

Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου
Σχολή Μηχανικών
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών



Πτυχιακή Εργασία

«Εφαρμογή της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων σε σύγχρονα φωτοβολταϊκά συστήματα»



Φοιτητής : Θανόπουλος Νικόλαος Α.Μ. 7138

Επιβλέπων καθηγητής : Δρ. Γραμματικόπουλος Σπυρίδων

Πάτρα 2021

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	3
Πρόλογος.....	7
Περίληψη.....	9
Abstract.....	11
Εισαγωγή.....	15
Κεφάλαιο 1.....	17
Λεπτά υμένια.....	17
1.1 Εισαγωγή.....	17
1.2 Εξάχνωση.....	18
1.2.1 Θερμική εξάχνωση.....	19
1.2.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (E.B.E).....	20
1.3 Spin coating.....	21
1.4 Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (PLD).....	22
1.5 Μέθοδος ιοντοβολής (Sputtering).....	23
1.5.1 Direct Current (DC) Sputtering.....	24
1.5.2 Alternating Current / Radio Frequency (AC/RF) Sputtering.....	25
1.5.3 Magnetron Sputtering.....	26
1.5.3.1 Επίπεδη Magnetron sputtering.....	27
1.5.3.2 Κυλινδρική Magnetron sputtering.....	28
1.6 Reactive magnetron sputtering.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	31
Ανάπτυξη λεπτών υμενίων σε υποστρώματα.....	31
2.1 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων.....	31
2.2 Συνένωση πυρήνων.....	32
2.2.1 Πυρωσυσσωμάτωση.....	33
2.2.2 Μηχανισμός Ostwald Ripening.....	34

2.2.3 Μετανάστευση συσσωμάτων.....	35
2.3 Δυνάμεις στην διεπιφάνεια υμενίου – υποστρώματος	35
Κεφάλαιο 3	39
Φωτοβολταϊκή τεχνολογία.....	39
3.1 Εισαγωγή.....	39
3.2 Ημιαγωγοί τύπου-n και τύπου-p	41
3.3 Εισαγωγή στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	42
3.3.1 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και λεπτά υμένια	43
3.4 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο	44
3.5 Βαθμός απόδοσης φωτοβολταϊκού στοιχείου	46
Κεφάλαιο 4	49
Κλασσικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	49
4.1 Εισαγωγή.....	49
4.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα πρώτης γενιάς.....	50
4.3 Φωτοβολταϊκά συστήματα δεύτερης γενιάς (λεπτών υμενίων).....	51
4.3.1 Λεπτά υμένια άμορφου πυριτίου (a-Si).....	51
4.3.2 Δισεληνιούχος Ίνδιο-Χαλκός (CuInSe ₂) - CIGS	52
4.3.4 Αρσενιούχο Γάλλιο (GaAs).....	54
Κεφάλαιο 5	57
Προηγμένα Φωτοβολταϊκά συστήματα	57
5.1 Φωτοβολταϊκά συστήματα τρίτης γενιάς	57
5.2 Φωτοευαίσθητα φωτοβολταϊκά συστήματα (DSSC)	58
5.2.1 Δομή φωτοευαίσθητων φωτοβολταϊκών στοιχείων	58
5.3 Οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα (OPV).....	61
5.3.1 Οργανικοί ημιαγωγοί.....	62
5.3.2 Δομή και λειτουργία οργανικών φωτοβολταϊκών συστημάτων	63
5.4 Περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά συστήματα (PSC).....	64
5.4.1 Κρυσταλλική δομή περοβσκίτη.....	65

5.4.2 Εξέλιξη των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών στοιχείων	66
5.4.3 Περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά άνθρακα χωρίς υλικό μετακίνησης οπών (C-PSCs without HTM)	68
5.4.3.1 Meso C-PSCs	69
5.4.3.2 Ενσωματωμένα C-PSCs (Embedment C-PSCs)	70
5.5 Μετάβαση από περοβσκιτικές κυψελίδες (PSC) σε περοβσκιτικές μονάδες (PSM)	74
5.6 Τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων	77
Κεφάλαιο 6	79
Φωτοβολταϊκά ενσωματωμένα σε κτήρια (BIPV)	79
6.1 Εισαγωγή	79
6.2 Κατηγορίες BIPV	79
6.2.1 Λεπτά φωτοβολταϊκά φύλλα (BIPV foils)	80
6.2.2 Φωτοβολταϊκά πλακίδια (BIPV tiles)	81
6.2.3 Φωτοβολταϊκές μονάδες (BIPV modules)	81
6.2.4 Φωτοβολταϊκοί υαλοπίνακες (BIPV glazing products)	82
6.2.5 Φωτοβολταϊκά συστήματα εφαρμοσμένα σε κτήρια (BAPV)	83
6.3 Οικονομική βιωσιμότητα των BIPV	84
Κεφάλαιο 7	87
Συμπεράσματα	87
Βιβλιογραφία	90

Πρόλογος

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκτελέστηκε στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του πανεπιστημίου Πελοποννήσου.

Η ταχύτατη κλιματική αλλαγή, η ραγδαία μείωση των ορυκτών καυσίμων και οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες μας για ενέργεια εμφανίζουν πιο έντονα από ποτέ την ανάγκη να επενδύσουμε στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η χρήση της κινητικής ενέργειας του νερού χρησιμοποιείται ήδη από την αρχαιότητα, με τον ήλιο και τον άνεμο να έχουν μπει στον κύκλο των πηγών ενέργειας εδώ και αρκετά χρόνια. Παρόλα αυτά όμως τα ποσοστά χρήσης και απόδοσης τους είναι ακόμα χαμηλά με το μέσο φωτοβολταϊκό σύστημα να φτάνει έναν βαθμό απόδοσης της τάξης του 20-23%. Εδώ έρχεται να μας βοηθήσει η συνεχώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία των υλικών που μπορεί να μας προσφέρει νέα και προηγμένα υλικά όπως και προηγμένες τεχνολογίες σαν αυτή των λεπτών υμενίων. Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων πρόκειται για την πλέον ανερχόμενη τεχνολογία στον χώρο της αποκάλυψης επιφανειών και την πιο προηγμένη αυτή τη στιγμή αφού αποτελεί κομμάτι της νανοτεχνολογίας, έναν κλάδο της μηχανικής που μόλις των προηγούμενο αιώνα ξεκινήσαμε να μελετάμε και να επεξεργαζόμαστε.

Στην εργασία που ακολουθεί θα μελετηθεί η τεχνολογία των λεπτών υμενίων, οι διαδικασίες δημιουργίας και εναπόθεσης τους, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους και τέλος η εφαρμογή τους σε προηγμένα φωτοβολταϊκά συστήματα με σκοπό την επίτευξη καλύτερου βαθμού απόδοσης από τα ήδη υπάρχοντα.

Ευχαριστίες πρέπει να αποδοθούν στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Σπυρίδων Γραμματικόπουλο για την συνεχή παρακολούθηση και καθοδήγηση του στην εργασία αυτή. Καθώς επίσης και στους κυρίους Καλαράκη και Τσίρκα για την περεταίρω καθοδήγηση.

Περίληψη

Η πτυχιακή εργασία που ακολουθεί πραγματεύεται την τεχνολογία των λεπτών υμενίων στα φωτοβολταϊκά συστήματα και συγκεκριμένα στα σύγχρονα φωτοβολταϊκά συστήματα. Αρχικά αναλύεται διεξοδικά η τεχνολογία των λεπτών υμενίων και έπειτα στην εργασία γίνεται μια αναφορά στα φωτοβολταϊκά συστήματα πρώτης γενιάς ενώ δίνεται μεγαλύτερη βαρύτητα στα δεύτερης και τρίτης γενιάς.

Αναλυτικότερα, το πρώτο κεφάλαιο κάνει την εισαγωγή στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων και αναλύει τις τεχνικές εναπόθεσης τους. Δίνεται βάση στις φυσικές τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων με τις βασικότερες από αυτές να παρουσιάζονται παρακάτω. Στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται μια μικρή αναφορά και στις χημικές τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων.

Το δεύτερο κεφάλαιο αναλύει όλους τους μηχανισμούς και την διαδικασία της ανάπτυξης ενός λεπτού υμενίου πάνω σε ένα συμπαγές στερεό υπόστρωμα. Συγκεκριμένα δίνονται οι διαφορετικοί τρόποι συνένωσης των μορίων που αποτελούν το λεπτό υμένιο και όλη η διαδικασία από την εναπόθεση των μορίων μέχρι στον σχηματισμό ενός ομοιόμορφου φιλμ.

Το τρίτο κεφάλαιο είναι αυτό στο οποίο γίνεται μια αναφορά στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και αναλύεται η φωτοβολταϊκή τεχνολογία, η φυσική δηλαδή πίσω από το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Γίνεται ανάλυση της αγωγιμότητας των υλικών, εξετάζεται τι είναι η αγωγιμότητα και πως επιτυγχάνεται. Ακολουθώς, παρουσιάζονται οι ημιαγωγοί με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία δηλαδή οι ημιαγωγοί p και n , τα χαρακτηριστικά και η λειτουργία τους. Στο τρίτο κεφάλαιο επίσης γίνεται πολύ αναλυτική παρουσίαση της αρχής λειτουργίας ενός κλασσικού φωτοβολταϊκού συστήματος. Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό εξετάζεται ο βαθμός απρόσοδης των φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται μια γενική εισαγωγή στα φωτοβολταϊκά συστήματα και ακολουθεί μια αναφορά στα φωτοβολταϊκά πρώτης γενιάς τα οποία χρησιμοποιούνται περισσότερο από όλα εμπορικά μέχρι και σήμερα. Ακολουθούν τα συστήματα δεύτερης γενιάς τα οποία βασίζονται στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων, όλα τα συστήματα αυτά παρουσιάζονται και αναφέρονται τα αρνητικά τα θετικά τους καθώς και η διαδικασία παρασκευής τους και ο βαθμός απόδοσης τους.

Το πέμπτο είναι το κεφάλαιο στο οποίο αναλύεται η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών συστημάτων. Γίνεται μικρή ιστορική αναδρομή των σύγχρονων

φωτοβολταϊκών στοιχείων και ακολουθεί ανάλυση των βασικών συστημάτων της τρίτης γενιάς. Επίσης παρουσιάζεται η αναλυτική αρχιτεκτονική και αρχή λειτουργίας για καθένα από αυτά τα συστήματα. Δίνεται μεγάλη έμφαση στα φωτοβολταϊκά συστήματα περοβσκίτη. Στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται μια μικρή αναφορά στην τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων η οποία όμως είναι ακόμα σε πολύ πρώιμο στάδιο.

Το έκτο κεφάλαιο πραγματεύεται την ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών συστημάτων σε νέα κτήρια αλλά και την ένταξη τους σε ήδη υπάρχοντα. Παρουσιάζονται οι κατηγορίες των φωτοβολταϊκών συστημάτων που ενσωματώνονται στη δομή κτηρίων. Τέλος γίνεται μια σύντομη αναφορά στις μονάδες αυτές από οικονομικής σκοπιάς.

Στο έβδομο κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζονται τόσο τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της όσο και οι προσωπικές προτάσεις του συγγραφέα πάνω στο θέμα.

Το όγδοο και τελευταίο κεφάλαιο συμπεριλαμβάνει όλη την βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για το κείμενο και τις εικόνες και τα διαγράμματα της εργασίας.

Abstract

The following thesis investigates thin film technology and its application on advanced photovoltaic systems. Firstly thin film technology is thoroughly analyzed, later the first generation of photovoltaic systems is mentioned whereas deeper analysis is provided on the second and third generation of photovoltaics.

In more detail, the first chapter serves as an introduction to thin film technology in general, while at the same time it deconstructs the basic deposition methods of thin films with more emphasis being given to the physical vapor deposition methods and a mention of the chemical ones.

The second chapter, dives in the structure of thin films by analyzing the mechanics that allow the formation of a thin film on a solid bulk surface. Furthermore all the coalescence methods for thin film formation are presented.

In the third chapter there is a brief mention on electromagnetic radiation and its effects on thin films. Later in the same chapter the physics behind the photovoltaic effect is meticulously analyzed. In particular, it is discussed what conductivity is and how elements achieve it. Following that, semiconductors are presented and then investigated in depth with the weight of the presentation being on the p-n junction. After that, the working principal of a classic photovoltaic system is analyzed and in the end of the chapter the performance level of photovoltaics is shown.

The fourth chapter presents the first generation of photovoltaic systems which still dominate the market share. Later in the chapter the second generation of photovoltaics is examined. The second generation is the first to incorporate the thin film technology in photovoltaics. The advantages and disadvantages of each system is presented in this chapter.

The fifth chapter is the one where the third generation of photovoltaic systems is analyzed. Firstly, there is a brief historical recursion on the development of contemporary photovoltaic systems and then the thorough analysis of third generation photovoltaic systems takes place. Furthermore, the working principal and the analytic architecture of each system is reviewed. Big emphasis is given perovskite, an element that is fundamental in the construction of contemporary

photovoltaic systems due to its superior characteristics. The history and crystal structure of perovskite are also mentioned. In the end of this chapter the fourth generation of photovoltaic systems is mentioned.

The sixth chapter investigates the integration of photovoltaic systems in new buildings and their application on already existing ones. all the categories of building integrated/applied photovoltaic systems (BAPV/BIPV) are presented with their advantages and disadvantages. Lastly, a brief economic evaluation of sustainability of BAPVs and BIPVs is presented.

On the seventh chapter the conclusions of the thesis are being drawn. Also there are personal suggestions of the writer regarding the topic.

The eighth and last chapter of this thesis constitutes the bibliography used in the pictures charts and text.

Υπεύθυνη Δήλωση Φοιτητή: Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Φοιτητής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο Φοιτητής

.....
(Υπογραφή)

Εισαγωγή

Ο όρος νανοεπιστήμη έχει μπει στο επίκεντρο της επιστημονικής κοινότητας ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 80 (1). Το πρόθεμα “νάνο” σύμφωνα με το διεθνές σύστημα μονάδων (SI) αναφέρεται σε μεγέθη ένα δισεκατομμύριο φορές μικρότερα του μέτρου, της τάξης δηλαδή του 10^{-9} . (2). Όπως έχει αναφερθεί από τον βραβευμένο με Νόμπελ Richard Feynman οι νόμοι της φυσικής δεν μας εμποδίζουν από το να κατασκευάσουμε και να επεξεργαστούμε την ύλη στη νανοκλίμακα, αντίθετα με την βοήθεια της θερμοδυναμικής και της κβαντικής φυσικής μπορούμε να προβλέψουμε τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων (3). Έτσι ο όρος νανοτεχνολογία και νανοεπιστήμη περιλαμβάνει όλες αυτές τις διεργασίες που γίνονται σε αυτή την τάξη μεγέθους

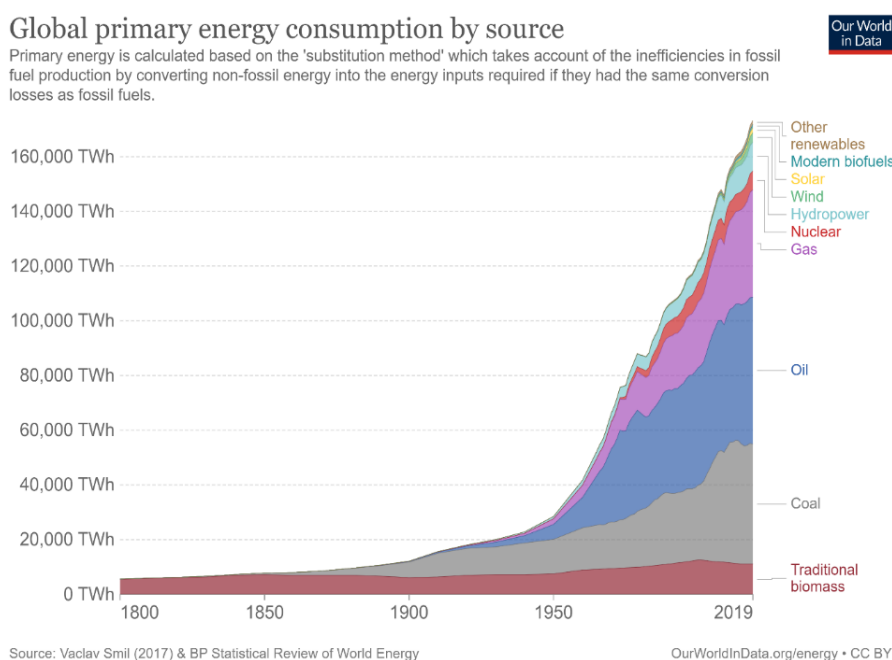
Από ερευνητικής άποψης η νανοεπιστήμη δεν είναι κάτι νέο καθώς ήδη από τον 19^ο αιώνα επιστήμονες όπως ο William Robert Grove το 1852 και ο Michael Faraday το 1857 παρατηρούν αλλαγές στις ιδιότητες των υλικών όταν αυτά φτάνουν στην νανοκλίμακα και μέχρι το 1877 γίνονται τις πρώτες εναποθέσεις λεπτών υμενίων σε καθρέφτες (4).

Τα λεπτά υμένια σήμερα εφαρμόζονται σε ένα μεγάλο και ποικίλο φάσμα πεδίων και τεχνολογιών όπως η μικροηλεκτρονική και τα μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα κοινώς γνωστά ως M.E.M.S , την οπτική και την επιφανειακή κατεργασία. Ακόμα και στην καθημερινή μας ζωή ερχόμαστε πολύ συχνά σε επαφή με την τεχνολογία αυτή καθώς τα λεπτά υμένια πέρα από τις προηγμένες τους εφαρμογές που αναφέρθηκαν παραπάνω χρησιμοποιούνται και σε διαδικασίες όπως η επικάλυψη αντικειμένων και εργαλείων καθημερινής χρήσης με σκοπό την προφύλαξη τους από τη διάβρωση και τη φθορά παραδείγματα της εφαρμογής αυτής των λεπτών υμενίων μπορούμε να βρούμε τόσο σε κοσμήματα όσο και σε πολύ πιο απλά αντικείμενα όπως ρολόγια και μαχαίρια. Η επιστήμη των λεπτών υμενίων έχει καθιερωθεί σήμερα ως ένα “μέσο” για την παραγωγή νέων και προηγμένων υλικών και διατάξεων, που παρουσιάζουν νέες ιδιότητες και συμπεριφορά (5).

Παρακάτω θα αναπτυχθούν αναλυτικά οι βασικές μέθοδοι εναπόθεσης των λεπτών υμενίων και στη συνέχεια θα ελεγχθεί ποια η ποιες από αυτές είναι κατάλληλες για την εναπόθεση υμενίων πάνω σε μη μεταλλικά υλικά καθώς σκοπός της εργασίας ,όπως έχει αναφερθεί ξανά, είναι η εναπόθεση λεπτών υμενίων σε φωτοβολταϊκά συστήματα.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι μια από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας ως πηγή παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος. Μέσο του φωτοβολταϊκού φαινομένου τα πάνελ απορροφούν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του ηλίου και την μετατρέπουν σε ηλεκτρικό ρεύμα έτοιμο για χρήση η και για αποθήκευση. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον ήλιο , με τη χρήση φωτοβολταϊκών πάνελ, αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας άρα δεν είναι επιβλαβείς για το ήδη επιβαρυσμένο περιβάλλον. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως χρόνο με το χρόνο τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων τα οποία αποτελούσαν την πρωταρχική μας πηγή ενέργειας μειώνονται ταχύτατα ωθώντας μας έτσι στην αναζήτηση νέων τρόπων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Εδώ είναι που έρχονται να μας προσφέρουν την λύση οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Α.Π.Ε.) Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα οι ανάγκες μας για ενέργεια έχουν αυξηθεί εκθετικά τα τελευταία χρόνια. Η αύξηση αυτή των ενεργειακών αναγκών σε συνδυασμό με την αντίστοιχη μείωση των ορυκτών καυσίμων μας ωθούν στο να βελτιώσουμε τη χρήση των Α.Π.Ε.

Όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια, ένας τρόπος να βελτιωθούν τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι με την χρήση της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων που θα τους προσφέρουν τόσο μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης της ηλιακής ενέργειας όσο και μεγαλύτερη ικανότητα μετατροπής της ενέργειας αυτής σε ηλεκτρική, αυξάνοντας έτσι τον βαθμό απόδοσης τους



Εικόνα 1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας σε TW (6).

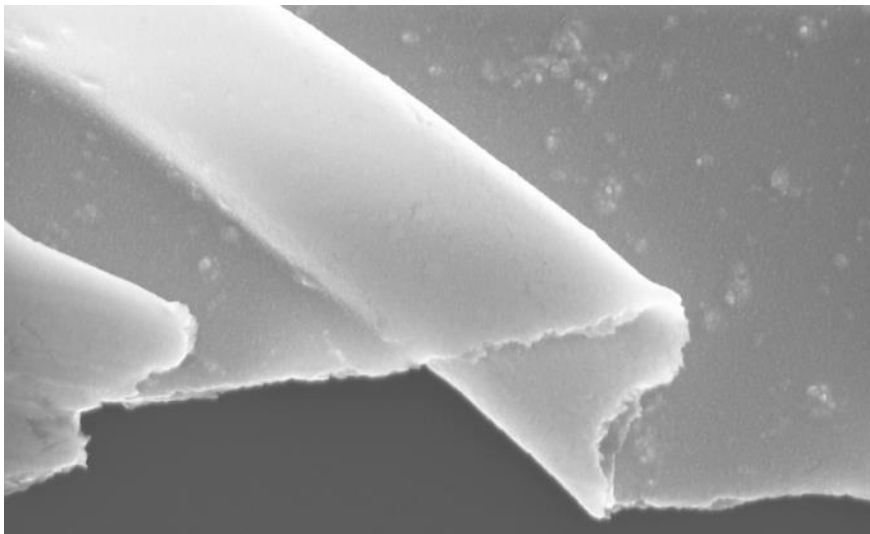
Κεφάλαιο 1

Λεπτά υμένια

1.1 Εισαγωγή

Λεπτό υμένιο (thin film) ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από την εναπόθεση ατόμων ενός υλικού στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού (εικόνα 1.1). Οι ιδιότητες των λεπτών υμενίων σε σχέση με τα στερεά υλικά παρόμοιας χημικής σύστασης, είναι διαφορετικές. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο πολύ μικρό πάχος τους, το οποίο μπορεί να κυμαίνεται από μερικά Å έως και μερικές εκατοντάδες μm, και στην χαρακτηριστική δομή που αυτά παρουσιάζουν. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, ο σχηματισμός του υμενίου γίνεται σε θερμοκρασίες αρκετά μικρότερες από την θερμοκρασία τήξης του αντίστοιχου στερεού υλικού και έχουμε την απότομη συμπύκνωση της αέριας φάσης των εναποτιθέμενων σωματιδίων. Αυτό σημαίνει ότι η ανάπτυξη του υμενίου συμβαίνει υπό συνθήκες πολύ μακριά από την θερμοδυναμική ισορροπία. Συνέπεια όλων αυτών είναι να υπάρχει μία διαφοροποίηση των οπτικών, μηχανικών και δομικών ιδιοτήτων ανάμεσα στα λεπτά υμένια και τα αντίστοιχά τους στερεά υλικά.

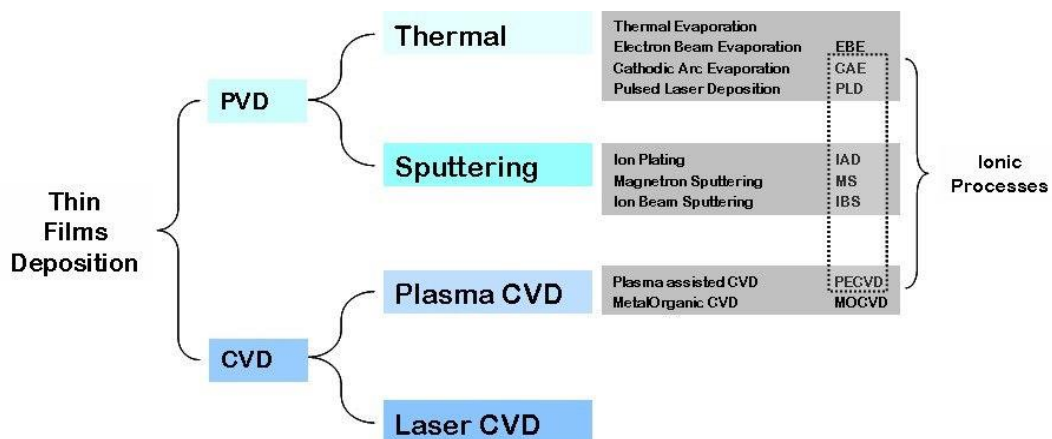
Τα λεπτά υμένια αποτελούν κομμάτι της νανοτεχνολογίας ως εκ τούτου η παρασκευή και εναπόθεση τους πάνω σε ένα στερεό, είτε αυτό είναι μέταλλο η όχι , γίνεται με διάφορες εξειδικευμένες μεθόδους οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.



Εικόνα 1.1: Φωτογραφία μικροσκοπίου λεπτού υμενίου (7).

Οι μέθοδοι εναπόθεσης ενός λεπτού υμενίου χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες η πρώτη είναι η Φυσική εναπόθεση ατμών η αλλιώς PVD από τα αρχικά των αγγλικών λέξεων *Physical vapor deposition* και η δεύτερη είναι η Χημική εναπόθεση ατμών η αλλιώς CVD δηλαδή *Chemical vapor deposition*. Βασική ομοιότητα των δύο μεθόδων είναι ότι και οι δυο διεξάγονται μέσα σε θάλαμο κενού και η κύρια διαφορά μεταξύ τους είναι ότι στην PVD μέθοδο δεν έχουμε αντίδραση των μορίων, που θα αποτελέσουν το λεπτό υμένιο, με άλλο αέριο, σε αντίθεση με την CVD που έχουμε αέρια να αντιδρούν και να εναποτίθεται το προϊόν της αντίδρασης τους στο στόχο. Οι PVD μέθοδοι είναι πιο εύκολο να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία, όπως και γίνεται, καθώς σαν μέθοδοι είναι πολύ πιο απλές τόσο στην εφαρμογή τους όσο και στον απαιτούμενο εξοπλισμό, πράγμα που τις κάνει και από οικονομικής άποψης πολύ πιο προσιτές.

Πέρα από τις δυο βασικές τεχνικές εναπόθεσης και τα παρακλάδια τους υπάρχουν και άλλες οι οποίες δεν ανήκουν σε κάποια από τις προηγούμενες κατηγορίες όπως για παράδειγμα η διαδικασία Spin coating.



Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση των επιμέρους διαχωρισμών των βασικών μεθόδων εναπόθεσης λεπτών υμενίων (7).

1.2 Εξάχνωση

Η διαδικασία της εξάχνωσης είναι η πρώτη ιστορικά διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση λεπτών υμενίων πάνω σε έναν στόχο.

Χαρακτηρίζεται από την απλότητα, την ευκολία της και το σχετικά χαμηλό κόστος του εξοπλισμού της.

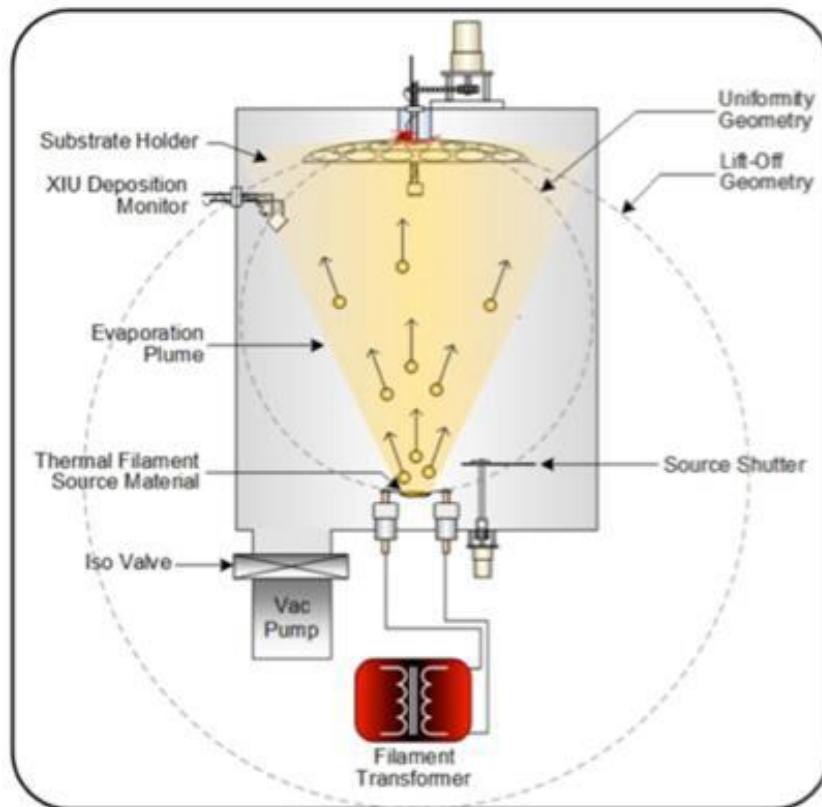
Παρόλο που πρόκειται για μια παλιά και απλή μέθοδο εναπόθεσης διακρίνεται και για το μεγάλο ποσοστό ποιότητας και καθαρότητας στα υμένα που παράγει. Ένα ακόμα θετικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής που την έκανε κατάλληλη και για βιομηχανική χρήση, πριν αντικατασταθεί από νεότερες μεθόδους, είναι οι μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης που επιτυγχάνει.

Η διαδικασία της εξάχνωσης ξεκίνησε από την απλούστερη μορφή της που είναι η θερμική εξάχνωση και αργότερα εξελίχθηκε στην πιο σύγχρονη και τεχνολογικά προηγμένη μορφή της την εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων γνωστή και ως E.B.E. από τις αγγλικές λέξεις electron beam evaporation.

