

Εθνικό Μετσοβίο Πολύτεχνειο

Σχολή Ηλεκτρολογών Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών

Τομέας Σύστηματών Μεταδοσής Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών

Φωτοβολταϊκά Τρίτης Γενεάς: Οργανικά Φωτοβολταϊκά

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ναυσικά Ι. Χριστοδουλάκου

Επιβλέπων: κ. Κωνσταντίνος Δέρβος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2016



Εθνικό Μετσοβίο Πολύτεχνειο

Σχολή Ηλεκτρολογών Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών

Τομέας Σύστηματών Μεταδοσής Πληροφορίας και Τεχνολογίας Υλικών

Φωτοβολταϊκά Τρίτης Γενεάς: Οργανικά Φωτοβολταϊκά

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ναυσικά Ι. Χριστοδουλάκου

Επιβλέπων: κ. Κωνσταντίνος Δέρβος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 17^η Οκτωβρίου 2016.

..... Κ. Δέρβος, Καθηγητής Ε.Μ.Π. Π. Βασιλείου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Η. Αβραμόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

..... Ναυσικά Ι. Χριστοδουλάκου Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Ναυσικά Ι. Χριστοδουλάκου, 2016 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Φωτοβολταϊκά τρίτης γενεάς ονομάζουμε τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που ξεπερνούν το όριο θερμοδυναμικής απόδοσης του 40%, όπως έχει οριστεί από τους Shockley και Queisser (SQ). Μεταξύ άλλων, τα οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία (OΦB) ανήκουν στα φωτοβολταϊκά τρίτης γενεάς. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι αρχικά η επισήμανση των προτερημάτων των φωτοβολταϊκών στοιχείων τρίτης γενεάς σε σχέση με αυτά των παλαιότερων γενεών και έπειτα η μελέτη των ΟΦB ως προς την κατασκευή (μέθοδοι εναπόθεσης, υλικά υποστρωμάτων, ιδιότητες μελάνης, ηλεκτρόδια, διαστάσεις) και ο υπολογισμός της απόδοσής τους σε κάθε μελετώμενη περίπτωση, καθώς και η ανάλυση του κύκλου ζωής των οργανικών φωτοβολταϊκών στοιχείων. Επίσης παρατίθενται παραδείγματα εφαρμογών των οργανικών φωτοβολταϊκών.

Λέξεις Κλειδιά

Φωτοβολταϊκά τρίτης γενεάς, Οργανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο, ΟΦΒ

Abstract

"Third generation photovoltaics" are called the photovoltaic cells that exceed the thermodynamic efficiency limit of 40%, as defined by Shockley and Queisser (SQ). Among others, organic photovoltaics (OPVs) belong to the third generation photovoltaics category. The purpose of this thesis is initially the labeling of the advantages of third generation photovoltaics in comparison with those of older generations and afterwards the study of OPVs regarding construction (deposition techniques, substrate materials, ink properties, electrodes, dimensions) and efficiency estimation in each studied case, as well as the life cycle analysis of organic photovoltaics are given.

Key Words

Third generation photovoltaics, Organic photovoltaic cell, Organic solar cell, OPV

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της εργασίας μου, Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Δέρβο για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του.

Επίσης ευχαριστώ τα άλλα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής της εργασίας, Καθηγήτρια κ. Παναγιώτα Βασιλείου και Καθηγητή κ. Ηρακλή Αβραμόπουλο.

Τέλος ευχαριστώ τη μητέρα μου, φιλόλογο Αφροδίτη Χριστοδουλάκου για τις γλωσσικές και συντακτικές υποδείξεις της.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	5
Abstract	6
1. Εισαγωγή	13
1.1. Ιστορικά Στοιχεία	14
1.2. Είναι τα ΦΒ καθαρή, «πράσινη», τεχνολογία;	16
1.3. Απόσβεση Ενέργειας	17
1.4. Αξιοπιστία	18
2.1. Πρόοδος και προκλήσεις του Κρυσταλλικού Πυριτίου	19
2.2. Πρόοδος και προκλήσεις Λεπτών Υμενίων	22
2.3. Πρόοδος και προκλήσεις των Συγκεντρωτικών ΦΒ	28
2.4. Έννοιες ΦΒ τρίτης γενεάς	30
3. Οργανικοί ημιαγωγοί – Οργανικά φωτοβολταϊκά	31
4. Τεχνολογία και Κατασκευή	34
4.1. Τεχνικές Εναπόθεσης	34
4.1.1. Θερμική εξάχνωση εν κενώ	35
4.1.2. Οργανική εναπόθεση φάσης με ατμό	35
4.1.3. Εναπόθεση roll-to-roll	36
4.2. Υποστρώματα	42
4.2.α. Οπτικές Ιδιότητες	42
4.2.β. Σκληρότητα επιφάνειας	42
4.2. γ. Θερμικές και θερμομηχανικές ιδιότητες	43
4.2.δ. Σταθερότητα διαστάσεων	43
4.2.ε. Μηχανικές ιδιότητες	43
4.2.στ. Χημικές ιδιότητες	43
4.2.ζ. Ιδιότητες φραγμού	43
4.2.η. Ηλεκτρικές ιδιότητες	43
4.2.1. Υποστρώματα μεταλλικού φύλλου	44
4.2.2. Εύκαμπτα πλαστικά υποστρώματα	45
4.2.3. Γυάλινα υποστρώματα	46
4.3. Μελάνια και διαλύματα	46
4.4. Μέγεθος (μεγέθυνση)	51
4.5. Ηλεκτρόδια	53
4.5.1. Ηλεκτρόδιο ΙΤΟ	54
4.5.2. Διαφανές ηλεκτρόδιο χωρίς ΙΤΟ	56
4.6. Σχεδιασμός και μέγεθος φωτοβολταϊκού πλαισίου	64
4.7. Συμπεράσματα	65
5. Ανάλυση του κύκλου ζωής	67
6. Εφαρμογές	73
7. Στην αγορά	80
8. Πηγές-Βιβλιογραφία	82

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 3. Δομή μίας τυπικής οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης διπλής στοιβάδας.31

Σχήμα 6. Πάχος στρώσης PEDOT:PSS επικαλυμένου με slot-die roll-to-roll, μετρημένο ανά 5cm κατά την κατεύθυνση επίστρωσης......41

Σχήμα 7. Ρολό λεπτού φύλλου ΡΕΤ με επικαλυμμένες με slot-die στρώσεις PEDOT:PSS και ΟΦΒ......41

Σχήμα 8. Ιξώδες μίγματος P3HT:[C60]PCBM (1:1) σε χλωροβενζόλιο και ο-ξυλόλιο ως αποτέλεσμα της συγκέντρωσης P3HT......49

Σχήμα 11. Καμπύλες J-V διατάξεων εναποτεθιμένων από διάλυμα χλωροβενζολίου με διάφορα μεγέθη ενεργού περιοχής: 0,09 cm² και 6 cm²......52

 Σχήμα 16. Σχηματική αναπαράσταση πλεγμάτων συλλογής ρεύματος a) τυπωμένου στο άνω μέρος, b) ενσωματωμένου στο στρώμα φραγμού, c) Προφίλ Dektak της επιφάνειας με ενσωματωμένο πλέγμα......60

Σχήμα 17. a) Καμπύλες J-V εύκαμπτων διατάξεων ΟΦΒ με ενεργό περιοχή 4 cm² με διάφορες ανόδους, b) Διαπερατότητα των συστοιχιών της διάταξης......61

Σχήμα 18. Σχετικές μεταβολές των V_{oc} , Jsc, FF και της απόδοσης των διατάξεων που αποθηκεύτηκαν στους 45°C κάτω από φως.....63

Σχήμα 19. a) Σχηματική αναπαράσταση των πλαισίων οργανικών ηλιακών στοιχείων με ηλεκτρόδιο ΙΤΟ και b) πλέγματα συλλογής ρεύματος/ ηλεκτρόδιο YA PEDOT...65

Σχήμα 20. Δομή ενός τυπκού ηλιακού στοιχείου συμπαγούς ετεροεπαφής......67

Σχήμα 21. Ροή ενέργειας και υλικών κατά τη διάρκεια ζωής ενός ΟΦΒ......71

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φωτοβολταϊκών	14
Πίνακας 2. Συνολικά MW παραγωγής και ποσοστό τριών τεχνολογιών δί πυριτίου και τριών τεχνολογιών λεπτών υμενίων κατά το 2003 και 2008	ίσκων 19
Πίνακας 3. Σύγκριση τεχνικών εναπόθεσης	38
Πίνακας 4. Σύγκριση υποστρωμάτων ΡΕΝ, ανοξείδωτου χάλυβα και γυαλιού	44
Πίνακας 5. Ιδιότητες πλαστικών υποστρωμάτων	45
Πίνακας 6. Ιδιότητες διαλυτών	48
Πίνακας 7. Χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διατάξεων, κατασκευασμένων διάφορους διαλύτες με ή χωρίς θερμική ανόπτηση (διάρκειας 10min στους 110°C	' από C).51
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διατάξεων με διάφορες εν περιοχές	'εργές 52

Πίνακας	9.	Μέγιστη	ποσότητα	κάθε	συστατικού	ΟΦΒ	που	παράγονται	και
διατίθεντ	αι σ	ε ετήσια βι	άση						70
Πίνακας	10.]	Επισκόπησ	των χρόν	ων ενε	ργειακής από	σβεσης	(XEA	 των διαφό 	ρων
τεγνολογι	ών	ανανεώσιμ	ης ενέργεια	c					72
<i>1</i> 0 <i>1</i>		•	1.2 1.1	5					

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα Φωτοβολταϊκά (ΦΒ) είναι μια τεχνολογία που μπορεί να παράγει ηλεκτρική ενέργεια για τον άνθρωπο για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, κλιμάτων και γεωγραφικών τοποθεσιών.

Καθημερινά η ανθρωπότητα έχει μεγαλύτερη επίγνωση της ανάγκης για τη βιώσιμη διαχείριση του πλανήτη. Αποτελείται από σχεδόν επτά δισεκατομμύρια ανθρώπων, εκ των οποίων το ένα δισεκατομμύριο έχουν υιοθετήσει έναν τρόπο ζωής υψηλής κατανάλωσης, η οποία δεν είναι βιώσιμη. Ο όρος «υψηλή κατανάλωση» αναφέρεται κυρίως στην ωφέλιμη ενέργεια, η οποία από τη στιγμή που χρησιμοποιείται υποβαθμίζεται, συνήθως σε θερμότητα, και δεν είναι πλέον χρήσιμη.

Στις αρχές του 21ου αιώνα οι μέθοδοι του προηγούμενου αιώνα για την παραγωγή της πιο χρήσιμης μορφής ενέργειας, της ηλεκτρικής ενέργειας, αναγνωρίζονται ως μη βιώσιμες, λόγω είτε της αύξησης της δηλητηρίασης της ατμόσφαιρας με CO₂ είτε της αύξησης των ραδιενεργών αποβλήτων χωρίς ασφαλή απόρριψη.

Οι ανανεώσιμες μορφές ενέργειας, και ιδίως η ηλιακή ενέργεια, είναι η μόνη σαφής λύση σε αυτά τα ζητήματα. Το ποσό της ενέργειας που φθάνει στη γη από τον ήλιο είναι γιγαντιαίο: στο εύρος των 10.000 φορών της τρέχουσας κατανάλωσης ενέργειας. Η ικανότητα των διαφόρων μορφών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την κάλυψη της παρούσας παγκόσμιας ζήτησης παροχής των 13 TW έχει δημοσιευθεί. Στις μορφές αυτές μπορούμε επίσης να προσθέσουμε τη γεωθερμική ενέργεια (μη ανανεώσιμη κυριολεκτικά) και την παλιρροϊκή ενέργεια, η εκμετάλλευση των οποίων σε τοπικό επίπεδο μπορεί να είναι ελκυστική.

Χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά με απόδοση 10%, η ηλιακή ενέργεια μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε αρκετή ηλεκτρική ενέργεια για να καλύψει 1000 φορές την τρέχουσα παγκόσμια κατανάλωση. Περιορίζοντας την ηλιακή συγκέντρωση στην ξηρά (περίπου ¹/₄ της συνολικής επιφάνειας της γης) έχουμε προοπτική παραγωγής 250 φορές περισσότερο από την τρέχουσα κατανάλωση. Αυτό σημαίνει ότι χρησιμοποιώντας το 0,4% της ξηράς μπορούμε να παράγουμε όλη την ενέργεια (ηλεκτρισμό και θερμότητα και μεταφορές) που απαιτείται σήμερα. Αυτό το κομμάτι γης είναι μικρότερο από αυτό που χρησιμοποιείται για γεωργία.

Τα περισσότερα από τα ηλιακά πλαίσια στην αγορά είναι κατασκευασμένα από ηλιακά στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου (c-Si). Περίπου το 10% κατασκευάζονται από ηλιακά στοιχεία λεπτού υμενίου - thin film solar cells (TFSC), που περιλαμβάνουν στην πράξη ένα εύρος τεχνολογιών: αμόρφου πυριτίου (a-Si), χαλκού-ινδίου/ γαλλίου-δισεληνιούχου (CIGS, Cu(InGa)Se₂), τελλουριούχου καδμίου άλλων. Ένα κομμάτι επίσης (CdTe) και της αγοράς ανήκει στα συγκεντρωτικά φωτοβολταϊκά (CPV), στα οποία ακριβά και αποδοτικά ηλιακά στοιχεία πολλαπλών ημιαγωγών (multijunction - MJ) λαμβάνουν υψηλής έντασης ηλιακό φως εστιασμένο με συμπυκνωτές, που κατασκευάζονται από φακούς ή κάτοπτρα. Το κίνητρο όλων των τεχνολογιών είναι το ίδιο: να μειωθεί το κόστος του ΦΒ πλαισίου σε σύγκριση με την κυρίαρχη τεχνολογία Si. Άλλες επιλογές είναι υπό έρευνα και ανάπτυξη, συμπεριλαμβανομένων των ΦΒ τρίτης γενεάς και των οργανικών φωτοβολταϊκών.

Πίνακας 1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φωτοβολταϊκών

Πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών

- Η πηγή καυσίμου είναι αχανής, ευρέως προσβάσιμη και ουσιαστικά άπειρη.
- Χωρίς εκπομπές, καύση ή ραδιενεργά απόβλητα (δεν συμβάλλει αισθητά στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή ή τη ρύπανση αέρα/ υδάτων)
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας (δεν υπάρχει καύσιμο)
- Δεν υπάρχουν κινητά μέρη (δεν υπάρχει φθορά) θεωρητικά αιώνια
- Λειτουργία θερμοκρασίας περιβάλλοντος (χωρίς διάβρωση λόγω υψηλής θερμοκρασίας ή ζητήματα ασφάλειας)
- Υψηλή αξιοπιστία των ηλιακών συλλεκτών (εγγυήσεις κατασκευαστών άνω των 30 ετών)
- Μάλλον προβλέψιμη ετήσια παραγωγή
- Αρθρωτά (μικρές ή μεγάλες επιφάνειες)
- Μπορεί να προσαρτηθεί σε νέες ή υπάρχουσες κτιριακές δομές
- Μπορεί να εγκατασταθεί πολύ γρήγορα σε σχεδόν οποιοδήποτε σημείο χρήσης

Μειονεκτήματα των φωτοβολταϊκών

- Η πηγή καυσίμου είναι διάχυτη (το φως του ήλιου είναι μια ενέργεια σχετικά χαμηλής πυκνότητας)
- Υψηλό αρχικό κόστος(εγκατάστασης)
- Απρόβλεπτη ωριαία ή ημερήσια παραγωγή
- Έλλειψη οικονομικά αποδοτικής αποθήκευσης ενέργειας

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η ιστορία των φωτοβολταϊκών ξεκινά από τον δέκατο ένατο αιώνα. Η πρώτη λειτουργική, εσκεμμένα φτιαγμένη φωτοβολταϊκή διάταξη ήταν από τον Fritts το 1883. Έλιωσε Se δημιουργώντας ένα λεπτό φύλλο πάνω σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα και πίεσε μια ταινία φύλλων Ag ως άνω επαφή. Ήταν σχεδόν 30 cm² σε μέγεθος. Σημείωσε, «το ρεύμα, αν δεν χρειάζεται αμέσως, μπορεί είτε να αποθηκευτεί εκεί όπου παράγεται, σε μπαταρίες αποθήκευσης,... ή να μεταδοθεί σε μια απόσταση και να χρησιμοποιηθεί εκεί.» Αυτός ο άνθρωπος πρόβλεψε τη σημερινή τεχνολογία φωτοβολταϊκών και εφαρμογών πάνω από εκατό χρόνια πριν. Η σύγχρονη εποχή των φωτοβολταϊκών ξεκίνησε το 1954, όταν οι ερευνητές στα Bell Labs στις ΗΠΑ ανακάλυψαν τυχαία ότι στις δίοδους *p-n* δημιουργείτο μια τάση, όταν τα φώτα του δωματίου ήταν αναμμένα. Μέσα σε ένα χρόνο, είχαν κατασκευάσει ένα ηλιακό στοισείο Si επαφής *p-n* με απόδοση 6%. Κατά το ίδιο έτος, η ομάδα στη Βάση Πολεμικής Αεροπορίας Wright Patterson των ΗΠΑ δημοσίευσε τα αποτελέσματα

είχε επίσης 6% απόδοση. Ένα χρόνο αργότερα, ένα ηλιακό στοιχείο επαφής p-n GaAs απόδοσης 6% αναφέρθηκε από το RCA Lab στις ΗΠΑ. Μέγρι το 1960, μια σειρά από έγγραφα κλειδιά από τους Prince, Loferski, Rappaport και Wysocki, Shockley (βραβευμένος με Νόμπελ) και Queisser, ανέπτυξαν τις βασικές αρχές της λειτουργίας των ηλιακών στοιχείων επαφής p-n, συμπεριλαμβανομένης της θεωρητικής σγέσης μεταξύ διακένου ζώνης, προσπίπτοντος φάσματος, θερμοκρασίας, θερμοδυναμικής, και αποδοτικότητας. Λεπτά υμένια από CdTe παρήγαγαν επίσης στοιχεία με 6% απόδοση. Την ίδια εποχή, το διαστημικό πρόγραμμα των ΗΠΑ γρησιμοποιούσε φωτοβολταϊκά στοιχεία Si για την ηλεκτροδότηση δορυφόρων. Αφού το διάστημα ήταν ακόμα η κύρια εφαρμογή των φωτοβολταϊκών, έγιναν μελέτες των επιπτώσεων της ακτινοβολίας και αναπτύγθηκαν διατάξεις πιο ανεκτικές στην ακτινοβολία με τη χρήση Si ενισχυμένου με Li. Παρόμοια επιτεύγματα έλαβαν χώρα στην πρώην ΕΣΣΔ, της οποίας ο δορυφόρος Σπούτνικ ΙΙ το 1957 ήδη τροφοδοτούνταν από στοιγεία πυριτίου. Το 1970 μια ομάδα στο Ινστιτούτο Ioffe με επικεφαλής τον Alferov (βραβευμένο με Νόμπελ) ανέπτυξε ένα ηλιακό στοιχείο ετεροδομής GaAlAs/ GaAs, το οποίο έλυσε ένα από τα κύρια προβλήματα των διατάξεων GaAs και άνοιξε το δρόμο για νέες δομές διατάξεων. Τα στοιχεία GaAs τραβούσαν το ενδιαφέρον λόγω της υψηλής απόδοσής τους και της αντοχή τους στην ιονίζουσα ακτινοβολία στο διάστημα. Μια σημαντική βελτίωση στην απόδοση που συνέβη το 1973 ήταν το «βιολετί στοιγείο», που είγε βελτιωμένη ανταπόκριση στα μικρά μήκη κύματος, γεγονός που οδήγησε σε μια σχετική αύξηση 30% στην απόδοση των στοιχείων Si. Στοιχεία ετεροδομής GaAs αναπτύχθηκαν επίσης στην ΙΒΜ στις ΗΠΑ με 13% απόδοση. Τέλος τον Οκτώβριο του 1973 επιβλήθηκε το πρώτο παγκόσμιο εμπάργκο πετρελαίου από τους παραγωγούς πετρελαίου του Περσικού Κόλπου. Αυτό δημιούργησε σοκ στο βιομηχανοποιημένο κόσμο. Πολλές κυβερνήσεις άρχισαν τα προγράμματα για την προώθηση της ηλιακής ενέργειας, εγκαινιάζοντας τη σύγχρονη εποχή των φωτοβολταϊκών και δίνοντας μια νέα αίσθηση του επείγοντος στην έρευνα των φωτοβολταϊκών για επίγειες εφαρμογές.

Στη δεκαετία του 1980, η βιομηχανία άρχισε να ωριμάζει, καθώς αυξανόταν η έμφαση στην κατασκευή και το κόστος. Εγκαταστάσεις παραγωγής φωτοβολταϊκών πλαισίων ηλιακών στοιχείων δίσκου (wafer) Si επαφής *p-n* χτίστηκαν στις ΗΠΑ, την Ιαπωνία και την Ευρώπη. Οι νέες τεχνολογίες άρχισαν να κινούνται εκτός κυβερνητικών, πανεπιστημιακών και βιομηχανικών εργαστηρίων και σε προεμπορική ή «πιλοτική» γραμμή παραγωγής. Οι εταιρείες που προσπαθούσαν να αναβαθμίσουν τις φωτοβολταϊκές τεχνολογίες λεπτού υμενίου, όπως η a-Si και η CuInSe₂, η οποία είχε επιτύχει >10% απόδοση για διατάξεις μικρού μεγέθους (περίπου 1 cm²) φτιαγμένες με προσεκτικά ελεγχόμενο εξοπλισμό εργαστηριακής κλίμακας, διαπίστωσαν ότι αυτό ήταν πολύ πιο περίπλοκο από το να αλλάξουν απλώς την κλίμακα μεγέθους του εξοπλισμού. Τη δεκαετία του 1980 οι περισσότερες μεγάλες εταιρείες πους λόγω απουσίας μεγάλων ιδιωτικών επενδύσεων ή υποστήριξης από την κυβέρνηση. Το αποτέλεσμα ήταν η αγορά των αμερικανικών της βιομηχανικής δραστηριότητας φωτοβολταϊκών από τις ΗΠΑ στην Ιαπωνία και στην Ευρώπη και αργότερα στην Κίνα, σήμερα τη μεγαλύτερη παραγωγό ηλιακών στοιχείων στον κόσμο.

1.2 ΕΙΝΑΙ ΤΑ ΦΒ ΚΑΘΑΡΗ, «ΠΡΑΣΙΝΗ» ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ;

Ένα από τα πιο πολύτιμα χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών είναι η επάξια αποκτημένη εικόνα τους ως μιας καθαρής και «πράσινης» τεχνολογίας για το περιβάλλον, που προκύπτει από την ηλεκτρική λειτουργία μιας φωτοβολταϊκής γεννήτριας ηλεκτρικής ενέργειας σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα ή τη γεννήτρια πυρηνικής καύσης. Αλλά αυτό πρέπει να επεκταθεί και στην ίδια τη διαδικασία παραγωγής, καθώς και στην ανακύκλωση των απορριπτόμενων μονάδων. Ας αναφερθεί αρχικά ότι η τεχνολογία φωτοβολταϊκών Si που κυριαρχούσε στην αγορά προκαλεί ελάχιστες περιβαλλοντικές ανησυχίες και θεωρείται απόλυτα ασφαλής για το κοινό.

Οι κίνδυνοι μπορούν να αξιολογηθούν με βάση το αν αυτά επηρεάζουν τους εργαζόμενους σε εργοστάσιο κατασκευής φωτοβολταϊκών, πελάτες με φωτοβολταϊκά στο σπίτι τους ή κοντά ή τα μέλη της ευρύτερης κοινωνίας που καταναλώνουν τον αέρα και το νερό κοντά στη φωτοβολταϊκή εγκατάσταση. Πολύ μικρός κίνδυνος συνδέεται με το κοινό ή τον ιδιοκτήτη φωτοβολταϊκών ή αυτόν που τα εγκαθιστά. Ο κύριος κίνδυνος είναι η ηλεκτροπληξία, ήδη υπάρχων στη συμβατική ηλεκτρική ενέργεια, αλλά πιο σοβαρός, διότι μπορεί να είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένες μεγάλες περιοχές. Συνιστάται ανεπιφύλακτα επαρκής γείωση. Έχουν ήδη εδραιωθεί από τις βιομηχανίες ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και επίστρωσης γυαλιού ασφαλείς διαδικασίες χειρισμού για μερικά από τα υλικά. Αλλά στην περίπτωση ορισμένων υλικών και διαδικασιών, χρειάστηκε να αναπτυχθούν διαδικασίες ασφάλειας από τη βιομηχανία φωτοβολταϊκών.

Τα πλαίσια Si είναι εντελώς απαλλαγμένα από την υποψία της απελευθέρωσης επικίνδυνων ουσιών. Οι κατασκευαστές πλαισίων Si έχουν χρησιμοποιήσει από καιρό κολλήσεις με βάση το Pb για τη διασύνδεση των δίσκων, όπως έκαναν οι κατασκευαστές ηλεκτρονικών τσιπ. Αυτό αντιπροσωπεύει ένα μικρό κίνδυνο που, ωστόσο, μειώνεται περαιτέρω με τη χρήση κολλήσεων χωρίς Pb.

Υπήρξε σημαντική έρευνα σε επαγγελματική και τυχαία έκθεση και ανάλυση των κινδύνων ενός ειδικά φωτοβολταϊκού υλικού – λεπτά υμένια CdTe – αφού το Cd είναι γνωστό καρκινογόνο. Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι τα πλαίσια λεπτού υμενίου CdTe δεν αποτελούν κίνδυνο για το κοινό. Μεγάλο μέρος της ανησυχίας δεν ευσταθεί για δύο λόγους: υπάρχουν σημαντικές τοξικολογικές διαφορές μεταξύ του στοιχείου του Cd (τοξικό) και της ένωσης CdTe (πολύ λιγότερο) και επειδή το CdTe είναι ερμητικά σφραγισμένο ανάμεσα σε δύο φύλλα γυαλιού. Όσοι ανησυχούν για το Cd που είναι σφραγισμένο στις ενώσεις CdTe θα πρέπει να λάβουν υπόψη ότι το περισσότερο Cd στο περιβάλλον μας απελευθερώνεται απευθείας στην ατμόσφαιρα

από την καύση του άνθρακα και του πετρελαίου. Ακόμη και στην περίπτωση που ένα σπίτι πιάσει φωτιά, μελέτες έχουν δείξει ότι τα φωτοβολταϊκά πλαίσια που είναι προσαρτημένα στην οροφή δεν απελευθερώνουν κανένα δυνητικά επικίνδυνο υλικό και το αυτό ισχύει και για όσα περιέχουν κάδμιο.

