



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

## **Ανασκόπηση των Διαφανών Φωτοβολταϊκών Συστημάτων**

### **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Ηλίας Δ. Χαρίτος

Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2018





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

## Ανασκόπηση των Διαφανών Φωτοβολταϊκών Συστημάτων

### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ηλίας Δ. Χαρίτος

Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 20<sup>η</sup> Ιουλίου 2018.

.....  
Ε. Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Κ. Δέρβος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Δ. Τσαμάκης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

.....

Ηλίας Δ. Χαρίτος

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Ηλίας Δ. Χαρίτος, 2018

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 την 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

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ενδεδειγμένη παρουσίαση των διάφορων διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων, των αρχών λειτουργίας τους, των χαρακτηριστικών τους, των εφαρμογών τους, της εξέλιξής τους, αλλά και των τρόπων κατασκευής τους. Αρχικά, γίνεται μια εισαγωγή στην έννοια του όρου “διαφανές φωτοβολταϊκό”, στις βασικές δομές ενός φωτοβολταϊκού, καθώς επίσης και σε δύο τεχνικές διαμόρφωσης, τα φωτοβολταϊκά πολυεπίπεδων επαφών και την χρήση κβαντικών κουκίδων. Ακολούθως, διερευνώνται οι αρχές λειτουργίας και οι προδιαγραφές κάθε διαφορετικής φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, που δύναται να παράγει διαφανείς διατάξεις. Συγκεκριμένα, αναλύονται τα φωτοβολταϊκά πυριτίου, χαλκοπυριτών, τελλουριούχου καδμίου, ευαισθητοποιημένης χρωστικής, περοβσκίτη, τα οργανικά και πολυμερή φωτοβολταϊκά, όπως και οι ηλιακοί συσσωρευτές φωτοφωταύγειας. Εν συνεχεία, παρουσιάζονται οι κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υμενίων και στρωματικών υλικών, αλλά και οι πιο πρόσφατες ερευνητικές και εμπορικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Αναλυτικότερα, οι τεχνικές εναπόθεσης, που συζητούνται, χωρίζονται ανάλογα με τις συνθήκες στις οποίες τελούνται. Αν πραγματοποιούνται υπό συνθήκες κενού, όπως η ιοντοβολή και η θερμική εξάχνωση, ή αν γίνονται χωρίς την χρήση συνθηκών κενού, όπως η επίστρωση με περιδίνηση και η εκτύπωση με πλέγμα. Εν τέλει, προβάλλονται οι δυνατές εφαρμογές των διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων, όπως η ενσωμάτωση τους σε κτιριακές δομές, σε αγροτικές γαίες, σε αυτοκίνητα, τρένα και κινητές συσκευές. Τα διαφανή φωτοβολταϊκά συστήματα αποτελούν από μόνα τους πολύ μεγάλο επιστημονικό, οικονομικό και κοινωνικό ζήτημα. Ως εκ τούτου, απώτερος σκοπός της εργασίας αυτής είναι να πληροφορήσει τους ενδιαφερόμενους και να τους δώσει έναυσμα για περαιτέρω ενασχόληση με το συγκεκριμένο κλάδο.

## Λέξεις Κλειδιά

Διαφανή φωτοβολταϊκά, πυρίτιο, χαλκοπυρίτες, τελλουριούχο κάδμιο, στοιχεία ευαισθητοποιημένης χρωστικής, περοβσκίτες, οργανικά φωτοβολταϊκά, φωτοφωταύγεια, τεχνικές εναπόθεσης, εργαστηριακές διατάξεις, εμπορικές διατάξεις, εφαρμογές και χρήσεις

## **Abstract**

The scope of this thesis was to present the various transparent photovoltaic systems, their principles of operation, their characteristics, their applications, their evolution and the methods for their construction.

Initially, there is an introduction to the concept of "transparent photovoltaics", the different structures of a cell, as well as the multi-junction solar cells and the use of quantum dots. Then, the operating principles and specifications of each different photovoltaic technology, which can produce transparent devices, are explored. In particular, silicon photovoltaics, chalcopyrites, cadmium telluride, dye sensitized SCs, perovskite SCs, organic and polymer photovoltaics, as well as luminescent solar concentrator modules are analyzed. The main techniques used for the production of thin films and layered materials, as well as the most recent research and commercial photovoltaic devices, are presented. In more detail, the deposition techniques discussed are separated according to the circumstances in which they occur. If they are carried out under vacuum conditions, such as ionization and thermal evaporation, or if they are done without the use of vacuum conditions, such as spin coating and screen printing. Finally, the possible applications of transparent photovoltaic systems, such as their integration into building structures, agricultural land, cars, trains and mobile devices, are highlighted.

Transparent photovoltaic systems are in themselves a very large scientific, economic and social issue. Therefore, the ultimate aim of this work is to inform and motivate people to engage in this field.

## **Keywords**

Transparent Photovoltaics, Silicon, Chalcopyrites, CdTe, DSSC, Perovskite PVs, Organic PVs, Luminescent Solar Cells, Deposition Techniques, Research TPV Devices, Commercial TPV Devices, Applications of TPV

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της εργασίας μου, Καθηγητή κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου για την ευκαιρία που μου έδωσε αναθέτοντας μου αυτήν την εργασία, αλλά και την καθοδήγηση και τις συμβουλές του κατά την εξέλιξη της. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Πολύκαρπο Φαλάρα, που με δέχθηκε να μελετήσω με τους ερευνητές του και να παρακολουθήσω την δουλειά τους στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», αλλά και όλους τους ερευνητές της ομάδας του, που μοιράστηκαν μαζί μου τις γνώσεις τους. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής της εργασίας, Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Δέρβο και Καθηγητή κ. Δημήτριο Τσαμάκη. Τέλος, ευχαριστώ τη σύντροφο μου, Καραμπούτη Βίβιαν, για τη στήριξη που μου έδωσε και την υπομονή που επέδειξε κατά την περίοδο συγγραφής.

## Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
Ευχαριστίες.....	7
1. Εισαγωγή.....	12
1.1 Ο όρος “διαφανή” φωτοβολταϊκά.....	13
1.2 “Superstrate”, “Substrate” ή “Sensitized Mesoporous”;.....	15
1.3 Τεχνολογία πολυεπίπεδης επαφής (Multi-Junction Solar Cells).....	16
1.4 Φωτοβολταϊκά Κβαντισμένης Κουκίδας (Quantum Dot Photovoltaics).....	18
2. Φυσική των τεχνολογιών και προδιαγραφές.....	20
2.1 Πυρίτιο (Si).....	20
2.2 I-III-VI2 Χαλκοπυρίτες (CGS, CIS, CIGS).....	24
2.3 Τελλουριογόο Κάδμιο (CdTe).....	27
2.4 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Ευαισθητοποιημένης Χρωστικής (DSSCs).....	29
2.5 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Περοβσκίτη (Perovskite SCs).....	34
2.6 Οργανικά και Πολυμερή Φωτοβολταϊκά (Organic Polymer Photovoltaics).....	40
2.6.1 Φωτοβολταϊκά Οργανικών Αλάτων (Organic Salt Photovoltaics).....	44
2.7 Ηλιακοί Συσσωρευτές Φωτοφωταύγειας (Luminescent Solar Concentrators).....	45
3. Κατασκευαστικές τεχνικές υμενίων και στρωματικών υλικών και φωτοβολταϊκές διατάξεις.....	48
3.1 Τεχνικές εναπόθεσης με χρήση συνθηκών κενού.....	49
3.1.1 Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Deposition, ALD).....	50
3.1.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών Χαμηλής Πίεσης (Low Pressure CVD).....	51
3.1.3 Χημική Εναπόθεση Ατμών Ενισχυμένη με Πλάσμα (Plasma Enhanced CVD).....	52
3.1.4 Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation).....	53
3.1.5 Ιοντική Επιμετάλλωση (Ion Plating).....	57
3.1.6 Επιταξία Μοριακής Δέσμης (Molecular Beam Epitaxy).....	57
3.1.7 Ιοντοβολή (Sputtering).....	59
3.2 Τεχνικές εναπόθεσης χωρίς την χρήση συνθηκών κενού.....	60
3.2.1 Επίστρωση με περιδίνηση (Spincoating).....	61
3.2.2 Επίστρωση με ράβδο (doctor blading) ή με λεπίδα (knife coating).....	62
3.2.3 Επίστρωση slot die.....	63
3.2.4 Άλλες μέθοδοι επίστρωσης (spraying, curtain coating).....	64
3.2.5 Εκτύπωση με πλέγμα (screen printing).....	65
3.2.6 Εκτύπωση inkjet.....	66
3.2.7 Άλλες μέθοδοι εκτύπωσης (offset lithography, pad printing, gravure printing, flexographic printing).....	68
3.3 Εργαστηριακές και εμπορικές διατάξεις διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων.....	70
3.3.1 Διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις πυριτίου.....	70
3.3.2 Διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις CIGS και CdTe.....	71
3.3.3 Διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις ευαισθητοποιημένης χρωστικής.....	72
3.3.4 Διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις περοβσκίτη.....	73
3.3.5 Διαφανείς οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις.....	74
4. Εφαρμογές και χρήσεις των διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων.....	76
4.1 Κτηριακά Ενσωματωμένα Φωτοβολταϊκά Συστήματα (Building Integrated Photovoltaics, BIPV).....	77
4.2 Αγρό-φωτοβολταϊκά (Agrivoltaics).....	81
4.3 Χρήση διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων σε αυτοκίνητα, τρένα και κινητές συσκευές.....	85
5. Βιβλιογραφία.....	87



## Πίνακας Σχημάτων

- Εικόνα 1 - Είδη διαφανών φωτοβολταϊκών [8]
- Εικόνα 2 - (a) Χωρικά διασκορπισμένα ΦΒ, (b) Ημι-διαφανή ΦΒ [9]
- Εικόνα 3 - Δομές Φωτοβολταϊκών [9]
- Εικόνα 4 - ΦΒ Πολυεπίπεδης επαφής συνολικής απόδοσης 40% [11]
- Εικόνα 5 - Ανάλυση Ηλιακού Φάσματος [13]
- Εικόνα 6 - Συνδυασμός Spectral Splitting και Mechanically Stacked ή Monolithically Integrated δομών [14]
- Εικόνα 7 - Χαρακτηριστική I-V Φωτοβολταϊκού [17]
- Εικόνα 8 - Σχηματικό Διάγραμμα δομής εύκαμπτου διαφανούς ΦΒ a-Si:H [22]
- Εικόνα 9 - Λυγισμένο ΦΒ a-Si:H σε υπόστρωμα PEN [22]
- Εικόνα 10 - Μικρογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης ενός CIGS ΦΒ [24]
- Εικόνα 11 - Απόκριση του ματιού στα διάφορα μήκη κύματος και προφίλ απόκρισης των CGS(1,7eV), CIGS(1,5eV), CIS(1eV). Από την μέση διαπερατότητα (400-800nm) που αναγράφεται στις παρενθέσεις για κάθε υλικό, φαίνεται ότι το CIS δεν ενδείκνυται για ημιδιαφανείς εφαρμογές [27]
- Εικόνα 12 - Δομή των Saifullah et al, με απόδοση 5,94% και μέση οπτική διαπερατότητα 25% [27]
- Εικόνα 13 - Τύπος κελιού DSSC κατασκευασμένο από τους Graetzel και O'Regan στο Πολυτεχνείο της Λωζάνης [34]
- Εικόνα 14 - Σχηματικό διάγραμμα λειτουργίας ενός DSSC [32] D:Χρωστική, CB:Ζώνη αγωγιμότητας TiO<sub>2</sub>, VB:Ζώνη Σθένους TiO<sub>2</sub>, Pt/SnO<sub>2</sub>:F:Πίσω ηλεκτρόδιο
- Εικόνα 15 - DSSC κατασκευασμένα με δύο διαφορετικές χρωστικές (N719 και RK1) από την εταιρία Solaronix [9]
- Εικόνα 16 - Ισοδύναμες κρυσταλλικές δομές Περοβσκίτη [38]
- Εικόνα 17 - Οι δύο πιο συνηθισμένες δομές περοβσκιτικών ΦΒ α)Ευαίσθητοποιημένης χρωστικής β)Λεπτών υμενίων [42]
- Εικόνα 18 - Δομή Περοβσκιτικού ΦΒ με χρήση νανοκαλωδίων Αργύρου ως ηλεκτρόδιο [9]
- Εικόνα 19 - Η μετάβαση από την ενεργή στην ανενεργή φάση των περοβσκιτών CsPbI<sub>3</sub>-xBrx και CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> [39]
- Εικόνα 20 - Διάγραμμα απόδοσης-μέσης οπτικής διαπερατότητας διάφορων τεχνολογιών [9]
- Εικόνα 21 - Δομή οργανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου διπλής στοιβάδας [26]
- Εικόνα 22 - Δομή διαφανούς και εύκαμπτου οργανικού ΦΒ [48]
- Εικόνα 23 - Δομή ΦΒ οργανικών αλάτων [53]
- Εικόνα 24 - Ηλιακός Συσσωρευτής Φωτοφωταύγειας ενσωματωμένος σε τριπλό τζάμι μόνωσης [54]
- Εικόνα 25 - Απώλειες συστήματος LSC σχετιζόμενες με το χρωμοφόρο και τον κυματοδηγό [54]
- Εικόνα 26 - Αναπαράσταση των σταδίων της διαδικασίας ALD [59]
- Εικόνα 27 - Αναπαράσταση οριζόντιο αντιδραστήρα LPCVD [60]
- Εικόνα 28 - Διάταξη PECVD [61]
- Εικόνα 29 - Διάταξη θερμικής εξάχνωσης με χρήση ηλεκτρικής αντίστασης [62]
- Εικόνα 30 - Διάταξη συστήματος φυσικής εναπόθεσης ατμών με εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων [63]
- Εικόνα 31 - Διάταξη Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD) [64]
- Εικόνα 32 - Διάταξη Εναπόθεσης με Τόξο πολλαπλών υποστρωμάτων [65]
- Εικόνα 33 - Διάταξη εναπόθεσης με ιοντική επιμετάλλωση [66]
- Εικόνα 34 - Ολοκληρωμένο σύστημα επιταξίας μοριακής δέσμης (MBE) [67]
- Εικόνα 35 - Διάταξη δοχείου κενού MBE με σύστημα RHEED [67]
- Εικόνα 36 - Διαδικασία της ιοντοβολής ,ή αλλιώς του καθοδικού θρυμματισμού [58]
- Εικόνα 37 - Τύποι συστημάτων magnetron sputtering [58]
- Εικόνα 38 - Τα τρία βήματα της επίστρωσης με περιδίνηση [69]
- Εικόνα 39 - Εναπόθεση με χρήση λεπίδας σε σύστημα R2R [4]
- Εικόνα 40 - Σύστημα επίστρωσης slot-die [4]
- Εικόνα 41 - Μηχανισμοί λειτουργίας συστημάτων slide και curtain coating [4]
- Εικόνα 42 - Μηχανισμός λειτουργίας συστήματος flat-bed screen printing (αριστερά) [71] και rotary screen printing (δεξιά) [68]
- Εικόνα 43 - Αναπαράσταση μηχανισμών εκτύπωσης inkjet, κατά παραγγελία και συνεχούς εκτόξευσης [4]
- Εικόνα 44 - Φωτοβολταϊκό Σύστημα σε επικλινή στέγη [101]
- Εικόνα 45 - Φωτοβολταϊκή αδιαφανής πρόσοψη στο κτίριο της Κεντρικής Βιβλιοθήκης του ΕΜΠ [103]
- Εικόνα 46 - Φωτοβολταϊκοί υαλοπίνακες 20% διαφάνειας, εγκατεστημένοι στην οροφή του Bejar market στην Salamanca της Ισπανίας. Παράγουν 4,1 kWp. [95,98]
- Εικόνα 47 - Εφαρμογές των διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων φωτοφωταύγειας [54]

Εικόνα 48 - Η πρώτη φωτοβολταϊκή φάρμα, στο Montpellier (αριστερά) [108] και ηλιακή φάρμα σιταριού στην επαρχία της Piacenza, στην Ιταλία (δεξιά) [109]

Εικόνα 49 - Οι δύο πιθανοί τρόποι τοποθέτησης των φωτοβολταϊκών διατάξεων σε αγρόκτημα με σκοπό την ανεμπόδιστη τέλεση των γεωργικών διαδικασιών [107]

Εικόνα 50 - Το φωτοβολταϊκό θερμοκήπιο των Loik et al, στο δένδροκομείο του πανεπιστημίου της Καλιφόρνια Σάντα Κρούζ [111]

Εικόνα 51 - Σχηματική αναπαράσταση (επάνω) και πραγματική κατασκευή (κάτω) του φωτοβολταϊκού θερμοκηπίου των Marucci et al [112]

Εικόνα 52 - Φωτοβολταϊκή οροφή στο νέο Toyota Prius Prime plug-in hybrid (PHEV) [114]

Εικόνα 53 - Φάσμα φωτεινής απορρόφησης των φωτοβολταϊκών υψηλής διαφάνειας που κατασκεύασαν οι ερευνητές του MIT [117]

## Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1 – Συνήθεις κβαντικές κουκίδες με χρήση σε φωτοβολταϊκά και τα ενεργειακά τους διάκενα [15]

Πίνακας 2 - Σχέση πάχους CdTe και απόδοσης στοιχείου [29]

Πίνακας 3 - Χαρακτηριστικά ΦΒ με μέγεθος πλέγματος περοβσκήτη 85 μm μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του PbI<sub>2</sub> [43]

Πίνακας 4 - Οργανικά ΦΒ στοιχεία με διαφορετικά ενεργά στρώματα και τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους [48]

Πίνακας 5 – Χαρακτηρισμός κενού [55]

Πίνακας 6 – Συγκριτικός πίνακας των διάφορων μεθόδων εκτύπωσης και επίστρωσης υμενίων [68]

# 1. Εισαγωγή

Πριν από περίπου δέκα χρόνια, το 2010, οι ανάγκες του κόσμου μας σε ηλεκτρική ενέργεια μετρήθηκαν σε 16,503 TWh ενώ 3 χρόνια αργότερα, το 2013, αυτό το νούμερο ανέβηκε στις 19,504 TWh σημειώνοντας αύξηση 21,5%. [1] Εάν συνυπολογίσουμε ότι η προβλεπόμενη ανάγκη ενέργειας του κόσμου μας θα φτάσει τις 28 TWh μέχρι το 2050 [2], τότε καταλαβαίνουμε πόσο σημαντικό είναι να βρεθούν νέες και αποδοτικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας που θα καλύψουν αυτές τις ανάγκες χωρίς να δημιουργήσουν όμως πρόσθετο βάρος στο περιβάλλον μας.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα αποτελούν μια πολύ καλή λύση σε αυτό το πρόβλημα, καθώς το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα είναι μηδαμινό και έχουν την δυνατότητα να παράξουν ενέργεια χρησιμοποιώντας ένα από τα πιο άφθονα αγαθά, τον ήλιο. Καλύπτοντας μόλις το 0,1% της επιφάνειας της γης με φωτοβολταϊκά απόδοσης 10%, μπορούμε να καλύψουμε τις παγκόσμιες ανάγκες σε ηλεκτρική ενέργεια, σύμφωνα με στατιστικές. [3] Και εδώ έρχονται στο προσκήνιο τα καινοτόμα διαφανή φωτοβολταϊκά, τα οποία υπέρ πολλαπλασιάζουν αυτή την επιφάνεια, καθώς μπορούν να τοποθετηθούν οπουδήποτε, από προσόψεις κτηρίων σε όμορφες αρχιτεκτονικές κατασκευές και από θερμοκήπια έως την οθόνη του κινητού μας.

Οι φωτοβολταϊκές τεχνολογίες έχουν διαχωριστεί σε γενιές και έως σήμερα υπάρχουν τέσσερις. Η πρώτη αναφέρεται στα κλασικά φωτοβολταϊκά πυριτίου, η δεύτερη στην χρήση λεπτών υμενίων σαν ενεργό στρώμα, ενώ η τρίτη και η τέταρτη σε πιο καινούργια υλικά και τεχνικές. Τα όρια μεταξύ της 3<sup>ης</sup> και της 4<sup>ης</sup> είναι λίγο ασαφή και δεν απασχολούν την συγκεκριμένη ανασκόπηση. Ανάλυση των διάφορων τεχνολογιών και της φυσικής που τις διέπουν, θα γίνει στο Κεφάλαιο 2, οι μέθοδοι κατασκευής, οι τεχνικές εναπόθεσης, αλλά και οι πιο πρόσφατες διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις θα συζητηθούν στο Κεφάλαιο 3, ενώ οι εφαρμογές και χρήσεις τους θα παρουσιαστούν στο Κεφάλαιο 4.

Τα διαφανή φωτοβολταϊκά καλύπτουν και τις 4 γενιές, καθώς η χρήση τους υπήρχε πάντα σαν ιδέα παράλληλα με την εξέλιξη των φωτοβολταϊκών. Ο στόχος που έχει τεθεί από πολλούς, ώστε να μπορέσουν να θεωρηθούν ικανά να εισβάλλουν στον εμπορικό τομέα, καλείται «10-10 στόχος» [4], δηλαδή 10% απόδοση και 10 χρόνια σταθερής λειτουργίας. Φυσικά, όπως όλες οι καινούργιες τεχνολογίες, έχουν κι αυτά διάφορα θέματα που πρέπει να λυθούν πριν φτάσουμε στην εμπορικοποίησή τους. Θέματα που αφορούν στο υψηλό κόστος κάποιων υλικών ή τεχνικών που χρησιμοποιούνται, την εύρεση οικονομικών και αποδοτικών τρόπων διεύρυνσης της κλίμακας παραγωγής κ.α. Εξάλλου, αυτοί είναι και οι λόγοι που μετά από τέσσερις γενιές φωτοβολταϊκών, ακόμη το 80% περίπου της ηλιακής αγοράς αφορά το πυρίτιο. [2]

Αυτές όμως οι καινούργιες ιδέες, όπως τα έξυπνα παράθυρα που μεταβάλλεται η διαφάνεια τους παράγοντας ταυτόχρονα ρεύμα, τα φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένης χρωστικής που λειτουργούν το ίδιο και πιο αποδοτικά κάτω από συνθήκες χαμηλού φωτισμού, οι ηλιακοί συσσωρευτές φωτοβολίας (φωτοφωταύγεια) που χρησιμοποιούνται στην ηλιακή καλλιέργεια (agrivoltaics: αγρό-φωτοβολταϊκά), είναι ο τρόπος να βαδίσουμε εμπρός προς ένα μέλλον πιο καθαρό ενεργειακά. Άλλωστε, βάση νόμου πλέον πρέπει να κινηθούμε προς τέτοιες οδούς, όπως ορίζει και η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2010/31/EU, που θέλει από το 2020 και μετά κάθε

καινούργιο ευρωπαϊκό κτίριο να είναι μηδενικής ενέργειας δικτύου (NZEB: Net Zero Energy Building), δηλαδή να παράγει τόση ενέργεια όση καταναλώνει. [5]

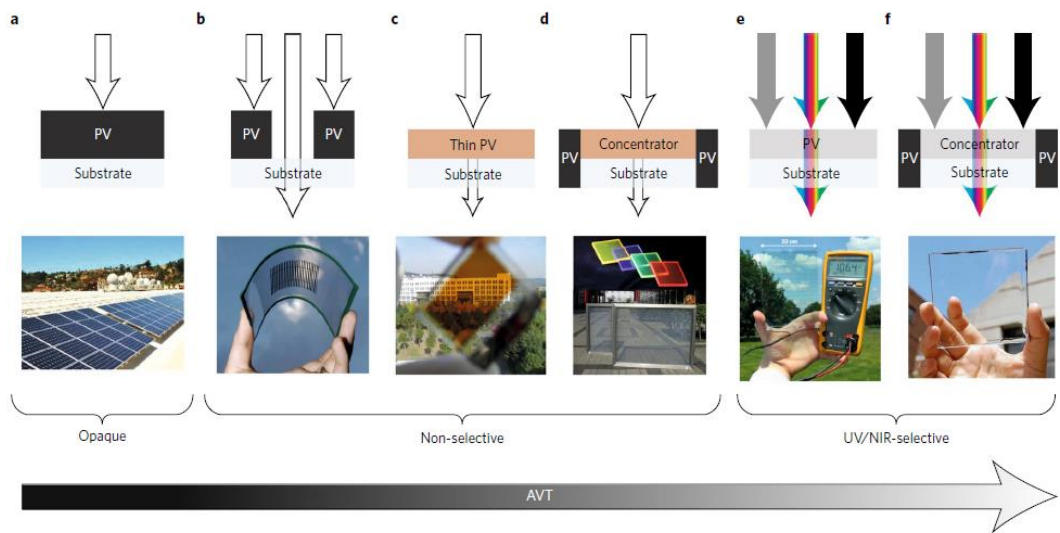
Θεωρείται αναγκαίο να εξηγηθούν κάποια γενικά θέματα περί φωτοβολταϊκών πριν την εισαγωγή στο Κεφάλαιο 2. Διάφορες άλλες έννοιες που αφορούν ονοματολογίες, τεχνολογίες, φυσική, συστήματα, τεχνικές, θα επεξηγούνται όταν αναφέρονται για πρώτη φορά στην ροή του κειμένου.

