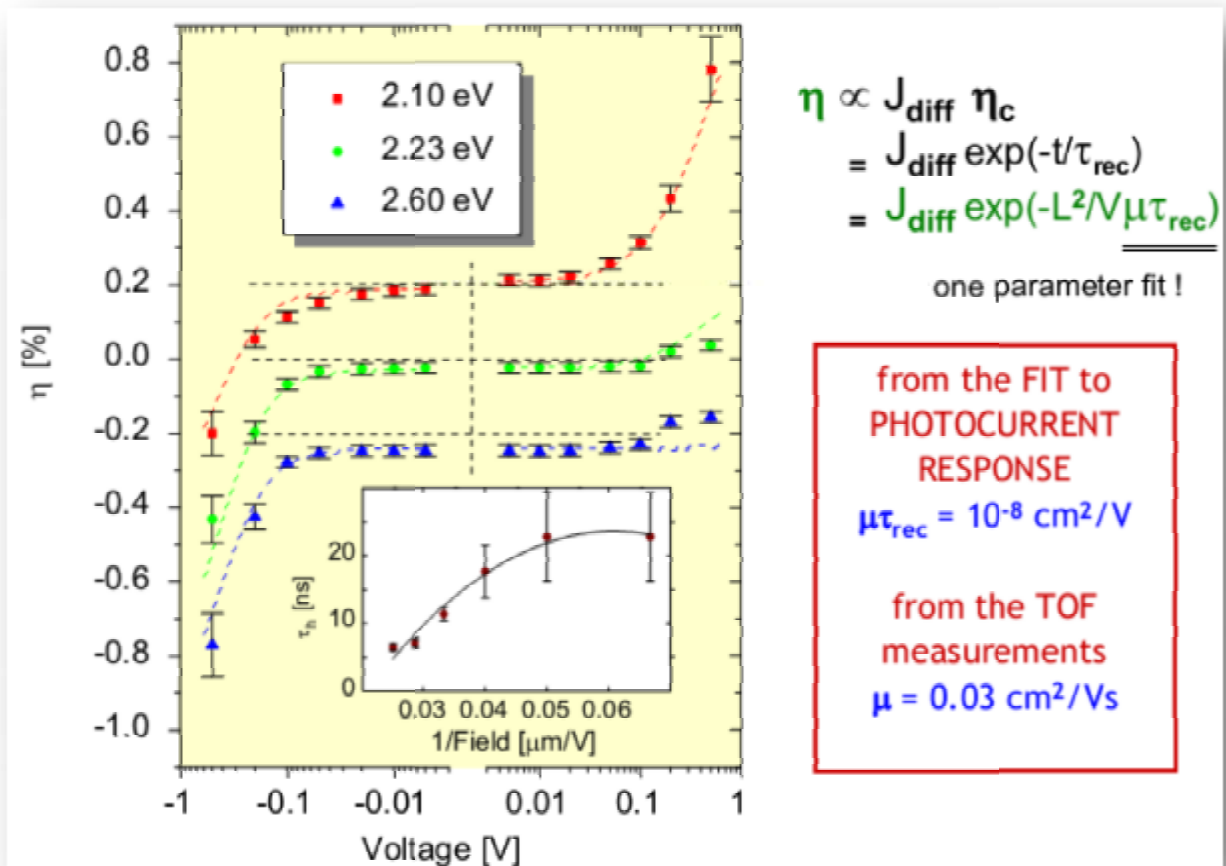
Σχήμα vi.2: Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων σταδίων μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ρεύμα (κίνηση φορέων)



Σχήμα vi.3: Διαφορετική απόκριση για θετικό ή αρνητικό δυναμικό



Σχήμα vi.4: Ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο οργανικό φιλμ

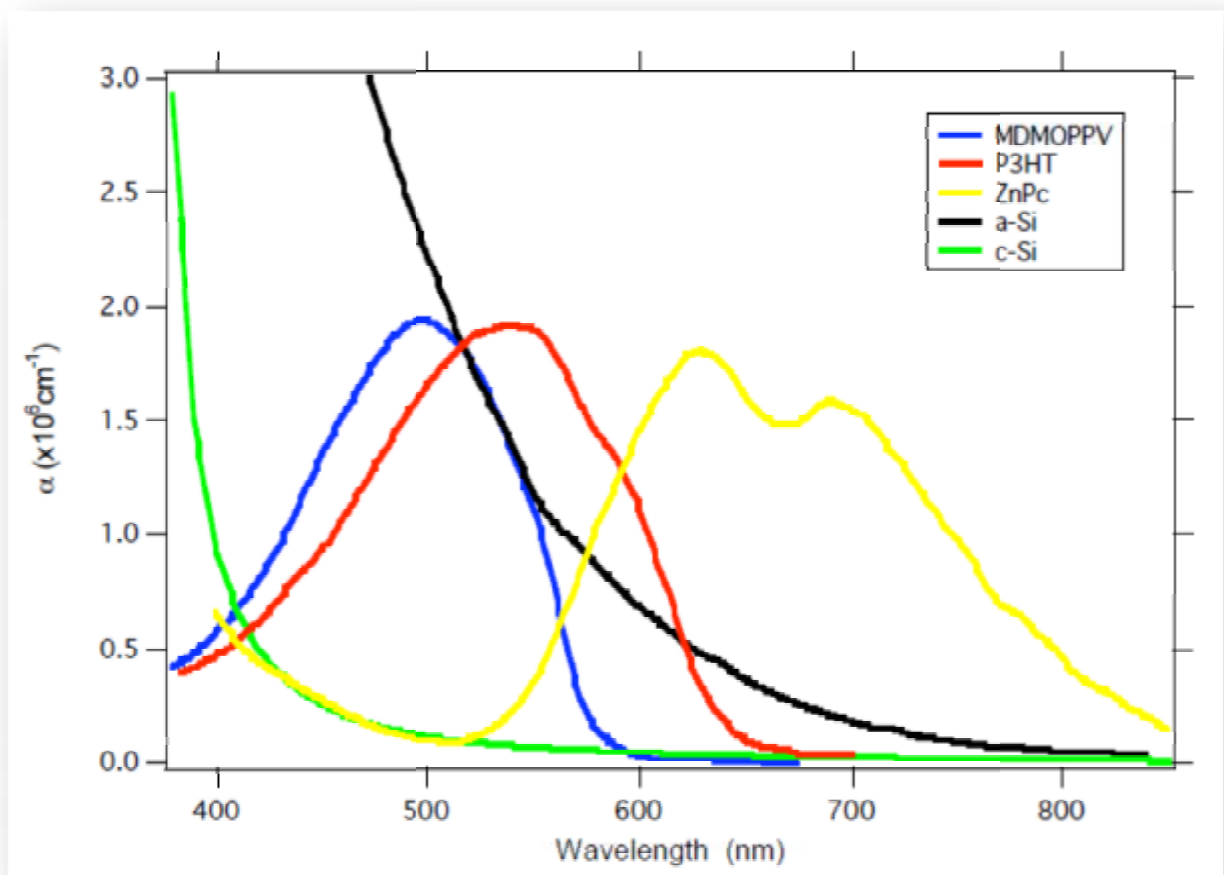


Σχήμα vi.5: Η εξάρτηση της απόκρισης του φωτορεύματος από το ηλεκτρικό πεδίο

A. Απορρόφηση του φωτός

Για μια αποτελεσματική συλλογή φωτονίων το φάσμα απορρόφησης του φωτοενεργού οργανικού υλικού πρέπει να ταιριάζει με το ηλιακό φάσμα εκπομπής και το στρώμα πρέπει να είναι επαρκώς παχύ ώστε να μπορεί να απορροφά το περισσότερο μέρος του προσπίπτοντος φωτός. Γενικά ο οπτικός συντελεστής απορρόφησης των οργανικών υλικών (α) είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτή των κρυσταλλικών ή των πολυκρυσταλλικών υλικών. Για παράδειγμα στα συζυγή πολυμερή MDMO-PPV και P3HT και για την μοριακή βαφή, Zinc phthalocyanine (ZnPc) ο συντελεστής (α) ξεπερνάει τα $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ στο μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος. Αυτό σημαίνει ότι 100 nm οργανικού στρώματος είναι αρκετά να μειώσουν την ένταση του φωτός κατά $1/e$ φορές σε σχέση με την αρχική της τιμή. Σαν σύγκριση για να

πετύχουμε την ίδια μείωση από κάποιο κρυσταλλικό υλικό θα πρέπει αυτό να είναι 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο. Ο συντελεστής απορρόφησης όπως μπορούμε να δούμε και από το παρακάτω σχήμα του MDMO-PPV και του P3HT στερείται απορρόφησης στο κόκκινο και το NIR μέρος του φάσματος. Ένα φωτοβολταϊκό βασισμένο σε απορρόφηση μια ακτινοβολίας φωτός έχει ενεργειακό χάσμα της τάξεως των 1.1 eV. Αν μειώσουμε το ενεργειακό χάσμα του οργανικού υλικού είναι πιθανόν να μαζέψουμε περισσότερο φως και έτσι αναμένουμε μια αύξηση του ρεύματος φωτονίων. Για αυτό το λόγο πολύ έρευνα στα οργανικά υλικά αφιερώνεται πάνω στη μείωση του ενεργειακού χάσματος στο οπτικό φάσμα του φωτός (NIR). Παρόλο που η αύξηση του πάχους του υλικού είναι συνήθως συμφέρουσα για να μπορούμε να επιτύχουμε μεγαλύτερη απορρόφηση του φωτός ή μεταφορά των φορτίων μπορεί να επηρεαστεί αρνητικά.



Σχήμα vi.6: Συντελεστές απορρόφησης διαφόρων υλικών

B. Μεταφορά εξιτονίων

Όταν ένα ηλεκτρόνιο σε ένα ημιαγώγιμο υλικό αποκτά τη δυνατότητα να κινείται ελεύθερα, και άρα να μεταφέρει ρεύμα, αφήνει μια κενή θέση στο κρύσταλλο τη λεγόμενη οπή. Το σύστημα ηλεκτρονίου-οπής ονομάζεται εξιτόνιο. Το μέγεθος της ενέργειας ενός φωτονίου που απαιτείται για τη δημιουργία ενός εξιτονίου αποκαλείται ενεργειακό χάσμα. Για την υλοποίηση μιας αποδοτικής ηλιακής κυψέλης όλα τα εξιτόνια που δημιουργούνται λόγω της απορρόφησης του φωτός πρέπει να οδηγούν στη δημιουργία ελεύθερων φορέων φορτίου. Παρόλα αυτά η μεταφορά εξιτονίων είναι σε ανταγωνισμό με άλλες διαδικασίες π.χ. η φωτεινότητα. Η εκθετική διάρκεια ζωής ενός εξιτονίου καθορίζεται από την αντίστροφη τιμή όλων των ακτινοβολούντων και μη ακτινοβολούντων διασπάσεων. Για ένα αποδοτικό ηλιακό πάνελ όλα τα εξιτόνια πρέπει να φτάσουν την φωτοενεργή διεπαφή μέσα σε T_{EXC} . Η μεταφορά των εξιτονίων προκύπτει μέσω διάχυσης και η απόσταση που ένα εξιτόνιο μπορεί να διανύσει L_{EXC} δίνεται από τη σχέση:

$$L_{EXC} = \sqrt{D_{exc} T_{exc}}$$

Στην οποία:

- A. D_{exc} είναι ο συντελεστής διάχυσης των εξιτονίων
- B. T_{exc} είναι η εκθετική διάρκεια ζωής ενός εξιτονίου

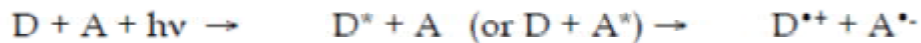
Από τη στιγμή που για τα μοριακά υλικά ο T_{exc} είναι γενικά μόλις μερικά nanosecond ο L_{exc} περιορίζεται στα 10 nm. Στη πράξη αυτό σημαίνει ότι μόνο τα εξιτόνια που δημιουργούνται μέσα σε μια απόσταση L_{exc} από το περιβάλλον θα συμβάλλουν στον διαχωρισμό του φορτίου. Για να αποφύγουμε αυτό το πρόβλημα η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην αύξηση του συντελεστή διάχυσης των εξιτονίων ή στο να γίνει η επιφάνεια της διεπαφής τόσο μεγάλη έτσι ώστε κάθε παραγόμενο εξιτόνιο να είναι πάντα κοντά στην διεπαφή. Κάθε μια από αυτές τις προσεγγίσεις έχει οδηγήσει σε τελείως διαφορετικές σχεδιάσεις ηλιακών κυψελών.