Ένα σχετικό θέμα είναι τι να κάνει κανείς με τα φωτοβολταϊκά πλαίσια στο τέλος της προβλεπόμενης ζωής τους (25 έως 30 έτη). Μια άριστη στρατηγική είναι η ανακύκλωση των πλαισίων. Αυτό λύνει δύο προβλήματα ταυτόχρονα, τη διατήρηση δυνάμει επικίνδυνων υλικών μακριά από το περιβάλλον και τη μείωση της ανάγκης για πρόσθετη εξόρυξη ή/ και εξευγενισμό των νέων υλικών. Προμηθευτές ημιαγωγών έχουν δείξει προθυμία να δέχονται μεταχειρισμένα πλαίσια και να εξάγουν και να καθαρίζουν το CdTe, το CdS ή το Cu(InGa)Se₂ για μεταπώληση και επαναχρησιμοποιήση. Όσο για το ανακυκλωμένο Si, είναι εγγενώς καθαρότερο από το Si που χρησιμοποιείται σήμερα ως πρώτη ύλη. Έτσι, μπορούμε να πούμε με σιγουριά ότι τα ΦB είναι μια καθαρή και ασφαλής τεχνολογία για την παραγωγή ηλεκτρισμού, ακόμη και στην κλίμακα παραγωγής GW.

1.3 ΑΠΟΣΒΕΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Μπορούν τα φωτοβολταϊκά πλαίσια να παράγουν πολύ περισσότερη ενέργεια κατά τη διάρκεια ζωής τους από ό,τι χρειάστηκε για να φτιαχτούν; Δηλαδή είναι καθαροί παραγωγοί ενέργειας; Αυτή η έννοια ποσοτικοποιείται από το «χρόνο ενεργειακής απόσβεσης» (XEA), ο οποίος δείχνει πόσα χρόνια πρέπει να λειτουργεί η φωτοβολταϊκή διάταξη για την παραγωγή της ενέργειας που απαιτείται για την κατασκευή της. Μετά το χρόνο απόσβεσης, όλη η ενέργεια που παράγεται είναι πραγματικά νέα ενέργεια.

Πολλές μελέτες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι οι ΧΕΑ μειώνονται σταθερά κατά τις τελευταίες δεκαετίες, τώρα εκτιμώνται σε 1,5 έως 2,5 έτη για το κρυσταλλικό Si και 1 έως 1,5 έτη για τα λεπτού υμενίου.

Για το κρυσταλλικό Si, η τήξη και ο σχηματισμός των κρυσταλλικών δίσκων είναι η κύρια ανάγκη ενέργειας.

Για τα λεπτού υμενίου, όπου τα στρώματα των ημιαγωγών είναι 100 φορές λεπτότερα και αποτίθενται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία, οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι αμελητέες. Αντ' αυτού, η κύρια καταβόθρα ενέργειας είναι η ενέργεια ενσωμάτωσης του υποστρώματος από γυαλί ή ανοξείδωτο χάλυβα. Το πλαίσιο Al γύρω από τη μονάδα είναι υπεύθυνο για ένα πολύ μεγάλο ποσοστό της ενέργειας και καταργείται σταδιακά. Αν και τα πλαίσια λεπτού υμενίου έχουν συντομότερη ενεργειακή απόσβεση, έχουν επίσης χαμηλότερη απόδοση.

Η περίπτωση των συγκεντρωτικών έχει μελετηθεί λιγότερο, αλλά και πάλι η χρήση των ημιαγωγών μειώνεται και ο συντελεστής ενεργειακής απόσβεσης είναι πιο σημαντικός από ό,τι ακόμη και για τα λεπτού υμενίου, επειδή οι συγκεντρωτικές

δομές είναι πιο συμπαγείς. Ωστόσο, η απόδοσή τους είναι πολύ υψηλότερη. Συνοψίζοντας, μπορούμε να υποθέσουμε ότι ο ΧΕΑ τους θα είναι παρόμοιος με την περίπτωση των λεπτών υμενίων.

Πρόσφατα, τα ΦΒ έχουν εξεταστεί από την άποψη της δυνατότητάς τους για μείωση των εκπομπών CO₂. Η ποσότητα του CO₂ που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της κατασκευής των φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι πολύ μικρότερη από το CO₂ που αποφεύγεται με την ισχύ που παράγει κατά τη διάρκεια της ζωής του. Οι τεχνολογίες ΦΒ είναι υπεύθυνες για περίπου 30-50 g εκπομπές CO₂ ανά kWh, το οποίο παράγεται κατά τον κύκλο ζωής τους (όλα λόγω της ενέργειας από ορυκτά καύσιμα που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της κατασκευής), ενώ οι τροφοδοτούμενες με άνθρακα μονάδες παραγωγής απελευθερώνουν περίπου 20-30 φορές περισσότερο. Καθώς θα μειώνεται το CO₂ από τις ενεργειακές πηγές μας, θα μειώνεται επίσης η ποσότητα CO₂ ανά kWh των φωτοβολταϊκών.

Έτσι, τα φωτοβολταϊκά είναι ένας εξαιρετικός τρόπος για τον περιορισμό της παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής.

1.4 ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ

Τα περισσότερα πλαίσια φαίνεται να χάνουν περίπου το 0,5-1% της σχετικής παραγωγής τους κάθε χρόνο για διάφορους λόγους.

Τα τελευταία χρόνια, οι περισσότερες μονάδες πωλούνται με εγγυήσεις για τη διατήρηση τουλάχιστον του 90% της ονομαστικής ισχύος εξόδου τους μετά από 10 χρόνια και τουλάχιστον του 80% μετά από 20 ή 25 χρόνια. Περνούν από αυστηρές δοκιμές αξιοπιστίας χρησιμοποιώντας επιταχυνόμενες ακραίες καιρικές συνθήκες. Σε μια μελέτη >200 μονάδων που βγήκε στις αρχές του 1980, πριν να είναι διαθέσιμα πολλά από τα σημερινά πιο αυστηρά πρότυπα, οι βελτιωμένες μέθοδοι εγκιβωτισμού και τα βελτιωμένα υλικά, διαπιστώθηκε ότι μετά από >20 χρόνια συνεχούς λειτουργίας σε εξωτερικούς χώρους, μόνο το 18% από αυτές είχαν χάσει περισσότερο από το 20% της ονομαστικής ισχύος τους. Ακόμα όμως και αν χάσουν το 20% της παραγωγής τους μετά από 20 χρόνια, εξακολουθούν να παρέχουν δωρεάν παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Επίσης, λειτουργούν ηλιακές μονάδες στο διάστημα, ένα πολύ δύσκολο περιβάλλον, για δεκαετίες.

2.1 ΠΡΟΟΔΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Ο Πίνακας 2 δείχνει ότι το c-Si, είτε ως μονοκρυσταλλικοί είτε ως πολυκρυσταλλικοί δίσκοι ή κορδέλες, ήταν υπεύθυνο για το 90% σχεδόν της παγκόσμιας παραγωγής φωτοβολταϊκών. Πώς συνέβη η κυριαρχία του; Κατ' αρχάς, η τεχνολογία στοιχείων Si επωφελήθηκε από την τεράστια ανάπτυξη της μικροηλεκτρονικής, που βασίζεται επίσης στο ίδιο το Si. Ενώ οι ερευνητές στοιχείων λεπτού υμενίου έπρεπε να αναπτύξουν μόνοι τους τον κατασκευαστικό εξοπλισμό τους, οι ερευνητές στοιχείων Si θα μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν ό,τι είχε ήδη αναπτυχθεί για τη μικροηλεκτρονική, μερικές φορές αυτούσιο και μερικές φορές με κάποιες μικρές τροποποιήσεις. Δεύτερον, το ενεργειακό διάκενο του πυριτίου, 1,1 eV, είναι σχεδόν βέλτιστο για έναν καλό ηλιακό μετατροπέα. Επιπλέον, υπάρχει σε αφθονία, είναι καθαρό και μη τοξικό. Τέλος, τα ηλιακά στοιχεία Si είναι πολύ σταθερά, ακόμη και χωρίς ενθυλάκωση.

Πίνακας 2. Συνολικά MW παραγωγής και ποσοστό τριών τεχνολογιών δίσκων πυριτίου και τριών τεχνολογιών λεπτών υμενίων κατά το 2003 και 2008.

Technology	20	003	2008		
	MW	%	MW	%	
Multi-Si	429	57	3773	48	
Mono-Si	242	32	3024	38	
Ribbon-Si	33	4	118	1	
a-Si	34	4.5	403	5	
CdTe	8	1	506	7	
$Cu(InGa)Se_2$	4	0.5	79	1	
Total Crystalline Si	704	93	6915	87	
Total Thin Films	46	7	988	13	
total	750	100	7910	100	

Data from Photon International, March 2009, p. 190

Ωστόσο, το Si έχει μηχανικούς περιορισμούς (είναι εύθραυστο) και οπτικούς περιορισμούς (απορροφά το φως του ήλιου ασθενώς), επομένως απαιτούνται σχετικά παχιά στοιχεία. Ως εκ τούτου, ορισμένα από τα ηλεκτρόνια που αντλούνται από τα φωτόνια στη ζώνη αγωγιμότητας πρέπει να ταξιδέψουν αποστάσεις αυτού του πάχους, για να εξέλθουν από την μπροστινή όψη, μέσω της επαφής. Κατά συνέπεια, απαιτείται ένα καλό υλικό με υψηλή χημική καθαρότητα και δομική τελειότητα, για να καταπολεμήσει τη φυσική τάση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας να επιστρέψουν στη ζώνη σθένους. Για να αποφευχθεί αυτή η διαδικασία απώλειας, που ονομάζεται ανασυνδυασμός, τα ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν υψηλή κινητικότητα, όπως όταν βρίσκονται σε ιδανικό πυρίτιο. Προσμίζεις και ατέλειες πρέπει να αποφεύγονται, αφού μπορεί να απορροφήσουν την επιπλέον ενέργεια των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας, εξουδετερώνοντας έτσι το ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Το πυρίτιο μεταλλουργικού βαθμού καθαρότητας (MG) λαμβάνεται με αναγωγή του χαλαζίτη (SiO₂) με ενεργό άνθρακα σε κλίβανο τόξου. Τα ΦΒ χρησιμοποιούν μόνο το 2% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής MG-Si. Έπειτα περνά μια διαδικασία για να αποκτήσει υψηλή καθαρότητα, συνήθως με μια μέθοδο που αναπτύχθηκε και ονομάστηκε από τη Siemens Company, μέθοδο που αποτελείται από την κλασματική απόσταξη των χλωροσιλανίων, που λαμβάνονται από την αντίδραση μιας χλωριωμένης πηγής με Si. Τέλος, τα χλωροσιλάνια ανάγονται με υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες για να παραχθεί υπερ-καθαρό πυρίτιο, που συνήθως ονομάζεται πυρίτιο βαθμίδας καθαρότητας ημιαγωγού (SG) ή απλώς πολυπυρίτιο, το οποίο έχει πολλούς τυχαίους κόκκους κρυσταλλικού Si, συνήθως μεγέθους περίπου 1 mm.

Λιώνοντας και ανακρυσταλλώνοντας το πολυπυρίτιο, οι παραγωγοί δίσκων αναπτύσσουν είτε κρυσταλλικές ράβδους μονο-Si με την τεχνική Czochralski (Cz) είτε χυτές δέσμες πολυ-Si (μέγεθος κόκκου περίπου 1 cm). Και οι δύο μέθοδοι παρέχουν μεγάλες στερεές δέσμες που πρέπει να τεμαχιστούν σε δίσκους (πάχους 150-250 μm). Τα συμβατικά στοιχεία Si φτιάχνονται με διάχυση της ένωσης και εκτύπωση μεταξοτυπίας των επαφών. Οι δίσκοι mono-Si παράγουν στοιχεία απόδοσης περίπου 16-17%, ενώ οι δίσκοι multi-Si παράγουν στοιχεία με απόδοση περίπου 13-15%. Οι δίσκοι mono-Si είναι απαραίτητοι για την εφαρμογή των αντισυμβατικών και υψηλότερης απόδοσης δομών, όπως τα στοιχεία HIT και IBC, και τα δύο με αποδόσεις «πρωταθλητών» στοιχείων άνω του 20%.

Η δισκοποίηση των δεσμίδων του πυριτίου συνεπάγεται απώλειες κοπής και ένα σημαντικό ποσοστό (40%) του ακριβού πολυπυριτίου να χάνεται σε «πριονίδι». Για να αποφευχθεί αυτό, τα φύλλα του πυριτίου μπορεί να αναπτύσσονται ως «κορδέλες».



(Progress in Photovoltaics, John Wiley & Sons, Ltd, UK)

Σχήμα 1. Καλύτερη απόδοση μικρής περιοχής (0,5-5cm²) για διάφορες τεχνολογίες ηλιακών στοιχείων υπό συγκεκριμένες συνθήκες εργαστηριακών δοκιμών κατά το 1990, 2000, 2010.

Ωστόσο, η απόδοση των στοιχείων δεν είναι τόσο υψηλή όσο του multi-Si. Τα ίδια λίγα εργοστάσια παραγωγής κορδέλας Si τις ενοποιούν επίσης σε στοιχεία. Τα περισσότερα κρυσταλλικά ηλιακά στοιχεία κατασκευάζονται από δίσκους με την τεχνολογία εκτύπωσης μεταξοτυπίας. Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις, όπως τα στοιχεία IBC και HIT. Τα μεγαλύτερα εργοστάσια ηλιακών στοιχείων ενσωματώνουν τις διαδικασίες ανάπτυξης των κρυστάλλων και των δίσκων.

Η τεχνολογία του mono-Si προέρχεται απευθείας από τη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής και ήταν η πρώτη που χρησιμοποιήθηκε για τα ηλιακά στοιχεία. Η τεχνολογία του multi-Si αναπτύχθηκε ειδικά ώστε τα φωτοβολταϊκά να αποφύγουν το υψηλό κόστος της διαδικασίας ανάπτυξης Cz, αλλά δεν ήταν σε θέση να κυριαρχήσουν σαφώς στην αγορά, λόγω της ελαφρώς χαμηλότερης απόδοσης. Σχετικά με την κορδέλα, εκτός από την χαμηλή απόδοση, η ανάπτυξη ανά cm² είναι πιο αργή από ό,τι για τους δίσκους, οδηγώντας έτσι σε υψηλότερο κόστος. Ο επιθυμητός στόχος είναι η παραγωγή κορδέλας ταχείας ανάπτυξης χωρίς να χάνει σε απόδοση, αλλά είναι δύσκολο, εν μέρει επειδή ο σχηματισμός ράβδων είναι επίσης ένα βήμα καθαρισμού που είναι μη συμβατό, για φυσικούς λόγους, με τη γρήγορη ανάπτυξη κορδέλας.

Μόλις κατασκευαστούν τα στοιχεία, συναρμολογούνται σε εγκιβωτισμένα πλαίσια. Αυτό γίνεται είτε στα εργοστάσια στοιχείων είτε σε εργοστάσια συναρμολόγησης πλαισίων που αγοράζουν τα στοιχεία από εργοστάσια στοιχείων. Έτσι, σχεδόν πανομοιότυπα στοιχεία Si μπορεί να αγοραστούν από διάφορους προμηθευτές και να ενσωματωθούν σε πλαίσια. Αυτή η διαδικασία μπορεί να είναι ένας λόγος για τη λανθασμένη διπλή καταμέτρηση της παραγωγής ενός πλαισίου σε μελέτες αγοράς (επειδή οι κατασκευαστές στοιχείων μπορεί να υπολογίσουν όλα τα στοιχεία τους σε παραγόμενα MW και στη συνέχεια ο κατασκευαστής του πλαισίου να τα ξαναμετρήσει). Αυτό μπορεί να προκαλέσει αποκλίσεις στις εκθέσεις σχετικά με την κατασκευή, καθώς και στην κατανομή μεταξύ των τεχνολογιών.

Μια κοινοπραξία των ευρωπαϊκών εταιρειών φωτοβολταϊκών Si και ερευνητικών ομάδων (Crystal Clear) έχει συγκροτηθεί για τη μείωση του κόστους ανά Watt των διαφόρων τεχνολογιών ΦΒ στοιχείων Si. Εδραίωσαν τη διάρθρωση του κόστους για το τρέχον βασικό πρότυπο πολυκρυσταλλικού πλαισίου Si, κατά μέσο όρο 2,1 €/W (τεχνολογία αναφοράς 2005). Στο Σχήμα 2(α) παρουσιάζεται το κόστος από την άποψη του σταδίου της διαδικασίας και στο Σχήμα 2(β) φαίνεται το κόστος από την άποψη της κατηγορίας κόστους κατασκευής.



(adapted from del Cañizo et al. Progress in Photovoltaics 17, 199-209 (2009))

Σχήμα 2. Ανάλυση του κόστους κατασκευής ΦΒ πλαισίου δίσκου Si.

Η αύξηση της απόδοσης, ακολουθούμενη από τη μείωση του κόστους του πολυπυριτίου, είναι οι κύριοι οδηγοί της μείωσης του κόστους της τεχνολογίας Si.

2.2 ΠΡΟΟΔΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Γιατί να αναπτύξει κανείς μια εντελώς διαφορετική τεχνολογία ημιαγωγών για τα φωτοβολταϊκά, όταν το Si είναι τόσο καλά εδραιωμένο; Η απλούστερη απάντηση είναι, προκειμένου να επιτευχθεί χαμηλότερο κόστος και βελτιωμένη κατασκευή σε μεγαλύτερες κλίμακες από ό,τι θα μπορούσε κανείς να οραματιστεί για μονάδες δίσκου Si.

Οι TFSC (thin film solar cells) βασίζονται σε υλικά που απορροφούν έντονα το φως του ήλιου, έτσι ώστε τα στοιχεία να μπορούν να είναι πολύ λεπτά (1-3 μικρόμετρα). Τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται από τα φωτόνια πρέπει να ταξιδεύουν μόνο αυτή τη μικρή απόσταση μέσα στο στοιχείο μέχρι τις επαφές του στοιχείου (και από εκεί προς το εξωτερικό κύκλωμα για την παραγωγή ενέργειας). Αυτό μειώνει τη ζήτηση για υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλικότητα του υλικού, που είναι μία από τις αιτίες του υψηλού κόστους των στοιχείων Si. Ωστόσο, το σημείο του πραγματικού επιχειρηματικού πλεονεκτήματος των λεπτών υμενίων είναι ότι διαμορφώνονται άμεσα σε πλαίσια και όχι σε στοιχεία. Με άλλα λόγια, ενώ τα στοιχεία Si παρασκευάζονται από δίσκους, στη συνέχεια περνούν από επεξεργασία και συναρμολογούνται για να σχηματίσουν ένα πλαίσιο, στην τεχνολογία TFSC πολλά στοιχεία φτιάχνονται και ταυτόχρονα διαμορφώνεται σε ένα πλαίσιο.

Αλλά υπάρχουν και μειονεκτήματα, γιαυτό και στην πραγματικότητα δεν έχουν ακόμη κυριαρχήσει στην αγορά.

Διαπιστώθηκε σχεδόν με το που αναπτύχθηκαν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία c-Si στη δεκαετία του 1950 ότι οι ημιαγωγοί λεπτού υμενίου θα αποτελούσαν καλά ηλιακά στοιχεία. Όταν διαμορφώνονται σε τελικές διατάξεις, είναι τόσο λεπτοί ώστε πρέπει να αποτίθενται σε ένα ξένο υλικό, που ονομάζεται υπόστρωμα, για μηχανική υποστήριξη.

Αυτό μπορεί να είναι γυαλί ή μέταλλο ή ένα φύλλο από πλαστικό, όλα χαμηλού κόστους (τουλάχιστον σε σχέση με τον αυτοϋποστηριζόμενο δίσκο Si). Χρειάστηκε να αναπτυχθεί ένα πλαίσιο μοναδικό για τα TFSC για την ανάλυση των ιδιοτήτων των υλικών, των δομών της διάταξης, της φυσικής της διάταξης, καθώς και για κατασκευαστικά θέματα, δεδομένου ότι διέφεραν σημαντικά από τους δίσκους Si. Μεταξύ του 1981 και του '82, τέσσερις τεχνολογίες λεπτού υμενίου είχαν αποδείξει την ικανότητά τους να διασχίσουν το μαγικό φράγμα απόδοσης του 10%, θέτοντας έτσι υποψηφιότητα για να ληφθούν σοβαρά υπόψη: Cu₂S/CdS, a-Si, CuInSe₂/CdS, και CdTe/CdS. Από αυτές τις τέσσερις τεχνολογίες TFSC, η Cu₂S/CdS σύντομα θα απορριφθεί για εμπορικούς σκοπούς λόγω θεμελιωδών και μοιραίων προβλημάτων σταθερότητας που σχετίζονται με την ηλεκτροχημική διάσπαση. Σε αντίθεση, το a-Si έχει ένα μικρό πρόβλημα σταθερότητας που, αφού σταθεροτητας για τα πλαίσια Cu(InGa)Se₂ και CdTe, αν και είναι πιθανό να αναπτύξουν λειτουργίες σοβαρής υποβάθμισης αν δεν εγκιβωτιστούν σωστά.

Κατά συνέπεια, σημαντικοί βιομηχανικοί πόροι και κρατικά επιχορηγούμενες έρευνες έχουν κατευθυνθεί σε όλο τον κόσμο στην τεχνολογία TFSC. Αυτό οδήγησε σε σταθερή πρόοδο στην απόδοση «πρωταθλητών» στοιχείων τη δεκαετία του 1990, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.

Όμως, η απόδοση των πλαισίων TF είναι 25-50% χαμηλότερη από ότι των πλαισίων Si, γεγονός που καθιστά δύσκολο να μεταφραστεί το χαμηλό κόστος ανά m² των πλαισίων TFSC σε κόστος ανά μονάδα μέγιστης ισχύος.

Για να επιτευχθεί χαμηλό κόστος παραγωγής, οι μονάδες TFSC πρέπει να λειτουργούν σε απόδοση υψηλού όγκου για να αντισταθμίζουν την αρχική επένδυση κεφαλαίου¹. Μια λεπτομερής μελέτη των επιλογών κατασκευής πλαισίων λεπτού υμενίου κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το κόστος των σημερινών τεχνολογιών θα μειωνόταν κατά 30-50%, αν η εγκατάσταση παραγωγής αυξανόταν από 25 σε 200MW ετησίως.

¹ Αυτό αποδεικνύεται από τη First Solar η οποία είναι κατασκευαστής πλαισίων λεπτού υμενίου CdTe για 10 χρόνια, επιτυγχάνοντας τη χαμηλότερη τιμή κατασκευαστή ανά Watt από το 2008 (<1,00 US\$/W), που κατάφερε να γίνει ο παγκόσμιος ηγέτης στην παραγωγή φωτοβολταϊκών πλαισίων το 2009.

Η διαδικασία παρασκευής των TFSC είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να εναποτίθενται διαδοχικά σε κινούμενα υποστρώματα σαν σε μια συνεχή διαδικασία «στη σειρά» ή σε πολλά υποστρώματα την ίδια στιγμή σε μια διαδικασία στάσιμης παρτίδας. Αυτό ελαχιστοποιεί τις κινήσεις χειρισμού και διευκολύνει την αυτοματοποίηση, συμπεριλαμβανομένης της χάραξης με λέιζερ, για να απομονωθούν και να διασυνδεθούν τα μεμονωμένα στοιχεία στο πλαίσιο, διαδικασία που ονομάζεται μονολιθική ενοποίηση.

Εναποτίθενται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (200-500°C σε σύγκριση με ~800-1450°C για τις διάφορες βασικές επεξεργασίες του c-Si). Τα TFSC είναι είτε πολυκρυσταλλικά με μικρούς κόκκους μεγέθους ~ 1 μm, όπως το Cu(InGa)Se₂ ή το CdTe, είτε άμορφα, όπως το a-Si, είτε μικτά άμορφων/ κρυσταλλικών φάσεων Si που ονομάζεται νανοκρυσταλλικό Si. Η μη κρυσταλλική δομή είναι συνέπεια της εναπόθεσης σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και σε ρυθμούς πολύ γρήγορους για να επιτρέψουν τέλειο σχηματισμό κρυσταλλικού δεσμού. Τα TFSC αποτελούνται συνήθως από 5-10 διαφορετικά στρώματα, οι λειτουργίες των οποίων περιλαμβάνουν τη μείωση της αντίστασης, το σχηματισμό της επαφής *p-n*, τη μείωση των απωλειών ανάκλασης, και την παροχή ενός ισχυρού στρώματος για την επικοινωνία και τη διασύνδεση μεταξύ των στοιχείων. Μερικά από τα στρώματα είναι μόνο ~ 20 άτομα παχιά (10 nm), αλλά μπορεί να είναι πλάτους ενός μέτρου. Αυτό απαιτεί άριστο έλεγχο της διαδικασίας.

Εκτός από χαμηλότερες αποδόσεις (μέχρι τώρα), τα TFSC έχουν τεχνολογική και γνωσιολογική βάση πολύ λιγότερο ανεπτυγμένη σε σχέση με το c-Si, και οι ιδιότητές τους είναι πιο δύσκολο να ελεγχθούν. Κατά συνέπεια, εταιρείες με χαμηλή κεφαλαιοποίηση έπρεπε να αγωνιστούν για να αναπτύξουν όχι μόνο κατανόηση των υλικών και των διατάξεων, αλλά και τον εξοπλισμό και τη διαδικασία για την παρασκευή τους. Η βιομηχανία φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου χρειάστηκε να αναπτύξει τις τεχνολογίες από μόνη της με σημαντικά λιγότερους πόρους από ό,τι είχε η βιομηχανία φωτοβολταϊκών Si. Δεν ήταν σε θέση να υιοθετήσει μια ώριμητεχνολογία από τη βιομηχανία ηλεκτρονικών Si.

Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και οι εναπομένουσες προκλήσεις για τον κλάδο των TFSC; Θα εξετάσουμε τα βασικά χαρακτηριστικά των τριών ηγετών: a-Si, Cu(InGa)Se₂/CdS, και CdTe / CdS.

Το άμορφο Si εναποτίθεται από αέρια όπως το SiH₄ (μονοσιλάνιο) με χρήση πλάσματος. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται ενισχυμένη με πλάσμα CVD (PECVD) και επιτρέπει την επικάλυψη μεγάλων περιοχών ομοιόμορφα και με άριστο έλεγχο. Το υμένιο a-Si έχει 1-10% υδρογόνο συνδεδεμένο με το Si, και συχνά ορίζεται ως a-Si:Η. Τα άτομα Η αδρανοποιούν ένα μεγάλο αριθμό ελαττωμάτων που προκύπτουν από τους ατελείς δεσμούς των ατόμων Si. Η ατομική δομή στερείται του εύρους μεγάλης εμβέλειας άλλων κρυσταλλικών ή πολυκρυσταλλικών υλικών. Αυτό μπορεί να είναι πλεονέκτημα, διότι η απορρόφηση φωτός αυξάνεται σε σχέση με το c-Si. Τα υμένια τυπικά εναποτίθενται μεταξύ 150 και 250°C, στη χαμηλότερη θερμοκρασία

από οποιοδήποτε από τα υλικά TFSC, επιτρέποντας τη χρήση υποστρωμάτων χαμηλότερου κόστους, χαμηλής θερμοκρασίας. Τα ηλιακά στοιχεία a-Si εναποτίθενται σε γυαλί, φύλλο από ανοξείδωτο χάλυβα, ή πλαστικό. Τα τελευταία δύο υποστρώματα είναι ευέλικτα επιτρέποντας την κατασκευή «roll-to-roll», όπου όλα τα στρώματα εναποτίθενται καθώς το ρολό κινείται διαμέσου της ζώνης επεξεργασίας του. Σχεδόν όλα τα πλαίσια a-Si περιέχουν διατάξεις πολλαπλών ημιαγωγών όπου δύο ή τρεις συνενώσεις αναπτύσσονται η μία πάνω στην άλλη. Αυτό επιτρέπει την πιο αποτελεσματική αξιοποίηση του ηλιακού φωτός.