## 1.1 Ο όρος “διαφανή” φωτοβολταϊκά

Σε αυτό το σημείο πρέπει να διευκρινίσουμε ότι με τον όρο «διαφανή φωτοβολταϊκά» θα εννοούμε τα ημιδιαφανή συστήματα. Το κλασικό γυαλί που χρησιμοποιούμε στην αρχιτεκτονική έχει διαφάνεια που κυμαίνεται από 15% για τα «φιμέ» τζάμια μέχρι 90%. Το ανθρώπινο μάτι βλέπει σαν διαφανές, οποιοδήποτε υλικό από 60% διαφάνεια και πάνω [6]. Δεδομένου ότι η διαφάνεια και η απόδοση ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι ποσά αντιστρόφως ανάλογα, είναι θεμιτό να βρεθεί η «χρυσή τομή» μεταξύ των δύο ώστε να είναι λειτουργικό και αισθητικά και ενεργειακά. Ας μην ξεχνάμε, επίσης, ότι η μειωμένη διαφάνεια είναι πολλές φορές το ζητούμενο, όπως σε προσόψεις ουρανοξυστών, σε στέγαστρα σκίασης κ.α. Σύμφωνα με Έλληνες ερευνητές, διαφάνεια κοντά στο 30% είναι ιδανική για χρήση σε παράθυρα γραφείων καθώς επιτρέπουν την είσοδο επαρκούς φωτός, αλλά παράγουν και ενέργεια άξια της επένδυσης, και προτείνουν να μην προτιμούνται παράθυρα μεγαλύτερης διαφάνειας για την συγκεκριμένη χρήση. [7]

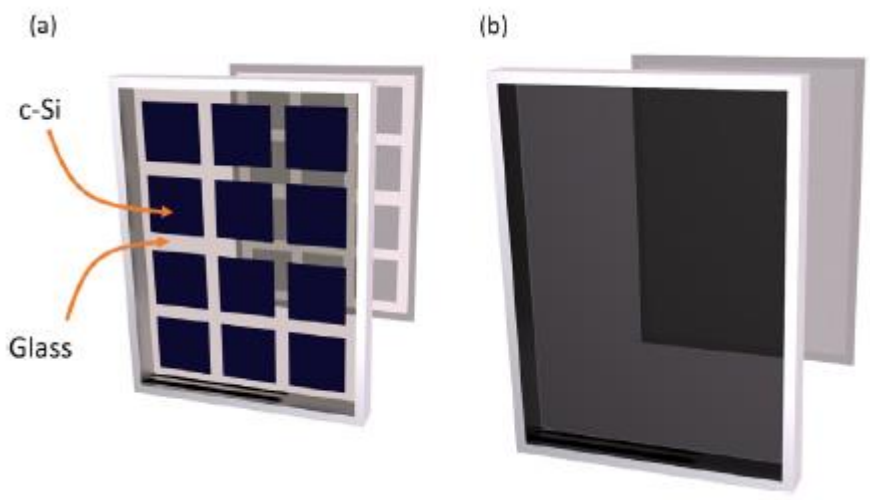
Μία πρώτη κατηγοριοποίηση των διαφανών φωτοβολταϊκών μπορεί να γίνει αναφορικά με την επιλεκτικότητα των στοιχείων στα μήκη κύματος του φωτός. Πρώτον, υπάρχουν τα μη επιλεκτικά συστήματα, τα οποία χωρίζονται περαιτέρω σε τρεις κατηγορίες: α) τα χωρικά διασκορπισμένα φωτοβολταϊκά, τα οποία είναι μη διαφανή στοιχεία αραιά διασκορπισμένα στο υπόστρωμα ώστε να αφήνουν το φως να περάσει από τα ενδιάμεσα σημεία, β) τα λεπτών υμενίων, που χάρη στο πολύ μικρό τους πάχος έχουν μερική διαφάνεια και γ) οι ηλιακοί συσσωρευτές φωτοβολίας, που χρησιμοποιούν το φαινόμενο της φωτοφωταύγειας\* και ανακατευθύνουν μέρος του φωτός σε λωρίδες φωτοβολταϊκών στοιχείων αφήνοντας το υπόλοιπο φως να περάσει. Δεύτερον, υπάρχουν τα επιλεκτικά συστήματα, που και πάλι χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) τους ηλιακούς συσσωρευτές φωτοβολίας, που χρησιμοποιούν σε αυτήν την περίπτωση χρωστικές που απορροφούν συγκεκριμένα μήκη κύματος και β) τα φωτοβολταϊκά που έχουν διαφανή ενεργό στρώμα, το οποίο απορροφά μέρος του προσπίπτοντος φωτός και μαζί με διαφανή ηλεκτρόδια συναποτελούν ένα διαφανές ή χρωματιστό φωτοβολταϊκό. [8] Όλα αυτά φαίνονται παραστατικά και στην Εικ.1.

\*Φωτοφωταύγεια: Μέσω της φωτεινής ακτινοβολίας παρέχεται ενέργεια σε ηλεκτρόνια των ατόμων της ουσίας, διεγείροντας τα. Με την σειρά τους αυτά αποδιεγείρονται, επανεκπέμποντας την ενέργεια αυτή σε μορφή φωτονίων.



Εικόνα 1 - Είδη διαφανών φωτοβολταϊκών [8]

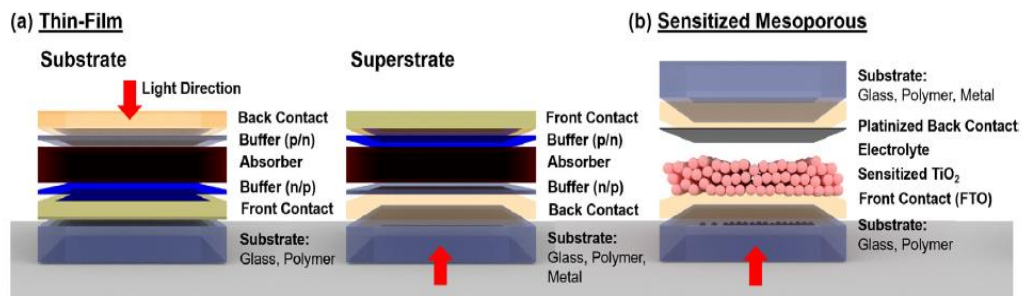
Με διαφορετική προσέγγιση, γίνεται ένας άλλος ακόμη διαχωρισμός ορολογίας. Έτσι, ερευνητές διαχωρίζουν τα φωτοβολταϊκά που εμφανίζουν διαφάνεια σε α) ημί-αδιαφανή, αναφερόμενοι στα κλασσικά φωτοβολταϊκά που με την μέθοδο της χωρικής διασκόπισης, που συζητήσαμε παραπάνω, έχουν μερική διαφάνεια, και σε β) ημι-διαφανή, αναφερόμενοι στα εγγενώς διαφανή φωτοβολταϊκά που είτε λόγω υλικών, είτε λόγω πάχους των υλικών είναι ημιδιαφανή. [9]



Εικόνα 2 - (α) Χωρικά διασκοπισμένα ΦΒ, (β) Ημι-διαφανή ΦΒ [9]

## 1.2 “Superstrate”, “Substrate” ή “Sensitized Mesoporous”;

Μία κάπως πιο τεχνική κατηγοριοποίηση των φωτοβολταϊκών, έχει να κάνει με τη δομή των στρωμάτων που το απαρτίζουν. Σε γενική ανάλυση, ένα οποιοδήποτε φωτοβολταϊκό αποτελείται από το ενεργό στρώμα που κάνει τη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα, τα δύο ηλεκτρόδια που παραλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια και τις οπές από το ενεργό στρώμα και τα κατευθύνουν στο εξωτερικό κύκλωμα και το υπόστρωμα, το οποίο έχει ρόλο στήριξης της κατασκευής.



Εικόνα 3 - Δομές Φωτοβολταϊκών [9]

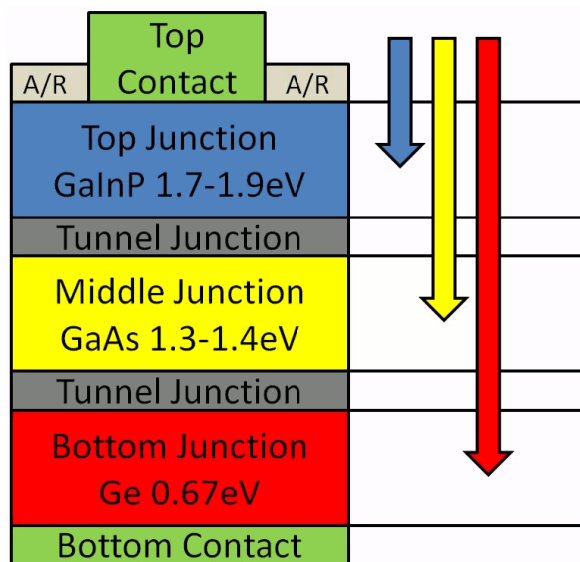
Στην δομή υποστρώματος (Substrate), έχουμε την «κλασσική» δομή όπου το φως εισέρχεται μέσω της επάνω επαφής, η οποία πρέπει να είναι διαφανής, περνάει από τυχόν στρώματα επιλογής φορτίου (charge selective layers) και προσπίπτει στο ενεργό στρώμα. Αυτή η δομή έχει το πλεονέκτημα ότι το υπόστρωμα, αλλά και το κάτω ηλεκτρόδιο, μπορούν να κατασκευαστούν από μη διαφανή υλικά, κάτι όμως που εμάς δε μας αφορά στην συγκεκριμένη εργασία.

Στην δομή υπερστρώματος (Superstrate), το φως περνάει αρχικά μέσα από το διαφανές υπόστρωμα, το διαφανές κάτω ηλεκτρόδιο και κατευθύνεται στο ενεργό στρώμα μέσω των στρωμάτων επιλογής φορτίου που μπορεί να υπάρχουν. Αυτή η δομή εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα. Μας δίνει το πλεονέκτημα να μην χρειαστεί γυάλινη συσκευασία αλλά και να κάνουμε χρήση μιας άλλης τεχνικής, της πολυεπίπεδης επαφής (Multi-Junction Solar Cell), την οποία θα συζητήσουμε στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Τέλος, υπάρχει και μια τρίτη δομή, αυτή του ευαισθητοποιημένου μεσοπορώδους (sensitized mesoporous) ενεργού στρώματος, η οποία ανήκει σε μια ξεχωριστή τεχνολογία φωτοβολταϊκών, των φωτοβολταϊκών ευαισθητοποιημένης χρωστικής (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC) και θα συζητηθεί αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

### 1.3 Τεχνολογία πολυεπίπεδης επαφής (Multi-Junction Solar Cells)

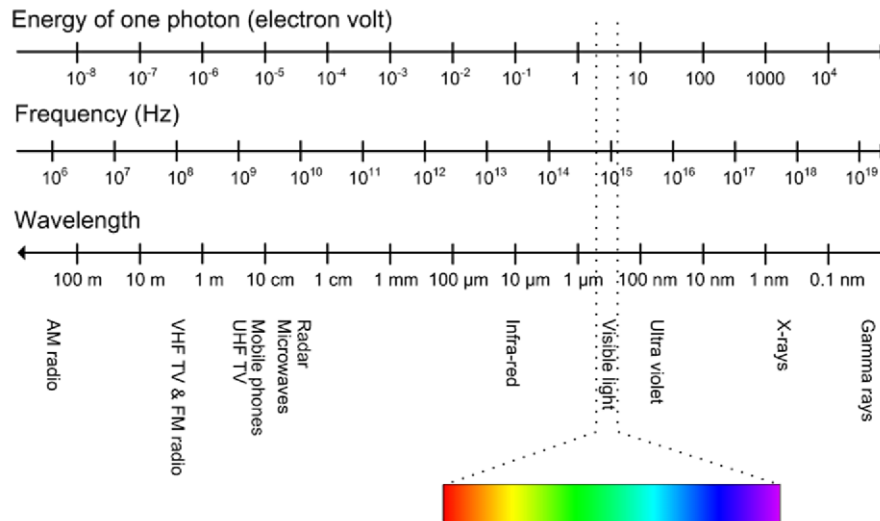
Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πολυεπίπεδης επαφής αποτελούνται από πολλαπλές επαφές p-n, κατασκευασμένες από διαφορετικούς ημιαγωγούς σε μορφή στοίβας. Στόχος είναι η απορρόφηση ευρύτερου φάσματος του ηλιακού φωτός, δεδομένου ότι κάθε ημιαγωγός απορροφά και διαφορετικό κομμάτι του ηλιακού φάσματος καθώς το φως διαπερνά τα διάφορα επίπεδα. Αυτή η τεχνολογία είναι η αποδοτικότερη όλων όσων αφορά στο ποσοστό μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, με την μέγιστη επιτευχθείσα απόδοση να φτάνει το 46% σε επαφή 4 επιπέδων κάτω από συγκεντρωμένο φως έντασης 508 ήλιων (1 ήλιος = 100 mW/cm<sup>2</sup>). [10] Βέβαια, το κόστος τέτοιων κατασκευών είναι τέτοιο που η χρήση τους είναι περιορισμένη εμπορικά και προτιμάται σε εφαρμογές όπου το κόστος δεν είναι πρώτης σημασίας, όπως σε διαστημικές εφαρμογές.



Εικόνα 4 - ΦΒ Πολυεπίπεδης επαφής συνολικής απόδοσης 40% [11]

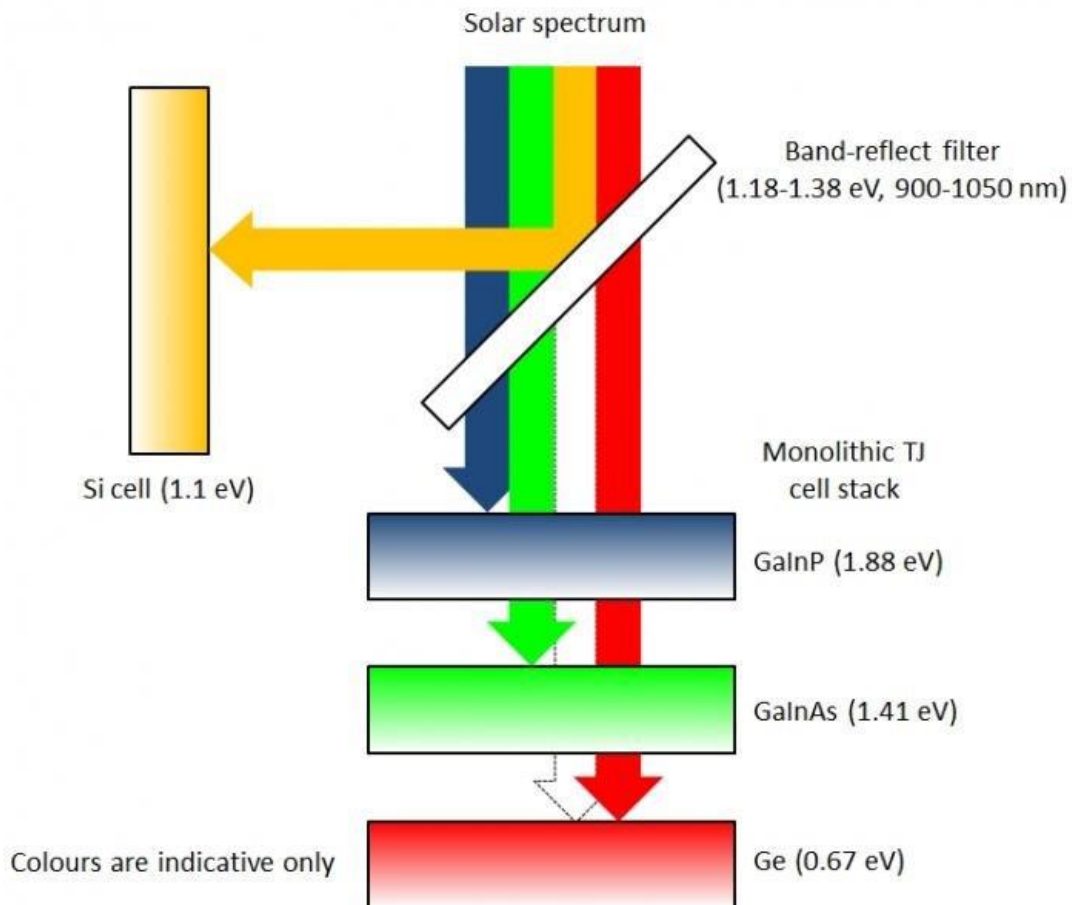
Όπως φαίνεται και στην Εικ.4, σε αυτήν την δομή τοποθετούμε τους διάφορους ημιαγωγούς σε φθίνουσα σειρά ενεργειακού διακένου (έχοντας σαν αρχή την πλευρά πρόσπτωσης του ηλιακού φωτός), ώστε τα υψηλής ενέργειας φωτόνια (μικρού μήκους κύματος) να απορροφούνται πρώτα. Τα μικρότερης ενέργειας φωτόνια περνούν στα επόμενα στρώματα μέχρις ότου το μεγαλύτερο μέρος της ηλιακής ενέργειας να απορροφηθεί. [12]





Εικόνα 5 - Ανάλυση Ηλιακού Φάσματος [13]

Η τεχνολογία πολυεπίπεδων επαφών, υλοποιείται κατασκευαστικά με τρεις κυρίως μεθόδους. Η πρώτη, είναι η τεχνολογία φασματικού διαχωρισμού (spectral splitting), όπου μέσω οπτικού συστήματος το φως διαχωρίζεται και κατευθύνεται στις διαφορετικές υποκυψέλες, οι οποίες κατασκευάζονται ανεξάρτητα. Σε αυτήν την περίπτωση δεν έχουμε δομή στοίβας. Η δεύτερη, είναι οι μηχανικώς στοιβαγμένες επαφές (mechanically stacked), όπου κυψέλες διαφορετικών ημιαγωγών στοιβάζονται έχοντας η κάθε μία την δικιά της ηλεκτρική σύνδεση. Τέλος, η τρίτη μέθοδος, είναι οι μονολιθικά ενσωματωμένες επαφές (monolithically integrated), όπου όλα τα διαφορετικά στρώματα ημιαγωγών και επιπλέον στρωμάτων κατασκευάζονται σε μια δομή. Αυτή η δομή ενσωματώνεται ευκολότερα σε ένα σύστημα, δεδομένου ότι έχει μόνο 2 ηλεκτρικές επαφές, χρειάζεται δύο μόνο ηλεκτρόδια. Βέβαια, κατασκευαστικά αποτελεί πρόκληση καθώς πρέπει οι κατασκευαστικές μέθοδοι για κάθε στρώμα να είναι συμβατές με τα υπόλοιπα στρώματα αλλά και να παράγει κάθε επαφή ίδια τιμή ρεύματος, καθώς η ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ των στρωμάτων είναι σε σειρά. [12]



Εικόνα 6 - Συνδυασμός Spectral Splitting και Mechanically Stacked ή Monolithically Integrated δομών [14]

#### 1.4 Φωτοβολταϊκά Κβαντισμένης Κουκίδας (Quantum Dot Photovoltaics)

Ακόμη μία κατασκευαστική μέθοδος, η οποία δεν αποτελεί, κατά την άποψη του συγγραφέα, ξεχωριστή ομάδα φωτοβολταϊκών, αφού μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικές τεχνολογίες και σε πληθώρα υλικών, είναι η δημιουργία κβαντικών κουκίδων (Quantum Dots).

Οι κβαντικές κουκίδες είναι ένας ιδιαίτερος τύπος ημιαγωγικών στοιχείων, που συνήθως αποτελούνται από νανοκρυστάλλους στοιχείων των II-VI, III-V ή IV-VI ομάδων του περιοδικού πίνακα. Αυτοί οι νανοκρυστάλλοι είναι τόσο μικροί σε μέγεθος, πλησιάζουν το μέγεθος της εξιτονικής ακτίνας Bohr\* του στοιχείου (2-10nm, δηλαδή 10-50 άτομα!), που τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων χάνουν την συνέχεια τους και γίνονται διακριτά. Έχουν λοιπόν μια μοναδική ικανότητα να εγκλείουν ηλεκτρόνια. Η σημαντικότερη τους όμως δυνατότητα είναι ότι ρυθμίζοντας το μέγεθος της κουκίδας στην ουσία δημιουργείται ένα τεχνητό μόριο με συγκεκριμένο ενεργειακό διάκενο. Όσο μικρότερο το μέγεθος της ατομικής ακτίνας, όσο μικρότερη δηλαδή η κβαντική κουκίδα, τόσο μεγαλύτερη τιμή έχει το ενεργειακό της διάκενο. Ένα ακόμη σημαντικότατο χαρακτηριστικό τους, όπως οι ερευνητές έχουν αναφέρει, είναι ότι οι κβαντικές κουκίδες μπορεί να εμφανίσουν το φαινόμενο της πολλαπλής παραγωγής εξιτονίων (Multiple Exciton Generation, MEG), δηλαδή της

παραγωγής πολλαπλών ηλεκτρονίων από την πρόσπτωση ενός μόνο φωτονίου.[15] Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση ενός φωτοβολταϊκού.

<b>Semiconductor Structure</b>	<b>Exciton Bohr Radius (nm)</b>	<b>Bandgap Energy (eV)</b>
PbS	40.0	0.41
GaAs	28.0	1.43
CdTe	15.0	1.50
CdSe	10.6	1.74
ZnSe	8.4	2.58
CdS	5.6	2.53

Πίνακας 1 – Συνήθεις κβαντικές κουκίδες με χρήση σε φωτοβολταϊκά και τα ενεργειακά τους διάκενα [15]

Οι κβαντικές κουκίδες είναι πολύ σημαντική τεχνολογία, έχουν πολλές διαφορετικές εφαρμογές (βιολογία, κβαντικοί υπολογιστές, φωτοκατάλυση κ.α.) και λόγω του χαμηλού κόστους και της ευκολίας κατασκευής τους αναμένεται να χρησιμοποιηθούν εκτενώς στο μέλλον.

\*Ένα εξιτόνιο ορίζεται ως ένα ζευγάρι που αποτελείται από ένα ηλεκτρόνιο, που διεγείρεται και περνάει στην ζώνη αγωγιμότητας και μία οπή που μένει πίσω. Η εξιτονική ακτίνα Bohr (exciton bohr radius) είναι η απόσταση μεταξύ του ζευγαριού αυτού. Η κβαντική κουκίδα λοιπόν είναι ένας ημιαγωγός τόσο μικρός όσο αυτή η απόσταση. [16]

## 2. Φυσική των τεχνολογιών και προδιαγραφές

Στο κεφάλαιο αυτό θα συζητηθούν οι φυσικοί νόμοι και οι εξισώσεις που διέπουν την λειτουργία της κάθε τεχνολογίας, καθώς και τα χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών διατάξεων που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση. Κάθε επόμενο υποκεφάλαιο θα καταπιάνεται με μία διαφορετική τεχνολογία ή ομάδα ημιαγωγών και αφού αναλύει την λειτουργία τους θα παραθέτει και παραδείγματα διαφανών φωτοβολταϊκών που προκύπτουν από αυτές.

### 2.1 Πυρίτιο (Si)

Τα κλασικά φωτοβολταϊκά πυριτίου βασίζονται στην λειτουργία της διόδου p-n. Τα φωτόνια που προσπίπτουν στο φωτοβολταϊκό, απορροφούνται μέσα ή κοντά στη περιοχή της επαφής p-n, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, τα οποία διαχωρίζονται από το ηλεκτροστατικό πεδίο της επαφής και αφού διασχίσουν τα μεν ηλεκτρόνια τον ημιαγωγό τύπου n, οι δε οπές τον ημιαγωγό τύπου p, φτάνουν στα ηλεκτρόδια από τα οποία περνούν στο εξωτερικό κύκλωμα. Ο ημιαγωγός πυριτίου τύπου n έχει καλύτερη επιφανειακή ποιότητα από τον τύπου p και γι' αυτό τοποθετείται αυτός από την φωτοβολούμενη πλευρά. Το συνολικό ενεργό στρώμα του φωτοβολταϊκού αποτελείται από το εύρος ( $w$ ) του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού της επαφής p-n και τα μήκη διάχυσης των φορέων μειονότητας  $L_n$  και  $L_p$ .