Γ. Διαχωρισμός φορτίου

Η δημιουργία φορτίων είναι ένα από τα πιο σημαντικά βήματα για την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Στα περισσότερα οργανικά ηλιακά κύτταρα τα φορτία δημιουργούνται μέσω φωτοεπαγωγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Σε αυτή την διαδικασία ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από ένα υλικό που είναι δότης ηλεκτρονίου electron donor (D) σε ένα υλικό που είναι δέκτης ηλεκτρονίων (A) με την βοήθεια της επιπρόσθετης ενέργειας από ένα απορροφημένο φωτόνιο με ενέργεια $h \cdot \nu$. Ένας δότης ηλεκτρονίων χαρακτηρίζεται από ένα

μοριακό υλικό με μικρή ηλεκτρονική συγγενιότητα. Αντιστρόφως ένας δέκτης ηλεκτρονίων είναι ένα υλικό με μεγάλη ηλεκτρονική συγγενιότητα. Η διαφορά μεταξύ των δύο επιπέδων ηλεκτρονιακής συγγενιότητας είναι η κινητήρια δύναμη που απαιτείται για την αποσύνδεση του εξιτονίου.

Στη διαδικασία φωτοεπαγωγής του ηλεκτρονίου ένα εξιτόνιο στην D/A διεπαφή διασπάται μέσω δημιουργίας της φορτίο διασπώμενης κατάστασης που αποτελείται από το ριζικό κατιόν του δότη (D⁺) και του ριζικού ανιόντος του δέκτη (A⁻).



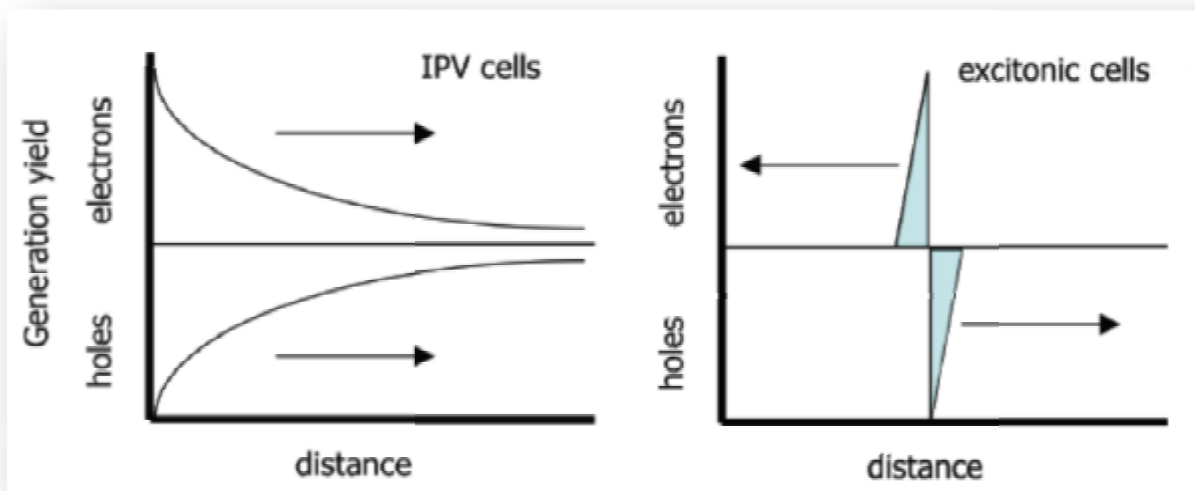
Για μια αποδοτική παραγωγή φορτίου είναι ουσιώδες ότι η charged-separated είναι η πιο θερμοδυναμικά και κινητικά ευνοούμενη οδός για το εξιτόνιο. Ως εκ τούτου είναι σημαντικό ότι η ενέργεια του αναρροφούμενου φωτονίου χρησιμοποιείται για δημιουργία της charged-separated κατάστασης και δεν χάνετε μέσω ανταγωνιστικών διαδικασιών όπως η fluorescence ή μη ακτινοβολούμενων διασπάσεων.

Επιπρόσθετα η charges-separated κατάσταση θα πρέπει να σταθεροποιείται έτσι ώστε τα παραγόμενα φορτία να μπορούν να μεταναστεύσουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Ως εκ τούτου η επιστροφή των ηλεκτρονίων ή η ανασύσταση θα πρέπει να επιβραδύνεται όσο το δυνατόν περισσότερο. Σε μια homojunction ένωση μεταξύ ενός p-type και ενός n-type ημιαγωγού πυριτίου κάτω από φωτισμό τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον p-type στον n-type ημιαγωγό.

Σε μια heterojunction βασιζόμενη σε ένα στρώμα δότη ηλεκτρονίων D και σε ένα στρώμα αποδοχής ηλεκτρονίων A κάτω από φωτισμό τα ηλεκτρόνια ρέουν από το D στο A. Έτσι το στρώμα D μπορεί να ονομασθεί όπως και το p-type layer και το A όπως το n-type layer σε αναλογία με την ένωση pn στο πυρίτιο. Έτσι τα μοριακά υλικά με χαμηλό δυναμικό ιοντισμού είναι συνήθως p-type και υλικά με υψηλή ηλεκτρονική συγγενιότητα n-type.

Δ. Μεταφορά φορτίου

Οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου που παίρνουν μέρος στα IPV cells και στα OPV cells για να οδηγήσουν τους φορείς φορτίου προς τα ηλεκτρόδια είναι και πάλι πολύ διαφορετικοί. Η απορρόφηση του φωτός στις κυψέλες IPV οδηγεί κατευθείαν στην παραγωγή όπως και ηλεκτρονίων στο ίδιο υλικό. Από την στιγμή που δύο φορείς φορτίου έχουν την ίδια χωρική κατανομή η μεταβολή της συγκέντρωσης που είναι η κινητήρια δύναμη για την μεταφορά μέσω διάχυσης είναι πανομοιότυπη όπως βλέπουμε και στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα vi.7: Σχηματικό διάγραμμα που μας δείχνει την διαφορά στις κατανομές των φορέων φορτίου λόγω των διαφορετικών μηχανισμών γένεσης φορτίων που συναντάμε στα IPV (αριστερά) και στα OPVC (δεξιά)

Έτσι και οι δύο φορείς φορτίου οδηγούνται προς την ίδια κατεύθυνση. Από τη στιγμή που αυτή είναι μικρή δύναμη στα IPV κύτταρα το ηλεκτρικό δυναμικό που είναι παρόν στην διεπαφή μίας ένωσης p-n είναι ικανή να ξεχωρίσει τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια από τις οπές αποδοτικά. Σε αντίθεση με τα IPV κύτταρα στα οργανικά υλικά κύτταρα μετά την μεταφορά του φορτίου τα ηλεκτρόνια και οι οπές βρίσκονται πολύ κοντά. Έτσι υπάρχει μια μεγάλη κλίση που οδηγεί τους φορείς φορτίου μακριά από την διεπαφή διαχωρισμού των εξιτονίων. Αν και τα IPV κύτταρα του ηλεκτρικού πεδίου είναι η κινητήρια δύναμη για την μεταφορά φορτίου δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο σε πιο βαθμό το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο συνεισφέρει στην μεταφορά του φορτίου στις οργανικές ηλιακές κυψέλες. Αυτό οφείλεται στις διαφορές της κινητικότητας στα μοριακά υλικά και στους ανόργανους ημιαγωγούς.

Η ταχύτητα που οι φορείς φορτίου αποκτούν κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου (ξ) δίνεται από τη σχέση:

$$V_{di} = \mu_i \xi$$

Στην οποία μ_i είναι η ευκινησία. Η ευκινησία στα μοριακά υλικά είναι σχετικά μικρή ($<0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) σε σύγκριση με ανοργανικούς ημιαγωγούς ($100-1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Επιπρόσθετα δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο εάν και πώς ένα ηλεκτροστατικό δυναμικό σε ένα οργανικό Bilayer δημιουργείται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μοριακά υλικά περιέχουν μόνο χαμηλές πυκνότητες ευκίνητων φορέων φορτίου. Βλέποντας τα παραπάνω ο ρυθμός κινήσεων για τους διάφορους φορείς φορτίου είναι σημαντική παράμετρος για τα οργανικά ηλιακά κύτταρα. Οι διεργασίες ανασύστασης πρέπει να είναι αρκετά αργές έτσι ώστε να επιτρέψουν στους φορείς φορτίου να φτάσουν τα ηλεκτρόδια.