1.2.1 Θερμική εξάχνωση

Η θερμική εξάχνωση όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ήταν η πρώτη διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων.

Κατά την διαδικασία αυτή έχουμε εντός του θαλάμου κενού τον στόχο και το υπόστρωμα. Το στοιχείο που πρόκειται να εξατμιστεί και τα μόρια του να γίνουν το λεπτό υμένιο πάνω στο υπόστρωμα τοποθετείται μέσα σε ένα πυρίμαχο σκεύος και θερμαίνεται. Το σκεύος που χρησιμοποιείται κάθε φορά εξαρτάται από το στοιχείο που πρόκειται να εξατμιστεί καθώς σκοπός είναι να μην υπάρχει αντίδραση του στοιχείου του στόχου με το στοιχείο του σκεύους που το περιλαμβάνει, χαρακτηριστικά παραδείγματα δοχείων είναι από αλουμίνα (Al_2O_3), ζιρκόνια ($ZrSiO_4$), βολφράμιο (W) και ταντάλιο (Ta). Είναι πιθανόν να έχουμε και κεραμικό δοχείο, στην περίπτωση αυτή τυλίγεται αντίσταση γύρω του και το θερμαίνει, επίσης σε περίπτωση μετάλλου έχουμε την απευθείας εφαρμογή τάσης στα άκρα του που το θερμαίνει. Οι θερμοί ατμοί που προκύπτουν από την διαδικασία αυτή φτάνουν στην απέναντι μεριά του θαλάμου κενού όπου βρίσκεται το κρύο σχετικά υπόστρωμα και εκεί συμπυκνώνονται δημιουργώντας το λεπτό υμένιο. Παρακάτω φαίνεται τόσο η διάταξη όσο και η διαδικασία της θερμικής εξάχνωσης.



Εικόνα 1.3: Διαδικασία θερμικής εξάχνωσης (8).

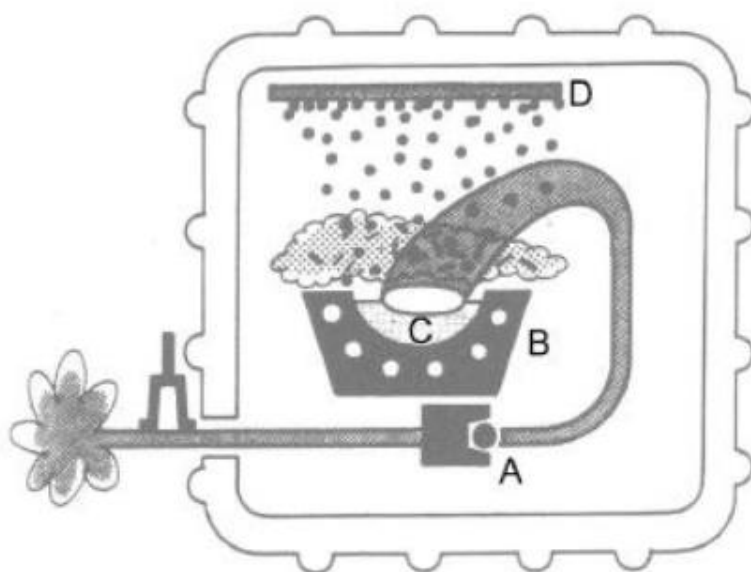
1.2.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (E.B.E)

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων αποτελεί εξέλιξη της κλασσικής μεθόδου εξάχνωσης με θερμότητα. Εδώ έχουμε λίγο πιο σύνθετη διάταξη για την διεξαγωγή της εναπόθεσης και ως επακόλουθο και πιο σύνθετη διαδικασία.

Αναλυτικότερα, η θέρμανση εδώ γίνεται με μεταφορά κινητικής ενέργειας από μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής έντασης η οποία πέφτει πάνω στο υλικό που πρόκειται να εξατμιστεί. Το υλικό του στόχου βρίσκεται μέσα σε δοχείο που ψύχεται, η ψύξη αυτή του δοχείου ενώ ταυτόχρονα το στοιχείο μέσα του εξατμίζεται έχει σκοπό την αποφυγή φαινομένων κραματοποίησης ανάμεσα στο στόχο και το δοχείο. Η δέσμη των ηλεκτρονίων εκπέμπεται από ένα νήμα συνήθως βολφραμίου στο οποίο εφαρμόζεται πολύ υψηλή τάση της τάξης των 7KV. Η καθοδήγηση της δέσμης στο επιθυμητό σημείο του στόχου γίνεται με την βοήθεια ενός ταλαντευόμενου μαγνητικού πεδίου το οποίο έχουμε δημιουργήσει μέσα στον θάλαμο με τη βοήθεια δυο ηλεκτρομαγνητών. Ανάλογα με την ένταση και την συχνότητα ταλάντωσης του μαγνητικού πεδίου καθορίζεται η διάμετρος της δέσμης ηλεκτρονίων, συνήθως η

διάμετρος αυτή κυμαίνεται από 0,25 έως 1 cm² όσο για την ισχύ της δέσμης αυτή συνήθως είναι 60 kW/cm². Αυτή η ενέργεια προσκρούει στον στόχο εξατμίζοντας τα μόρια της επιφάνειας του προς το υπόστρωμα. Ο ρυθμός εξάχνωσης αυξάνεται εκθετικά με την ισχύ μέχρι που φτάνει σε μια κρίσιμη τιμή εκεί όπου οι ατμοί του εξατμιζόμενου στοιχείου είναι τόσο πυκνοί που απορροφούν τη δέσμη διακόπτοντας την διαδικασία.

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων έχει δυο σημαντικά πλεονεκτήματα το πρώτο είναι το πολύ μικρό ποσοστό προσμίξεων στα υμένια που παράγει το δεύτερο ο υψηλός ρυθμός εναπόθεσης, πλεονεκτήματα που την έκαναν την κυρίαρχη τεχνική εναπόθεσης στην βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής (9).



Εικόνα 1.3.1: Μέθοδος εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων σχηματικά. Στο σχήμα φαίνονται: A η πηγή της δέσμης ηλεκτρονίων, B η ψυχόμενη βάση του στόχου C ο στόχος και D το υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσεται το λεπτό υμένιο (8).

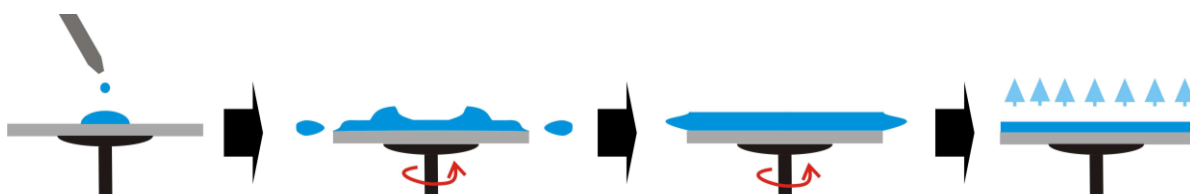
1.3 Spin coating

Η μέθοδος spin coating είναι ίσως η πιο απλή μέθοδος στην διεξαγωγή και την κατανόηση της. Βασικοί παράγοντες για την εναπόθεση λεπτών υμενίων με τη μέθοδο αυτή είναι η γωνιακή ταχύτητα και ακολούθως η κεντρομόλος δύναμη όπως επίσης και τα μl (μικρολίτρα) διαλύματος που αποτελούν το λεπτό υμένιο.

Αναλυτικότερα, έχουμε μια περιστρεφόμενη επιφάνεια πάνω στην οποία τοποθετείτε το υπόστρωμα και εφαρμόζεται κενό με σκοπό την ακινητοποίηση του.

Μόλις δημιουργηθεί το κενό εναποθέτουμε στο κέντρο του υποστρώματος το λεπτό υμένιο σε μορφή διαλύματος με την βοήθεια μιας σύριγγας ή ενός σταγονόμετρου. Έπειτα ξεκινά η περιστροφή η οποία χωρίζεται συνήθως σε δυο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο έχουμε την εξάπλωση του διαλύματος πάνω στο υπόστρωμα με χαμηλές στροφές (300-700 στρ/λεπτό) μόλις απλωθεί ομοιόμορφα με την βοήθεια της κεντρομόλου δύναμης που αναπτύσσεται λόγω της γωνιακής ταχύτητας περνάμε στο δεύτερο στάδιο όπου έχουμε γρηγορότερη περιστροφή (1000-6000 στρ/λεπτό) για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή ομοιόμορφων και ποιοτικών υμενίων (10).

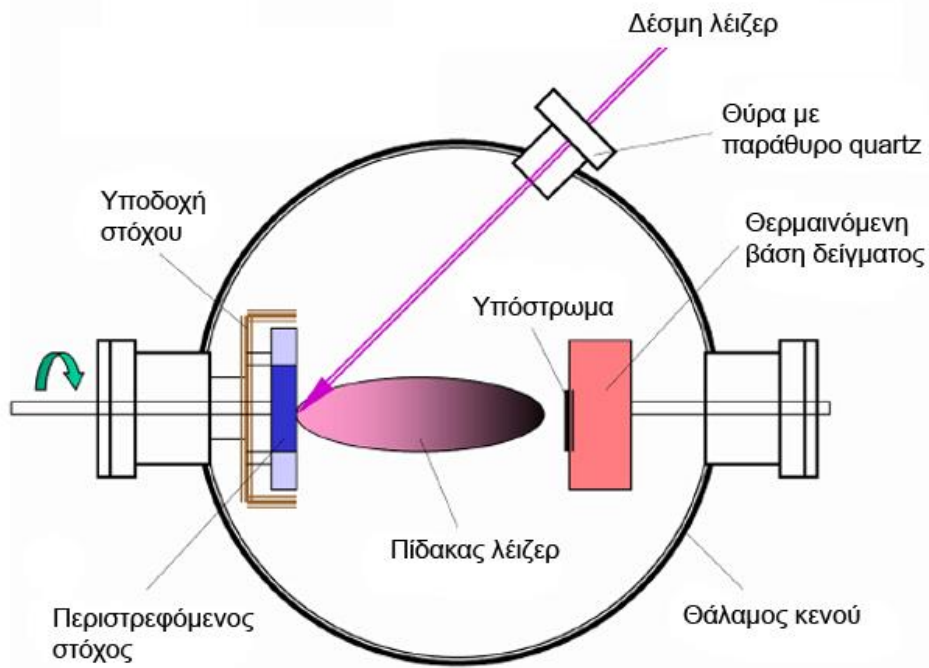


Εικόνα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας *spin coating* (10).

1.4 Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (PLD)

Κατά την εναπόθεση με παλμικό λέιζερ έχουμε και πάλι θάλαμο κενού, μέσα εκεί ένας εστιασμένος παλμός λέιζερ χτυπά τον στόχο. Τα μόρια αφού χτυπηθούν από το λέιζερ αποκαλούνται από την επιφάνεια του στόχου και κατευθύνονται προς την απέναντι μεριά του θαλάμου όπου υπάρχει το υπόστρωμα. Εκεί εναποτίθενται δημιουργώντας το λεπτό υμένιο.

Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από τα ακόλουθα πλεονεκτήματα, αρχικά υπάρχει απόλυτος έλεγχος του ρυθμού εναπόθεσης ελέγχοντας την δέσμη λέιζερ, ακόλουθα μπορούμε να ανατήξουμε πολύπλοκες δομές με ευκολία με τη μέθοδο αυτή και επίσης έχουμε έλεγχο στην στοιχειομετρία του εναποτιθέμενου υμενίου. Τέλος πρέπει να αναφερθεί πως η μέθοδος αυτή μπορεί να μετατραπεί και σε CVD μέθοδο με την εισαγωγή στον θάλαμο ενός αερίου που θα αντιδρά με το εξαμιζόμενο από το στόχο νέφος. Η παραλλαγή αυτή είναι γνωστή ως Reactive PLD (11).



Εικόνα 1.5: Σχηματική απεικόνιση μεθόδου PLD (11).

1.5 Μέθοδος ιοντοβολής (Sputtering)

Το φαινόμενο της αποκόλληση επιφανειακών ατόμων από ένα στερεό υλικό με τον βομβαρδισμό του από ενεργητικά ιόντα ονομάζεται ιοντοβολή (Sputtering). Η ιοντοβολή και οι παραλλαγές της, που θα αναλυθούν παρακάτω, αποτελούν την πιο διαδεδομένη τεχνική εναπόθεσης λεπτών υμενίων στη βιομηχανία σήμερα. Η ευρεία αυτή χρήση της μεθόδου της ιοντοβολής οφείλεται στα πολυάριθμα πλεονεκτήματά της, μεταξύ αυτών είναι οι μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης, η χρήση της μεθόδου σε συνθήκες μέσου κενού και όχι υψηλού κενού, όπως απαιτεί η μέθοδος της εξάχνωσης, η ευκολία χρήσης της και της προσαρμογής της για την εναπόθεση οποιοδήποτε υλικού είτε αυτό είναι αγωγός ημιαγωγός η ακόμα και μονωτής.

Γενικά η ιοντοβολή συναντάται σε ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών από επικαλύψεις κοσμημάτων για λόγους καλαισθησίας μέχρι τα μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα.

Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου της ιοντοβολής είναι ίδια σε όλες τις παραλλαγές της. Συγκεκριμένα, έχουμε ένα θάλαμο στον οποίο εφαρμόζεται κενό. Εντός του θαλάμου υπάρχουν σε κοντινή απόσταση δυο ηλεκτρόδια όπου το ένα είναι άνοδος και το δεύτερο κάθοδος. Στην μεριά της καθόδου έχουμε τον στόχο δηλαδή το υλικό το οποίο πρόκειται να αποτελέσει το λεπτό υμένιο και απέναντι του

έχουμε την άνοδο όπου βρίσκεται το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το λεπτό υμένιο. Μέσα στο θάλαμο εισέρχεται αδρανές αέριο, συνήθως αργό (Ar) το οποίο θα αποτελέσει το μέσον εναπόθεσης. Επιλέγεται αδρανές αέριο καθώς δεν είναι επιθυμητές οι αντιδράσεις μεταξύ των μορίων του στόχου και του μέσου εφόσον πρόκειται για μια PVD τεχνική. Σε παραλλαγή της μεθόδου της ιοντοβολής όπου γίνεται CVD το μέσον είναι αντιδρών αέριο. Αφού μέσα στον θάλαμο έχουμε στόχο υπόστρωμα και μέσον εφαρμόζεται στα άκρα των ηλεκτροδίων τάση με αποτέλεσμα το αέριο μέσον να ιονίζεται. Τα μόρια του ιονισμένου αερίου αποκτούν μεγάλη κινητική ενέργεια με την οποία πέφτουν πάνω στον στόχο εξοστρακίζοντας έτσι μόρια από την επιφάνεια του.

Τα μόρια αυτά εναποτίθενται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας έτσι το λεπτό υμένιο. Ανάλογα κάθε φορά με το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε επιλέγουμε και την κατάλληλη παραλλαγή της μεθόδου της ιοντοβολής. Οι βασικές παραλλαγές της μεθόδου θα αναλυθούν παρακάτω.

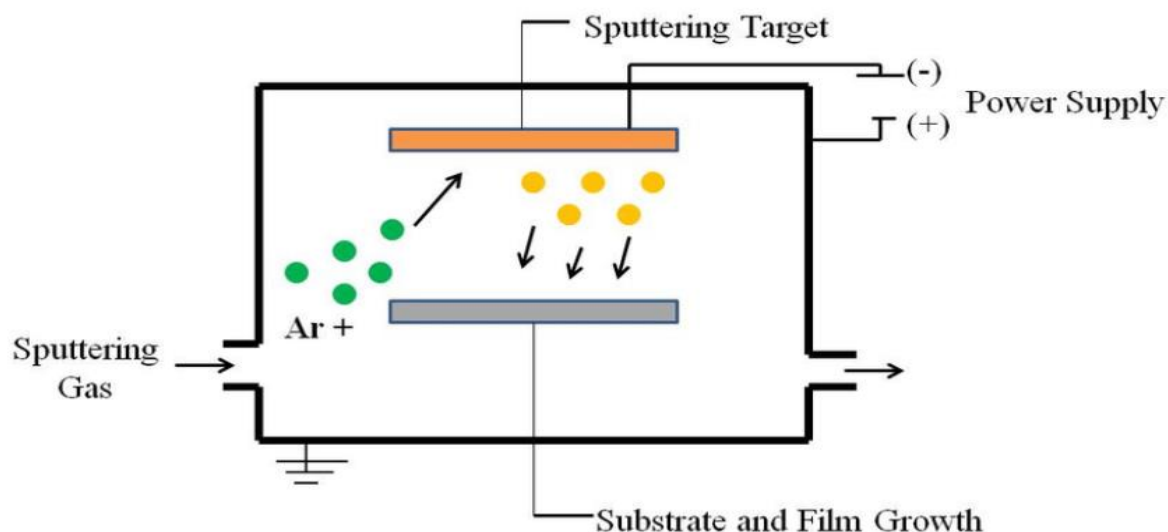
1.5.1 Direct Current (DC) Sputtering

Αυτή η μορφή ιοντοβολής είναι η πιο απλή από όλες τις παραλλαγές. Πρόκειται για την πρώτη ιστορικά μέθοδο ιοντοβολής η οποία όμως πλέον δεν χρησιμοποιείται σε βιομηχανικό επίπεδο καθώς σε σχέση με τις νεότερες μεθόδους υστερεί σε πολλούς τομείς όπως για παράδειγμα στον ρυθμό εναπόθεσης του λεπτού υμενίου όπου υπάρχει η δυνατότητα εναπόθεσης μόλις μερικών εκατοντάδων Å/min για τα περισσότερα μέταλλα.

Στην μέθοδο ιοντοβολής με DC ρεύμα έχουμε την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος μερικών εκατοντάδων Volt στον στόχο, απέναντι από το στόχο εκεί που βρίσκεται το υπόστρωμα, στο οποίο θα εναποτεθεί το λεπτό υμένιο, έχουμε είτε ψύξη του υποστρώματος είτε αρνητική πόλωση με την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης είτε το υπόστρωμα είναι γειωμένο. Οι αλλαγές αυτές στη διαχείριση του υποστρώματος κάθε φορά αλλάζουν και τη φύση του υμενίου που εναποτίθεται οπότε διαλέγουμε μια ανάλογα με την εφαρμογή που θέλουμε να επιτύχουμε κάθε φορά.

Η μέθοδος της DC ιοντοβολής χρησιμοποιείται για την δημιουργία λεπτών υμενίων από μέταλλα και γενικά από αγώγιμα υλικά καθώς για τους ημιαγωγούς τους

μονωτές και τα κεραμικά υλικά ενδείκνυνται οι παραλλαγές που θα αναλυθούν παρακάτω (12).



Εικόνα 1.6: Διαδικασία dc sputtering (13).

1.5.2 Alternating Current / Radio Frequency (AC/RF) Sputtering

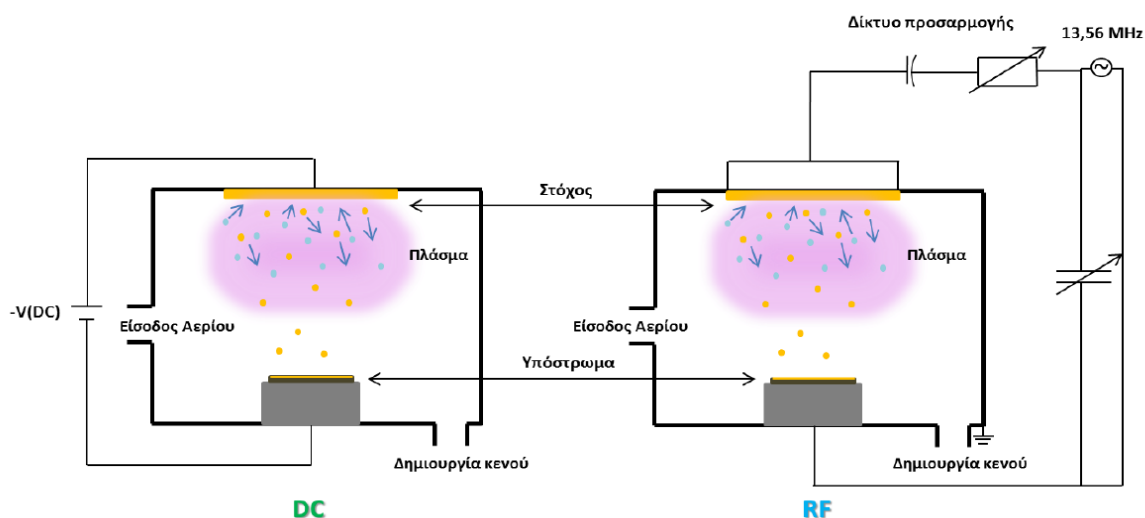
Στην περίπτωση όπου ο στόχος είναι από μη αγώγιμο υλικό η τεχνική της DC ιοντοβολής δεν μπορεί να λειτουργήσει. Εδώ έρχεται η επόμενη παραλλαγή της μεθόδου της ιοντοβολής όπου έχουμε πλέον την τροφοδότηση του συστήματος με εναλλασσόμενο ρεύμα αρά είμαστε στην AC ιοντοβολή.

Σημαντικότερος παράγοντας στην μέθοδο αυτή είναι η συχνότητα του ρεύματος καθώς έχουν παρατηρηθεί μεγάλες διαφορές κάτω και πάνω από το 1 MHz, συχνότητα που αποτελεί διαχωριστικό όριο μεταξύ χαμηλών και υψηλών συχνοτήτων όσον αφορά τη συμπεριφορά του πλάσματος. Αναλυτικότερα, σε συχνότητες του εναλλασσόμενου ρεύματος (60Hz) και σε χαμηλές ραδιοσυχνότητες (>1MHz) δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές με τη ιοντοβολή συνεχής τάσης. Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ AC και DC ιοντοβολής, στις χαμηλές συχνότητες, είναι ότι σε κάθε κύκλο υφίστανται sputtering τόσο ο στόχος όσο και το υπόστρωμα. Σε συχνότητες όμως πάνω του 1MHz όπου πλέον είμαστε στην περιοχή των μεσαίων και υψηλών ραδιοσυχνοτήτων παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές. Αρχικά τα ταλαντευόμενα ελεύθερα ηλεκτρόνια εντός του θαλάμου αποκτούν

μεγαλύτερη κινητική ενέργεια αυξάνοντας σημαντικά το ποσοστό ιονισμού του αέριου μέσου.

Η διαδικασία μετακίνησης και φόρτισης των ηλεκτρονίων μπορεί να παρομοιαστεί εύστοχα με ένα παιχνίδι πίνγκ-πόνγκ όπου το μπαλάκι αντιστοιχεί στο ηλεκτρόνιο. Επίσης πάνω από το 1MHz τα ιόντα είναι σχεδόν ακίνητα ωθώντας έτσι τα ηλεκτρόνια προς το στόχο κατά το πρώτο μισό του κύκλου. Η διαφορά αυτή στην κινητικότητα ιόντων και ηλεκτρονίων οφείλεται στην διαφορά της μάζας τους. Τέλος το πλάσμα που δημιουργείτε με μια RF τάση διατηρείτε σε πολύ χαμηλότερες πιέσεις (1-15 mTorr) από αυτές που απαιτούνται για την διατήρηση του κατά την εφαρμογή μιας DC τάσης. Η διαφορά αυτή στην απαιτούμενη πίεση οφείλετε στο πρώτο πλεονέκτημα της ιοντοβολής με ραδιοσυχνότητα που αναφέρθηκε παραπάνω, στα μεγαλύτερα ποσοστά ιονισμού του αέριου λόγω των περισσότερων ταλαντώσεων (4) (5).

Προκειμένου να έχουμε όλες αυτές τις επιθυμητές ιδιότητες των ραδιοσυχνοτήτων έχει οριστεί η συχνότητα των 13,56 MHz από την ομοσπονδιακή επιτροπή επικοινωνιών (FCC) για χρήση στις τεχνικές ιοντοβολής με ραδιοσυχνότητες.



Εικόνα 1.7: Σύγκριση κυκλώματος DC sputtering με το αντίστοιχο RF sputtering (8).

1.5.3 Magnetron Sputtering

Η διαδικασία του Magnetron sputtering αποτελεί μια ακόμα παραλλαγή των δυο κλασικών διαδικασιών που αναλυθήκαν παραπάνω. Συγκεκριμένα πρόκειται

για την βελτίωση των AC και DC sputtering τεχνικών με τη χρήση μαγνητικών πεδίων.

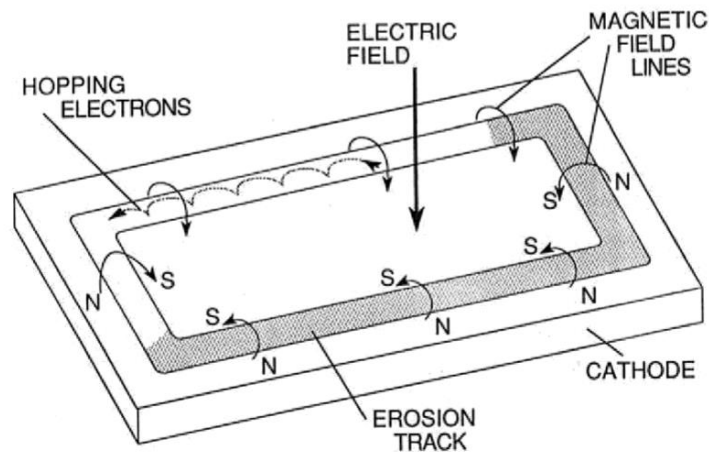
Η δημιουργία ενός μαγνητικού πεδίου εντός του θαλάμου εναπόθεσης του λεπτού υμενίου έχει αρκετά οφέλη και πλεονεκτήματα για την όλη διαδικασία. Τα ηλεκτρόνια με την επιβολή του μαγνητικού πεδίου εξαναγκάζονται να προκαλέσουν ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά ιονισμού στο αέριο μέσο. Επίσης, κατά τη χρήση των παραπάνω συμβατικών τεχνικών ιοντοβολής παρατηρείτε ότι μεγάλο μέρος των ηλεκτρονίων καταλήγει στα τοιχώματα του θαλάμου αυξάνοντας έτσι τις απώλειες πράγμα που ένα μαγνητικό πεδίο εμποδίζει καθώς καθοδηγεί τα ηλεκτρόνια προς το υπόστρωμα και τα εμποδίζει από το να φτάσουν στα τοιχώματα του θαλάμου. Για τους λόγους αυτούς τα μαγνητικά πεδία εφαρμόζονται αξονικά εντός του θαλάμου. Αποτέλεσμα λοιπόν της χρήσης μαγνητικού πεδίου είναι η αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης και η αύξηση της ομοιομορφίας του παραγόμενου υμενίου.

Η διαδικασία του magnetron sputtering χωρίζεται και αυτή με τη σειρά της σε δυο υποκατηγορίες οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω (8).

1.5.3.1 Επίπεδη Magnetron sputtering

Η μορφή αυτή του magnetron sputtering εμφανίστηκε στα τέλη της δεκαετίας του 70 και πρόκειται για την πιο διαδεδομένη εκ των δυο. Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρόδιο της ανόδου όπου βρίσκεται το υπόστρωμα και της καθόδου όπου έχουμε τον στόχο τοποθετούνται παράλληλα μεταξύ τους και ανάμεσά τους εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο έντασης περίπου 100 V/cm. Πίσω από τον στόχο τοποθετούνται μικροί μόνιμοι μαγνήτες σε μορφή κυκλικών ή ελλειπτικών δακτυλίων ανάλογα με το αν ο στόχος είναι κυκλικός ή τετραγωνικός αντίστοιχα.

Έστω λοιπόν μαγνήτης πίσω από τον στόχο του οποίου οι πόλοι απέχουν πολύ, τότε οι μαγνητικές γραμμές του πεδίου φεύγοντας από τον βόριο πόλο κατευθύνονται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, καμπυλώνονται και ένα μέρος τους είναι παράλληλο στον στόχο από όπου συνεχίζουν έως ότου βρουν τον νότιο πόλο. Με τον τρόπο αυτό τα ηλεκτρόνια και κατά επέκταση το πλάσμα ακολουθώντας τις γραμμές του πεδίου παγιδεύεται κοντά στην επιφάνεια του στόχου κάνοντας την μέθοδο αυτή πάρα πολύ αποδοτική (8).

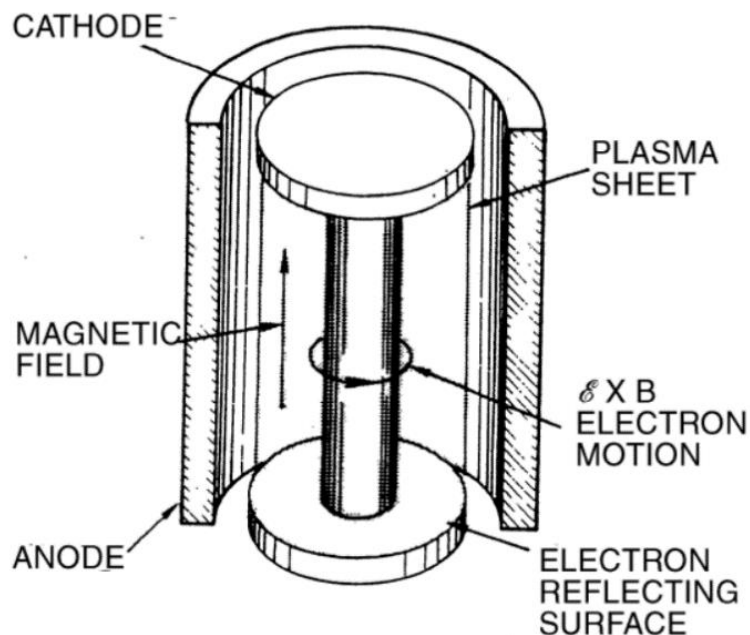


Εικόνα 1.8: Αναπαράσταση μαγνητικών πεδίων στο επίπεδο magnetron sputtering (4).