Το ύψος του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού μετράται σε eV ( $q \cdot V_D$ ), ενώ το εύρος του σε  $\mu\text{m}$ . Σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, δηλαδή χωρίς εξωτερική πόλωση ή φωτισμό, ισχύουν οι κάτωθι εξισώσεις:

$$1) V_D = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{n_{no}}{n_{po}}\right) = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{p_{po}}{p_{no}}\right)$$

όπου  $V_D$  το δυναμικό διάχυσης της διόδου,  $k$  η σταθερά Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $q$  το στοιχειώδες φορτίο,  $n_{no}$  η συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό n,  $n_{po}$  η συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό p,  $p_{po}$  η συγκέντρωση οπών στον ημιαγωγό p,  $p_{no}$  η συγκέντρωση οπών στον ημιαγωγό n. Όλες οι συγκεντρώσεις αφορούν την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

$$2) w = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon_s \cdot \frac{N_D^+ + N_A^-}{N_D^+ \cdot N_A^-} \cdot V_D}{q}}$$

Όπου  $w$  το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού,  $\varepsilon_o$  η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $\varepsilon_s$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού,  $N_D^+$  η συγκέντρωση των ιοντισμένων δοτών και  $N_A^-$  η συγκέντρωση των ιοντισμένων αποδεκτών.

Παρατηρούμε ότι το εύρος  $w$  διευρύνεται όσο περισσότερο μειώνεται η συγκέντρωση των ιοντισμένων δοτών στον ημιαγωγό n ή αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιοντισμένων αποδεκτών στον ημιαγωγό p. Μια τυπική τιμή αυτού του εύρους βρίσκεται μεταξύ 0,1  $\mu\text{m}$  και 1  $\mu\text{m}$ .

Στην εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού, το δυναμικό διάχυσης θα αντικατασταθεί από το συνολικό δυναμικό και έτσι το εύρος θα μεταβληθεί ανάλογα με το αν η διόδος θα πολωθεί ορθά ή ανάστροφα. Στην περίπτωση που έχουμε έντονη νόθευση από την μία πλευρά της επαφής, τότε το φράγμα θα εκτείνεται κυρίως στην άλλη πλευρά, με την χαμηλότερη συγκέντρωση προσμείξεων.

Για επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης του φωτοβολταϊκού, θέλουμε το εύρος  $w$  να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο, διότι όποιες απορροφήσεις φωτονίων γίνονται εκτός του φράγματος, δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών τα οποία δεν διαχωρίζονται αλλά επανασυνδέονται μετά από δεδομένο χρόνο, μειώνοντας έτσι τον συντελεστή απόδοσης.

Το δυναμικό που θα μετρήσουμε στην έξοδο, όταν φωτίσουμε την διόδου, ονομάζεται τάση ανοιχτοκύκλωσης  $V_{oc}$  και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$V_{oc} = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{L_n + L_p}{(L_n/\tau_n) \cdot n_p + (L_p/\tau_p) \cdot p_n} \cdot g_{opt} + 1\right)$$

όπου  $L_n$  το μήκος διάχυσης για τα ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό  $n$ ,  $L_p$  το μήκος διάχυσης για τις οπές στον ημιαγωγό  $p$ ,  $\tau_n$  ο χρόνος ζωής των ηλεκτρονίων που συνιστούν φορείς μειονότητας,  $\tau_p$  ο χρόνος ζωής των οπών που συνιστούν φορείς μειονότητας,  $g_{opt}$  ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών οπών-ηλεκτρονίων λόγω της οπτικής διέγερσης.

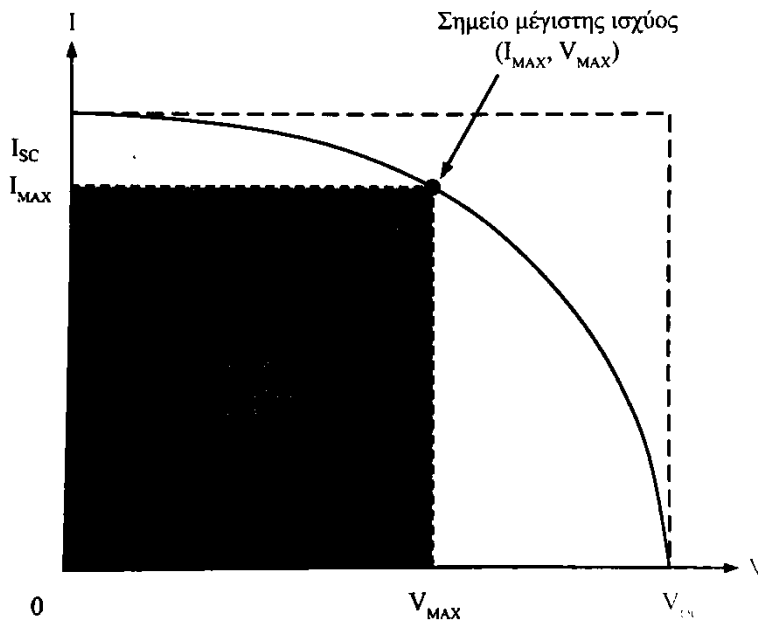
Το φωτόρευμα  $I_{opt}$  που δημιουργείται, ρέει στην κατεύθυνση που θα έρρεε το ρεύμα ανάστροφης πόλωσης της διόδου, γι' αυτό και προστίθεται στο ρεύμα ανάστροφης πόλωσης όταν αυτό υπάρχει, ενώ αφαιρείται από αυτό της ορθής. Δίνεται από τον τύπο:

$$I_{opt} = q \cdot A \cdot (L_n + L_p) \cdot g_{opt}$$

όπου  $A$  το εμβαδόν της επιφάνειας που δέχεται φωτισμό.

Στο μη ιδανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο εμφανίζει μια αντίσταση σειράς  $R_s$  (λόγω υποστρώματος και ωμικών επαφών) και μια παράλληλη αντίσταση διαρροής  $R_{shunt}$  (λόγω λοιπών μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρικών φορέων πέραν της διάχυσης). Λόγω αυτών των αντιστάσεων το τελικό ρεύμα βραχυκύκλωσης, που εμφανίζει η διόδου, είναι  $I_{sc} = I_{opt} - I_D - I_{shunt}$ , όπου  $I_D$  είναι μέρος του φωτορεύματος που ρέει μέσω της διόδου ώστε να διατηρείται το δυναμικό  $V_D$  που αναλογεί στο σημείο λειτουργίας.

Σε αυτό το σημείο θα αναφέρουμε δύο παραμέτρους ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, σχετικές με την απόδοση του. Αυτές ισχύουν για κάθε τεχνολογία καθώς προκύπτουν από την ηλεκτρική μέτρηση του τελικού κυκλώματος. Προκύπτουν δε από την παρατήρηση της φωτοβολταϊκής καμπύλης I-V:



Εικόνα 7 - Χαρακτηριστική I-V Φωτοβολταϊκού [17]

Από το εμβαδόν του ορθογώνιου μέγιστης ισχύος  $I_{MAX} \cdot V_{MAX}$  προς το εμβαδό του θεωρητικού ολικού ορθογώνιου  $I_{SC} \cdot V_{OC}$  προκύπτει ο συντελεστής πλήρωσης FF (Fill Factor):

$$FF = \frac{I_{MAX} \cdot V_{MAX}}{I_{SC} \cdot V_{OC}}$$

Τέλος, η συνολική απόδοση ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου υπολογίζεται ως η απόδοση

$$\eta = \frac{P_{\text{ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ}}}{P_{\text{ΦΩΤΟΣ}}} = \frac{I_{MAX} \cdot V_{MAX}}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{H \cdot A}$$

όπου  $H$  η πυκνότητα ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και  $A$  το εμβαδόν του φωτοβολταϊκού στοιχείου. [17] Συνήθως, θεωρούμε  $P_{\text{ΦΩΤΟΣ}} = 1000 \text{ W/m}^2$ .

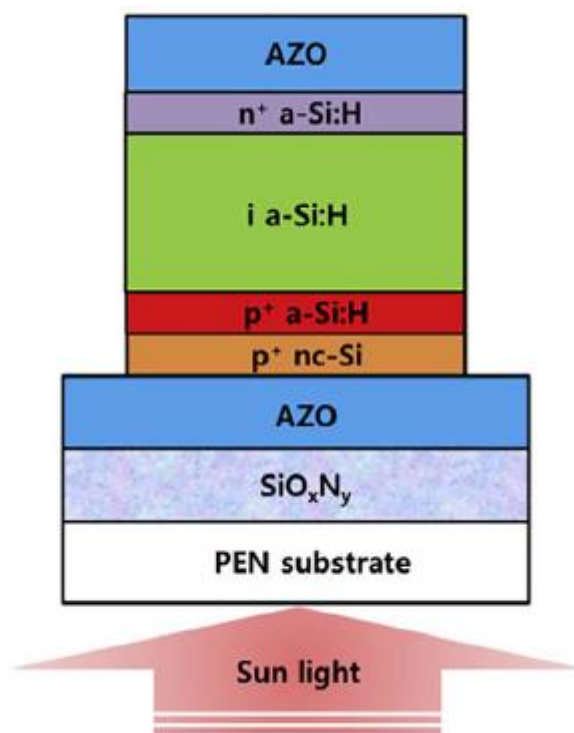
Όμως, τα κλασσικά φωτοβολταϊκά πυριτίου, των οποίων το ενεργό στρώμα είναι πάχους εκατοντάδων μμ, δε θα μπορούσαν σε καμία περίπτωση να είναι διαφανή. Έτσι, χρησιμοποιούνται μόνο με την μέθοδο της χωρικής διασκόρπισης ώστε να δίνουν την εντύπωση διαφάνειας, αφήνοντας το φως να περάσει από μέρος της κατασκευής. Προχωρώντας η επιστήμη στην 2<sup>η</sup> γενιά φωτοβολταϊκών, στα φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων, δεν ξέχασε το πυρίτιο. Έτσι δημιουργήθηκαν τα λεπτά υμένια άμορφου πυριτίου (a-Si, amorphous silicon), δηλαδή της μη κρυσταλλικής μορφής του.

Όταν αναφερόμαστε σε φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου, συνήθως εννοούμε υδρογονωμένο άμορφο πυριτίου (a-Si hydrogenated, a-Si:H). Αυτό συμβαίνει διότι από μόνο του το άμορφο πυρίτιο έχει πολύ μεγάλη πυκνότητα ατελειών με αποτέλεσμα να έχει κακή φωτοαγωγιμότητα και να μην είναι εφικτή η εισαγωγή προσμείξεων. [18] Ο Chittick και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν το 1969 ότι η προσθήκη υδρογόνου βελτιώνει ή και λύνει αυτά τα προβλήματα. [19]

Το υδρογονωμένο άμορφο πυρίτιο έχει υψηλό άμεσο ενεργειακό διάκενο (περίπου 1,7eV) και πάνω από δεκαπλάσιο συντελεστή απορρόφησης στο ορατό φάσμα απ' ότι το κρυσταλλικό πυρίτιο. Είναι μια ώριμη τεχνολογία με 15 χρόνια έρευνας και εφαρμογής (οι περισσότεροι υπολογιστές τσέπης χρησιμοποιούν άμορφο πυρίτιο για την ηλιακή φόρτιση τους), η οποία έχει πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα. Το άμορφο πυρίτιο σχηματίζεται, κόβεται και επεξεργάζεται πολύ πιο εύκολα από το κρυσταλλικό, μπορεί να επιδείξει ευκαμψία και να επεξεργαστεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, ικανότητα που του επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί σε εύκαμπτες εφαρμογές, διατηρεί την απόδοση του σε υψηλότερες θερμοκρασίες και τέλος, μπορεί να γίνει διάφανο είτε κατασκευάζοντας μικροσπές στο σώμα του είτε λεπταίνοντας το κάτω από τα 100nm. Από την άλλη έχει αρκετά χαμηλότερη απόδοση από το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, ακόμη και από το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, και μικρότερη διάρκεια ζωής, λόγω της υποβάθμισης της ποιότητας του κάτω από συνθήκες φωτισμού. [9,20]

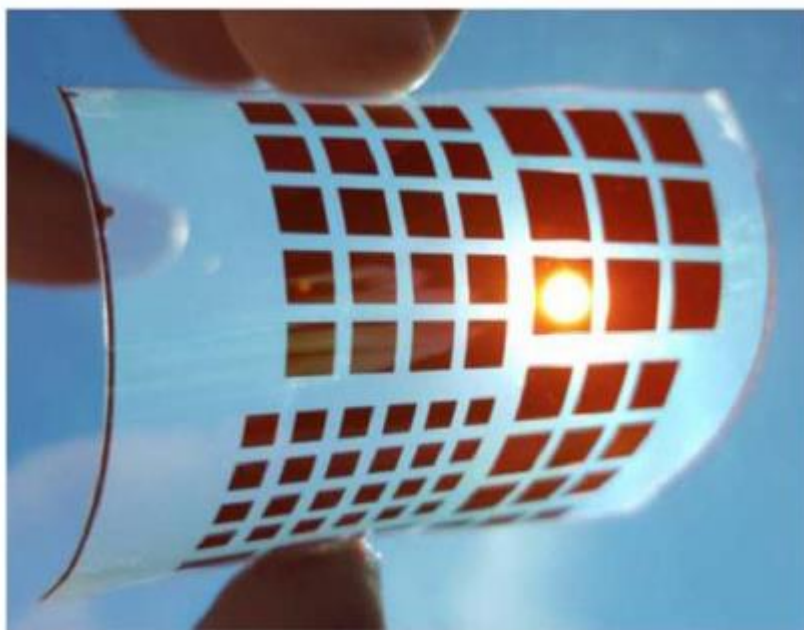
Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία a-Si:H κατασκευάζονται είτε με δομή υποστρώματος (substrate) είτε με δομή υπερστρώματος (superstrate), αλλά διαφέρουν από τα κλασσικά φωτοβολταϊκά πυριτίου στο ότι η δίοδος που σχηματίζουν είναι δίοδος p-i-n. [9] Η διαφορά της με την δίοδο p-n είναι ότι έχει μια μεγάλη περιοχή εγγενούς (intrinsic, "i") ημιαγωγού ανάμεσα στις περιοχές p και n, ενώ οι περιοχές p και n είναι συνήθως έντονα νοθευμένες. Η λειτουργία της είναι αρκετά γρηγορότερη από την λειτουργία της p-n, γι' αυτό χρησιμοποιείται και σε εφαρμογές υψηλών συχνοτήτων. Αυτό οφείλεται στο ότι το μεγαλύτερο μέρος της εγγενούς περιοχής είναι «πλημμυρισμένο» από φορείς των έντονα νοθευμένων n και p περιοχών και σε μεγάλες συχνότητες η δίοδος είναι μόνιμως ανοικτή. [21] Η απορρόφηση των φωτονίων γίνεται στην 'i' περιοχή, η οποία αποτελεί και την περιοχή εξάντλησης της δίοδου και ο διαχωρισμός των διεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών είναι αποτέλεσμα των πεδίων που δημιουργούν οι έντονα νοθευμένες p και n περιοχές. [9]

Ο Yang και οι συνεργάτες του, έφτιαξαν ένα τέτοιο φωτοβολταϊκό, χρησιμοποιώντας δομή υπερστρώματος pin, με εύκαμπτο πλαστικό υπόστρωμα PEN και τα αποτελέσματα που είχαν ήταν 5% περίπου απόδοση με 34,2% οπτική διαφάνεια (500-800nm). Η δομή τους αποτελείται από υπόστρωμα PEN 125μm, ενδιάμεσο στρώμα οξυνιτρίδιου του πυριτίου (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) 50nm, το οποίο βελτίωσε την προσκόλληση του ηλεκτροδίου και λειτούργησε και σαν αντανάκλαστικό στρώμα, ηλεκτρόδιο οξειδίου του ψευδαργύρου ντοπαρισμένο με αλουμίνιο (Al doped ZnO, AZO) πάχους 200nm, στρώμα νανοκρυσταλλικού πυριτίου τύπου p<sup>+</sup> 10nm, στρώμα άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου τύπου p<sup>+</sup> 15nm, στρώμα απορρόφησης εγγενούς a-Si:H 200nm,



Εικόνα 8 - Σχηματικό Διάγραμμα δομής εύκαμπτου διαφανούς ΦΒ a-Si:H [22]

στρώμα a-Si:H τύπου  $n^+$  15nm και ηλεκτρόδιο AZO πάχους 200nm. [22] Βλέπουμε ότι παρά το γεγονός ότι η διάδοος pin είναι περί τα 300 nm, η συνολική δομή διατηρεί πολύ καλή διαφάνεια. Πάντως, τα πάχη των ενεργών στρωμάτων της συγκεκριμένης τεχνολογίας κυμαίνονται από μερικές δεκάδες nm σε εκατοντάδες nm. Άλλωστε, δημιουργώντας ένα κράμα άμορφου πυριτίου και άνθρακα, ο Gao και συνάδελφοι του, έφτιαξαν ημιδιαφανές φωτοβολταϊκό με ενεργό στρώμα μόλις 60nm. [23]



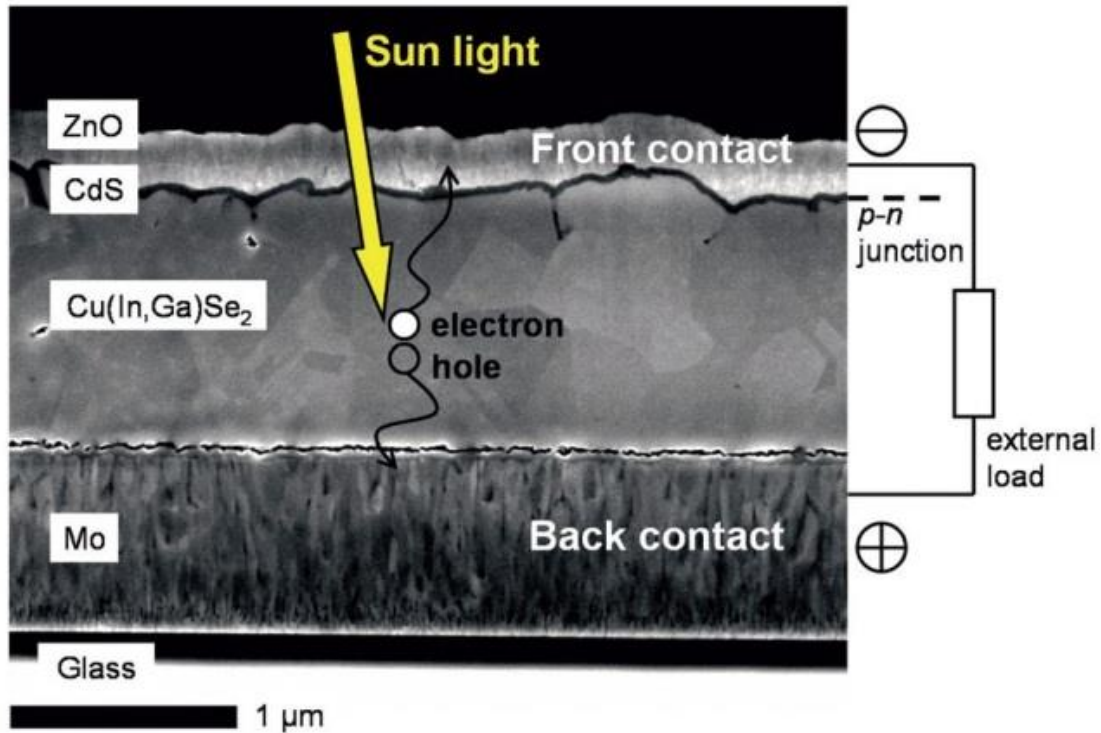
Εικόνα 9 - Λυγισμένο ΦΒ a-Si:H σε υπόστρωμα PEN [22]

## 2.2 I-III-VI<sub>2</sub> Χαλκοπυρίτες (CGS, CIS, CIGS)

Οι τρεις κυρίαρχες τεχνολογίες λεπτών υμενίων (thin films) είναι αυτή του άμορφου πυριτίου, που ήδη συζητήσαμε, αυτή των χαλκοπυριτών, που θα αναλύσουμε αμέσως, και αυτή του τελλουριούχου καδμίου (CdTe) που θα παρουσιαστεί στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Όταν μιλάμε για την σχέση χαλκοπυριτών και φωτοβολταϊκών, η προσοχή μας στρέφεται σε τρεις ημιαγώγιμες ενώσεις. Τον δισεληνιούχο ινδιούχο χαλκό (CuInSe<sub>2</sub> ή CIS), τον δισεληνιούχο γαλλιούχο χαλκό (CuGaSe<sub>2</sub> ή CGS) και τον δισεληνιούχο γαλλιούχο ινδιούχο χαλκό (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ή CIGS) που είναι και η πιο διαδεδομένη και με προοπτικές ένωση. [9] Η συγκεκριμένη ένωση έχει πολύ υψηλό συντελεστή απορρόφησης με αποτέλεσμα να χρειάζεται πολύ μικρότερο πάχος ενεργού στρώματος απ' ό,τι το a-Si. Η φυσική αυτής της τεχνολογίας δεν είναι τίποτε άλλο παρά μια κλασική επαφή p-n, η οποία απαρτίζεται από την περιοχή p που είναι το στρώμα της ένωσης CIGS και την περιοχή n που την υλοποιεί ένα στρώμα σουλφιδίου του καδμίου (CdS). [24] Φαίνεται στην Εικ.10 μια μικρογραφία μιας τέτοιας δομής από ηλεκτρονική σάρωση.

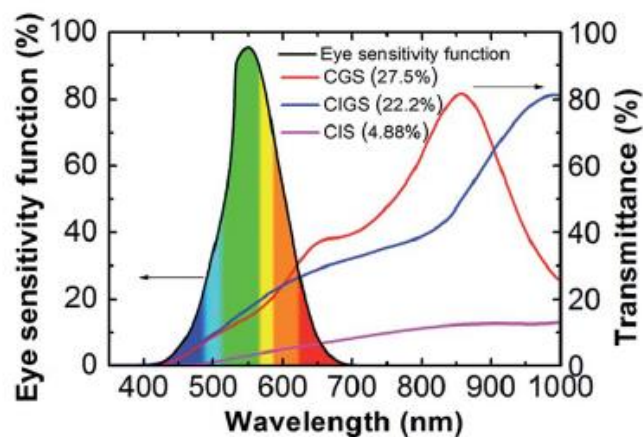




Εικόνα 10 - Μικρογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης ενός CIGS ΦΒ [24]

Η δομή που ακολουθούν όλα τα υψηλής απόδοσης CIGS συστήματα είναι αυτή του υποστρώματος, δηλαδή ο ήλιος να χτυπάει το στοιχείο από την πλευρά του διαφανούς ηλεκτροδίου, που συνήθως είναι ένα διαφανές αγωγίμο οξείδιο (transparent conductive oxide, TCO). Το φως, έπειτα, να περνάει μέσα από τυχόν ρυθμιστικά στρώματα (buffer layers) κατευθυνόμενο στην επαφή p-n και εξέρχεται, περνώντας από το πίσω ηλεκτρόδιο, από ένα γυάλινο υπόστρωμα. Το γυάλινο υπόστρωμα είναι σχεδόν πάντα γυαλί νατρασβέστου (γυαλί με ανθρακικό νάτριο και ανθρακικό ασβέστιο), διότι έχει αποδειχθεί μέσω έρευνας ότι το νάτριο ανεβάζει την απόδοση μετατροπής της τεχνολογίας αυτής αφού περνάει στην επαφή μέσω διάχυσης από το ηλεκτρόδιο μολυβδαινίου, που χρησιμοποιείται συνήθως. [25] Σαν ηλεκτρόδιο, συνήθως, χρησιμοποιείται το

μολυβδαίνιο, αλλά δεδομένου ότι το συγκεκριμένο υλικό δεν εμφανίζει ικανοποιητική διαφάνεια για χρήση σε διαφανές φωτοβολταϊκό



Εικόνα 11 - Απόκριση του ματιού στα διάφορα μήκη κύματος και προφίλ απόκρισης των CGS(1,7eV), CIGS(1,5eV), CIS(1eV). Από την μέση διαπερατότητα (400-800nm) που αναγράφεται στις παρενθέσεις για κάθε υλικό, φαίνεται ότι το CIS δεν ενδείκνυται για ημιδιαφανείς εφαρμογές [27]

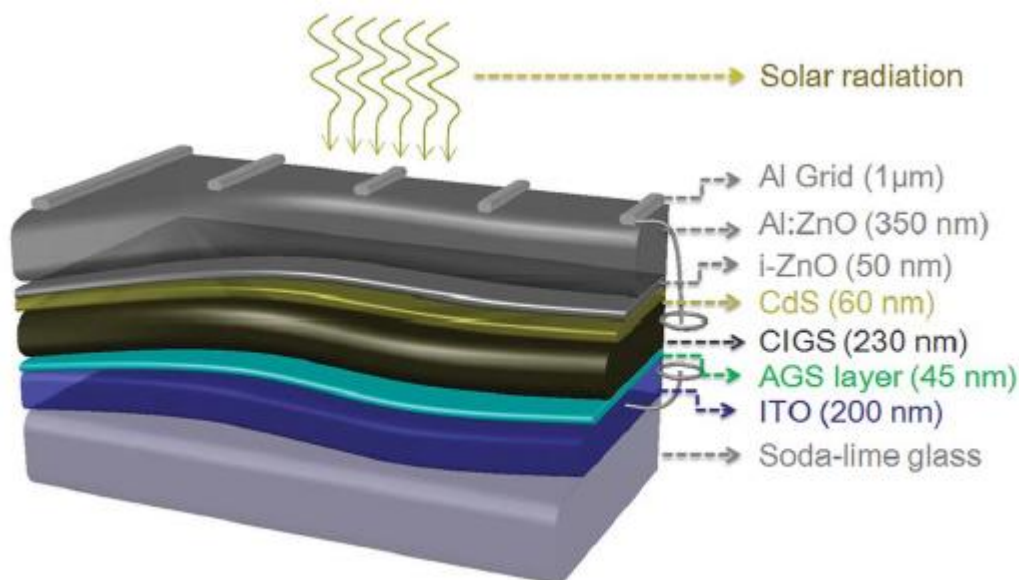
σύστημα, ερευνητές προσπαθούν να βρουν άλλα κατάλληλα πίσω ηλεκτρόδια.