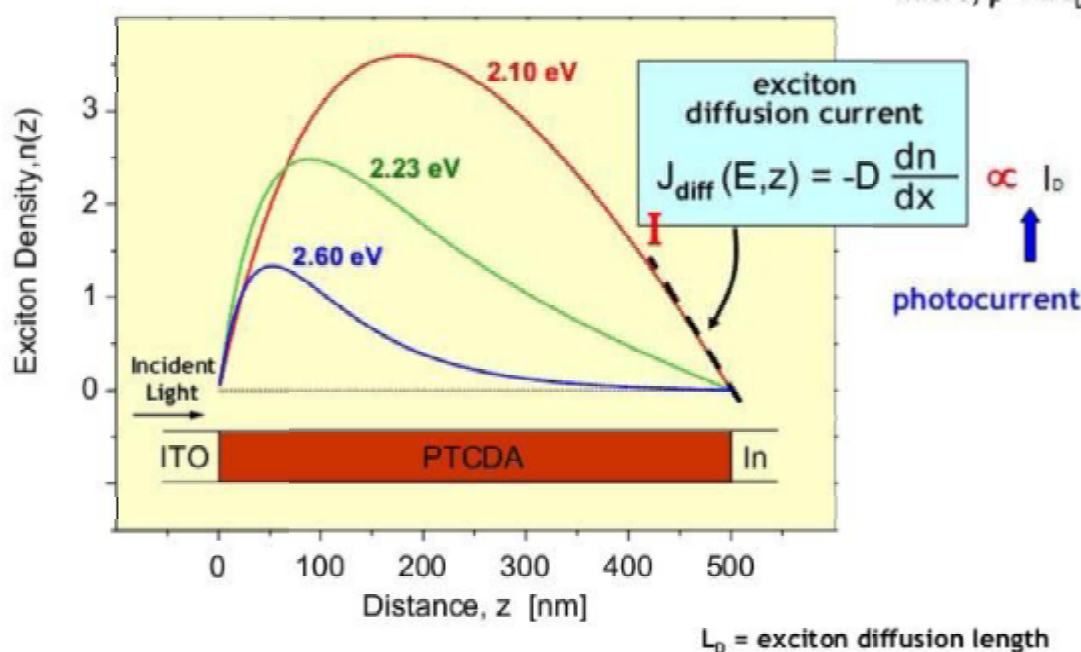
Exciton Distribution

DIFFUSION EQUATION

$$0 = D \frac{d^2 n}{dz^2} - \frac{n}{\tau} + \alpha \phi N \exp(-\alpha z)$$

$$n = \frac{\alpha J_0}{D} \frac{1}{\beta^2 - \alpha^2} \left[\frac{\exp(\beta L) - \exp(-\alpha L)}{\exp(-\beta L) - \exp(\beta L)} \exp(-\beta z) - \frac{\exp(\beta L) - \exp(-\alpha L)}{\exp(-\beta L) - \exp(\beta L)} \exp(\beta z) + \exp(-\alpha z) \right]$$

where, $\beta = 1/L_0$

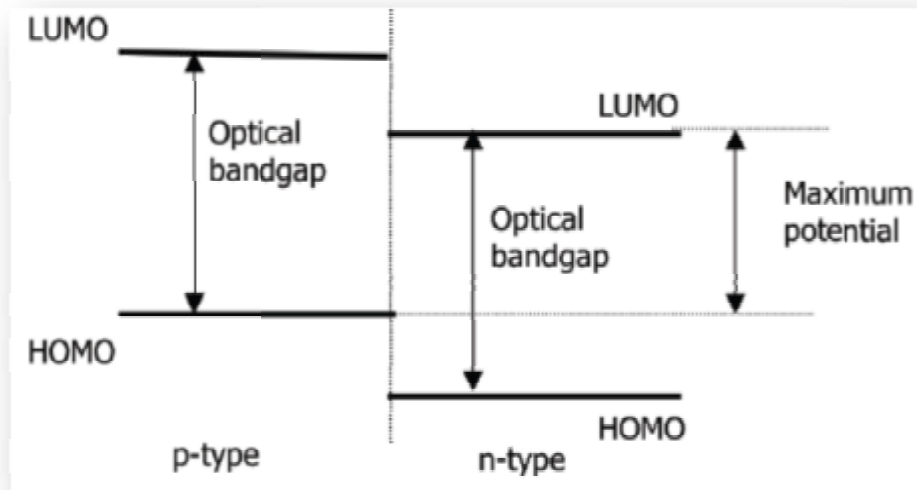


Σχήμα 8: Η κατανομή των εξιτονίων και οι ανάλογες εξισώσεις. Όπου $\langle n \rangle$ είναι η πυκνότητα των εξιτονίων, $\langle \alpha \rangle$ ο συντελεστής απορρόφησης, J_0 η αρχική πυκνότητα ρεύματος

Ε. Συλλογή φορτίου

Η συλλογή των φορέων φορτίου από τα ηλεκτρόδια επιτυγχάνεται συχνά από διαφανές αγώγιμο οξειδίο (TCO) όπως είναι το ITO ή το $\text{SnO}_2:\text{F}$ από την μία μεριά και μία μεταλλική επαφή από την άλλη. Θα πρέπει να υπάρξει φροντίδα έτσι ώστε μια ωμική επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων και των μοριακών στρωμάτων να δημιουργηθεί. Στην πράξη ειδικά στρώματα επαφής έχουν αναπτυχθεί για να επιτευχθούν καλύτερες δυνατότητες από τα ηλιακά κύτταρα. Παραδείγματα τέτοιων στρωμάτων είναι ένα στρώμα PEDOT:PSS το οποίο είναι ένα

φορτισμένο αγώγιμο πολυμερές στην πλευρά του TCO και Iif στρώματα από την μεριά της μεταλλικής επαφής. Ο ακριβής λόγος γιατί αυτά τα στρώματα βελτιώνουν τα ηλιακά κύτταρα παραμένει ακόμα άγνωστος. Για τα IPV κύτταρα η Voc περιορίζεται από το ηλεκτροστατικό δυναμικό της επαφής. Για τις οργανικές ηλιακές κυψέλες έχουν μετρηθεί λογικές τάσεις ανοιχτού κυκλώματος για μονού στρώματος φωτοενεργά μοριακά υλικά και πανομοιότυπα ηλεκτρόδια. Από αυτή την παρατήρηση είναι προφανές ότι η Voc καθορίζεται από άλλους παράγοντες. Για μια οργανική κυψέλη βασισμένη σε 2 μοριακά υλικά η οπτική διέγερση οδηγεί στον σχηματισμό ενός εξιτονίου σε ένα από τα στρώματα. Για την διαδικασία διαχωρισμού του φορτίου ένα μέρος της αρχικής ενέργειας του φωτονίου χάνεται αποφέροντας όμως ένα ηλεκτρόνιο στο n-type υλικό και ένα θετικό φορέα φορτίου στο p-type υλικό. Για την περίπτωση που δεν υπάρχει πτώση δυναμικού στα ηλεκτρόδια η μέγιστη παρατηρούμενη τάση μπορεί να επιτευχθεί όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

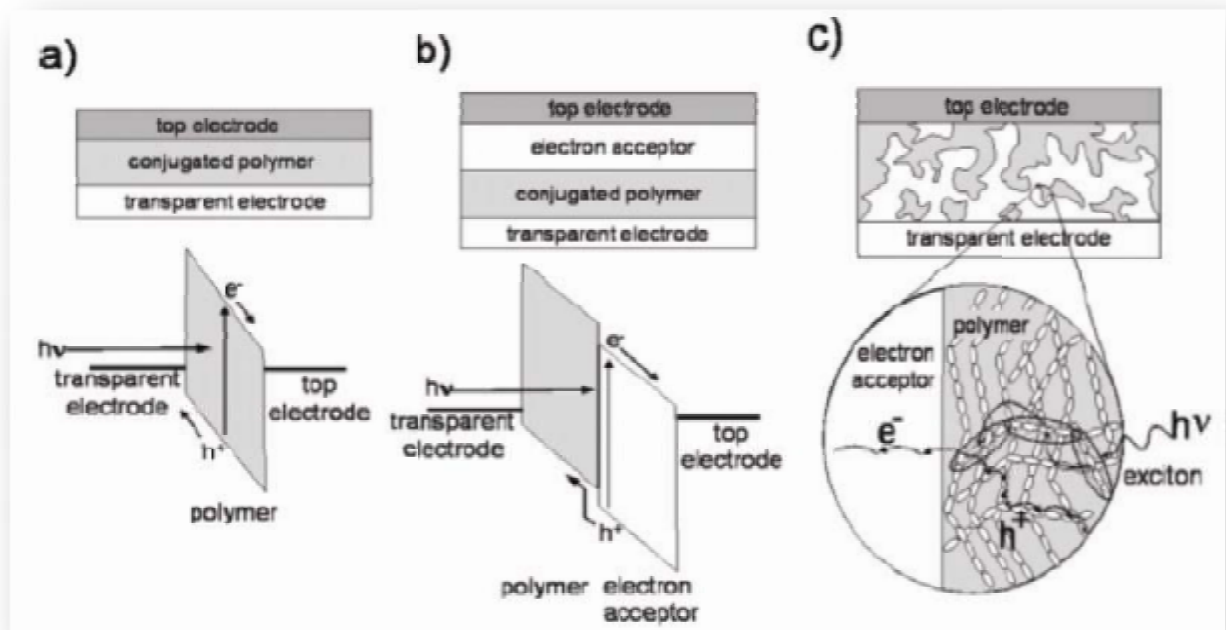


Σχήμα vi.9: Μέγιστα ενεργειακά επίπεδα που μπορεί να δημιουργήσει ένα εξιτόνιο.

4. Αρχιτεκτονική του OPVC

Υπάρχουν τρεις βασικές αρχιτεκτονικές για την παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών

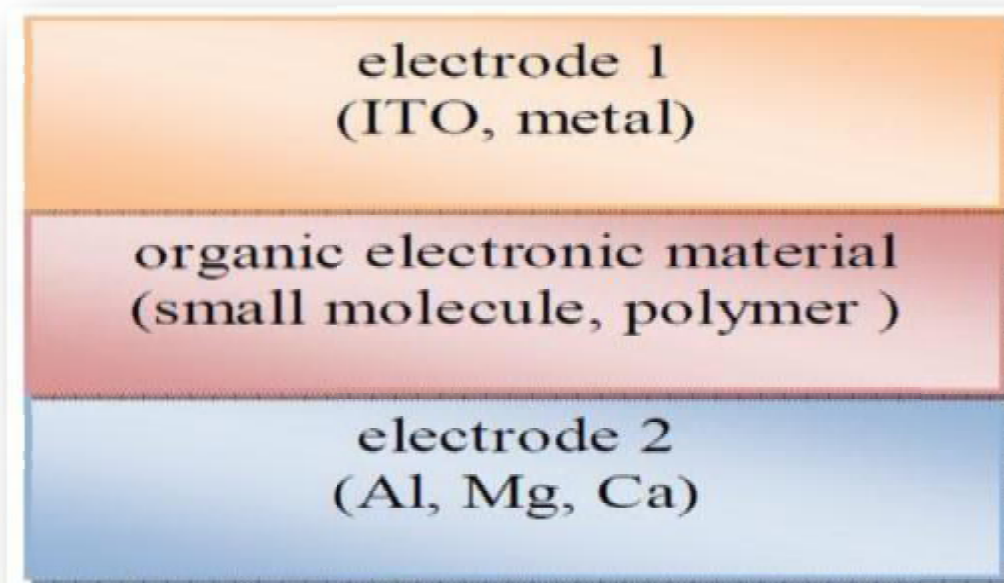
- Single layer OPV cells
- Bilayer OPV cells
- Bulk heterojunction OPV cells



Σχήμα vi.11: Βασικές αρχιτεκτονικές

A. Κυψέλες μονής στρώσης (Single Layer)

Οι κυψέλες μονής στρώσεως αποτελούν τις πιο απλές κυψέλες μεταξύ πολλών άλλων σχεδιασμών. Κατασκευάζονται στοιβάζοντας ένα στρώμα οργανικού ημιαγωγού μεταξύ δύο αγωγών (ηλεκτροδίων). Συνήθως ο ένας αγωγός είναι ITO (Indium Tin Oxide) με μεγάλη συνάρτηση έργου (work function: η ελάχιστη ενέργεια για να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια του μετάλλου) και ένα αγωγό με μικρή συνάρτηση έργου π.χ. Al, Mg, Ca.