Έχουν αναφερθεί μικρόμορφα πλαίσια 1.4m² ή μεγαλύτερα με σταθεροποιημένη απόδοση 8-10%, αλλά τα τυποποιημένα προϊόντα (όχι μικρόμορφα) είναι του εύρους του 5-7%.

Οι τρεις μεγάλες προκλήσεις για την τεχνολογία a-Si είναι οι εξής: (1) να βελτιωθεί το επίπεδο απόδοσης του πλαισίου σε 10-12%, (2) να ελαχιστοποιηθεί ή να εξαλειφθεί η αυτοπροκαλούμενη υποβάθμιση η οποία μειώνει την απόδοση κατά 2-3% (κατ' απόλυτο) και (3) να αυξηθεί ο ρυθμός εναπόθεσης των στρωμάτων και χρησιμοποίησης των αερίων, και, ειδικά για το νανοκρυσταλλικό στρώμα, να επιτευχθεί ταχύτερη, χαμηλότερου κόστους κατασκευή.

Τα πολυκρυσταλλικά στρώματα κραμάτων Cu(InGa)Se₂ έχουν παραγάγει τα πλαίσια και τις διατάξεις TFSC με την υψηλότερη απόδοση. Τα TFSC με βάση το CuInSe₂ (χωρίς Ga) επιτυγχάνουν 12-15% απόδοση, αλλά περιορίζονται από το χαμηλό ενεργειακό διάκενο. Κράματα με Ga και/ ή S αυξάνουν το ενεργειακό διάκενο και αυξάνουν την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο κύκλωμα. Ενώ πολλές μέθοδοι εναπόθεσης έχουν διερευνηθεί στο εργαστήριο, στην εμπορική ανάπτυξη επικρατούν δύο διαφορετικές διαδικασίες. Η συν-εξάχνωση σχηματίζει το κράμα με ταυτόχρονη εξάχνωση των Cu, In, Ga, και Se από πηγές επάνω σε ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα. Η άλλη διαδικασία ονομάζεται σεληνιοποίηση, επειδή οι στρώσεις των Cu, In, και Ga εναποτίθενται με μια ευρεία ποικιλία μεθόδων πάνω σε ένα υπόστρωμα, στη συνέχεια θερμαίνονται υπό την παρουσία Se από ένα αέριο όπως το H₂Se ή ο ατμός Se, σχηματίζοντας έτσι το τέταρτο συστατικό του κράματος. Ένας πολύ ενεργός τομέας έρευνας αναπτύσσει μεθόδως ενσωμάτωσης αυτών των ατόμων με άλλα σε κράματα με μικρά ελαττώματα, για να αυξηθεί ακόμη περισσότερο το ενεργειακό διάκενο.

Οι θερμοκρασίες υποστρώματος τυπικά φθάνουν τους 500-600°C κατά τη διάρκεια κάποιου σταδίου της ανάπτυξης, εκτός εάν το υπόστρωμα είναι ένα πολυμερές, οπότε 450°C είναι η μέγιστη. Συνήθως χρησιμοποιούνται υποστρώματα γυαλιού επικαλυμμένου με Mo, αν και είναι υπό κατασκευή φύλλα μετάλλου ή πλαστικού επικαλυμμένα με Mo. Αν το νάτριο δεν είναι διαθέσιμο από το υπόστρωμα (διήθηση από το γυαλί), θα πρέπει να παρέχονται άμεσα, είτε κατά τη διάρκεια είτε μετά την εναπόθεση, για την ενίσχυση της ηλεκτρονικής ποιότητας του Cu(InGa)Se₂ και την αύξηση της τάσης. Τα υμένια Cu(InGa)Se₂ είναι τύπου *p*, συνήθως 1-3 μm παχιά και έχουν κρυσταλλίτες ή κόκκους της τάξης του 1μm. Η επαφή *p-n* σχηματίζεται με την

εναπόθεση ενός στρώματος τύπου *n* CdS, ZnO, ή άλλων νέων υλικών που είναι υπό ανάπτυξη για να αντικαταστήσουν το CdS (κυρίως για «φιλικούς προς το περιβάλλον» λόγους). Η υψηλότερη αναφερόμενη απόδοση των στοιχείων είναι σήμερα 20% και αρκετές εταιρείες έχουν περιορισμένη ικανότητα παραγωγής (<20 MW) πλαισίων με απόδοση 10-13%. Η μεταφορά μιας εργαστηριακής διαδικασίας υψηλής απόδοσης - μικρής κλίμακας σε στατικό υπόστρωμα στην παραγωγή μεγάλης έκτασης σε κινητό υπόστρωμα αποδείχθηκε πιο δύσκολη για το Cu(InGa)Se₂ από ό,τι για το a-Si ή το CdTe.

Οι τρεις μεγάλες προκλήσεις για τη σχετιζόμενη με το Cu(InGa)Se₂ τεχνολογία είναι οι εξής: (1) ο έλεγχος της σύνθεσης (Ga, S, Se, ή Na) του κράματος μέσα στο υμένιο σε ένα περιβάλλον παραγωγής σε κινούμενο υπόστρωμα, (2) η εξεύρεση εναλλακτικών εταίρων συνένωσης για να αντικατασταθεί το CdS και (3) η εξεύρεση νέων κραμάτων (με Ag, S, Te) ή νέων μεθόδων εναπόθεσης που θα δώσουν διατάξεις υψηλής απόδοσης με κράματα υψηλότερου διακένου ζώνης.

Από το 1970 έχουν διερευνηθεί για τα φωτοβολταϊκά τα πολυκρυσταλλικά στρώματα CdTe. Σε αντίθεση με τις περιορισμένες επιλογές στη διαδικασία για το a-Si ή το Cu(InGa)Se₂, υπάρχουν πάνω από 10 διαφορετικές μέθοδοι για να εναποτεθούν τα υμένια CdTe που έχουν παραγάγει ηλιακά στοιχεία CdTe με απόδοση που υπερβαίνει το 10%. Τέσσερις έχουν φθάσει στο προ-εμπορικό στάδιο: η πυρόλυση ψεκασμού (SP), η ηλεκτροαπόθεση (ED), η εναπόθεση ατμών (VD) και η εξάχνωση μικρού διαστήματος (CSS). Μερικές λαμβάνουν χώρα σε υγρές κολυμβήθρες που είναι ελάχιστα ζεστές (~50°C) με ρυθμούς εναπόθεσης του CdTe της τάξης του μm/h (ED), ενώ άλλες λαμβάνουν χώρα σε συστήματα κενού σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλές ώστε να μαλακώσει το γυαλί (~600°C) με ρυθμούς εναπόθεσης του CdTe της τάξης του μm/min (CSS). Υπάρχουν ωστόσο τρία κρίσιμα βήματα που απαιτούν όλες τα αποτελεσματικά ηλιακά στοιχεία CdTe.

Πρώτον, χρειάζονται ανόπτηση μετά την εναπόθεση παρουσία Cl και O₂ περίπου στους 400°C. Αυτή η χημική/ θερμική κατεργασία μεγεθύνει τους κόκκους, αδρανοποιεί το όριο των κόκκων και βελτιώνει την ηλεκτρονική ποιότητα του CdTe.

Δεύτερον, όλα τα στρώματα CdTe χρειάζονται επιφανειακή επεξεργασία πριν από την εφαρμογή μιας επαφής. Αυτή η διεργασία μπορεί να είναι μια υγρή ή ξηρή διαδικασία και προετοιμάζει την επιφάνεια του CdTe, διώχνοντας μακριά τα ανεπιθύμητα οξείδια και αφήνοντας ένα πλούσιο στρώμα Te, που απαιτείται για τη δημιουργία μιας επαφής χαμηλής αντίστασης.

Τρίτον, σχεδόν όλες οι διατάξεις υψηλής απόδοσης έχουν κάπου στη διαδικασία σχηματισμού των επαφών του CdTe ένα υλικό που περιέχει Cu, αλλά και πάλι υπάρχουν πολλοί τρόποι να επιτευχθεί αυτό. Οι λεπτομέρειες σχετικά με αυτά τα τρία στάδια της διαδικασίας τείνουν να είναι αποκλειστικής εκμετάλλευσης. Όποια διαδικασία και να χρησιμοποιείται για να εναποτεθεί το CdTe, έχει βρεθεί ότι η όλη διαδικασία είναι ιδιαίτερα συνδυασμένη, αφού τα στάδια επεξεργασίας επηρεάζουν

έντονα τα προηγούμενα στρώματα. Αυτό οφείλεται εν μέρει στα όρια των κόκκων CdTe που δρουν ως διάδρομοι αμοιβαίας διάχυσης.

Η επαφή *p-n* σχηματίζεται κατ' αρχάς με την εναπόθεση ενός στρώματος CdS τύπου *n* σε ένα γυάλινο υπόστρωμα με ένα διαφανές στρώμα αγώγιμης επαφής οξειδίου (συνήθως SnO₂) που ακολουθείται από ένα στρώμα CdTe πάχους 2 έως 8 μm και κατάλληλη χημική ανόπτηση. Μόλις το ηλιακό στοιχείο κατασκευαστεί, τα υμένια CdTe είναι ελαφρώς τύπου *p* με κρυσταλλίτες ή κόκκους της τάξεως του 1 μm. Η υψηλότερη αναφερόμενη απόδοση για μια διάταξη CdTe/CdS είναι σήμερα 16,5% και για τα πλαίσια είναι περίπου 10-11%. Μερικά πλαίσια CdTe βρίσκονται σε εξωτερικό πεδίο δοκιμών για πάνω από 10 χρόνια με αμελητέα υποβάθμιση. Από τις τρεις αυτές κορυφαίες τεχνολογίες TFSC, το CdTe έχει σημειώσει άνοδο στην πρώτη θέση από πλευράς δυνατότητας παραγωγής και χαμηλότερου κόστους για το δυναμικό μιας και μόνο εταιρείας.

Οι τρεις βασικές προκλήσεις είναι οι εξής: (1) η καλύτερη κατανόηση των διαφόρων διεργασιών βελτιστοποίησης μετά την εναπόθεση, ώστε να μπορούν να απλοποιηθούν και να μεταφερθούν στην παραγωγή, (2) η αύξηση της τάσης εξόδου ανάλογα με το ενεργειακό διάκενό τους και (3) η διατήρηση και εξέλιξη της ασφαλούς και αποδοτικής χρήσης του Cd στο χώρο εργασίας, ακολουθούμενη από ανακύκλωση στο τέλος της ζωής του πλαισίου.

Τεχνικά οι επενδυτές γνωρίζουν ότι άλλοι παράγοντες μπορεί να είναι πιο σημαντικοί από την απόδοση για να επιλέξουν μια τεχνολογία για να αναπτύξουν. Αυτό γίνεται φανερό από την εξέταση της σχετικής απόδοσης των τριών μεγάλων τεχνολογιών TFSC - Cu(InGa)Se₂, CdTe, και a-Si - στο Σχήμα 1. Σημειώνουμε ότι το a-Si είχε πάντα τη χαμηλότερη απόδοση. Ωστόσο, από τα τρία, ήταν αυτό που εμπορευματοποιήθηκε πολύ νωρίτερα και ευρύτερα. Αυτό συνέβη εν μέρει επειδή υπήρχε γι' αυτό μόνο μία γενική τεχνολογία εναπόθεσης – η PECVD – ενώ τα CdTe και Cu(InGa)Se₂ έχουν ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών, πράγμα που σημαίνει ότι κάθε εταιρεία πρέπει να αναπτύξει τη δική της τεχνολογία και εξοπλισμό. Το a-Si είχε επίσης μια ισχυρότερη βάση για επιστημονική έρευνα, εν μέρει λόγω των άλλων του εφαρμογών, όπως οι επίπεδες οθόνες, η οποία εξασφάλισε ότι η σχέση μεταξύ των συνθηκών εναπόθεσης και των θεμελιωδών ιδιοτήτων των υλικών και των διατάξεων είχε χαρακτηριστεί καλή, γεγονός που ενθάρρυνε τους επενδυτές.

Αντίθετα τα CdTe και Cu(InGa)Se₂ είναι «ορφανά», επειδή δεν έχουν καμία πραγματική εφαρμογή έξω από τα φωτοβολταϊκά. Για το 2008, ο Πίνακας 2 δείχνει ότι το a-Si αντιπροσώπευε περίπου το 4%, το CdTe το 7%, και το Cu(InGa)Se₂ εξακολουθούσε να είναι περίπου στο 1%. Ωστόσο, το Cu(InGa)Se₂ είχε την υψηλότερη εργαστηριακή απόδοση για δύο δεκαετίες (Σχήμα 1). Αυτό δείχνει ότι η μεταφορά των υψηλού επιπέδου επιδόσεων στοιχείων στη γραμμή παραγωγής είναι ένα πολύ δύσκολο έργο. Η ραγδαία ανάπτυξη των CdTe οφείλεται σε μία εταιρεία, τη First Solar, της οποίας τα πλαίσια είναι από τα φθηνότερα στην αγορά. Αλλά της

πήρε πάνω από 15 χρόνια έρευνας και ανάπτυξης με σημαντικές κρατικές και ιδιωτικές επενδύσεις για να φτάσει εκεί.

Πιθανολογώντας ότι η ιδανική τεχνολογία φωτοβολταϊκών θα είχε μερικά από τα πλεονεκτήματα του c-Si (αφθονία, μη τοξικότητα, σταθερότητα), αλλά θα μπορούσαν να εναποτεθούν ως ένα λεπτό υμένιο μερικά μικρόμετρα παχύ, αρκετές ομάδες έχουν προσπαθήσει να επιτύχουν το «καλύτερο των δύο κόσμων» αναπτύσσοντας λεπτά υμένια multi-Si που εναποτίθενται σε ένα ανέξοδο υπόστρωμα μη-Si. Επί του παρόντος, τα καλύτερα πλαίσια λεπτού υμενίου multi-Si έχουν την ίδια απόδοση ~10% με τους προκατόχους τους με βάση Cu(InGa)Se₂, CdTe ή a-Si.

Αυτό οφείλεται εν μέρει στο ότι τα φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων multi-Si κληρονομούν επίσης ορισμένα από τα προβλήματα τόσο των c-Si όσο και των λεπτών υμενίων. Ειδικότερα, ένα σημαντικό πρόβλημα φαίνεται να είναι η αδρονοποίηση των ορίων των κόκκων και των επιφανειών, αλλά πολλές από τις καθιερωμένες μεθόδους αδρονοποίησης του c-Si δεν εφαρμόζονται στο multi-Si λεπτών υμενίων λόγω των περιορισμών θερμοκρασίας (<600 °C).

Οι νέες τεχνολογίες λεπτού υμενίου τρίτης γενεάς, όπως τα ηλιακά στοιχεία φωτοευαίσθητης βαφής συνένωσης στερεού-υγρού και τα οργανικά στοιχεία με βάση πολυμερές λειτουργούν με πολύ διαφορετικές αρχές από ένα ηλιακό στοιχείο στερεάς κατάστασης. Βασικό πλεονέκτημά τους είναι η δυνατότητα για πολύ χαμηλό κόστος. Ωστόσο, αυτές οι νέες τεχνολογίες παρουσιάζουν πολλές νέες προκλήσεις, συμπεριλαμβανομένης της έντονης ευαισθησίας στον αέρα και στους υδρατμούς, εξ ου και η ανάγκη για άριστο εγκιβωτισμό.

2.3 ΠΡΟΟΔΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΩΝ ΦΒ

Η τεχνολογία των συγκεντρωτικών φωτοβολταϊκών ή CPV βασίζεται στο διαχωρισμό της περιοχής της συλλογής του ηλιακού φωτός από την περιοχή μετατροπής του. Η περιοχή συλλογής είναι ένα οπτικό στοιχείο, καθρέφτης ή φακός, το οποίο ρίχνει το φως σε μια πολύ μικρότερη έκταση ηλιακών στοιχείων. Αυτό επιτρέπει τη χρήση υψηλής απόδοσης αλλά πιο ακριβών ηλιακών στοιχείων, δεδομένου ότι η έκταση των στοιχείων είναι >100 φορές μικρότερη από ό,τι η περιοχή συλλογής φωτός.

Οι τεχνολογίες ΦΒ γνώριζαν τη δυνατότητα αυτή από την αρχή της ανάπτυξης των φωτοβολταϊκών. Σε γενικές γραμμές τα CPV χρειάζονται συστήματα παρακολούθησης του ήλιου, γεγονός που τα καθιστά ακατάλληλα για εφαρμογές μικρής κλίμακας φωτοβολταϊκών. Υπήρξαν προσπάθειες στη δεκαετία του 1980, όταν τα ηλιακά στοιχεία Si ήταν ακόμη πολύ ακριβά και η αγορά ήταν ακόμα πολύ περιορισμένη.

Το ενδιαφέρον για τα CPV έχει εξαπλωθεί τα τελευταία χρόνια, όταν τα ηλιακά στοιχεία πολλαπλών ημιαγωγών MJ III-V, που αναπτύχθηκαν για διαστημικές εφαρμογές, άρχισαν να πλησιάζουν αποδόσεις του 40%, τις οποίες έχουν ήδη

ξεπεράσει, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Τα CPV μπορούν να επωφεληθούν από αυτά τα στοιχεία υπερ-υψηλής απόδοσης, τα οποία είναι εγγενώς πολύ ακριβά, επειδή η συνολική έκταση των στοιχείων μειώνεται κάτω από υψηλή συγκέντρωση, μετριάζοντας έτσι το υψηλό κόστος τους. Επίπεδα συγκέντρωσης 500× (το στοιχείο είναι 500 φορές μικρότερο από το οπτικό άνοιγμα) είναι κοινά στην τεχνολογία αυτή και υπάρχει μια τάση να κινηθούν προς το 1000×, που προς το παρόν λειτουργούν με ελαφρώς μειωμένη απόδοση. Το προβλεπόμενο κόστος των εν λόγω συγκεντρωτικών συστημάτων είναι πολύ μικρό. Η συγκέντρωση βοηθά στην αύξηση της απόδοσης, η οποία θεωρητικά αυξάνεται με το λογάριθμο της έντασης, μέχρι να φτάσει σε πολύ υψηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος, οδηγώντας σε ωμικές απώλειες που μειώνουν την απόδοση. Έτσι, τα συγκεντρωτικά στοιχεία πρέπει να είναι ειδικά σχεδιασμένα για να έχουν πολύ χαμηλή αντίσταση σειράς.

Ωστόσο υπάρχουν μειονεκτήματα. Πρώτον, τα CPV δε χρησιμοποιούν τη διάχυτη ακτινοβολία, χάνοντας έτσι την ικανότητα να μετατρέπουν τουλάχιστον το 10% της παγκόσμιας ακτινοβολίας, ακόμη και στα καλύτερα κλίματα, και συχνά πολύ περισσότερο. Δεύτερον, για την επίτευξη του 500-1000×, τα CPV απαιτούν την παρακολούθηση της θέσης του ήλιου με μεγάλη ακρίβεια κάθε λεπτό της ημέρας, γεγονός που προσθέτει κόστος και πολυπλοκότητα στην εγκατάσταση. Τα οπτικά μηαπεικόνισης είναι ένα νέο επιστημονικό εργαλείο που μπορεί να μειώσει την απαίτηση αυτή. Τρίτον, τα οπτικά στοιχεία μειώνουν τη συνολική απόδοση. Παρόλα αυτά έχουν παρουσιαστεί σε συνέδρια πλαίσια με αποδόσεις 30% και πρόκειται να εμφανιστούν στο εμπόριο. Τέλος, τα πλαίσια των CPV πρέπει να είναι σε θέση να απάγουν μια σημαντική ποσότητα θερμότητας, που οδηγεί σε πολύπλοκα ζητήματα κατασκευής και αξιοπιστίας.

Ένα άλλο προσωρινό ζήτημα είναι η αξιολόγηση της δυναμικότητας. Μία διάταξη συνήθως σχηματίζεται από πλαίσια που τοποθετούνται σε ένα σύστημα παρακολούθησης, αλλά η απόδοση της διάταξης μπορεί να καθοριστεί μόνο όταν έχουν τοποθετηθεί, επειδή η ίδια η παρακολούθηση επηρεάζει την απόδοση. Ακόμη και σε ένα καλό σύστημα παρακολούθησης κυμαίνεται περίπου στο 5% από δευτερόλεπτο σε δευτερόλεπτο λόγω μικρών αποκλίσεων, έτσι ώστε να μην έχει ακόμη αποφασιστεί πώς να οριστεί και πώς να μετρηθεί η δυναμικότητα σε kW μιας διάταξης. Υπό αυτές τις συνθήκες είναι δύσκολο να εκτιμηθεί το χρηματοδοτικό ενδιαφέρον μιας συγκεντρωτικής διάταξης. Παρόλα αυτά, όταν το 2008 υπήρξε έλλειψη πλαισίων πυριτίου, η ισπανική εταιρεία Guascor Solar, με την άδεια της αμερικανικής Amonix, εγκατέστησε πάνω από 9 MW συγκεντρωτικών ΦΒ και έγινε μέχρι στιγμής η πρώτη στην εγκατάσταση CPV.

Έτσι, το αποτέλεσμα είναι ότι πολλές εταιρείες, νεοσύστατες και καθιερωμένες, εμπλέκονται σήμερα στην ανάπτυξη επιλογών CPV σε εύρος υψηλών και χαμηλών συγκεντρώσεων. Τα επόμενα χρόνια θα δείξουν την πιθανή επιτυχία των προσπαθειών αυτών.

2.4 ΕΝΝΟΙΕΣ ΦΒ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΕΑΣ

To 1961 οι Shockley και Queisser (SQ) δημοσίευσαν μια εργασία [66] που έθετε το όριο της θερμοδυναμικής απόδοσης² ενός ηλιακού στοιχείου απλού ημιαγωγού περίπου στο 40% κάτω από συγκεκριμένες υποθέσεις που πιστεύεται ότι είναι θεμελιώδεις και απόλυτες. Τα στοιχεία που είναι βασισμένα σε αρχές που παραβιάζουν κάποιες από αυτές τις υποθέσεις ονομάζονται τρίτης ή επόμενης γενιάς ηλιακά στοιχεία.

Τα πολύ συζητημένα (που από κάποιους ονομάζονται επαναστατικά) ηλιακά στοιχεία τρίτης γενιάς είναι:

- τα ηλιακά στοιχεία Ενδιάμεσης ζώνης, τα οποία απορρίπτουν την υπόθεση SQ ότι τα φωτόνια κάτω από το ενεργειακό διάκενο δεν απορροφώνται,
- τα ηλιακά στοιχεία παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων, τα οποία απορρίπτουν την υπόθεση SQ ότι ένα φωτόνιο μπορεί να αντλήσει μόνο ένα ηλεκτρόνιο,
- τα ηλιακά στοιχεία θερμού φορέα, τα οποία απορρίπτουν την υπόθεση QS ότι τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε θερμοκρασία πλέγματος,
- τα ηλιακά στοιχεία χαλκού, ψευδάργυρου, κασσίτερου, θείου (CZTS) και τα παράγωγα CZTSe και CZTSSe,
- τα ηλιακά στοιχεία φωτοευαίσθητης βαφής,
- τα οργανικά ηλιακά στοιχεία και ηλιακά στοιχεία πολυμερών,
- τα ηλιακά στοιχεία περοβσκίτη,
- τα ηλιακά στοιχεία κβαντικής τελείας.

² Το όριο αυτό ισχύει για τα μεμονωμένα στοιχεία σε μια συστοιχία MJ, αλλά όχι στη συστοιχία ως σύνολο.

3 ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ – ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ

Οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι ενώσεις πλούσιες σε άνθρακα με δομή προσαρμοσμένη ώστε να βελτιστοποιούν μια συγκεκριμένη λειτουργία, όπως η ανταπόκριση σε μια συγκεκριμένη περιοχή του ορατού φωτός. Η χρήση των οργανικών ενώσεων ως ημιαγωγών για εμπορικές εφαρμογές είναι σχετικά νέα. Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν προκαλέσει έντονο ενδιαφέρον σε παγκόσμιο επίπεδο, δεδομένου ότι παρέχουν την υπόσχεση του εξαιρετικά χαμηλού κόστους και της υψηλής απόδοσης σε συνδυασμό με μια σειρά από επαναστατικές νέες ιδιότητες που ξεκλειδώνουν νέες ευκαιρίες για προϊόντα στα ηλεκτρονικά, το φωτισμό, και τα φωτοβολταϊκά.

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά προσφέρουν μια σειρά από πλεονεκτήματα που κυμαίνονται από τη γρήγορη, χαμηλού κόστους κατασκευή μέχρι την εξαιρετικά λεπτή, ελαφριά και ευέλικτη μορφή, τα οποία παρουσιάζουν ευκαιρία για επαναστατική πρόοδο στη συλλογή και ανάπτυξη της ηλιακής ενέργειας. Οι διατάξεις μπορούν να είναι υπό τη μορφή ινών, υφασμένες σε υφάσματα, ελατές ή τυλιγμένες ως φιλμ σε καμπύλες επιφάνειες. Η σχεδόν δισδιάστατη φύση των ΟΦΒ παρουσιάζει μια ουσιαστική αλλαγή προτύπου.

Μια τυπική διάταξη ΟΦΒ αποτελείται από ένα ή περισσότερα φωτοενεργά υλικά ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Το Σχήμα 3 απεικονίζει μία τυπική οργανική φωτοβολταϊκή διάταξη διπλής στοιβάδας.



Σχήμα 3. Δομή μίας τυπικής οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης διπλής στοιβάδας

Σε ένα στοιχείο ΟΦΒ διπλής στοιβάδας, το ηλιακό φως απορροφάται στα φωτοενεργά στρώματα που αποτελούνται από ημιαγώγιμα οργανικά υλικά δότη και δέκτη, για να δημιουργήσει φωτορεύματα. Το υλικό του δότη (D) δίνει ηλεκτρόνια και κυρίως μεταφέρει οπές και το υλικό του δέκτη (A) απορροφά ηλεκτρόνια και κυρίως μεταφέρει ηλεκτρόνια. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4, τα εν λόγω φωτοενεργά υλικά συλλέγουν φωτόνια από την ηλιακή ακτινοβολία, για να σχηματιστούν εξιτόνια (μια δέσμια κατάσταση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής τα οποία έλκονται μεταξύ τους από την ηλεκτροστατική δύναμη Coulomb), στα οποία τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (βλ. Απορρόφηση φωτός). Λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης, τα εξιτόνια διαχέονται στη διασύνδεση δότη-δέκτη (βλ. Διάχυση εξιτονίου) και διαχωρίζονται σε ελεύθερες οπές (μεταφορείς θετικού φορτίου) και ηλεκτρόνια (μεταφορείς αρνητικού φορτίου) (βλ. Διαχωρισμός φορτίων). Ένα φωτοβολταϊκό δημιουργείται όταν οι οπές και τα ηλεκτρόνια κινούνται προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, ακολουθώντας τη φάση είτε του δέκτη (βλ. Εξαγωγή φορτίου).