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό, που πρέπει να ρυθμιστεί για την χρήση τους σε διαφανή συστήματα, είναι το πάχος του στρώματος CIGS. Τυπικές τιμές για το πάχος του στρώματος CIGS είναι 1 με 3  $\mu\text{m}$  [26] αλλά παρ' όλο που τέτοιες υλοποιήσεις έχουν δώσει μέχρι και πάνω από 22% απόδοση, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απορροφητικό στρώμα  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  παχύτερο από 500nm για διαφανές σύστημα. Εδώ πρέπει να αναφερθεί μια σημαντικότερη ικανότητα της ένωσης αυτής. Ελέγχοντας κάποιος την αναλογία ινδίου και γαλλίου της ένωσης, μπορεί να ελέγξει το τελικό ενεργειακό διάκενο του υμενίου  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x},\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ , όπου  $x$  κυμαίνεται από 0 έως 1 και δείχνει αυτήν την αναλογία ( $x=0,3$  για την κορυφαία απόδοση 22% που αναφέρθηκε παραπάνω). Το ενεργειακό διάκενο ( $E_g$ ) της ένωσης μπορεί να μεταβληθεί από 1eV σε 1,7eV μεταβάλλοντας το  $x$  από 0 σε 1, ενώ το  $E_g$  μπορεί να βρεθεί μέσω εξίσωσης για κάθε τιμή του  $x$ , η οποία είναι η εξής :

$$E_g^{CIGS}(X) = 0.13x^2 + 0.55x + 1$$

Γίνεται ειδική αναφορά σε αυτήν την ιδιότητα του CIGS διότι για να μικρύνουμε το πάχος του υμενίου σε τέτοια τιμή ώστε να επιδεικνύει διαφάνεια, θα πρέπει ταυτόχρονα να του αλλάξουμε το ενεργειακό του διάκενο ώστε να μπορεί να απορροφήσει αρκετή ενέργεια για να διατηρήσει την υψηλή του απόδοση. [27]

Δύο ακόμη θέματα που συνάντησαν ο Saifullah και οι συνεργάτες του, κατασκευάζοντας το κορυφαίο ημιδιαφανές φωτοβολταϊκό CIGS έως τώρα, είναι ότι λεπταίνοντας το υμένιο του  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  η επιφανειακή τραχύτητα του στρώματος γίνεται συγκρίσιμη με το πάχος του και δημιουργεί διαδρομές διαφυγής (shunt paths) μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Επίσης, η επαφή του CIGS με το διαφανές πίσω ηλεκτρόδιο έρχεται πιο κοντά στην περιοχή εξάντλησης της επαφής p-n αυξάνοντας την επανασύνδεση των φορέων.



Εικόνα 12 - Δομή των Saifullah et al, με απόδοση 5,94% και μέση οπτική διαπερατότητα 25% [27]

Κατάφεραν να λύσουν και τα δύο αυτά θέματα προσθέτοντας ένα στρώμα αργύρου, γαλλίου και θείου (AGS layer) μεταξύ του πίσω ηλεκτροδίου και του στρώματος CIGS, το οποίο μείωσε την επανασύνδεση των φορέων αλλά και βελτίωσε την μορφολογία των κόκκων του CIGS. Χρησιμοποιώντας, επίσης, οξειδίο ινδίου κασσιτέρου (indium tin oxide, ITO) σαν πίσω ηλεκτρόδιο και αλουμίνιο για το μπροστινό ηλεκτρόδιο, κατάφεραν να πετύχουν μέση οπτική διαπερατότητα (average visible transmittance, AVT) 25,5% και απόδοση 5,94% με πάχος στρώματος CIGS μόλις 230nm. Τέλος, έδειξαν ότι το έξτρα στρώμα AGS βοήθησε στην περαιτέρω διάχυση νατρίου και καλίου από το γυαλί νατρασβέστου στο στρώμα απορρόφησης, γεγονός που υποβοηθάει την απόδοση του.

Βλέπουμε ότι πρόσφατες καινοτομίες στον τομέα των φωτοβολταϊκών με χαλκοπυρίτες, δίνουν νέα κίνητρα στον εμπορικό τομέα για να ασχοληθεί με αυτά. Η χημική και οπτική σταθερότητα της ένωσης CIGS [9] είναι ένας από τους βασικούς λόγους που η τεχνολογία αυτή θα συνεχίσει να μας απασχολεί στο μέλλον, ενώ η προσοχή μας πρέπει να πέσει, επίσης, στην εύρεση τρόπων μεταφοράς των εργαστηριακών διαδικασιών κατασκευής φωτοβολταϊκών χαλκοπυριτών, στην παραγωγή μεγάλης κλίμακας, ώστε η τεχνολογία να γίνει εμπορική. [26]

### 2.3 Τελλουριούχο Κάδμιο (CdTe)

Από το 1956, που πρώτο αναφέρθηκε η χρήση του τελλουριούχου καδμίου σε φωτοβολταϊκά [28], έχει φτάσει να θεωρείται η πιο επιτυχημένη εμπορικά τεχνολογία λεπτών υμενίων. Αυτό οφείλεται στον μεγάλο συντελεστή απορρόφησης που επιδεικνύει το τελλουριούχο κάδμιο, στους σχετικά εύκολους και ανεπτυγμένους τρόπους επεξεργασίας του, στην μεγάλη σταθερότητα του σαν υλικό, αλλά και στο σχεδόν ιδανικό ενεργειακό διάκενο (περίπου 1,5eV). [9]

Παρόμοια με τα φωτοβολταϊκά χαλκοπυριτών, το τελλουριούχο κάδμιο παίζει τον ρόλο της περιοχής p σε μια επαφή p-n. Και εδώ, τον ρόλο της περιοχής n, τον έχει το σουλφίδιο του καδμίου (CdS). Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως το CdTe δεν είναι φορτισμένο και παίζει τον ρόλο της εγγενούς περιοχής, σε δομή επαφής n-i-p, όπου τον ρόλο της περιοχής n παίζει ο τελλουριούχος ψευδάργυρος (ZnTe) ή ο τελλουριούχος χαλκός (Cu<sub>x</sub>Te). Επίσης, λόγω δυσκολίας δημιουργίας ωμικής επαφής στην κάθοδο, εδώ έχουμε δομή υπερστρώματος (superstrate) σε όλες τις υψηλής απόδοσης υλοποιήσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να χρειαζόμαστε ένα διαφανές άνω ηλεκτρόδιο αλλά και το πάχος του στρώματος απορρόφησης να είναι της τάξεως των nm, όπως και στην περίπτωση του CIGS. Τα τυπικά πάχη για μη διαφανή φωτοβολταϊκά CdTe είναι από 2 έως 8 μm [26], αλλά στην περίπτωση, διαφάνειας πρέπει να μην ξεπερνούν τα 400 nm, προϋπόθεση που πληρούν τα φωτοβολταϊκά της εταιρίας Lucintech, που τα πάχη του ενεργού στρώματος τους κυμαίνονται από 250 έως 500 nm και είναι κατάλληλα για χρήση είτε σε κτηριακά ενσωματωμένα φωτοβολταϊκά (building integrated photovoltaics, BIPV), είτε σαν ηλεκτρικές ηλιοροφές αυτοκινήτων. [29]

Στον Πίνακα 2 βλέπουμε την σχέση μεταξύ του πάχους του ενεργού στρώματος CdTe και της απόδοσης του στοιχείου. Παρατηρούμε ότι καθώς το πάχος μειώνεται, υπάρχει σημαντική μείωση στην τιμή του ρεύματος βραχυκύκλωσης, πράγμα που συμβαίνει διότι δεν προλαβαίνει το φως να απορροφηθεί πλήρως. Τα συγκεκριμένα στοιχεία κατασκευάστηκαν με αναλυτική δομή γυαλί νατρασβέστου/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>(50-100nm)/CdS(40-80nm)/CdTe(250-

2500nm)/πίσω επαφή. Το SnO<sub>2</sub>:F έχει τον ρόλο του εμπρός διαφανούς ηλεκτροδίου ενώ το διοξείδιο του κασσιτέρου έχει τον, συνήθη γι' αυτό ρόλο, του στρώματος αποκλεισμού (blocking layer).

Ενώ η μέγιστη απόδοση που έχουν φτάσει τα αδιαφανή φωτοβολταϊκά τελλουριούχου καδμίου είναι 22,1%, τα διαφανή αυτής της τεχνολογίας φτάνουν μετά βίας την 11% απόδοση για 10% οπτική διαπερατότητα. Αυτή η τιμή οπτικής διαπερατότητας είναι το μίνιμουμ για χρήση σε BIPV (προτείνεται τουλάχιστον 20% διαπερατότητα για τέτοιες εφαρμογές [27]). [9] Ερευνητές από το Εθνικό Ινστιτούτο Τεχνολογίας Malanija, στην πόλη Jaipur της Ινδίας, χρησιμοποίησαν φωτοβολταϊκά της εν λόγω τεχνολογίας ενσωματωμένα σε διπλά τζάμια κτηριακής εγκατάστασης. Η οπτική διαπερατότητα των πέντε στοιχείων που μελετήθηκαν ήταν 7%, 12.3%, 17.7%, 25.2%, 32.7% με αντίστοιχες τιμές απόδοσης 9.91%, 8.8%, 7.73%, 6.64%, 6.04%, και είχαν σαν αποτέλεσμα παραγωγή ενέργειας ίση με 119,6 kWh/m<sup>2</sup>/yr στην περίπτωση ελάχιστης διαφάνειας και 74,74 kWh/m<sup>2</sup>/yr στην περίπτωση μέγιστης διαφάνειας. [30] Όταν κάθε ελληνικό νοικοκυριό καταναλώνει 13,994 kWh/yr ,κατά μέσο όρο, για την κάλυψη των ολικών ενεργειακών αναγκών του [31], τότε καταλαβαίνουμε ότι η εφαρμογή παραθύρων με επίστρωση φωτοβολταϊκού μπορεί να μειώσει πολύ τις ενεργειακές ανάγκες ενός κτηρίου από το δίκτυο. Άλλωστε, η εταιρεία που προαναφέρθηκε, υπόσχεται ότι σύμφωνα με τις ισχύουσες τιμολογιακές τιμές της Αμερικής και το κόστος των πλαισίων της, η απόσβεση της επένδυσης για την αγορά των δικών της πλαισίων, γίνεται μέσα σε μόλις 3,8 χρόνια. [29]

Η τεχνολογία CdTe έχει δυνατότητες για περαιτέρω ανάπτυξη και διεξόδου στον εμπορικό κλάδο. Κύριος τομέας που πρέπει να ερευνηθεί και να δοθούν λύσεις, για την δημιουργία στοιχείων CdTe με οπτική διαπερατότητα, είναι η μείωση του πάχους του ενεργού στρώματος, χωρίς την ταυτόχρονη υψηλή μείωση στο ρεύμα βραχυκύκλωσης.

Πίνακας 2 - Σχέση πάχους CdTe και απόδοσης στοιχείου [29]

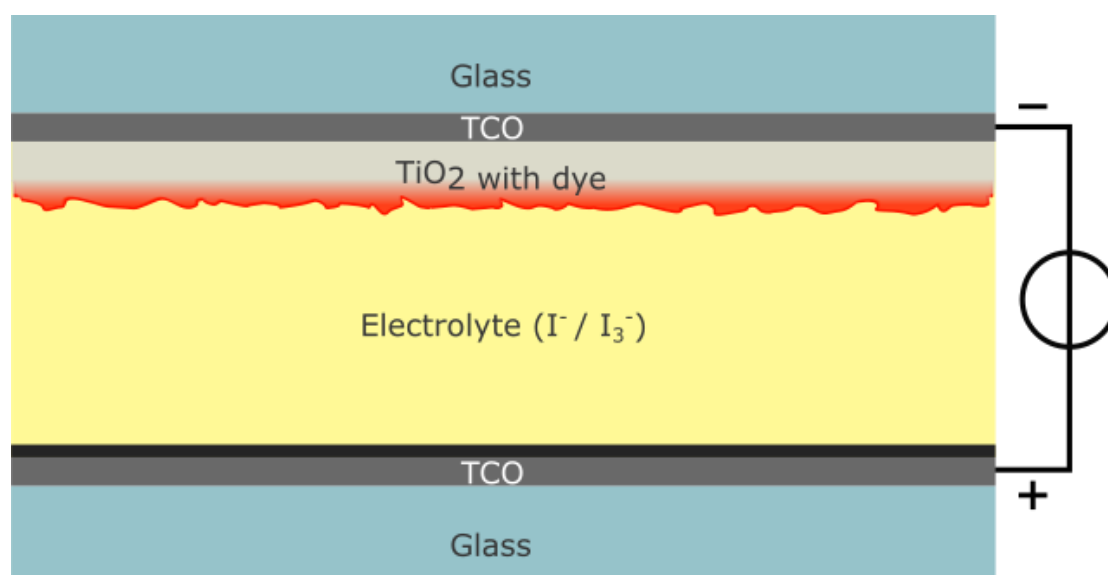
CdTe Thickness (μm)		Solar cell performance					
		V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)	R <sub>Series</sub> (Ω-cm <sup>2</sup> )	R <sub>Shunt</sub> (Ω-cm <sup>2</sup> )
0.25	Best	710	17.5	64.5	8.0	6.0	510
	Ave	674	17.2	60.6	7.0	7.7	460
0.50	Best	759	21.3	68.0	11.0	4.2	720
	Ave	742	20.4	65.9	10.0	5.0	650
0.75	Best	800	22.1	71.0	12.5	3.0	800
	Ave	796	21.6	69.5	11.9	3.9	810
1.15	Best	804	22.9	70.1	12.9	3.6	700
	Ave	788	22.7	68.6	12.2	4.4	680
2.1	Best	823	22.9	70.3	13.3	4.6	2100
	Ave	817	22.6	68.2	12.6	5.2	1700

## 2.4 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Ευαισθητοποιημένης Χρωστικής (DSSCs)

Το 1988 η εργαστηριακή ομάδα του Καθ. Graetzel κατασκεύασε για πρώτη φορά μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα[32], που παρήγαγε ρεύμα κάτω από φωτισμό. Έκτοτε, άνοιξε ένας εντελώς διαφορετικός ορίζοντας στο πεδίο των φωτοβολταϊκών. Για πρώτη φορά υπήρχε μια φωτοβολταϊκή τεχνολογία, που δεν βασιζόταν σε μια επαφή p-n ευαίσθητη στον ήλιο, αλλά σε κάτι πολύ πιο θεμελιακό για τον κόσμο μας. Η τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων ευαισθητοποιημένης χρωστικής (dye sensitized solar cells, DSSCs), προσπαθεί να προσομοιάσει την φωτοσύνθεση, μια από τις πιο βασικές διαδικασίες της φύσης, χωρίς την οποία δεν θα υπήρχε η χλωρίδα, άρα και η πανίδα στον πλανήτη μας.

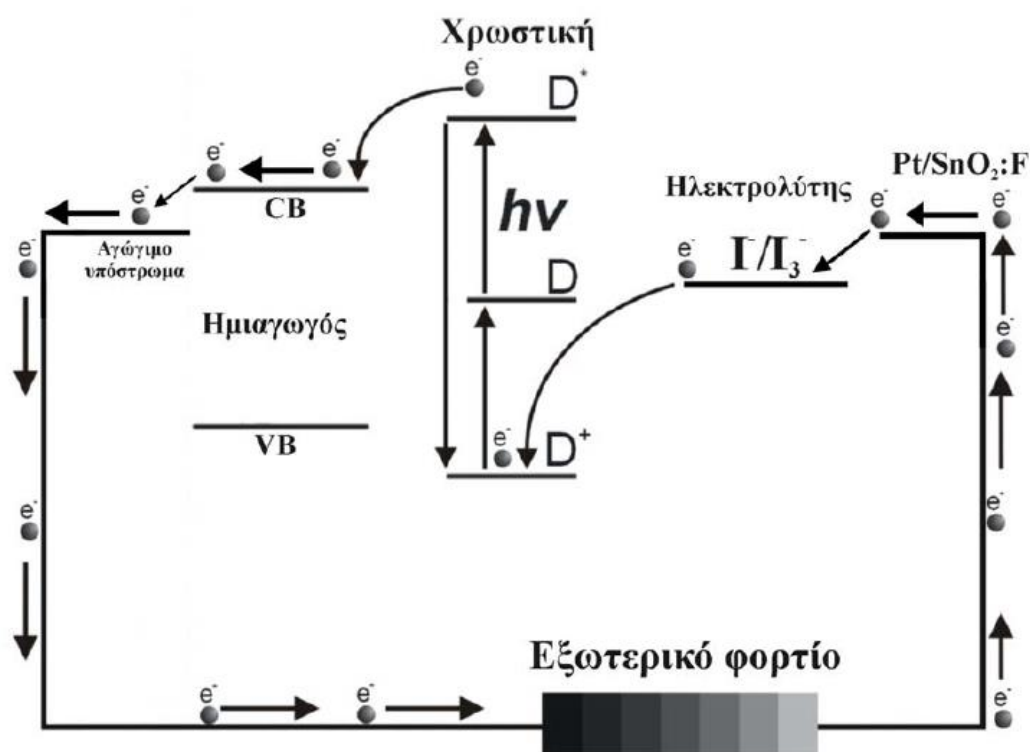
Τα φυτά, χρησιμοποιώντας την βιολογική λειτουργία της φωτοσύνθεσης, αποτελούν το πιο καθαρό και παραγωγικό εργοστάσιο του κόσμου μας, απορροφώντας ηλιακή ενέργεια για να επιτελέσουν τις αναγκαίες για την επιβίωση τους λειτουργίες. Μετατρέπουν φωτεινή ενέργεια σε χημική, παράγοντας όλα τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται. Τα φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένης χρωστικής, λοιπόν, έρχονται να μιμηθούν αυτήν την διεργασία και, όπως το χαρακτήρισε και ο ίδιος ο Καθ. Graetzel [33], να τελέσουν «τεχνητή φωτοσύνθεση» προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Ο μηχανισμός λειτουργίας της τεχνολογίας αυτής, διαχωρίζει τις λειτουργίες που τελεί ένα κλασσικό φωτοβολταϊκό. Η οπτική απορρόφηση και ο διαχωρισμός των φορτίων δεν γίνονται μέσα στο ίδιο υλικό (π.χ. Πυρίτιο) αλλά από διαφορετικά υλικά. Όπως φαίνεται στην Εικ. 13, ένα φωτοβολταϊκό ευαισθητοποιημένης χρωστικής αποτελείται συνήθως από ένα γυάλινο υπόστρωμα, πάνω στο οποίο τοποθετείται ένα διαφανές αγώγιμο οξείδιο (TCO), μια περιοχή υγρού, συνήθως, ηλεκτρολύτη, ένα στρώμα διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$  ή τιτανία) επικαλυμμένο με χρωστική και τέλος, ένα δεύτερο TCO ηλεκτρόδιο και το προστατευτικό γυαλί.



Εικόνα 13 - Τύπος κελιού DSSC κατασκευασμένο από τους Graetzel και O'Regan στο Πολυτεχνείο της Λωζάνης [34]

Πριν αναλύσουμε το κάθε στρώμα της παραπάνω, βασικής δομής ενός DSSC φωτοβολταϊκού, θα δούμε τον βασικό κύκλο λειτουργίας του. Το φως εισέρχεται από την πλευρά του διοξειδίου του τιτανίου. Περνάει μέσα από το γυαλί και το εμπρός ηλεκτρόδιο και προσκρούει στο ευαισθητοποιημένο με χρωστική  $\text{TiO}_2$ . Η χρωστική απορροφάει την ενέργεια των φωτονίων και τα ηλεκτρόνια της διεγείρονται περνώντας στην ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ . Η οξειδωμένη χρωστική, που έχει έλλειψη ηλεκτρονίων, αντιδρά με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη, καλύπτοντας τις ανάγκες της σε φορτίο. Τα ηλεκτρόνια που έχουν περάσει από την ζώνη αγωγιμότητας του διοξειδίου του τιτανίου στο εμπρός ηλεκτρόδιο και στο εξωτερικό κύκλωμα, επιστρέφουν στην πίσω επαφή για να ξανά τροφοδοτήσουν τον ηλεκτρολύτη με φορτίο, κλείνοντας έτσι τον κύκλο. Η όλη λειτουργία είναι εφικτή διότι η αναγωγή της χρωστικής από τον ηλεκτρολύτη γίνεται σε τόσο μικρό χρόνο που η επανασύνδεση του διεγερμένου ηλεκτρονίου της χρωστικής με την οξειδωμένη χρωστική δεν προλαβαίνει να συμβεί. Στην Εικ. 14 φαίνεται παραστατικά ο κύκλος λειτουργίας ενός DSSC.



Εικόνα 14 - Σχηματικό διάγραμμα λειτουργίας ενός DSSC [32] D:Χρωστική, CB:Ζώνη αγωγιμότητας  $\text{TiO}_2$ , VB:Ζώνη Σθένους  $\text{TiO}_2$ , Pt/ $\text{SnO}_2$ :F:Πίσω ηλεκτρόδιο

Η τεχνική της ευαισθητοποίησης, στην ουσία, δημιουργεί κεραίες απορρόφησης φωτός και μέσα μετατροπής του σε ηλεκτρόνια. Η χλωροφύλλη στην φύση αποτελεί, ακριβώς, έναν ευαισθητοποιητή και τον ρόλο του ημιαγωγού στα φυτά τον έχουν τα θυλακοειδή κυστίδια.[32]

Για την κατασκευή ενός τέτοιου στοιχείου, αρχικά, διαλέγουμε τον κατάλληλο ημιαγωγό. Υμένια αυτού του ημιαγωγού εναποτίθενται στο αγώγιμο γυαλί (γυαλί+TCO), πάχους μερικών nm ή δεκάδων nm, συνήθως. Ο ημιαγωγός διαλέγεται έτσι ώστε το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας του (conduction band, CB), να είναι ψηλότερα από αυτό του αγώγιμου

υποστρώματος, ψηλότερα από αυτό της μη διεγερμένης χρωστικής, που έχει επιλεγεί, αλλά χαμηλότερα από αυτό της διεγερμένης χρωστικής, ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η ζητούμενη μετάπτωση του ηλεκτρονίου. Το πάχος του πρέπει να είναι μεταξύ των τιμών του μήκους απορρόφησης του φωτός από την χρωστική και του μήκους διάχυσης των ηλεκτρονίων, ώστε να προλαβαίνουν να συλλέγονται όλοι οι φορείς στο εξωτερικό κύκλωμα. Επίσης, βασικό χαρακτηριστικό του ημιαγωγού για την καλή επαφή και ηλεκτρική επικοινωνία με τον ηλεκτρολύτη, είναι να έχει πορώδη δομή. Σε αυτό το σημείο είναι που το διοξείδιο του τιτανίου κυριαρχεί έναντι άλλων οξειδίων ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Η μεσοπορώδης του δομή επιτρέπει την εισχώρηση του ηλεκτρολύτη στους κενούς του χώρους, δημιουργώντας έτσι πολύ μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια αντιδράσεων, απογύμνωση από ανεπιθύμητες προσμίξεις, ελάττωση του φράγματος δυναμικού μεταξύ των ναοκρυστάλλων αλλά και σχεδόν ολική απορρόφηση φωτός, ανεξάρτητα από την γωνία πρόσπτωσης, λόγω πολλαπλών ανακλάσεων. Ένα ακόμη, μονωτικό (blocking) στρώμα μη πορώδους  $\text{TiO}_2$ , επιστρώνεται μεταξύ του μεσοπορώδους διοξειδίου του τιτανίου και του αγώγιμου γυαλιού ώστε να μην αφήνει τον ηλεκτρολύτη που εισέρχεται στο μεσοπορώδες  $\text{TiO}_2$ , να έρχεται σε επαφή με το εμπρός ηλεκτρόδιο (άνοδος) και να προκαλεί βραχυκύκλωμα.