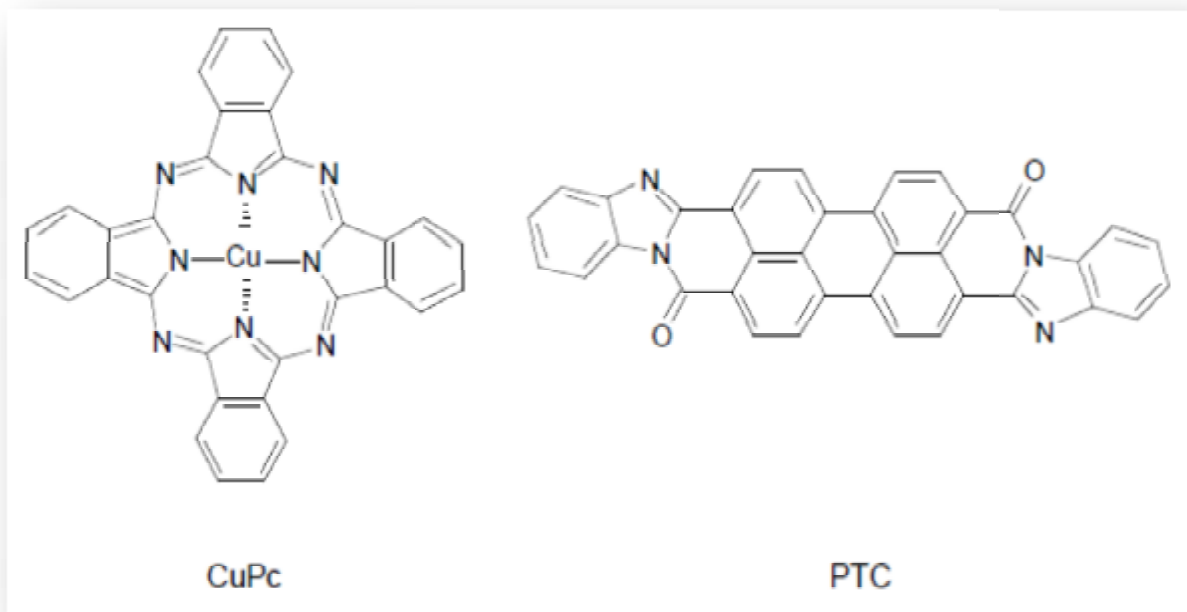
Σχήμα vi.12: Τυπικό διάγραμμα single layer OPV cell

Η διαφορά της συνάρτησης έργου μεταξύ δύο αγωγών δημιουργεί μια διαφορά τάσεως πάνω στο οργανικό στρώμα. Όταν το οργανικό στρώμα απορροφά φως τότε τα ηλεκτρόνια θα διεγερθούν στο χαμηλότερο κατειλημμένο τροχιακό (LUMO) και παράλληλα θα αφήσουν οπές στο υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό (HOMO) κάτι που οδηγεί στην δημιουργία εξιτονίων. Η διαφορά δυναμικού που προκαλείται βοηθά στον διαχωρισμό των ζευγαριών εξιτονίων, τραβώντας ηλεκτρόνια στο θετικό ηλεκτρόδιο (ένας ηλεκτρικός αγωγός που έχει επαφή με ένα μη-μεταλλικό μέρος του κυκλώματος) και οπές στο αρνητικό ηλεκτρόδιο. Παρόλα αυτά η χρησιμοποίηση ηλεκτρικών πεδίων δεν είναι η καλύτερη λύση για την διάσπαση των εξιτονίων. Στην πράξη τα OPV μονής στρώσεως παρουσιάζουν προβλήματα καθώς έχουν μικρές αποδόσεις. Το σημαντικότερο πρόβλημα είναι ότι το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από την διαφορά μεταξύ των δύο αγωγίμων ηλεκτροδίων σπάνια επαρκεί για την διάλυση των φωτο-δημιουργούμενων εξιτονίων. Τις περισσότερες φορές τα ηλεκτρόνια προλαβαίνουν και ανασυντάσσονται με τις οπές πριν προλάβουν να φτάσουν στα ηλεκτρόδια. Για την επίλυση αυτού του σοβαρού προβλήματος δημιουργήθηκαν τα OPVE πολλαπλών στρωμάτων.

B. Κυψέλες διπλής στρώσης (Bilayer Layer)

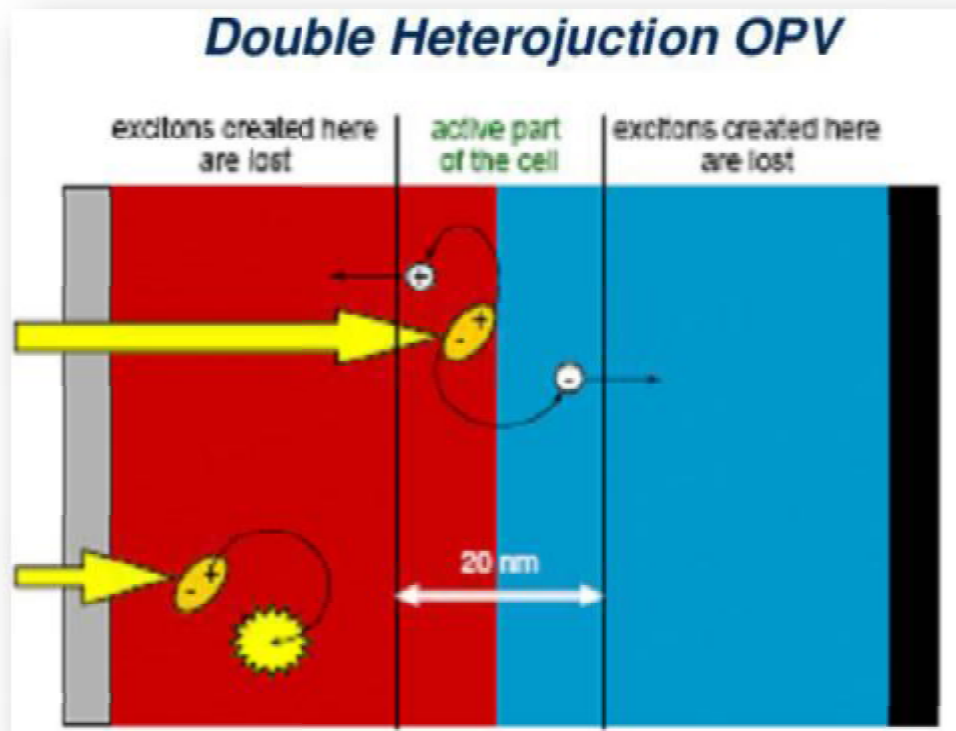
Οι πρώτες προσπάθειες για δημιουργία πλήρως οργανικών ηλιακών κυψελών έγιναν με την συγχώνευση ενός ίδιου τύπου οργανικού υλικού μεταξύ δύο ίδιων ηλεκτροδίων. Όπως αναφέραμε και πριν σε αυτές τις κυψέλες οι ιδιότητες των ηλεκτροδίων εξαρτώνται σημαντικά

από τη φύση των ηλεκτροδίων. Το 1986 μια σημαντική ανακάλυψη πραγματοποιήθηκε από τον Τανγκ, ο οποίος εισήγαγε μια δομή διπλού στρώματος ενός P τύπου και N τύπου οργανικού ημιαγωγού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Δημιούργησε μια συσκευή η οποία ήταν 70mm σε πάχος διπλής στρώσεως χρησιμοποιώντας copper-terylene σαν δότη ηλεκτρονίων και terylene tetracarboxylic παράγωγο σαν δέκτη ηλεκτρονίων. Το φώτο-ενεργό υλικό τοποθετήθηκε μεταξύ δύο διαφορετικών ηλεκτροδίων. Το ένα ήταν με βάση το ITO (Indium Tin Oxide ITO) για την συλλογή των θετικών φορτίων και το άλλο με βάση των άργυρο (Ag) για να συλλέγει τα αρνητικά φορτία. Η απόδοση μετατροπής της τάξεως του 1% επιτεύχθηκε κάτω από συνθήκες φωτισμού AM2 (691W/m²).



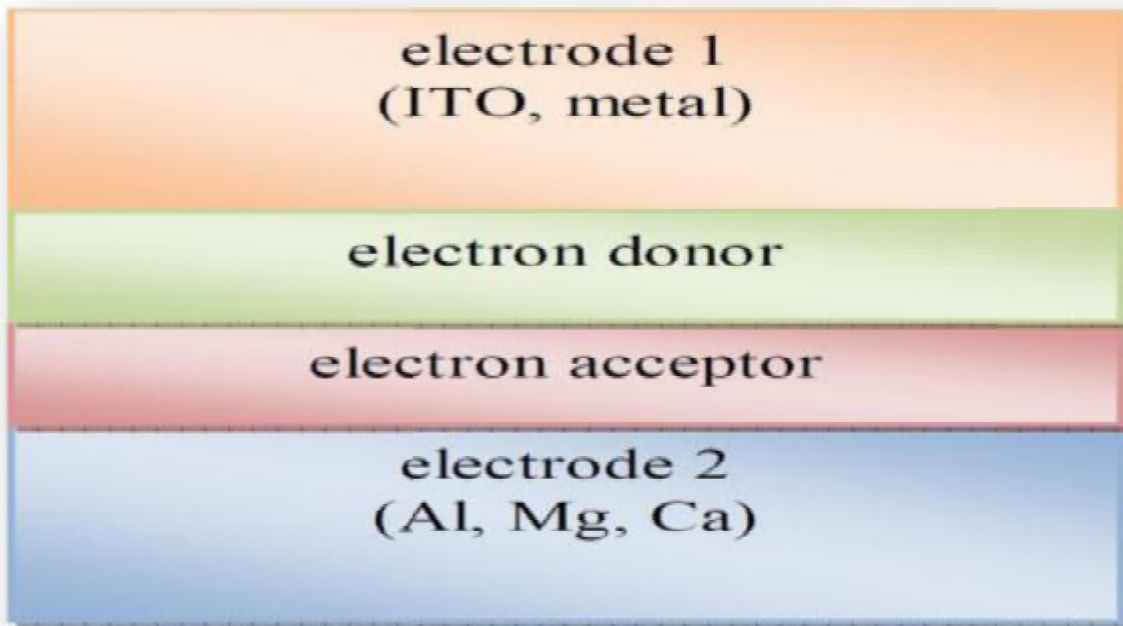
Σχήμα vi.13: Μοριακή δομή copper phthalocyanine (cup) και perylene diimide derivative

Στην διαμόρφωση διπλού στρώματος τα φώτο-παραγόμενα εξιτόνια στο φώτο-ενεργό υλικό πρέπει να φτάσουν την p-n διεπαφή όπου η μεταφορά του φορτίου μπορεί να προκύψει πριν η ενέργεια διέγερσης του εξιτονίου χαθεί μέσα από ενδογενείς ακτινοβολούντες και μη ακτινοβολούντες διασπάσεις. Επειδή το μήκος της διάχυσης του εξιτονίου στο οργανικό υλικό είναι σε γενικές γραμμές περιορισμένο στα 5-10 nm μόνο η απορρόφηση του φωτός μέσα σε μία πολύ λεπτή περιοχή συνεισφέρει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο.



Σχήμα vi.14: Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε μια τυπική συνδεσμολογία διεπαφής. Το πρόβλημα έγκειται στο ότι μόνο όσα εξιτόνια δημιουργούνται σε μικρή απόσταση από την επαφή μας είναι χρήσιμα.

Αυτό περιορίζει τις επιδόσεις των συσκευών διπλής στρώσεως επειδή τόσο λεπτές συσκευές δεν μπορούν να απορροφήσουν όλο το προσπίπτων φως. Μια στρατηγική για να βελτιώσουμε την απόδοση τις διπλής στρώσεων κυψελών σχετίζεται με την δομική οργάνωση του οργανικού υλικού έτσι ώστε να επιτύχουμε επέκταση του μήκους διάχυσης του εξιτονίου και έτσι να δημιουργήσουμε μια πιο παχύ φωτοενεργή διεπιφανειακή περιοχή.