1.5.3.2 Κυλινδρική Magnetron sputtering

Άλλη μια παραλλαγή της τεχνικής sputtering η οποία ήρθε στα τέλη της δεκαετίας του 60. Στην μέθοδο αυτή έχουμε εντελώς διαφορετικά γεωμετρικά από την προηγούμενη καθώς τώρα τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου είναι τοποθετημένα σε κυλινδρική μορφή για το λόγο αυτό παίρνει και το όνομα της η μέθοδος.

Αναλυτικότερα, ο στόχος που αποτελεί την κάθοδο έχει κατασκευαστεί κυλινδρικά και περιβάλλεται από τη άνοδο που είναι το υπόστρωμα έτσι το ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείτε ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ακτινικά. Ταυτόχρονα στη διεύθυνση ζ δημιουργείτε μαγνητικό πεδίο είτε από μόνιμο μαγνήτη είτε από ηλεκτρομαγνήτη, με τον τρόπο αυτό τα ηλεκτρόνια άρα και γενικότερα το πλάσμα παγιδεύεται κοντά στον στόχο αφού το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο είναι κάθετα μεταξύ τους. Η μορφή και η λειτουργία της μεθόδου γίνονται πιο εύκολα κατανοητές από την επόμενη εικόνα.



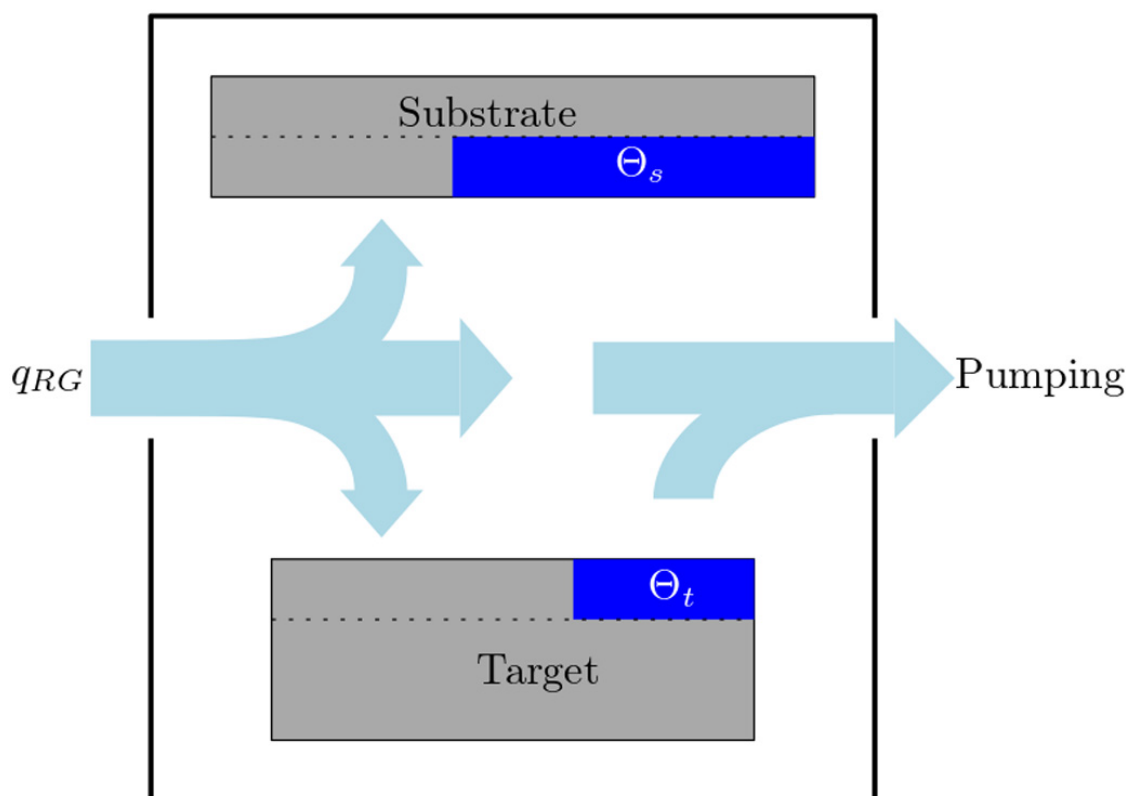
Εικόνα 1.9: Κυλινδρικό magnetron sputtering (4).

1.6 Reactive magnetron sputtering

Αφού αναλύσαμε αρκετές από τις PVD τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων μέχρι τώρα παρακάτω θα αναλυθεί και μια CVD τεχνική. Πρέπει βέβαια να σημειωθεί πως κάθε μια από τις παραπάνω τεχνικές ιοντοβολής μπορεί να γίνει και CVD με την αλλαγή του αερίου μέσα στο θάλαμο από ένα ευγενές αέριο όπως είναι το αργό (Ar) σε ένα αντιδρών αέριο όπως το οξυγόνο (O), αυτό όμως δεν σημαίνει ότι πρόκειται για μια απλή διαδικασία, αντίθετα είναι η πιο συνθέτη και δύσκολη από τις διαδικασίες της ιοντοβολής.

Η δυσκολία της διαδικασίας αυτής οφείλεται κυρίως στο ότι εντός του θαλάμου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα τόσο φυσικά όσο και χημικά φαινόμενα, σε αντίθεση με τις PVD τεχνικές όπου έχουμε μόνο φυσικά φαινόμενα. Τα χημικά αυτά φαινόμενα εξαρτώνται άμεσα από τις συνθήκες που εφαρμόζονται κάθε φορά όπως για παράδειγμα η πίεση του αερίου, τα αέρια που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση είναι μεταξύ άλλων το οξυγόνο το άζωτο και το υδρογόνο. Με την είσοδο του αερίου στο θάλαμο έχουμε αντιδράσεις τόσο με τα μόρια που αποκολλώνται από τον στόχο κατά την ιοντοβολή, όσο και με τον ίδιο το στόχο πράγμα που δεν είναι επιθυμητό καθώς δημιουργείτε το φαινόμενο της “μόλυνσης” του στόχου όπως είναι γνωστό. Για να αποφύγουμε το φαινόμενο αυτό η τουλάχιστον να το περιορίσουμε αισθητά

μπορούμε να κάνουμε χρήση της RF τάσης στο σύστημα. Με τον τρόπο αυτό η μόλυνση του στόχου δεν λαμβάνει μεγάλες διαστάσεις λόγω της εναλλασσόμενης τάσης (5) (8).



Εικόνα 1.10: Σχηματική προσέγγιση του reactive sputtering (14).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ανάπτυξη λεπτών υμενίων σε υποστρώματα

2.1 Ανάπτυξη λεπτών υμενίων

Χρησιμοποιώντας τις τεχνικές που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο θα αναλυθεί παρακάτω η δημιουργία – εναπόθεση των λεπτών υμενίων πάνω σε οποιοδήποτε υπόστρωμα.

Στα αρχικά στάδια της δημιουργίας των λεπτών υμενίων παρατηρούμαι άτομα τα οποία έχουν απομακρυνθεί από το στόχο, είτε με εξάτμιση είτε με τη βοήθεια ιονισμένου αερίου, να εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Τα άτομα αυτά φτάνουν στο υπόστρωμα όπου και συμπυκνώνονται σε ένα φαινόμενο γνωστό ως πυρηνοποίηση το φαινόμενο της πυρηνοποίησης συναντάτε και κατά την κρυστάλλωση μορίων μέσα σε ένα διάλυμα.

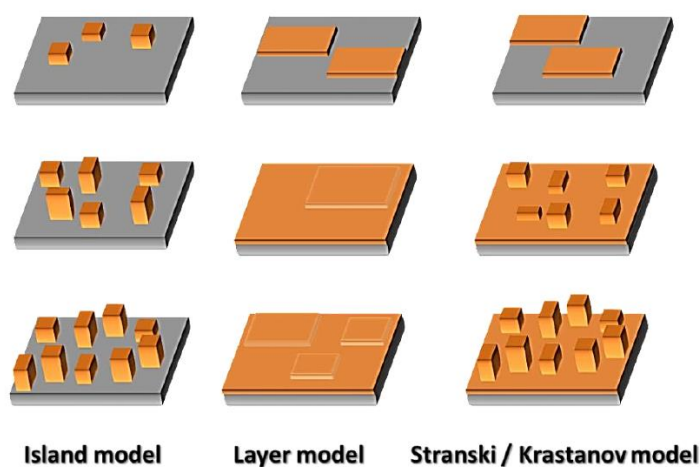
Αναλυτικότερα, τα άτομα που αποκαλούνται από τον στόχο πέφτουν πάνω σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Εκεί λόγω απουσίας της θερμοδυναμικής ισορροπίας τα άτομα βρίσκονται σε συνεχή κίνηση με αποτέλεσμα να έχουμε συσσωματώματα έως ότου φτάσουμε σε ένα ομοιόμορφο και συνεχές σύνολο ατόμων το οποίο αποτελεί και το λεπτό υμένιο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται πυρηνοποίηση. Αφού αρχίσουν τα πρώτα άτομα να δημιουργούν πυρήνες και με την περαιτέρω εναπόθεση υλικού πάνω στο υπόστρωμα έχουμε την δημιουργία όλο και μεγαλύτερων πυρήνων που εκτείνονται και στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Αναπτύχθηκαν τρία βασικά μοντέλα που περιγράφουν την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων και αυτά είναι :

- Μοντέλο νησίδων (Island model, 3D ή Volmer / Weber)
- Στρωματικό μοντέλο (layer model ή 2D ή Frank / Van der Merwe)
- Ενδιάμεσο μοντέλο το οποίο είναι συνδυασμός των δυο πρώτων (Stranski / Krastanov)

Το μοντέλο των νησίδων συναντάται συνήθως σε μεταλλικά και ημιαγώγιμα υμένα πάνω σε οξειδωμένα υποστρώματα. Αυτό συμβαίνει καθώς τα μόρια που εναποτίθενται σχηματίζουν μεταξύ τους ισχυρότερους δεσμούς απ' ότι με το υπόστρωμα. Τα νησιά αναπτύσσονται όταν μικρότερα συσσωματώματα πυρηνοποιούνται και αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις.

Το στρωματικό μοντέλο αποτελεί την αντίθετη διαδικασία από το μοντέλο των νησίδων. Εδώ έχουμε ισχυρότερους δεσμούς ανάμεσα στα μόρια και το υπόστρωμα πάρα μεταξύ μορίων, με αποτέλεσμα να γίνεται η ανάπτυξη του λεπτού υμενίου στις δυο διαστάσεις. Το μοντέλο αυτό συναντάτε συχνότερα στην επιταξική ανάπτυξη των ημιαγωγικών υμενίων.

Το ενδιάμεσο μοντέλο ή αλλιώς μοντέλο Stranski / Krastanov αποτελεί των συνδυασμό των παραπάνω δυο μοντέλων. Συγκεκριμένα βλέπουμε αρχικά την δημιουργία στρωμάτων και αργότερα εμφανίζονται νησίδες. Ο σύνθετος αυτός τρόπος ανάπτυξης λεπτών υμενίων είναι πολύ συνηθισμένος σε περιπτώσεις όπου έχουμε μέταλλο ως υλικό επίστρωσης και υπόστρωμα είτε από μέταλλο είτε από ημιαγωγό (4).



Εικόνα 2.1: Μοντέλα ανάπτυξης λεπτών υμενίων (8).

2.2 Συνένωση πυρήνων

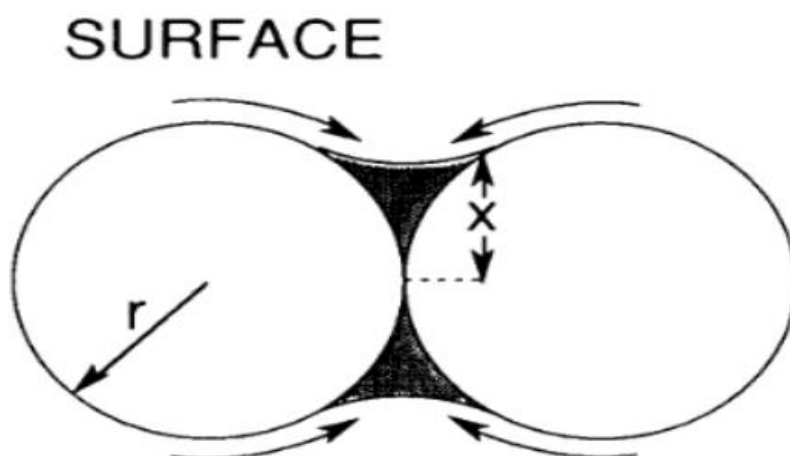
Το μέγεθος που περιγράφει πόσο γρήγορα ενώνονται μεταξύ τους τα μόρια ώστε να δημιουργηθούν οι πυρήνες που αναλύθηκαν παραπάνω είναι η ταχύτητα πυρηνοποίησης. Η ταχύτητα πυρηνοποίησης δείχνει δηλαδή πόσοι πυρήνες δημιουργούνται ανά μονάδα επιφάνειας υποστρώματος και ανά μονάδα χρόνου. Η πυκνότητα των πυρήνων αυξάνεται έως ότου φτάσουμε στο σημείο κορεσμού από όπου ξεκινάει η μείωση. Βλέπουμε λοιπόν πως κατά την ανάπτυξη των πυρήνων έχουμε ταυτόχρονα και την συνένωση τους. Κατά την διαδικασία αυτή λοιπόν όπου έχουμε ανάπτυξη και συνένωση πυρήνων παρατηρούμε τα εξής φαινόμενα :

- Με τη συνεχή ανάπτυξη των πυρήνων η ελεύθερη επιφάνεια του υποστρώματος συνεχώς μειώνεται
- Ως επακόλουθο του πρώτου έχουμε την αύξηση του ύψους των συσσωμάτων
- Όταν έχουμε ισοτροπική ανάπτυξη των πυρήνων αυτοί καταλήγουν σε κυκλικό σχήμα
- Με την πάροδο του χρόνου όλα τα νησιά που δημιουργούνται έχουν καθένα το δικό τους κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό
- Τον προσανατολισμό ενός νησιού μετά τη συνένωση δυο νησιών τον δίνει το μεγαλύτερο νησί.
- Η διαδικασία πυρηνοποίησης μοιάζει συχνά να έχει υγρή συμπεριφορά αφού νησιά μετακινούνται και αλλάζουν σχήμα όπως οι σταγόνες ενός υγρού. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντομα ορατό σε υψηλές θερμοκρασίες.

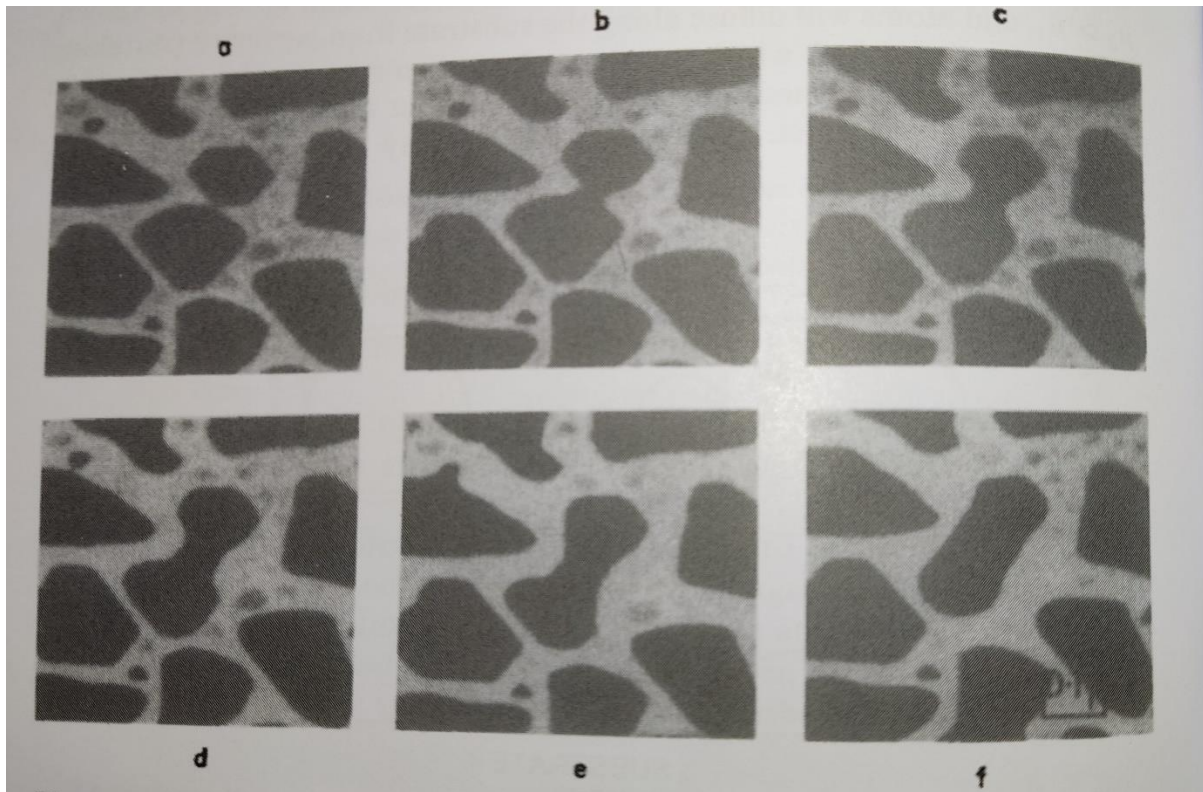
Παρακάτω θα δούμε τους τρεις βασικούς μηχανισμούς συσσωμάτωσης των πυρήνων.

2.2.1 Πυρρωςυσσωμάτωση

Πρόκειται για έναν μηχανισμό συνένωσης που αφορά νησιά σε επαφή. Γίνεται πολύ εύκολα κατανοητός από την παρακάτω εικόνα όπου έχουμε την εναπόθεση μορίων χρυσού σε υπόστρωμα μολυβδενίτη στους 400 °C. Μέσα σε δέκατα του δευτερολέπτου ένας λαιμός σχηματίζεται ανάμεσα σε δυο νησιά. Ο λαιμός αυτός συνεχώς αυξάνεται σε πάχος καθώς έχουμε την μεταφορά μορίων στο σημείο αυτό με σκοπό την μείωση της ολικής επιφανειακής τάσης του συστήματος.



Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού πυρρωςυσσωμάτωσης (4).

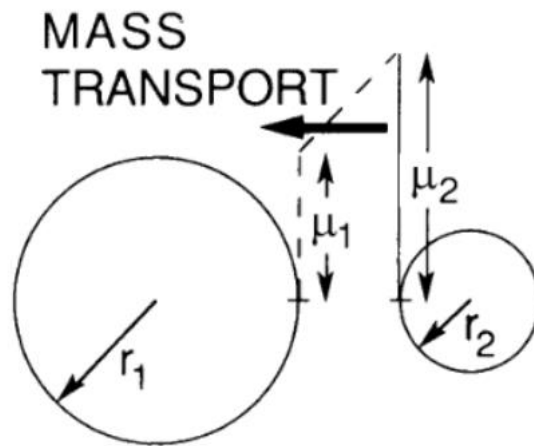


Εικόνα 2.3: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου φαίνεται η ανάπτυξη λαιμού μεταξύ νησιών. a) χρόνος αναφοράς 0s , b) 0.06s , c) 0.18s , d) 0.50s , e) 1.06s f) 6.18s (15).

2.2.2 Μηχανισμός Ostwald Ripening

Πριν από την διαδικασία της συνένωσης έχουμε νησιά διαφόρων μεγεθών. Με την πάροδο του χρόνου τα μεγαλύτερα νησιά συνεχίζουν να μεγαλώνουν εις βάρος των μικρότερων. Σκοπός και πάλι είναι η μείωση της ολικής επιφανειακής τάσης του συστήματος. Υποθέτουμε δυο συσσωματώματα πάνω στην επιφάνεια εναπόθεσης με επιφανειακή τάση γ έστω ότι και τα δυο είναι σφαιρικά με $r_1 > r_2$ τότε για την ελεύθερη ενέργεια ανά άτομο θα ισχύει ότι $\mu_2 > \mu_1$ πράγμα που σημαίνει ότι θα έχουμε μεταφορά μάζας από το μικρότερο νησί προς το μεγαλύτερο.

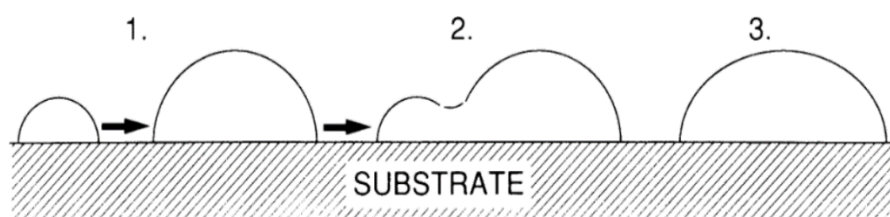
Στην πραγματικότητα όπου έχουμε αμέτρητα νησιά και όχι μόνο δυο όπως στην παραπάνω υπόθεση τα πράγματα είναι αρκετά περίπλοκα παρόλα αυτά όμως ο σκοπός της διαδικασίας παραμένει ο ίδιος να φτάσουμε δηλαδή σε μια όσο το δυνατόν όμοια κατανομή στο μέγεθος των συσσωμάτων. Αυτή είναι και η αίτια που κατά την δημιουργία του λεπτού υμενίου δεν έχουμε παντού κρυστάλλους ίσων μεγεθών.



Εικόνα 2.4 : Απεικόνιση του μηχανισμού Ostwald Ripening σχηματικά (4).

2.2.3 Μετανάστευση συσσωμάτων

Ο τελευταίος μηχανισμός δημιουργίας πυρήνων αναφέρεται στην μετακίνηση συσσωμάτων πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Συσσωματώματα μετακινούνται σε τυχαίες κατευθύνσεις πάνω στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να έχουμε συγκρούσεις μεταξύ τους, πράγμα που συμβαίνει όταν η θερμοκρασία της επιφάνειας του υποστρώματος είναι αρκετά υψηλή. Η διαδικασία αυτή φαίνεται αναλυτικά στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.5: Μετανάστευση συσσωμάτων πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος (4).

2.3 Δυνάμεις στην διεπιφάνεια υμενίου – υποστρώματος

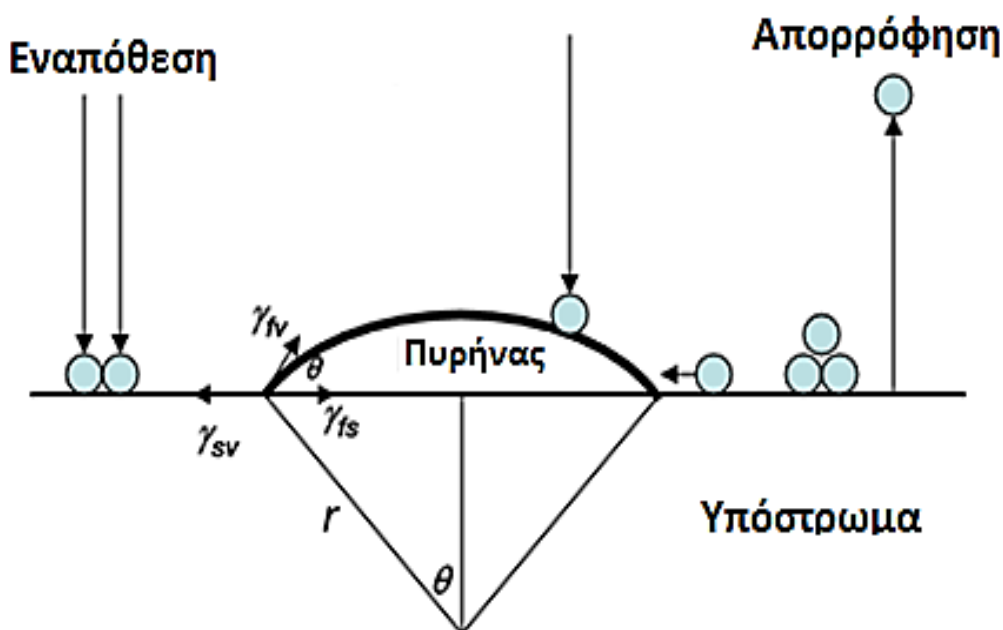
Ως διεπιφάνεια ορίζεται η λεπτή επιφάνεια μεταξύ λεπτού υμενίου και υποστρώματος η οποία, για την θεωρητική ανάλυση και μόνο, θεωρείται ότι έχει μηδενικό πάχος. Μια διεπιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως υδρόφιλη ή υδρόφοβη.

Αυτό εξαρτάται από το ποσό καλά μπορεί να γίνει η διαβροχή της, πως δηλαδή ένα ρευστό συμπεριφέρεται πάνω σε αυτή. Θεωρώντας μια σταγόνα πάνω σε μια επιφάνεια μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την επιφάνεια αυτή ως υδρόφιλη όταν η γωνία επαφής μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας είναι μικρή οξεία γωνία, αντίθετα μια επιφάνεια είναι υδρόφοβη όταν έχουμε μεγάλη αμβλεία γωνία μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας.

Σύμφωνα με τον Young όταν τα άτομα του στόχου φτάνουν στο υπόστρωμα συμπυκνώνονται σαν σταγόνες υγρού. Εκεί ξεκινά η πυρηνοποίηση όπου παρατηρούμε το φαινόμενο της πρόσφυσης μεταξύ μορίων του λεπτού υμενίου και της επιφάνειας του υποστρώματος. Η πρόσφυση αυτή μελετήθηκε από τον Young ο οποίος όρισε τον συντελεστή επιφανειακής τάσης γ με δείκτες που δείχνουν το σύστημα πρόσφυσης στο οποίο αναφέρεται κάθε φορά. Έχουμε δηλαδή τους δείκτες $f s$ και v που αντιστοιχούν στις αγγλικές λέξεις film substrate και vapor δηλαδή υμένιο υπόστρωμα και ατμός αντίστοιχα. Έτσι λοιπόν προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση η οποία όταν ισχύει σημαίνει ότι έχουμε μηχανική ισορροπία ανάμεσα στις οριζόντιες συνιστώσες των διεπιφανειακών τάσεων ή των δυνάμεων που περιβάλλουν τον πυρήνα. Η σχέση είναι η ακόλουθη :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \cos\theta \quad (1.1)$$

Η εξίσωση του Young για τις επιφανειακές τάσεις γίνεται εύκολα κατανοητή στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 2.6: Πυρηνοποίηση και σχέση Young (8).

Για τον σχηματισμό λεπτών υμενίων με τον μηχανισμό των νησίδων ισχύει ότι $\theta=0$ οπότε η εξίσωση (1.1) παίρνει τη μορφή $\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{fv}$ και αυτό αυτής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επιφανειακή ενέργεια του υμενίου στην περίπτωση αυτή ξεπερνά την επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος.

Στην περίπτωση δημιουργίας λεπτών υμενίων με τη στρωματική μέθοδο η εξίσωση (1.1) αλλάζει ξανά μορφή και γίνεται $\gamma_{sv} \geq \gamma_{fs} + \gamma_{fv}$ καθώς το θ στην περίπτωση αυτή είναι περίπου ίσο με το μηδέν. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η διεπιφάνεια μεταξύ υμενίου και υποστρώματος εξαφανίζεται οπότε όταν η επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος είναι μεγαλύτερη ή ίση με αυτή του υμενίου η στρωματική ανάπτυξη ευνοείται.

Στο ενδιάμεσο μοντέλο δημιουργίας λεπτών υμενίων (Stranski – Krastanov) έχουμε την εξίσωση (1.1) στην μορφή $\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{fv}$ στην περίπτωση αυτή η ενέργεια του υμενίου είναι μεγάλη, παρόλα αυτά αυτής επιτρέπει την δημιουργία νησίδων πάνω στα ανεπτυγμένα στρώματα (16) (17).

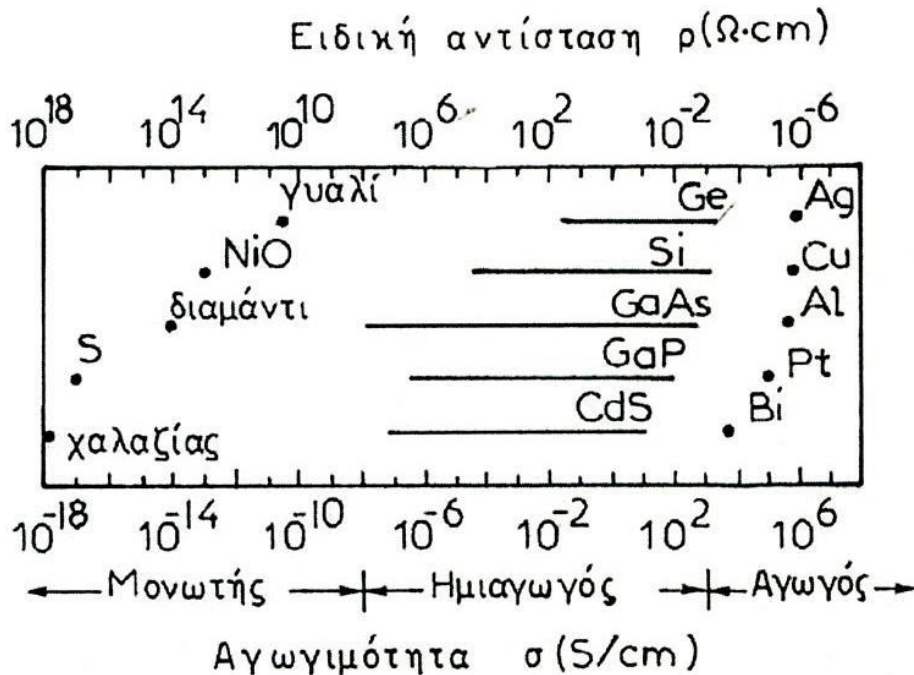
Κεφάλαιο 3

Φωτοβολταϊκή τεχνολογία

3.1 Εισαγωγή

Όλα τα υλικά από τη φύση τους χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με την ικανότητα τους να διαρρέονται από ηλεκτρικό φορτίο. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι αγωγοί στους οποίους κατατάσσονται τα μέταλλα τα οποία έχουν τη δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου με μεγάλη ευκολία, ακολούθως έχουμε τους ημιαγωγούς οι οποίοι έχουν μεγάλο ενδιαφέρον για την παρούσα εργασία και θα αναλυθούν εκτενώς παρακάτω, τρίτη και τελευταία κατηγορία είναι οι μονωτές υλικά όπως είναι πολλά κεραμικά και πολυμερή που λόγο της στοιχειομετρίας τους δεν επιτρέπουν τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα τους.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως τα υλικά ανήκουν καθένα στην κατηγορία του για θερμοκρασίες περιβάλλοντος καθώς πολλά υλικά αν θερμανθούν αλλάζουν κατηγορία. Συγκεκριμένα ο διαχωρισμός των υλικών στις κατηγορίες που αναφέρθηκαν γίνεται με βάση την ειδική αντίσταση του υλικού η οποία παίρνει τιμές από 10^{-6} για αγωγούς και φτάνει έως 10^{18} για τους μονωτές όπως φαίνεται από την εικόνα που ακολουθεί.