Σχήμα 4. Μηχανισμός λειτουργίας ενός οργανικού φωτοβολταϊκού διπλής στιβάδας (D = δότης, A = δέκτης)

Απορρόφηση φωτός

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας είναι η απορρόφηση φωτός, οδηγώντας σε σχηματισμό εξιτονίου. Το εξιτόνιο μπορεί να σχηματιστεί είτε στο στρώμα δότη είτε στο στρώμα δέκτη. Για να καλύψουν ένα μεγάλο μέρος του ηλιακού φάσματος, τα υλικά δότη και δέκτη που επιλέγονται για τα ΟΦΒ έχουν ευρείες γραμμές απορρόφησης και υψηλούς συντελεστές απόσβεσης, δίνοντας υψηλή οπτική πυκνότητα στα λεπτά φιλμ.

Διάχυση εξιτονίου

Μόλις σχηματιστεί, το εξιτόνιο μεταναστεύει στη διασύνδεση δότη-δέκτη ή εναλλακτικά διασπάται στη θεμελιώδη κατάσταση. Τα υλικά και τα πάχη των φίλμ επιλέγονται προσεκτικά, για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση των εξιτονίων που φτάνουν στη διασύνδεση δότη-δέκτη.

Διαχωρισμός φορτίων

Στη διασύνδεση δότη-δέκτη το εξιτόνιο υφίσταται μία αντίδραση μεταφοράς φορτίου, σχηματίζοντας μια οπή και ένα ηλεκτρόνιο στα στρώματα D και A αντίστοιχα. Σε αυτή τη διαδικασία ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το δότη στο δέκτη με μία εξώθερμη διεργασία. Η βέλτιστη επιλογή του ζεύγους υλικών D-A είναι αυτή που δίνει αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίων του εξιτονίου, αλλά διατηρεί μεγάλη

ενεργειακή διαφορά μεταξύ της οπής δότη και του ηλεκτρονίου δέκτη, για να διατηρηθεί μια υψηλή τάση ανοικτού στοιχείου.

Εξαγωγή φορτίου

Μετά τη δημιουργία τους οι οπές και τα ηλεκτρόνια άγονται μέσω των υλικών D και Α και εξάγονται στα ηλεκτρόδια (συλλογή φορτίου). Μόλις τα φορτία φτάσουν στα ηλεκτρόδια, εξάγονται και μεταφέρονται στο εξωτερικό κύκλωμα, το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στην κάθοδο και η οπή στην άνοδο.

Για να καλύψουν τη διαφορά με την απόδοση των ηλιακών στοιχείων πυριτίου, τα δύο υλικά δότη και δέκτη σε ένα ΟΦΒ πρέπει να έχουν καλό συντελεστή απόσβεσης, υψηλή σταθερότητα και καλή μορφολογία φιλμ. Δεδομένου ότι ο δότης παίζει έναν κρίσιμο ρόλο ως απορροφητής της ηλιακής ροής φωτονίων, τα υλικά δότη απαιτούν ευρεία οπτική απορρόφηση που να ταιριάζει με το ηλιακό φάσμα. Μια άλλη βασική απαίτηση για ιδανικό δότη-δέκτη είναι η μεγάλη κινητικότητα οπών/ ηλεκτρονίων για τη μεγιστοποίηση της μεταφοράς φορτίου. Η σημαντική βελτίωση της απόδοσης των διατάξεων ΟΦΒ έχει επιτευχθεί με την εισαγωγή διαφόρων αρχιτεκτονικών ΟΦΒ, όπως διατάξεις συμπαγούς ετεροεπαφής (BHJ) και ανεστραμμένης δομής, και με την ανάπτυξη χαμηλού ενεργειακού διακένου συζευγμένων πολυμερών και καινοτόμων οργανικών μικρών μορίων ως υλικών δότη.

4 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ

Τα οργανικά ηλεκτρονικά και ιδίως τα οργανικά ηλιακά στοιχεία βρίσκονται στο στάδιο της μετάβασης προς την εμπορευματοποίηση. Στον τομέα αυτό οι εταιρείες και τα ιδρύματα Έρευνας και Ανάπτυξης κινούνται πλέον από το στάδιο της έρευνας και της ανάπτυξης προς την κατασκευή. Οι μεγαλύτερες προκλήσεις είναι πώς να αναβαθμιστεί η παραγωγή από εργαστηριακή σε πλήρη, πώς να επιλεγούν τα σωστά εργαλεία και διεργασίες, πώς να χρησιμοποιούνται οι δοκιμές και οι μετρήσεις για τη βελτίωση της απόδοσης παραγωγής και της ποιότητας. Το βήμα από την εργαστηριακή κλίμακα στην παραγωγή μεγάλου όγκου απαιτεί προσαρμογή και βελτιστοποίηση πολλών πτυχών της μεθόδου, όπως: α) των τεχνικών εναπόθεσης και των συνθηκών ξήρανσης, β) των υποστρωμάτων, γ) των συστημάτων μελάνης και διαλύτη, δ) των ηλεκτροδίων και ε) των διαστάσεων των μεμονωμένων στοιχείων και των πλαισίων. Κάθε παράμετρος έχει την επιρροή της στην επίδοση του τελικού προϊόντος. Θα προσπαθήσουμε να εξετάσουμε την επίδραση των διαφόρων παραμέτρων και συνθηκών της διαδικασίας στην απόδοση, στο κόστος και στη διάρκεια ζωής των οργανικών ηλιακών στοιχείων.

4.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

Το πρώτο βήμα προς τη μαζική παραγωγή είναι η επιλογή των τεχνικών εναπόθεσης που θα παρέχουν υψηλή απόδοση και χαμηλό κόστος παραγωγής. Η βασική ιδιότητα που καθιστά τα οργανικά φωτοβολταϊκά τόσο ελκυστικά είναι η δυνατότητα της rollto-roll επεξεργασίας σε υποστρώματα χαμηλού κόστους με τυποποιημένες διαδικασίες επικάλυψης και εκτύπωσης. Οι τεχνικές εκτύπωσης ή επίστρωσης όπως η μεταξοτυπία (screen printing), η inkjet, η offset, η βαθυτυπία (gravure), η επίστρωση slot-die, ο ψεκασμός (spray) και άλλες καθιερώνονται και επιδεικνύονται για τις διατάξεις οργανικών φωτοβολταϊκών (ΟΦΒ) σε εργαστηριακή κλίμακα. Το επόμενο βήμα είναι η μεταφορά της τεχνογνωσίας εργαστηριακής κλίμακας στη βιομηχανική παραγωγή roll-to-roll. Κάθε τεχνική έχει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, που κάνουν τη δεδομένη τεχνική περισσότερο ή λιγότερο ελκυστική σε σύγκριση με άλλες. Στην παρούσα ενότητα θα παρέχουμε μια σύντομη επισκόπηση των διαφόρων τεχνικών εναπόθεσης και αξιολόγηση της εφαρμογής τους στη βιομηγανική κατασκευή των διαφόρων λειτουργικών στρωμάτων στα οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα. Θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι διάφορες πτυχές της διαδικασίας, όπως η ταχύτητα της γραμμής παραγωγής, η σταθερότητα της διαδικασίας, η αρτιότητα, η αντοχή και η απλότητά της. Ωστόσο, εκτός από τις πτυχές της επεξεργασίας, οι πτυχές της παραγωγής είναι εξίσου σημαντικές για την επιτυχή συγκριτική αξιολόγηση των διαφορετικών τεχνικών εναπόθεσης. Επίσης πολύ σημαντικές παράμετροι που θα καθορίσουν την τελική επιλογή είναι η ομοιομορφία του εναποτιθέμενου στρώματος, το πάχος στρώσης και η συνολική ακρίβεια, καθώς και ο αποκλεισμός πιθανής μόλυνσης και καταστροφής των υποστρωμάτων κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης. Εκτός από τα θέματα επεξεργασίας και παραγωγής, οι ιδιότητες της μελάνης μπορεί επίσης να επηρεάσουν την τελική επιλογή. Τα μελάνια για κάθε λειτουργικό στρώμα μπορούν να τυποποιηθούν λαμβάνοντας υπόψη τις απαιτήσεις των τεχνικών εναπόθεσης. Συγχρόνως οι ιδιότητες των μελανιών, όπως το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η διαλυτότητα, κλπ. μπορεί να περιορίσουν μερικές φορές τη χρήση ορισμένων τεχνικών εναπόθεσης. Θα συζητηθεί η σχέση μεταξύ των τεχνικών εναπόθεσης και των μελανιών.

4.1.1 Θερμική εξάχνωση εν κενώ

Μια τεχνική εναπόθεσης είναι η θερμική εξάχνωση εν κενώ (VTE), η οποία περιλαμβάνει τη θέρμανση ενός οργανικού υλικού σε κενό. Το υπόστρωμα τοποθετείται αρκετά εκατοστά μακριά από την πηγή, έτσι ώστε το εξατμισμένο υλικό να εναποτίθεται απευθείας επάνω στο υπόστρωμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5(a). Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για την εναπόθεση πολλών στρωμάτων από διαφορετικά υλικά χωρίς τη χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων στρωμάτων. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένες φορές προβλήματα με την ομοιομορφία του πάχους του φιλμ και τον ομοιόμορφο εμπλουτισμό (νόθευση) πάνω σε υποστρώματα μεγάλης έκτασης. Επιπλέον, τα υλικά που αποτίθενται στα τοιχώματα του θαλάμου μπορεί να μολύνουν μεταγενέστερες εναποθέσεις. Αυτή η τεχνική «ορατής γραμμής» μπορεί επίσης να δημιουργήσει τρύπες στο φιλμ που οφείλονται σε σκίαση, γεγονός που προκαλεί αύξηση στην αντίσταση σειράς της διάταξης και βραχυκύκλωμα.

4.1.2 Οργανική εναπόθεση φάσης από ατμό

Η οργανική εναπόθεση φάσης από ατμό (OVPD, Σχήμα 5(b)) επιτρέπει καλύτερο έλεγχο της δομής και της μορφολογίας του φιλμ από ότι η θερμική εξάχνωση εν κενώ. Η μέθοδος περιλαμβάνει την εξάχνωση του οργανικού υλικού επί του υποστρώματος με την παρουσία ενός αδρανούς αερίου φορέα. Η προκύπτουσα μορφολογία φιλμ μπορεί να συντονιστεί με την αλλαγή του ρυθμού ροής του αερίου και τη θερμοκρασία της πηγής. Μπορούν να αναπτυχθούν ομοιόμορφες μεμβράνες με τη μείωση της πίεσης του αερίου φορέα, γεγονός που αυξάνει την ταχύτητα και τη μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου, με αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους του στρώματος φραγμού. Τα στοιχεία που παράγονται με ΟVPD δεν έχουν ζητήματα που σχετίζονται με μολύνσεις από τις νιφάδες που βγαίνουν από τα τοιχώματα του θαλάμου, καθώς τα τοιχώματα είναι ζεστά και δεν επιτρέπουν στα μόρια να κολλήσουν.

Ένα άλλο πλεονέκτημα σε σχέση με τη μέθοδο VTE είναι η ομοιομορφία του ρυθμού εξάχνωσης. Αυτό συμβαίνει επειδή ο αέριος φορέας κορεννύεται από τους ατμούς του οργανικού υλικού που προέρχονται από την πηγή και, στη συνέχεια, κινείται προς το ψυχρό υπόστρωμα, Σχήμα 5(b). Ανάλογα με τις παραμέτρους ανάπτυξης (θερμοκρασία της πηγής, πίεση βάσης και ροή του φέροντος αερίου) το εναποτεθέν φιλμ μπορεί να έχει κρυσταλλική ή άμορφη φύση. Οι διατάξεις που κατασκευάζονται

με τη χρήση OVPD δείχνουν υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης από εκείνη των διατάξεων που γίνονται με VTE. Ένα επιπλέον στρώμα ετεροεπαφής δότη-δέκτη στην κορυφή του στοιχείου μπορεί να μπλοκάρει τα εξιτόνια, ενώ επιτρέπει τη μεταβίβαση των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης των στοιχείων.



Σχήμα 5. Θερμική εξάχνωση εν κενώ (a) και οργανική εναπόθεση φάσης από ατμό (b)

4.1.3 Εναπόθεση roll-to-roll

Οι βασικοί στόχοι στον τομέα των Οργανικών Φωτοβολταϊκών (ΟΦΒ) είναι η επίτευξη υψηλής απόδοσης, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα και το χαμηλό κόστος. Χαμηλό κόστος μπορεί να επιτευχθεί με συνδυασμό υλικών χαμηλού κόστους και γρήγορης τεχνικής κατασκευής roll-to-roll (R2R). Σε σύγκριση με τα ηλιακά στοιχεία Si, τα οργανικά ηλιακά στοιχεία είναι λιγότερο δαπανηρά και ευκολότερα στην κατασκευή, αφού δεν είναι απαραίτητη η επεξεργασία σε κενό αέρος, ενώ κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας χρησιμοποιούνται σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και υπάρχει δυνατότητα άμεσης σχηματοποίησης κατά την επικάλυψη ή την εκτύπωση. Ωστόσο, σε σύγκριση με τις διαδικασίες εξάχνωσης, οι μέθοδοι με διαλύματα παρουσιάζουν περισσότερες προκλήσεις ως προς τη σύνθεση της μελάνης, τη διαβροχή/ ξήρανση, τον έλεγχο των διαδικασιών αυτοσυναρμολόγησης, τον έλεγχο μόλυνσης και ελαττωμάτων των στρωμάτων και τελικά την ανάπτυξη μιας αξιόπιστης και εύρωστης διαδικασίας παραγωγής 24/7.
Η συγκριτική αξιολόγηση των τεχνικών εναπόθεσης για την παραγωγή roll-to-roll είναι μια περίπλοκη διαδικασία. Για την υγρή χημική εναπόθεση οργανικών ημιαγωγών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών εναπόθεσης. Η επιλογή βασίζεται κυρίως στους εξής παράγοντες:

 τη σταθερότητα του σταδίου εκτύπωσης/ επίστρωσης για τα επιλεγμένα υλικά (ιξώδες της μελάνης),

 την ικανότητα της τεχνικής για να εκτυπώσει/ επιστρώσει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά μεγέθη (πλευρική ανάλυση, πάχος και ομοιομορφία),

• τη διεκπεραίωση της διαδικασίας.

Κάθε στρώση σε μια διάταξη ΟΦΒ έχει τις δικές της απαιτήσεις (μεταβολές πάχους στρώματος, συνθήκες ανόπτησης, κλπ.), και τους δικούς της περιορισμούς (διαλυτότητα, διαλύτες, ιξώδες, επιφανειακή τάση, κ.λπ.). Αυτό μπορεί να έχει επίδραση στην επιλογή της τεχνικής εναπόθεσης. Η επιλογή της τεχνικής θα πρέπει να γίνει ξεχωριστά για την κάθε στρώση. Αν και οι περισσότερες από τις τεχνικές εναπόθεσης που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουν δοκιμαστεί για την εναπόθεση του φωτοενεργού στρώματος σε οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα, δεν είναι όλες τους κατάλληλες για μαζική παραγωγή roll-to-roll. Οι παράγοντες που περιορίζουν τη γρήση ορισμένων τεχνικών εναπόθεσης είναι η κακή συμβατότητα με την επεξεργασία roll-to-roll, ο μεγάλος αριθμός υλικών αποβλήτων, η χαμηλή ταχύτητα, η υψηλή μόλυνση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, η χαμηλή σταθερότητα και ευρωστία της διαδικασίας, η κακή ομοιομορφία της τυπωμένης στρώσης και το ελάχιστο πάχος της υγρής στρώσης. Μερικές φορές το ιξώδες του μελανιού περιορίζει τη χρήση μιας συγκεκριμένης τεχνικής για την εναπόθεση ενός στρώματος λειτουργίας. Τυπικά το ιξώδες της μελάνης για ένα φωτοενεργό στρώμα είναι πολύ χαμηλό λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας των φωτοενεργών ενώσεων. Για τα διαλύματα P3HT/PCBM (Poly3-hexylthiophene (P3HT) και [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)) είναι του εύρους των 1-5 mP·s. Το ιξώδες των διασπορών PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulphonate) είναι τυπικά στην περιοχή των 10-30 mP·s. Παρόλα αυτά υψηλού ιξώδους πάστες του PEDOT/PSS βρίσκονται επίσης διαθέσιμες στο εμπόριο, με ιξώδες υψηλότερο από 50 mP·s. Τα διαλύματα ή οι διασπορές του ZnO έχουν επίσης συνήθως πολύ χαμηλό ιξώδες της τάξης των 1-2 mP·s. Αυτά τα χαμηλά ιξώδη αποκλείουν ήδη την ορθή χρήση τεχνικών όπως η μεταξοτυπία ή η εκτύπωση offset. Ασημένια μελάνια είναι διαθέσιμα τόσο ως μελάνια χαμηλού ιξώδους (για παράδειγμα εκτύπωση inkjet) όσο και ως πάστες (για παράδειγμα μεταξοτυπία). Μια γενική επισκόπηση των τυπικών απαιτήσεων για το ιξώδες της μελάνης για τις διάφορες τεχνικές εναπόθεσης δίνεται στον Πίνακα 3. Το ιξώδες της μελάνης είναι ένας από τους κρίσιμους παράγοντες για την επιλογή της τεχνολογίας εναπόθεσης, αφού επηρεάζει τη ροή της μελάνης και πώς η μελάνη εναποτίθεται στο υπόστρωμα. Ορισμένες τεχνικές απαιτούν σχετικώς χαμηλό ιξώδες, έτσι ώστε τα μεμονωμένα τυπωμένα pixel ή στοιχεία να μπορούν να συγχωνευτούν, για να σχηματίσουν παραπλήσια στρώματα. Ωστόσο, μερικές φορές,

πολύ χαμηλό ιξώδες μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα, επειδή δεν επιτρέπει το σχηματισμό πολύ αιχμηρών ακμών και την εκτύπωση πολύ μικρών χαρακτήρων.

Deposition technique	Roll-to-roll compatibility	Materials waste	Layer thickness accuracy (nm scale)	Viscosity requirements (mP·s)
Spin coating		very high	very good	1-40
Doctor blade coating	-	moderate	good	1-1000
Knife Over Roll Coating	+	moderate	moderate	50-1000
Metering Rod Coating	+	moderate	moderate	50-1000
Slot Die Coating	+	low	very good	1-10,000
Curtain Coating	+	low	moderate	10-500
Pad printing	+/-	low	moderate	10-200
Flexographic printing	+	low	moderate	15-200
Gravure Printing	+	low	good	15-500
Screen Printing	+	low	moderate	50-50,000
Offset printing	+	low	moderate	100-10,000
Ink jet Printing	+	low	good	1-40
Spray coating	+	high	low	1-40
Air Knife Coating	+	moderate	low	10-200
Immersion (Dip) Coating	+/-	low	low	1-200
Brush coating		moderate	low	1-50

Πίνακας 3. Σύγκριση τεχνικών εναπόθεσης

(Brabec et al., 2008; Gamota et al., 2004; Krebs 2009b).

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική απόθεσης για παραγωγή διατάξεων εργαστηριακής κλίμακας είναι η επικάλυψη με περιδίνηση, η οποία δεν είναι συμβατή με το roll-to-roll. Ωστόσο, η επικάλυψη με περιδίνηση εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη και την κατανόηση των θεμελιωδών αρχών των ΟΦΒ. Μέθοδοι συμβατές με το roll-to-roll, ειδικά οι μέθοδοι επίστρωσης λεπίδας και συρμάτινης ράβδου, χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα βήματα για την πραγματική επεξεργασία roll-to-roll (Schilinsky κ.ά., 2006), (Chang κ.ά., 2009). Η roll-to-roll επίστρωση και εκτύπωση οργανικών ημιαγωγών έχει γίνει το επίκεντρο του ενδιαφέροντος πολλών εταιρειών και ερευνητικών ομάδων. Εφαρμογές που βασίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς, όπως οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός και οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, έχουν αυστηρές απαιτήσεις ως προς τις ιδιότητες των στρώσεων, (π.γ. το πάγος, την ομοιομορφία και την ακρίβεια επικάλυψης). Για την εναπόθεση λεπτών στρωμάτων οργανικών ημιαγωγών εφαρμόζονται και αναπτύσσονται πολλές διαφορετικές τεχνικές εκτύπωσης και επικάλυψης (Krebs, 2009b). Για παράδειγμα, η εκτύπωση τζετ είναι μια καλά μελετημένη μέθοδος για την εναπόθεση του PEDOT:PSS (Steirer κ.ά., 2009), (Eom κ.ά., 2009) και μιγμάτων πολυμερών-φουλερενίου (Aernouts κ.ά., 2008, Hoth κ.ά., 2007, Hoth κ.ά., 2008). Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η δυνατότητα να αποτεθούν μορφοποιημένα στρώματα σε ένα βήμα εκτύπωσης. Η πρόκληση είναι να βρεθούν κατάλληλα συστήματα διαλυτών για τα μείγματα πολυμερών-φουλερενίου, τα οποία θα εξασφαλίζουν την απαιτούμενη εξάπλωση και διαβροχή της μελάνης επί του υποστρώματος και την ομοιογενή ξήρανση με τη δεδομένη μορφολογία της δραστικής στρώσης.

Η εκτύπωση βαθυτυπίας, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την εκτύπωση των οργανικών τρανζίστορ (Kaihovirta κ.ά., 2008, Voigt κ.ά., 2010), έχει επίσης εφαρμοστεί για την εναπόθεση των στρωμάτων των (Ding κ.ά., 2009, Kopola κ.ά., 2011, Kopola κ.ά., 2010, Voigt κ.ά., 2011). Η κύρια δυσκολία στην εκτύπωση βαθυτυπίας είναι το απαιτούμενο ιξώδες της μελάνης, που είναι για τα περισσότερα από τα συστήματα μίγματος ΟΦΒ δύσκολο να επιτευχθεί λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας των συστατικών. Το κάπως υψηλότερο αναγκαίο ιξώδες μελάνης παρεμποδίζει επίσης εν μέρει τη διαδικασία εξομάλυνσης η οποία απαιτείται για την επίτευξη υψηλής ομοιογένειας των στρωμάτων μετά την εκτύπωση και ξήρανση.

Υπάρχει μια σειρά από δημοσιεύματα για επικάλυψη με ψεκασμό (spray) των φωτοβολταϊκών μελανιών (Green κ.ά., 2008, Hoth κ.ά., 2009, Ishikawa κ.ά., 2004, Steirer κ.ά., 2009, Vak κ.ά., 2007, Park κ.ά., 2011, Susanna κ.ά., 2011, Girotto κ.ά., 2011). Αυτή η μέθοδος απόθεσης είναι πολύ αποτελεσματική, ιδιαίτερα για τα διαλύματα χαμηλού ιξώδους, και είναι λιγότερο απαιτητική όσον αφορά την παρασκευή της μελάνης. Ωστόσο, ο έλεγχος για την ομοιογένεια των στρωμάτων και η σημερινή έλλειψη στρατηγικών μορφοποίησης εύκολων στη χρήση την καθιστά λιγότερο ελκυστική για τη διαδικασία roll-to-roll.

Η εκτύπωση τύπου pad printing είναι μια μάλλον αντισυμβατική μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί στη διαδικασία roll-to-roll για την κατασκευή ΟΦΒ (Krebs, 2009c). Η μεταξοτυπία έχει εφαρμοστεί για την εναπόθεση φωτοενεργών στρώσεων με βάση το MDMO-PPV:C60-PCBM (Shaheen κ.ά., 2001) και το MEH-PPV:C60-PCBM (Krebs κ.ά., 2004, Krebs κ.ά., 2007). Επίσης έχει επιδειχθεί και μια πλήρης διαδικασία για την παραγωγή ηλιακών στοιχείων ευέλικτου πολυμερούς μεγάλου μεγέθους εξ ολοκλήρου με τη χρήση μεταξοτυπίας (Krebs κ.ά., 2009b). Υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις όπου επιλέχθηκε επίστρωση slot-die για την εναπόθεση πολλών στρωμάτων, συμπεριλαμβανομένου του ενεργού στρώματος, σε ηλιακά στοιχεία βασισμένες σε πολυμερές (Blankenburg κ.ά., 2009, Krebs & Norrman, 2010, Krebs, 2009e, Krebs, 2009a, Krebs, 2009d, Krebs κ.ά., 2009a, Zimmermann κ.ά., 2011). Ως μία από τις τεχνικές επικάλυψης, η απόθεση slot-die μπορεί να παρέχει πολύ λεπτές, ομοιόμορφες, μη διαμορφωμένες στρώσεις. Μονοδιάστατη μορφοποίηση είναι δυνατή με λωρίδες επίστρωσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή πλαισίων ΟΦΒ.

Κάθε τεχνική απόθεσης έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των τεχνικών επικάλυψης είναι ότι χρειάζεται να γίνει μετά η μορφοποίηση, γεγονός που δε συμβαίνει με τις μεθόδους εκτύπωσης. Οι τεχνικές επικάλυψης μπορούν να παρέχουν πολύ λεπτές ομοιόμορφες στρώσεις, αλλά η σχηματοποίηση στις περισσότερες περιπτώσεις πρέπει να γίνει σε ξεχωριστό στάδιο

της μεθόδου, γεγονός που προσθέτει κόστος στη διαδικασία παραγωγής. Οι τυπικές μέθοδοι με τις οποίες κάνουμε τη μορφοποίηση μετά είναι η εκτομή με λέιζερ, η φωτολιθογραφία (Lim κ.ά., 2009), η χαρακτική σε πλάσμα (Colsmann κ.ά., 2009) ή η χαρακτική διαλύτη. Η σχηματοποίηση μπορεί επίσης να εφαρμοστεί σε ένα στάδιο της διαδικασίας μαζί με την επικάλυψη, με τη λεγόμενη αυτοσυναρμολογούμενη επικάλυψη που βασίζεται στις διαδικασίες διαβροχής και ξήρανσης. Ωστόσο η εκτύπωση, η οποία τυπικά μπορεί να παρέχει οποιοδήποτε χαρακτήρα ή δομή, δεν μπορεί να συναγωνιστεί σε ομοιομορφία στρώσεων τις τεχνικές επικάλυψης.

Η επιλογή της τεχνικής εναπόθεσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά των μεθόδων και τα κριτήρια που μας έκαναν να επιλέξουμε τις μεθόδους αυτές. Τα βασικά κριτήρια επιλογής βασίζονται σε:

 χαρακτηριστικά των υλικών όπως το ιξώδες, η επιφανειακή τάση της μελάνης και η επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος

• χαρακτηριστικά των προϊόντων, όπως η ομοιομορφία της στρώσης, το πάχος της στρώσης, η δυνατότητα σχηματοποίησης

 χαρακτηριστικά της διαδικασίας, όπως η συμβατότητα με τη roll-to-roll μέθοδο, η ταχύτητα της διαδικασίας, η σταθερότητα της διαδικασίας, η καταλληλότητα, η αντοχή και η απλότητα της διαδικασίας.