Ο ημιαγωγός δεν πρέπει να απορροφά ηλιακή ενέργεια, γι' αυτό και επιλέγεται ο συγκεκριμένος ημιαγωγός που έχει ενεργειακό διάκενο περίπου 3 eV (μορφή ρουτιλίου [35]) και απορροφάει μόνο μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), μην επηρεάζοντας αρνητικά την απόδοση του στοιχείου.

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι ακριβώς ότι λόγω της φύσης του ημιαγωγού (πορώδης), επιτρέπει την απορρόφηση φωτός υπό κάθε γωνία ενώ λειτουργεί αποδοτικά και σε χαμηλές εντάσεις φωτισμού. Δηλαδή, ένα σύστημα DSSC είναι ανεξάρτητο από την γωνία πρόσπτωσης του φωτός (angle of incidence, AOI) και λειτουργεί και με φως διάχυσης ή και τεχνητό φως μικρής ισχύος (οικιακός φωτισμός). Γι' αυτούς τους λόγους είναι από τις πλέον κατάλληλες τεχνολογίες για χρήση σε έξυπνα παράθυρα, φωτοβολταϊκές τζαμαρίες, διάφανα διαχωριστικά ή ηχοπετάσματα κτλ. Από την άλλη, η μεσοπορώδης φύση του έχει σαν αποτέλεσμα να διαθέτει πολλά όρια κόκκου (grain boundaries), μειώνοντας την απόδοση του στοιχείου λόγω δυσκολότερης μεταφοράς του φορτίου. [9]

Ο διαχωρισμός των φορτίων στα φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένης χρωστικής γίνεται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη (στοιβάδες Helmholtz) και της ικανότητας του ηλεκτρολύτη να εξουδετερώσει το ηλεκτροστατικό πεδίο του ηλεκτρονίου που διεγείρεται και της οπής που μένει πίσω. Η τάση ανοιχτοκύκλωσης είναι ίση με την διαφορά της ενέργειας ψευδό-Fermi των διεγερμένων ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό και του αρχικού ηλεκτροχημικού δυναμικού των ηλεκτρονίων κατά την επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη και είναι πρακτικά ίσο με το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη. Η κίνηση των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό γίνεται λόγω διάχυσης, με μηχανισμούς διαδοχικής παγίδευσης και εκπομπής ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας μέχρι το ηλεκτρόδιο. Κάθε ηλεκτρόνιο το οποίο εγχέεται απωθεί ένα που ήδη βρισκόταν εκεί προκαλώντας διαδοχικές αναπηδήσεις (hopping).

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει η χρωστική που χρησιμοποιείται είναι εξίσου πολλά και αυτήν την στιγμή, αναζητούνται οι πλέον κατάλληλες χρωστικές για τέτοια συστήματα, ώστε να επιτευχθούν αποδόσεις και σταθερότητες ικανές να βγάλουν την τεχνολογία στο εμπόριο. Αρχικά, η χρωστική πρέπει να απορροφάει μεγάλο εύρος του ηλιακού φάσματος και

να προσροφάται αποδοτικά από τον ημιαγωγό, σε αυτό παίζουν σημαντικότερο ρόλο οι αγκυρωτικές ομάδες (anchoring) που πρέπει να έχει. Επίσης, πρέπει η ενέργεια της διεγερμένης της μορφής να είναι μεγαλύτερη από της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ώστε να μπορεί να μεταφέρει τα διεγερμένα της ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό, να είναι διαλυτή σε κοινούς διαλύτες για να μπορεί να χειριστεί εύκολα κατά την κατασκευή του στοιχείου, αλλά και αδιάλυτη στον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Ακόμη, η οξειδωμένη της μορφή πρέπει να έχει θετικότερο δυναμικό αναγωγής από του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, ώστε να αναγεννιέται το συντομότερο δυνατόν από τον ηλεκτρολύτη, και τέλος, να αντέχει πάνω από  $10^8$  κύκλους οξειδωσης-αναγωγής, που ισοδυναμούν με περίπου 20 χρόνια λειτουργίας. [32]

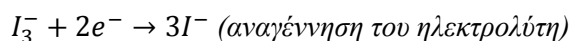
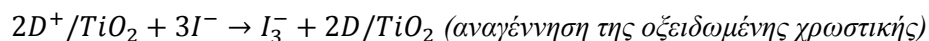
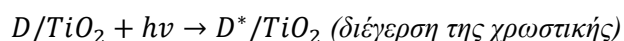
Σαν χρωστικές, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σύμπλοκα μετάλλων και κυρίως του στοιχείου ρουθενίου, από τα πρώτα φωτοβολταϊκά τέτοιου τύπου που κατασκεύασε ο Καθ. Graetzel, μέχρι και σήμερα. Οι οργανομεταλλικές χρωστικές που βασίζονται στο ρουθένιο όπως οι N3, N719 και οι μαύρες χρωστικές είναι από τις πλέον αποδοτικές και χρησιμοποιούμενες. [36] Επίσης, και εξ' ολοκλήρου οργανικές χρωστικές έχουν αρχίσει να εμφανίζονται με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα ακόμη τμήμα του στοιχείου αυτού που έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και αποτελεί σημείο ενδιαφέροντος για τους ερευνητές. Αυτό, διότι, κύριο μέλημα τους είναι να βρεθεί ένας στερεός ή ημι-στερεός ηλεκτρολύτης. Οι υγροί ηλεκτρολύτες αντιμετωπίζουν σοβαρά θέματα σταθερότητας, καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες τους αποσταθεροποιούν ή και τους εξατμίζουν ενώ χρειάζονται άψογη συσκευασία του φωτοβολταϊκού στοιχείου για να μην χυθούν ή εξατμιστούν.

Τα κύρια χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένας ηλεκτρολύτης, για να χρησιμοποιηθεί σε ένα DSSC, είναι να έχει ικανή συγκέντρωση ώστε να εμφανίζει υψηλή ταχύτητα αναγέννησης της χρωστικής, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό να είναι όσο το δυνατόν αρνητικότερο από αυτό της οξειδωμένης χρωστικής αλλά και τόσο θετικό ώστε να δημιουργεί επιθυμητή  $V_{oc}$ , να αντιδρά γρήγορα και αντιστρεπτά στο πίσω ηλεκτρόδιο, να μην εμφανίζει υψηλή απορρόφηση ορατού φωτός, αλλά και να αντέχει στην μεταφορά υψηλής πυκνότητας ηλεκτρικού ρεύματος χωρίς να υποβαθμίζεται.

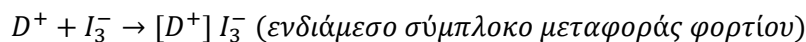
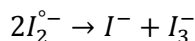
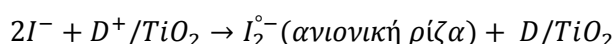
Ο πιο συνηθισμένος ηλεκτρολύτης είναι αυτός του οξειδοαναγωγικού ζεύγους ιωδιδίου/τριιωδιδίου ( $I^-/I_3^-$ ), διαλυμένου σε κοινό οργανικό διαλύτη (συνήθως ακετονιτρίλιο [36]). Δεν είναι όμως ιδιαίτερα αδρανές και σταθερό ζεύγος και εμφανίζει χρωματισμό καθώς απορροφά μικρό μέρος του ορατού. Αντί για ηλεκτρολύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιος στερεός μεταφορέας οπών, όπως ελαστομερή οργανικά πολυμερή αλλά και ιοντικά αγωγιμα στερεά, τηγμένα άλατα κ.α.

Οι εξισώσεις που διέπουν την λειτουργία του στοιχείου είναι στην ουσία οι χημικές εξισώσεις του οξειδοαναγωγικού ζεύγους:





Επίσης, υπάρχουν και κάποιες ενδιάμεσες αντιδράσεις που συμβαίνουν, οι οποίες φαίνεται να μην επηρεάζουν την σταθερότητα της χρωστικής ή του ηλεκτρολύτη αλλά να υποβοηθούν την όλη διαδικασία [32]:



Το εμπρός ηλεκτρόδιο, συνηθίζεται να είναι διάφανο αγώγιμο οξείδιο (TCO) και ακόμη πιο συγκεκριμένα, FTO, δηλαδή οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου (SnO<sub>2</sub>:F), λόγω της σταθερότητας του στις υψηλές θερμοκρασίες, που χρειάζονται για να επιστρωθεί το διοξείδιο του τιτανίου. Το πίσω ηλεκτρόδιο πρέπει ταυτόχρονα να παίζει και τον ρόλο καταλύτη, να καταλύει δηλαδή την αναγωγή του οξειδωμένου ηλεκτρολύτη, αλλά και να μην διαβρώνεται από αυτόν. Γι' αυτούς τους λόγους επιστρώνεται, επάνω στο πίσω TCO (συνήθως και εδώ FTO), ένα στρώμα πλατίνας (Pt), που είναι το πιο διαδεδομένο υλικό που πληροί αυτές τις προϋποθέσεις και χρησιμοποιείται ευρύτατα. [9]

Όσον αφορά στην διαφάνεια των φωτοβολταϊκών συστημάτων ευαισθητοποιημένης χρωστικής, πρέπει να αναφερθούμε σε πολλούς παράγοντες που την καθορίζουν. Καταρχάς, τα υμένα τιτανίας για να έχουν οπτική διαπερατότητα θα πρέπει να δημιουργούνται χρησιμοποιώντας πάστες νανοκρυστάλλων TiO<sub>2</sub> με πάχος 10-20 νανόμετρων.

Χρησιμοποιώντας αυτά τα υμένα στο επικαλυμμένο με FTO γυαλί, έχουμε πολύ υψηλή διαφάνεια, πάνω από 80%. Επίσης τέτοια επίπεδα διαφάνειας φτάνουν και τα λεπτά στρώματα πλατίνας που εναποτίθενται στην κάθοδο (πίσω ηλεκτρόδιο), αλλά αυτά τα λεπτά στρώματα πλατίνας είναι ευαίσθητα στην διαβρωτική φύση του ηλεκτρολύτη και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Έτσι, τα πάχη του στρώματος πλατίνας κυμαίνονται συνήθως από εκατοντάδες nm μέχρι μερικά μm, ρίχνοντας όμως την διαφάνεια σε τιμές κάτω από 10%. Με σκοπό να κατασκευαστούν υψηλότερης οπτικής διαπερατότητας κελιά, δοκιμάζονται και άλλα υλικά σαν καταλύτες στο πίσω ηλεκτρόδιο, όπως η πολυανιλίνη (PANI), το PEDOT (poly(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxane-5,7-diyl)), το γραφένιο αλλά και το σουλφίδιο του κοβαλτίου (CoS).

[9]

Κύριο μέλημα των ερευνητών, όπως αναφέρθηκε καινωρίτερα, είναι να βρουν κατάλληλους ημι-στερεούς ή στερεούς ηλεκτρολύτες. Η εξάτμιση των πτητικών ιόντων ιωδίδιου αλλά και η διαρροή τοξικών οργανικών διαλυτών είναι προβλήματα που χρειάστηκαν επίλυση.

Ένας ημι-στερεός ηλεκτρολύτης που ερευνάται είναι ο PMMA (poly-methylmethacrylate), ο οποίος δίνει πάνω από 50% διαφάνεια και ένας στερεός ηλεκτρολύτης είναι ο Spiro-OMeTED

(2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene). Ο συγκεκριμένος είναι από τα πιο διαδεδομένα και πετυχημένα υλικά μεταφοράς οπών και προσδίδει υψηλές



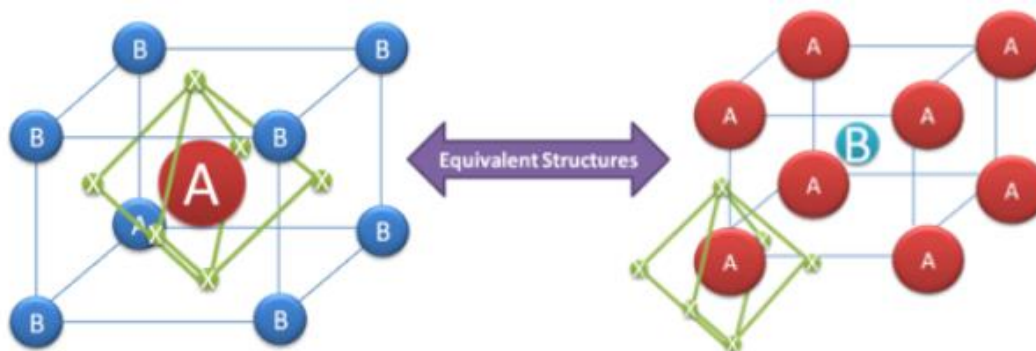
Εικόνα 15 - DSSC κατασκευασμένα με δύο διαφορετικές χρωστικές (N719 και RK1) από την εταιρία Solaronix [9]

αποδόσεις στις συσκευές που χρησιμοποιείται, αλλά είναι πολύ ακριβός και έχει θέματα σταθερότητας. [9,36]

Τέλος, οι ευαισθητοποιητές που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα συστήματα, που μπορεί να είναι χρωστικές, κβαντικές τελείες ή ανόργανα υλικά, παίζουν και αυτοί το ρόλο τους στην οπτική διαπερατότητα της τελικής κατασκευής. Μπορεί να είναι σύμπλοκα ρουθενίου ή άλλων μετάλλων, μεταλλικές πορφυρίνες ή μη μεταλλικοί δότες-αποδέκτες, αλλά κανείς ευαισθητοποιητής ακόμη δεν έχει επιτύχει τον στόχο της απόδοσης 10% με ταυτόχρονη ικανοποιητική οπτική διαπερατότητα, δίνοντας κίνητρο για περαιτέρω έρευνα στα διάφορα ερευνητικά κέντρα. [9]

## 2.5 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία Περοβσκίτη (Perovskite SCs)

Ο Gustav Rose, το 1839, ανακάλυψε ένα νέο για την εποχή ορυκτό, το ασβεστούχο τριοξείδιο του τιτανίου ( $\text{CaTiO}_3$ ), που αργότερα ονομάστηκε, προς τιμή του Lev Perovski που κατέγραψε την δομή του, περοβσκίτη. Από τότε περοβσκίτες ονομάζονται τα υλικά που έχουν παρόμοια δομή με το  $\text{CaTiO}_3$ , δηλαδή έχουν τύπο  $\text{ABX}_3$ , όπου το A είναι κατιόν και δισθενές μέταλλο (π.χ.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), το B είναι τετρασθενές κατιόν μικρότερης ιοντικής ακτίνας από το A (π.χ.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) και το X είναι κάποιο ανιόν (συνήθως αλογόνο). [37] Όσον αφορά στις φωτοβολταϊκές ενώσεις περοβσκίτη, συνήθως το A είναι κάποιο οργανικό κατιόν όπως το μεθυλαμμώνιο ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ), το B κάποιο μεγάλο ανόργανο κατιόν, όπως ο δισθενής μόλυβδος και το X είναι ένα κάπως μικρότερο αλογονοειδές ανιόν, συνήθως το χλωρίδιο ( $\text{Cl}^-$ ) ή το ιωδίδιο ( $\text{I}^-$ ). [38] Γι' αυτό και οι συγκεκριμένοι περοβσκίτες λέγονται και υβριδικοί, διότι αποτελούνται από ανόργανα αλλά και από οργανικά στοιχεία.



Εικόνα 16 - Ισοδύναμες κρυσταλλικές δομές Περοβσκίτη [38]

Ο παράγοντας ανοχής της περοβσκιτικής δομής, που συμβολίζεται με  $t$ , υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο και πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0,75 και 1, για να διατηρείται το κυβικό πλέγμα σταθερό, με την ιδανική περοβσκιτική δομή να προκύπτει για τιμές κοντά στο 1.

$$t = \frac{R_B + R_X}{\sqrt{2} \cdot (R_A + R_X)}$$

Οι μεταβολές στον παράγοντα ανοχής προσδιορίζουν τις φυσικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές και διηλεκτρικές ιδιότητες της δομής. [37]

Οι περοβσκίτες διαθέτουν σημαντικές δυνατότητες σαν υλικά φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ένας από τους πιο διαδεδομένους είναι ο μεθυλαμμωνιακός τριαλογονοειδής μόλυβδος ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ), όπου το X μπορεί να αντικατασταθεί από ιώδιο, βρώμιο ή χλώριο, δίνοντας κάθε φορά διαφορετικού ενεργειακού διακένου ημιαγωγό, που κυμαίνεται από 1.5 έως 2.3 eV. Εάν, για παράδειγμα, χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα και βρώμιο και ιώδιο, τότε η αναλογία τους θα καθορίσει την τιμή του  $E_g$ , βάση της παρακάτω εξίσωσης:

$$E_g(r) = 1.57 + 0.39r + 0.33r^2, (eV)$$

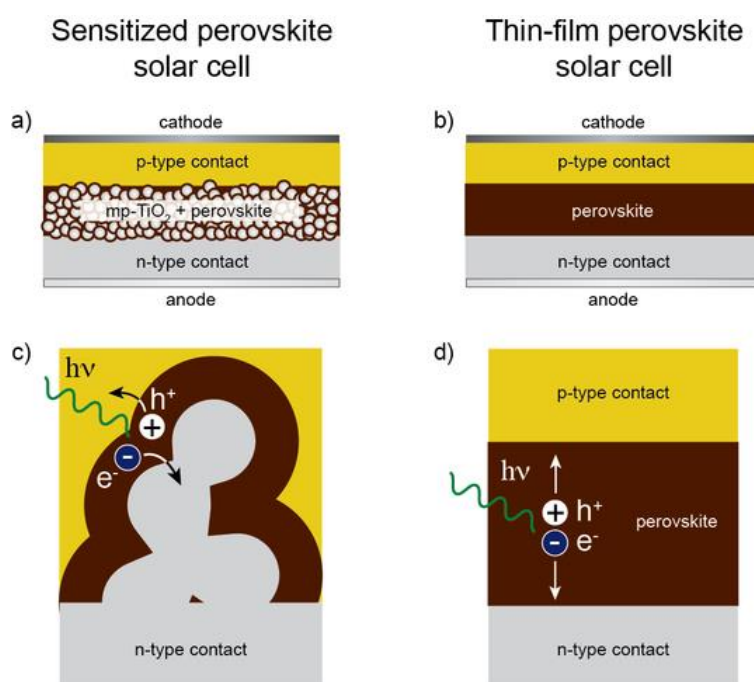
όπου r=αναλογία Br προς Br+I. [37] Επίσης, το ενεργειακό τους διάκενο μεταβάλλεται και συναρτίζεται της θερμοκρασίας, λόγω μεταβολής της κρυσταλλικής τους μορφής. Αυτό, αν και θεωρείται μειονέκτημα για την σταθερότητα τους, τους δίνει την μοναδική ιδιότητα να χρησιμοποιηθούν σε έξυπνα παράθυρα, όπου ανάλογα την θερμοκρασία θα λειτουργούν σαν φωτοβολταϊκό ή σαν διάφανο παράθυρο κατ' επιλογή του χρήστη. [39] Η κινητικότητα των φορέων σε αυτά τα υλικά είναι πολύ υψηλή (έως  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), εμφανίζουν πολύ υψηλό συντελεστή απορρόφησης, ενώ η εσωτερική κβαντική απόδοση (internal quantum efficiency, IQE) φτάνει το 100%. [37] Η IQE ενός υλικού είναι ο λόγος του αριθμού των φορέων φορτίου που παραλαμβάνονται από το υλικό, προς τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στο υλικό από το εξωτερικό περιβάλλον και απορροφώνται. Ακόμη, το μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών ξεπερνά το  $1 \mu\text{m}$  [37], δεδομένο που σημαίνει ότι τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μορφή λεπτών υμενίων αφού οι φορείς φορτίου μπορούν να ταξιδέψουν σε όλο το μήκος του υλικού. Τέλος, έχει προταθεί ότι στους περοβσκίτες τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι οπές δεν εμφανίζονται σαν εξιτόνια, αλλά σαν εντελώς ελεύθεροι φορείς, διότι η ενέργεια δεσμού των εξιτονίων είναι τόσο μικρή που σε θερμοκρασία δωματίου τα εξιτόνια διαχωρίζονται. [40,41]

Από την άλλη, όπως κάθε τεχνολογία, έτσι και αυτή, έχει τα μειονεκτήματά της. Το κυριότερο είναι ότι οι περοβσκίτες αποδομούνται στην έκθεση τους σε υπεριώδη ακτινοβολία και υγρασία, επηρεάζονται αρνητικά από το οξυγόνο, την θερμότητα και την ηλεκτρική πόλωση και γι' αυτό δεν έχουν καταφέρει ακόμα να περάσουν από τα εργαστήρια στο εμπόριο. Η έλλειψη σταθερότητας τους αποτρέπει από το να κάνουν αυτό το βήμα, ενώ σε εργαστηριακές δοκιμές έχουν φτάσει αποδόσεις μέχρι και πάνω από 22%! Τέλος, ο μόλυβδος που χρησιμοποιείται σε πολλές τέτοιες δομές, είναι τοξικός και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διευρυμένη κλίμακα.

Αρχικά, οι περοβσκίτες χρησιμοποιήθηκαν σαν ευαισθητοποιητές σε φωτοβολταϊκά στοιχεία ευαισθητοποιημένης χρωστικής. Νανοκρύσταλλοι μεθυλαμμωνιακού τριαλογονοειδούς μόλυβδου, μεγέθους 2-3 nm χρησιμοποιήθηκαν από ερευνητές αλλά οι αποδόσεις ήταν μικρές και ακόμα μικρότερη ήταν η διάρκεια ζωής των στοιχείων αφού ο υγρός ηλεκτρολύτης αντιδρούσε με τον υδατοδιαλυτό περοβσκίτη. Σε αντικατάσταση του υγρού ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιήθηκε στρώμα μεταφοράς οπών Spiro-MeOTAD (2,20,7,7,0-tetrakis-(N,N-dimethoxyphenyl-amine)-9,90-spirobi-fluorene) και επετεύχθησαν καλύτερες αποδόσεις και σταθερότητα. Σε αυτό το σημείο, συνειδητοποίησαν οι ερευνητές ότι τα υβριδικά περοβσκίτικα υλικά (οργανικοί-ανόργανοι περοβσκίτες) δεν έχουν την ανάγκη μεσοπορώδους υλικού για να λειτουργήσουν σε φωτοβολταϊκή διάταξη αφού λειτουργούν από μόνα τους σαν ημιαγωγοί τύπου n. Εάν χρησιμοποιηθούν, δηλαδή, λεπτά υμενία

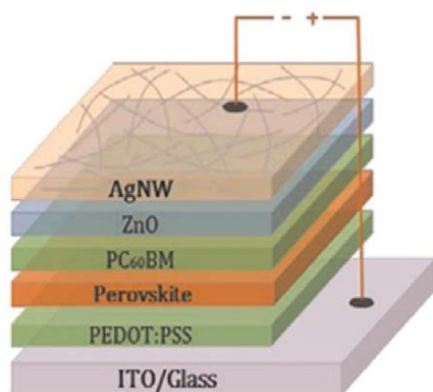
περοβσκίτη, η δημιουργία φορτίων αλλά και η μετακίνησή τους (και των ηλεκτρονίων και των οπών) μπορεί να γίνει στο ίδιο το λεπτό υμένιο περοβσκίτη. Έτσι καταλήξαμε στην σύγχρονη πλέον δομή των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών στοιχείων, που είναι αυτή της συμπαγούς διεπαφής υβριδικού περοβσκίτη. Η δομή αυτή αποτελείται από στερεά στρώματα τα οποία εναποτίθενται το ένα πάνω στο άλλο. Η ενεργή στρώση είναι ο υβριδικός περοβσκίτης, με πάχη που φτάνουν μέχρι και εκατοντάδες νανόμετρα. [37]

Στην ουσία, στα φωτοβολταϊκά στοιχεία συμπαγούς περοβσκίτη, η δομή του στοιχείου είναι αυτή μιας p-i-n επαφής ή μιας n-i-p επαφής, όπου ο υβριδικός περοβσκίτης παίζει τον ρόλο της εγγενούς περιοχής, ένα στρώμα απαγωγής ηλεκτρονίων (electron transfer layer, ETL) τον ρόλο της επαφής n και ένα στρώμα απαγωγής οπών (hole transfer layer, HTL) τον ρόλο της επαφής p.