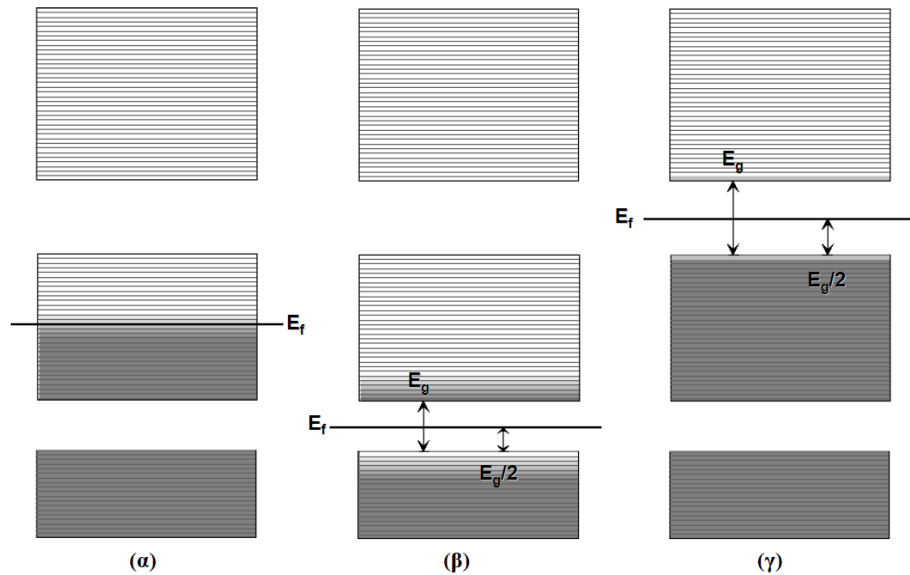


Εικόνα 3.1: Παραδείγματα υλικών από τις τρεις κατηγορίες αγωγιμότητας (18).

Για την καλύτερη κατανόηση της ιδιότητας κάθε υλικού να επιτρέπει την διέλευση ηλεκτρικού φορτίου από μέσα του θα πρέπει να δούμε το υλικό μικροσκοπικά. Μικροσκοπικά λοιπόν όλα τα υλικά αποτελούνται από άτομα, τα άτομα αυτά με τη σειρά τους αποτελούνται από τον πυρήνα τους και από τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι κατανεμημένα σε στοιβάδες. Οι στοιβάδες αυτές αποτελούνται από ηλεκτρόνια με διαφορετικές ενέργειες και αποστάσεις από τον πυρήνα έτσι καταλήγουμε να έχουμε διακριτές ενεργειακές στάθμες γύρω από τον πυρήνα οι οποίες γεμίζουν με δυο ηλεκτρόνια κάθε μια. Όταν τώρα δυο άτομα έρθουν αρκετά κοντά τότε ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στάθμες αλληλοεπιδρούν με αποτέλεσμα να δημιουργείτε σχίσσιμο στις στάθμες, φαινόμενο που ευθύνεται για την δημιουργία ενεργειακών ζωνών. Κάθε μια από τις ενεργειακές ζώνες που δημιουργείτε αποτελείτε από διακριτές στάθμες στις οποίες η ανώτερη στάθμη καταλαμβάνεται από το τελευταίο ηλεκτρόνιο και είναι πιο ψηλά ενεργειακά όσο ψηλότερη είναι η θερμοκρασία ενός ημιαγωγού. Αυτό δεν είναι αυθαίρετο καθώς έχει μελετηθεί, αποδειχθεί και έχει ορισθεί έτσι από τον Enrico Fermi προς τιμήν του οποίου έχει ορισθεί η κλίμακα Fermi όπως αναλύθηκε παραπάνω.

Ένα υλικό λοιπόν είναι ικανό να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα όταν τα ηλεκτρόνια του μπορούν να αυξήσουν την κινητική τους ενέργεια τόσο όσο επιβάλλεται από την εξωτερική διαφορά δυναμικού. Άρα πρέπει να υπάρχει μια στάθμη που να μην είναι κατειλημμένη από άλλο ηλεκτρόνιο έτσι ώστε το υλικό να είναι αγωγίμο. Στα μέταλλα η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη βρίσκεται εντός της ενεργειακής ζώνης πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν πολλές κοντινές στάθμες για να κινηθεί ένα ηλεκτρόνιο κάνοντας έτσι τα μέταλλα πολύ κάλους αγωγούς του ηλεκτρισμού. Αντίθετα στους μονωτές η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη βρίσκεται στο πάνω όριο μιας ζώνης και μετά ακολουθεί ενεργειακό χάσμα έως την επόμενη ζώνη εμποδίζοντας έτσι την κίνηση των ηλεκτρονίων.

Όσο για τους ημιαγωγούς σύμφωνα με την στάθμη Fermi στην θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν τα ηλεκτρόνια τους καταλαμβάνουν ίδιες θέσεις με αυτά των μονωτών σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος όμως το ενεργειακό χάσμα μικραίνει επιτρέποντας έτσι την κίνησή κάποιων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας όπως ονομάζεται (18) (19).



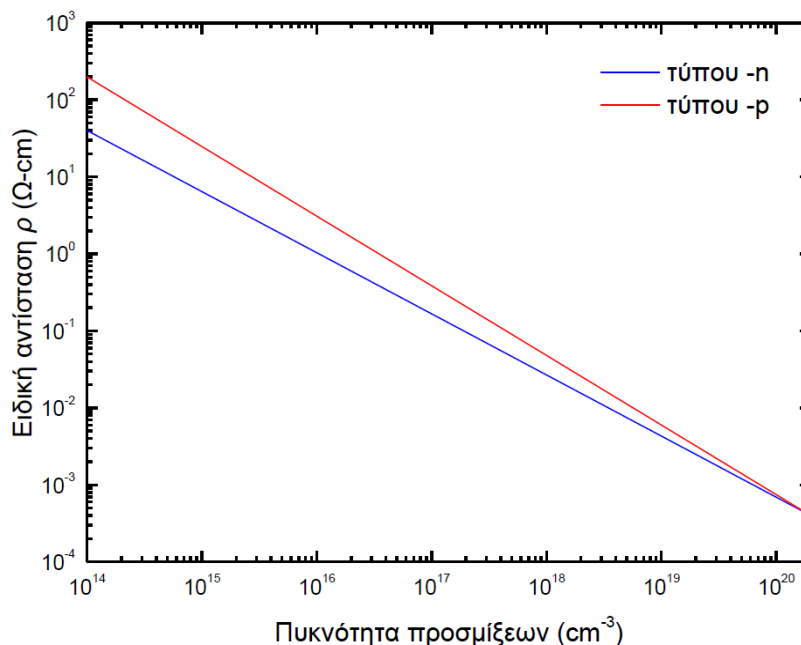
Εικόνα 3.2: Ενεργειακές ζώνες (κουτιά) και ενεργειακές στάθμες (γραμμές) για α) αγωγό, β) ημιαγωγό και γ) μονωτή. E_g το ενεργειακό χάσμα E_f η στάθμη Fermi (18).

3.2 Ημιαγωγοί τύπου-n και τύπου-p

Ενδογενείς ονομάζονται οι ημιαγωγοί οι οποίοι δεν έχουν προσμίξεις στο εσωτερικό τους. Προσθέτοντας διαφορά υλικά σε έναν ημιαγωγό κάνοντας του δηλαδή προσμίξεις πετυχαίνουμε καλύτερη και ελεγχόμενη αγωγιμότητα. Ο ημιαγωγός τότε ονομάζεται εξωγενείς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ημιαγωγού είναι το πυρίτιο το οποίο είναι ένα τετρασθενές στοιχείο έχει δηλαδή τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα. Όταν λοιπόν κάνουμε προσθήκη ενός πεντασθενούς στοιχείου όπως ο φώσφορος τα τέσσερα ηλεκτρόνια θα δημιουργηθούν δεσμούς με τα τέσσερα ηλεκτρόνια του πυριτίου και το πέμπτο παραμένει ελεύθερο ανεβάζοντας έτσι την συνολική αγωγιμότητα του στοιχείου κατά ένα ηλεκτρόνιο. Όταν κατά την πρόσμιξη εισάγουμε μεγάλο αριθμό στοιχείων με περίσσεια ηλεκτρονίων τα ηλεκτρόνια αυτά μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας και τότε ο ημιαγωγός λέγεται τύπου-n όνομα που παίρνει από το φορτίο που έχουν τα ηλεκτρόνια (negative).

Αντίθετα σε περίπτωση που εισάγουμε ένα τρισθενές στοιχείο για παράδειγμα βόριο τότε θα έχουμε δεσμούς των τριών ηλεκτρονίων του βορίου με τα ηλεκτρόνια του πυριτίου αφήνοντας έτσι ένα κενό στην τέταρτη θέση, το κενό αυτό ονομάζεται οπή. Ο ημιαγωγός τότε λέγεται τύπου-p και παίρνει το όνομα του από το φορτίο που εμφανίζεται λόγω της έλλειψης ηλεκτρονίων δηλαδή θετικό (positive).

Είναι προφανές ότι η αύξηση της αγωγιμότητας ή αλλιώς η μείωση της ειδικής αντίστασης ενός ημιαγωγού είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις προσμίξεις που γίνονται σε αυτόν και όπως φαίνεται από το διάγραμμα που ακολουθεί υπάρχει γραμμική σύνδεση (19) (20).



Εικόνα 3.3: Γραφική παράσταση ειδικής αντίστασης συναρτήσει των προσμίξεων σε ημιαγωγό (18).

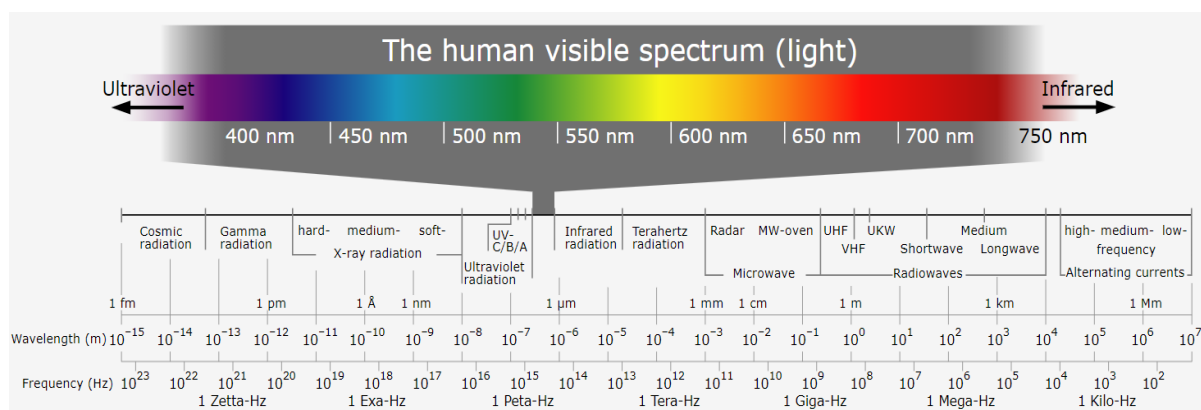
3.3 Εισαγωγή στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Η μελέτη αυτής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έκανε τα πρώτα αυτής βήματα στα τέλη του 19^{ου} αιώνα και συγκεκριμένα το 1873 με το έργο του James Carl Maxwell, ο οποίος μελέτησε την παραγωγή και την διάδοση του φωτός και διατύπωσε την θεωρία αυτής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πρόκειται αυτής αποδείχθηκε για μια ακόμα μορφή ενέργειας η οποία απεικονίζεται ως δυο ημιτονοειδή σήματα κάθετα μεταξύ αυτής με το ένα σήμα να είναι το ηλεκτρικό και το άλλο το μαγνητικό. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εξαρτάται κυρίως από το μήκος κύματος αυτής και σύμφωνα με αυτό διακρίνεται σε περιοχές αυτής την ορατή ακτινοβολία, την υπέρυθη, την υπεριώδη, τα ραδιοκύματα και ακτινοβολίες αυτής οι χ και γ .

Όλη η έκταση αυτής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας φαίνεται αναλυτικά στην εικόνα 3.1 όπου μπορούμε να δούμε και τα μήκη κύματος που είναι ορατά στο

ανθρώπινο μάτι. Μετά τον Maxwell ο Max Planck συνέχισε την μελέτη αυτής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εισάγοντας την θεωρία των κβάντων φωτός, ανοίγοντας έτσι το δρόμο για την κβαντομηχανική, ένα εργαλείο που μέχρι και σήμερα βοηθά στην κατανόηση και την εξήγηση των φαινομένων που προκαλεί η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Η ύλη μπορεί να απορροφά ή υπό αυτής κατάλληλες συνθήκες ακόμα και να εκπέμπει ακτινοβολία. Όταν λοιπόν έχουμε εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ένα αντικείμενο τότε έχουμε ουσιαστικά την μόνιμη μεταφορά ενέργειας αυτής ένα δεύτερο αντικείμενο που την απορροφά. Η μεταφορά αυτή περιγράφεται σε μικροσκοπικό επίπεδο από την μόνιμη ροή διακριτών σωματιδίων που ονομάζονται φωτόνια ή κβάντα. Αντίθετα σε μακροσκοπικό επίπεδο την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης περιγράφουν οι εξισώσεις του Maxwell. Στην μακροσκοπική προσέγγιση αυτής αλληλεπίδρασης αυτής είναι που εισάγονται και οι οπτικές ιδιότητες των υλικών ως παράμετροι (8).



Εικόνα 3.4: Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διαχωρισμένη σε όλες τις περιοχές της (21).

3.3.1 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και λεπτά υμένια

Οι οπτικές ιδιότητες ενός λεπτού υμενίου όπως και όλες οι ιδιότητες του εξαρτώνται κάθε φορά από παράγοντες όπως το υλικό από το οποίο αυτό δημιουργήθηκε, από τη μέθοδο εναπόθεσης του και από την ποιότητα και καθαρότητα τόσο του υμενίου όσο και του υποστρώματος. Τα λεπτά υμένια γενικά αποτελούνται από σύνολα κρυσταλλίτων διαφόρων μεγεθών και προσανατολισμών, αυτό κάνει την μαθηματική μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων τους αρκετά περίπλοκη και

δύσκολη. Για το λόγο αυτό η μελέτη τους γίνεται μια στρώση τη φορά, έτσι μπορεί να γίνει εφαρμογή της κλασσικής ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας του Maxwell (22).

Η οπτική συμπεριφορά των λεπτών υμενίων συνδέεται με την διεπιφάνεια αφού το φως διαπερνά το υμένιο και δεν απορροφάτε από αυτό εξ ολοκλήρου. Αντίθετα ένα μέρος των ακτινών ανακλάτε κι ένα άλλο διαθλάτε, όπως φαίνεται και στην εικόνα [3.2]. Τα ποσοστά κάθε φορά της ανάκλασης της διάθλασης και της απορρόφησης εξαρτώνται από τους παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, μπορούν όμως να επηρεαστούν και από το περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται.

Το συνηθέστερο όργανο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων είναι το φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους.

Όταν το μετρούμενο μέγεθος είναι η αντανάκλαση τότε δυο είναι τα όρια που πρέπει να λάβουμε υπόψιν κι αυτά είναι η άνω και η κάτω επιφάνεια του υμενίου, ενώ στη διάθλαση ένα μόνο όριο είναι αρκετό για τον υπολογισμό της.

3.4 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Σε έναν ημιαγωγό τύπου-n έχουμε μεγάλη συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων όπως αναλύθηκε παραπάνω, αντίθετα σε έναν ημιαγωγό τύπου-p έχουμε μεγάλη έλλειψη ηλεκτρονίων. Εάν οι δυο αυτοί ημιαγωγοί έρθουν σε επαφή τότε σύμφωνα με την φυσική τα ηλεκτρόνια θα κινηθούν από τον τύπου-n στον τύπου-p σε μια προσπάθεια να επιφέρουν ισορροπία στο σύστημα. Κίνηση ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση όμως συνεπάγεται την ροή ρεύματος όπως είναι γνωστό και επειδή έχουμε κίνηση και από τους δυο ημιαγωγούς καταλήγουμε να έχουμε δυο φορτία τα οποία αναπτύσσονται εκατέρωθεν της επαφής. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή απογύμνωσης. Εν τέλη στο σύστημα επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία.

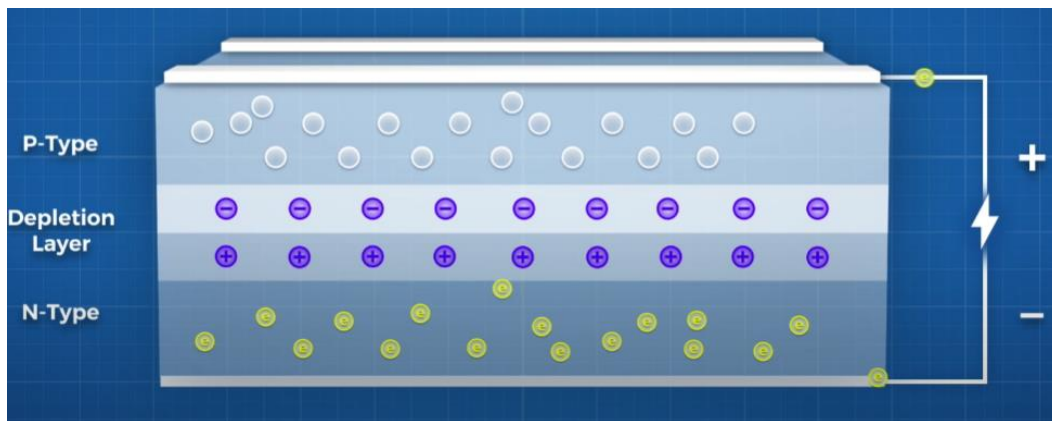
Όταν τώρα μια ακτίνα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας πέσει πάνω σε έναν ημιαγωγό ένα μέρος της ανακλάτε ένα άλλο μέρος της σκεδάζεται και ένα τρίτο μέρος της ακτινοβολίας απορροφάτε από το υλικό, όλα αυτά τα μεγέθη είναι ανάλογα της τραχύτητας του εκάστοτε υλικού. Η απορρόφηση είναι αυτή με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όσον αφορά το φωτοβολταϊκό φαινόμενο καθώς κατά την απορρόφηση η ενέργεια της ακτίνας αυτής αποδίδεται στο υλικό. Τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού απορροφούν την ενέργεια των φωτονίων την ακτίνας αυξάνοντας έτσι την κινητική τους ενέργεια, με τον τρόπο αυτό έχουμε απομάκρυνση από την θερμοδυναμική

ισορροπία που υπήρχε πριν στον ημιαγωγό. Η κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων επιφέρει κρούσεις εντός του υλικού αυξάνοντας έτσι την θερμοκρασία του αρά μακροσκοπικά η πρόσπτωση μιας ακτίνας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας πάνω σε ένα υλικό εκλαμβάνεται ως αύξηση της θερμοκρασίας του.

Στην περίπτωση που η ακτίνα είναι μεγαλύτερης ενέργειας από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού τότε έχουμε την άνοδο ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι δημιουργούνται νέα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών στο σύστημα, τα νέα αυτά ζεύγη ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια και φωτοόπτες αντίστοιχα και λέγονται έτσι αφού προήλθαν από την απορρόφηση της ενέργειας των φωτονίων. Συμπεραίνεται λοιπόν πως το φως είναι ικανό να αυξήσει την αγωγιμότητα.

Αφού το φως πέσει πάνω σε μια ένωση p-n δημιουργεί και πάλι ένα πλεόνασμα φωτοηλεκτρονίων εντός του ημιαγωγού. Η ζώνη απογύμνωσης όμως δεν επιτρέπει την περεταίρω μεταφορά ηλεκτρονίων εντός των ημιαγωγών με αποτέλεσμα να χρειάζεται άλλη δίοδος για τα ηλεκτρόνια του τύπου-n να φτάσουν στις οπές του τύπου-p ημιαγωγού. Η λύση για το πρόβλημα αυτό βρίσκεται στην τοποθέτηση μετάλλου στην εξωτερική πλευρά του κάθε ημιαγωγού δημιουργώντας έτσι μια άλλη δίοδο για τα ηλεκτρόνια όπως φαίνεται στην εικόνα (4.3). Το πλεόνασμα αυτό των ηλεκτρονίων ανιχνεύεται ως μια διαφορά δυναμικού δηλαδή μια τάση εκατέρωθεν των επιφανιών των ημιαγωγών. Η τάση αυτή ονομάζεται τάση ανοιχτού κυκλώματος και παρατηρείτε όπως είδαμε κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας πάνω στην επαφή p-n. Από την ηλεκτροτεχνία γνωρίζουμε πως όταν ένα στοιχείο αποδίδει διαφορά δυναμικού στους ακροδέκτες του αποτελεί μια πηγή τάσης άρα μια πηγή ισχύος.

Το φαινόμενο το οποίο περιεγράφηκε παραπάνω και μετατρέπει μια επαφή p-n σε μια πηγή τάσης ονομάζεται Φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Το ενεργειακό διάκενο που έχει υπολογιστεί ως το βέλτιστο για την φωτοβολταϊκή μετατροπή είναι τα 1,4eV (18) (19) (23) (24).



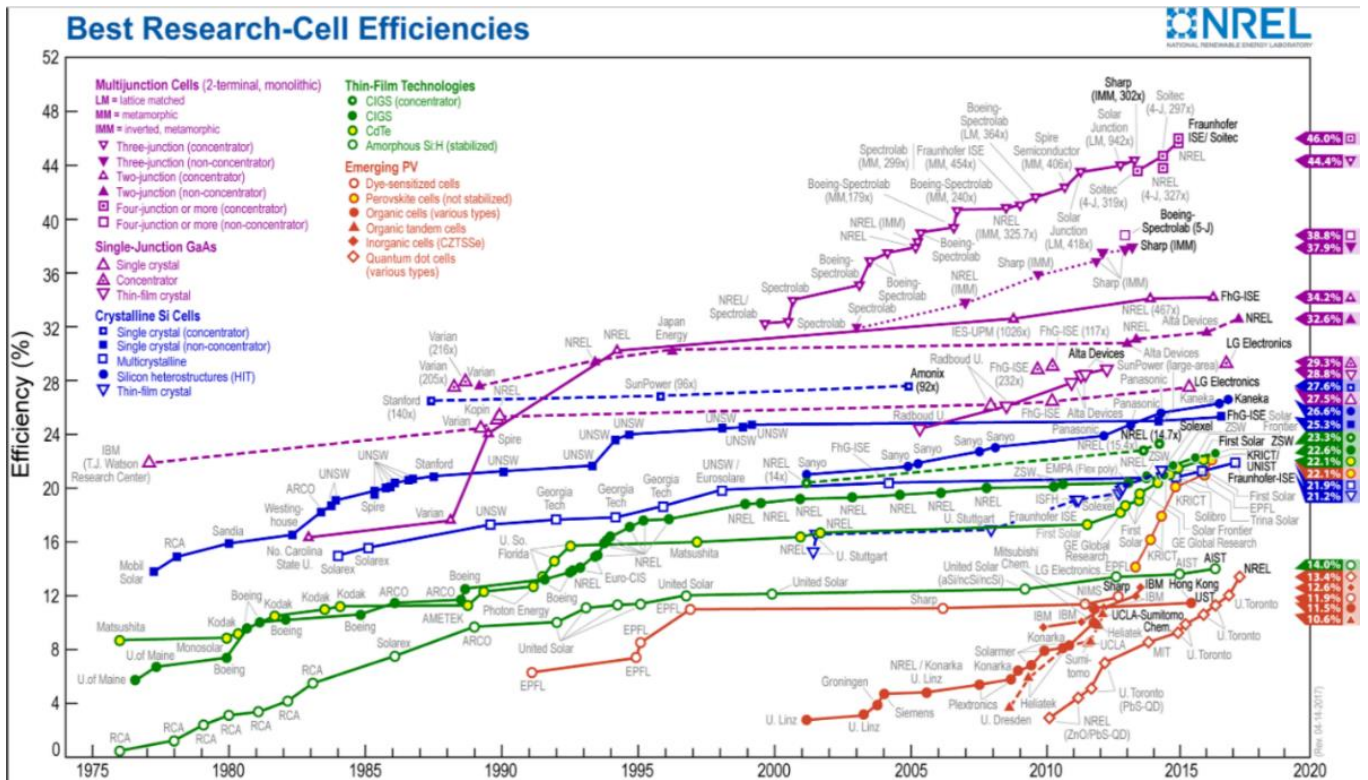
Εικόνα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση φωτοβολταϊκού φαινομένου (25).

3.5 Βαθμός απόδοσης φωτοβολταϊκού στοιχείου

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι ο βαθμός απόδοσης του. Ο βαθμός απόδοσης ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Όπως είναι προφανές ο βαθμός απόδοσης δεν είναι σταθερός καθώς ξεκινά από το μηδέν φτάνει σε μια μέγιστη τιμή και ξαναπέφτει στο μηδέν μέσα στη διάρκεια της μέρας. Παράγοντες που επηρεάζουν τον βαθμό απόδοσης είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού που αποτελεί το φωτοβολταϊκό στοιχείο καθώς και η αύξηση της θερμοκρασίας η οποία από ένα σημείο και πάνω τείνει να μειώνει κατά πολύ τον βαθμό απόδοσης. Ενδεικτικά οι βαθμοί απόδοσης σήμερα κυμαίνονται κοντά στο 30% για τα περισσότερα εμπορικά φωτοβολταϊκά στοιχεία ενώ σε εργαστηριακό επίπεδο έχουν αγγίξει ποσοστά κοντά στο 50% (26).

Για τις απώλειες λόγο του ενεργειακού χάσματος έχει βρεθεί μια κατασκευαστική λύση η οποία τις μειώνει αρκετά, πρόκειται για τα λεγόμενα *tandem* φωτοβολταϊκά όπου έχουμε την δημιουργία πολλαπλών επαφών p-n η μια πάνω από την άλλη με υλικά διαφορετικού ενεργειακού χάσματος. Η τοποθέτηση των διάφορων αυτών ημιαγωγών γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε το φως να προσπίπτει κατά σειρά από τον ημιαγωγό με το μεγαλύτερο χάσμα προς αυτόν με το μικρότερο (18).

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται αναλυτικά οι βαθμοί απόδοσης πολλών διαφορετικών φωτοβολταϊκών στοιχείων καθώς και η εξέλιξη τους με τα χρόνια.



Εικόνα 3.6: Βαθμός απόδοσης διαφόρων φωτοβολταϊκών στοιχείων ανά τα έτη (27).

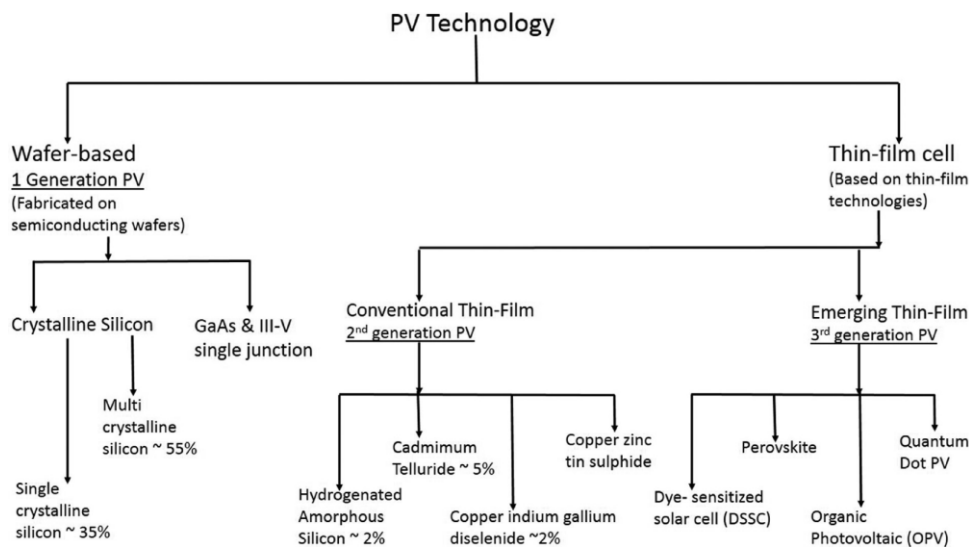
Κεφάλαιο 4

Κλασσικά φωτοβολταϊκά στοιχεία

4.1 Εισαγωγή

Τα πρώτα λειτουργικά φωτοβολταϊκά κατασκευάστηκαν από την εταιρία Bell labs κατά τη δεκαετία του 60 με βαθμούς απόδοσης κοντά στο 6% χρησιμοποιώντας τις τότε τεχνικές επεξεργασίας του πυριτίου. Παρόλο που πρόκειται για μια τεχνολογία αρκετών χρόνων μόλις τα τελευταία 15 χρόνια έχουμε καταφέρει να εκτοξεύσουμε τον βαθμό απόδοσης των φωτοβολταϊκών συστημάτων και αυτό οφείλετε σε μεγάλο βαθμό στην μικροηλεκτρονική που μας βοήθησε να κατανοήσουμε καλύτερα τους ημιαγωγούς και συγκεκριμένα τις ενώσεις p-n.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία βρήκαν τις πρώτες τους εφαρμογές στο διάστημα και συγκεκριμένα ως πηγή ενέργειας για δορυφόρους όπου σκοπός ήταν η παραγωγή ενέργειας ανεξαρτήτως του κόστους. Μετά την δεκαετία του 70 έγιναν οι απαραίτητες αλλαγές και βελτιώσεις έτσι ώστε να μειωθεί το κόστος κατασκευής και να αυξηθεί ο βαθμός απόδοσης, κάνοντας έτσι το φωτοβολταϊκό στοιχείο διαθέσιμο στην αγορά (28).