Ωστόσο, η επιλογή μιας τεχνικής σε αυτό το σημείο της ανάπτυξης της τεχνολογίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πώς αυτή η τεχνική ταιριάζει με την τεχνογνωσία του οργανισμού, την εμπειρία τους και τη διαθεσιμότητα του εξοπλισμού. Συνεργασίες και συμπράξεις κάνουν πολύ συχνά μερικές από τις τεχνικές εναπόθεσης πιο ελκυστικές. Η ελκυστικότητα στην αγορά έχει επίσης μεγάλη επιρροή στην επιλογή της μεθόδου εναπόθεσης. Επιπλέον, η δυνατότητα για δημιουργία βιώσιμης θέσης IP, δημοσιεύσεις και καινοτομία είναι μερικές φορές ο κορυφαίος παράγοντας για την επιλογή. Το κόστος του εξοπλισμού και το συνολικό κόστος της διαδικασίας είναι τα τελικά κριτήρια της επιλογής. Η ικανοποίηση των παραπάνω είναι ένα πρώτο βήμα για μια επιτυχή επιλογή, έτσι ώστε οι τεχνολογικές διαδικασίες που έχουν αναπτυχθεί με την επιλεγμένη τεχνική να μπορούν εύκολα να εμπορευματοποιηθούν.

PEDOT:PSS επικαλυμμένο με roll-to-roll και φωτοενεργές στρώσεις (παράδειγμα)

Το παράδειγμα της επιτυχούς επίστρωσης με roll-to-roll του στρώματος μεταφοράς οπής (PEDOT:PSS) και του φωτοενεργού στρώματος (P3HT/PCBM) με slot die παρουσιάζεται από (Galagan. κ.ά., 2011b). Το σκεύασμα PEDOT:PSS (OrgaconTM) για επικάλυψη της μήτρας υποδοχής πραγματοποιήθηκε από την Agfa-Gevaert. Ένα λεπτό στρώμα PEDOT:PSS εναποτέθηκε με ταχύτητα 10 m/min και ξηράνθηκε με την ίδια ταχύτητα στους 110°C. Το πάχος των ξηρών στρώσεων ήταν περίπου 110 nm και παρουσίαζε υψηλή ομοιομορφία. Η διακύμανση του πάχους του στρώματος ήταν εντός του $\pm 2\%$. Το πάχος και η ομοιομορφία της στρώσης ελέγχθηκε με ελλειψομετρία. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων φαίνονται στο Σχήμα 6.



(Galagan et al., 2011b), Copyright 2010, Elsevier B.V.).

Σχήμα 6. Πάχος στρώσης PEDOT:PSS επικαλυμένου με slot-die roll-to-roll, μετρημένο ανά 5cm κατά την κατεύθυνση επίστρωσης

Η φωτοενεργή στρώση επικαλύφθηκε με διάλυμα ο-ξυλένιου (o-xylene). Η συγκέντρωση των μελανιών ήταν 10 mg/ml. Το στρώμα επιστρώθηκε και ξηράνθηκε με ταχύτητα 10 m/min. Η ξήρανση έχει διεξαχθεί στους 90°C με διάρκεια 30 δευτερολέπτων. Το Σχήμα 7 απεικονίζει το ρολό του φύλλου PET με επικαλυμμένες με slot-die στρώσεις PEDOT:PSS και ΟΦΒ.



(Galagan et al., 2011b), Copyright 2010, Elsevier B.V.).

Σχήμα 7. Ρολό λεπτού φύλλου ΡΕΤ με επικαλυμμένες με slot-die στρώσεις PEDOT:PSS και ΟΦΒ

4.2 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Η υποκατάσταση των γυάλινων υποστρωμάτων από εύκαμπτα φύλλα εισάγει αρκετές αλλαγές που θα επηρεάσουν την τελική απόδοση των διατάξεων ΟΦΒ. Οι δύο σημαντικότερες είναι: (1) η διαφάνεια του υποστρώματος και (2) η αγωγιμότητα του λεπτού αγώγιμου οξειδίου (TCO), που εναποτίθεται στο υπόστρωμα και χρησιμοποιείται ως διαφανές ηλεκτρόδιο. Θα πρέπει να αξιολογηθούν η επίδραση της διαφάνειας και της ευελιξίας στην απόδοση της διάταξης. Επιπλέον θα συζητηθεί η αγωγιμότητα του TCO σε εύκαμπτα υποστρώματα.

Το υπόστρωμα των διατάξεων ΟΦΒ πρέπει να πληροί πολλές προϋποθέσεις, όπως: οπτική ποιότητα της διαφάνειας για να αφήνει το φως να φτάσει το φωτοενεργό στρώμα, ομαλότητα υπόστρωματος σε κλίμακα νανομέτρων ώστε να παρέχει μία επιφάνεια που να διευκολύνει την υψηλής ποιότητας εναπόθεση των επακόλουθων στρώσεων και να αποτρέπει τη διείσδυση πιθανών αιχμών ή ανωμαλιών του υποστρώματος στα στρώματα της διάταξης, ικανότητα να υποστηρίζει την επεξεργασία σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, καλή σταθερότητα διαστάσεων, καλή αντοχή σε τυχόν χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία, χαμηλή απορρόφηση νερού.

4.2.α Οπτικές ιδιότητες

Η διαφάνεια είναι ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων. Τόσο διαφανή όσο και αδιαφανή υποστρώματα είναι κατάλληλα για την παρασκευή οργανικών ηλιακών στοιχείων. Ωστόσο, τα μη διαφανή υποστρώματα περιορίζουν κάποιες αρχιτεκτονικές διατάξεων. Η χρήση των μη διαφανών υποστρωμάτων απαιτεί διαφανή άνω ηλεκτρόδια με διαφανή στρώματα άνω φράγματος. Οι διατάξεις σε διαφανή υποστρώματα μπορούν να έχουν το διαφανές ηλεκτρόδιό τους είτε στην πάνω είτε στην κάτω πλευρά των διατάξεων είτε ακόμα και στις δύο πλευρές, σε περιπτώσεις, το διαφανές υπόστρωμα συνδυάζεται με ένα διαφανές ηλεκτρόδιο. Τέτοιου είδους αρχιτεκτονική διάταξης απαιτεί υψηλή οπτική διαφάνεια του ηλεκτροδίου καθώς και του υποστρώματος. Επίσης το φράγμα (που είτε συνδέεται άμεσα με το υπόστρωμα είτε με απανωτές στρώσεις μετά) θα πρέπει να έχει υψηλή οπτική διαφάνεια. Επιπλέον τα υποστρώματα για διατάξεις ΟΦΒ πρέπει να διαθέτουν χαμηλή διπλή διάθλαση.

4.2.β Σκληρότητα επιφάνειας

Οι διατάξεις λεπτού υμενίου είναι πολύ ευαίσθητες στην επιφανειακή τραχύτητα. Πρέπει να αποφεύγονται οι δομές υψηλής τραχύτητας σε μικρές αποστάσεις, καθώς μπορεί να δημιουργήσουν βραχυκυκλώματα στις διατάξεις. Ωστόσο, μια ενδιάμεση τραχύτητα σε μεγάλες αποστάσεις είναι αποδεκτή. Τα κλασικά μεταλλικά υποστρώματα συνήθως είναι τραχιά και στις δύο κλίμακες, ενώ τα πλαστικά υποστρώματα μπορεί να είναι τραχιά μόνο σε μεγάλες αποστάσεις.

4.2. γ Θερμικές και θερμομηχανικές ιδιότητες

Ορισμένες διαδικασίες κατασκευής των ηλιακών στοιχείων, όπως η ανόπτηση σε συνδυασμό με ξήρανση και η θερμική τήξη, απαιτούν εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών. Είναι σημαντικό η μέγιστη θερμοκρασία της διαδικασίας κατασκευής να είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία υαλοποίησης του πολυμερούς του υποστρώματος.

4.2.δ Σταθερότητα διαστάσεων

Τα γυάλινα υποστρώματα έχουν πολύ μεγάλη σταθερότητα διαστάσεων. Αλλά η συμβατική επεξεργασία των γυάλινων υποστρωμάτων δεν μπορεί να μεταφερθεί άμεσα στα πλαστικά. Η αναντιστοιχία στη θερμική συστολή μεταξύ των υποστρωμάτων και του εναποτιθέμενου φιλμ της διάταξης και οι ενδογενείς καταπονήσεις αυτών των φιλμ οδηγούν στην κάμψη και στην αλλαγή της επίπεδης διάστασης των υποστρωμάτων. Αυτή η αλλαγή προκαλεί κακή ευθυγράμμιση μεταξύ των στρωμάτων της διάταξης. Τα πλαστικά υποστρώματα αλλάζουν επίσης μέγεθος κατά την έκθεση σε υγρασία. Η πρώτη άμυνα εναντίον αυτής της αλλαγής είναι η επιλογή υποστρωμάτων με χαμηλή απορρόφηση νερού και χαμηλό συντελεστή υγροσκοπικής διαστολής. Κατάλληλες τεχνικές επιλογής υποστρώματος και σταθεροποίησης της θερμοκρασίας μπορούν να μειώσουν σημαντικά το μέγεθος των αλλαγών, αλλά δεν μπορούν να τις εξαλείψουν εντελώς.

4.2.ε Μηχανικές ιδιότητες

Ένας χαμηλός συντελεστής ελαστικότητας καθιστά το υπόστρωμα δύσκαμπτο, και μία σκληρή επιφάνεια κρατά σταθερά τα στρώματα της διάταξης όταν βρίσκονται υπό πίεση.

4.2.στ Χημικές ιδιότητες

Τα υποστρώματα δεν πρέπει να απελευθερώνουν ρύπους και πρέπει να είναι αδρανή στα χημικά της διαδικασίας.

4.2.ζ Ιδιότητες φραγμού

Οι ιδιότητες φραγμού των υποστρωμάτων έναντι διεισδύσεως των ατμοσφαιρικών αερίων, όπως το νερό και το οξυγόνο, μπορεί να είναι το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των υποστρωμάτων.

4.2.η Ηλεκτρικές ιδιότητες

Ορισμένα υποστρώματα, όπως τα μεταλλικά φύλλα ή τα πλαστικά φύλλα επιχρισμένα με ITO, είναι αγώγιμα. Αυτά τα αγώγιμα υποστρώματα μπορούν να χρησιμεύσουν ως ηλεκτρόδιο στην αρχιτεκτονική του ηλιακού στοιχείου.

Τα κύρια υποστρώματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων είναι γυαλί, πλαστικό και φύλλο μετάλλου. Οι ιδιότητες των τυπικών υλικών υποστρώματος δίνονται στον Πίνακα 4.

Property	Glass	PEN	Stainless steel
Weight, mg/m ² (for 100-µm-thik film)	220	120	800
Transmission in the visible range (%)	92	90	0
Maximum process temperature (°C)	600	180	>600
TCE (ppm/°C)	5	16	10
Elastic modulus (Gpa)	70	5	200
Permeability for oxygen and moisture	No	Yes	No
Coefficient of hydrolytic expansion (ppm/ %RH)	0	11	0
Planarization necessary	No	No	Yes
Electrical conductivity	None	None	High
Thermal conductivity	1	0.1	16

Πίνακας 4. Σύγκριση υποστρωμάτων ΡΕΝ, ανοξείδωτου χάλυβα και γυαλιού.

(Lawrence et al., 2004).

4.2.1 Υποστρώματα μεταλλικού φύλλου

Τα υποστρώματα μεταλλικού φύλλου προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της ικανότητας υψηλότερης θερμοκρασίας κατά τη διεργασία, της σταθερότητας διαστάσεων και της εξαιρετικής ιδιότητας φραγμού στο οξυγόνο και στο νερό. Τα μειονεκτήματα και οι περιορισμοί των υποστρωμάτων μεταλλικού φύλλου περιλαμβάνουν μη διαφάνεια και τραχύτητα επιφάνειας. Ωστόσο τα μη διαφανή μεταλλικά φύλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία σε ορισμένες αρχιτεκτονικές διατάξεων, όπου ο φωτισμός των διατάξεων ΟΦΒ λαμβάνει χώρα από την πάνω πλευρά. Η στιλπνότητα των μεταλλικών υποστρωμάτων μπορεί να αυξηθεί με στίλβωση ή με εφαρμογή πρόσθετων στρωμάτων επιπεδοποίησης. Το στρώμα επιπεδοποίησης μπορεί να είναι οργανικό, ανόργανο ή συνδυασμός. Μπορεί να εφαρμοστεί παχύτερο στρώμα υλικού επιπεδοποίησης με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά συστατικά, χωρίς να σχηματιστούν ρωγμές, και έτσι μπορεί να επιτευχθεί μια πολύ λεία επιφάνεια. Είναι πολύ λεπτά και η πιθανότητα να έχουμε βραχυκυκλώματα στις διατάξεις είναι πολύ υψηλότερη, όταν οι επιφάνειες είναι σκληρότερες.

Η αγωγιμότητα των μεταλλικών υποστρωμάτων μπορεί να θεωρηθεί τόσο ως πλεονέκτημα όσο και ως μειονέκτημα. Μερικές φορές το μεταλλικό υπόστρωμα μπορεί να χρησιμεύσει ως πίσω επαφή, αλλά πολύ συχνά η αγώγιμη ιδιότητα του μεταλλικού υποστρώματος δε χρησιμοποιείται. Σε μια τέτοια περίπτωση τα αγώγιμα υποστρώματα είναι πλήρως μονωμένα από τη διάταξη ΟΦΒ από ένα επιπλέον στρώμα επιπεδοποίησης.

Στον τομέα της έρευνας έχει χρησιμοποιηθεί πολύ συχνά ανοξείδωτος χάλυβας, λόγω της υψηλής αντοχής του στη διάβρωση και τις χημικές ουσίες της διεργασίας, καθώς και λόγω της μακράς ιστορίας της εφαρμογής του στα ηλιακά στοιχεία άμορφου πυριτίου. Τα υποστρώματα από ανοξείδωτο χάλυβα μπορούν να αντέξουν θερμοκρασίες επεξεργασίας ως και 1000°C. Αυτά τα υποστρώματα έχουν σταθερές διαστάσεις και έχουν εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού έναντι του νερού και του οξυγόνου. Σε γενικές γραμμές, τα υποστρώματα από ανοξείδωτο χάλυβα είναι πιο ανθεκτικά από τα πλαστικά υποστρώματα.

4.2.2 Εύκαμπτα πλαστικά υποστρώματα

Τα υποστρώματα φύλλου πολυμερούς είναι εξαιρετικά εύκαμπτα, μπορεί να είναι φθηνά και είναι συμβατά με τη διαδικασία roll-to-roll. Τα διαφανή πλαστικά υποστρώματα έχουν το πλεονέκτημα να είναι συμβατά με οποιαδήποτε αρχιτεκτονική οργανικών ηλιακών στοιχείων. Τα πιο κοινά πλαστικά υποστρώματα για κατασκευή διατάξεων ΟΦΒ είναι το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (PEN), το πολυανθρακικό (PC), η πολυαιθεροσουλφόνη (PES) και τα πολυϊμίδια (PI), παρόλο που το πολυϊμίδιο (π.χ., το Kapton® από την DuPont) απορροφά στην ορατή περιοχή (έχει κίτρινο χρώμα), γεγονός που το καθιστά μη κατάλληλο για όλες τις αρχιτεκτονικές διατάξεων. Ωστόσο το πλεονέκτημα αυτού του πλαστικού υποστρώματος είναι η ικανότητά του για επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (>350°C), ενώ άλλα πλαστικά υποστρώματα έχουν περιορισμένες δυνατότητες για επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.

Property	PET Melinex	PEN Teonex	PC Lexan	PES Sumilite	PI Kapton
Tg, ℃	78	121	150	223	410
CTE* (-55 to 85 °C)	15	13	60-70	54	30-60
Transmission (400-700 nm), %	89	87	90	90	yellow
Moisture absorption, %	0.14	0.14	0.4	1.4	1.8
Young's modulus, Gpa	5.3	6.1	1.7	2.2	2.5
Tensile strength, Mpa	225	275	=	83	231
Density, gcm ⁻³	1.4	1.36	1.2	1.37	1.43
Refractive index	1.66	1.5-1.75	1.58	1.66	
Birefringence, nm	46	17	14	13	-

Πίνακας 5. Ιδιότητες πλαστικών υποστρωμάτων.

expansion).

(Lawrence et al., 2004) (* - coefficient of thermal

Ένα άλλο μειονέκτημα των πλαστικών υποστρωμάτων είναι η έλλειψη σταθερότητας διαστάσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Δεν υπάρχουν πολυμερή υποστρώματα τα οποία να ικανοποιούν τις εξαιρετικά υψηλές απαιτήσεις για χαμηλή διαπερατότητα σε υγρασία και νερό στις εφαρμογές ΟΦΒ. Τα

τυπικά ποσοστά διαπερατότητας νερού και οξυγόνου από τα εύκαμπτα πλαστικά υποστρώματα είναι 1-10 g/m²/ημέρα και 1-10 cm³/m²/ημέρα, αντίστοιχα, αντί των συνήθως απαιτούμενων από τις οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις 10⁻³-10⁻⁶ g/m²/ημέρα και 10⁻³-10⁻⁵ cm³/m²/ημέρα. Τα ιδανικά πλαστικά υποστρώματα θα απαιτούσαν πρόσθετες επιστρώσεις στρώματος φραγμού. Οι επιστρώσεις φραγμού μπορούν να μειώσουν την απορρόφηση και τη διαπερατότητα των ατμοσφαιρικών αερίων, να αυξήσουν την απορρόφηση και τη διαπερατότητα των ατμοσφαιρικών αερίων, να αυξήσουν την απορρόφηση και τη διαπερατότητα των ατμοσφαιρικών αερίων, να αυξήσουν την απορρόφηση και τη διαπερατότητα των ατμοσφαιρικών αερίων, να αυξήσουν την απορρόφηση και τα μειωσουν την επιφανειακή τραχύτητα. Παρά ορισμένα από αυτά τα μειονεκτήματα, τα πλαστικά υποστρώματα έχουν δυναμικό χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με τα υποστρώματα μεταλλικού φύλλου. Ο Πίνακας 5 συνοψίζει τις ιδιότητες των πιο κοινών υποστρωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή οργανικών ηλιακών στοιχείων.

4.2.3 Γυάλινα υποστρώματα

Τα πλαστικά υποστρώματα προσφέρουν το πλεονέκτημα της ευελιξίας που είναι πολύ σημαντικό για μια κατασκευή roll-to-roll. Αλλά, την ίδια στιγμή, υπάργουν πολλές εφαρμογές ηλιακών στοιχείων όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί άκαμπτο υπόστρωμα πρώτα απ'όλα στα ηλιακά παράθυρα. Στην περίπτωση αυτή, ένα γυάλινο υπόστρωμα είναι μια λογική επιλογή. Το γυαλί έχει επίσης πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα πλαστικά υποστρώματα. Το γυαλί είναι εξαιρετικά διαφανές επί του συνολικού ορατού φάσματος, έχει υψηλή ομοιογένεια του δείκτη διάθλασης και παρουσιάζει υψηλή αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία. Σε σύγκριση με τα πλαστικά υποστρώματα, το γυαλί έχει πιο προηγμένες θερμικές ιδιότητες, όπως η υψηλή σταθερότητα θερμοκρασίας, η υψηλή σταθερότητα διαστάσεων και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής. Επιπρόσθετα το γυαλί έχει υψηλή γημική αντογή και εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού στο νερό και στο οξυγόνο. Οι καλές ιδιότητες φραγμού του γυάλινου υποστρώματος μπορούν πιθανότατα να μειώσουν σημαντικά το κόστος των ηλιακών στοιχείων, αφού σε αυτή την περίπτωση δεν θα απαιτείται επιπλέον στρώμα φραγμού. Επιπλέον, οι καλές ιδιότητες φραγμού του γυαλιού μπορούν να επιμηκύνουν τη διάρκεια ζωής των ηλιακών στοιχείων. Λόγω της υψηλής μηγανικής τους σταθερότητας, τα γυάλινα υποστρώματα έχουν επίσης το πλεονέκτημα της υψηλής αντίστασης σε αμυχές.

4.3 ΜΕΛΑΝΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Μία από τις κύριες απαιτήσεις για τη βιομηχανική παραγωγή είναι μια διαδικασία ασφαλής και φιλική προς το περιβάλλον. Είναι γνωστό ότι σήμερα οι καλύτεροι διαλύτες για τα οργανικά φωτοβολταϊκά υλικά είναι το χλωροβενζόλιο ή το διχλωροβενζόλιο. Ωστόσο αυτά παρουσιάζουν εμπόδια στη μαζική παραγωγή λόγω ζητημάτων υγείας και περιβάλλοντος. Αυτός είναι ο λόγος που ένα από τα σημαντικότερα θέματα για την ανάπτυξη της τεχνολογίας είναι η αναζήτηση για εναλλακτικούς διαλύτες, οι οποίοι θα παρέχουν την κατάλληλη μορφολογία μίγματος και, κατά συνέπεια, υψηλή απόδοση των διατάξεων ηλιακών στοιχείων. Η φύση του διαλύτη που χρησιμοποιείται για την σύνθεση της μελάνης του μίγματος ΟΦΒ μπορεί να έχει δραματική επίδραση στην τελική απόδοση του ηλιακού στοιχείου, αφού το σύστημα διαλύτη είναι υπεύθυνο για την καλή διαβρεξιμότητα του φωτοενεργού μίγματος επί του στρώματος που έχει εναποτεθεί προηγουμένως, για την ξήρανση και για το διαχωρισμό φάσης στο φωτοενεργό στρώμα. Για την παροχή αποτελεσματικής μετακίνησης και μεταφοράς φορτίου δότη-δέκτη στο ηλιακό στοιχείο ετεροεπαφής, το φωτοενεργό στρώμα πρέπει να έχει τη σωστή μορφολογία, δηλαδή το κατάλληλο μέγεθος, κρυσταλλικότητα και κατακόρυφη κατανομή των δύο συστατικών. Η επιλογή του διαλύτη ή του μίγματος διαλυτών, οι συνθήκες της διαδικασίας ξήρανσης και η θερμοκρασία ανόπτησης είναι οι πιο κρίσιμοι παράγοντες προσδιορισμού της μορφολογίας ενός δεδομένου συστήματος μίγματος ΟΦΒ. Θα αναλυθεί η επίδραση διαφορετικών διαλυτών και μιγμάτων διαλυτών στην απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Επίσης, θα συζητηθεί η επίδραση του διαλύτη κατά την ξήρανση και τη μορφολογία τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα όσο και σε κλίμακα roll-to-roll.

Τα πιο ευρέως μελετημένα υλικά για το φωτοενεργό στρώμα των διατάξεων ΟΦΒ είναι το P3HT και το PCBM, τα οποία τυπικά αναμιγνύονται σε έναν διαλύτη ή σε ένα μίγμα διαλυτών. Οι βέλτιστοι διαλύτες για την επίτευξη καλής διαλυτότητας και σταθερότητας και, τελικά, υψηλής απόδοσης διάταξης για αυτό το μίγμα είναι το οδιγλωροβενζόλιο και το γλωροβενζόλιο. Ωστόσο, οι γλωριωμένοι αρωματικοί διαλύτες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μαζική παραγωγή για λόγους υγείας και περιβαλλοντικούς λόγους. Αυτή είναι η αιτία, που το κύριο ζήτημα για την ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας είναι η αναζήτηση για εναλλακτικούς, μικρότερης τοξικότητας, διαλύτες, οι οποίοι να παρέχουν την κατάλληλη μορφολογία και, ως εκ τούτου, υψηλή απόδοση των διατάξεων ηλιακών στοιχείων. Η επιλογή διαλύτη για το μίγμα ΟΦΒ είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που έχουν επίδραση στην απόδοση του ηλιακού στοιχείου. Πράγματι, ο διαλύτης είναι υπεύθυνος για την κατάλληλη διαβρεξιμότητα του φωτοενεργού μίγματος επί του προηγουμένως εναποτεθέντος στρώματος, τη συμπεριφορά ξήρανσης και το διαχωρισμό φάσης στο φωτοενεργό στρώμα. Όπως προαναφέρθηκε, για την παροχή αποτελεσματικής μετακίνησης και μεταφοράς φορτίου δότη-δέκτη στο ηλιακό στοιγείο ετεροεπαφής, το φωτοενεργό στρώμα πρέπει να έγει τη σωστή μορφολογία, δηλαδή το κατάλληλο μέγεθος, κρυσταλλικότητα και κατακόρυφη κατανομή των δύο συστατικών. Η επιλογή του διαλύτη, οι συνθήκες ξήρανσης, η θερμοκρασία συγκολλήσεως και ο γρόνος είναι οι πιο κρίσιμοι παράγοντες προσδιορισμού της τελικής μορφολογίας. Η επίδραση της μορφολογίας μπορεί να περιγραφεί με τον σχηματισμό ενός αποτελεσματικού δικτύου μεταξύ δότη και δέκτη που δημιουργεί αποτελεσματικές οδούς για διαχωρισμένη μεταφορά φορτίου. Ο διαχωρισμός φάσεων σε συστήματα P3HT/PCBM έχει μελετηθεί ενδελεχώς σε διάφορα συστήματα διαλυτών (Baek κ.ά., 2009, Berson κ.ά., 2007, Jang κ.ά., 2009, Janssen κ.ά., 2007, Kawano κ.ά., 2009, Kim κ.ά., 2011, He κ.ά., 2011). Οι ιδιότητες των διαλυτών, όπως το σημείο βρασμού, η πίεση ατμού, η διαλυτότητα και η επιφανειακή τάση έχουν

σημαντική επίπτωση στην τελική μορφολογία του φωτοενεργού στρώματος. Υπάρχουν αρκετές δημοσιεύσεις, όπου έχουν χρησιμοποιηθεί εναλλακτικοί, περισσότερο φιλικοί προς το περιβάλλον διαλύτες για την εναπόθεση του φωτοενεργού στρώματος (Hoth κ.ά., 2007, Hoth κ.ά., 2009, Zhao κ.ά., 2009). Η αποκλειστική χρήση τολουόλιου ως διαλύτη αποδεικνύεται να δίνει μη επιθυμητή μορφολογία για το μείγμα P3HT/PCBM (Hoppe & Sariciftci, 2006). Το ο-ξυλόλιο είναι ένας επίσης καλά μελετημένος εναλλακτικός διαλύτης για αυτό το σύστημα και η διαλυτότητα των P3HT και PCBM σε ο-ξυλόλιο είναι καλύτερη σε σύγκριση με το τολουόλιο. Εκτός αυτού, το σημείο ζέσεως και το ιξώδες του ο-ξυλολίου είναι πολύ κοντά στις τιμές του χλωροβενζολίου (Πίνακας 6). Για όλους αυτούς τους λόγους επιλέγουμε ο-ξυλόλιο ως διαλύτη για την παρούσα μελέτη.

Solvent	Vapor pressure	Boiling point	Surface tension	Viscosity	Health hazards TLV-TWA
	[mm Hg]	[°C]	[dynes cm ⁻¹]	[mPa s]	[ppm]
Chlorobenzene	11.80 (25°C)	132	33.0	0.80 (20°C)	10
o-Xylene	5.10 (20°C)	144	28.7	0.76 (25°C)	100

Πίνακας 6. Ιδιότητες διαλυτών.

(Galagan et al. 2011b).