Εικόνα 17 - Οι δύο πιο συνηθισμένες δομές περοβσκιτικών ΦΒ a,c)Ευαισθητοποιημένης χρωστικής b,d)Λεπτών υμενίων [42]

Μια συνηθισμένη δομή περοβσκιτικού φωτοβολταϊκού φαίνεται στην Εικόνα 18. Το συνολικό φωτοβολταϊκό στοιχείο, με δομή υπερστρώματος, αποτελείται από ένα αγωγίμο γυαλί, ένα στρώμα απαγωγής οπών, την ενεργή στρώση περοβσκίτη, ένα στρώμα απαγωγής ηλεκτρονίων και το αρνητικό ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 18 - Δομή Περοβσκιτικού ΦΒ με χρήση νανοκαλωδίων Αργύρου ως ηλεκτρόδιο [9]

Στην συγκεκριμένη δομή της Εικ.18, χρησιμοποιείται γυαλί με επίστρωση αγωγίμου οξειδίου ινδίου κασσιτέρου, στρώμα απαγωγής οπών poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), ενεργό στρώμα  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , στρώμα απαγωγής ηλεκτρονίων [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester ( $\text{PC}_{60}\text{BM}$ ) και ηλεκτρόδιο νανοκαλωδίων αργύρου μαζί με ένα στρώμα οξειδίου του ψευδαργύρου για προστασία και καλύτερη ωμική επαφή μεταξύ του ηλεκτροδίου και του  $\text{PC}_{60}\text{BM}$ .

Όπως και στις υπόλοιπες τεχνολογίες, έτσι και σε αυτή, υπάρχουν συγκεκριμένα υλικά για κάθε διαφορετικό στρώμα της δομής, τα οποία είναι καταλληλότερα από άλλα, για χρήση σε διαφανείς εφαρμογές. Αρχικά, υπάρχουν δύο μέθοδοι ώστε η ενεργή στρώση περοβσκιτική να αποκτήσει την κατάλληλη οπτική διαπερατότητα για τέτοιες εφαρμογές. Πρώτον, μπορούν να σχηματιστούν, κατασκευαστικά, «νησίδες» περοβσκιτικού υλικού σαν ενεργή στρώση, ώστε το φως που προσπίπτει στο στοιχείο να απορροφάται από αυτές τις νησίδες, αλλά να διαπερνάει το στοιχείο από τα υπόλοιπα σημεία. Αυτή η μέθοδος, είναι κάτι εφάμιλλο των χωρικά διασκορπισμένων φωτοβολταϊκών που αναφέρθηκαν νωρίτερα. Δεύτερον, μπορεί να μειωθεί το πάχος του υμενίου του περοβσκιτική σε κατάλληλα μεγέθη. Ακολούθως, χρειαζόμαστε ηλεκτρόδια που να εμφανίζουν και αυτά υψηλή διαπερατότητα. [9]

Στην αναζήτηση για ηλεκτρόδια υψηλής διαφάνειας, τα ηλεκτρόδια στοίβας διηλεκτρικού-μετάλλου-διηλεκτρικού (dielectric-metal-dielectric, DMD) έκαναν την διαφορά. Το ηλεκτρικό πεδίο ολόκληρης της δομής μπορεί να ρυθμιστεί για καλύτερη οπτική διαπερατότητα, ελέγχοντας το πάχος κάθε στρώσης αυτού του ηλεκτροδίου. Από τα πιο χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια DMD είναι αυτό που αποτελείται από ένα στρώμα χρυσού στοιβαγμένο ανάμεσα σε δύο στρώματα οξειδίου του μολυβδαινίου ( $\text{MoO}_x$  1 nm /Au 10 nm / $\text{MoO}_x$  35 nm [43]). Άλλα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν ηλεκτρόδια σε περοβσκιτικές κατασκευές είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs), το γραφένιο, τα νανοκαλώδια αργύρου, το πλέγμα νικελίου αλλά και τα αγωγίμα οξείδια ITO και FTO. [9]

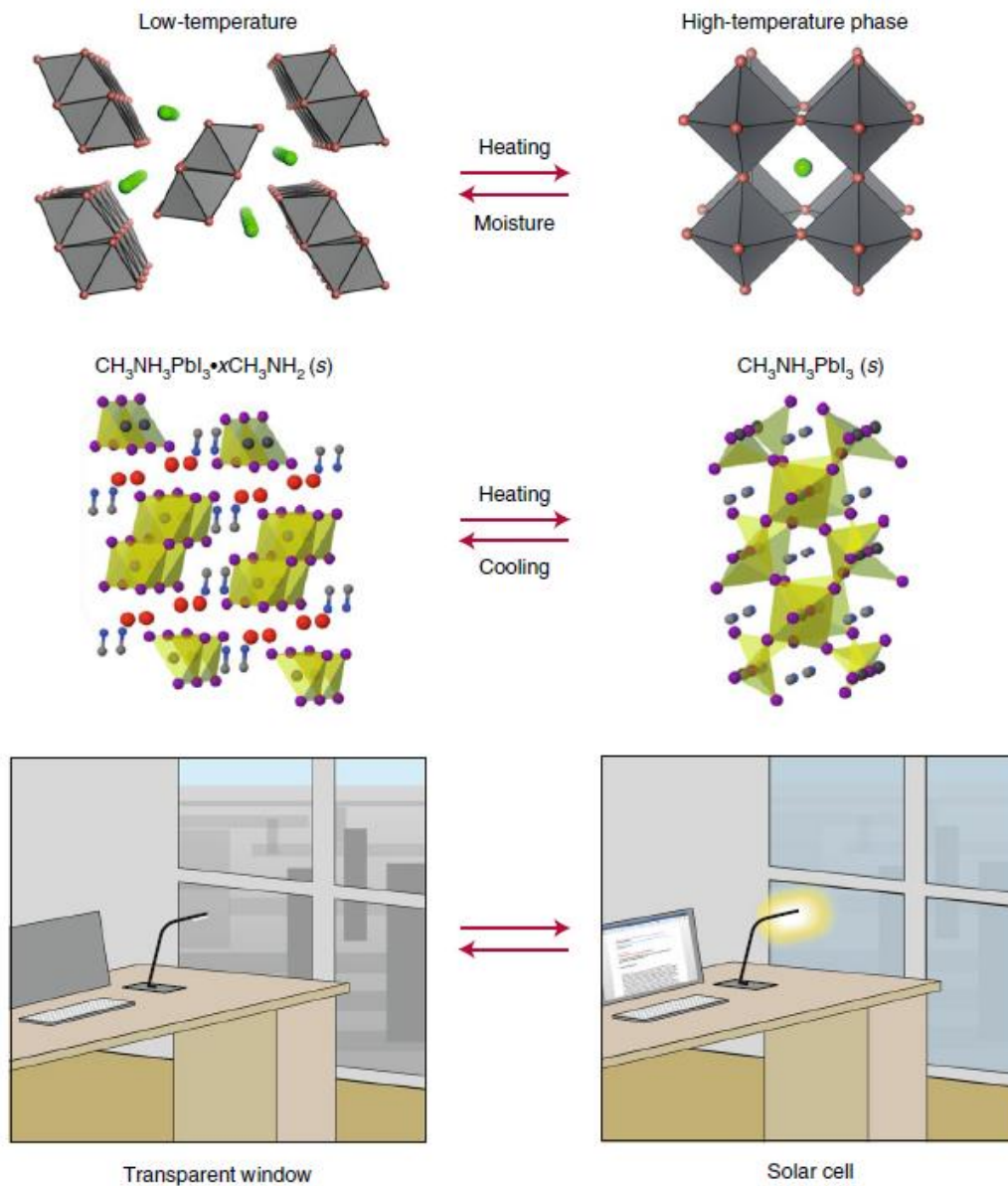
Όπως ήδη αναφέραμε, το στρώμα απαγωγής οπών Spiro-MeOTAD έχει αρκετά μειονεκτήματα στην χρήση του και γι' αυτό μεγάλο κομμάτι της έρευνας έχει αφιερωθεί στην εύρεση υλικών αντικατάστασης του. Ένα από αυτά είναι το PEDOT:PSS, που είδαμε και στην Εικ. 18, αλλά και ο θειοκυανιούχος χαλκός ( $\text{CuSCN}$ ), ο οποίος εμφανίζει πολύ υψηλή διαφάνεια στο ηλιακό φάσμα. [9]

Οι περοβσκίτες που επιλέγονται σε κάθε περίπτωση, εμφανίζουν και αυτοί διαφορετικά χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, ο Rahmany και οι συνεργάτες του, χρησιμοποιώντας σαν ενεργή στρώση ιωδιούχο μολυβδο-μεθυλαμμώνιο (MAPbI<sub>3</sub>), βρήκαν ότι ελέγχοντας την συγκέντρωση του διαλύματος PbI<sub>2</sub> που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή του, ελέγχουν τελικά και την διαφάνεια του.

**Πίνακας 3 - Χαρακτηριστικά ΦΒ με μέγεθος πλέγματος περοβσκίτη 85 μm μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του PbI<sub>2</sub> [43]**

$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	Fill factor	Efficiency (%)	PbI <sub>2</sub> concentration (M)	AVT (%)
0.71 (0.7 ± 0.01)	10.7 (8.85 ± 1.3)	61 (61 ± 4.7)	4.65 (3.8 ± 0.45)	0.1	28 (27.6 ± 3.3)
0.7 (0.7 ± 0.01)	10.8 (9.6 ± 1.2)	63 (58.6 ± 3.3)	4.7 (3.9 ± 0.6)	0.15	25 (25 ± 0.1)
0.85 (0.74 ± 0.05)	13.1 (11.1 ± 1.6)	72 (65.3 ± 6.3)	8 (5.4 ± 1.3)	0.2	14.5 (18.9 ± 4.3)
0.77 (0.8 ± 0.01)	11.8 (9.7 ± 1)	62.5 (66.8 ± 2.6)	5.7 (5.2 ± 0.4)	0.5	11 (10.23 ± 0.1)
0.83 (0.68 ± 0.25)	8.5 (9.2 ± 1)	65.5 (59 ± 12.5)	4.65 (3.8 ± 1.6)	0.7	8 (8.2 ± 1.6)
0.78 (0.78 ± 0.04)	5.3 (7.4 ± 2.15)	52 (57.9 ± 8.55)	2.22 (3.5 ± 1.1)	1	6 (6.55 ± 0.35)

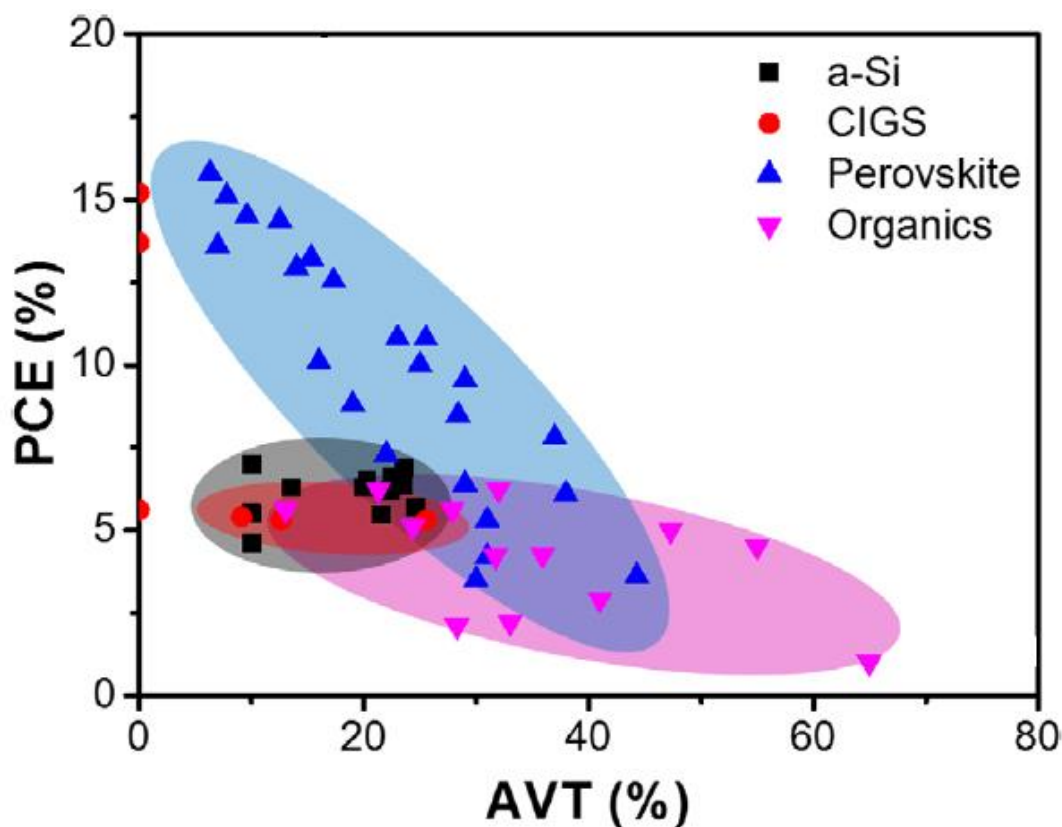
Σε μια διαφορετική περίπτωση, αναφέρει ο Goldschmidt δύο άλλες έρευνες, όπου έχουν χρησιμοποιηθεί ενεργές στρώσεις περοβσκιτικών υλικών που αλλάζουν δομή ανάλογα με την θερμοκρασία ή την υγρασία. Αναλυτικότερα, στην πρώτη περίπτωση, ένας πλήρως ανόργανος περοβσκίτης (CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub>), με την επίδραση της θερμοκρασίας περνάει σε μια σταθερότερη φάση όπου λειτουργεί και σαν φωτοβολταϊκή ενεργή στρώση, παράγοντας ενέργεια αλλά εμφανίζοντας και οπτική διαπερατότητα (35% AVT), ενώ με την επίδραση υγρασίας ξανά επανέρχεται στην αρχική του φάση όπου εμφανίζει υψηλή διαφάνεια (82% AVT). Στην δεύτερη περίπτωση, χρησιμοποιείται MAPbI<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>), όπου και πάλι με τις ίδιες περιβαλλοντικές επιδράσεις ο περοβσκίτης αλλάζει φάσεις, έχοντας διαφάνεια 68% στην ανενεργή κατάσταση αλλά μόλις 3% στην ενεργή. [39]



Εικόνα 19 - Η μετάβαση από την ενεργή στην ανενεργή φάση των περοβσκιτών  $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  και  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [39]

## 2.6 Οργανικά και Πολυμερή Φωτοβολταϊκά (Organic Polymer Photovoltaics)

Οργανικοί ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται ευρύτατα, σήμερα, σε πολλούς διαφορετικούς τεχνολογικούς τομείς. Το μικρό τους κόστος, η ευκολία στην κατασκευή, η ελαφριά και ελαστική τους μορφή αλλά και η φιλικότητα τους προς το περιβάλλον είναι μερικοί από τους λόγους που τα οργανικά υλικά παίζουν όλο και σημαντικότερο ρόλο στις σύγχρονες τεχνολογικές κατασκευές. Όσον αφορά στα φωτοβολταϊκά συστήματα, οι οργανικοί ημιαγωγοί ξεκίνησαν να μελετούνται από το 1984 [44], καταφέροντας σήμερα να βρίσκονται στο επίκεντρο της ερευνητικής προσοχής αλλά και στην κορυφή της λίστας των υλικών που μπορούν να αποτελέσουν διαφανή φωτοβολταϊκά συστήματα. Όπως φαίνεται και στην Εικ. 20, αυτό συμβαίνει επειδή διατηρούν μια καλή απόδοση σε πολύ μεγάλες διαφάνειες, παρ' όλο που η απόδοσή τους δεν ξεπερνά συνήθως το 10%. Γι' αυτό και είναι τα πλέον κατάλληλα υλικά για χρήση σε έξυπνες εφαρμογές, όπως έξυπνα παράθυρα, ηλιακές ηλιοροφές αυτοκινήτων, έξυπνες σκηνές ή ρούχα κτλ.



Εικόνα 20 - Διάγραμμα απόδοσης-μέσης οπτικής διαπερατότητας διάφορων τεχνολογιών [9]

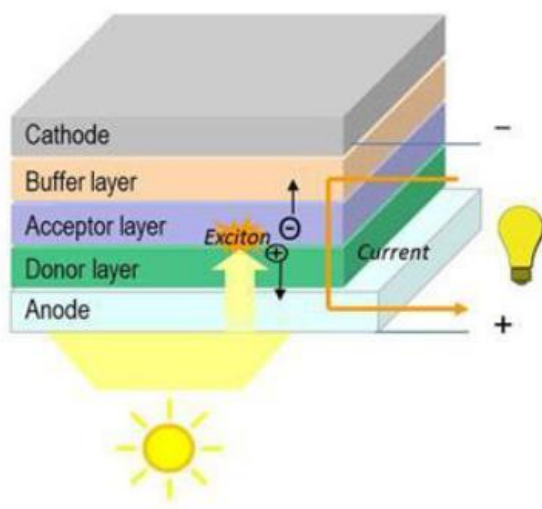
Τα περισσότερα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκές διατάξεις είναι πολυμερή υλικά. Η φυσική πίσω από την λειτουργία των οργανικών ημιαγωγών είναι παρόμοια με αυτήν μιας επαφής p-n. Όλα τα οργανικά υλικά αποτελούνται από μεγάλα συζευγμένα συστήματα (αλυσίδες). Άτομα άνθρακα με εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς



ομοιοπολικούς δεσμούς αποτελούν ένα τέτοιο σύστημα. Τα ηλεκτρόνια συγκεκριμένων τροχιακών μετ' εγκαταστούνται και δημιουργούν ένα μοριακό τροχιακό σύζευξης  $\pi$  και ένα μοριακό τροχιακό αντισύζευξης  $\pi^*$ . Το δεσμικό τροχιακό  $\pi$  είναι το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (highest occupied molecular orbital, HOMO) και άρα έχει τον ρόλο της ζώνης σθένους, ενώ το αντιδεσμικό τροχιακό  $\pi^*$  είναι το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) και έχει τον ρόλο της ζώνης αγωγιμότητας. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ αυτών των δύο τροχιακών αποτελεί και το ενεργειακό διάκενο αυτών των υλικών και παίρνει συνήθως τιμές από 1 έως 4 eV. [45]

Χρησιμοποιώντας, λοιπόν, οργανικούς ημιαγωγούς μπορούμε να κατασκευάσουμε φωτοβολταϊκές διατάξεις με αρκετές δομές. Μια από αυτές είναι το απλό στρώμα οργανικών μικρομορίων ή πολυμερών. Με την πρόσπτωση της ακτινοβολίας δημιουργούνται εξιτόνια τα οποία διαχωρίζονται μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Το ηλεκτρικό πεδίο αυτό δημιουργείται από την επαφή των δυο ηλεκτροδίων με την οργανική στρώση με διαφορετικό έργο εξόδου από αυτήν. Δεν είναι αρκετά δυνατό, όμως, για τον αποδοτικό διαχωρισμό των διεγερμένων φορτίων και τα συστήματα αυτά έχουν πολύ μικρές αποδόσεις. [45,46,47]

Με σκοπό ένα δυνατότερο πεδίο που θα διαχωρίζει αποτελεσματικά τα εξιτόνια που παράγονται από τα φωτόνια που προσπίπτουν στην ενεργή στρώση των οργανικών φωτοβολταϊκών, οι επιστήμονες δοκίμασαν να στοιβάξουν δύο διαφορετικά οργανικά στρώματα, που διαθέτουν διαφορετική ηλεκτρονιακή συγγένεια και ενέργεια ιονισμού, ώστε στην διεπαφή τους να δημιουργούνται ηλεκτροστατικές δυνάμεις που συμβάλλουν αποδοτικά στο διαχωρισμό των φορτίων των εξιτονίων.

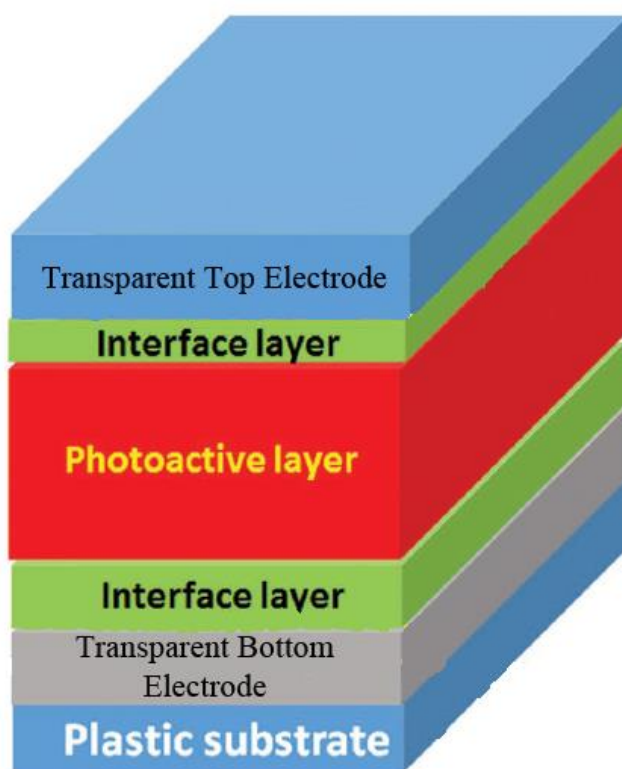


Εικόνα 21 - Δομή οργανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου διπλής στοιβάδας [26]

Το υλικό που απορροφά την ηλιακή ενέργεια καλείται δότης (donor). Η πρόσπτωση των φωτονίων δημιουργεί εξιτόνια τα οποία λόγω συγκέντρωσης διαχέονται προς την διεπαφή των υλικών. Εκεί, διαχωρίζονται από το ηλεκτρικό πεδίο της επαφής και κατευθύνονται τα μεν ηλεκτρόνια μέσω του στρώματος δέκτη (acceptor) προς την κάθοδο, ενώ οι σπές προς την άνοδο μέσω του στρώματος δότη. Ο διαχωρισμός αυτός προκαλεί την πτώση ενός

ηλεκτρονίου από την ζώνη αγωγιμότητας του δότη στη ζώνη αγωγιμότητας του δέκτη, άρα η άκρη της ζώνης αγωγιμότητας του δέκτη θα πρέπει να είναι χαμηλότερη από αυτήν του δότη. Το στρώμα δέκτη είναι αυτό με την μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή συγγένεια και δυναμικό ιοντισμού, ενώ παίζει στην ουσία τον ρόλο της περιοχής n μιας επαφής p-n, όταν το ρόλο της περιοχής p τον παίζει το στρώμα δότη. [45,46,47] Και αυτή η δομή έχει σοβαρά μειονεκτήματα, καθώς το μήκος διάχυσης των εξιτονίων στα οργανικά υλικά είναι πολύ μικρό (συνήθως μερικά νανόμετρα), που σημαίνει ότι για να μην αποτελεί η επανασύνδεση σοβαρό πρόβλημα, πρέπει τα στρώματα των οργανικών υλικών να είναι πάρα πολύ λεπτά. Τόσο λεπτά στρώματα, όμως, δεν αρκούν για αποτελεσματική απορρόφηση του ηλιακού φάσματος. Έτσι, καταλήγουμε σε μια τρίτη και την πιο χρησιμοποιούμενη δομή οργανικών φωτοβολταϊκών συστημάτων, αυτήν της συμπαγούς διεπαφής (bulk heterojunction, BHJ).

Η συμπαγής διεπαφή είναι μια χωρική ανάμιξη ενός δότη και ενός δέκτη με σκοπό το πάχος της ενεργούς στρώσης να είναι αρκετό (εκατοντάδες νανόμετρα) ώστε να απορροφάει ικανοποιητικά το ηλιακό φάσμα, αλλά και οι αποστάσεις που θα πρέπει να διανύσουν τα εξιτόνια να είναι τόσο μικρές ώστε να μην υφίστανται επανασύνδεση. Μια δομή ενός τέτοιου στοιχείου φαίνεται στην Εικ.22.



Εικόνα 22 - Δομή διαφανούς και εύκαμπτου οργανικού ΦΒ [48]

Όπως βλέπουμε, ένα τέτοιο φωτοβολταϊκό στοιχείο αποτελείται από την ενεργή στρώση (Photoactive Layer), δύο στρώματα απαγωγής φορτίων (ένα απαγωγής ηλεκτρονίων και ένα απαγωγής οπών), τα οποία διευκολύνουν τον διαχωρισμό και την μετακίνηση των αντίστοιχων φορτίων, τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου και το υπόστρωμα, το οποίο στην

συγκεκριμένη περίπτωση είναι και αυτό οργανικό (πλαστικό), ώστε να επιτυγχάνεται ελαστικότητα.