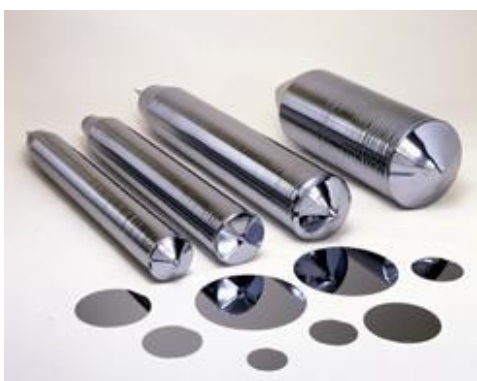
Εικόνα 4.1: Οι τρεις βασικές γενιές φωτοβολταϊκών και το ποσοστό που κατέχουν αυτές στην αγορά του 2018 (29).

Ο διαχωρισμός των φωτοβολταϊκών σε γενιές γίνεται με βάση τα υλικά και τις μεθόδους κατασκευής τους, διακρίνονται ως τώρα τρεις γενιές οι οποίες φαίνονται συνοπτικά στο παρακάτω σχήμα και θα αναλυθούν λεπτομερώς παρακάτω. Υπάρχει επίσης και μια τέταρτη γενιά η οποία τώρα κάνει τα πρώτα της βήματα και σε αυτήν θα γίνει μόνο μια μικρή αναφορά.

4.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα πρώτης γενιάς

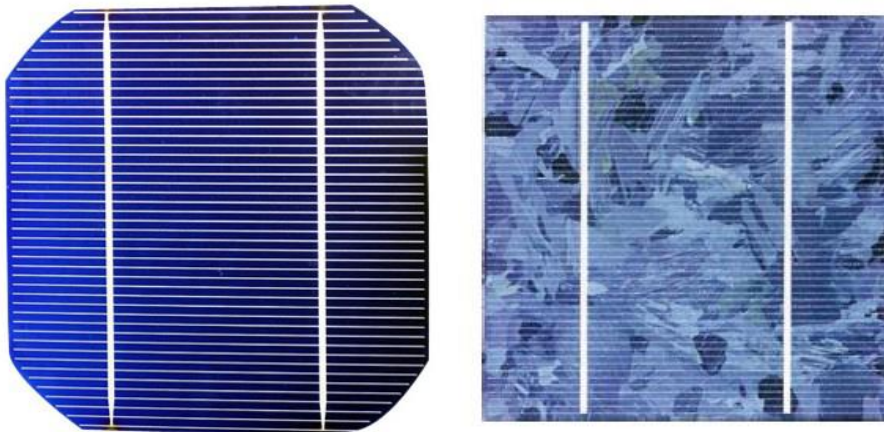
Σήμερα ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό, της τάξης του 80%, των φωτοβολταϊκών συστημάτων που βρίσκονται στην αγορά έχουν ως βάση το πυρίτιο. Αυτό οφείλετε στο γεγονός ότι το πυρίτιο βρίσκεται σε αφθονία στη φύση κάνοντας το έτσι και οικονομικά προσβάσιμο στην αγορά, επίσης λόγω της αφθονίας αυτής έχουμε αποκτήσει μεγάλα επίπεδα τεχνολογία γύρω από το πυρίτιο ως υλικό αφού είναι το ίδιο στοιχείο που χρησιμοποιείτε εδώ και πάνω από 50 χρονιά.

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται σήμερα για την κατασκευή φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι αυτές του μονοκρυσταλλικού και του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Συγκεκριμένα η τεχνολογία του μονοκρυσταλλικού πυριτίου απαιτεί το λιώσιμο πυριτίου πολύ υψηλής καθαρότητας και την ψύξη του στη μορφή ράβδου πυριτίου μονού κρυστάλλου. Στην ράβδο αυτή έχουμε έναν συνεχή κρύσταλλο πυριτίου δηλαδή τα άτομα σχηματίζουν μοριακούς δεσμούς με τα γειτονικά τους άτομα δημιουργώντας μια τέλεια κρυσταλλική δομή. Η ράβδος αφού καθαριστεί τεμαχίζεται, με μηχανικούς τρόπους ή με τη χρήση laser, σε δισκία διαφορετικών παχών τα οποία ονομάζονται wafers. Ράβδοι και wafers φαίνονται στην εικόνα (5.1). Ο βαθμός απόδοσης των φωτοβολταϊκών μονοκρυσταλλικού πυριτίου κυμαίνεται από 22% έως 25% (18).



Εικόνα 4.2: Ράβδοι μονοκρυσταλλικού πυριτίου και wafers σε διάφορα πάχη (18).

Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο κατασκευάζεται από παρόμοιες τεχνικές με το μονοκρυσταλλικό με τη βασική διαφορά την τελική δομή του. Η δομή του πολυκρυστάλλου διαφέρει καθώς εδώ έχουμε κρυσταλλίτες διαφόρων σχημάτων και μεγεθών κολλημένους μεταξύ τους. Κάθε ένας από αυτούς τους κρυσταλλίτες είναι ένας μονοκρύσταλλος πυριτίου. Οι κρυσταλλίτες αυτοί φαίνονται με γυμνό μάτι καθώς έχουν μεγέθη μερικών εκατοστών. Τα όρια όμως των κρυσταλλίτων αυτών αποτελούν ατέλειες για το σύστημα και συνηθίζεται οι κρύσταλλοι να έχουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέσο μέγεθος για να διατηρούνται χαμηλά τα όρια των κόκκων. Το μειονέκτημα αυτό κρατά τον βαθμό απόδοσης των φωτοβολταϊκών πολυκρυσταλλικού πυριτίου κάτω από το 20% (18) (30).



Εικόνα 4.3: Μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου (αριστερά) και πολυκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό στοιχείο (δεξιά) (30).

4.3 Φωτοβολταϊκά συστήματα δεύτερης γενιάς (λεπτών υμενίων)

4.3.1 Λεπτά υμένια άμορφου πυριτίου (a-Si)

Πρόκειται για λεπτά υμένια που εναποτίθενται συνήθως με τεχνικές sputtering και εξάχνωσης από αέρια φάση ή από στερεό πυρίτιο. Η εναπόθεση του υμενίου αυτού μπορεί να γίνει πάνω σε υπόστρωμα από γυαλί, μέταλλο ή εύκαμπτο πλαστικό. Η ονομασία άμορφο προέρχεται από το γεγονός ότι σε μικροσκοπικό επίπεδο τα άτομα είναι διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να μην διατηρείτε η περιοδικότητα ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Η έλλειψη της κρυσταλλικότητας στο

υλικό αποτελεί μειονέκτημα καθώς περιορίζει κατά πολύ τον βαθμό απόδοσης του τελικού προϊόντος σε τιμές της τάξης του 13% μέγιστο βαθμό απόδοσης. Ένα ακόμη μειονέκτημα είναι η μικρή ενεργειακή πυκνότητα, πράγμα που σημαίνει ότι για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας ενέργειας με ένα κρυσταλλικό στοιχείο χρειαζόμαστε την διπλάσια επιφάνεια.

Παρόλα τα βασικά αυτά μειονεκτήματα η παρασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων τέτοιου τύπου είναι αρκετά οικονομική. Επίσης υπερτερούν των κρυσταλλικών στοιχείων στην αξιοποίηση της απόδοσης τους σε περιπτώσεις διάχυτης ακτινοβολίας, όπως πχ κατά την διάρκεια συννεφιάς.

Αμφιβολίες έχουν εκφραστεί για την διάρκεια ζωής των πλαισίων άμορφου πυριτίου καθώς δεν υπάρχουν παλαιότερες εγκαταστάσεις αφού πρόκειται για μια αρκετά νέα τεχνολογία. Οι κατασκευαστές σήμερα δίνουν εγγυήσεις απόδοσης έως και είκοσι ετών.

Η εντατική μελέτη του άμορφου πυριτίου συνεχίζεται ακόμα και σήμερα και έχει παρατηρηθεί πως η πρόσμιξη υδρογόνου σε ποσοστά από 5% και 20% βελτιώνει αρκετά τον συντελεστή απορρόφησης της ακτινοβολίας. Χαρακτηριστικό των φωτοβολταϊκών άμορφου πυριτίου με υδρογόνο είναι η καφέ απόχρωση τους όπως φαίνεται στην εικόνα [5.3] (18) (31).



Εικόνα 4.4 : Φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (18).

4.3.2 Δισεληνιοϋχος Ίνδιο-Χαλκός (CuInSe_2) - CIGS

Ο δισεληνιοϋνδιοϋχος χαλκός είναι μια χημική ένωση η οποία εναποτίθεται πάνω σε υποστρώματα δημιουργώντας ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο. Παρόλο που πρόκειται για ένα στοιχείο με εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης στο φως που

προσπίπτει πάνω του η απόδοση του έχει περιοριστεί στο 11% με τις υπάρχουσες τεχνικές σήμερα. Το μεγάλο ενδιαφέρον εδώ βρίσκεται στην πρόσμιξη γαλλίου. Με την πρόσμιξη αυτή παίρνουμε τα λεπτά υμένια γνωστά ως **CIGS** από τα αρχικά των λέξεων Copper Indium Gallium Selenide που στα ελληνικά μεταφράζονται ως χαλκός ίνδιο γάλλιο και σελήνιο αντίστοιχα. Το γάλλιο δημιουργεί έναν τεταρτογενή ημιαγωγό με ενεργειακό διάκενο που αυξάνετε όσο αυξάνετε η συγκέντρωση.

Η απόδοση με την πρόσμιξη αυτή σε διάφορα ποσοστά μπορεί να επιφέρει για το φωτοβολταϊκό στοιχείο βαθμούς απόδοσης έως 22% σήμερα με την υπόσχεση να φτάσει αρκετά παραπάνω στο μέλλον καθώς πρόκειται για μια πολύ πρόσφατη και εξελισσόμενη τεχνολογία. Βασικό πρόβλημα που συναντάτε είναι οι πολύ περιορισμένες ποσότητες ινδίου στη φύση (18) (31).



Εικόνα 4.5: Φωτοβολταϊκό στοιχείο CIGS πάνω σε υπόστρωμα πλαστικής μεμβράνης πολυαμιδίου που κατασκευάστηκε το καλοκαίρι του 2021 από τα ελβετικά ομοσπονδιακά εργαστήρια επιστήμης και τεχνολογίας υλικών (EMPA) με βαθμό απόδοσης 21.4% (32).

4.3.3 Τελλουριούχο κάδμιο (CdTe)

Το τελλουριούχο κάδμιο αποτελεί μια ένωση με ενεργειακό διάκενο 1.43eV τιμή που είναι πάρα πολύ κοντά στην βέλτιστη τιμή φωτοβολταϊκής μετατροπής γεγονός που την καθιστά τέλειο απορροφητή. Παρόλες τις εξαιρετικές ιδιότητες του CdTe οι τεχνικές που χρησιμοποιούμε σήμερα για την παρασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων από αυτό μας δίνουν βαθμούς απόδοσης μόλις στο 8%. Βασικό πρόβλημα στη χρήση της ένωσης αυτής είναι το γεγονός ότι το κάδμιο έχει θεωρηθεί καρκινογόνο και αυτό συντελεί στην μειωμένη χρήση του. Άλλο μειονέκτημα είναι τα περιορισμένα αποθέματα τελλουρίου. Η σημαντικότερη χρήση που έχουν βρει τα φωτοβολταϊκά αυτά είναι ως δομικά υλικά στα φωτοβολταϊκά πλαίσια που ενσωματώνονται σε κτήρια όπως φαίνεται στην εικόνα (5.5) (31).

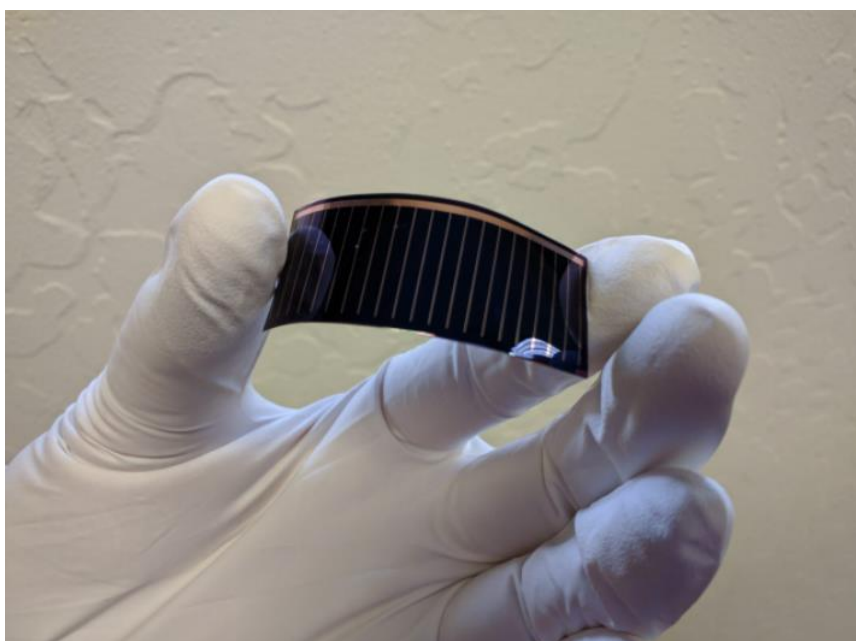


Εικόνα 4.6: Εξωτερική όψη κτηρίου της εταιρίας *Future Energy Pavilion* στην πόλη Ντατόνγκ της Κίνας. Όλα τα τζαμιά αποτελούν φωτοβολταϊκά CdTe (33).

4.3.4 Αρσενιούχο Γάλλιο (GaAs)

Το γάλλιο προέρχεται από την ρευστοποίηση μετάλλων όπως το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος και είναι ένα τοξικό στοιχείο που θεωρείτε σπανιότερο του χρυσού. Αντίθετα το Αρσενικό (As) δεν είναι σπάνιο είναι όμως επίσης τοξικό. Η ανάμιξη τους μας δίνει έναν σύνθετο ημιαγωγό με ενεργειακό χάσμα 1.45eV δηλαδή πάρα πολύ

κοντά στην τιμή της βέλτιστης φωτοβολταϊκής μετατροπής. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα φτιαγμένα από GaAs έχουν σήμερα τις μεγαλύτερες επιδώσεις όλων των φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων αγγίζοντας το 29%. Ένα ακόμα πλεονέκτημα των στοιχείων αυτών είναι η μεγάλη τους αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της ιδιότητας αυτής δεν υποβαθμίζονται οι δυνατότητες τους με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθιστώντας τα έτσι ιδανικά να λαμβάνουν μεγάλα ποσά ακτινοβολίας αξιόπιστα. Το βασικό μειονέκτημα τους είναι το προς το παρόν τεράστιο κόστος τους το οποίο είναι τόσο μεγάλο που περιορίζει τη χρήση τους μόνο σε διαστημικές εφαρμογές όπου επιζητάτε ο υψηλός βαθμός απόδοσης ανεξαρτήτως του κόστους (18) (31).



Εικόνα 4.7: Φωτοβολταϊκό στοιχείο GaAs που κατασκευάστηκε τον Ιούλιο του 2018 από την εταιρία Alta Devices και πέτυχε βαθμό απόδοσης 29.1% (34).

Κεφάλαιο 5

Προηγμένα Φωτοβολταϊκά συστήματα

5.1 Φωτοβολταϊκά συστήματα τρίτης γενιάς

Τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην λεγόμενη τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων. Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε σε στοιχεία τα οποία διαφέρουν κατά πολύ από τα στοιχεία της πρώτης και δεύτερης γενιάς τόσο αρχιτεκτονικά όσο και στην αρχή λειτουργίας τους, κάποιες φορές, καθώς εδώ έχουμε μεθόδους που δεν στηρίζονται πάντα στην επαφή p-n.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία τρίτης γενιάς χαρακτηρίζονται από αρκετά πλεονεκτήματα με το μεγαλύτερο αυτόν να θεωρείτε το πολύ χαμηλό κόστος παραγωγής τους αφού τα υλικά που απαιτούνται είναι συνήθως πολυμερή. Επίσης χαμηλού κόστους είναι και η διαδικασία παρασκευής των στοιχείων αυτών καθώς δεν απαιτείται να σπαταληθούν τεράστια ποσά ενέργειας κατά την παραγωγή.

Εκτός από τα πλεονεκτήματα τους τα φωτοβολταϊκά στοιχεία τρίτης γενιάς έχουν και μειονεκτήματα με αυτά να είναι ο χαμηλός βαθμός απόδοσης σε σχέση με τα στοιχεία πυριτίου και η υποβάθμιση της απόδοσης τους σε βάθος χρόνου λόγω έκθεσης στις συνθήκες του περιβάλλοντος.

Η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων, με λίγες μόνο εξαιρέσεις, δεν είναι ακόμα διαθέσιμη στο εμπόριο. Αναμένεται να περάσουν ακόμα αρκετά χρόνια στα επιστημονικά εργαστήρια με σκοπό την τελειοποίηση τους και αφού διατεθούν για εμπορική χρήση αναμένεται να φανεί αν θα είναι αρκετά ανταγωνιστικά με τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου που χρησιμοποιούνται σήμερα.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα τρίτης γενιάς που θα αναλυθούν παρακάτω είναι τα εξής (18) (35) :

- Φωτοευαίσθητα φωτοβολταϊκά συστήματα (DSSC)
- Οργανικά (OSC)
- Περοβσκιτικά (PSC)

5.2 Φωτοευαίσθητα φωτοβολταϊκά συστήματα (DSSC)

Η πρώτη από τις προηγμένες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών στοιχείων που θα αναλυθούν είναι οι φωτοευαίσθητες κυψελίδες οι γνωστές και ως κυψελίδες Grätzel. Κατασκευάστηκαν το 1988 και πήραν το όνομα τους από τον εφευρέτη τους Michael Grätzel ο οποίος προσπάθησε να μιμηθεί την φωτοσύνθεση των φυτών. Αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία με πολλαπλές χρήσεις και μεγάλα περιθώρια εξέλιξης.

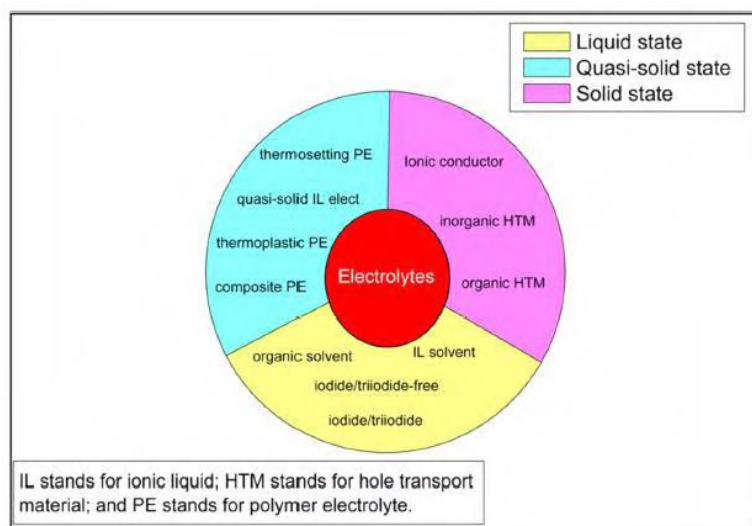
Στα πλεονεκτήματα των στοιχείων DSSC ανήκει η ευκαμψία και το μικρό βάρος τους με σημαντικότερο να θεωρείτε το χαμηλό κόστος των υλικών και η κατασκευής τους. Ένα ακόμα βασικό προτέρημα των κυψελίδων Grätzel είναι το γεγονός ότι δεν απαιτούν άπλετο φως για την λειτουργία τους αλλά μπορούν να αποδώσουν εξίσου και στο διάχυτο φως δηλαδή σε καταστάσεις συννεφιάς. Στα μειονεκτήματα των φωτοευαίσθητων φωτοβολταϊκών κυψελίδων συγκαταλέγονται η υποβάθμιση της απόδοσης τους σε βάθος χρόνου λόγω της έκθεσης στην ακτινοβολία και την θερμότητα. Επίσης μειονέκτημα αποτελεί η τυχόν χημική αλληλεπίδραση αναμεσα στα δομικά στοιχεία της κυψελίδα, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω. Τέλος οι κυψελίδες αυτές έχουν δείξει σχετικά μικρούς βαθμούς απόδοσης με τις εργαστηριακές δοκιμές να φτάνουν απόδοση 12% και τα λίγα στοιχεία τέτοιου τύπου που βρίσκονται στο εμπόριο σήμερα να φτάνουν αποδώσεις της τάξης του 4-5% (36).

5.2.1 Δομή φωτοευαίσθητων φωτοβολταϊκών στοιχείων

Η αρχιτεκτονική μιας κυψελίδας Grätzel οφείλεται στην αρχή λειτουργίας της. Αναλυτικά, και όπως φαίνεται για ευκολία και στην εικόνα 6.2 ξεκινάμε με ένα γυαλί το οποίο αποτελεί το υπόστρωμα πάνω στο οποίο εναποτίθενται όλα τα μέρη της κυψελίδας. Το γυαλί αυτό μετατρέπεται σε αγωγό με την επίστρωση ενός διάφανου λεπτού υμενίου το οποίο προέρχεται συνήθως από οξείδιο κάποιου μετάλλου. Το πιο συνηθισμένο οξείδιο που χρησιμοποιείται είναι το οξείδιο του κασσίτερου με προσμίξεις φθορίου. Το υμένιο αυτό που εναποτίθεται στο γυάλινο υπόστρωμα ονομάζεται FTO, από τα αρχικά των λέξεων Fluorine Tin Oxide, και αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο του στοιχείου δηλαδή την άνοδο.

Πάνω στο FTO εναποτίθεται ένα μεσοπορώδες λεπτό υμένιο από διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) το οποίο έχει υποστεί θερμική επεξεργασία με σκοπό τα νανοσωματίδια να αποκτήσουν ηλεκτρική επαφή τόσο μεταξύ τους όσο και με το ηλεκτρόδιο. Έπειτα έρχεται πάνω από το υμένιο του TiO_2 ένα μονομοριακό στρώμα από φωτοευαίσθητα χρωστικά μόρια που λέγονται dyes και από αυτά το στοιχείο παίρνει τον χαρακτηρισμό χρώμο-ευαίσθητο. Το θετικό ηλεκτρόδιο, η κάθοδος, αποτελείται από ένα ακόμα FTO glass στο οποίο αυτή τη φορά έχει εναποτεθεί ένα λεπτό υμένιο λευκόχρυσου.

Το σύστημα ολοκληρώνεται με έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος παρεμβάλλεται ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια και περιέχει μέσα του ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος το οποίο είναι απαραίτητο για την λειτουργία της κυψελίδας, όπως θα φανεί παρακάτω. Ο ηλεκτρολύτης εισχωρεί μέσω των πόρων και διαβρέχει όλο το πορώδες υμένιο TiO_2 . Συνήθως ο ηλεκτρολύτης είναι υγρής μορφής, γεγονός που έχει αντίκτυπο στο τελικό κόστος της κυψελίδας καθώς απαιτείται καλή στεγανοποίηση για να μην υπάρχουν διαρροές. Δεν είναι όμως απαραίτητο να είναι πάντα, υπάρχουν παραλλαγές όπου ο ηλεκτρολύτης είναι στερεής φύσης η ακόμα και γέλη. Η κατηγοριοποίηση των ηλεκτρολυτών φαίνεται στην επόμενη εικόνα (37).



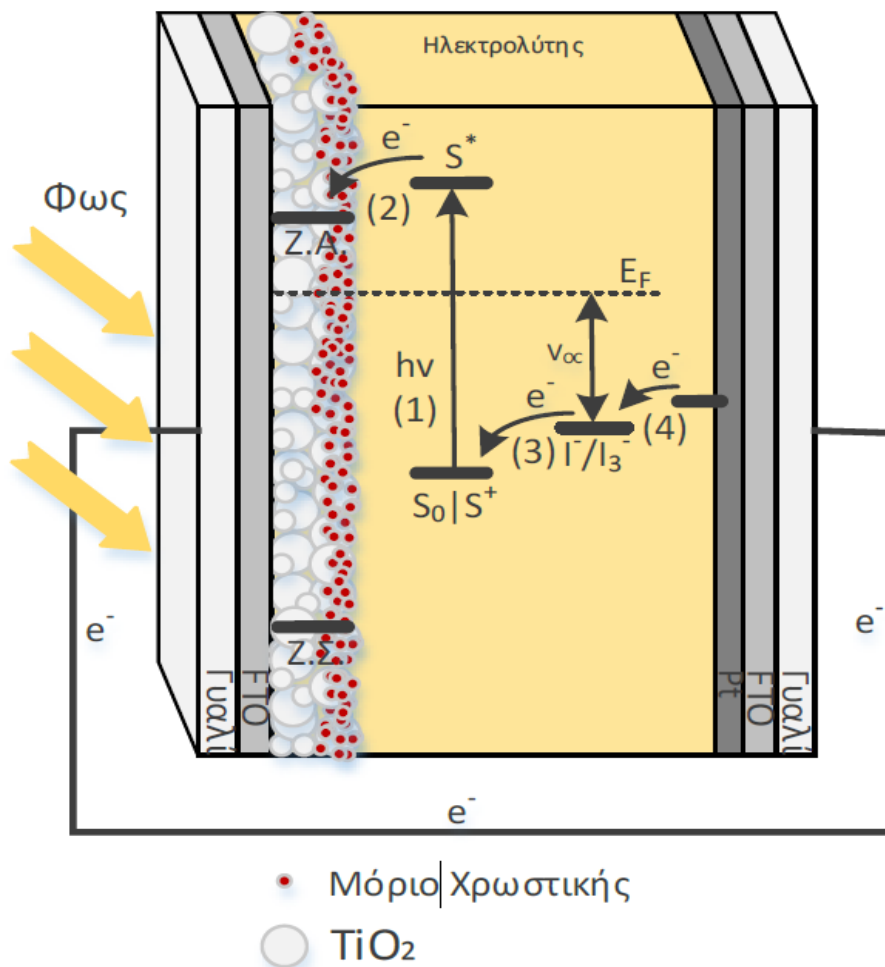
Εικόνα 5.1: Σχηματική κατηγοριοποίηση των ηλεκτρολυτών των φωτοευαίσθητων φωτοβολταϊκών συστημάτων (38).

5.2.2 Λειτουργία φωτοευαίσθητων φωτοβολταϊκών στοιχείων

Η λειτουργία ενός φωτοευαίσθητου φωτοβολταϊκού στοιχείου ξεκινά όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από τον ήλιο προσπίπτει στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται από τα φωτοευαίσθητα χρωστικά μόρια με αποτέλεσμα αυτά να διεγείρονται. Η διέγερση των μορίων της χρωστικής έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το χρωστικό μόριο στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , με τον τρόπο αυτόν η χρωστική εξουδετερώνεται. Τα ηλεκτρόνια αφού φτάσουν στο λεπτό υμένιο από διοξείδιο του τιτανίου περνούν από και στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας έτσι ηλεκτρικό ρεύμα.

Ο κύκλος λειτουργίας της φωτοευαίσθητης κυψελίδας όμως δεν τελειώνει εκεί καθώς υπάρχει μια ακόμα χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα αφότου τα ηλεκτρόνια φτάσουν στην κάθοδο. Η εν λόγω αντίδραση είναι αυτή της οξειδοαναγωγής η οποία οφειλή την ύπαρξη της στον ηλεκτρολύτη και έχει σκοπό την επαναφορά της χρωστικής στην αρχική της κατάσταση. Αναλυτικότερα ένα ηλεκτρόνιο από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος που περιέχει ο ηλεκτρολύτης μεταφέρεται στην χρωστική αναγεννώντας την. Το λεπτό υμένιο του λευκόχρυσου στην κάθοδο πέρα από ηλεκτρόδιο λειτουργεί και ως καταλύτης για την αντίδραση αυτή.

Η λειτουργία μιας φωτοευαίσθητης φωτοβολταϊκής κυψελίδας χαρακτηρίζεται ως πλήρως ανανεώσιμη από τη φύση της καθώς καμία από τις χημικές ουσίες που έχουν ρολό στην παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος δεν καταναλώνεται και επίσης καμία νέα ουσία δεν παράγεται από χημικές αντιδράσεις (37) (36).



Εικόνα 5.2: Δομή και λειτουργία φωτοευαίσθητου φωτοβολταϊκού στοιχείου σε σχηματική αναπαράσταση. Εντός του ηλεκτρολύτη φαίνεται σχηματικά και η διαδικασία της οξειδοαναγωγής (37).