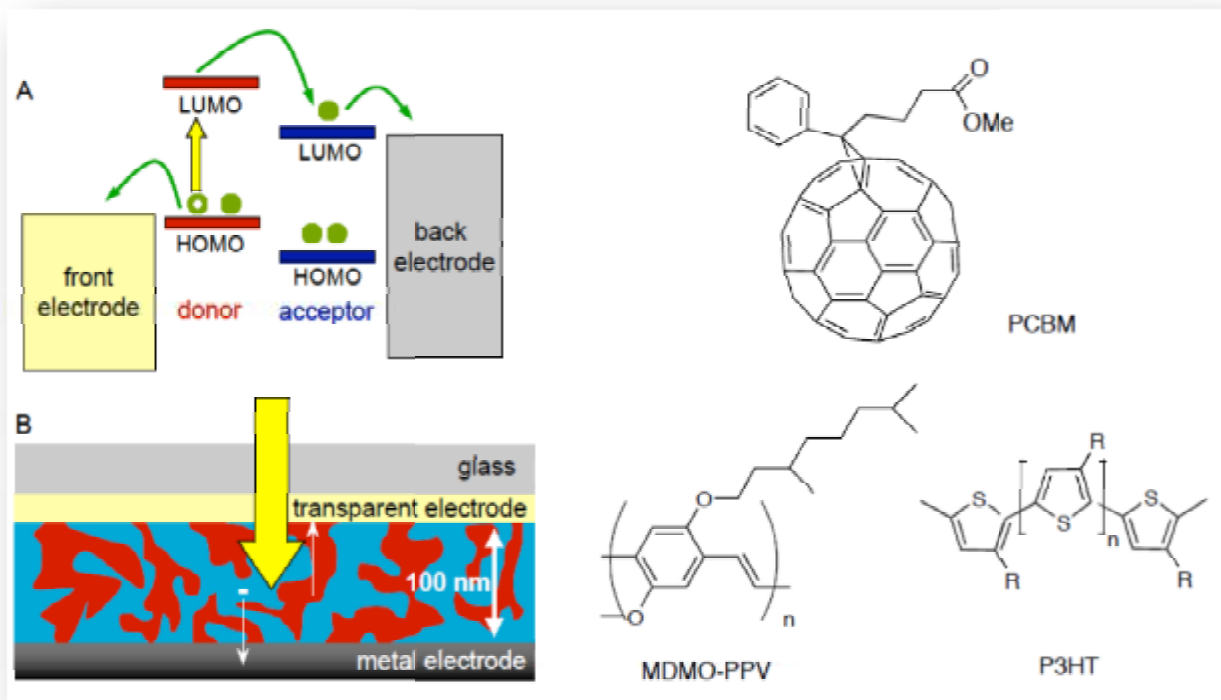


Σχήμα vi.15:Τυπική δομή κυψελών πολλαπλής δομής

Γ. Bulk heterojunction cells

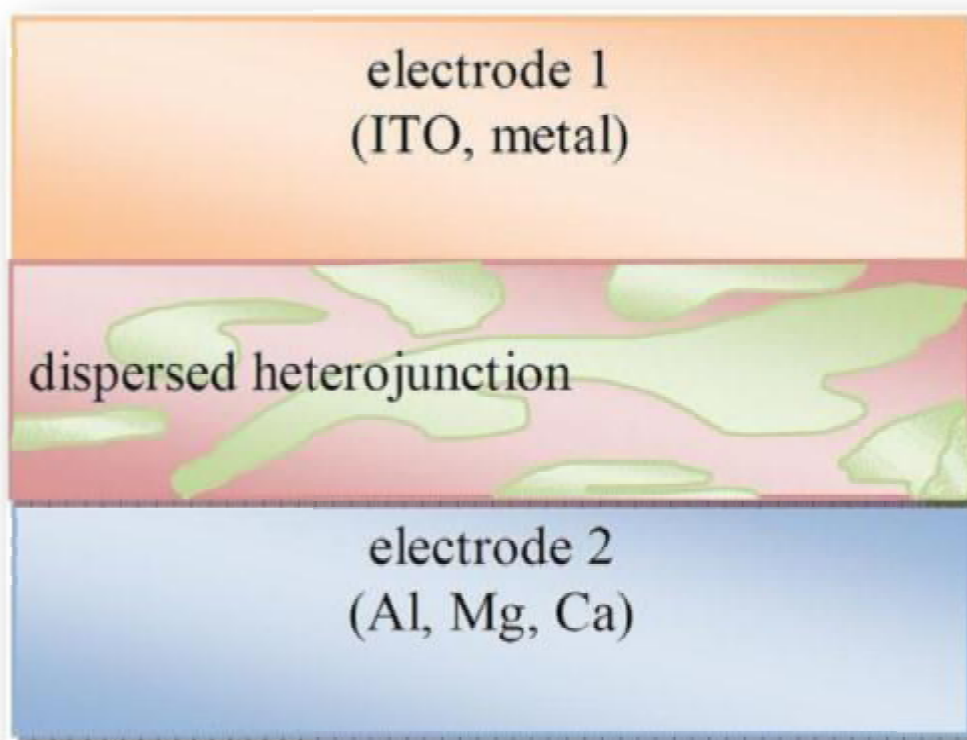
Η επίλυση του προβλήματος των κυψελών διπλής στρώσης έρχεται να επιλυθεί με τα **bulk heterojunctions cells**. Όταν συνδυάζουμε υλικά που είναι δότες ηλεκτρονίων και υλικά που είναι δέκτες ηλεκτρονίων στο ενεργό στρώμα μιας ηλιακής κυψέλης πρέπει να υπάρχει μέριμνα ώστε τα εξιτόνια που δημιουργούνται σε οποιοδήποτε από τα δύο υλικά να μπορούν να διαχυθούν στην διεπαφή και να υποστούν διαχωρισμό φορτίου. Λόγο της μικρής τους ζωής και της μικρής τους ευκινησίας το μήκος της διάχυσης των εξιτονίων στους οργανικούς ημιαγωγούς περιορίζεται σε περίπου μόλις 10 nm. Αυτό επιβάλλει πολύ σημαντική συνθήκη για αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου. Οποιοδήποτε στο ενεργό υλικό η απόσταση μέχρι την διεπαφή δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το μήκος της διάχυσης των εξιτονίων. Παρόλο τους μεγάλους συντελεστές απορρόφησης όταν ξεπερνάμε τα 10^5 cm^{-1} ένα διπλό στρώμα 20 nm ενός δότη και ενός δέκτη δεν θα είναι οπτικά πυκνό αφήνοντας έτσι τα περισσότερα φωτόνια να περάσουν ελεύθερα. Η λύση σε αυτό το δίλλημα είναι σχετικά απλή. Αν αναμίξουμε υλικά τύπου p και n μαζί θα δημιουργηθούν ενώσεις κατά μήκος του υλικού που θα διασφαλίσουν ότι κάθε φώτο-παραγόμενο εξιτόνιο θα οδηγήσει σε μεταφορά φορτίου ανεξάρτητα από το πάχος του στρώματος. Μίγματα βασισμένα σε φουλλερένια (foulerenes) με την ονομασία PCBM και DMOM-PPV

ήταν από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησαν bulk heterojunction. Παρόλο το ελκυστικό αυτής της λύσης αυτή πάλι θέτει μια νέα πρόκληση. Επειδή οι οπές μεταφέρονται από τους p-type ημιαγωγούς και τα ηλεκτρόνια από τους n-type ημιαγωγούς αυτά τα υλικά θα πρέπει κατά προτίμηση να αναμιγνύονται σε ένα bicontinuous interpenetrating network. Η τεχνική ετεροεπαφής (bulk heterojunction) είναι αυτήν την στιγμή η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη για τα οργανικά ηλιακά κύτταρα. Το όνομα bulk heterojunction solar cells έχει δοθεί επειδή η επαφή μεταξύ δύο διαφορετικών συστατικών (heterojunction) γίνεται κατά μήκος όλου του υποστρώματος σε σχέση με την κλασική (bi-layer) επαφή. Ο έλεγχος της μορφολογίας δεν απαιτείται μόνο για μια μεγάλη επιφάνεια παραγωγής φορτίων και την καταστολή της απώλειας εξιτονίων αλλά και για να διασφαλίσουμε τα μονοπάτια για τα ηλεκτρόνια και τις οπές στα ηλεκτρόδια συλλέκτες.



Σχήμα vi.16: (Αριστερά) Τεχνική Bulk-Heterojunction. Μετά την απορρόφηση του φωτός από το πολυμερές, προκύπτει ταχεία μεταφορά φορτίου λόγω της μίξης των υλικών δότη/αποδέκτη. Μετά τα φωτο-παραγόμενα φορτία μεταφέρονται και συλλέγονται στα ηλεκτρόδια. (Δεξιά) Τυπικοί δότες και αποδέκτες που χρησιμοποιούνται στα polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. Αποδέκτες: PCBM: 3'-phenyl-3'H-cyclopropa[1,9][5,6]fullerene-C60-Ih-3'butanoic acid methyl ester. Δότες: MDMO-PPV = poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-pphenylenevinylene]; P3HT = poly(3-hexylthiophene);

Η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος περιορίζεται κυρίως από την ελλιπή αξιοποίηση του προσπίπτοντος φωτός λόγω του ότι το φάσμα απορρόφησης του ενεργού υλικού με αυτό του ηλιακού φάσματος δεν ταιριάζουν καθώς επίσης και λόγω της χαμηλής ευκινησίας των φορέων φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς. Για αυτό η χρήση του P3HT που είναι γνωστό να έχει μεγάλη ευκινησία και μικρό ενεργειακό χάσμα συγκρινόμενο με MDMO-PPV έχει θεωρηθεί για χρήση στις ηλιακές κυψέλες σε συνδυασμό με το PCBM. Αναμίξεις (P3HT/PCBM) όντως επιδεικνύουν αυξημένες επιδόσεις σε σύγκριση με το MDMO-PPV. Μετά από spin coating του ενεργού υλικού και εναπόθεση ηλεκτροδίου αλουμινίου η επεξεργασία των P3HT/PCBM ηλιακών κυττάρων μέσω εφαρμογής τάσης μεγαλύτερης από αυτή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και θερμοκρασία μετάπτωσης περίπου 120°C οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης. Αυτή η επεξεργασία ενισχύει την κρυσταλλικότητα του P3HT και βελτιώνει την ευκινησία των φορέων φορτίου. Φωτοβολταϊκές συσκευές P3HT/PCBM έχουν φτάσει σε αποδόσεις της τάξεως του 5%.