Ηλιακά στοιχεία συμπαγούς ετεροεπαφής έχουν παρασκευαστεί με επικάλυψη με περιδίνηση PEDOT και στρώματα ΟΦΒ σε γυάλινο υπόστρωμα επικαλυμμένο με ITO. Ένα άνω ηλεκτρόδιο LiF/Al εξατμίστηκε εν κενώ. Το μίγμα ΟΦΒ αποτελείται από ένα μίγμα από P3HT (που αγοράστηκε από τη Merck, Mw = 20050 g/mol) και PCBM (που αγοράστηκε από τη Solenne) σε αναλογία 1:1. Το φωτοενεργό στρώμα επιστρώθηκε διά περιδίνησης από χλωροβενζόλιο και συγκρίνεται με διαλύματα οξυλόλιου. Η συγκέντρωση του tP3HT ήταν 15 mg ml.

Το μελάνι ΟΦΒ υποβλήθηκε σε επεξεργασία σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τα διαλύματα αναδεύτηκαν για 14 ώρες στους 70°C και στη συνέχεια ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία μετά από 30 λεπτά. Μετά την ψύξη παρατηρείται συχνά συσσωμάτωση και πήξη, λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας του P3HT σε θερμοκρασία δωματίου. Ο χρόνος πήκτωσης εξαρτάται έντονα από το μοριακό βάρος του πολυμερούς (Koppe κ.ά., 2009) και τη διαλυτότητα του πολυμερούς σε ένα συγκεκριμένο διαλύτη. Η πήκτωση του μίγματος P3HT:[C60]PCBM, που υποδεικνύεται από την αύξηση του ιξώδους του μίγματος, φαίνεται στο Σχήμα 8. Το ιξώδες μετρήθηκε μετά από 30 λεπτά, όταν το διάλυμα ψύχθηκε. Το διάλυμα σε ο-ξυλόλιο του μίγματος P3HT/PCBM εμφανίζει μεγάλη τάση για πήκτωση όταν αυξάνει η συγκέντρωση του διαλύματος. Το P3HT σε διάλυμα ο-ξυλόλιου δείχνει έναν μάλλον ταχύ σχηματισμό γέλης σε θερμοκρασία δωματίου, δημιουργώντας σωματίδια, ελαττώματα στο φιλμ και μείωση της ίδιας της διάρκειας ζωής του διαλύματος (Koppe κ.ά., 2009, Malik κ.ά., 2001).



(Galagan et al., 2011b), Copyright 2010, Elsevier B.V.).

Σχήμα 8. Ιξώδες μίγματος P3HT:[C60]PCBM (1:1) σε χλωροβενζόλιο και ο-ξυλόλιο ως αποτέλεσμα της συγκέντρωσης P3HT.

Οι τοπογραφικές εικόνες μικροσκοπίου ατομικής δύναμης ενός στρώματος P3HT/PCBM, που έχει αποτεθεί από ο-ξυλόλιο πάνω σε γυάλινα υποστρώματα επικαλυμμένα με PEDOT, παρουσιάζουν μεγαλύτερη τραχύτητα σε σύγκριση με χυτή στρώση χλωροβενζόλιου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9(a και c). Η παρατηρούμενη μεγαλύτερη τραχύτητα του στρώματος που έχει αποτεθεί με οξυλόλιο αντιστοιχεί πιθανότατα στα συσσωματώματα πολυμερούς που σχηματίζονται στο διάλυμα. Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis της χυτής στρώσης P3HT/PCBM που έχει αποτεθεί από ο-ξυλόλιο δείχνουν μια μετατόπιση προς το μπλε σε σύγκριση με την ίδια στρώση που έχει αποτεθεί από χλωροβενζόλιο (Σχήμα 10(a)). Η μετατόπιση των κορυφών απορρόφησης μετάβασης π-π^{*} σε υψηλότερη ενέργεια υποδεικνύει αύξηση της πυκνότητας των μορφολογικών ελαττωμάτων, που ισοδυναμεί με μη επιπεδότητα, και προκαλεί απώλειες κατά τη σύζευξη (Hotta κ.ά., 1987, Inganäs κ.ά., 1988). Η παρατηρούμενη μετατόπιση προς το κόκκινο της μέγιστης απορρόφησης σε στρώσεις που έχουν αποτεθεί από χλωροβενζόλιο δείχνει καλύτερη κρυσταλλικότητα του P3HT.

Η θερμική ανόπτηση στους 110°C σε διάρκεια 10 λεπτών αυξάνει την κρυσταλλικότητα των αποτιθέμενων φωτοενεργών στρωμάτων είτε έχουν εναποτεθεί από χλωροβενζόλιο είτε από ο-ξυλόλιο. Αυτό υποδεικνύεται από τα φάσματα UV-Vis (Σχήμα 10(a)). Η τοπολογία του στρώματος που εναποτίθεται από χλωροβενζόλιο μετά την ανόπτηση δείχνει μια αύξηση της τραχύτητας, η οποία τυπικά μπορεί να αποδοθεί σε αύξηση της κρυσταλλικότητας. Ωστόσο, η τραχύτητα του στρώματος

που εναποτίθεται από ο-ξυλόλιο μειώνεται μετά την ανόπτηση. Αυτό μπορεί να προκληθεί από μια (μερική) καταστροφή των άμορφων συσσωματωμάτων.



(Galagan et al., 2011b), Copyright 2010, Elsevier B.V.). The measurements were performed with a VEECO Dimension 3100 scanning probe microscope, using Si probes in tapping mode.

Σχήμα 9. Τοπογραφικές εικόνες μικροσκοπίου ατομικής δύναμης στρώσης ΟΦΒ εναποτεθιμένη από α) ο-ξυλόλιο χωρίς ανόπτηση, b) ο-ξυλόλιο με ανόπτηση διάρκειας 10min στους 110°C, c) χλωροβενζόλιο χωρίς ανόπτηση, d) χλωριβενζόλιο με ανόπτηση διάρκειας 10min στους 110°C.



Σχήμα 10. α) Φάσματα UV-Vis στρώσεων P3HT/PCBM εναποτεθιμένων από χλωροβενζόλιο και ο-ξυλόλιο πριν και μετά από θερμική ανόπτηση. Το πάχος των στρώσεων είναι 200 nm, b) Καμπύλες J-V ΟΦΒ διατάξεων εναποτεθιμένων από διαλύματα χλωροβενζόλιου και ο-ξυλόλιου. Η ενεργός περιοχή των διατάξεων είναι 0,09 cm².

Τα ηλιακά στοιχεία που είναι κατασκευασμένα και από χλωροβενζόλιο και από οξυλόλιο παρουσιάζουν σαφή αύξηση της απόδοσης μετά από θερμική ανόπτηση (Πίνακας 7). Το πάχος των φωτοενεργών στρωμάτων έχει βελτιστοποιηθεί στα 200 nm. Οι καμπύλες J-V των διατάξεων μετά τη θερμική ανόπτηση δίνονται στο Σχήμα 10(b). Οι καμπύλες τάσης-ρεύματος μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ηλιακό φάσμα AM 1.5 κοσμικής ηλιακής ακτινοβολίας (100 mW/cm²), χρησιμοποιώντας έναν ηλιακό προσομοιωτή λάμπας Ξένου Oriel (LS0104) 150W. Το μικρότερο ρεύμα στη διάταξη που παράγεται από ο-ξυλόλιο σε σύγκριση με αυτή από χλωροβενζόλιο μετά την ανόπτηση μπορεί πιθανώς να εξηγηθεί από μια διαφορά στην μορφολογία του φωτοενεργού στρώματος. Οι μορφολογικές διαφορές προκαλούνται κυρίως λόγω των διαφορών στις ιδιότητες του διαλύτη, όπως το σημείο βρασμού, η πίεση ατμού, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση και η πολικότητα. Μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η διαλυτότητα, που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό συσσωματωμάτων ήδη στο διάλυμα. Η συσσωμάτωση και η πήξη μπορεί να έχουν μεγάλη επίδραση στην τελική μορφολογία και απόδοση της διάταξης.

Πίνακας 7. Χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διατάξεων, κατασκευασμένων από διάφορους διαλύτες με ή χωρίς θερμική ανόπτηση (διάρκειας 10min στους 110°C).

Device (solvent, annealing)	Jsc [mA/cm ²]	Voc [Volt]	FF	η [%]
Chlorobenzene, non annealed	3.64	0.572	0.296	0.62
Chlorobenzene, annealed	7.75	0.546	0.572	2.42
o-Xylene, non annealed	4.71	0.507	0.332	0.79
o-Xylene, annealed	7.05	0.535	0.581	2.19

(Galagan et al., 2011b).

4.4 ΜΕΓΕΘΟΣ (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ)

Το βήμα από την επεξεργασία εργαστηριακής κλίμακας προς τη βιομηχανική παραγωγή προϋποθέτει αναβάθμιση του μεγέθους των μεμονωμένων στοιχείων και των πλαισίων παραγωγής. Τι συμβαίνει όταν το μέγεθος των στοιχείων αυξάνεται; Ποια είναι η επίδραση του μεγέθους σχετικά με την επίδοση των διατάξεων ΟΦΒ; Ποιο είναι το μέγιστο μέγεθος ενός στοιχείου, χωρίς σημαντικές απώλειες απόδοσης; Πώς να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες απόδοσης κατά τη διάρκεια της μεγέθυνσης; Ποια είναι η βέλτιστη διάσταση ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου; Απαντήσεις σε αυτά τα ερωτήματα θα πρέπει να δοθούν σε αυτή την ενότητα.

Η μεγέθυνση της ενεργού περιοχής των διατάξεων ηλιακών στοιχείων συνήθως οδηγεί σε απώλειες απόδοσης (Al-Ibrahim κ.ά., 2004, Gupta κ.ά., 2008, Lungenschmied κ.ά., 2007, Manor κ.ά., 2011). Η τάση των απωλειών εξαρτάται έντονα από την αντίσταση φύλλου του ηλεκτροδίου. Έτσι, μεγέθυνση ενεργών περιοχών τετράγωνου σχήματος από 0,09 cm² έως 6 cm² οδηγεί σε απώλεια της απόδοσης περίπου 20%, για διατάξεις με βάση το ΙΤΟ, που παρασκευάζονται σε γυάλινα υποστρώματα (Πίνακας 8). Οι καμπύλες J-V των διατάξεων φαίνονται στο Σχήμα 11.

Active area, cm ² (cm x cm)	Jsc [mA/cm ²]	Voc [Volt]	FF	η [%]
0.09 (0.3 x 0.3)	7.75	0.546	0.572	2.42
$6(2 \times 3)$	746	0.530	0.478	1 89

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκών διατάξεων με διάφορες ενεργές περιοχές.

(Galagan et al., 2011b).



(Galagan et al., 2011b), Copyright 2010, Elsevier B.V.).

Σχήμα 11. Καμπύλες J-V διατάξεων εναποτεθιμένων από διάλυμα χλωροβενζολίου με διάφορα μεγέθη ενεργού περιοχής: 0,09 cm² και 6 cm².

Η απόδοση των διατάξεων δείχνει ταχεία πτώση κατά την αύξηση του πλάτους των ηλιακών στοιχείων (Lungenschmied κ.ά., 2007). Με την προσθήκη στη μία πλευρά του στοιχείου ενός συλλέκτη φορτίου ή ενός ζυγού για την άνοδο και στην απέναντι πλευρά ενός συλλέκτη φορτίου ή ενός ζυγού για την κάθοδο, μόνο το πλάτος του ηλεκτροδίου παίζει ρόλο στην προκύπτουσα απόδοση της διάταξης. Για να κρατηθούν όσο το δυνατόν μικρότερες οι απώλειες αντίστασης στο ηλεκτρόδιο, το πλάτος πρέπει να είναι στενό και οι επαφές να λαμβάνονται στη μεγάλη πλευρά. Με βάση πειραματικά ευρήματα (Al-Ibrahim κ.ά., 2004, Gupta κ.ά., 2008, Lungenschmied κ.ά., 2007) και θεωρητικά μοντέλα (Lungenschmied κ.ά., 2007),

επεξηγήθηκε ότι αναμένονται σημαντικές απώλειες στην απόδοση των ηλιακών στοιχείων όταν το πλάτος του στοιχείου είναι μεγαλύτερο από 1 cm. Η αποτελεσματική κάλυψη μεγάλης έκτασης είναι δυνατή μόνο με τη διασύνδεση πολλών διατάξεων.

4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

Το ισχυρότερο κίνητρο για την ανάπτυξη της οργανικής φωτοβολταϊκής τεχνολογίας (ΟΦΒ) είναι το χαμηλό δυνητικό κόστος, με βάση τη χρήση υλικών και υποστρωμάτων χαμηλού κόστους, τη χρήση διαδικασιών που δε χρειάζονται κενό αέρος και απαιτούν σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (<120°C), καθώς και η πολύ υψηλή ταχύτητα παραγωγής που μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση τεχνικών εκτύπωσης και επίστρωσης roll-to-roll. Το οξείδιο ινδίου κασσιτέρου (ITO) είναι ένα από τα κύρια στοιχεία αύξησης του κόστους στις παρούσες διατάξεις ΟΦΒ λόγω του υψηλού κόστους του ινδίου, της αναγκαιότητας εναπόθεσης και ανόπτησης εν κενώ με σχετικά χαμηλές αποδόσεις (τυπικά χρησιμοποιείται ψεκασμός με μέσο στόχο κατανάλωσης περίπου 50-60%) και των πολλών σταδίων σχηματοποίησής του. Το να παραλείπαμε το ΙΤΟ από το σχεδιασμό της διάταξης θα συνέβαλε σημαντικά στην μείωση του κόστους παραγωγής. Ένα δεύτερο επιχείρημα για την παράληψη του ΙΤΟ από τις διατάξεις ΟΦΒ είναι η μηγανική ευελιξία. Η εύθραυστη στρώση ΙΤΟ μπορεί εύκολα να ραγίσει, οδηγώντας σε μείωση της αγωγιμότητας και, ως αποτέλεσμα, υποβάθμιση της απόδοσης της διάταξης. Το γεγονός αυτό φυσικά έρχεται σε αντίθεση με την ιδέα του να έχουμε εξαιρετικά ευέλικτα στοιχεία ΟΦΒ. Ένα τρίτο επιχείρημα για την παράλειψη του ΙΤΟ σε εφαρμογές ΟΦΒ είναι η περιορισμένη αγωγιμότητά του όταν αποτεθεί σε πλαστικά φύλλα. Με χαρακτηριστικές αντιστάσεις φύλλου 40-80 Ohm/, επιτρέπει μέγιστο πλάτος μεμονωμένου στοιγείου μόνο γύρω στα 6-10 mm. Μεγαλύτερα πλάτη στοιχείου θα είχαν άμεση αρνητική επίπτωση στην απόδοση. Ένα τέταρτο επιχείρημα για την παράλειψη του ΙΤΟ στις ευέλικτες διατάξεις ΟΦΒ σχετίζεται με την περιορισμένη θερμοκρασία ανόπτησης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλαστικά υποστρώματα. Αυτό προκαλεί τις υψηλότερες αγωγιμότητες φύλλου όπως αναφέρθηκε προηγουμένως σε σχέση με αυτές που συναντάμε σε γυαλί που είναι 10-20 Ohm/. Εκτός αυτού, αυτές έχουν επίσης αποτελέσμα πιο τραχεία επιφάνεια σε σύγκριση με το ΙΤΟ σε γυαλί. Αυτή η ανεπιθύμητη τραχύτητα και οι προκύπτουσες αιχμές στην επιφάνεια θα θέσουν σε κίνδυνο με τη σειρά τους την αξιόπιστη εναπόθεση των λεπτών και ομοιογενών ηλεκτροενεργών στρωμάτων στην κορυφή του ITO. Θα παρουσιαστούν και θα αξιολογηθούν εναλλακτικά ηλεκτρόδια χωρίς ΙΤΟ για χρήση σε διατάξεις ΟΦΒ μεγάλης έκτασης. Επιπλέον, θα παρουσιαστούν μέθοδοι παραγωγής αυτών των ηλεκτροδίων χωρίς ΙΤΟ με μεθόδους εκτύπωσης και επικάλυψης.

Αυτό που κάνει κυρίως ελκυστικότερα τα οργανικά ηλιακά στοιχεία είναι το δυνατό χαμηλό κόστος λόγω της βασισμένης στη λύση roll-to-roll κατασκευής. Ωστόσο, επί του παρόντος, η κατασκευή των (διαφανών) ηλεκτροδίων γίνεται συνήθως με

εναπόθεση εν κενώ. Ο συνδυασμός εκτυπωμένων οργανικών στρώσεων και ηλεκτροδίων εναποτεθημένων εν κενώ αυξάνει το κόστος τέτοιων διατάξεων ΟΦΒ. Έτσι, για να επιτευχθεί ο στόχος της παραγωγής χαμηλού κόστους, όλες οι στρώσεις στις διατάξεις ΟΦΒ πρέπει να υφίστανται επεξεργασία με διάλυμα. Υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις, όπου έχουν αναφερθεί ΟΦΒ επεξεργασμένες καθ' όλα σε διάλυμα με ανεστραμμένες δομές (Krebs κ.ά., 2011, Ming-Yi κ.ά., 2010, Hagemann κ.ά., 2008, Hsiao κ.ά., 2009). Αλλά σε αυτές τις δημοσιεύσεις μόνο το άνω ηλεκτρόδιο είναι εκτυπωμένο. Το κάτω ηλεκτρόδιο είναι ακόμα ΙΤΟ, το οποίο εναποτίθεται εν κενώ. Διατάξεις ΟΦΒ χωρίς ΙΤΟ με επεξεργασία διαλύματος του άνω ηλεκτροδίου έχει παρουσιαστεί στην (Manceau κ.ά., 2011, Krebs, 2009e), αλλά σε αυτές τις περιπτώσεις, το κάτω ηλεκτρόδιο είναι μία μεταλλική στρώση εναποτεθημένη εν κενώ. Εξ ολοκλήρου επεξεργασία σε διάλυμα πολυμερών ηλιακών στοιχείων απαλλαγμένων από ITO και από στάδια επικάλυψης εν κενώ έχουν αναφερθεί (Krebs, 2009a), όπου το κάτω ηλεκτρόδιο είναι μια στερεή στρώση τυπωμένου Ag και ZnO. Η εκτύπωση του άνω ηλεκτροδίου έγει λιγότερο μελετηθεί σε μια συμβατική διαμόρφωση διάταξης, ωστόσο, έχει περιγραφεί η επιτυχής κατασκευή ηλιακών στοιχείων με ZnO νανο-κλίμακας ως στρώση απόσβεσης και τυπωμένες με inkjet κάθοδο αργύρου (Eom κ.ά., 2008). Η επεξεργασία Roll-to-roll ηλεκτροδίων που μπορούν να υποστούν επεξεργασία σε διάλυμα θα συμβάλει σημαντικά στην παραγωγή χαμηλού κόστους διατάξεων ΟΦΒ.

4.5.1 Ηλεκτρόδιο ΙΤΟ (οξείδιο ινδίου κασσιτέρου)

Η απόδοση των ηλιακών στοιχείων εξαρτάται από τις διαστάσεις των ηλεκτροδίων και την αντίσταση φύλλου τους. Τυπικά, η αντίσταση φύλλου ΙΤΟ/γυάλινου υποστρώματος είναι 10-15 Ω/ \Box , ενώ η αντίσταση φύλλου ΙΤΟ σε υπόστρωμα ΡΕΤ είναι περίπου 60 Ω/ \Box . Κατά την αύξηση του πλάτους του ηλιακού στοιχείου δείχθηκε ταχεία πτώση της απόδοσης (Σχήμα 12(a)). Ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε πολύ ταχύτερη πτώση στην περίπτωση υποστρώματος φύλλου με υψηλότερη αντίσταση φύλλου. Έτσι, η απόδοση των ηλιακών στοιχείων επί πλαστικού υποστρώματος πέφτει σχεδόν δύο φορές σε σχέση με το στοιχείο σε γυάλινο υπόστρωμα, για διατάξεις με ενεργή περιοχή 2x2 cm². Η αντίσταση σειράς που προκαλείται από την αντίσταση φύλλου του ηλεκτροδίου μπορεί να μειώσει δραματικά τη συλλογή φορτίου στη διάταξη. Οι καμπύλες J-V διατάξεων σε υπόστρωμα γυαλιού και φύλλου φαίνονται στο Σχήμα 12(b).



Σχήμα 12. a) Υπολογισμένη θεωρητική απόδοση μετατροπής ενέργειας μονού ορθογώνιου οργανικού ηλιακού στοιχείου P3HT/PCBM ως συνάρτηση του πλάτους του ηλεκτροδίου. Δείχνονται δύο περιπτώσεις αντίστασης. b) Καμπύλες J-V διατάξεων ενεργού περιοχής 4 cm², παρασκευασμένων σε υποστρώματα γυαλιού και λεπτού μεταλλικού φύλλου.

Εντός ρεαλιστικών πλαισίων αντιστάσεων υποστρώματος (15-60 Ω/□), η συνολική απόδοση της διάταξης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πλάτος του ηλεκτροδίου. Για να κρατήσουμε τις απώλειες αντίστασης στο ηλεκτρόδιο όσο το δυνατόν μικρότερες, το πλάτος πρέπει να είναι στενό και οι επαφές να λαμβάνονται στη μεγάλη πλευρά. Αυτό ελαχιστοποιεί την απόσταση που πρέπει να ταξιδέψουν στο ηλεκτρόδιο ΙΤΟ, που προβάλλει αντίσταση, τα φορτία που εξέρχονται από το ενεργό στρώμα.

Η επεξεργασία σε πλαστικά φύλλα, όπως PEN και PET, συνήθως περιορίζεται σε θερμοκρασίες γενικά κάτω από 100°C. Έτσι η ποιότητα του στρώματος ITO δεν είναι η βέλτιστη. Πρώτα απ' όλα, αυτό έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη αντίσταση φύλλου του ITO σε πλαστικά υποστρώματα, όπως φαίνεται παραπάνω. Επιπλέον η επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία οδηγεί σε αυξημένη τραχύτητα επιφάνειας σε σύγκριση με την ανόπτηση του ITO σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως για το ITO σε γυαλί. Το φύλλο PET επικαλυμμένο με ITO τυπικά χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός τεράστιου αριθμού αιχμών, οι οποίες δημιουργούν ανεπιθύμητα βραχυκυκλώματα στις διατάξεις ΟΦΒ. Το Σχήμα 13 απεικονίζει την τοπολογία των εικόνων AFM (μικροσκοπίου ατομικής δύναμης) του ITO σε γυαλί και ITO σε φύλλο PET. Η διαρροή ρεύματος λόγω βραχυκυκλωμάτων υποδεικνύεται από τον κατώτερο συντελεστή πλήρωσης και τη μειωμένη τιμή του ρεύματος βραχυκύκλωσης.



(Galagan et al., 2011b), Copyright 2010, Elsevier B.V.).



Ένα άλλο μειονέκτημα των στρωμάτων TCO και ειδικότερα του ITO, είναι η ευθραυστότητά τους. Η άνοδος ITO έχει κρίσιμη ακτίνα κάμψης περίπου 8 mm, μέχρι την οποία το φιλμ μπορεί να αντέξει το φορτίο χωρίς αύξηση στην αντίσταση (Paetzold κ. ά., 2003). Ωστόσο ο αριθμός των κύκλων κάμψεως, ακόμα και με μικρή ακτίνα κάμψης, θα επηρεάσει την αντίσταση του ITO. Το ITO σπάει μάλλον γρήγορα και δείχνει αύξηση στην αντίσταση, η οποία θα επηρεάσει αρνητικά την απόδοση των οργανικών ηλιακών στοιχείων. Πέρα από αυτό, η περιορισμένη διαθεσιμότητα των υλικών, όπως το ίνδιο, οδηγεί σε υψηλό κόστος των επιστρώσεων με ITO. Στο (Krebs κ.ά., 2010) εκτιμήθηκε ότι το κόστος των συνήθων εμπορικά διαθέσιμων υποστρωμάτων PET/ITO, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή roll-to-roll οργανικών ηλιακών στοιχείων, είναι περισσότερο από το μισό του συνολικού κόστους των υλικών που απαιτούνται για την κατασκευή των πλαισίων ΟΦΒ.

4.5.2 Διαφανές ηλεκτρόδιο χωρίς ΙΤΟ

Το μεγαλύτερο κίνητρο για την ανάπτυξη της τεχνολογίας οργανικών ηλιακών στοιχείων είναι το χαμηλό δυνητικό κόστος, με βάση τη χρήση υλικών και υποστρωμάτων χαμηλού κόστους και των πολύ μεγάλων δυνητικών ταχυτήτων παραγωγής που μπορεί να επιτευχθεί με τεχνικές εκτύπωσης και επίστρωσης roll-toroll (Medford κ.ά., 2010, Krebs, 2009d, Krebs, 2009e, Krebs, 2009b, Galagan κ.ά., 2011b, Blankenburg κ.ά., 2009). Παρόλα αυτά, το οξείδιο ινδίου κασσιτέρου (ITO), το οποίο χρησιμοποιείται συχνά ως διαφανές ηλεκτρόδιο, είναι ένα από τα κύρια στοιχεία αύξησης του κόστους σις παρούσες φωτοβολταϊκές διατάξεις (Krebs, 2009e, Krebs κ.ά., 2010, Espinosa κ.ά., 2011). Το δεύτερο επιχείρημα για την παράληψη του ITO από τις διατάξεις ΟΦΒ είναι η μηχανική ευελιξία. Η εύθραυστη στρώση ITO μπορεί εύκολα να ραγίσει, οδηγώντας σε μείωση της αγωγιμότητας και συνεπώς σε μείωση της απόδοσης της διάταξης. Ένα τρίτο επιγείρημα είναι η πολύπλοκη σχηματοποίηση του στρώματος ΙΤΟ που απαιτεί πολλά χημικά. Πολλές προσπάθειες έχουν κατευθυνθεί στην ανάπτυξη υψηλής αγωγιμότητας πολυμερών υλικών όπως πολυ (3,4-ethylenedioxythiophene): πολυ (4-στυρόλιο σουλφονικό) (PEDOT:PSS). Η αντικατάσταση του ΙΤΟ από το εξαιρετικά αγώγιμο PEDOT:PSS έχει διερευνηθεί και να αναφερθεί εντατικά (Zhou κ.ά., 2009, Winther-Jensen & Krebs, 2006, Hau κ.ά., 2009, Chang κ.ά., 2008, Ahlswede κ.ά., 2008, Jun-Seok, 2011). Ωστόσο, οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις με μόνο ένα ηλεκτρόδιο PEDOT:PSS δεν παρέγουν υψηλή απόδοση για μεγάλης έκτασης διατάξεις λόγω της περιορισμένης αγωγιμότητας του PEDOT:PSS, η οποία είναι τυπικά μέχρι 500 S/m. Η αύξηση του πάχους του στρώματος μπορεί να μειώσει την αντίσταση φύλλου, αλλά την ίδια στιγμή αυτό μειώνει τη διαφάνεια. Η μείωση της διαφάνειας έχει αρνητική επίδραση στο ρεύμα βραγυκύκλωσης και οδηγεί σε απώλειες απόδοσης (Hau κ.ά., 2009). Η καμπύλη J-V της διάταξης 2 cm² με το υψηλά αγώγιμο PEDOT:PSS (HC-Pedot) ως ηλεκτρόδιο φαίνεται στο Σχήμα 14. Ένας τέτοιος τύπος διάταξης χαρακτηρίζεται από χαμηλό συντελεστή πλήρωσης λόγω της περιορισμένης αγωγιμότητας του στρώματος PEDOT:PSS. Ο συντελεστής πλήρωσης εξαρτάται από την αντίσταση σειράς (Rs) των ηλιακών στοιχείων. Εδώ, η μεγάλη αντίσταση φύλλου του ηλεκτροδίου μπορεί, ως εκ τούτου, να μειώσει το συντελεστή πλήρωσης. Την ίδια στιγμή, η Voc δεν αλλάζει. Το μειωμένο Jsc μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει από την πολύ υψηλή τιμή της αντίστασης σειράς. Κανονικά, το Jsc δεν αλλάζει πολύ με την αύξηση της Rs, και αρχίζει μόνο να αλλάζει για πολύ μεγάλες τιμές του Rs (Servaites κ.ά., 2010), όπως στην προκειμένη περίπτωση.