Το φωτοευαίσθητο στρώμα, το οποίο αποτελείται από ένα μίγμα (blend) των υλικών δότη και δέκτη, έχει σημαντικές ιδιότητες. Η μοριακή μηχανική που μπορεί να εφαρμοστεί σε αυτό το στρώμα μας δίνει την δυνατότητα να επιλέγουμε εύκολα το ενεργειακό διάκενο που θέλουμε από το υλικό μας. Έτσι, επιλέγουμε πόσο διαφανές ή όχι θα είναι το στρώμα και ποιο μέρος του ηλιακού φάσματος θα απορροφάται καλύτερα. Επίσης, το χρώμα του διαφανούς φωτοβολταϊκού είναι και αυτό εξαρτώμενο από το ενεργειακό διάκενο και το μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που απορροφάται, άρα και ο έλεγχος του χρώματος ενός διαφανούς οργανικού φωτοβολταϊκού έγκειται στην ρύθμιση του ενεργειακού του διακένου. [49] Ο Wang και οι συνεργάτες του, για παράδειγμα, ισχυρίζονται ότι το ιδανικό ενεργό στρώμα για ένα διαφανές οργανικό ΦΒ πρέπει να αποτελείται από έναν δότη χαμηλού ενεργειακού διακένου και έναν δέκτη επίσης χαμηλού ενεργειακού διακένου ώστε να απορροφάται κυρίως η κοντά στην υπέρυθη (NIR) ακτινοβολία και μόνο μικρό μέρος της ορατής. [50]

Τα πιο «κλασσικά» υλικά αυτής της τεχνολογίας είναι το poly-3-hexylthiophene (P3HT) σαν δότης και το phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) σαν δέκτης. Πέραν αυτών, όμως, που η απόδοση τους δεν ξεπερνά το 3 με 4% [9], χρησιμοποιείται και δοκιμάζεται μια πολύ μεγάλη γκάμα υλικών όπως φαίνεται και στον Πιν.4. Σαν δέκτες δοκιμάζονται πλέον και πολυμερή χωρίς φουλερένια (φουλερένια = ανθρακικές δομές με σφαιρικό σχήμα που ονοματίζονται από τον αριθμό των ανθράκων που αποτελούνται).

**Πίνακας 4 - Οργανικά ΦΒ στοιχεία με διαφορετικά ενεργά στρώματα και τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους [48]**

Active layer	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]	FF	PCE [%]	AVT [%]
PSBTBT:PC <sub>71</sub> BM	0.608	10.7	0.42	2.8	–
PBDTTT-C-T:PC <sub>71</sub> BM	0.76	13.01	0.63	6.22	25
PIDT-PhanQ:PC <sub>71</sub> BM	0.84	9.99	0.61	5.10	24.35
P3HT:PCBM	0.61	8.4	0.54	2.7	11
PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM	0.90	6.6	0.51	3.0	16
PBDTTT-CT:PC <sub>71</sub> BM	0.82	13.8	0.46	5.2	14
PBDTTT-EFT:PC <sub>71</sub> BM	0.84	11.0	0.61	5.6	10
PTB7-Th:ATT-2	0.712	18.53	0.59	7.74	37
PfFBT4T-2OD:PCBM:PC <sub>71</sub> BM	0.764	13.7	0.56	5.8	6
PDTP-DFBT:PC <sub>71</sub> BM	0.67	12.4	0.45	3.7	54

Το αμέσως επόμενο σημαντικότερο σημείο στην κατασκευή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού είναι η επιλογή των διάφανων ηλεκτροδίων. Τέτοια ηλεκτρόδια μπορεί να είναι πολύ λεπτά στρώματα χρυσού/αργύρου, νανοσωλήνες άνθρακα, νανοκαλώδια αργύρου, γραφένιο, στρώματα αγωγίμου πολυμερούς PEDOT:PSS, αλλά και δομές διηλεκτρικού-μετάλλου-διηλεκτρικού (DMD). Τα πάχη των ηλεκτροδίων συνήθως κυμαίνονται στα δεκάδες νανόμετρα. [9,48,49] Επίσης, όπως φαίνεται και στην Εικ.22, συνήθως χρησιμοποιούνται και διεπαφικές στρώσεις (interface layers), οι οποίες δεν είναι τίποτα άλλο από στρώματα απαγωγής σπών ή ηλεκτρονίων. Νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων όπως και υμένα οξειδίων

μολυβδαινίου σαν στρώμα μεταφοράς οπών. Τα πάχη αυτών των στρωμάτων, συνήθως, κυμαίνονται και αυτά σε δεκάδες νανόμετρα. [49]

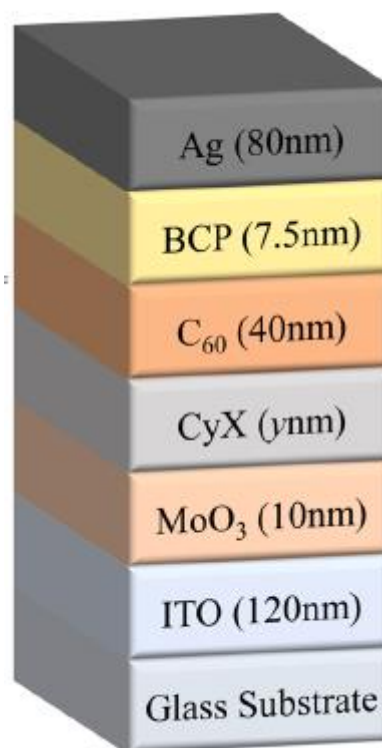
Ακόμη, το υπόστρωμα συσχετίζεται άμεσα με την χρήση που θέλουμε να κάνουμε στο φωτοβολταϊκό στοιχείο. Έτσι, εάν δε μας ενδιαφέρει η ελαστικότητα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αγωγίμο γυαλί ενώ σε περίπτωση που η ελαστικότητα είναι το ζητούμενο, χρησιμοποιούμε ελαστικά αγωγίμα πολυμερή. Τέλος, για να προστατέψουμε το οργανικό φωτοβολταϊκό μας από τον υποβιβασμό των χαρακτηριστικών του λόγω εισροής οξυγόνου ή υγρασίας, ερευνητές έχουν προτείνει την επικάλυψη του πλαστικού υποστρώματος με επίστρωση  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{N}_y$ , μέθοδο που αυξάνει δραστικά το προσδόκιμο «ζωής» του στοιχείου. [51]

### 2.6.1 Φωτοβολταϊκά Οργανικών Αλάτων (Organic Salt Photovoltaics)

Στην ίδια κατηγορία μπορούμε να κατατάξουμε και τα φωτοβολταϊκά που χρησιμοποιούν οργανικά άλατα σαν ενεργό στρώμα, δεδομένου ότι η φυσική τους λειτουργία είναι ίδια με τον οργανικών ή πολυμερών υλικών που συζητήσαμε παραπάνω. Τα οργανικά άλατα είναι ιοντικές ενώσεις όπου είτε το ανιόν είτε το κατιόν ή και τα δύο είναι οργανικές ενώσεις. Συνηθισμένα φωτοενεργά κατιόντα είναι οι χρωστικές κυανίνης, οι πολυμεθίνες, οι ημικυανίνες, τα ιοντικά πολυμερή, οι χρωστικές πυριλίου κ.α. Από την άλλη, τον ρόλο των συνήθως μη φωτοενεργών ανιόντων παίζουν τα αλογονίδια, τα υπερχλωρικά οξέα, τα φωσφορικά άλατα κ.α.

Τα οργανικά άλατα χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα εφαρμογών, όπως η ιατρική απεικόνιση, τα φωτογραφικά γαλακτώματα, οι χημικοί αισθητήρες, τα μέσα εγγραφής κ.α. Ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται ως ενεργά στοιχεία φωτοβολταϊκών την δεκαετία του '70. Από τους πρώτους που τα χρησιμοποίησαν ήταν ο Ghosh το 1978, και από τότε έχουν γίνει αρκετά βήματα στην έρευνα των συγκεκριμένων υλικών.

Οι ημιαγωγοί οργανικών αλάτων εμφανίζουν μεγάλους συντελεστές απορρόφησης, ρυθμιζόμενη απορρόφηση στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα και είναι επεξεργάσιμοι με διαλύματα. Εμφανίζουν μεγάλες αποδόσεις στην απορρόφηση φωτονίων από την βαθειά υπέρυθρη περιοχή του ηλιακού φάσματος. Αυτή τους η ιδιότητα είναι μοναδική, απορροφούν μέχρι και στα 1600 nm, αφού έχουν πάρα πολύ χαμηλό ενεργειακό διάκενο (περίπου 0,8 eV), με αποδόσεις της τάξης του 2%. Φυσικά, απορροφώντας αυτήν την περιοχή του ηλιακού φάσματος και όχι την ορατή τα κάνει εν γένει διάφανα. Επίσης, τα οργανικά άλατα έχει παρατηρηθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων σε άλλες τεχνολογίες. Παρ' όλ' αυτά, οι χαμηλές



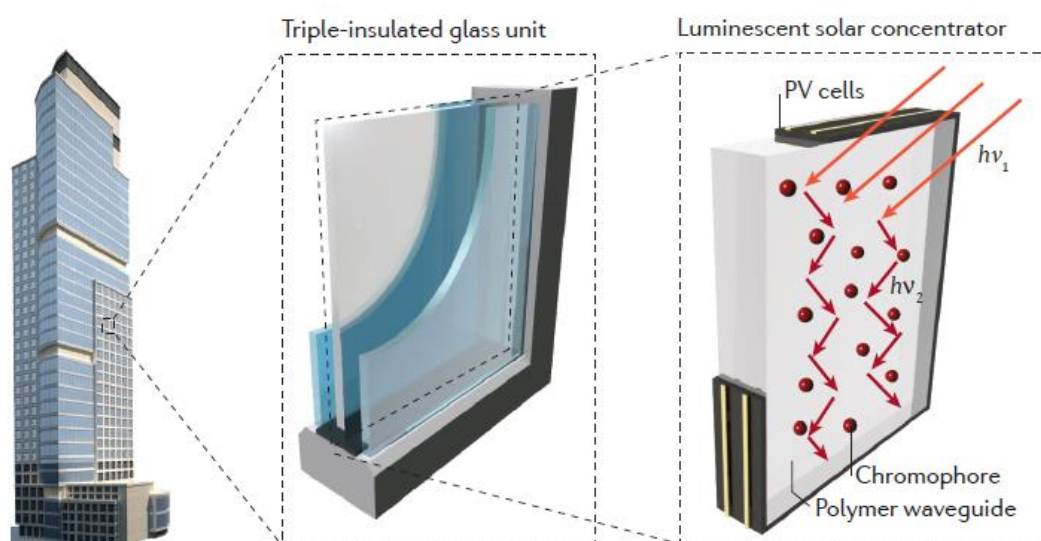
Εικόνα 23 - Δομή ΦΒ οργανικών αλάτων [53]

αποδόσεις τους, η ευαισθησία τους στην συνεχή ακτινοβολία και την υγρασία αλλά και άλλοι παράγοντες, έχουν κρατήσει αυτήν την τεχνολογία μακριά από την όποια συζήτηση περί εμπορικοποίησης της. [52] Ένα παράδειγμα της δομής ενός φωτοβολταϊκού οργανικών αλάτων φαίνεται στην Εικ. 23, όπου το ενεργό στρώμα αποτελείται από την ένωση του Cy+ (όπου το  $y$  δείχνει το πάχος του δότη), με ένα ανιόν X, και το φουλερένιο C60. Το τριοξείδιο του μολυβδαινίου αποτελεί το στρώμα μεταφοράς οπών, ενώ αγώγιμο ITO γυαλί ολοκληρώνει την άνοδο. Η ένωση BCP (bathocuproine) αποτελεί το στρώμα απαγωγής ηλεκτρονίων ενώ στην κάθοδο έχουμε ηλεκτρόδιο αργύρου. [53]

Κλείνοντας την παρουσίαση των οργανικών φωτοβολταϊκών, πρέπει να αναφερθεί ότι έχουν την δυνατότητα να κάνουν την διαφορά στον τομέα των διαφανών, ελαστικών αλλά και φορητών φωτοβολταϊκών, με τις μοναδικές ιδιότητες που κατέχουν. Πέραν όμως από τις εργαστηριακές μελέτες προς εύρεση καλύτερων υλικών ή δομών για μεγαλύτερες αποδόσεις ή αυξημένη σταθερότητα, θα πρέπει ταυτόχρονα οι ερευνητές να ελέγχουν τις μεθόδους τους και για το πόσο εύκολα ή δύσκολα μπορούν να περάσουν στη μαζική παραγωγή και το εμπόριο. Έτσι θα πρέπει να βρεθούν κατάλληλοι τρόποι παρασκευής των επιμέρους στρωμάτων, οι οποίοι να είναι συμβατοί με παραγωγή roll-to-roll, δηλαδή συνεχόμενης εναπόθεσης σε υπόστρωμα σε μορφή ρολού.

## 2.7 Ηλιακοί Συσσωρευτές Φωτοφωταύγειας (Luminescent Solar Concentrators)

Μια διαφορετική προσέγγιση στην υλοποίηση διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι η εκμετάλλευση του φαινομένου της φωτοφωταύγειας και, πιο συγκεκριμένα, του φθορισμού. Κατά τον φθορισμό, η φωτεινή ακτινοβολία του ήλιου διεγείρει τα μόρια ενός χρωμοφόρου υλικού, τα οποία κατά την αποδιέγερση τους επανεκπέμπουν φωτεινή ενέργεια μεγαλύτερου μήκους κύματος, η οποία παγιδεύεται σε κυματοδηγούς και κατευθύνεται προς λωρίδες φωτοβολταϊκών στοιχείων, μέσω ανακλάσεων. Η δομή μιας τέτοιας κατασκευής φαίνεται στην Εικ. 24.



Εικόνα 24 - Ηλιακός Συσσωρευτής Φωτοφωταύγειας ενσωματωμένος σε τριπλό τζάμι μόνωσης [54]

Στον ηλιακό συσσωρευτή φωτοφωταύγειας το υπόστρωμα, που έχει τον ρόλο του κυματοδηγού, συνήθως είναι πολυμερικό ή γυάλινο και είναι επικαλυμμένο με ένα χρωμοφόρο υλικό. Η απευθείας ή ακόμα και η διάχυτη ακτινοβολία περνάει μέσα από τον διάφανο κυματοδηγό και απορροφάται από το χρωμοφόρο, το οποίο επανεκπέμπει ακτινοβολία μικρότερης ενέργειας, που καταλήγει σε πλαϊνές λωρίδες φωτοβολταϊκών στοιχείων, συνήθως πυριτίου, μέσω διαδοχικών ολικών ανακλάσεων. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της τεχνολογίας είναι ότι η ακτινοβολία που επανεκπέμπεται πολλές φορές ξανά απορροφάται από άλλα μόρια και καταλήγει τελικά να χάνεται ή να μην είναι ωφέλιμη, καταβαρθρώνοντας τον συντελεστή απόδοσης. Από την άλλη, αυτή η τεχνολογία δουλεύει αποδοτικά χωρίς να επηρεάζεται από την γωνία πρόσπτωσης του φωτός ή την σκίαση, και είναι δυνατό να ρυθμιστεί σε μεγάλο βαθμό η διαφάνεια, το σχήμα, το χρώμα και η ευκαμπτότητα του στοιχείου. Ο συντελεστής απόδοσης ενός τέτοιου συστήματος υπολογίζεται από τον τύπο

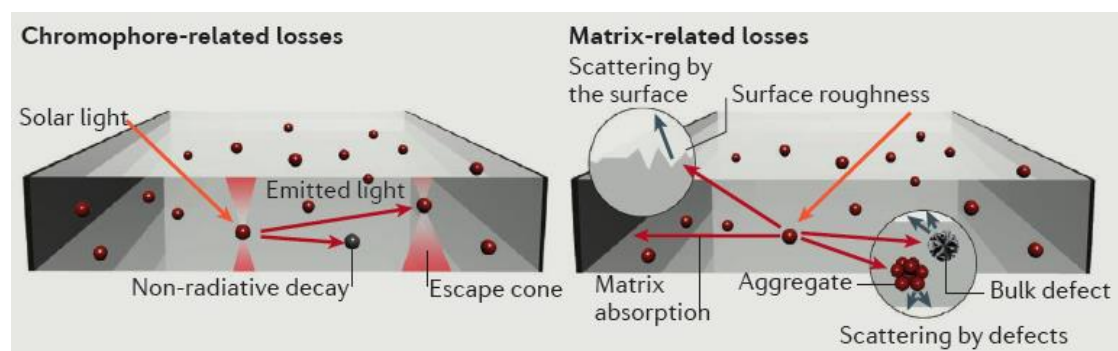
$$PCE = \eta_{OPT} \cdot \eta_{PV}^*$$

όπου  $\eta_{PV}^*$  είναι η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου, που χρησιμοποιείται, υπό μονοχρωματική ακτινοβολία που δέχεται από τον φθορίζοντα εκμπομπό και  $\eta_{OPT}$  είναι η οπτική απόδοση που υπολογίζεται από τον τύπο

$$\eta_{OPT} = (1 - R_f) \cdot \eta_{Abs} \cdot \eta_{PL} \cdot \eta_{Trap} \cdot \eta_{RA}$$

όπου  $R_f$  είναι ο συντελεστής ανάκλασης της εμπρός πλευράς,  $\eta_{Abs}$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης,  $\eta_{PL}$  είναι η απόδοση φθορισμού,  $\eta_{Trap}$  είναι η απόδοση του κυματοδηγού και, τέλος,  $\eta_{RA}$  είναι ο συντελεστής επαναρρόφησης. Οι αποδόσεις της συγκεκριμένης τεχνολογίας έχουν φτάσει μέχρι και το 7%. [8,54]

Αναλυτικότερα, οι απώλειες της διαδικασίας φαίνονται στην Εικ. 25, όπου χωρίζονται σε απώλειες σχετικές με το χρωμοφόρο υλικό και σε απώλειες σχετικές με το πλέγμα του κυματοδηγού. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι απώλειες του κώνου διαφυγής (escape cone), που φαίνονται στην αριστερή εικόνα και σχετίζονται με τον συντελεστή ολικής ανάκλασης του εκάστοτε κυματοδηγού. Στην δεύτερη κατηγορία και στην δεξιά εικόνα φαίνονται οι απώλειες λόγω ατελειών πλέγματος στον κυματοδηγό, αλλά και λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας από τον ίδιο τον κυματοδηγό.



Εικόνα 25 - Απώλειες συστήματος LSC σχετιζόμενες με το χρωμοφόρο και τον κυματοδηγό [54]

Η λύση στο κυριότερο μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι η εύρεση κατάλληλων χρωμοφόρων υλικών ώστε το φάσμα απορρόφησης και το φάσμα επανεκπομπής να μην επικαλύπτονται και έτσι να μην συμβαίνει επαναρρόφηση. Αυτήν την ιδιότητα βρέθηκε ότι την έχουν οι κolloειδείς ναοκρύσταλλοι ημιαγωγών μικρού ενεργειακού διακένου, όπως οι ναοκρύσταλλοι CdSe ή PbS. Για να έχουμε, όμως, ρεαλιστικές αποδόσεις των συστημάτων αυτών, πρέπει επίσης τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση του φωτός να έχουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο φάσμα απορρόφησης. Έτσι, έχει βρεθεί ότι τις δύο αυτές σημαντικότερες ιδιότητες, κατέχουν κolloειδείς ναοκρύσταλλοι, οι οποίοι έχουν μετατραπεί ώστε η μετατόπιση κατά Stokes που εμφανίζουν, να είναι κατάλληλη ενώ ταυτόχρονα διαθέτουν πολύ μεγάλο φάσμα απορρόφησης. Η μετατόπιση κατά Stokes, είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ των μεγίστων των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής. Τέτοιοι κατάλληλα τροποποιημένοι ναοκρύσταλλοι αποτελούνται από τις ενώσεις CdSe/CdS, PbS/CdS, Mn:ZnSe, Cu: CdSe, CuInS<sub>2</sub>, CuInSeS, Si. [54]

Η μείωση του προβλήματος επαναρρόφησης οδήγησε τους ερευνητές στην δημιουργία μεγαλύτερων και αποδοτικότερων ηλιακών συσσωρευτών φωτοφωταύγειας. Με την αύξηση όμως του μεγέθους αυτών των συστημάτων, εμφανίστηκε ένα ακόμη πρόβλημα. Η απορρόφηση του ίδιου του κυματοδηγού. Συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται για κυματοδηγοί τέτοιων συστημάτων είναι πολυμερή υποστρώματα, όπως το οπτικό poly(methyl-methacrylate) (PMMA), το γυαλί νατρασβέστου (soda lime glass) αλλά και το οπτικής ποιότητας βοριοπυριτικό γυαλί (borosilicate crown glass, N-BK7). Το πρώτο και το τρίτο εάν φθοριωθούν είναι από τα πλέον κατάλληλα υλικά για χρήση σαν κυματοδηγοί, αλλά είναι ιδιαίτερα ακριβά ώστε να χρησιμοποιηθούν σε εμπορικές εφαρμογές. Το γεγονός αυτό, αφήνει ανοικτό αυτό το πεδίο για περαιτέρω έρευνα και εύρεση κατάλληλων οπτικών κυματοδηγών. [54]

### 3. Κατασκευαστικές τεχνικές υμενίων και στρωματικών υλικών και φωτοβολταϊκές διατάξεις

Για την κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων λεπτών υμενίων ή νανοδομών υπάρχει πλήθος διαφορετικών κατασκευαστικών τεχνικών. Μία από τις πιο γενικές κατηγοριοποιήσεις αυτών των τεχνικών έγκειται στο αν τελούνται υπό συνθήκες κενού ή όχι. Με τον όρο κενό, χαρακτηρίζουμε στην πραγματικότητα, την πίεση ενός χώρου, όπου σαν βάση έχουμε την μία ατμόσφαιρα (1 atmosphere=1013,25 mbar) και αναλόγως τον αέρα που εξωθούμε από έναν χώρο για να δημιουργήσουμε κενό, υπάρχει η κατηγοριοποίηση που φαίνεται στον Πιν.5.

Πίνακας 5 – Χαρακτηρισμός κενού [55]

Χαρακτηρισμός κενού	Τάξη μεγέθους κενού
Χαμηλό (Low ή Rough Vacuum)	1013 mbar – λίγα mbar
Μέσο (Medium Vacuum)	Λίγα mbar – $10^{-3}$ mbar
Υψηλό (High Vacuum, HV)	$10^{-3}$ mbar – $10^{-7}$ mbar
Υπερ- υψηλό κενό (Ultra High Vacuum, UHV)	$< 10^{-7}$ mbar

Οι λόγοι που χρησιμοποιούνται συνθήκες κενού, κατά την προετοιμασία και παρασκευή λεπτών υμενίων και νανοδομών, είναι πολλοί και μερικοί από αυτούς καταγράφονται παρακάτω:

- Ελάττωση έως και εκμηδένιση των ενεργών ατμοσφαιρικών στοιχείων ή ενώσεων που μπορεί να αντιδράσουν με τα αντιδραστήρια της εκάστοτε διαδικασίας.
- Δημιουργία διαφοράς πίεσης για χειραγώγηση της κατεύθυνσης των διαδικασιών.
- Απομάκρυνση αερίων και υγρών που μπορεί να έχουν αντιδράσει επιφανειακά με τα αντιδραστήρια ή να έχουν επικαθίσει σε αυτά.
- Δημιουργία «καθαρών» υμενίων, χωρίς ανεπιθύμητες προσμίξεις και με ελεγχόμενη κρυσταλλική δομή. [55]

Από την άλλη, οι διαδικασίες που δεν τελούνται υπό συνθήκες κενού έχουν και αυτές τα πλεονεκτήματα τους. Το σημαντικότερο από αυτά είναι ότι αυτές οι τεχνικές είναι οι πλέον κατάλληλες για χρήση σε γραμμές μαζικής παραγωγής, αφού συνθήκες κενού δεν μπορούν να υπάρχουν σε ένα σύστημα που παράγει μεγάλου μεγέθους διατάξεις σε γρήγορους ρυθμούς. Αυτές οι διαδικασίες, επίσης, είναι κατά πολύ φθηνότερες, αφού τελικά το μεγάλο μέγεθος παραγωγής υπερέχει του οποιοδήποτε κόστους των μηχανημάτων.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναπτυχθούν οι διάφορες τεχνικές παραγωγής λεπτών υμενίων και νανοδομών, χωριζόμενες σε τεχνικές κενού και μη, με ειδική έμφαση στις τελευταίες, αφού αυτές είναι που μπορούν να δώσουν στις καινούργιες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών την δυνατότητα εμπορικής τους διάθεσης.



### 3.1 Τεχνικές εναπόθεσης με χρήση συνθηκών κενού

Σε αυτήν την κατηγορία τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, ανήκουν οι τεχνικές εναπόθεσης από ατμούς μέσω χημικών αντιδράσεων (Chemical Vapor Deposition, CVD) και οι τεχνικές εναπόθεσης από ατμούς μέσω φυσικής μεταφοράς ατόμων, ιόντων ή μορίων (Physical Vapor Deposition, PVD).