Σχήμα vi.17: Τυπική δομή Bulk Heterojunction Cell

5. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα OPVC

Τα OPVC παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

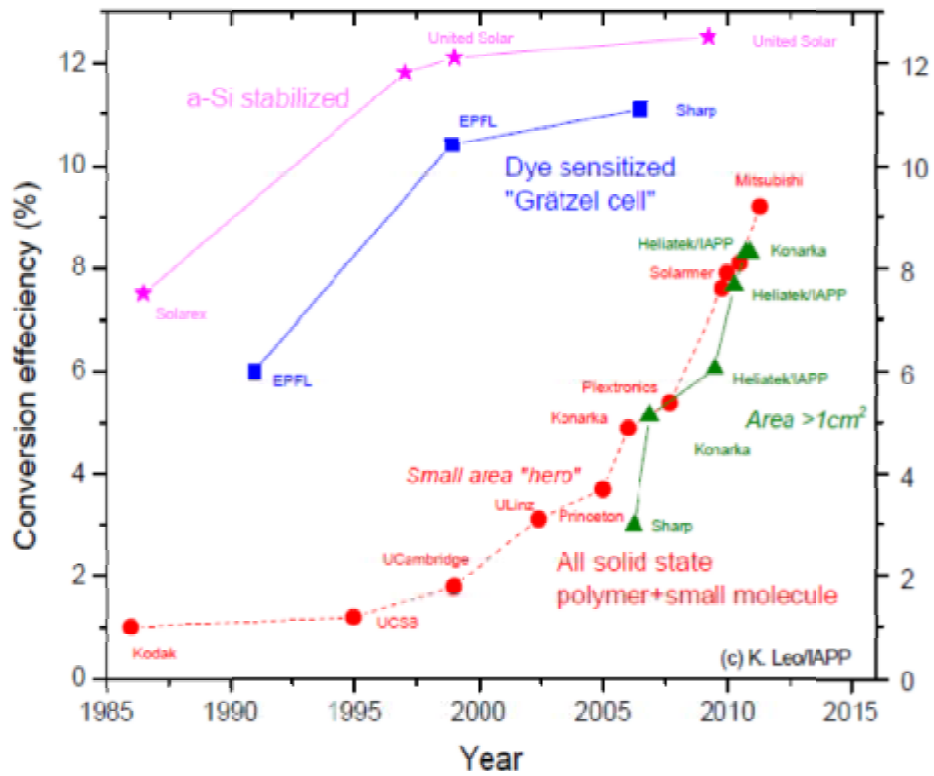
- Μπορούν να τυπωθούν με μεθόδους Roll to Roll
- Προβλέπεται να παρουσιάσουν μειωμένα κόστη παραγωγής
- Έχουν καλή μηχανική ευκαμψία, χρώμα και ημιδιαφάνεια
- Υπάρχουν τεχνικές που θέλουν χαμηλές τεχνικές παραγωγής

Τα μειονεκτήματά τους είναι:

- Έχουν ακόμα μικρούς χρόνους ζωής
- Μικρή απόδοση
- Ακόμα δεν έχουν αρχίσει να αποδίδουν οικονομικά
- Έχουν ισχυρό ανταγωνισμό από τις αποδόσεις των ημιαγωγών πυριτίου

Παρόλο που οι τωρινές αποδόσεις των OPVC και οι χρόνοι ζωής είναι αρκετοί για τις πρώτες φορητές εφαρμογές των OPVC, είναι ξεκάθαρο ότι πρέπει να γίνουν βελτιώσεις για να μπορέσουν να συναγωνιστούν στην μελλοντική αγορά.

Development of OPV Efficiencies



vii. ΑΥΤΟΝΟΜΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 και εφαρμόστηκε στην πράξη στα τέλη του 1950 σε δορυφορικά συστήματα στο διάστημα. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα μπορούν να μετατρέψουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρισμό. Ένα τυπικό φωτοβολταϊκό σύστημα αποτελείται από τις φωτοβολταϊκές γεννήτριες (πάνελ) και τα ηλεκτρονικά συστήματα που διαχειρίζονται την ενέργεια που παράγεται από τις φωτοβολταϊκές γεννήτριες. Στα αυτόνομα φωτοβολταϊκά συστήματα υπάρχει επιπλέον και ένα σύστημα αποθήκευσης της ενέργειας, που χρησιμοποιεί μπαταρίες.

Μία τυπική φωτοβολταϊκή συστοιχία αποτελείται από ένα ή περισσότερα φωτοβολταϊκά πάνελ που συνδέονται μεταξύ τους. Όταν τα φωτοβολταϊκά πάνελ εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία, μετατρέπουν περίπου το 14% της εισερχόμενης ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό. Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό είναι αθόρυβη, αξιόπιστη και δεν έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον.



Σχήμα vii.4. Φωτοβολταϊκό πάνελ

1. Κατηγορίες αυτόνομων φωτοβολταϊκών συστημάτων

Τα συστήματα αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται σε μικρού μεγέθους εφαρμογές, όπως τροχόσπιτα, σκάφη αναψυχής, φωτισμός κήπου και σε άλλες εφαρμογές όπως μικροί φορητοί υπολογιστές, κτλ.

2. Αυτόνομα συστήματα

Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για σπίτια και μικρά χωριά. Επιπλέον χρησιμοποιούνται για :

- Ηλεκτροδότηση μοναστηριών
- Αντληση νερού
- Εξωτερικά συστήματα φωτισμού σε δρόμους, πλατείες, αεροδρόμια, κτλ.
- Συστήματα τηλεπικοινωνιών, τηλεματικών μετρήσεων και συναγερμών.
- Συστήματα ελέγχου κυκλοφορίας οχημάτων, σκαφών, πλοήγηση στον αέρα, κτλ.
- Αγροτικές εργασίες όπως άντληση νερού, υδατοκαλλιέργειες, ψύξη γεωργικών προϊόντων και φαρμάκων, κτλ.

3. Συστήματα αδιάλειπτης παροχής – UPS

Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα φωτοβολταϊκά χρησιμοποιούνται για παροχή ηλεκτρικής ενέργειας εφεδρείας. Στην περίπτωση αυτή, το σύστημα είναι μεν διασυνδεδεμένο με τη ΔΕΗ, αλλά διαθέτει και μπαταρίες (συν όλα τα απαραίτητα ηλεκτρονικά) για να αναλαμβάνει την κάλυψη των αναγκών σε περίπτωση διακοπής του ρεύματος και για όσο διαρκεί αυτή.

viii. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ

1. Φωτοβολταϊκά απόβλητα

Σε αντίθεση με άλλου τύπου βιομηχανικά απόβλητα, τα φωτοβολταϊκά απόβλητα είναι μοναδικά καθώς μεσολαβεί πολύς χρόνος (20-30 χρόνια) από την στιγμή που παράγονται έως τη στιγμή που αποσύρονται.

Επιπρόσθετα, ορισμένες φωτοβολταϊκές μονάδες αποτελούνται από επικίνδυνα υλικά όπως κάδμιο, τελλούριο και σελήνιο. Τα ποσοστά κάδμιου υπολογίζονται σε αρκετές χώρες λόγω τις τοξικότητάς του. Ειδικότερα, μέσω της τροφικής αλυσίδας (πανίδα και χλωρίδα) εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλώντας ασθένειες κυρίως των οστών και των πνευμόνων. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της Κίνας, η οποία απαγορεύει την πώληση φωτοβολταϊκών πλαισίων που αποτελούνται από υλικά υψηλής και χαμηλής περιεκτικότητας σε κάδμιο.

Πάντως μέχρι το 2030, δεν αναμένεται να υπάρχει ουσιαστικός όγκος φωτοβολταϊκών απορριμμάτων. Εκτιμάται ότι ο συνολικός όγκος διαθέσιμων απορριμμάτων για ανακύκλωση θα είναι 13.300 τόνοι το 2030 και 33.500 τόνοι το 2040 (Schemer and Wabash, 2005). Συνεπώς για λόγους ενεργειακής εξοικονόμησης έχει νόημα να ανακυκλώνονται τόσο τα ελαττωματικά πλαίσια όσο και αυτά που έχουν εξαντλήσει τα έτη λειτουργίας τους.

2. Διαδικασία ανακύκλωσης

Σήμερα, η ισχύουσα νομοθεσία δεν προβλέπει την υποχρεωτική συλλογή και ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών (κάτι που σχεδιάζει και υλοποιεί εθελοντικά η βιομηχανία φωτοβολταϊκών μέχρι να γίνει υποχρεωτικό). Συγκεκριμένα, η ευρωπαϊκή βιομηχανία φωτοβολταϊκών έχει δεσμευτεί να συλλέγει το 65% κατ' ελάχιστον των φωτοβολταϊκών που έχουν εγκατασταθεί στην Ευρώπη από το 1990 και να ανακυκλώνει το 85% των υλικών (Πρωτοβουλία PVCYCLE).

Γενικά η πλειονότητα των φωτοβολταϊκών μονάδων (85-90% της παγκόσμιας ετήσιας αγοράς) χρησιμοποιούν πλακίδιο με βάση το κρυσταλλικό πυρίτιο c-Si, σε μία από τις δύο κύριες μορφές του:

- Μονοκρυσταλλικό
- Πολυκρυσταλλικό

Συγκεκριμένα, οι κυψέλες των φωτοβολταϊκών κυττάρων παράγονται σε μορφή κρυσταλλικού πυριτίου από γκοφρέτες πυριτίου πάχους 200-500mm και διαστάσεις 100 x 100 mm², 125 x 125 mm² ή 150 x 150 mm². Κατά την έναρξη κατασκευής ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου (PV cell), σχηματίζεται μία διασταύρωση p-n ημιαγωγού στην εμπρόσθια επιφάνεια αυτών των πλακιδίων με βάση την διάχυση του ατομικού φωσφόρου και την αντιανακλαστική επικάλυψη (AR coating) που εφαρμόζεται στο στάδιο αυτό. Στη συνέχεια, τα δύο ηλεκτρόδια του αργιλίου και/ή αργύρου σχηματίζεται μία πάστα και στις δύο πλευρές του πλακιδίου (δηλ. μπροστά και πίσω).

Βάση των παραπάνω, η διαδικασία της ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών κυττάρων περιλαμβάνει δύο στάδια:

- Θερμική απελασματοποίηση: καθώς το αιθυλενικό-οξικό βινύλιο απομακρύνεται, υλικά όπως το γυαλί, το πλαίσιο αλουμινίου, ο χάλυβας, ο χαλκός και τα πλαστικά διαχωρίζονται
- Καθαρισμός της επιφάνειας των φωτοβολταϊκών ηλιακών κυττάρων: τα ανεπιθύμητα (antireflection layer, metal coating and p-n semiconductor), απομακρύνονται από τα ηλιακά κύτταρα πυριτίου με αποτέλεσμα το υπόστρωμα πυριτίου μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί.

3. Τεχνολογίες ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πλαισίων

A. Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου-Μέθοδος του οργανικού διαλύτη

Είναι η πιο δημοφιλής μέθοδος ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών πλαισίων τύπου κρυσταλλικού πυριτίου. Συγκεκριμένα, ένα κομμάτι γυαλιού, τοποθετείται στην πλευρά εκείνη από την οποία προσπίπτει η ηλιακή ακτινοβολία, προκειμένου να δώσει μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα και οπτική διαφάνεια. Τα μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά κύτταρα πυριτίου έχουν εγκλειστεί με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας και τη χρήση του EVA (αιθυλένιο-τοξικό βινύλιο), το οποίο εμφανίζει εξαιρετική αντοχή στην υγρασία. Από την άλλη πλευρά του πλαισίου τοποθετούνται πλαστικά φθοριούχα φιλμ στην επιφάνεια ώστε να επιτευχθεί η προστασία της.