Σχήμα 14. Καμπύλες J-V διατάξεων ΟΦΒ ενεργού περιοχής 4 cm² με διάφορες ανόδους: a) ΙΤΟ σε γυαλί, b) ΙΤΟ σε PEN, c) ΥΑ ΡΕΟΟΤ σε γυαλί, d) ΥΑ ΡΕΟΟΤ με μεταλλικό πλέγμα σε γυαλί.

Η βελτίωση της αγωγιμότητας ενός τέτοιου ηλεκτροδίου πολυμερούς είναι δυνατή συνδυάζοντάς το με ένα μεταλλικό πλέγμα, το οποίο είτε εξατμίζεται θερμικά μέσω μικρο-δομημένων μασκών σκιάς (Zimmermann κ.ά., 2007, Glatthaar κ.ά., 2005) είτε διαμορφώνεται με λιθογραφική μέθοδο (Zou κ.ά., 2010, Tvingstedt & Inganäs, 2007). Ωστόσο η φωτολιθογραφία είναι μια πολύπλοκη και γρονοβόρα διαδικασία πολλαπλών σταδίων, η οποία απαιτεί δαπανηρές εγκαταστάσεις. Επιπλέον η φωτολιθογραφική διαδικασία δημιουργεί μεγάλο όγκο επικίνδυνων αποβλήτων. Οι τεχνικές απόθεσης εν κενώ για την κατασκευή πλεγμάτων συλλογής ρεύματος δεν είναι τόσο δαπανηρές όσο η φωτολιθογραφία, αλλά είναι ενεργοβόρες και δίνουν σχηματοποίηση με χαμηλή ανάλυση. Η εναπόθεση σε μέταλλο με ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση είναι απλούστερη από τη φωτολιθογραφία, αλλά είναι μάλλον αργή και περιβαλλοντικά ανεπιθύμητη, καθώς δημιουργεί πολλά απόβλητα. Η απόθεση ενός πλέγματος Ag με αντιστροφή μεταφοράς διάχυσης, η οποία είναι μια ειδική φωτογραφική τεχνική, έχει αναφερθεί (Aernouts κ. ά., 2004). Η τεχνική αυτή είναι πλήρως συμβατή με την επεξεργασία roll-to-roll μεγάλης έκτασης, δίνοντας μεταλλικά αγώγιμα μοτίβα Ag σε πλαστικό υποστήριγμα. Ένας άλλος τρόπος για την κατασκευή πλεγμάτων είναι η εκτομή με λέιζερ. Όμως αυτή η τεχνική δεν είναι η καλύτερη επιλογή για την παρασκευή των πλεγμάτων λόγω της χαμηλής ταχύτητας της διαδικασίας, κατά την οποία θα πρέπει να απομακρυνθεί περισσότερο από το 90% της επιφάνειας. Ακόμη ο σγηματισμός ρινισμάτων θα περιπλέξει την παρασκευή λεπτών οργανικών ηλιακών στοιχείων. Η εκτύπωση του μεταλλικού πλέγματος ωστόσο είναι μια καλή εναλλακτική και είναι προαπαιτούμενη για μια πλήρως τυπωμένη διάταξη ΟΦΒ, επιτρέποντας την κατασκευή χαμηλού κόστους. Ασημένια πλέγματα μεταξοτυπίας (Krebs, 2009d, Krebs κ.ά., 2011) χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σε μία ανεστραμμένη διάταξη ΟΦΒ επεξεργασίας roll-to-roll, όπου το πλέγμα είναι το στρώμα που τυπώνεται τελευταίο στις διατάξεις. Πλαίσια συλλογής ρεύματος τυπωμένα με inkjet ως μέρος σύνθετης ανόδου σε μια συμβατική διάταξη ΟΦΒ βελτίωσαν σημαντικά την απόδοση διατάξεων χωρίς ΙΤΟ με διαφανή ηλεκτρόδια με βάση το PEDOT (Σχήμα 14). Σε αυτή την περίπτωση το πλέγμα είναι το στρώμα που τυπώνεται πρώτο στη διάταξη (Galagan κ. ά., 2010). Η ενσωμάτωση ενός αγώγιμου πλέγματος μειώνει σημαντικά την αντίσταση της πολυμερούς ανόδου. Παρά το γεγονός ότι ένα μονού περάσματος τυπωμένο με inkjet πλέγμα συλλογής ρεύματος παρουσιάζει αντίσταση φύλλου 15Ω/ για μια περιοχή κάλυψης πλέγματος 7,2%, η οποία εξακολουθεί να είναι μεγάλη τιμή για τις διατάξεις μεγάλης έκτασης, ούτως ή άλλως, είναι καλύτερο από ό,τι μπορεί να επιτευχθεί με το ΙΤΟ σε εύκαμπτο υπόστρωμα και συγκρίσιμο με το ΙΤΟ σε γυαλί. Η αγωγιμότητα του πλέγματος μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση του ύψους της γραμμής, αλλά η αύξηση στην τοπολογία του πλέγματος θα μπορούσε να καταστήσει αδύνατη την επικάλυψη του πλέγματος με τις ακόλουθες λεπτές ηλεκτροενεργές στρώσεις της διάταξης.

Η ενσωμάτωση των πλεγμάτων αργύρου στη δομή των οργανικών ηλιακών στοιχείων, όμως, έχει ορισμένους περιορισμούς. Αυτά τα ασημένια πλέγματα καλύπτουν ένα τμήμα της επιφάνειας, καθιστώντας το τμήμα αυτό αδιαπέραστο από το φως. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η κάλυψη της επιφάνειας θα πρέπει να είναι περιορισμένη. Ένας άλλος λόγος είναι η υψηλή τιμή του Ag. Πλέγματα σε σχήμα κηρήθρας τυπωμένα με inkjet με μέγεθος βήματος 5 mm και ορισμένη τιμή πλάτους της γραμμής 100 μm, θα πρέπει να παρέχουν επιφάνεια κάλυψης περίπου 4%. Ωστόσο, παρατηρείται μια αναντιστοιγία στις θεωρητικές και τις πειραματικές τιμές. Πλέγματα τυπωμένα με inkjet που αναφέρθηκαν από τους (Galagan κ.ά., 2010) έχουν συντελεστή αναντιστοιχίας γεωμετρίας 1,48. Πρώτα απ' όλα, λόγω της κακής πρόσφυσης της μελάνης Ag στο υπόστρωμα υποδοχής (σε αυτήν την περίπτωση το άνω στρώμα του φράγματος, Si_xN_y) το παρατηρούμενο πλάτος της γραμμής είναι 180 μm αντί των 100 μm. Αυτό αυξάνει την αναμενόμενη επιφάνεια κάλυψης από 4% σε 7,2%. Επίσης, η μετρούμενη αντίσταση φύλλου αυτών των πλεγμάτων είναι περίπου κατά ένα συντελεστή 2,4 μεγαλύτερη από ό,τι είγε προβλεφθεί. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει από την ποσότητα της εναποτεθημένης μελάνης, η οποία είναι κατά ένα συντελεστή 1,5 μικρότερη από τα αναμενόμενα και εν μέρει από την εξάρτηση της αντίστασης από το πλάτος γραμμής (όσο πιο λεπτές είναι οι γραμμές, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση των τυπωμένων αγώγιμων γραμμών που πυροσυσσωματώνεται σε μια δεδομένη κατάσταση – χρόνο και θερμοκρασία). Η οπτική μικροσκοπική εικόνα και το τυπικό προφίλ γραμμής των γραμμών πλέγματος αργύρου τυπωμένων με inkjet σε φιλμ φράγματος επικαλυμμένο με PEN παρουσιάζεται στο Σχήμα 15(a),(b).



(c and d reproduced with permission from (Galagan et al., 2011a), Copyright 2010, Elsevier B.V.).

Σχήμα 15. a) Εικόνα 50x οπτικού μικροσκοπίου και b) τυπικό προφίλ γραμμής των γραμμών πλέγματος αργύρου τυπωμένων με inkjet σε φιλμ φράγματος επικαλυμμένο με PEN, c) Εικόνα 50x οπτικού μικροσκοπίου και d) τυπικό προφίλ γραμμής μελάνης Inktec TEC-PA-010 με εκτύπωση μεταξοτυπίας.

Περαιτέρω βελτίωση της επίδοσης της διάταξης είναι δυνατή με τη βελτίωση της αγωγιμότητας του πλέγματος, η οποία είναι δυνατή με εφαρμογή μεγαλύτερης ποσότητας αργύρου, χωρίς να αυξηθεί η περιοχή κάλυψης του πλέγματος. Με την εκτύπωση inkjet αυτό είναι δυνατό με τη χρήση πολλαπλών περασμάτων εκτύπωσης. Μια άλλη εναλλακτική λύση είναι η εκτύπωση μεταξοτυπίας για τα πλέγματα (Galagan κ.ά., 2011a). Τα μελάνια της μεταξοτυπίας είναι πιο παχύρρευστα, έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεό υλικό και ως εκ τούτου έχουν μεγαλύτερο προφίλ γραμμών (Σχήμα 15(c),(d)) και καλύτερη αγωγιμότητα. Το αποτελεσματικό πλάτος γραμμής των γραμμών πλέγματος τυπωμένων με μεταξοτυπία είναι 160 μm (αν και έχει καθοριστεί σε 100 μm), με αποτέλεσμα περιοχή κάλυψης 6,4% αντί του 4%. Το μέσο τυπωμένο ύψος γραμμής είναι μεγαλύτερο από το αναμενόμενο (1.5 μm αντί για 1 μm). Μετά τη σύντηξη το πλέγμα επέδειξε αντίσταση φύλλου 1 Ω/□, η οποία βρίσκεται σε μεγάλη συμφωνία με τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή. Η χαμηλή τιμή της Rs είναι πολύ αποτελεσματική για μεγαλύτερης έκτασης διατάξεις ΟΦΒ. Όμως εν τέλει η υπερεπικάλυψη του πλέγματος με PEDOT:PSS χρησιμοποιώντας επικάλυψη με περιδίνηση δεν ήταν επιτυχής λόγω του ύψους των γραμμών. Αυτό το πρόβλημα λύθηκε με την ενσωμάτωση του πλέγματος στο στρώμα φραγμού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 16. Με αυτό τον τρόπο, ελήφθη μια λεία επιφάνεια, που περιέχει το πλέγμα συλλογής ρεύματος, (βλέπε Σχήμα 16(c)).



(Galagan et al., 2011a), Copyright 2010, Elsevier B.V.).

Σχήμα 16. Σχηματική αναπαράσταση πλεγμάτων συλλογής ρεύματος a) τυπωμένου στο άνω μέρος, b) ενσωματωμένου στο στρώμα φραγμού, c) Προφίλ Dektak της επιφάνειας με ενσωματωμένο πλέγμα.

Οι καμπύλες J-V των διατάξεων 2x2 cm² με ενσωματωμένα πλέγματα συλλογής ρεύματος με εκτύπωση μεταξοτυπίας φαίνονται στο Σχήμα 17(a). Η διαφορά στην πυκνότητα ρεύματος των διατάξεων με τέτοια πλέγματα έναντι των διατάξεων που έχουν ως βάση το ITO μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει από τις απώλειες σκίασης λόγω των πλεγμάτων. Με το μοτίβο κυψελωτής 6,4% της επιφάνειας καλύπτεται από το πλέγμα, ενώ με το μοτίβο γραμμών καλύπτεται το 8% της επιφάνειας. Αυτό εξηγεί τη διαφορά στο Jsc μεταξύ των δύο διατάξεων που βασίζονται σε πλέγμα.

Εκτός από τις απώλειες σκίασης λόγω του πλέγματος, πρέπει να ληφθεί υπόψη η διαφορά μεταξύ της διαφάνειας του διπλού στρώματος ΙΤΟ/χαμηλά αγώγιμου PEDOT και του υψηλά αγώγιμου PEDOT. Το στρώμα 120 nm από ΙΤΟ σε PEN παρέχει μέση μετάδοση 90% επί του ορατού φάσματος (400-700 nm). Η επόμενη

στρώση 40 nm χαμηλά αγώγιμου PEDOT απορροφά επίσης ένα τμήμα του ηλιακού φάσματος. Το ερώτημα τώρα είναι: αυτό το διπλό στρώμα θα παρέχει μικρότερη ή μεγαλύτερη διαφάνεια σε σχέση με το στρώμα πάχους 100 nm του υψηλά αγώγιμου PEDOT σε συνδυασμό με ένα πλέγμα με δεδομένη επιφάνεια κάλυψης; Τα φάσματα μετάδοσης των στοιβών PEN/φράγμα/ITO/40 nm XA PEDOT και PEN/φράγμα/100 nm YA PEDOT φαίνονται στο Σχήμα 17(b).



Σχήμα 17. a) Καμπύλες J-V εύκαμπτων διατάξεων ΟΦB με ενεργό περιοχή 4 cm² με διάφορες ανόδους, b) Δ ιαπερατότητα των συστοιχιών της διάταξης.

Τα φάσματα εκπομπής υποδεικνύουν ότι η μετάδοση του φωτός μέσα στο φωτοενεργό στρώμα είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της διάταξης που βασίζεται σε ΙΤΟ. Η στρώση υψηλής αγωγιμότητας PEDOT πάχους 100 nm έχει σχετικά υψηλή απορρόφηση στην ορατή περιοχή. Σε συνδυασμό με ένα πλέγμα γίνεται ακόμη χειρότερα. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγήσει εν μέρει τη διαφορά στο μετρούμενο ρεύμα στους δύο τύπους διάταξης. Επίσης θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση παρεμβολών. Το πάχος του ενεργού στρώματος (~220 nm), σύμφωνα με την οπτική μοντελοποίηση (Moule κ.ά., 2006, Moulé & Meerholz, 2007) ήταν η βέλτιστη για τις διατάξεις που βασίζονται σε ΙΤΟ με στρώμα PEDOT πάχους 40 nm. Τέτοια αναλογία στα πάχη των στρωμάτων παρέχει μέγιστη τιμή της Jsc. Παραλείποντας το ITO και αντικαθιστώντας το χαμηλής αγωγιμότητας PEDOT με υψηλά αγώγιμο με διαφορετικό πάχος στρώματος θα μπορούσε να προκαλέσει τη μετατόπιση του μέγιστου Jsc που προκαλείται από παρεμβολή. Μόνο περαιτέρω μοντελοποίηση για τα βέλτιστα πάχη των στρωμάτων μπορεί να βοηθήσει να εξηγηθούν περαιτέρω αυτά τα αποτελέσματα. Τα μη βελτιστοποιημένα πάχη στρωμάτων μπορεί επίσης να συμβάλλουν στις ελαφρώς χαμηλότερες τιμές της Jsc σε διατάξεις χωρίς ITO. Επιπλέον, όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, η επίδραση σκίασης των πλεγμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος στις διατάξεις χωρίς ITO. Το σύνολο όλων αυτών των παραγόντων εξηγεί γιατί η πυκνότητα ρεύματος στις βασισμένες σε ITO και στις χωρίς ITO διατάξεις χωρίς ITO είναι δυνατές με τη μείωση της επίδρασης σκίασης (ελαχιστοποιώντας το πλάτος της γραμμής στα πλέγματα), με την αύξηση της διαφάνειας του υψηλής αγωγιμότητας PEDOT και με την περαιτέρω βελτιστοποίηση του πάχους στρώσης.

Τα ηλιακά στοιχεία που περιέχουν τη σύνθετη άνοδο έναντι των βασισμένων σε ΙΤΟ διατάξεων δείχνουν σχεδόν τις ίδιες τιμές τάσης ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), αλλά οι παράγοντες πλήρωσης διαφέρουν σημαντικά. Η εισαγωγή ενός αγώγιμου πλέγματος με αντίσταση φύλλου 1 Ω/ \Box στις φωτοβολταϊκές διατάξεις βελτιώνει σημαντικά τον παράγοντα πλήρωσης των διατάξεων 2x2 cm². Η υψηλή αγωγιμότητα του PEDOT είναι πολύ σημαντική, καθώς το YA PEDOT εξακολουθεί να είναι υπεύθυνο για τη συλλογή ρεύματος στην περιοχή μεταξύ των γραμμών πλέγματος. Επιπλέον η απόσταση μεταξύ των γραμμών πλέγματος είναι μια σημαντική παράμετρος για την επιτυχή συλλογή ρεύματος. Στο (Zimmermann κ.ά., 2007) έχει υπολογιστεί το βέλτιστο μέγεθος βήματος σε τυλιγόμενες διατάξεις ΟΦΒ για σκευάσματα PEDOT με διαφορετικές αγωγιμότητες. Στο (Galagan κ.ά., 2011a) έχουν ελεγχθεί δύο διαφορετικά μεγέθη βήματος. Τα αποτελέσματα απεικονίζουν ότι η διάταξη με το μοτίβο κηρήθρας με μέγεθος βήματος 5 mm.

Όπως δείχνουν τα δεδομένα, η αντικατάσταση του ΙΤΟ με μια σύνθετη άνοδο, που αποτελείται από συνδυασμό μεταλλικού πλέγματος και YA PEDOT, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης για διατάξεις 2x2 cm². Μελλοντικές εργασίες θα επικεντρωθούν στη μεγιστοποίηση της έκτασης των στοιχείων, χωρίς σημαντικές απώλειες απόδοσης με τη χρήση βελτιστοποιημένων δομών πλέγματος. Αυτό θα επιτρέψει ουσιαστική αύξηση της ενεργού περιοχής των πλαισίων ΟΦΒ, η οποία με τη σειρά της θα αυξήσει το τελικό Wp/m².

Ένα επιπλέον πολύ σημαντικό επιχείρημα για την υποστήριξη της προσέγγισης χωρίς ΙΤΟ με πλέγματα συλλογής ρεύματος και υψηλά αγώγιμο PEDOT είναι η παρατηρούμενη βελτιωμένη σταθερότητα των εν λόγω διατάξεων. Στο (Galagan κ. ά., 2010) έχει συγκριθεί η διάρκεια ζωής των διατάξεων των βασισμένων σε ΙΤΟ και αυτών χωρίς ΙΤΟ. Έχει πραγματοποιηθεί μελέτη για την εγγενή σταθερότητα των διατάξεων χωρίς ΙΤΟ και σύγκριση με τις «πρότυπες» διατάξεις βασισμένες σε ΙΤΟ

διατάξεις με την ακόλουθη σύνθεση: "γυαλί/πλέγμα Ag/YA PEDOT σε /P3HT:PCBM/LiF/Al/μεταλλική ενθυλάκωση" και "γυαλί/ITO/PEDOT/P3HT:PCBM /LiF/Al/μεταλλική ενθυλάκωση" αντίστοιχα. Και οι δύο τύποι διατάξεων παρασκευάστηκαν σε γυάλινα υποστρώματα, αφού το γυαλί προσφέρει καλές ιδιότητες φραγμού από τη μία πλευρά των διατάξεων. Η άλλη πλευρά των διατάξεων προστατευόταν από ένα καπάκι από ανοξείδωτο χάλυβα που περιείχε ένα υλικό συλλέκτη το οποίο σφραγίστηκε χρησιμοποιώντας εποξική κόλλα. Πανομοιότυπα σετ διατάξεων δοκιμάστηκαν υπό τρεις διαφορετικές συνθήκες: σε σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου, σε σκοτάδι σε θερμοκρασία 45°C και φωτισμένα (φάσμα 1.5AM) στους 45°C. Τα στοιχεία που διατηρήθηκαν στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου παρέμειναν σταθερά με το χρόνο. Στην αυξημένη θερμοκρασία στο σκοτάδι, η απόδοση των διατάξεων που βασίζονται σε ΙΤΟ έπεσε. Η απόδοση των διατάξεων χωρίς ΙΤΟ δε μεταβλήθηκε σημαντικά. Ο συνδυασμός φωτός και αυξημένης θερμοκρασίας δείχνει πολύ ταχεία υποβάθμιση των διατάξεων που βασίζονται σε ITO. Ταυτόχρονα η απόδοση των διατάξεων χωρίς ITO παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Οι σχετικές μεταβολές των Voc, Jsc, FF και της απόδοσης των διατάξεων που αποθηκεύτηκαν στους 45°C κάτω από φως δίνονται στο Σχήμα 18.



Σχήμα 18. Σχετικές μεταβολές των V_{oc} , Jsc, FF και της απόδοσης των διατάξεων που αποθηκεύτηκαν στους 45°C κάτω από φως.

Το φως και η θερμοκρασία είναι οι δύο κύριοι παράγοντες που επιταχύνουν την υποβάθμιση των ηλιακών στοιχείων. Στο περιγραφόμενο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν έγκλειστες διατάξεις. Λόγω της παρουσίας ενός υλικού-συλλέκτη και της ποιότητας του στεγανωτικού, δεν έπαιξε σημαντικό ρόλο η διαρροή νερού και οξυγόνου από το περιβάλλον κατά τη διάρκεια της περιόδου δοκιμής. Όλες οι παρατηρούμενες αλλαγές στην επίδοση της διάταξης σχετίζονται με την εγγενή σταθερότητα των διατάξεων. Είναι σαφές ότι οι διατάξεις που περιέχουν ΙΤΟ υποβαθμίζονται πολύ πιο γρήγορα από ό,τι οι διατάξεις χωρίς ΙΤΟ. Αυτή η γρήγορη υποβάθμιση των διατάξεων αυτών (Jørgensen κ.ά., 2008, Krebs & Norrman, 2007). Η μετακίνηση του ινδίου οδηγεί σε απώλειες αγωγιμότητας στην άνοδο ΙΤΟ. Αυτές οι απώλειες αγωγιμότητας οδηγούν σε αύξηση των αντιστάσεων σειράς στις διατάξεις

και έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή πλήρωσης. Αλλά θα πρέπει να σημειωθεί ότι για κάποιους συνδυασμούς ΙΤΟ/PEDOT:PSS αυτή η υποβάθμιση δεν παρατηρείται.

Έτσι λοιπόν αποδεικνύεται η δυνατότητα εξαίρεσης του ακριβού και εύθραυστου ηλεκτροδίου ΙΤΟ από τα οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα και αντικατάστασής του από μια σύνθετη άνοδο που περιέχει συνδυασμό από ένα τυπωμένο μεταλλικό πλέγμα και ένα τυπωμένο στρώμα υψηλής αγωγιμότητας PEDOT:PSS. Αυτό θα επιτρέψει την πλήρη εκτύπωση roll-to-roll των ηλιακών στοιχείων σε μεγάλα εύκαμπτα πλαστικά υποστρώματα. Οι διατάξεις με ένα σύνθετο ηλεκτρόδιο παρουσιάζουν μια λογική απόδοση. Η ενσωμάτωση αγώγιμων πλεγμάτων μειώνει σημαντικά την αντίσταση της ανόδου. Επιπλέον, η παρατηρούμενη εγγενής σταθερότητα των μελετούμενων διατάξεων χωρίς ΙΤΟ είναι πολύ υψηλότερη από την σταθερότητα των μελετούμενων διατάξεων που βασίζονται στο ITO. Μετά από 1000 ώρες σε αυξημένη θερμοκρασία και έκθεση στο φως, οι έγκλειστες διατάξεις χωρίς ΙΤΟ διατήρησαν πάνω από το 90% της αρχικής τους απόδοσης, ενώ η απόδοση των διατάξεων με ένα ηλεκτρόδιο ΙΤΟ μειώθηκε στο 40% της αρχικής. Τελικά, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος, τη συμβατότητα και την απλότητα της roll-to-roll παραγωγής του σχηματοποιημένου ηλεκτροδίου, οι διατάξεις με ασημένιο πλέγμα και υψηλά αγώγιμο PEDOT:PSS προφανώς προτιμώνται.

4.6 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΓΕΘΟΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΠΛΑΙΣΙΟΥ

Ένα πρότυπο μεμονωμένο οργανικό ηλιακό στοιχείο έχει τάση ανοιχτού κυκλώματος κάτω από 1 V. Στα ηλιακά στοιχεία με βάση μίγμα P3HT/PCBM αυτή η τιμή είναι τυπικά περίπου 0,5 V. Η τάση στο σημείο μέγιστης ισχύος είναι μικρότερη, ακόμη και σε υψηλή ένταση φωτισμού. Η τιμή του ρεύματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ένταση του φωτός και το μέγεθος της ενεργού περιοχής της διάταξης. Η μεγέθυνση της ενεργού περιοχής μπορεί να αυξήσει το πραγματικό ρεύμα εξόδου, αλλά η τάση που αποδίδεται από τη φωτοβολταϊκή διάταξη θα παραμείνει αμετάβλητη. Για την ηλεκτρική τροφοδοσία ηλεκτρονικών εργαλείων και διατάξεων πολύ συχνά απαιτείται πολύ υψηλότερη τάση. Αυτή μπορεί να επιτευχθεί με σειριακή διασύνδεση πολλών μεμονωμένων στοιχείων. Η διασύνδεση μπορεί να πραγματοποιηθεί με εξωτερική καλωδίωση, η οποία χρησιμοποιείται συνήθως στα ηλιακά στοιχεία δίσκου Si. Όμως, η εφαρμογή επίστρωσης και τεχνικών εκτύπωσης για την κατασκευή των ηλιακών στοιχείων παρέχει τη δυνατότητα άμεσης σχηματοποίησης των στρωμάτων. Η εκτύπωση μοτίβων ανοίγει νέες δυνατότητες για την κατασκευή πλαισίων ηλιακών στοιχείων με εσωτερική διασύνδεση (Σχήμα 19). Η εκτύπωση ενός πλήρους πλαισίου παρέχει σημαντική προοπτική για μείωση του κόστους παραγωγής και αύξηση της σταθερότητας των φωτοβολταϊκών πλαισίων.



Σχήμα 19. a) Σχηματική αναπαράσταση των πλαισίων οργανικών ηλιακών στοιχείων με ηλεκτρόδιο ITO και b) πλέγματα συλλογής ρεύματος/ ηλεκτρόδιο YA PEDOT.