5.3 Οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα (OPV)

Μια νέα και συνεχώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία η οποία τραβά όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι αυτή των ηλιακών κυττάρων που βασίζονται σε οργανικά υλικά. Το μεγάλο αυτό ενδιαφέρον πηγάζει τόσο από την συνεχή ανάπτυξη γύρο από την φωτοβολταϊκή τεχνολογία γενικότερα όσο και από την μεγάλη πρόοδο στην τεχνολογία των υλικών.

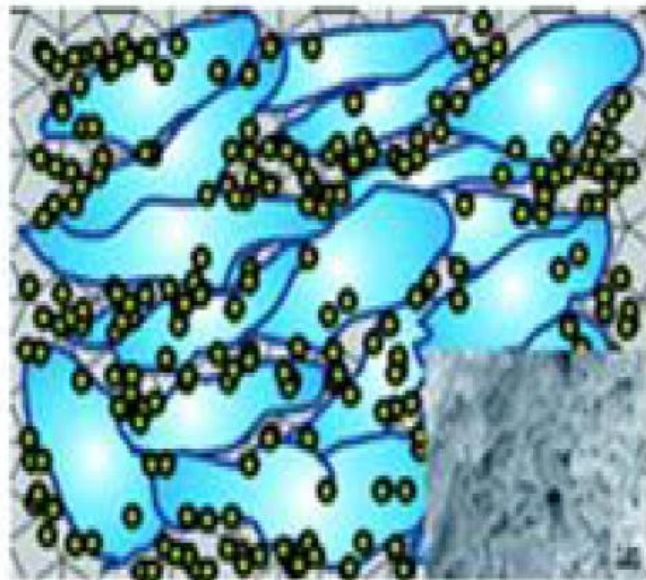
Τα οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα κατασκευάζονται από πολυμερή ή οργανικά υλικά και αυτό είναι ένα από τα βασικά τους πλεονεκτήματα καθώς μειώνει κατά πολύ το κόστος παραγωγής τους. Εξίσου σημαντικά πλεονεκτήματα αποτελούν το πολύ μικρό τους βάρος η ευλιγισία και η μεγάλη διαθεσιμότητα των υλικών

κατασκευής τους. Στα μειονεκτήματα μπορούμε να συμπεριλάβουμε τον χαμηλό βαθμό απόδοσης που έχουν ακόμα αυτά τα στοιχεία ο οποίος είναι της τάξης του 4-5% με το μέγιστο να φτάνει 11% σε εργαστηριακές εφαρμογές. Ο βαθμός απόδοσης αναμένεται να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια (38) (36).

5.3.1 Οργανικοί ημιαγωγοί

Οι οργανικοί ημιαγωγοί ή όπως αλλιώς ονομάζονται τα συζυγή πολυμερή είναι ένα σχετικά νέο υλικό με βάση τον άνθρακα το οποίο όμως έχει παρόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες με ημιαγωγικά υλικά όπως το πυρίτιο. Χαρακτηρίζεται ως υβριδικό αφού αποτελείται από ανόργανα και οργανικά υλικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των υλικών αυτών είναι οι συνθέτες δομές από αγωγή πολυμερή και νανοσωματίδια οι οποίες όπως θα δούμε παρακάτω χρησιμοποιούνται και στα οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.

Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν κεντρίσει μεγάλα ποσοστά ενδιαφέροντος αφού καταφέρνουν να συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Η παρασκευή των υλικών αυτών γίνεται με απλές τεχνικές εναπόθεσης όπως είναι το spin coating που έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι τεχνικές παρασκευής των οργανικών ημιαγωγών δεν απαιτούν περιβάλλοντα με υψηλή πίεση ή κενό αλλά λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες δωματίου και συνθήκες περιβάλλοντος μειώνοντας έτσι το συνολικό κόστος παρασκευής ενός στοιχείου. Επίσης δεν βρίσκονται σε υγρή μορφή γεγονός που βοηθά στην περεταίρω μείωση του κόστους παρασκευής φωτοβολταϊκών μονάδων αφού δεν χρειάζεται η στεγανοποίηση που χρειαζόταν στα φωτοευαίσθητα στοιχεία που αναλυθήκαν παραπάνω. Το βασικότερο πλεονέκτημα των υλικών αυτών πέρα από χαμηλό κόστος που αναφέρθηκε ήδη είναι το γεγονός πως κατά τη κατασκευή τους έχουμε την δυνατότητα να διαμορφώσουμε τις ιδιότητες τους όπως χρειάζεται κάθε φορά. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται στα οργανικά φωτοβολταϊκά μπορούμε να ρυθμίσουμε το φάσμα απορρόφησης της ακτινοβολίας που θα έχουν (39) (35).



Εικόνα 5.3: Οργανικός ημιαγωγός από αγώγιμα πολυμερή (μπλε) και νανοσωματίδια (κίτρινα) (39).

5.3.2 Δομή και λειτουργία οργανικών φωτοβολταϊκών συστημάτων

Οι οργανικές φωτοβολταϊκές κυψελίδες βασίζονται στους οργανικούς ημιαγωγούς οι οποίοι αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι φωτοβολταϊκές τους ιδιότητες οφείλονται στην ικανότητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων πάνω στις αλυσίδες των αγώγιμων πολυμερών.

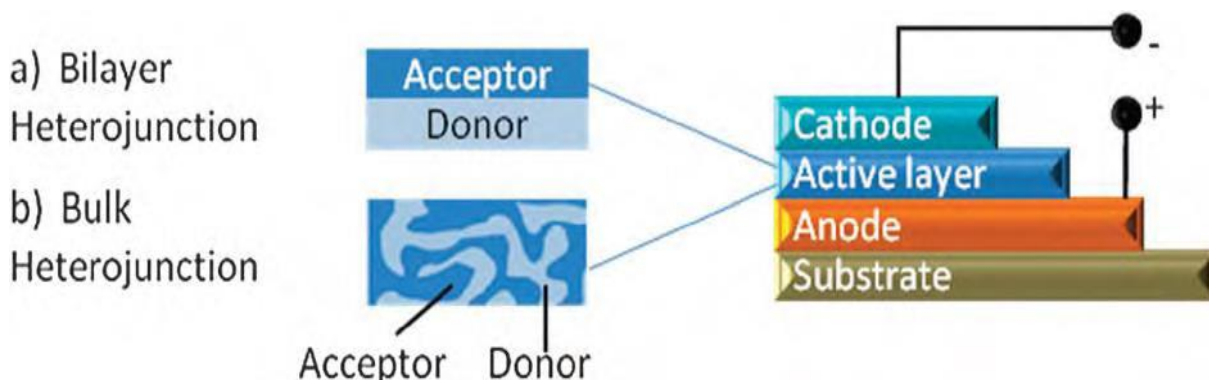
Τα οργανικά φωτοβολταϊκά έχουν σχετικά απλή δομή. Αποτελούνται από ένα διάφανο ηλεκτρόδιο καθόδου το οποίο είναι συνήθως κάποιο γυαλί στο οποίο έχει εναποτεθεί οξείδιο του κασσιτερούχου ινδίου ή αλλιώς ΙΤΟ, όντας το ηλεκτρόδιο καθόδου εκεί συλλέγονται οι σπές. Επάνω στο ηλεκτρόδιο καθόδου εναποτίθεται ένας οργανικός ημιαγωγός το λεγόμενο οργανικό στρώμα και αυτό είναι το μέσο στο οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Βασικό υλικό του οργανικού στρώματος είναι τα φουλλερένια άνθρακα. Τέλος έρχεται το ηλεκτρόδιο ανόδου να ολοκληρώσει το στοιχείο. Αυτό είναι το σημείο όπου συλλέγονται τα ηλεκτρόνια και το πιο σύνηθες υλικό κατασκευής του είναι το αλουμίνιο, γίνεται όμως και από μαγνήσιο ή χαλκό. Όπως φαίνεται τα οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία αποτελούνται από λεπτά υμένα των οποίων το πάχος φτάνει έως τα 100nm.

Η λειτουργία των οργανικών φωτοβολταϊκών συστημάτων βασίζεται στα υλικά εντός του οργανικού στρώματος, βασίζεται δηλαδή στην δημιουργία επαφών

δότη και δεκτή ηλεκτρονίων. Μοιάζει αρκετά με την λειτουργία παλαιότερων φωτοβολταϊκών συστημάτων αφού βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, η βασική διαφορά είναι πως ενώ στα παλιότερα φωτοβολταϊκά συστήματα είχαμε την δημιουργία ελεύθερων φορέων φορτίου (ηλεκτρόνια - οπές) τώρα οι φορείς αυτοί είναι δεσμευμένοι και το δεσμευμένο ζευγάρι ηλεκτρονίου οπής λέγεται εξιτόνιο. Ο διαχωρισμός του εξιτονίου γίνεται από το οργανικό στρώμα όπου βρίσκονται ο δότης και ο δέκτης ηλεκτρονίων. Έχει αποδειχθεί πως είναι πιο αποδοτικό τα στοιχεία του δότη και του δεκτή να αναμειγνύονται μεταξύ τους αντί να βρίσκονται απλά σε επαφή.

Ανακεφαλαιώνοντας, η λειτουργία ενός οργανικού φωτοβολταϊκού συστήματος ακολουθεί τα παρακάτω βήματα :

- Πρόσπτωση του φωτός στο γυάλινο υπόστρωμα
- Διέγερση ηλεκτρονίου του δότη
- Μεταφορά ηλεκτρονίου στο δέκτη και δημιουργία οπής
- Καθοδήγηση ηλεκτρονίων στην κάθοδο και οπών στην άνοδο μέσω του ενεργού στρώματος (36) (38) (35).

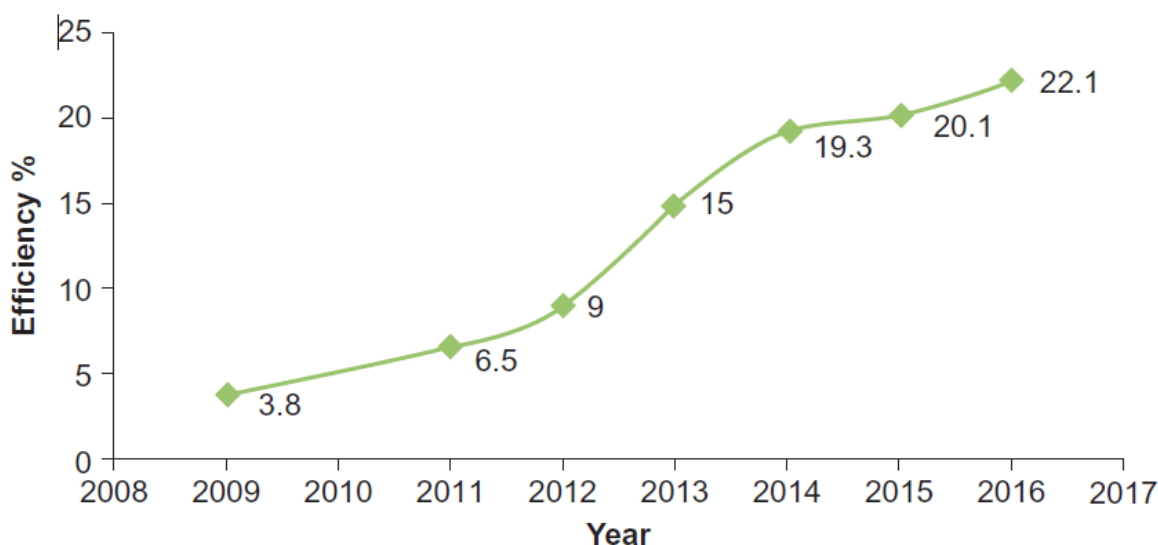


Εικόνα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση δομής οργανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου και λεπτομέρεια ενεργού στρώματος (38).

5.4 Περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά συστήματα (PSC)

Η επόμενη τεχνολογία στην τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι τα φωτοβολταϊκά τα οποία βασίζονται στην αρχιτεκτονική και την λειτουργία τους στον περοβσκήτη. Με τον όρο περοβσκήτης αναφερόμαστε στην κρυσταλλική δομή του τιτανικού ασβεστίου (CaTiO_3). Το υλικό αυτό έχει κεντρίσει, ίσως περισσότερο από

κάθε άλλο, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας αφού τα πρώτα φωτοβολταϊκά συστήματα που φτιάχτηκαν με αυτό το 2009 έδειξαν βαθμό απόδοσης 3.8% με τον βαθμό αυτό να φτάνει σήμερα το 21%. Είναι πρωτοφανές για μια νέα και καινοτόμα διάταξη να επιδεικνύει τόσο υψηλό βαθμό απόδοσης στο ξεκίνημα της και επίσης να βελτιώνεται και να αυξάνεται τόσο γρήγορά σε τόσο μικρό χρονικό διάστημα. Ο βαθμός απόδοσης των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών συστημάτων σήμερα συναγωνίζεται τους βαθμούς απόδοσης των εμπορικών φωτοβολταϊκών πυριτίου.



Εικόνα 5.5: Εξέλιξη του βαθμού απόδοσης των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών κυψελίδων τα τελευταία χρόνια (40).

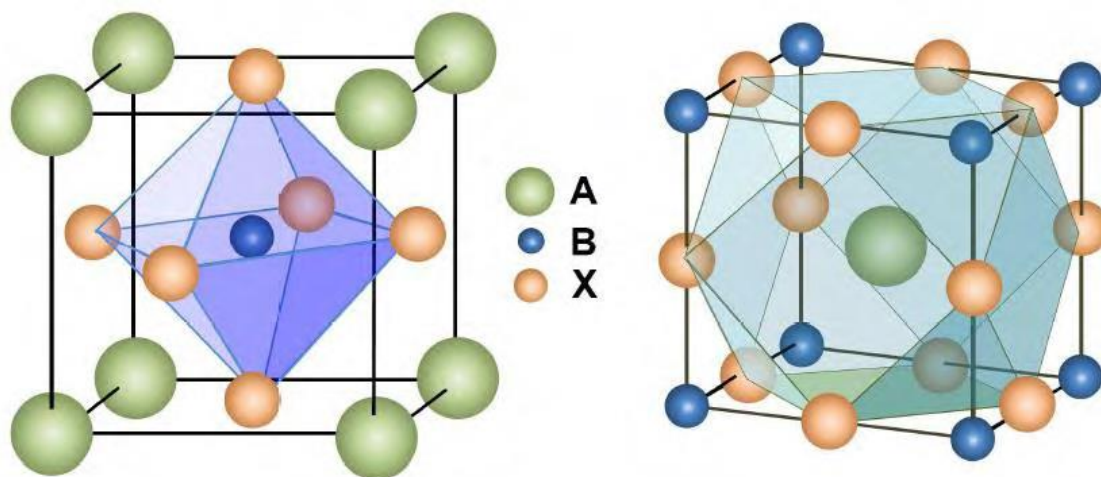
5.4.1 Κρυσταλλική δομή περοβσκίτη

Οι περοβσκίτες ανακαλύφθηκαν το 1839 από τον Γερμανό μεταλλειολόγο Gustav Rose και πήραν το όνομα τους από τον Ρώσο Lev Perovski. Παρόλο που μας ήταν γνωστά υλικά για πάνω από ένα έναν αιώνα η εκτεταμένη έρευνα και η χρήση τους σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές γίνεται την τελευταία δεκαπενταετία.

Περοβσκίτες ονομάζεται μια οικογένεια υλικών των οποίων η δομή δίνεται από τον γενικό τύπο ABX_3 . Συγκεκριμένα στις θέσεις A και B έχουμε κατιόντα τα οποία συνδέονται με έξι ή δώδεκα ανιόντα X , ανάλογα τον τύπο του στοιχείου κάθε φορά.

Με την σύνδεση έξι κατιόντων με ανιόντα X έχουμε την δημιουργία μιας οκταεδρικής γεωμετρίας ενώ με την ένωση δώδεκα κατιόντων στα ανιόντα X έχουμε μια κυβοειδή οκταεδρική γεωμετρία όπως φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.

Τα ανιόντα X μπορούν να είναι από τα στοιχεία, οξυγόνο, άνθρακα, άζωτο ή ένα αλογόνο. Χαρακτηρίζονται από μια μεγάλη ποικιλία σε οπτικές ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες, στα θετικά τους ακόμα συμπεριλαμβάνονται η ευκολία στη σύνθεση τους αλλά και η υψηλή απορροφητικότητα στο ηλιακό φως. Επίσης, είναι εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα το γεγονός ότι τα υλικά αυτά μπορούν να εναποτεθούν, δημιουργώντας το ενεργό υμένιο στην φωτοβολταϊκή κυψελίδα, με πολλούς τρόπους. Μερικοί από αυτούς είναι η μέθοδος spin coating, η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) και η θερμική εξάτμιση. Όλες εκ των οποίων έχουν αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (38).



Εικόνα 5.6: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλικής δομής περοβσκίτη (38).

5.4.2 Εξέλιξη των περοβσκιτηκών φωτοβολταϊκών στοιχείων

Το 2006 ο Tsutomu Miyasaka, Ιάπωνας μηχανικός της ηλεκτροχημείας, και η ομάδα του κατασκεύασαν την πρώτη φωτοβολταϊκή κυψελίδα περοβσκίτη και πέτυχαν βαθμό απόδοσης 2.2% χρησιμοποιώντας στην συσκευή τους βρωμιούχο περοβσκίτη, όταν αργότερα το βρώμιο αντικαταστάθηκε με ιώδιο η απόδοση έφτασε στο 3.8%. Οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες περοβσκίτη μοιάζουν στη δομή τους με τα φωτοευαίσθητα φωτοβολταϊκά συστήματα (κυψελίδες Gratzel) που αναλυθήκαν

παραπάνω. Βασικό μειονέκτημα των διατάξεων αυτών όμως ήταν η αστάθεια που παρουσίασαν τόσο το βρώμιο όσο και το ιώδιο στην επαφή με οργανικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Για τον λόγο αυτό προτάθηκε ο ηλεκτρολύτης να αντικατασταθεί με ένα άλλο υλικό μεταφοράς οπών οδηγώντας έτσι στην παρασκευή ηλιακών κυψελίδων στερεού τύπου, όπως ονομάστηκαν, οι οποίες αποδείχθηκαν αρκετά επιτυχημένες.

Παρόλο που οι περοβσκίτες έχουν επιδείξει πολύ καλύτερη απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από τις χρωστικές, που χρησιμοποιούν οι φωτοευαίσθητες φωτοβολταϊκές διατάξεις, είναι εξαιρετικά διαλυτοί στον ηλεκτρολύτη προκαλώντας έτσι την γρήγορη υποβάθμιση του συστήματος. Το πρόβλημα αυτό λύθηκε με την αντικατάσταση του ηλεκτρολύτη από ένα στερεό υλικό μεταφοράς οπών γνωστό ως HTM από τα αρχικά των λέξεων Hole Transport Material. Με την αντικατάσταση αυτή του ηλεκτρολύτη από HTM η απόδοση των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών συστημάτων έφτασε σχεδόν στο 10%.

Το 2012 δημιουργήθηκε από το πανεπιστήμιο της Οξφόρδης ένας μικτός αλογονούχος περοβσκίτης ο οποίος έδειξε μεγαλύτερη σταθερότητα και καλύτερη δυνατότητα μεταφοράς των φορέων του ρεύματος από τους απλούς αλογονούχους περοβσκίτες. Επίσης η αντικατάσταση του λεπτού υμενίου διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) από οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) πέτυχε την ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του βαθμού απόδοσης. Η βελτιστοποίηση της μορφολογίας του υποστρώματος στο οποίο θα εναποτεθεί το λεπτό υμένιο περοβσκίτη έπαιξε σημαντικό ρόλο στην αύξηση του βαθμού απόδοσης των συστημάτων αυτών.

Με τη χρήση ενός άλλου μικτού αλογονούχου περοβσκίτη κατασκευάστηκε το 2014, από τον Sang Seok και την ομάδα του, μια ηλιακή κυψελίδα με βαθμό απόδοσης 16.2%. Η αρχιτεκτονική που χρησιμοποιήθηκε αποδείχθηκε αρκετά αποδοτική για τις κυψελίδες αυτού του τύπου.

Αργότερα με αλλαγές και παρεμβάσεις στα υλικά της κυψελίδας η απόδοση των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών στοιχείων ξεπέρασε το 19%. Οι αλλαγές αυτές μεταξύ άλλων ήταν η εναπόθεση μικτού περοβσκίτη και συγκεκριμένα διπλά αλογονούχου περοβσκίτη με ιώδιο και χλώριο. Για την επίτευξη αυτού του βαθμού απόδοσης έγιναν αλλαγές και στο αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα το οποίο από επίστρωση διοξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου (FTO) άλλαξε σε επίστρωση διοξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις ινδίου (ITO)

Ο Gratzel το 2016 μαζί με μια ερευνητική ομάδα δημιούργησε έναν περοβσκίτη τριπλού κατιόντος η δομή του οποίου αποδείχθηκε ακόμα πιο αποδοτική

και σταθερή με βαθμό απόδοσης που έφτανε το 21% και έπεφτε στο 18% μετά από 250 ώρες λειτουργίας (38).

Συμπεραίνουμε λοιπόν πως οι περοβσκίτες καλύπτουν ένα πολύ ευρύ φάσμα των νέων τεχνολογιών των φωτοβολταϊκών συστημάτων εξαιτίας της τεράστιας ποικιλομορφίας τους. Τα Περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά όπως φάνηκε ήδη έχουν την ίδια αρχιτεκτονική δομή με τα φωτοευαίσθητα φωτοβολταϊκά συστήματα διαφέρουν όμως ως προς τα υλικά και την εναπόθεση αυτών κάθε φορά. Είναι μια τεχνολογία η οποία ακόμα και σήμερα συνεχώς εξελίσσεται και βελτιώνεται.

5.4.3 Περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά άνθρακα χωρίς υλικό μετακίνησης οπών (C-PSCs without HTM)

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο η αντικατάσταση του ηλεκτρολύτη με ένα υλικό μεταφοράς οπών αποτέλεσε ένα σημαντικό βήμα στην βελτίωση της απόδοσης των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών. Παρόλα αυτά ακόμα υπάρχουν μειονεκτήματα και αστάθειες στην δομή αυτή. Τα περισσότερα οργανικά υλικά μεταφοράς οπών υψηλών αποδόσεων είναι αρκετά κοστοβόρα και ασταθή στη λειτουργία τους καθώς πολλές φορές απαιτούν αδρανή ατμόσφαιρα για να λειτουργήσουν σωστά. Επίσης στα οργανικά υλικά μεταφοράς οπών είναι πολύ πιθανό να δούμε μετακίνηση ιόντων από τα αλογόνα του περοβσκίτη και από το μέταλλο του ηλεκτροδίου πράγμα που οδηγεί στην υποβάθμιση του συστήματος. Για τους λόγους αυτούς έχουν γίνει έρευνες για την απομάκρυνση του υλικού μεταφοράς οπών εξ ολοκλήρου, συμπέρασμα που προέκυψε αφού πρόσφατα αποδείχθηκε πως οι περοβσκίτες πέρα από την εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης του ηλιακού φωτός έχουν και την δυνατότητα μεταφοράς των ηλεκτρικών φορέων του συστήματος (ηλεκτρόνια – οπές).

Για την σωστή λειτουργία όμως του συστήματος μετά την αφαίρεση του υλικού μεταφοράς οπών πρέπει να αλλαχθούν και τα ηλεκτρόδια. Έχουν δοκιμαστεί διάφορα υλικά ως ηλεκτρόδια όπως ο χρυσός (Au) και το νικέλιο (Ni) το πιο αποδοτικό και το περισσότερο υποσχόμενο όμως είναι ο άνθρακας αφού πρόκειται για ένα υλικό φθινό και σε αφθονία. Επίσης ο άνθρακας είναι αδρανής στην μετακίνηση ιόντων από τον περοβσκίτη και από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο γεγονός που συμβάλει πολύ στην σταθεροποίηση της όλης διάταξης.

Έχουν ήδη κατασκευαστεί σε εργαστήρια περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά συστήματα βασισμένα στον άνθρακα τα οποία ονομάζονται εν συντομία C-PSCs (Carbon Perovskite Solar Cells). Τα C-PSCs έχουν τραβήξει μεγάλα ποσοστά ενδιαφέροντος αφού στα λίγα χρονιά που μελετώνται έχουν ήδη φτάσει βαθμούς απόδοσης της τάξης του 14% δεν ξεπερνούν όμως τα περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά με υλικό μεταφοράς οπών τα οποία επίσης συνεχίζουν να εξελίσσονται και έχουν ήδη φτάσει σε βαθμούς απόδοσης πάνω από 20% όπως φάνηκε και παραπάνω. Παρόλα αυτά τα C-PSCs είναι, οι μέχρι στιγμής, πιο πολλά υποσχόμενες παραλλαγές των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών στοιχείων λόγω της μεγάλης σταθερότητας που επιδεικνύουν.

Παρακάτω θα αναλυθούν τρεις κατηγορίες τους οι οποίες ονομαστικά είναι τα Meso C-PSCs, τα ενσωματωμένα C-PSCs και τέλος τα C-PSCs που μπορούν να βαφτούν (paintable C-PSCs) (41).

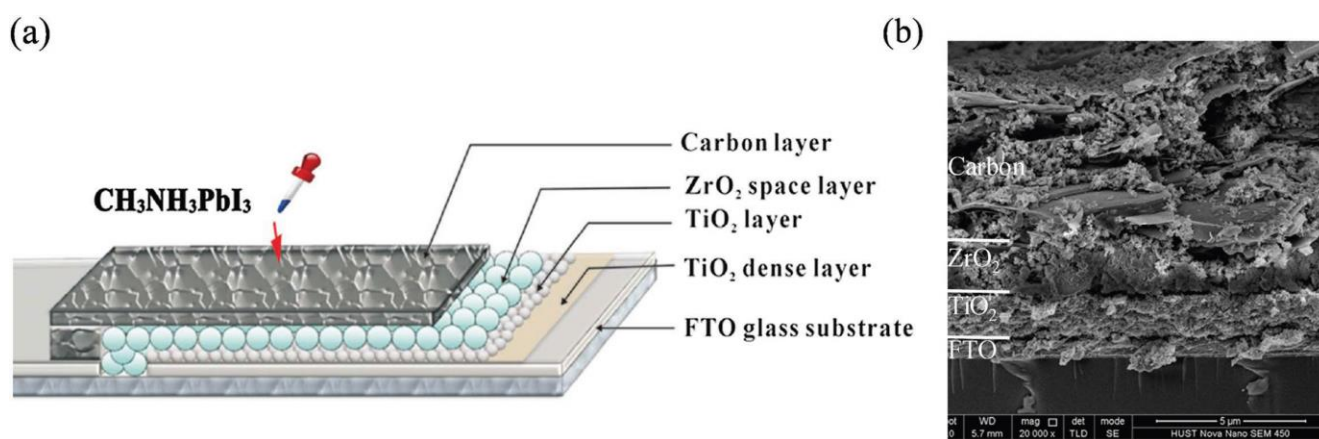
5.4.3.1 Meso C-PSCs

Τα πρώτα περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά βασισμένα στον άνθρακα είναι τα meso C-PSCs και είναι τα πιο αποδοτικά από τις τρεις παραλλαγές. Παίρνουν το όνομα τους από την λέξη mesoporous η οποία αναφέρεται σε νανοπορώδη υλικά τα οποία έχουν πόρους διαμέτρου από 2 έως 50 nm.

Μια τέτοια κυψελίδα αποτελείτε από πολλές στρώσεις λεπτών υμενίων τα οποία εναποτίθενται συνήθως πάνω σε FTO γυαλί. Αυτά με την σειρά είναι πρώτα ένα λεπτό υμένιο διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) το οποίο λειτουργεί σαν το μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων, έπειτα ένα φιλμ από διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) που δρα ως το μονωτικό υμένιο και τέλος ένα λεπτό υμένιο από άνθρακα το οποίο λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς των οπών. Και τα τρία υμένια αποτελούν νανοπορώδη υλικά. Αφού συναρμολογηθούν όλα μαζί περνάνε από θερμικές κατεργασίες με σκοπό να επιτευχθούν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Τέλος ένα διάλυμα περοβσκίτη ρίχνετε σε σταγόνες πάνω στα νανοπορώδη φιλμ με σκοπό ο υγρός περοβσκίτης να εισχωρήσει σε όλους τους πόρους και σε όλα τα επίπεδα των λεπτών υμενίων.

Στις πρώτες προσπάθειες κατασκευής αυτών των κυψελίδων επιτεύχθηκαν βαθμοί απόδοσης κοντά στο 6.5%, με διάφορες αλλαγές όμως τόσο στο διάλυμα του

περοβσκήτη για καλύτερη διαβροχή των υμενίων όσο και στην δομή, εναπόθεση και επεξεργασία των λεπτών υμενίων έχουν φτάσει σήμερα σε βαθμούς απόδοσης της τάξης του 14.5%. Πέρα από τον ικανοποιητικό βαθμό απόδοσης τους οι κυψελίδες αυτές έχουν επιδείξει σχετικά μεγάλη σταθερότητα πράγμα που τις κάνει τις πιο πιθανές να φτάσουν σε εμπορικό επίπεδο αν καταφέρουν να γίνουν ανταγωνιστικές με τα υπάρχοντα φωτοβολταϊκά συστήματα. Τέλος πειράματα τόσο εντός εργαστηρίου όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον έδειξαν ελάχιστη έως καθόλου υποβάθμιση της απόδοσης (41).