Για την ανάγκη των φωτοβολταϊκών κυττάρων, έχουν προταθεί οι ακόλουθες μέθοδοι:

- Η μέθοδος του νιτρικού οξέος (T.M. Burton et al., 1994)
- Η διαδικασία της θερμικής αποσύνθεσης (J.R. Boland et al., 1997)
- Μία ρευστοποιημένη μέθοδος καύσης (L. Frisson et al., 1998)

Στις παραπάνω μεθόδους, τα ηλεκτρόδια της επιφάνειας απομακρύνονται από τα φωτοβολταϊκά κύτταρα είτε μέσω μίας διαδικασίας υψηλή σε θερμοκρασία (τα μέταλλα των ηλεκτροδίων αλλοιώνονται) είτε μέσω μίας διαδικασίας οξέος.

Με σκοπό την επιβεβαίωση της εφαρμοστικότητας του οργανικού διαλύτη με τη συμβατική μέθοδο των φωτοβολταϊκών κυττάρων, ετοιμάστηκαν δείγματα τα οποία προσομοιώνουν την υπερκείμενη δομή. Η μία μονάδα κυψελών έχει δομή σάντουιτς από γυαλί/EVA/PV κύτταρο/EVA/φύλλο αλουμινίου. Επίσης χρησιμοποιήθηκε και ένα κύτταρο πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

Μετά από διεργασία 15sec σε 1553⁰C, τα δείγματα τέθηκαν σε τριχλωροαιθυλένιο, το οποίο αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για αρκετές ημέρες. Στην περίπτωση αυτή το φωτοβολταϊκό κύτταρο διασπάστηκε από τη διόγκωση του EVA.

Για να κατασταλεί η διόγκωση των EVA, εφαρμόστηκε μηχανική πίεση. Προκειμένου να μελετηθούν τα αποτελέσματα καταστολής της πίεσης και θερμοκρασία, διεξάχθηκαν πειράματα κάτω από τρεις διαφορετικές συνθήκες. Εδώ, η μηχανική πίεση ρυθμίζεται από τον αριθμό των φύλλων του γυαλιού ωθήσεως. Στην περίπτωση ενός πεισμένου ποτηριού στους 803⁰C και μετά βύθιση της κυψέλης σε τριχλωροαιθυλένιο για 7-10 ημέρες, θα ανακτηθεί με επιτυχία φωτοβολταϊκό κύτταρο χωρίς καμία ζημιά.

B. Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πλαισίων λεπτού υμενίου

Η τεχνολογία λεπτών υμενίων χρησιμοποιεί υλικά από τελλουριούχο κάδμιο (telluride-CdTe) και διθειούχο ίνδιο (cooper indium disulphide/dieseline-CIS) λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής και της χαμηλής ενέργειας που απαιτούν τα συγκεκριμένα υλικά κατά την παραγωγή τους. Στόχος είναι το κέρδος. Συγκεκριμένα, η ενέργεια αποπληρωμής για το Cite είναι περίπου ένα έτος και για το CIS είναι τα 2.8 χρόνια.

Γενικά, περίπτωση των φωτοβολταϊκών τεχνολογίας CdTe, η ανακύκλωση είναι υποχρεωτική. Με την προμήθεια των πλαισίων αυτών, ο παραγωγός δεσμεύεται με συμβόλαιο να παραδώσει τα φωτοβολταϊκά πάνελ στην κατασκευάστρια εταιρία μετά τον ωφέλιμο χρόνο ζωής τους, η δε κατασκευάστρια εταιρία δεσμεύεται να τα ανακυκλώσει και να ανακτήσει το CdTe. Στην αρχική τιμή των πλαισίων αυτών περιλαμβάνεται και το κόστος συλλογής και ανακύκλωσης, έστω και αν κάτι τέτοιο θα συμβεί μετά από 20 -30 χρόνια. Έχει δημιουργηθεί μάλιστα και ειδικό

ασφαλιστικό ταμείο το οποίο διασφαλίζει τη συλλογή και ανακύκλωση των πλαισίων ακόμη και αν εν το μεταξύ εκλείψουν οι κατασκευάστριες εταιρίες.

Η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου βασίζεται σε μηχανικές διαδικασίες για την μείωση των ποσοτήτων τόσο των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για συμβατική ανακύκλωση όσο και των αποβλήτων. Για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί δύο τεχνικές ανακύκλωσης:

- Ανέπαφο γυαλί φορέα(RS-1)
- Σπασμένες ενότητες (RS-2)

Τα βήματα και για τις δύο τεχνικές είναι:

- Καταστροφή του ελάσματος
- Διαχωρισμός του ημιαγωγού από το γυάλινο υπόστρωμα
- Εμπλουτισμός του υλικού ημιαγωγού
- Επαναχρησιμοποίηση των ανακυκλωμένων ημιαγωγών για την παραγωγή λεπτών υμενίων

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτών υμενίων από CdTe μπορούν να παραχθούν με την χρήση των πιο κάτω τεχνικών:

- Εξάχνωση στο χώρο
- Μεταφορά ατμού με απόθεση
- Φυσική και χημική εναπόθεση ατμού
- Εναπόθεση με καθοδική διασκόρπιση
- Εναπόθεσης οθόνης εκτύπωσης
- Ηλεκτροεναπόθεση (χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα Cd_2^+ και $HTeO_3^+$)
- Εναπόθεση ψεκασμού (χρησιμοποιώντας $CdCl_2$ και στοιχειακό Te)

Με εξαίρεση τις δύο τελευταίες μεθόδους, όλες οι υπόλοιπες διαδικασίες βασίζονται στη χρήση CdTe ως πρώτη ύλη λόγω της υψηλής καθαρότητάς του (>99,999%), η οποία απαιτείται για την παραγωγή των φωτοβολταϊκών κυττάρων. Οι περιπτώσεις του καδμίου και τελλουρίου δεν περιλαμβάνονται στην αποτίμηση, επειδή εμφανίζονται μόνο σε αυτό το υπολογιστικό μοντέλο, όταν θα έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή των φωτοβολταϊκών μονάδων.

Ωστόσο, η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από Cd και Te είναι περίπου το 1% του συνόλου των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διαδικασιών ανακύκλωσης και μπορεί ως εκ τούτου να θεωρηθεί αμελητέο. Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης - με βάση τις επιπτώσεις από 1kWp του CdTe, εκτός από τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας – μπορούν να συγκριθούν με τα αποτελέσματα του Cite το οποίο δεν κατεργάστηκε στη διεργασία ανακύκλωσης (RS-0). Λόγω της θετικής επίδρασης της ανακύκλωσης γυαλιού, η τεχνική ανακύκλωσης με τη χρήση σπασμένων μονάδων (RS-1) οδηγεί σε μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σχέση με την τεχνική χρήσης με άθικτο γυαλί φορέα (RS-2).

Επίσης, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι, τα αποτελέσματα της τεχνικής RS-2 εμφανίζουν υψηλότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και άλλων αερίων έναντι της RS-1, λόγω της αύξησης της κατανάλωσης των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας .

Γ. Πιλοτικό εργοστάσιο ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πάνελ

Το καλοκαίρι του 2003 η γερμανική Solar AG κατασκεύασε ένα πιλοτικό εργοστάσιο ανακύκλωσης πλαισίων πυριτίου στο Freiberg. Εκεί ανακυκλώνονται τόσα πλαίσια όσο και μεμονωμένα κύτταρα. Τα πλαίσια αρχικά διαχωρίζονται στα συστατικά τους σε ένα λέβητα στους 500⁰C. Τα αποσυναρμολογημένα κύτταρα μπορούν πλέον να καταστούν προϊόντα επεξεργασίας και να επαναχρησιμοποιηθούν. Από την άλλη πλευρά τα ανακυκλώμενα κύτταρα παρουσιάζουν ελαφρώς μικρότερη απόδοση από τα αρχικά .

4. Ανακύκλωση οργανικών πλαισίων

Η ανακύκλωση των κυττάρων θα πρέπει να διαχωρίζει, δηλαδή να απομακρύνει τα πλαστικά ή το γυαλί, και μετά να γίνεται ένας καθαρισμός από οτιδήποτε ανεπιθύμητο ώστε να μπορέσουμε να ξαναχρησιμοποιήσουμε τα υποστρώματα πυριτίου που μπορούν να ανακτηθούν όπως επίσης και το γυαλί για άλλα προϊόντα. Τα ηλεκτρόδια πιστεύουμε πως θα μπορούσαν να διαχωριστούν από τα κύτταρα με την χρήση υψηλής θερμοκρασίας πιθανός μεγαλύτερης της θερμοκρασίας όπτησης (δηλαδή διάσπαση σε υψηλές θερμοκρασίες) σε συνδυασμό με μηχανική πίεση ώστε να πάρουμε πίσω τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Για την ανακύκλωση πλαισίων λεπτού υμενίου όπου τα πλαίσια αποτελούνται από τελλουριούχο κάδμιο θα γίνεται με την ίδια διαδικασία θέρμανσης, διαχωρισμού και επαναχρησιμοποίησης των ημιαγωγών αλλά λόγω του τελλουριούχου καδμίου η ανακύκλωση θα πρέπει να βασίζεται επίσης και σε διαδικασίες αντίθετες της εναπόθεσης ατμού και εξάχνωσης (μετατροπή υλικού από στερεό σώμα απευθείας σε αέριο). Λόγω και της ανακύκλωσης του γυαλιού από τα πλαίσια αυτά οδηγεί και σε μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Κατά την γνώμη μας η έκθεση του ημιαγωγού (διοξείδιο του τιτανίου) σε μεγάλες θερμοκρασίες είναι μία μέθοδος για τον διαχωρισμό των υλικών, της χρωστικής ουσίας από το διοξείδιο του τιτανίου ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά σε άλλα πλαίσια ή και αλλού. Στην ουσία το διοξείδιο του τιτανίου είναι μία λευκή σκόνη που χρησιμοποιείτε σε ποικιλία βαφών, σε υφάσματα, σε ηλεκτρονικές διατάξεις και άλλα. Η χρωστική ουσία μέσα από χημικές διαδικασίες θα μπορούσε να μας δώσει πίσω ροδαμίνη ή πράσινο μαλαχίτη που απαιτούνται για την δημιουργία της χρωστικής.

Με κάποια χρήση χημικών διαλυμάτων θα μπορούσαμε να ξεχωρίσουμε τους ηλεκτρολύτες δηλαδή να χωρίσουμε τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη ιωδίου/τριιωδίου από το μεθόξυπροπιονιτρίλιο. Επίσης με την χρήση διάφορων διαλυτών μπορεί να επιτευχθεί η απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών από τα οργανικά υλικά που βρίσκονται στα υποστρώματα των πλαισίων του οργανικού φωτοβολταϊκού. Έτσι θα έχουμε την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε τα οργανικά υλικά και τη χρωστική ουσία ξανά στο μέλλον σε άλλες εφαρμογές.

Όσον αφορά τα οργανικά φωτοβολταϊκά τύπου OPVC που αν κρίνουμε από την διαδικασία κατασκευής τους αποτελούνται από οξείδια του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου, από αλουμίνιο, επαφές τύπου p και n (δότες και αποδέκτες) καθώς και από μείγματα βασισμένα σε φουλλερένια, μέσω διαδικασιών υψηλής θερμοκρασίας σε συνδυασμό με μηχανική πίεση θα μπορεί να γίνει διαχωρισμός αυτών των υλικών για να χρησιμοποιηθούν ξανά σε καινούργια πλαίσια ή και σε άλλες κατασκευές.