Όπως εξηγήθηκε προηγουμένως, λόγω της σχετικά υψηλής αντίστασης του φύλλου από ITO, το πλάτος των επιμέρους αποδοτικών στοιχείων συνήθως περιορίζεται σε 0,5-1 cm. Με αυτό τον τρόπο οι ωμικές απώλειες μειώνονται. Με τη σειριακή διασύνδεση των μεμονωμένων στοιχείων η συνολική ενεργός επιφάνεια κάλυψης της μονάδας θα είναι αρκετά μικρή, αφού, προφανώς με τεχνικές εκτύπωσης, οι μη ενεργές διασυνδέσεις θα είναι στο ίδιο εύρος, δηλαδή μεταξύ 0,5-1 cm. Όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία μεταξύ των ενεργών περιοχών των στοιχείων και της περιοχής διασύνδεσης, τόσο χαμηλότερες θα είναι οι απώλειες. Ως εκ τούτου, για τη μείωση των απωλειών, τα σημεία εστίασης είναι η ελαχιστοποίηση της περιοχής διασύνδεσης και η αύξηση της ενεργού περιοχής του μεμονωμένου στοιχείων πολύ μεγαλύτερα από 1 εκατοστό χωρίς ουσιαστική μείωση της απόδοσης. Κατ' αυτό τον τρόπο, η ενεργός περιοχή του πλαισίου μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά (Σχ. 19(b)). Αυτό είναι ένα ακόμη πλεονέκτημα της χρήσης ενός σύνθετου ηλεκτροδίου με πλέγματα διαλογής ρεύματος αντί του ΙΤΟ ή άλλων TCO.

4.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εμπορευματοποίηση των οργανικών φωτοβολταϊκών είναι περίπλοκη, καθώς πολλές παράμετροι αλλάζουν, όταν μεταβαίνει από την κατασκευή εργαστηριακής κλίμακας στην κατασκευή roll-to-roll διατάξεων χαμηλού κόστους. Οι κυριότεροι παράγοντες που έχουν επίδραση στην απόδοση, τη σταθερότητα, και το κόστος του τελικού προϊόντος είναι: οι διαλύτες, το πάχος της στρώσης, η τεχνική εναπόθεσης, η ώρα ξήρανσης, η θερμική ανόπτηση, το υπόστρωμα, η τραχύτητα του ηλεκτροδίου και η αντίσταση του φύλλου, το μέγεθος, ο σχεδιασμός και η αρχιτεκτονική των ηλιακών στοιχείων. Η παράλειψη ακριβών υλικών, όπως το ΙΤΟ, καθώς και η ανάπτυξη της τεχνολογίας που επιτρέπει τη χρήση επεξεργασμένων σε διάλυμα (σύνθετων) διαφανών ηλεκτροδίων φαίνεται να είναι ένα μεγάλο βήμα προς την κατασκευή διατάξεων χαμηλού κόστους. Τα ηλεκτρόδια χωρίς ΙΤΟ όχι μόνο μειώνουν σημαντικά το κόστος, αλλά επίσης παρέχουν καλύτερη επεκτασιμότητα και μεγαλύτερη σταθερότητα των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής εναπόθεσης για κάθε ηλεκτροενεργό στρώμα επιτρέπει την επιτυχή κατασκευή χαμηλού κόστους πλήρων πλαισίων ΟΦΒ. Έχει δημιουργηθεί μια βάση γνώσεων σχετικά με την επίδραση των διαφόρων παραμέτρων και συνθηκών διεργασίας στην απόδοση, το κόστος και τη διάρκεια ζωής των πολυμερών ηλιακών στοιχείων. Όλες αυτές οι παράμετροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση για την περαιτέρω ανάπτυξη της κατασκευής roll-to-roll.

5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ

Τα ΟΦΒ των οποίων μελετάται ο κύκλος ζωής έχουν σύνθεση: υπόστρωμα: PET, άνοδος: ITO, στρώμα μεταφοράς οπών: PEDOT:PSS, δότης ηλεκτρονίων: P3HT, δέκτης ηλεκτρονίων: PCBM, στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπτικό διαχωριστικό: ZnO και TiO₂, κάθοδος: αλουμίνιο.

Οι πολλαπλές δυνατότητες εφαρμογής και τα πλεονεκτήματα των ΟΦΒ σε σύγκριση με τα παραδοσιακά συστήματα ενεργειακής παραγωγής - ιδιαίτερα τα ηλιακά στοιχεία πυριτίου – είναι υπεράνω αμφισβήτησης. Ωστόσο, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αξιολογήσει κανείς τις πιθανές αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όταν θα εφαρμοστούν τα ΟΦΒ σε μεγάλη κλίμακα στο εγγύς μέλλον. Εκτός από τις υψηλές αποδόσεις μετατροπής ισχύος, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του ΟΦΒ είναι η σταθερότητά του κατά των περιβαλλοντικών παραγόντων, προκειμένου να διατηρήσει τις επιδόσεις του, να εμφανίσει μακρά διάρκεια ζωής και να αποφευχθεί η απελευθέρωση των συστατικών του. Από τη μία πλευρά, τα συμπαγή ηλιακά στοιγεία ετεροεπαφής με βάση το P3HT:PCBM έχουν αποδειχθεί ότι είναι ικανοποιητικά σταθερά σε πειράματα επιταχυνόμενης παλαίωσης, όπως και υπό την έκθεση σε εξωτερικές συνθήκες για σύντομο χρονικό διάστημα, περίπου ενός χρόνου (Hauch κ. ά., 2008). Από την άλλη πλευρά, όταν πρόκειται για μακροχρόνια χρήση, το μεγαλύτερο μειονέκτημα του ΟΦΒ είναι η αστάθειά του έναντι των διαφόρων διεργασιών υποβάθμισης. Αυτές οι διεργασίες προέρχονται από διάφορους παράγοντες, όπως το οξυγόνο, η θερμοκρασία, η υγρασία, το φως και η μηχανική πίεση (Jørgensen κ.ά., 2008, Manceau κ.ά., 2011).



Σχήμα 20. Δομή ενός τυπκού ηλιακού στοιχείου συμπαγούς ετεροεπαφής.

Στο τυπικό παράδειγμα ΟΦΒ που συζητείται επί του παρόντος, χρησιμοποιούνται διαφορετικά οργανικά πολυμερή (Σχήμα 20). Παρόλο που ορισμένα πλαστικά είναι βιοδιασπώμενα (Shah κ.ά., 2008) και έγιναν πρώτες προσπάθειες προκειμένου να αναπτυχθούν εν μέρει βιοδιασπώμενα ΟΦΒ (Strange κ.ά., 2008), το πρόβλημα των πλαστικών αποβλήτων (που δεν προκύπτει βέβαια μόνο από τα ΟΦΒ) απέχει

πολύ από το να λυθεί. Κανένα εκ των ΡΕΤ, PEDOT:PSS, και P3HT δεν είναι βιοδιασπώμενο, γεγονός που είναι συμφέρον για τη διατήρηση των ΟΦΒ στο γρόνο, αλλά προβληματικό όταν φθάσουν στο περιβάλλον. Δεδομένου ότι το ΡΕΤ ως στρώμα φραγμού είναι το κύριο συστατικό (από άποψη βάρους), η πορεία του και η οικοτοξικότητά του είναι σημαντική. Έχει πραγματοποιηθεί ήδη λεπτομερής έρευνα και έχουν εκφρασθεί σοβαρές ανησυχίες λόγω της τεράστιας ποσότητας μη ανακυκλωμένου PET στη ροή αποβλήτων (Reis και Carneiro, 2012). Εκτιμήσεις του κύκλου ζωής που συγκρίνουν το ΡΕΤ με νεότερα αναπτυγμένα βιοπλαστικά, όπως το πολυγαλακτικό οξύ (Gironi και Piemonte, 2011) και το πολυ-βήτα-υδροξυβουτυρικό οξύ (Harding κ.ά., 2007) αποκάλυψαν την καλύτερη συμπεριφορά των βιοπλαστικών, αλλά δεν φθάνουν τη μηγανική σταθερότητα του ΡΕΤ. Όσον αφορά τη βιοδιασπασιμότητα του PEDOT:PSS, μπορεί να βρεθεί βιβλιογρφία για την πολυστερίνη, αλλά όχι για το PSS ή το PEDOT (Chandra και Rustgi, 1998, Parker κ.ά., 2011). Οι μηγανισμοί υποβάθμισης του P3HT έχουν διερευνηθεί, δεδομένου ότι είναι ιδιαίτερα σημαντικό να τους γνωρίζουμε για την κατασκευή ΟΦΒ με παρατεταμένη διάρκεια ζωής. Παρόλα αυτά οι μηγανισμοί διάσπασης που συμβαίνουν στη φύση είναι άγνωστοι. Εκτός από τις μελέτες (βιο-)διάσπασης, λίγα είναι γνωστά για την πορεία και την οικοτοξικότητα των οργανικών πολυμερών που γρησιμοποιούνται εδώ. Τα προκαταρκτικά δεδομένα τοξικότητας των πολυμερών αυτών θα ήταν πιο ουσιαστικά, αν ήταν γνωστό σε τι συγκεντρώσεις και μορφή θα μπορούσαν αυτά τα πολυμερή (και τα προϊόντα αποδόμησής τους) να φθάσουν στο περιβάλλον και αν θα διασπώνταν στον αέρα, το έδαφος, το νερό ή το βιόκοσμο. Ειδικά, όταν αποσυντίθενται χημικά ή μηχανικά σε νανοσωματίδια ή μονο-μερή ή ολιγο-μερή, η πορεία αυτών των συστατικών μπορεί να είναι διαφορετική από ότι της συμπαγούς ύλης.

Στο τυπικό παράδειγμα ΟΦΒ που συζητείται εδώ, χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια ITO, PCBM, ZnO και TiO2. Ο ρόλος των νανοσωματιδίων στα λύματα και στην ιλύ των λυμάτων έχει συζητηθεί εκτενώς (Brar κ.ά., 2010, Kiser κ.ά., 2009, Musee, 2010, Westerhoff κ.ά., 2011). Τα προβλήματα σχετικά με την επεξεργασία των νανοαποβλήτων είναι ακόμα άλυτα (Musee, 2010). Υπάρχει μια σχεδόν πλήρης έλλειψη δεδομένων σχετικά με την πορεία και την τοξικότητα του ΙΤΟ μολονότι χρησιμοποιείται εκτενώς στην βιομηχανία ηλεκτρονικών (Tanaka κ.ά., 2010). Αν διαπιστωνόταν διαρροή του ΙΤΟ από τα ΟΦΒ και άλλα προϊόντα σε σημαντικές συνθήκες περιβάλλοντος, συγκεντρώσεις υπό θα ήταν αξιοσημείωτο να διευκρινίσουμε τις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις, τις μορφές έκλυσης, καθώς και τις οδούς αποδόμησης. Η έρευνα για τα φουλερένια είναι πολύ πιο ολοκληρωμένη μέχρι σήμερα, ακόμη και αν τα ευρήματα δεν θα πρέπει υποχρεωτικά να μεταφερθούν άμεσα σε παράγωγα όπως το PCBM. Αν και είναι διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με οξεία οικοτοξικότητα, το ζήτημα της πορείας έχει ερευνηθεί ελάχιστα. Ακόμα κι αν υπάρχουν μελέτες σχετικά με περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις, τη συμπεριφορά τους υπό την παρουσία φυσικής οργανικής ύλης, και το ρόλο τους ως φορέων ρύπων, περαιτέρω έρευνα είναι απαραίτητη, προκειμένου να εκτιμηθεί αξιόπιστα η πορεία των φουλερενίων στο περιβάλλον. Τα νανοσωματίδια ZnO και TiO₂ έχουν εξίσου συστηματικά μελετηθεί σχετικά με την τοξικότητα αλλά όχι τόσο σχετικά με την πορεία τους, δηλαδή ζητήματα όπως οι συγκεντρώσεις διήθησης, οι μορφές και οι οδοί αποδόμησης. Η μοντελοποίηση θα μπορούσε να βοηθήσει στην αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων. Έχει αποδειχθεί πρόσφατα ότι η τοξικότητα των διαφόρων νανοσωματιδίων του Ε. coli μπορεί να προβλεφθεί με τη βοήθεια ενός μοντέλου νανο-QSAR (ποσοτική σχέση δομής-δραστηριότητας) (Puzyn κ.ά., 2011). Ίσως οι προσεγγίσεις αυτές να είναι επίσης σε θέση να προσαρμοστούν για τις προβλέψεις της πορείας, απλοποιώντας τα πειραματικά βήματα για την έρευνα της ποσείας, καθώς και την ερμηνεία των δεδομένων αυτών. Μια εκτίμηση των μέγιστων ποσοτήτων των συστατικών ΟΦΒ που παράγονται, διατίθενται και, ενδεχομένως, φθάνουν στο περιβάλλον υπολογίζεται παρακάτω με μερικές παραδοχές (Πίνακας 9).

Από δεδομένα ΟΦΒ πλαίσια με διάρκεια ζωής ενός έτους (Hauch κ.ά., 2008) και προσεγγιστική απόδοση μετατροπής ισγύος 10% (Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, NREL, 2012), 100 Wp (watt peak – μέγιστη ισχύς, ονομαστική, κάτω από τυποποιημένες συνθήκες δοκιμής: φωτισμός AM(Air Mass)1.5, θερμοκρασία στοιχείου 25°C, ακτινοβολία1000 Wm⁻¹) ισχύος παράγονται από 1 m² ΟΦΒ. Λαμβάνοντας 1000 ώρες μέγιστης ισχύος του ήλιου ετησίως, έκταση 400 km² ΟΦΒ είναι απαραίτητη προκειμένου να υποκαταστήσει το 100% της ισχύος των 40 GW που παράγεται από τα φωτοβολταϊκά σε ένα χρόνο (Δίκτυο Πολιτικής Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας για τον 21ο αιώνα, REN21, 2011). Σε αυτό το «χειρότερο σενάριο» για το περιβάλλον, σχεδόν 200.000 τόνοι αποβλήτων PET θα παράγονται κάθε χρόνο. Σε σύγκριση με τους 9,5 εκατομμύρια τόνους που παράγονται σε όλο τον κόσμο συνολικά (Reis και Carneiro, 2012), το PET που προέργεται από τα ΟΦΒ θα συνεισφέρει μόνο κατά περίπου 2%. 87,5 τόνοι νανοσωματιδίων ZnO θα συμβάλλουν λιγότερο από 0,1% στην παγκόσμια παραγωγή 100.000 τόνων (Klingshirn, 2007). Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι εκτιμήσεις της παγκόσμιας παραγωγής TiO₂ κυμαίνονται από 5000 (Mueller και Nowack, 2008) ως 4 εκατομμύρια τόνους (Robichaud κ.ά., 2009), οι 50,9 τόνοι των ΟΦΒ θα συμβάλλουν μεταξύ περίπου 1 και 0,001% στη συνολική ποσότητα. Τα άλλα συστατικά (16 τόνοι PEDOT:PSS, 50,6 τόνοι P3HT, 55 τόνοι PCBM, 108 τόνοι Al) δεν πιστεύεται ότι συνεισφέρουν σημαντικά στον παγκόσμιο όγκο παραγωγής. Το ΙΤΟ πρέπει να θεωρηθεί ως εξαίρεση: 342 τόνοι ΙΤΟ, συμπεριλαμβανομένων περίπου 148 τόνων ινδίου, θα είναι περίπου 25% του συνόλου των 568 τόνων ινδίου που παράγονταν σε όλο τον κόσμο κατά το 2008, το οποίο χρησιμοποιήθηκε κυρίως για οθόνες LCD (Virolainen κ.ά., 2011). Επομένως, δεδομένου ότι το ίνδιο είναι μια από τις κρίσιμες πρώτες ύλες, λόγω της παγκόσμιας έλλειψής του (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2010), όσο το ΙΤΟ χρησιμοποιείται για την παραγωγή ΟΦΒ, μια επέκταση των ΟΦΒ της τάξης της ετήσιας παραγωγής των 40 GW αιχμής (GWP) θα ήταν πολύ δύσκολη. Λόγω του γεγονότος ότι το ίνδιο που χρησιμοποιείται για ΙΤΟ είναι αφ' ενός σπάνιο στοιχείο και αφ' ετέρου το ΙΤΟ αντιπροσωπεύει την κύρια συμβολή στην παραγωγή ενέργειας ενός ΟΦΒ πλαισίου (Espinosa κ. ά., 2011b), γίνονται σήμερα μεγάλες προσπάθειες για να αντικατασταθεί το ΙΤΟ από εναλλακτικούς διαφανείς αγωγούς (βλ. παραπάνω)(Galagan κ.ά., 2011, Kim κ.ά.,

2012, Krebs, 2009), οι οποίοι μπορεί να έχουν καλύτερη επίδοση ως προς περιβαλλοντικές και οικονομικές εκτιμήσεις (Emmott κ.ά., 2012).

Πίνακας 9. Η μέγιστη ποσότητα κάθε συστατικού ΟΦΒ που παράγονται και διατίθενται σε ετήσια βάση.

OPV component	Layer thickness [nm] ^a	Mass per m² [g] ^b	Mass per 400 km² [t]
PET (front and back layer)	175,000 (2×)	245 (2×)	98,000 (2×)
по	120	0.8544	341.8
PEDOT:PSS	40	0.0400	16.0
P3HT (1:1 blend with PCBM)	220 (0.5.×)	0.1265	50.6
PCBM (1:1 blend with P3HT)	220 (0.5×)	0.1375	55.0
ZnO	39	0.2188	87.5
TiO ₂	30	0.1272	50.9
Al	100	0.2700	108.0

Maximal amount of each OPV component produced and disposed yearly.

^a Layer thickness values: PET (Krebs et al., 2009); ITO, PEDOT:PSS, PCBM, P3HT, Al (Galagan et al., 2011); ZnO (Gilot et al., 2007); and TiO₂ (Kim et al., 2006).

Συζητήθηκε ένα τυπικό παράδειγμα ΟΦΒ στρώμα με στρώμα προκειμένου να εντοπιστούν τα υφιστάμενα κενά γνώσης σχετικά με τις ενδεγόμενες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα συστατικά του. Παρότι αυτούσια τα ηλιακά στοιχεία κατά τη διάρκεια της φάσης γρήσης τους δε θεωρούνται προβληματικά, στο τέλος της ζωής τους πρέπει να επιστήσουμε την προσοχή σε θέματα σχετικά με τη διαρροή ουσιών κατά την απόρριψη και πρέπει να αναπτυχθούν σωστές μέθοδοι ανακύκλωσης. Έχει γίνει ολοκληρωμένη έρευνα για την τοξικότητα των νανοσωματιδίων, αλλά υπάρχει σχεδόν παντελής έλλειψη πληροφοριών σχετικά με τις συγκεντρώσεις στο περιβάλλον και την πορεία όλων των συστατικών των ΟΦΒ, συμπεριλαμβανομένων των νανοσωματιδίων και των οργανικών πολυμερών. Μέχρι στιγμής δεν υπάρχουν ενδείξεις για ανησυχητική απειλή που να προέρχεται από τα ΟΦΒ, αλλά θα ήταν σκόπιμες εργαστηριακές μελέτες σχετικές με τη διαδρομή των συστατικών τους στο περιβάλλον, προκειμένου να αποκτήσουμε εικόνα για τη συμπεριφορά και τα αποτελέσματα αυτής της τεχνολογίας αιχμής στην περίπτωση των ζωντανών οργανισμών, των επιφανειακών υδάτων, του εδάφους και του αέρα. Τα σενάρια του τέλος του κύκλου ζωής, ιδίως όσον αφορά την ανακύκλωση, θα πρέπει να αντιμετωπιστούν πριν από την έναρξη της μελλοντικής παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα.

Εκτός όμως από το πολύ σημαντικό θέμα των επιπτώσεων των προϊόντων της διάσπασης των ΟΦΒ στο περιβάλλον, πρέπει να δούμε το ζήτημα της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος και από μια άλλη σκοπιά. Πόσο ενεργοβόρα είναι η συλλογή των υλικών και η κατασκευή αυτή καθαυτή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού πλαισίου; Σε

τι χρονικό διάστημα αποσβαίνεται η ενέργεια αυτή; Το Σχήμα 21 δείχνει με ένα απλό σχεδιάγραμμα τη ροή ενέργειας και υλικών κατά τη διάρκεια ζωής ενός ΟΦΒ.



Σχήμα 21. Ροή ενέργειας και υλικών κατά τη διάρκεια ζωής ενός ΟΦΒ

Για να απαντήσουμε στην παραπάνω ερώτηση, αρκεί εδώ απλά να παραθέσουμε τον κάτωθι Πίνακα που δείχνει, μετά από συνδυασμό σχετικής βιβλιογραφίας, το χρόνο ενεργειακής απόσβεσης (XEA) για διάφορες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας. Είναι σαφές ότι τα ΟΦΒ είναι μια από τις δύο καλύτερες μορφές ενέργειας από αυτή την άποψη.

Τεχνολογία Ανανεώσιμης Ενέργειας	ΧΕΑ (χρόνια)	
Καύση βιομάζας	5-10	
Αεριοποίηση βιομάζας	<5	
Γεωθερμική	0.54	
Υδροηλεκτρική	0.5	
ΦB: a-Si	1.8–3.5	
ΦB: CdTe	0.75–2.1	
ΦB: CIS	1.45–2.2	
ΦB: mono-Si	1.7–2.7	
ΦB: multi-Si	1.5–2.6	
ΦΒ: ΟΦΒ	0.29–0.52	
Αιολική στην ξηρά	0.26	
Αιολική στη θάλασσα	0.39	

Πίνακας 10. Επισκόπηση των χρόνων ενεργειακής απόσβεσης (XEA) των διαφόρων τεχνολογιών ανανεώσιμης ενέργειας
6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ηλιακό δέντρο της γερμανικής εταιρίας Merck για δημιουργία σκιάς και παραγωγή ενέργειας.













Στην οροφή του Συμβουλίου για την Ειρήνη και την Ασφάλεια της Αφρικανικής Ένωσης







Οργανικό φωτοβολταϊκό πλαίσιο με στοιχεία σε σχήμα φύλλου





Στάση λεωφορείου



Μελέτη για την κοινότητα Pujo



Φορτιστής ηλεκτρικού ποδηλάτου



Φορητός φορτιστής κινητού της δαν
έζικης εταιρίας infinity
PV



Εξωτερικός σωλήνας ύδρευσης – αποχέτευσης με ΟΦΒ εξωτερικά



Σταθμός του μετρό (μελέτη)



Ρούχα και σακίδια με ΟΦΒ





7. ΣΤΗΝ ΑΓΟΡΑ

Παρατίθενται παραδείγματα προϊόντων ΟΦΒ από το διαδίκτυο καθώς και ενδεικτικές τιμές.



Solar cell sample package 1 Postcard solar cell (> 3%) 1m unidirectional Solar tape (> 3%) 1m bidirectional Solar tape (> 3%)



Pre-order HeLi-on HeLi-on is the world's most compact solar charger using polymer solar cells Preorder today!



Set-1-USB 1x OPV3W60V board (USB version) 2x connector cable 3x Solar Tape bi-directional



1x OPV3W60V board (battery charger version) 3x connector cable 3x Solar Tape bi-directional

Ενδεικτικές τιμές αντίστοιχα: €50, €92, €99, €97.





Set-2-Charger 1x OPV3W60V board (battery charger version) 3x connector cable 2x Solar foil bi-directional



Set-3-USB 1x OPV3W60V board (USB version) 2x connector cable 2x Solar foil uni-directional



Set-3-Charger 1x OPV3W60V board (battery charger version) 3x connector cable 2x Solar foil uni-directional

Ενδεικτικές τιμές αντίστοιχα: €129, €127, €137, 135.





Postcard solar cell (> 2%) The small post card sized infinityPV modules shows how polymer solar cells can be utilized and enable you to test and operate them.



The small post card sized infinityPV modules shows how polymer solar cells can be utilized and enable you to test and operate them.



Postcard solar cell (>4%) The small post card sized infinityPV modules shows how polymer solar cells can be utilized and enable you to test and operate them.

Ενδεικτικές τιμές αντίστοιχα: €3, €6, €10, €15.



Ενδεικτικές τιμές αντίστοιχα: €20, €19, €28, €34.



1m bidirectional Solar tape (> 4%) Solar Tape is a flexible organic solar cell foil with optional lined adhesive that functions as a solar sticker.



1m x 152mm PV foil (~ 2%) infinityPV foil is infinitely printed organic solar cell (OPV) by the meter.



1m x 152mm PV foil (~ 3%) infinityPV foil is infinitely printed organic solar cell (OPV) by the meter.



1m x 152mm PV foil (~ 4%) infinityPV foil is infinitely printed organic solar cell (OPV) by the meter.

Ενδεικτικές τιμές αντίστοιχα: €49, €31, €51, €91.



Ενδεικτικές τιμές αντίστοιχα: €56, €96, €176.

Πηγές-Βιβλιογραφία

Antonio Luque, Steven Hegedus (eds.) (2011), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, United Kingdom

Vasilis Fthenakis (ed.) (2012), Third Generation Photovoltaics, InTech, Croatia

C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci (eds.) (2003), Organic *Photovoltaics: Concepts and Realization*, Springer, Berlin

C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf (eds.) (2008), *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies*, Wiley-VCH, Germany

Sam-Shajing Sun, Niyazi Serdar Sariciftci (eds.) (2005), Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices, Taylor & Francis, Boca Raton, FL

Barry P. Rand, Henning Richter (eds.) (2014), Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices and Upscaling, Taylor & Francis, Boca Raton, FL

Wolfgang Tress (2014), Organic Solar Cells: Theory, Experiment and Device Simulation, Springer, Switzerland

Qiquan Qiao (ed.) (2015), Organic Solar Cells: Materials, Devices, Interfaces and Modeling, Taylor & Francis, Boca Raton, FL

Yulia Galagan, Ronn Andriessen (2012), Organic Photovoltaics: Technologies and Manufacturing, Holst Centre/TNO, Netherlands

Sebastien Lizin, Steven Van Passel, Ellen De Schepper, Wouter Maes, Laurence Lutsen, Jean Manca, Dirk Vanderzande (2013), *Life cycle analyses of organic photovoltaics: a review*, Energy Environ. Sci., 2013, **6**, 3136-3149

Yannick-Serge Zimmermann, Andreas Schäffer, Christoph Hugi, Karl Fent, Philippe F.-X. Corvini, Markus Lenz (2012), *Review: Organic photovoltaics: Potential fate and effects in the environment*, Environment International 49, 128-140

Wai-Yeung Wong, Alaa S Abd-El-Aziz (eds.) (2012), *Molecular Design and Applications of Photofunctional Polymers and Materials*, The Royal Society of Chemistry, United Kingdom

Changheui Ko (2008), *Optimization of Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics Structure*, ProQuest, Ann Arbor, MI

Frederik C. Krebs (ed.) (2012), *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells*, John Wiley & Sons, United Kingdom

Yang Yang, Gang Li (eds.) (2015), Progress in High-Efficient Solution Process Organic Photovoltaic Devices, Springer, Berlin Eugenio Cantatore (ed.) (2013), Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution, Springer, New York

Nathan Pascale Wells (2007), *Time-resolved Exciton Dynamics in Conjugated Materials for Organic Photovoltaic*, ProQuest, Ann Arbor, MI

Matthew Thomas Lloyd (2007), Organic photovoltaics fron small molecules, Cornell University

Y. Hamakawa (ed.) (2004), Thin Film Solar Cells, Springer, Berlin