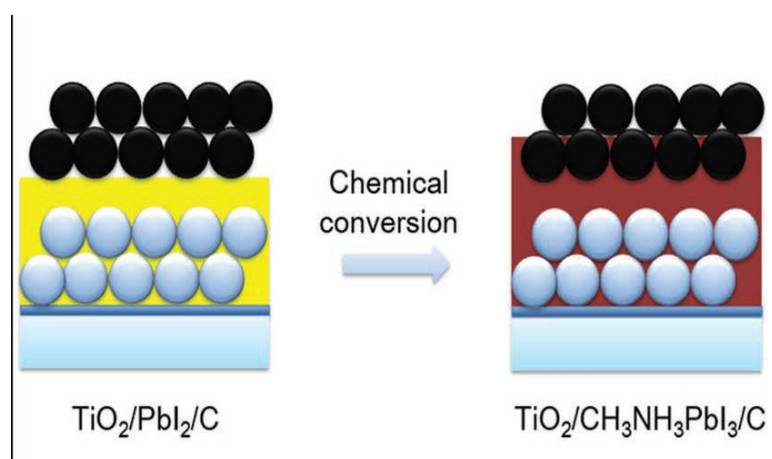
Εικόνα 5.7: α) Σχηματική αναπαράσταση δομής meso C-PSCs και β) φωτογραφία τομής meso C-PSCs από μικροσκόπιο SEM (41).

5.4.3.2 Ενσωματωμένα C-PSCs (Embedment C-PSCs)

Τα ενσωματωμένα C-PSCs ήρθαν ως μια εναλλακτική των meso C-PSCs αφού παρασκευάζονται χωρίς θερμικές κατεργασίες μειώνοντας έτσι το συνολικό κόστος παρασκευής τους.

Η πρώτη προσπάθεια κατασκευής τέτοιων κυψελίδων έγινε τοποθετώντας FTO γυαλί, στο οποίο υπήρχε ήδη ένα λεπτό υμένιο περοβσκήτη, πάνω από κερί και συλλέγοντας τον άνθρακα από τον καπνό δημιουργώντας έτσι ένα λεπτό υμένιο άνθρακα το οποίο θα λειτουργούσε ως ηλεκτρόδιο. Η μέθοδος αυτή αποδείχθηκε πως δεν ήταν καθόλου αποδοτική. Για τον λόγο αυτό ο καπνός από το κερί

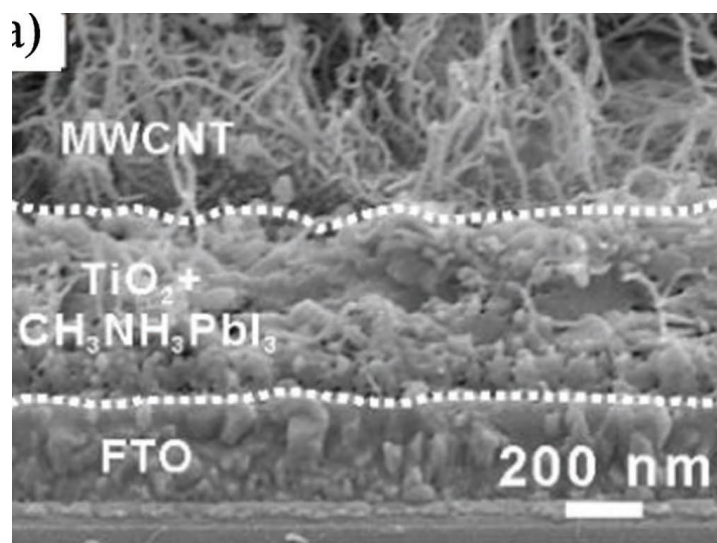
αντικαταστάθηκε με μαύρο άνθρακα (carbon black) βελτιώνοντας ελαφρώς την απόδοση. Το νέο πρόβλημα που προέκυψε και ακόμα και σήμερα προσπαθεί να λυθεί πλήρως είναι η κακή επαφή αναμεσα στο υμένιο του περοβσκίτη και του μαύρου άνθρακα. Μια από της λύσης που προτάθηκαν για την βελτίωση της επαφής περοβσκίτη - άνθρακα ήταν η επικάλυψη ενός από τα συστατικά του περοβσκίτη (PbI_2) με άνθρακα πριν την ανάμιξη του με τα υπόλοιπα συστατικά και την παρασκευή του τελικού περοβσκίτη. Έπειτα το συστατικό που έχει την επικάλυψη άνθρακα βυθίζεται μέσα στο δεύτερο συστατικό του περοβσκίτη (MAI) δημιουργώντας τον τελικό περοβσκίτη (MAIPbI_2), έτσι προκύπτει πρακτικά η ενσωμάτωση του άνθρακα από όπου παίρνει και το όνομα της η κυψελίδα αυτή. Με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε βαθμός απόδοσης 11.2%.



Εικόνα 5.8: Ενσωμάτωση άνθρακα μέσα στον περοβσκίτη (41).

Άλλα παράγωγα του άνθρακα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στα ενσωματωμένα C-PSCs όπως είναι ο γραφίτης και ακόμα πιο πρόσφατα οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλών τοίχων (MWCNTs). Το τελευταίο έχει επιδείξει εξαιρετικά χαρακτηριστικά αφού εκτός από σταθερότητα στο σύστημα επέφερε και πολύ καλύτερη κυκλοφορία των φορέων του ρεύματος, με την αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να είναι επτά φορές μεγαλύτερη του μαύρου άνθρακα (carbon black) και τέσσερις φορές μεγαλύτερη του γραφίτη. Οι παραπάνω

παράγοντες συντέλεσαν έτσι ώστε τα MWCNTs C-PSCs να φτάσουν σε βαθμό απόδοσης ίσο με 12.7% (41).

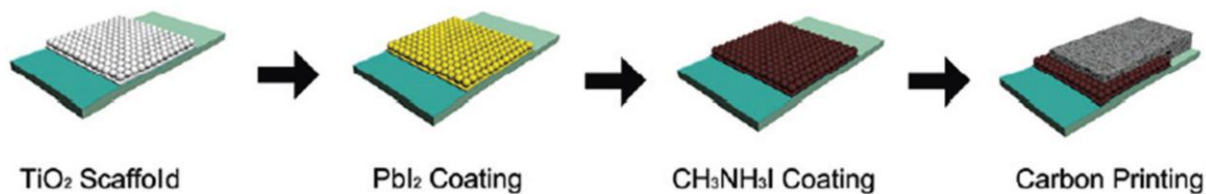


Εικόνα 5.9: Φωτογραφία τομής MWCNTs C-PSCs από μικροσκόπιο SEM (41).

5.4.3.3 Paintable C-PSCs

Τελευταία υποκατηγορία των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών με χρήση άνθρακα είναι τα paintable C-PSCs. Αποτελούν την εξέλιξη των ενσωματωμένων C-PSCs και ταυτόχρονα τα απλούστερα κατασκευαστικά γεγονός που έχει τραβήξει πολύ το ενδιαφέρον για την ερευνά τους.

Τα paintable C-PSCs δημιουργήθηκαν με σκοπό να λύσουν το πρόβλημα της κακής επαφής αναμεσα σε περοβσκίτη και άνθρακα. Για να βελτιωθεί αυτή η επαφή η κλασική εναπόθεση άνθρακα πάνω στον περοβσκίτη αντικαταστάθηκε από μια μπογιά άνθρακα η οποία απλώνεται πάνω στο στρώμα περοβσκίτη. Οι πρώτες μπογιές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικές μπογιές άνθρακα επέφεραν όμως ποσοστά απόδοσης κοντά στο 8%.



Εικόνα 5.10: Σχηματική αναπαράσταση παρασκευής paintable C-PSCs (41).

Η προσπάθεια βελτίωσης του βαθμού απόδοσης οδήγησε στην παρασκευή μπιγιάς από ανθρακικά υλικά, όπως ο γραφίτης, και διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO₂). Με τη χρήση αυτής της νέας μπιγιάς στην κυψελίδα επιτεύχθηκαν βαθμοί απόδοσης πάνω από 10%.

Τα paintable C-PSCs έχουν επιδείξει και αυτά μεγάλη σταθερότητα και σε συνδυασμό με την πολύ απλή διαδικασία παρασκευής τους έχουν την δυνατότητα στο μέλλον, εάν επιτευχθούν και μεγαλύτεροι βαθμοί απόδοσης, να φτάσουν σε εμπορικό επίπεδο χρήσης και να είναι ανταγωνιστικά (41).



Εικόνα 5.11: Μπιγιά άνθρακα (αριστερά) και εύκαμπτο paintable C-PSCs (δεξιά) (41).

5.5 Μετάβαση από περοβσκιτικές κυψελίδες (PSC) σε περοβσκιτικές μονάδες (PSM)

Η μετάβαση από την εργαστηριακή κυψελίδα περοβσκήτη (PSC) σε μια ολόκληρη μονάδα (PSM) με διαστάσεις κατάλληλες για εμπορική χρήση είναι ένα μεγάλο βήμα τόσο από άποψη μελέτης όσο και εφαρμογής.

Ήδη τα τελευταία χρόνια γίνονται μελέτες για το πως θα περάσουμε από την κυψελίδα στην εμπορική μονάδα. Για να γίνει αυτό είναι πρώτα απαραίτητη η μεταφορά όλων των στοιχείων που απαρτίζουν μια περοβσκιτική κυψελίδα σε πολύ μεγαλύτερη κλίμακα, πράγμα που αποδείχθηκε δύσκολο στην εφαρμογή του.

Συγκεκριμένα, για να φτάσουμε σε πιο λειτουργικές, αξιόπιστες και ανταγωνιστικές μονάδες πρέπει να μεγαλώσει η κλίμακα όλων των δομικών στοιχείων μιας περοβσκιτικής κυψελίδας. Τα δομικά αυτά στοιχεία είναι η στρώση μεταφοράς ηλεκτρονίων, η στρώση μεταφοράς οπών, το στρώμα περοβσκήτη και το πίσω ηλεκτρόδιο. Καθένα από αυτά προβάλλει τις δίκες του προκλήσεις και δυσκολίες στην μεταφορά του από την κυψελίδα σε μονάδα.

Η μεταφορά του λεπτού υμενίου του περοβσκήτη από την κυψελίδα στη μονάδα είναι η πρώτη πρόκληση. Η εναπόθεση των λεπτών υμενίων περοβσκήτη γίνεται τόσο με τεχνικές διαλυμάτων (solution-based methods) όσο και με τεχνικές ατμών (vapor-based methods). Στις κυψελίδες είναι πολύ συνηθισμένη η τεχνική spin coating η οποία όμως δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα για πρακτικούς λόγους, έτσι για την κατασκευή περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών μονάδων επιλέγονται άλλες μέθοδοι οι οποίες μπορούν να είναι αποδοτικές σε βιομηχανικό επίπεδο. Μερικές από αυτές τις μεθόδους είναι blade coating, bar coating, inkjet printing και screen printing. Οι μέθοδοι ατμών μπορεί να τόσο PVD όσο και CVD ανάλογα την σύνθεση του περοβσκήτη κάθε φορά.

Το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων στις κυψελίδες περοβσκήτη είναι συνήθως από διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) το οποίο χρειάζεται κι ένα ακόμα στρώμα που το βοηθά την καλή διαβροχή της επιφάνειας, το επιπλέον αυτό βοηθητικό στρώμα είναι από φουλλερένια και συνήθως C_{60} . Στο στρώμα του TiO_2 παρατηρούνται δύο βασικά μειονεκτήματα κι αυτά είναι η χαμηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και η αστάθεια που παρουσίασε κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία.

Για να αποφευχθούν τα μειονεκτήματα αυτά έχουν ερευνηθεί και αναπτυχθεί αλλά υλικά που μπορούν να αντικαταστήσουν το TiO_2 έχοντας καλύτερες ιδιότητες. Τα υλικά που έχουν δοκιμαστεί για την αντικατάσταση αυτή είναι το οξειδίο του

ψευδαργύρου (ZnO) το στρώμα του οποίου παρασκευάζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνοντας έτσι το κόστος κατασκευής της μονάδας και το διοξείδιο του κασσιτέρου (SnO₂) το οποίο χαρακτηρίζεται από καλές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες και απέδειξε σταθερότητα κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία.

Το στρώμα μεταφοράς των οπών είναι πιο δύσκολο και περίπλοκο να ανεβεί κλίμακα και να περάσει από την κυψελίδα στη μονάδα κυρίως λόγω των υλικών μεταφοράς οπών. Ένα από τα υλικά αυτά που χρησιμοποιείτε ήδη σε κυψελίδες περοβσκίτη από το 2012 είναι το Spiro-OMeTAD το οποίο πέτυχε βαθμό απόδοσης κοντά στο 24%. Η μεταφορά όμως του υλικού αυτού σε μεγαλύτερη κλίμακα δεν είναι αποδοτική όμως αφού πρόκειται για ένα ακριβό υλικό το οποίο έχει και μικρή σταθερότητα μακροχρόνια.

Για την αποφυγή τέτοιων μειονεκτημάτων αναπτύχθηκαν άλλα υλικά με σκοπό να αντικαταστήσουν το Spiro-OMeTAD. Αυτά με τις καλύτερες ιδιότητες είναι το BTPA-8 το οποίο είναι ένα υλικό μεταφοράς οπών από ανθρακένιο και το DM που είναι μια οργανική ένωση φθορίου. Η απόδοση που έδειξαν τα υλικά αυτά σε περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά συστήματα ήταν λίγο πάνω από 12%.

Ένα ακόμα υλικό που μπορεί να αντικαταστήσει το Spiro-OMeTAD είναι το P3HT το οποίο έχει δοκιμαστεί πρόσφατα σε μονάδες επιφάνειας περίπου 25 τετραγωνικών εκατοστών κι έχει επιτύχει βαθμό απόδοσης 16%. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός πως η μονάδα που αναφέρθηκε μόλις δημιουργήθηκε με τεχνικές μεγάλης κλίμακας (bar coating) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μαζική βιομηχανική παραγωγή αντίστοιχων μονάδων.

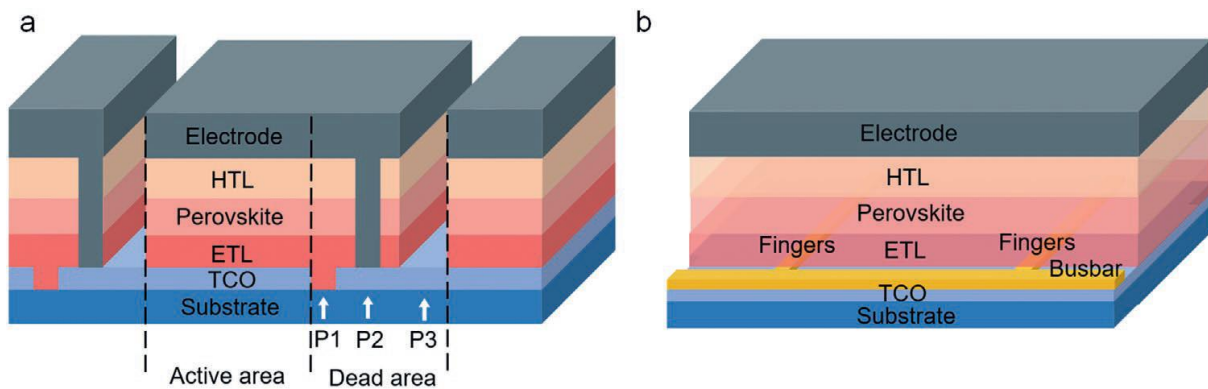
Το ηλεκτρόδιο στο πίσω μέρος του συστήματος για τις κυψελίδες περοβσκίτη παρασκευάζεται συνήθως από λεπτά υμένια μετάλλων όπως ο χρυσός (Au) ή ο αργυρός (Ag) τα μέταλλα αυτά όμως δεν είναι ευνοϊκά για την βιομηχανοποίηση των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών μονάδων καθώς το κόστος τους σε μεγάλη κλίμακα είναι απαγορευτικό. Εκτός από το κόστος των υλικών είναι εξίσου μεγάλο και το κόστος εναπόθεσης τους αφού η εναπόθεση γίνεται με θερμική εξάχνωση, μια μέθοδο που όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο απαιτεί υψηλά επίπεδα κενού.

Η διάχυση των ηλεκτρονίων είναι ένα ακόμα πρόβλημα που παρουσιάζουν τα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα δόθηκε με την εναπόθεση ενός ακόμα λεπτού υμενίου στο σύστημα ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στο υμένιο μεταφοράς οπών. Η επιπλέον αυτή στρώση ονομάζεται DBL από τα αρχικά των λέξεων Diffusion Barrier Layer. Δημιουργήθηκαν τρία διαφορετικά τέτοια στρωματά

τα οποία είναι τα εξής : 0D νανοσωματίδια από οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), 1D πολυδιμέθυλοσιλοξανιο (PDMS) και 2D νιτρίδια γραφίτη. Όλα τα παραπάνω λεπτά υμένια κατάφεραν να μειώσουν το συντελεστή διάχυσης των ηλεκτρονίων με το 2D να έχει τις καλύτερες ιδιότητες αφού ήταν αυτό που επέδειξε και την μεγαλύτερη σταθερότητα από τα τρία.

Η τελευταία λύση που δόθηκε για την μεταφορά των ηλεκτροδίων από την κυψέλη στη μονάδα ήταν η αντικατάσταση των μεταλλικών ηλεκτροδίων με ηλεκτρόδια άνθρακα. Μια περίπτωση που έχει αναλυθεί εκτενώς παραπάνω.

Τέλος αφού όλα τα δομικά μέρη του συστήματος καταφέρουν να παραχθούν σε κλίμακα μονάδας, έχουν προταθεί δυο διαφορετικές αρχιτεκτονικές για την εν λόγω μονάδα. Η πρώτη είναι η ονομαζόμενη σειριακή όπου έχουμε μικρότερες περοβσκιτικές κυψελίδες συνδεδεμένες σε σειρά αποτελώντας έτσι μια μονάδα. Η δεύτερη είναι η παράλληλη σύνδεση η οποία είναι πιο απλή σε σχέση με την σειριακή. Είναι χαρακτηριστικό το μεταλλικό δίκτυο που φέρει η μονάδα αυτή καθώς είναι απαραίτητο για την σωστή λειτουργία της. Οι δύο αρχιτεκτονικές αυτές φαίνονται αναλυτικά στην παρακάτω εικόνα (42).



Εικόνα 5.12: Σχηματική απεικόνιση a) της σειριακής αρχιτεκτονικής και b) της παράλληλης αρχιτεκτονικής παρασκευής περοβσκιτικών μονάδων (42).

5.6 Τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων

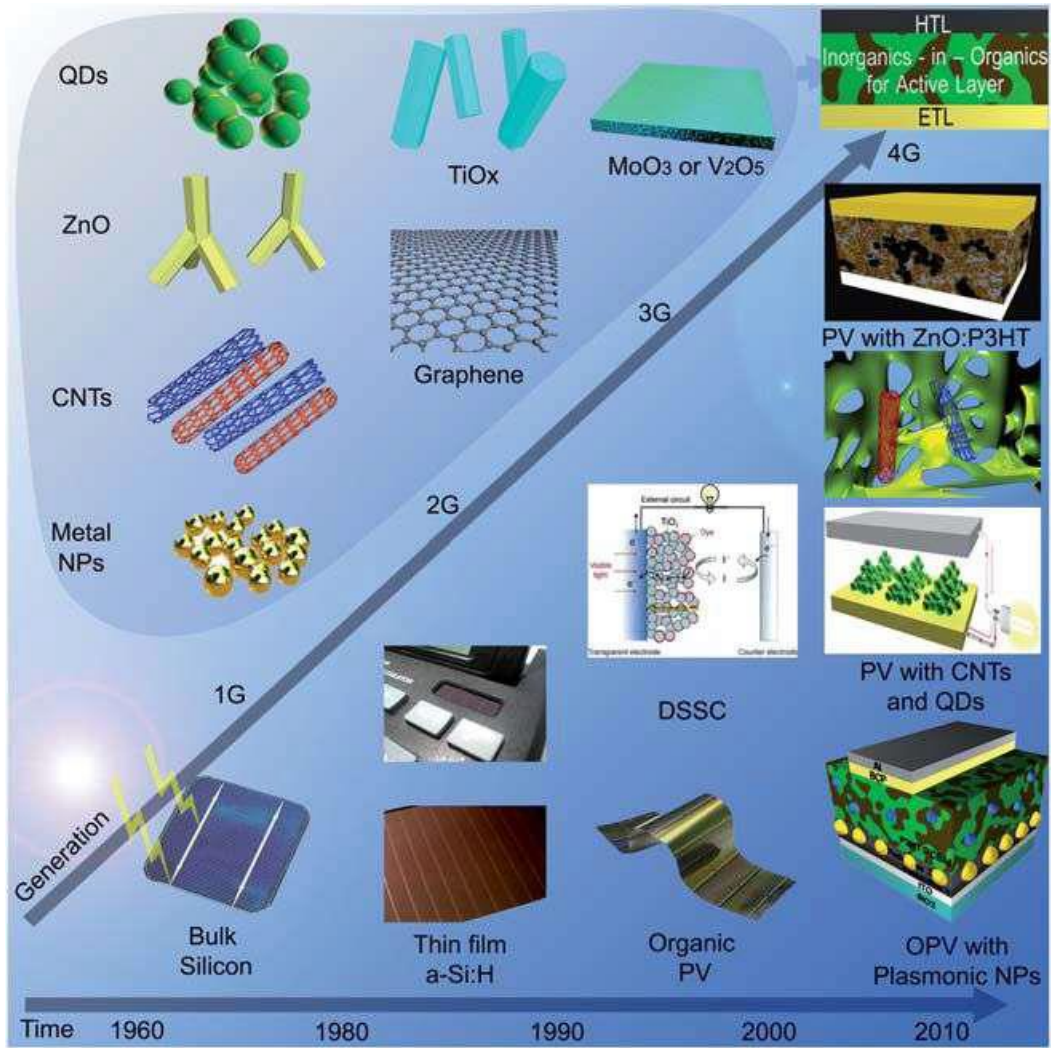
Η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων που αναλύθηκε παραπάνω βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της εξέλιξης και της βελτιστοποίησης της, παρόλα αυτά έχει ήδη ξεκινήσει η ερευνα πάνω στην τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών συστημάτων. Τα πουλερικά φωτοβολταϊκά της τρίτης γενιάς είναι μεν πολλά υποσχόμενα και έχουν πολύ μεγάλα περιθώρια ανάπτυξης η εξέλιξη τους όμως συνάντα εμπόδια λόγω της μικρής οπτικής απορροφητικότητας των πολυμερών. Για το λόγο αυτό επιστήμονες έχουν αρχίσει ήδη να μελετάνε νέες αρχιτεκτονικές δομές φωτοβολταϊκών στοιχείων. Αυτά αποτελούν την τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών.

Αναλυτικότερα, η δομή της τέταρτης γενιάς φωτοβολταϊκών είναι γνωστή ως *inorganics in organics* έχει δηλαδή να κάνει με την ενσωμάτωση ανόργανων νανοδομών μέσα σε φωτοβολταϊκές κυψέλες που αποτελούνται από οργανικά υλικά. Ανόργανα νανοδομημένα που μελετώνται και χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά τέταρτης γενιάς είναι οι διάφορες νανοδομές του άνθρακα όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT), το γραφένιο και άλλα. Ο στόχος των επιστημόνων είναι με την τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών είναι να δημιουργήσουν δομές με μεγάλους βαθμούς απόδοσης και ταυτόχρονα με υψηλή σταθερότητα.

Πρέπει να αποφεύγεται η σύγχυση μεταξύ των στοιχείων της τρίτης και τέταρτης γενιάς. Σε πολλές περιπτώσεις στην τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών, όπως στις φωτοευαίσθητες κυψέλες που έχουν αναλυθεί παραπάνω, έχουμε την πρόσμιξη οργανικών και ανόργανων (TiO_2) στοιχείων εκεί όμως η μίξη αυτή απαιτείται για την λειτουργικότητα του συστήματος. Αντίθετα στην τέταρτη γενιά οι μίξη οργανικών και ανόργανων στοιχείων γίνεται με σκοπό να εισαχθούν στο σύστημα περισσότερα πλεονεκτήματα.

Τα εν λόγω πλεονεκτήματα, μεταξύ άλλων, είναι το χαμηλό κόστος και η υψηλή απόδοση σε σχέση με φωτοβολταϊκά συστήματα άλλων γενεών. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως η πρόσμιξη συγκεκριμένων ανόργανων υλικών σε στοιχεία τέταρτης γενιάς επηρεάζει θετικά και την διάρκεια ζωής τους.

Βασικό μειονέκτημα για την τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων αποτελεί το γεγονός ότι δεν έχουν λάβει ακόμα καμία πιστοποίηση τόσο λειτουργικότητας όσο και αξιοπιστίας από κάποιον αρμόδιο φορέα όπως είναι το NREL (National Renewable Energy Laboratory) (36).



Εικόνα 5.13: Η εξέλιξη στις γενιές των φωτοβολταϊκών συστημάτων ανά τα έτη (36).

Κεφάλαιο 6

Φωτοβολταϊκά ενσωματωμένα σε κτήρια (BIPV)

6.1 Εισαγωγή

Οι ενεργειακές μας ανάγκες αυξάνονται συνεχώς με εκθετικούς ρυθμούς βάζοντας σε κίνδυνο το περιβάλλον, τον πλανήτη και κατ' επέκταση κι εμάς τους ίδιους. Ακόμα και σήμερα τις ενεργειακές αυτές ανάγκες τις καλύπτουμε καίγοντας ορυκτά καύσιμα τα οποία όμως εξαντλούνται ταχύτατα. Για το λόγο αυτό εδώ και αρκετές δεκαετίες έχει ξεκινήσει και έχει πλέον εδραιωθεί η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ως μια εναλλακτική μορφή παραγωγής ενέργειας, δεν είναι όμως ακόμα δυνατών να καλύψουν οι ανανεώσιμες πηγές όλες μας τις ανάγκες. Σήμερα περίπου το 80% των αναγκών μας καλύπτεται από ορυκτά καύσιμα και μόλις ένα 20% από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

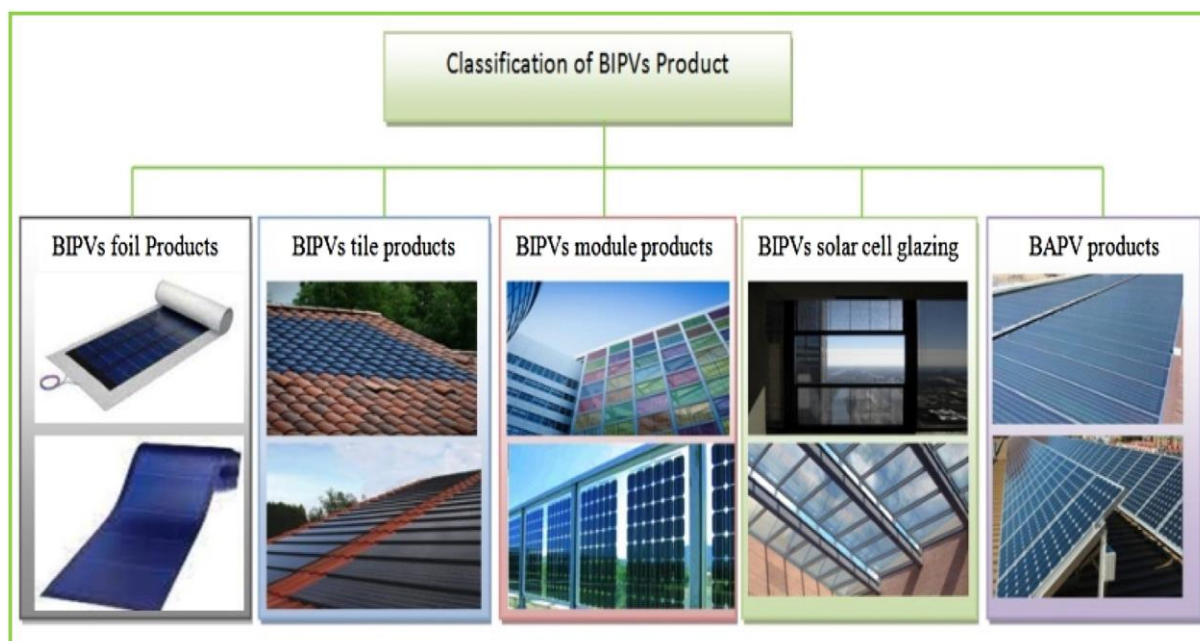
Ο τομέας των κατασκευών και συγκεκριμένα η κατασκευή και συντήρηση των κτηρίων αποτελεί έναν μεγάλο μέρος κατανάλωσης ενέργειας αφού ένα ποσοστό της τάξης του 36% της παγκόσμιας παραγόμενης ενέργειας δεσμεύεται εκεί. Επίσης οι εκλύσεις αέριων ρύπων όπως το διοξείδιο του άνθρακα από τον τομέα αυτό ανέρχονται στο 39% της παγκόσμιας κλίμακας. Είναι προφανές πως η μείωση των ποσοστών αυτών είναι πολύ σημαντική. Ένας τρόπος με τον οποίο μπορούν να μειωθούν δραστικά αυτά τα ποσοστά είναι η ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών συστημάτων στη δομή των κτηρίων (BIPV). Με τον τρόπο αυτό τα κτήρια θα γίνουν από καταναλωτές ενέργειας, παραγωγοί με σκοπό να φτάσουν την ενεργειακή αυτονομία (43).

6.2 Κατηγορίες BIPV

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα που ενσωματώνονται στη δομή κτηρίων χωρίζονται σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το υλικό, τη μορφή και τη χρήση τους. Η πέμπτη κατηγορία που προκύπτει περιλαμβάνει τα φωτοβολταϊκά

συστημένα τα οποία δεν είναι ενσωματωμένα στην δομή του κτηρίου αλλά προσαρμόζονται πάνω σε αυτό (44).