Το μόνο αρνητικό χαρακτηριστικό αυτής της διαδικασίας είναι ότι τα καινούργια πλαίσια που θα δημιουργηθούν από τα ανακυκλωμένα υλικά θα παρουσιάζουν ελαφρός μικρότερη απόδοση σε σχέση τα αρχικά.

ix. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την ανακύκλωση του φωτοβολταϊκού πάνελ συνεισφέρουμε στη μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και προλαμβάνουμε τη ρύπανση από τοξικές ουσίες και από ουσίες, που καταστρέφουν το στρώμα του όζοντος. Επίσης, συμβάλλουμε στην εξοικονόμηση ΕΜΘΠΜ 51 ενέργειας και στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Το πιο άμεσο και ορατό όφελος από την ανακύκλωση των πάνελ είναι η μείωση του όγκου των απορριμμάτων και ο περιορισμός του κινδύνου μόλυνσης του περιβάλλοντος από βλαβερές ουσίες. Εκτός από τη συμβολή της στους περιβαλλοντικούς στόχους, η ανακύκλωση έχει ως αποτέλεσμα πολλά οικονομικά οφέλη για τους πολίτες. Μέσω της ανακύκλωσης των πάνελ ελαφρύνεται το κόστος αποκομιδής και μεταφοράς προς τους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α).

Εμείς μάλιστα θα προτείνουμε τον οργανισμό PV CYCLE ο οποίος πρωτοστατεί στο ευρωπαϊκό πρόγραμμα συλλογής και ανακύκλωσης μεταχειρισμένων φωτοβολταϊκών πάνελ. Πρόκειται για έναν ανεξάρτητο οργανισμό που αντιπροσωπεύει σχεδόν το 90% τις Ευρωπαϊκής αγοράς φωτοβολταϊκών, ο οποίος συλλέγει και ανακυκλώνει τις προς απόσυρση φωτοβολταϊκές μονάδες των παραγωγών με τους οποίους συνεργάζεται. Οι κάτοχοι μεταχειρισμένων φωτοβολταϊκών πάνελ μπορούν να τα παραδίδουν σε κάποιο από τα πολλά κέντρα συλλογής του PV CYCLE στην Ευρώπη, χωρίς καμία οικονομική επιβάρυνση. Μετά τη συλλογή τους, τα φωτοβολταϊκά πάνελ οδηγούνται σε συνεργαζόμενα κέντρα ανακύκλωσης του PV CYCLE για την περαιτέρω διαχείρισή τους.

Όλες οι υπηρεσίες είναι δωρεάν για τους κατόχους των πάνελ και χρηματοδοτούνται εξ' ολοκλήρου από τις εταιρίες που συμμετέχουν στο πρόγραμμα. Στο πρόγραμμα αυτό συμμετέχουν οι γνωστότεροι Ευρωπαίοι κατασκευαστές πάνελ, ενώ πρόσφατα εντάχθηκαν και κάποιοι Έλληνες κατασκευαστές. Επίσημο μέλος του οργανισμού PV CYCLE αποτελεί η ελληνική εταιρία ExelGroup η οποία κατασκευάζει ελληνικά φωτοβολταϊκά πλαίσια υψηλής ποιότητας, εξασφαλίζει μέσω της συμμετοχής της στον οργανισμό τη σωστή διαχείριση των πάνελ της μετά την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής τους στην Ευρώπη.

Η απόδοση ενός φωτοβολταϊκού συστήματος μειώνεται μετά από 20 με 30 χρόνια και τότε η αντικατάσταση των μονάδων είναι απαραίτητη. Τα παλιά φωτοβολταϊκά μπορούν να ανακυκλωθούν και μάλιστα το 95% των υλικών μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων μονάδων. Οι κατασκευαστές που παράγουν προϊόντα από ανακυκλωμένα υλικά έχουν τη δυνατότητα να μειώσουν τις ανάγκες τους σε πρώτες ύλες και ενεργειακές πηγές, χρειάζονται λιγότερο εξοπλισμό, λιγότερες εγκαταστάσεις για επεξεργασία και βασίζονται λιγότερο σε ξένα προϊόντα, όπως το πετρέλαιο. Η ανακύκλωση γλιτώνει χρήματα από κατασκευαστές και πελάτες. Ο κλάδος της ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών πάνελ επιδεικνύει σοβαρό έργο στην εθνική οικονομία. Κατά συνέπεια, ανακυκλώνοντας συνεισφέρουμε στο περιβάλλον, στην οικονομία, αλλά και στον πολιτισμό, σεβόμενοι το δικαίωμα στην υγεία, την καθαριότητα και την αισθητική του περιβάλλοντος.

x. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Σταμάτης Δ. Περδίο, “Φωτοβολταϊκές Εγκαταστάσεις”, ΤΕΚΔΟΤΙΚΗ, Αθήνα (2007)
2. W.A. Harrison, “Electronic Structure and the Properties of Solids”, The Physics of the Chemical Bond, Dover, New York (1969)
3. X.A. Παπαγεωργόπουλος, “Φυσική Στερεάς Κατάστασης”, Ιωάννινα (2003)
4. Κ. Παπαγγελής, Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμης Υλικών V, Παν. Πατρών (2006)
5. Halme Janne, Master’s thesis: ‘Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells’, Helsinki University of Technology, 2000
6. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, vol2 – Important role of molecular absorption in photofunctional nanosemiconductors, edited by Arthur T. Edmond
7. Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* 414, 338–344 (2001)
8. William Shockley and Hans J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", *Journal of Applied Physics*, Volume 32 (March 1961), pp. 510-519; DOI:10.1063/1.1736034
9. A De Vos, "Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells", *Journal of Applied Physics D*, Volume 13 Issue 5 (14 May 1980), pp. 839-846
10. Brian O'Regan, Michael Grätzel (24 October 1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature* 353 (6346): 737–740
11. Fordham Max & Partners In Association, *Photovoltaics in Buildings A Design Guide*, London: Crown (1999)
12. RG Breckenridge, WR Hosler, "Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors", *Physical Review* (1953)
13. Hong Lin, Ning Wang, Luozheng Zhang, Chunfu Lin and Jianbao Li, "Preparation and Heat Treatment Effects of TiO₂ nanotubes used in Dye-Sensitized Solar Cells"
14. "Preparation and Heat Treatment Effects of TiO₂ nanotubes used in Dye-Sensitized Solar Cells", T Covered - AZojomo (ISSN 1833-122X), 2007 - azom.com
15. Θωμάς Θ. Στεριόπουλος, Φασματοσκοπικός Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροχημικών Ηλιακών Κυψελίδων, Γενικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών (2006)
16. Συρροκόστας Γιώργος, “Μελέτη και Παρασκευή Ευαισθητοποιημένων Ηλεκτροχημικών Κυψελίδων – Οργανικά Φ/Β”, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών (2007)
17. Ηλίας Σταθάτος, Μετατροπή της Ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική με τη χρήση φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων, Γενικό Τμήμα Τομέας Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών
18. Ismael C. Flores et al, Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte, *J. Phys. Chem. A* 189 (2007) 153–160
19. U. Opara Krasovec et al, Unique TiO₂ paste for high efficiency dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials&Solar Cells* 379-381(2009)
20. Ζ. Σόμπολος, Γ. Συρροκόστας, Π. Γιαννούλης, «Διερεύνηση φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων ευαισθητοποιημένων στοιχείων TiO₂», εργασία του Εργαστήριο Ενέργειας και Περιβάλλοντος, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών
21. Nazeeruddin M.K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker, Muller E., Liska P., Vlachopoulos N., and Gratzel M. ‘Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis(2,2’-

- bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II)Charge-Transfer Sensitizers(X=Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes', Journal of the American Chemical Society 115, p. 6382-6390, (1993)
22. S.Ito, M.K.Nazerudin, P.Liska, P.Comte, R.Charvet, P. Pe 'chy , M.Jirousek, A.Kay,S.M. Zakeeruddin, M.Gratzel, Photovoltaic characterization of dye- sensitized solar cells: effect of device masking on conversion efficiency, Prog. Photovolt. Res.Appl.14 (2006) 589–601
 23. D. Kuang, P. Wang, S. Ito, et al., Stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on tetracyanoborate ionic liquid electrolyte, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 7732–7733
 24. [υπό δημοσίευση] Ευαγγελία Μαράτου, “Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Χαμηλοδιαστάτων Ημιαγωγών Αλογονιδίων του Μολύβδου κα Χαλκογενιδίων” Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης στα πλαίσια του Π.Μ.Σ στην «Επιστήμη των Υλικών», Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα (2010)
 25. P. Balraju, Manish Kumar, M.S. Roy, G.D. Sharma, Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO₂ electrode and PEDOT: PSS counter electrode, (Synthetic Metals 159 (2009) 1325–1331)
 26. Claudia Longo, Marco-A. De Paoli, Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials, (Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003)
 27. Christof Woll-WILEY-VCH, “Organic Electronics”
 28. OE-A, ”Roadmap for Organic and Printed Electronics”,(2011),(4th Edition)
 29. Colin Pratt “Conducting Polymers” ,(1996)
 30. Tom J.Savenije , “Organic Solar Cells”
 31. Myung-Su Kim , “Understanding Organic Photovoltaic Cells , “2009”
 32. Ossila , “the Ossila Organic Photovoltaic(OPV) and organic light emitting Diode (OLED) Fabrication Manual
 33. Hagen Klauk , ”Organic Thin-Film transistors” , (2010)
 34. Prof.Vladimir Bulovic ,”organic optoelectronics”,(2003)
 35. Stelios Choulis ,”Introductions to Organic Photovoltaics”

Ιστοσελίδες

1. http://photonicswiki.org/index.php?title=Main_Page#Organic_Light_Emitting_Diodes (10/9/2013)
2. <http://www.polyera.com/basic-devices/organic-thin-film-transistors> (10/9/2013)
3. <http://www.solarcell.net.in/organic-solar-cells/> (10/9/2013)
4. www.pvsolarchina.com (10/9/2013)
5. www.solarsystems.com.au (12/9/2013)
6. www.solarpanels-china.com (12/9/2013)
7. www.pvcycle.org (25/10/2013)
8. www.solar-systems.gr (12/9/2013)
9. www.renewableenergyfocus.com (25/10/2013)
10. www.electrocycle.gr (25/10/2013)

11. <http://www.sunblog.org/perivallon/2013/04/%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%BA%CF%8D%CE%BA%CE%BB%CF%89%CF%83%CE%B7-%CF%86%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CF%84%CE%B1%CF%8A%CE%BA%CF%8E%CE%BD-95-%CF%84%CF%89%CE%BD-%CF%85%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD-14422.html>
(25/10/2013)
12. <http://www.sunblog.org/%CF%80%CE%B1%CE%BD%CE%B5%CE%BB/2012/12/pv-cycle-%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%BA%CF%8D%CE%BA%CE%BB%CF%89%CF%83%CE%B7-%CF%86%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CF%84%CE%B1%CF%8A%CE%BA%CF%8E%CE%BD-%CF%80%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CF%83%CE%AF%CF%89%CE%BD-10232.html> (25/10/2013)
13. <http://www.elecnetsolar.gr/anakluklosi-fotovoltaikon-panel/> (25/10/2013)