Οι πέντε κατηγορίες φαίνονται στην παρακάτω εικόνα και στη συνέχεια θα γίνει αναφορά για την κάθε μια ξεχωριστά.



Εικόνα 6.1: Κατηγοριοποίηση των BIPV (45).

6.2.1 Λεπτά φωτοβολταϊκά φύλλα (BIPV foils)

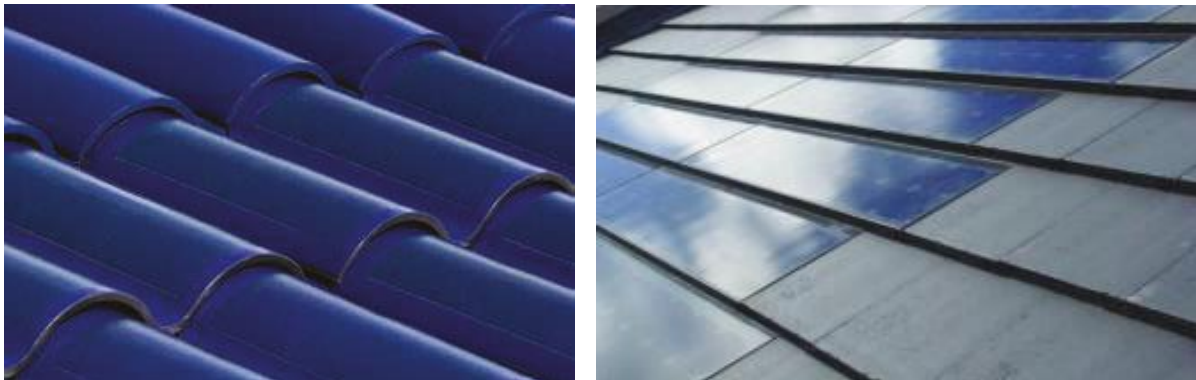
Πρόκειται για ελαφριά και εύκαμπτα φύλλα τα οποία χαρακτηρίζονται από την εύκολη εγκατάσταση και το πολύ μικρό τους βάρος. Παρασκευάζονται με την εναπόθεση λεπτών υμενίων πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα και εισέρχονται στη δομή του κτηρίου. Η απόδοση τους δεν επηρεάζεται τόσο από τις υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που τα κάνει ιδανικά για εγκατάσταση σε οροφές χωρίς εξαερισμό. Σήμερα υπάρχουν ελάχιστοι κατασκευαστές που προμηθεύουν την αγορά με BIPV λεπτά φύλλα.



Εικόνα 6.2: Λεπτό φωτοβολταϊκό φύλλο κατασκευασμένο με την εναπόθεση άμορφου πυριτίου (44).

6.2.2 Φωτοβολταϊκά πλακίδια (BIPV tiles)

Τα φωτοβολταϊκά πλακίδια χρησιμοποιούνται σε στέγες αντικαθιστώντας ένα κομμάτι ή και εξ ολοκλήρου τα κλασικά κεραμίδια. Ταξινομούνται στην στέγη όπως και τα κλασικά κεραμίδια δίνουν όμως μια εικόνα αναβάθμισης και εκσυγχρονισμού. Υπάρχουν διάφορες μορφές πλακιδίων σε διάφορα σχήματα και μεγέθη. Για παράδειγμα έχουμε πλακίδια με καμπύλη τα οποία μοιάζουν αρκετά με τα κλασικά κεραμιδιά έχουν όμως μικρότερο βαθμό απόδοσης λόγω της καμπύλης. Επίσης συναντιούνται και ίσια πλακίδια οροφής που μοιάζουν με πλακάκια. Τέλος ο βαθμός απόδοσης τους κυμαίνεται γύρω από το 20% (44).



Εικόνα 6.3: Φωτοβολταϊκά πλακίδια ενσωματωμένα σε οροφές (44).

6.2.3 Φωτοβολταϊκές μονάδες (BIPV modules)

Οι μονάδες αυτές μοιάζουν πολύ με κλασικές φωτοβολταϊκές μονάδες οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως. Βασική διαφορά όμως με τις κλασικές μονάδες είναι πως αυτές ενσωματώνονται στην οροφή αντικαθιστώντας κάποια κομμάτια της. Η ευκολία στην εγκατάστασή τους είναι ένα ακόμα από τα πλεονεκτήματά τους. Επίσης οι περισσότερες από τις μονάδες αυτές προσφέρουν και θερμομόνωση.

Συχνά οι μονάδες που αυτές που ενσωματώνονται μέσα στα κτήρια μπερδεύονται με τις μονάδες που εφαρμόζονται πάνω σε αυτά. Τη σύγχυση αυτή λύνει κάθε φορά ο κατασκευαστής που δίνει τα ακριβή χαρακτηριστικά τις κάθε

μονάδας. Οι αποδώσεις των BIPV μονάδων αλλάζουν από κατασκευαστή σε κατασκευαστή κυμαίνονται όμως από 14 έως 20% (44).



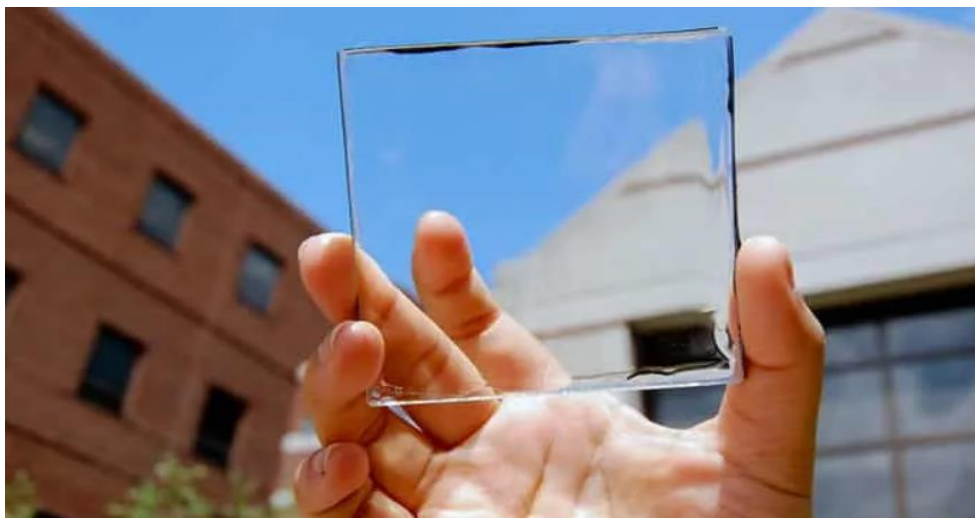
Εικόνα 6.4: Φωτοβολταϊκές μονάδες ενσωματωμένες σε μέρη στέγης (44).

6.2.4 Φωτοβολταϊκοί υαλοπίνακες (BIPV glazing products)

Οι Φωτοβολταϊκοί υαλοπίνακες έρχονται να αντικαταστήσουν τα κλασσικά τζάμια στα παράθυρα. Ένας φωτοβολταϊκός υαλοπίνακας πρώτης γενιάς αποτελείτε από κυψελίδες πυριτίου οι οποίες ταξινομούνται μέσα στο γυαλί με σκοπό να περνά το ορατό φως εντός του χώρου από τα κενά μεταξύ τους. Παρόλη την καλή επίδοση τους η τεχνική αυτή δεν βρήκε μεγάλο εμπορικό αντίκτυπο κυρίως για αισθητικούς λόγους. Έτσι ήρθε η δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών υαλοπινάκων οι οποίοι βασίζονται στις φωτοβολταϊκές τους ιδιότητες στα λεπτά υμένια τα οποία εναποτίθενται πάνω τους. Με τον τρόπο αυτό μπορεί εύκολα να προσαρμοστεί η διαφάνεια του υαλοπίνακα ανάλογα με την προγραμματισμένη χρήση του κάθε φορά. Καταλήξαμε έτσι να έχουμε ημιδιάφανους υαλοπίνακες με διάφορα ποσοστά ορατότητας.

Το 2014 έγιναν οι πρώτες εργαστηριακές δοκιμές για την ανάπτυξη πλήρη διάφανων ηλιακών πάνελ από το πανεπιστήμιο του Michigan (MSU) οι οποίες μέχρι το 2020 επέφεραν αποτελέσματα φέρνοντας μας τα διάφανα ηλιακά πάνελ. Η λειτουργία των διάφανων αυτών πάνελ βασίζεται στα μήκη κύματος τα οποία μετατρέπονται σε ηλεκτρική ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα τα διάφανα πάνελ είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να επιτρέπουν στα μήκη κύματος του ορατού φωτός να τα διαπερνούν, εξου και η διαφάνεια στο ανθρώπινο μάτι, χρησιμοποιούν όμως τα υπόλοιπα μήκη κύματος για την παραγωγή ενέργειας. Εκτός από την εφαρμογή τους σε υαλοπίνακες κτηρίων θεωρείτε πως μπορούν να εφαρμοστούν τόσο σε συσκευές

όπως κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές όσο και σε αυτοκίνητα. Ο βαθμός απόδοσης των διάφανων ηλιακών πάνελ σήμερα είναι κοντά στο 10% (44) (46).



Εικόνα 6.5: Φωτογραφία διάφανου ηλιακού πάνελ από το πανεπιστήμιο του Michigan (46).

6.2.5 Φωτοβολταϊκά συστήματα εφαρμοσμένα σε κτήρια (BAPV)

Όπως έχει αναφερθεί ήδη η τελευταία κατηγορία συμπεριλαμβάνει τα φωτοβολταϊκά συστήματα τα οποία δεν εισέρχονται στη δομή ενός κτηρίου αλλά εφαρμόζονται πάνω σε αυτό, είτε στην οροφή είτε στην πρόσοψη. Εκτός από τις κλασσικές φωτοβολταϊκές μονάδες που τοποθετούνται πάνω σε ένα κτήριο τα τελευταία χρόνια έχουν εισέλθει στο εμπόριο και νεότερα καινοτόμα προϊόντα όπως είναι για παράδειγμα τα ηλιακά στόρια. Το μεγάλο ενδιαφέρον στην τεχνολογία αυτή βρίσκεται στο γεγονός πως μπορεί να εφαρμοστεί στα ήδη υπάρχοντα κτήρια χωρίς την ανάγκη για αντικατάσταση των δομικών υλικών. Τα στόρια για παράδειγμα μπορούν να τοποθετηθούν πάνω από το ήδη υπάρχον παράθυρο με την δυνατότητα μεταβολής της γωνίας τους ανάλογα με την θέση του ηλίου και τις ανάγκες σκίασης του χώρου (44) (46).



Εικόνα 6.6: BAPV μονάδα εγκατεστημένη σε οροφή (αριστερά) φωτοβολταϊκά στόρια (δεξιά) (44) (46).

6.3 Οικονομική βιωσιμότητα των BIPV

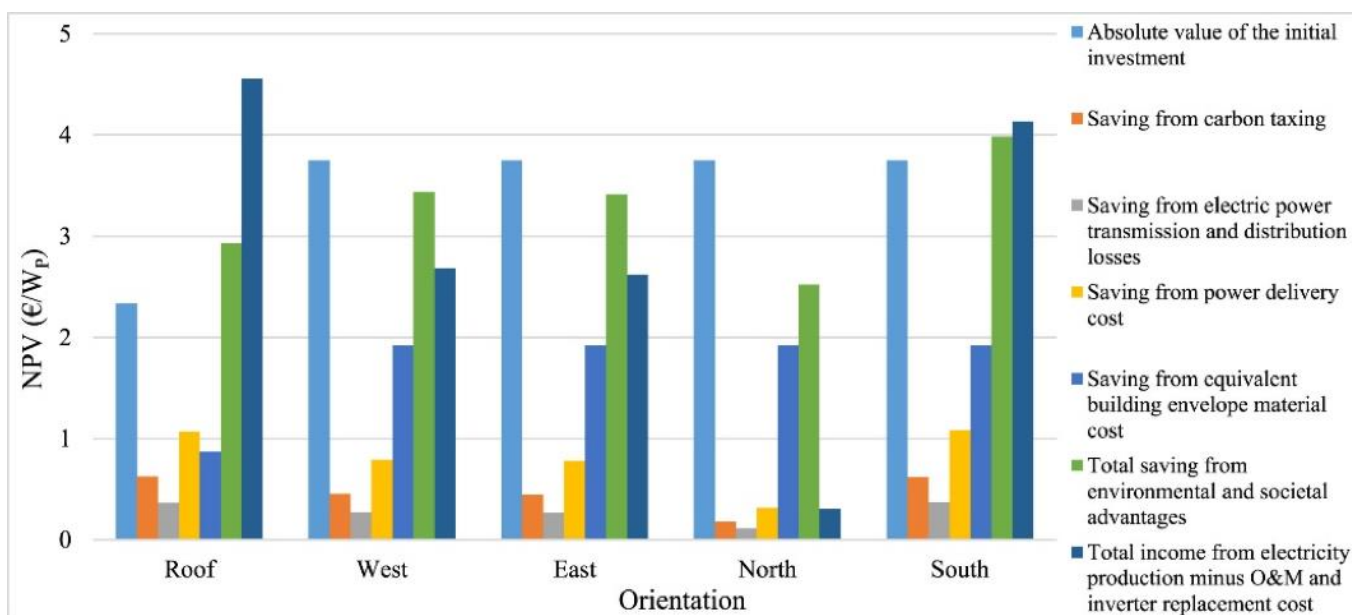
Τα BIPV είναι συστήματα διπλής λειτουργίας καθώς αποτελούν το εξωτερικό κομμάτι του κτηρίου προσφέροντας τα πλεονεκτήματα των κλασικών οικοδομικών υλικών όπως είναι η θερμομόνωση, η ηχομόνωση και η υγραμόνωση. Το χαρακτηριστικό που τα ξεχωρίζει όμως από τα κλασσικά δομικά υλικά είναι η φωτοβολταϊκή λειτουργία τους. Έτσι τα BIPV θα πρέπει να είναι μια λογική εναλλακτική στην επιλογή των δομικών υλικών ενός κτηρίου. Παρόλα αυτά όμως ο φόβος της αρνητικής επένδυσης, η μεγάλη περίοδος απόσβεσης και το αρχικά υψηλό κόστος της επένδυσης αποθαρρύνουν την χρήση των συστημάτων αυτών. Έτσι γεννάτε το ερώτημα για το αν τα BIPV είναι οικονομικά βιώσιμα.

Η απάντηση στο προηγούμενο ερώτημα έρχεται από την ανάλυση του συνολικού κόστους του κύκλου ζωής των συστημάτων αυτών (LCCA). Αποτελέσματα της LCCA ανάλυσης έδειξαν πως η εγκατάσταση BIPV σε ένα κτήριο έχει πολλαπλά οφέλη τα οποία εκτός από αισθητικά και περιβαλλοντικά είναι και οικονομικά. Στα οικονομικά οφέλη συγκαταλέγονται :

- Η οικονομία στις απώλειες ενέργειας λόγω της μεταφοράς της ενέργειας αφού η παραγωγή γίνεται στο ίδιο σημείο με την κατανάλωση και δεν χρειάζεται η μεταφορά ενέργειας από μακρινές αποστάσεις
- Η οικονομία στο κόστος της μεταφοράς της ενέργειας. Αφού η ενέργεια παράγεται στο ίδιο το κτήριο δεν απαιτούνται ακριβά καλώδια υψηλής τάσης για να την μεταφέρουν.

- Η οικονομία στα δομικά υλικά αφού το νέο δομικό υλικό έχει διπλή λειτουργία όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.
- Τέλος με τη χρήση BIPV έχουμε ένα ποσοστό οικονομίας και στο κοινωνικό κόστος του άνθρακα (SCC) ένα προσεγγιστικό μέγεθος το οποίο δείχνει το οικονομικό κόστος της εκπομπής ενός τόνου διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με παγκόσμια ερεύνα του 2018 το SCC για την Ελλάδα είναι στα 0,5383 €/tonneCO₂ ενώ σε χώρες όπως οι ΗΠΑ και η Ινδία κυμαίνεται από 42 έως και 76 €/tonneCO₂ αντίστοιχα. Γεγονός που όπως είναι προφανώς είναι ζημιογόνο για την οικονομία (47).

Η τοποθέτηση των BIPV συστημάτων είναι ένα ακόμα ζήτημα που προβληματίζει τόσο τους αρχιτέκτονες όσο και τους επενδυτές. Για να λυθεί το πρόβλημα αυτό έγιναν πολλαπλές μελέτες οι οποίες απέδειξαν πως από κάθε πλευρά μπορούμε να έχουμε όχι μόνο οφέλη αλλά μέχρι και οικονομικό κέρδος. Τα οφέλη η εξοικονόμηση και το κέρδος κάθε πλευράς ενός κτηρίου με BIPV φαίνονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 6.7: Διάγραμμα οφελών των BIPV σε όλες τις μεριές ενός κτηρίου (48).

Είναι προφανές οι πως προκαταλήψεις κατά των BIPV είναι αβάσιμες αφού όπως φάνηκε είναι ένας τρόπος με τον οποίο είναι δυνατόν τα κτήρια και κατά

επέκταση και οι πόλεις να φτάσουν σταδιακά σε μια ενεργειακή αυτονομία η οποία θα συνεπάγεται και την αισθητή μείωση των ρύπων. Πέρα από τα περιβαλλοντικά και κοινωνικά οφέλη φάνηκε πως μπορούν να επιφέρουν μέχρι και οικονομικό όφελος. Έτσι θα πρέπει πλέον η επιλογή των BIPV να είναι μια κοινή δομική επιλογή για νέα αλλά και υπάρχοντα κτήρια (48) (49).

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Με την εκπόνηση της παραπάνω πτυχιακής εργασίας προέκυψαν τα συμπεράσματα που παρουσιάζονται παρακάτω.

- Τα φωτοβολταϊκά συστήματα πυριτίου, πρώτης γενιάς, μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση τους με τη χρήση της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων.
- Η δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών συστημάτων αποτελείται από λεπτά υμένια πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού η ακόμα και ευκάμπτου υλικού.
- Τα φωτοβολταϊκά δεύτερης γενιάς μπορούν να ενταχθούν σε κτήρια όταν εναποτίθενται πάνω σε γυαλί και να αντικαταστήσουν τα κοινά γυάλινα τζάμια. Παράδειγμα της εφαρμογής αυτής είναι τα φωτοβολταϊκά συστήματα τελλουριούχου καδμίου (CdTe).
- Τα φωτοβολταϊκά Αρσενιούχου Γάλλιου (GaAs) έχουν επιτύχει πολύ υψηλούς βαθμούς απόδοσης, της τάξης του 29%, χαρακτηρίζονται όμως ως τοξικά λόγω του αρσενικού (As)
- Τα φωτοβολταϊκά πρώτης γενιάς κυριαρχούν στις επιλογές για ενσωμάτωση σε κτήρια (BIPV) αντικαθίστανται όμως σταδιακά από φωτοβολταϊκά δεύτερης η ακόμα και τρίτης γενιάς.
- Τα φωτοευαίσθητα φωτοβολταϊκά στοιχεία απαιτούν περεταίρω μόνωση λόγω του υγρού ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό τους με αποτέλεσμα να αυξάνεται η τιμή τους.
- Οι οργανικές φωτοβολταϊκές κυψελίδες μπορούν να έχουν πολυάριθμες εφαρμογές εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της σχετικής απλότητας στην παρασκευή τους.
- Η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών κυψελίδων είναι πολλά υποσχόμενη έχει όμως ακόμα χαμηλούς βαθμούς απόδοσης και ελάχιστες εφαρμογές εκτός εργαστηρίου.

Εκτός από τα συμπεράσματα που φάνηκαν ονομαστικά παραπάνω παραθέτονται και μερικές προτάσεις του συγγραφέα πάνω στο θέμα.

- Κρατική υποστήριξη των ερευνών που αφορούν την εξέλιξη τόσο των κλασικών όσο και των συγχρόνων φωτοβολταϊκών συστημάτων.
- Περαιτέρω έρευνα και βελτιστοποίηση των φωτοβολταϊκών στοιχείων περοβσκήτη.
- Έρευνα για τρόπους μείωσης της τοξικότητας στα λεπτά υμένα Αρσενιούχου Γάλλιου (GaAs).
- Ενσωμάτωση των BIPV στις επιλογές των αρχιτεκτόνων ως ένα ακόμα οικοδομικό υλικό.
- Η εναπόθεση των φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων πάνω σε εύκαμπτες επιφάνειες διευρύνει τις δυνατότητες εφαρμογής τους και εκτός κτηρίων, για παράδειγμα μπορούν να εφαρμοστούν σε φορητές συσκευές και αυτοκίνητα.
- Έρευνα πάνω στα υλικά παραγωγής των προηγμένων φωτοβολταϊκών συστημάτων με σκοπό την μείωση της τιμής τους.
- Έρευνα πάνω στην τέταρτη γενιά φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Βιβλιογραφία

1. Nalwa, HS. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. New York : American Scientific Publishers, 2004.
2. B.N. Taylor, A. Thompson. *The International System Of Units (SI)*. Gaithersburg : NIST Special Publication 330, Edition National Institute of Standards and Technology, 2008.
3. *There's Plenty of Room at the Bottom*. Feynman, Richard P. California : Engineering and Science magazine, vol. XXIII, no. 5, February 1960. California Institute of Technology. σ. 13.
4. Ohring, Milton. *Material Science of Thin Films Deposition and Structure*. Hoboken , New Jersey : Academic press, 2001.
5. Γιώτη, Μαρία. *Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Με Βάση Τον Ανθρακα Και Μεαετη Των Οππικών Τους Ιδιοτήτων*. Θεσσαλονίκη : Τμήμα Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Μάιος 2000.
6. Our World in Data . [Ηλεκτρονικό] <https://ourworldindata.org/>.
7. Koutsokeras, Loukas E. *Grwoth, Structure and electronic properties of ternary transition metal nitrides thin films*. Ioannina : University of Ioannina , July 2010.
8. Γραμματικόπουλος Δ. Σπυρίδων. *Μελέτη, χαρακτηρισμός και ιδιότητες νέων υλικών*. Πατρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, Δεκέμβριος 2013.
9. Πατσαλά, Παναγιώτη Α. *Η Ιοντική Ακτινοβολία στην Ανάπτυξη και στις Μετατροπές Φάσεων Νέων Υλικών: Υμένια Νιτριδίου του Τιτανίου και Άμορφου Άνθρακα*. Θεσσαλονίκη : Τμήμα Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Ιούνιος 2001.
10. Καραγιαννίδης, Παναγιωτης. *Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες – N&N*. Θεσσαλονίκη : Τμήμα Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, 2013.
11. Κεσανάκης, Γιώργος. *Ανάπτυξη Νανοδομών και Λεπτών Υμενίων ZnO και TiO₂ με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης*. Ηράκλειο : Πανεπιστημιο Κρητης Σχολη Θετικων & Τεχνολογικων Επιστημων Τμημα Χημειας, Ιανουάριος 2011.
12. S, Ismat Shah. *Handbook of Thin Film Process Technology: Sputtering General Discussion*. London : IOP Publishing, 1995.
13. M, Muralidhar & G, Vijaya & MS, Krupashankara & Sridhara, B & Shridhar, T. *Studies on Nanostructure Aluminium Thin Film Coatings Deposited using DC magnetron Sputtering Process*. s.l. : IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2016.
14. T. Kubart, D.F. Fernandes , T. Nyberg. On the description of metal ion return in reactive high power impulse magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*. 25 July 2021, Τόμ. Volume 418.

15. D.W. Pashley, M.J. Stowell. *Journal of Vacuum Science and Technology Volume 3, Issue 3*. Minnesota , University of Minnesota : American Institute of Physics, May , 1966.
16. Seshan, Krishna. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. New York, U.S.A. : Noyes Publications, 2001.
17. K. N. Tu, J. W. Mayer, L. C. Feldman. *Electronic Thin Films Science for Electrical Engineers and Material Scientists*. New York : Mac - Millan, 1992.
18. Σπανάκης, Εμμανουήλ. *Φωτοβολταϊκο Φαινομενο - Τυποι Φ/Β Κυψελιδων*. Ηρακλειο, Κρήτης : Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Τ.Ε.Ι. Κρήτης & Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, 2013.
19. Λιαπέρδος, Γιαννης. *Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική*. Σπαρτη : Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και βοηθήματα , 2015.
20. Sze, S. M. *Physics and Technology of Semiconductor Devices*. New York : Wiley-Interscience, 1981.
21. ResearchGate.[Ηλεκτρονικό]
https://www.researchgate.net/figure/Electromagnetic-spectrum-The-visible-light-band-lay-between-380-nm-and-800-nm-with_fig5_24020770.
22. Heavens, O S. Optical properties of thin films. *Reports on Progress in Physics*. 1960, Τόμ. 23, 1.
23. Τσαλιδης, Φίλιππος Γ. *Φωτοβολταϊκή Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική - Αυτόματα φωτοβολταϊκά συστήματα* . Ξάνθη : Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Δημοκριτείου Πανεπιστημίου Θρακας, 1985.
24. Α.θαναηλάκης. *Φωτοβολταϊκή Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας σε Ηλεκτρική*. Ξάνθη : Δ.Π.Θράκης, 1984.
25. Deepak K.Gupta, Matthijs Langelaar, Marco Barink, Fredvan Keulen. Optimizing front metallization patterns: Efficiency with aesthetics in free-form solar cells. *Renewable Energy*. February 2016, Τόμ. 86.
26. Bethel Afework, Brodie Yyelland, Jason Donev. *Solar cell efficiency*. Calgary : University of Calgary , June 25, 2018.
27. National Renewable Energy Laboratory. [Ηλεκτρονικό] <https://www.nrel.gov/>.
28. Fraas, Lewis M. History of Solar Cell Development. *Low-Cost Solar Electric Power*. Cham : Springer, 12 June 2014.
29. Mohammed Istafaul Haque Ansari, Ahsanulhaq Qurashi, Mohammad Khaja Nazeeruddin. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2018.
30. Λαγόπουλος, Ισίδωρος Σ. *Πειραματική Μελέτη Φωτοβολταϊκών Στοιχείων Λεπτών Υμενίων*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο , Ιούλιος 2011.
31. Αθανάσιος, Κοσκινάς. *Ανάλυση και Εξομοίωση Φωτοβολταϊκών Πλαισίων Λεπτών Φιλμ*. Πάτρα : Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών Πανεπιστημίου Πατρών , 2011.

32. EMILIANO, BELLINI. Swiss scientists achieve 21.4% efficiency for flexible CIGS solar cell. [Ηλεκτρονικό] 7 September 2021. <https://www.pv-magazine.com/2021/09/07/swiss-scientists-achieve-21-4-efficiency-for-flexible-cigs-solar-cell/>.
33. Pavilion Energy . [Ηλεκτρονικό] <https://www.pavilionenergy.com/en>.
34. Tom, Kenning. PV Tech. [Ηλεκτρονικό] 13 December 2018. <https://www.pv-tech.org/alta-devices-sets-gaas-solar-cell-efficiency-record-at-29-1-joins-nasa-spac/>.
35. Οικονόμου, Ευθύμιος. *Οργανικές ηλιακές κυψέλες και νέες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο , 2012.
36. Βλάχου, Γεωργία. *Οι τέσσερις γενιές φωτοβολταϊκών πλαισίων και το φαινόμενο PID*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2017.
37. Κρυσταλλία, Θεοδοσίου. *Νανοδομημένα και πολυμερή υλικά για εφαρμογή σε ηλιακές κυψελίδες και φωτο-ηλεκτροχρωμικές διατάξεις*. Πάτρα : Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών, 2018.
38. Σφυρή, Γεωργία. *Καινοτόμα υλικά για νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες*. Πατρα : Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, 2018.
39. Φίλιππος, Ανδικόπουλος. *Ανάπτυξη οργανικών ημιαγωγών με τεχνικές κενού και χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων τους* . Πάτρα : Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας Σχολη τεχνολογικών Εφαρμογών Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών , 2015.
40. Sabu Thomas, Aparna Thankappan. *Perovskite Photovoltaics Basic to Advanced Concepts and Implementation*. India : Academic Press an Imprint of Elsevier, 2018.
41. Haining Chen, Shihe Yang. Carbon-Based Perovskite Solar Cells without Hole. *Transport Materials: The Front Runner to the Market?* 2017.
42. Daiyu Li, Deyi Zhang, Kwang-Soo Lim, Yue Hu, Yaoguang Rong, Anyi Mei, Nam-Gyu Park, and Hongwei Han. A Review on Scaling Up Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* . March 17, 2021, Τόμ. 31, 12.
43. A comprehensive study of feasibility and applicability of building integrated photovoltaic (BIPV) systems in regions with high solar irradiance. *Journal of Cleaner Production*. 20 July 2021, Τόμ. 307.
44. Bjørn Petter Jell, Christer Breivik. State-of-the-art building integrated photovoltaics. *Energy Procedia*. 2012, Τόμ. 20.
45. Akash Kumar Shukla, K .Sudhakar, Prashant Baredara. Recent advancement in BIPV product technologies: A review. *Energy and Buildings*. April 2017, Τόμ. 140.
46. Transparent Solar Panels: Reforming Future Energy Supply. *Solar Magazine*. [Ηλεκτρονικό] 29 Feb 2020. <https://solarmagazine.com/solar-panels/transparent-solar-panels/>.
47. Maurya, Lalit. Social cost of co2 emission. *Down to Earth*. [Ηλεκτρονικό] October 2018. https://www.downtoearth.org.in/dte-infographics/social_cost_corbon/index.html.

48. Hassan Gholami, Harald Nils Røstvik. Economic analysis of BIPV systems as a building envelope material for building skins in Europe. *Energy*. 2020, Τόμ. 204.
49. R.P.N.P.Weerasinghe, R.J.Yang, R.Wakefield, E.Too, T.Le, R.Corkish, S.Chen, C.Wang. Economic viability of building integrated photovoltaics: A review of forty-five (45) non-domestic buildings in twelve (12) western countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. March 2021, Τόμ. 137.