Κατά την χημική εναπόθεση ατμών, συντελείται μια σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ των πρόδρομων υλικών (precursors), τα οποία βρίσκονται σε αέρια φάση, με την απαιτούμενη ενέργεια να δίνεται από την θέρμανση του υποστρώματος. Η όλη διαδικασία λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα κενού, ο οποίος αποτελείται από το δοχείο του αντιδραστήρα, την διάταξη ανάμιξης των πρόδρομων υλικών, την πηγή θερμότητας και το σύστημα απαγωγής των αερίων. Τα τοιχώματα των αντιδραστήρων έχουν την ικανότητα να ψύχονται ή να θερμαίνονται ώστε να ελαττώνεται ο βαθμός συσσωμάτωσης και τα προβλήματα προσμίξεων από τα κατάλοιπα των τοιχωμάτων. [56]

Τα πλεονεκτήματα της χημικής εναπόθεσης ατμών είναι η δυνατότητα αυξημένου ρυθμού εναπόθεσης, η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών, η εξαιρετική πρόσφυση των υμενίων και η ικανότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας, της κρυσταλλικής δομής αλλά και του πάχους των λεπτών υμενίων. Από την άλλη, μπορεί να προκληθεί θερμική καταστροφή στα μεταλλικά υποστρώματα ή μεταβολή των μηχανικών τους ιδιοτήτων, λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, δεν είναι δυνατή η χρήση της τεχνικής αυτής για οποιοδήποτε υλικό και τέλος, τα παραπροϊόντα της μεθόδου είναι τοξικά, εύφλεκτα και διαβρωτικά με αποτέλεσμα τον κίνδυνο καταστροφής του υποστρώματος αλλά και την ανάγκη ύπαρξης ενός συστήματος απομάκρυνσης τους. [56]

Διαδικασίες χημικής εναπόθεσης ατμών που χρησιμοποιούνται ευρέως, και θα αναπτυχθούν και παρακάτω, είναι η εναπόθεση ατομικού στρώματος (Atomic Layer Deposition, ALD), η χημική εναπόθεση ατμών χαμηλής πίεσης (Low Pressure CVD) και η χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (Plasma Enhanced CVD).

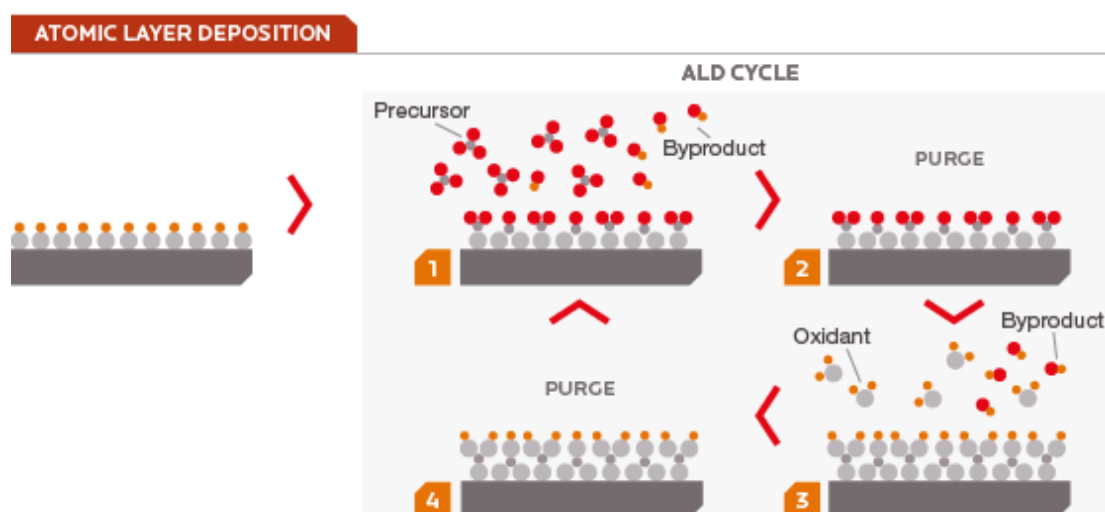
Στη μέθοδο της φυσικής εναπόθεσης ατμών, έχουμε ξηρές μεθόδους φυσικής μεταφοράς ιόντων, ατόμων ή μορίων, από το προς εναπόθεση υλικό προς το στερεό υπόστρωμα. Υπό συνθήκες κενού, υψηλής ενέργειας και εντροπίας, σωματίδια του υλικού προς εναπόθεση, διαφεύγουν και κατευθύνονται προς το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά την ενέργεια τους δημιουργώντας έτσι στερεό επίστρωμα. Η ύπαρξη συνθηκών κενού επιβάλλεται ώστε τα σωματίδια να μην συγκρούονται με άλλα ανεπιθύμητα σωματίδια του αέρα, διανύοντας έτσι μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή, φτάνοντας στο υπόστρωμα σε δεδομένες θέσεις και δημιουργώντας καλά διατεταγμένα υμένια. [56]

Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων φυσικής εναπόθεσης ατμών είναι πολλά, με κυριότερο το γεγονός ότι αποτελούν φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους, δεν έχουν τοξικά απόβλητα. Επίσης, οι μέθοδοι αυτοί δημιουργούν υμένια μεγάλης καθαρότητας, σκληρότητας αλλά και ανθεκτικότητας, που δεν διαβρώνονται εύκολα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σχεδόν όλα τα ανόργανα υλικά καθώς και πολλά οργανικά. Αντιθέτως, η θερμοκρασία που πρέπει να αναπτυχθεί στις τεχνικές αυτές, είναι τόσο μεγάλη που χρειάζονται κατάλληλα συστήματα ψύξης, ενώ σε συνδυασμό με τις συνθήκες υψηλού κενού, χρειάζεται η συνεχής επίβλεψη των διαδικασιών από προσωπικό. Τέλος, σε μερικές από τις τεχνικές αυτές, δεν είναι δυνατή η παρασκευή πολύπλοκων μοτίβων. [57]

Οι τεχνικές φυσικής εναπόθεσης υμενίων που θα αναλυθούν παρακάτω είναι η θερμική εξάχνωση (Thermal Evaporation), η ιοντική επιμετάλλωση (Ion Plating), η επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy) και η ιοντοβολή (Sputtering). Αυτές είναι και οι κυριότερες τεχνικές, με την τελευταία να είναι και αυτή που προτιμάται περισσότερο στην εμπορική βιομηχανία.

### 3.1.1 Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Deposition, ALD)

Στην διαδικασία αυτή υπάρχουν δύο πρόδρομα υλικά, δύο χημικά αντιδραστήρια, τα οποία εισάγονται στο δοχείο κενού σε στάδια. Μεταξύ αυτών των σταδίων, εισάγονται ρεύματα καθαριστικού αερίου. Τα δύο αντιδραστήρια αντιδρούν χημικά με το υπόστρωμα με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε κύκλος της διαδικασίας να δημιουργεί ένα μόνο στρώμα. Αυτό επιτρέπει τον απόλυτο έλεγχο του πάχους και της ομοιομορφίας του υμενίου που παράγεται, μέσω του αριθμού των κύκλων που επιτελούνται. Μια αναπαράσταση της διαδικασίας φαίνεται στην Εικ.26. [56,58]

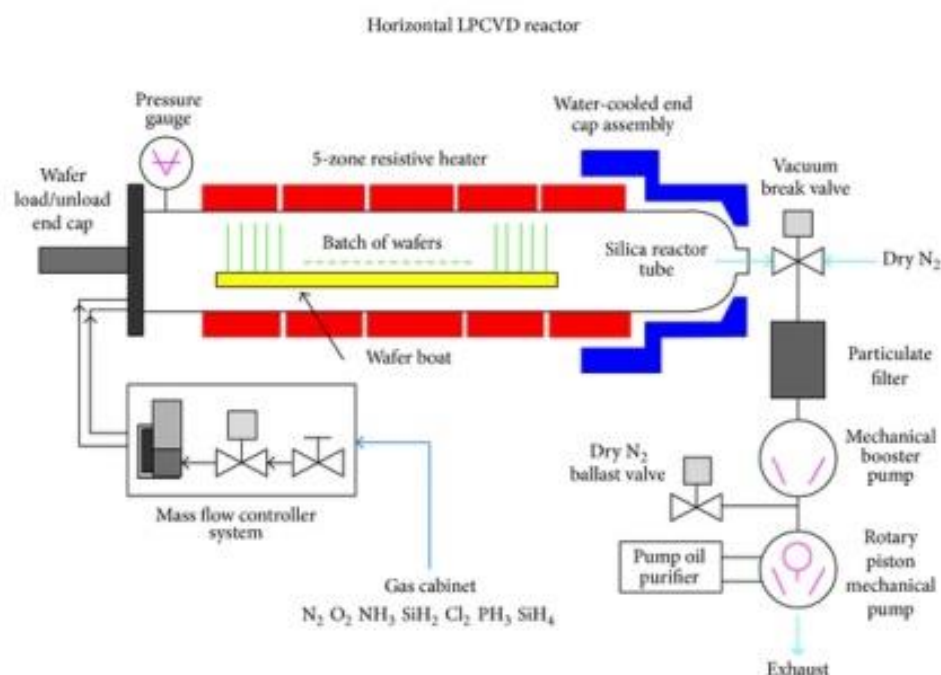


Εικόνα 26 - Αναπαράσταση των σταδίων της διαδικασίας ALD [59]

Από τεχνικής απόψεως, η διαδικασία εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων απαιτεί συστήματα αντλιών και βαλβίδων υψηλής απόδοσης, σύστημα γρήγορης εναλλαγής για την εναλλαγή των αερίων που εισέρχονται στο δοχείο κενού, αλλά και σύστημα αποδοτικού καθαρισμού των τοιχωμάτων καθώς δημιουργούνται συσσωματώματα στα τοιχώματα του δοχείου. Οι αντιδράσεις που επιτελούνται, λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 και 400 βαθμών Κελσίου, συνήθως, ενώ ο ρυθμός εναπόθεσης είναι πάρα πολύ μικρός, της τάξης του 0,1 nm/κύκλο. Καθώς, όμως, τα πολύ λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται σε όλο και περισσότερες εφαρμογές, έτσι και η τεχνική αυτή έχει γίνει πολύ δημοφιλής και το ενδιαφέρον για αυτήν συνεχώς αυξάνεται. [58]

### 3.1.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών Χαμηλής Πίεσης (Low Pressure CVD)

Η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών χαμηλής πίεσης ήρθε σαν απάντηση στην αναζήτηση τεχνικών παραγωγής υμενίων υψηλής ομοιομορφίας και καθαρότητας με ταυτόχρονη εξοικονόμηση στις ποσότητες των αντιδραστηρίων. Υπάρχουν τέσσερεις τύποι τέτοιων συστημάτων, το οριζόντιο σύστημα, το κάθετο, το δοχείο καμπάνα (bell jar) και οι αντιδραστήρες μονού δισκίου (single wafer reactors). Ένα οριζόντιο σύστημα φαίνεται στην Εικ. 27. [58]



Εικόνα 27 - Αναπαράσταση οριζόντιο αντιδραστήρα LPCVD [60]

Η διαδικασία έγκειται στην τροφοδότηση του δοχείου κενού με τα κατάλληλα αέρια αντιδραστήρια, τα οποία θερμαίνονται σε κατάλληλες θερμοκρασίες και πυρολύονται ώστε να αντιδράσουν με το εκάστοτε υπόστρωμα, ενώ τα εναπομείναντα αέρια απομακρύνονται μέσω της βαλβίδας εξόδου. Η εναπόθεση σε χαμηλές πιέσεις έχει ως στόχο την εξάλειψη ανεπιθύμητων αντιδράσεων μεταξύ του αέριου αντιδραστηρίου και ατμοσφαιρικών στοιχείων ή ενώσεων. Ο ρυθμός εναπόθεσης είναι ανάλογος της ταχύτητας αντίδρασης των αντιδρώντων. Η θερμοκρασία μπορεί να κυμαίνεται από 400 έως και 900 °C, γεγονός που αποκλείει κάποια υλικά για χρήση σαν υποστρώματα. Παραδείγματα χρήσης της εν λόγω τεχνικής είναι η παρασκευή Si από SiH<sub>4</sub> αλλά και η επίστρωση υμενίων αλουμινίου ή κραμάτων αλουμινίου με πυρολυτική διάσπαση τρισοβουτυλαλουμινίου (Al(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, TiBA). [55,56,58]

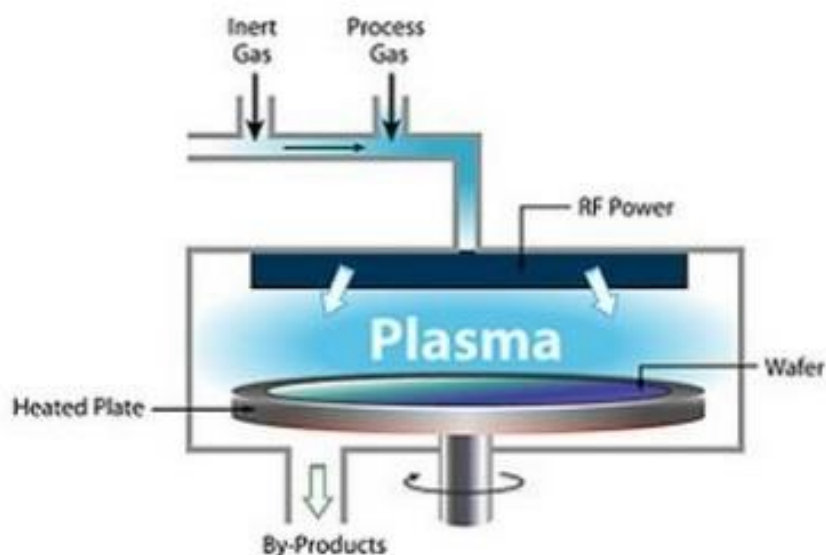
### 3.1.3 Χημική Εναπόθεση Ατμών Ενισχυμένη με Πλάσμα (Plasma Enhanced CVD)

Στην περίπτωση της χημικής εναπόθεσης ατμών με χρήση πλάσματος, μπορούμε να πετύχουμε την δημιουργία υμενίων με αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Εφαρμόζοντας ένα εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας, δημιουργείται πλάσμα, το οποίο ιονίζει τα αέρια μόρια ή άτομα, τα οποία με την σειρά τους υπόκεινται διάχυση στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι, η ύπαρξη πλάσματος, βελτιώνει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αντιδραστηρίων και του υποστρώματος. [56]

Οι θεωρητικοί νόμοι που διέπουν την διαδικασία αυτή είναι δύσκολο να περιγραφούν, αλλά ο ρυθμός εναπόθεσης μπορεί να αυξηθεί, αυξάνοντας την πυκνότητα των σωματιδίων του ενεργού υλικού και αυτό είναι αποτέλεσμα της χρήσης πλάσματος υπερυψηλής πυκνότητας αλλά και αυξημένης ροής αερίου. Συνήθεις τιμές του ρυθμού εναπόθεσης είναι μεταξύ 10 και 1000 nm ανά λεπτό, ενώ οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η διαδικασία κυμαίνονται μεταξύ 100 και 400 °C. Η ενέργεια των ιόντων, που σχηματίζονται υπό την επίδραση του πλάσματος, φτάνει τα 300 eV.

Λόγω της ευρείας χρήσης της μεθόδου στην ηλεκτρονική, στην κατασκευή ημιαγωγών, έχουν γίνει μεγάλα βήματα για την βελτίωση της μεθόδου και έχει καταστεί δυνατή η εναπόθεση υμενίων μεγάλης επιφάνειας. Ενδεικτικά, υποστρώματα με διάμετρο μέχρι και πάνω από 300 mm είναι δυνατό να επιστρωθούν με αυτήν την μέθοδο, ενώ σε σύγκριση με τις τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών, τα υμένια που δημιουργούνται είναι πολυκρυσταλλικά με μεγαλύτερους κόκκους.

Η παρακάτω εικόνα, αναπαριστά ένα σύστημα εναπόθεσης λεπτών υμενίων με την χρήση πλάσματος. Αρνητικό γεγονός αποτελεί η έλλειψη ομοιομορφίας στην προσκόλληση των στρωμάτων και η πυκνότητα των ατελειών μεταξύ των δειγμάτων, λόγω της έλλειψης κινητικής ενέργειας των υλικών προς εναπόθεση. [58]



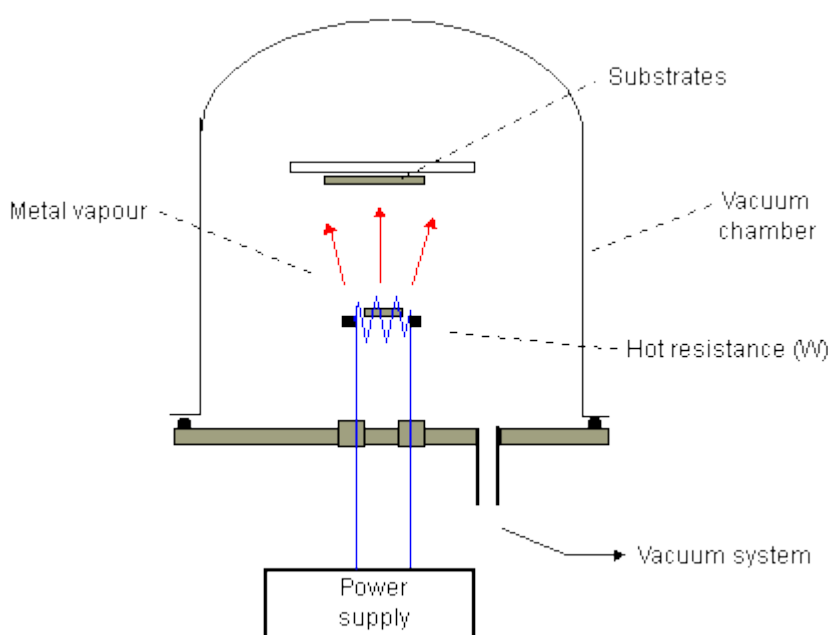
Εικόνα 28 - Λιάταξη PECVD [61]

### 3.1.4 Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation)

Η θερμική εξάχνωση ανήκει στις μεθόδους φυσικής εναπόθεσης ατμών, δεδομένου ότι καμία χημική αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα, παρά μόνο η επίστρωση του ζητούμενου υλικού σε ένα υπόστρωμα, λόγω εξάχνωσης του με κατάλληλη μέθοδο. Αναλυτικότερα, το προς επίστρωση υλικό θερμαίνεται έως ότου μεταβεί στην αέρια κατάσταση, η οποία έπειτα συμπυκνώνεται στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας λεπτά υμενία. Η θέρμανση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως με χρήση ηλεκτρικής αντίστασης, δέσμης ηλεκτρονίων, ακτίνας λέιζερ ή και ηλεκτρικού τόξου. Οι διάφορες μέθοδοι θα αναλυθούν ξεχωριστά.

Τα πλεονεκτήματα της θερμικής εξάχνωσης είναι η δυνατότητα επίτευξης μεγάλων ρυθμών εναπόθεσης, της τάξης των 75  $\mu\text{m}$  ανά λεπτό, και το σχετικά μικρό κόστος και πολυπλοκότητα της διάταξης. Από την άλλη, ο μειωμένος έλεγχος της στοιχειομετρίας του τελικού υμενίου και η μειωμένη πρόσφυση του στο υπόστρωμα, καθώς και η προϋπόθεση συνθηκών υψηλού κενού, δημιουργούν προβλήματα τα οποία οι ερευνητές προσπαθούν με διάφορες μεθόδους να ελαχιστοποιήσουν.

Μια στοιχειώδης διάταξη θερμικής εξάχνωσης με χρήση ηλεκτρικής αντίστασης φαίνεται στην Εικ.29. Το υπόστρωμα τοποθετείται απέναντι από το σημείο εξάχνωσης, σε απόσταση, συνήθως, μερικών εκατοστών, ανάλογα με το μέγεθος της επιφάνειας του υποστρώματος αλλά και την ομοιογένεια του πάχους του υμενίου που θέλουμε να έχουμε.



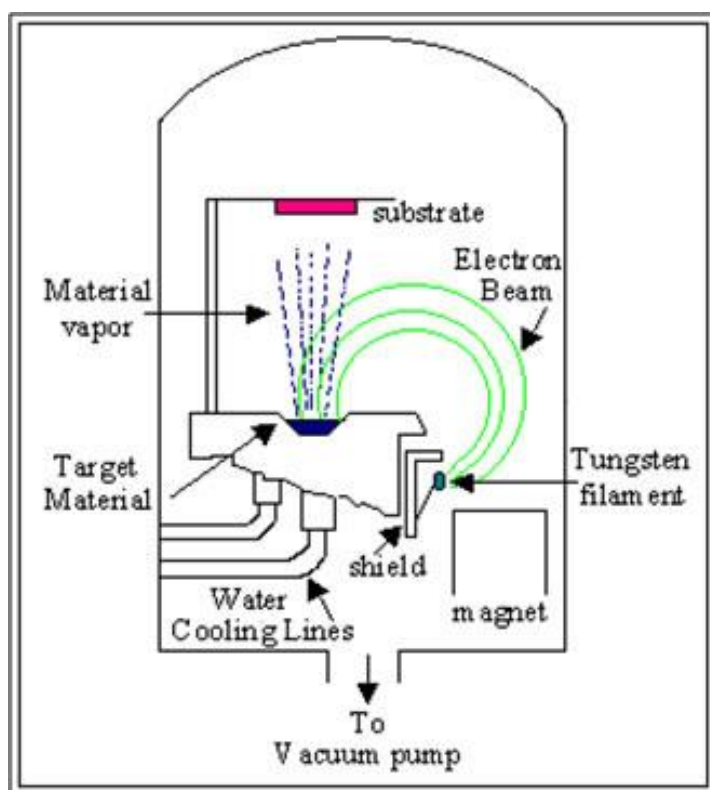
Εικόνα 29 - Διάταξη θερμικής εξάχνωσης με χρήση ηλεκτρικής αντίστασης [62]

Για την αύξηση της ομοιογένειας του υμενίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σφαιρική βάση για το υπόστρωμα ή και περιστρεφόμενη σφαιρική βάση για ακόμη καλύτερα αποτελέσματα. Χρησιμοποιώντας αυτήν την μέθοδο εναπόθεσης λεπτών υμενίων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μια πληθώρα υλικών προς εναπόθεση, αλλά υπάρχουν και πολλά άλλα που

δεν έχουν αυτήν την δυνατότητα, λόγω του πολύ υψηλού σημείου τήξης τους. Ένα τεχνικό πρόβλημα της διάταξης, το οποίο όμως έχει αντιμετωπιστεί σε μεγάλο βαθμό, είναι η αποδοτική επανατροφοδότηση των υποστρωμάτων. Όταν το αρχικό υπόστρωμα επιστρωθεί με το ζητούμενο υμένιο, το δοχείο κενού αναγκάζεται να χάσει τις συνθήκες κενού που διατηρεί ώστε να πάρει θέση το επόμενο υπόστρωμα προς εναπόθεση. Αυτό το γεγονός, κάνει την διαδικασία ασύμφορα χρονοβόρα, καθώς οι συνθήκες κενού απαιτούν εκτεταμένο χρονικό διάστημα για να ξανά υλοποιηθούν. Η ανάπτυξη εξοπλισμού υψηλής απόδοσης, όπως διατάξεις συστάδων (cluster tools) ή θαλάμων πολυστρωματικών εναποθέσεων, που επιτρέπουν πολύ υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης, συνεχόμενη ροή εναπόθεσης, αλλά και καθαρισμού του εξοπλισμού, συντέλεσε στην καθιέρωση της μεθόδου αυτής ως μια από τις σημαντικότερες μεθόδους ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Ένα ακόμη δυνατό της σημείο είναι η δυνατότητα εναπόθεσης υμενίων μεγάλης επιφάνειας, γι' αυτό και η τεχνική χρησιμοποιείται κατά κόρον στην παραγωγή φωτοβολταϊκών στοιχείων αλλά και επίπεδων οθονών. [58]

#### -Εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων (Electron Beam Evaporation)

Χρησιμοποιώντας δέσμη ηλεκτρονίων για να επιτευχθεί η εξάχνωση του προς εναπόθεση υλικού, έχουμε δύο κύρια πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την χρήση ηλεκτρικής αντίστασης. Η υψηλής πυκνότητας ενέργεια της δέσμης επιτρέπει διάφορες τιμές ρυθμών εξάχνωσης και δεν υπάρχει ουσιαστικά καμία αλληλεπίδραση των υλικών προς εναπόθεση με τα υλικά της πηγής θερμότητας. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, η διάταξη πρέπει να έχει σύστημα υδρόψυξης, λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών που αναπτύσσονται. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης φτάνει τις δεκάδες keV πριν η δέσμη καμπυλωθεί μέσω μαγνητικού πεδίου ώστε να προσκρούσει κάθετα στο προς εξάτμιση υλικό.

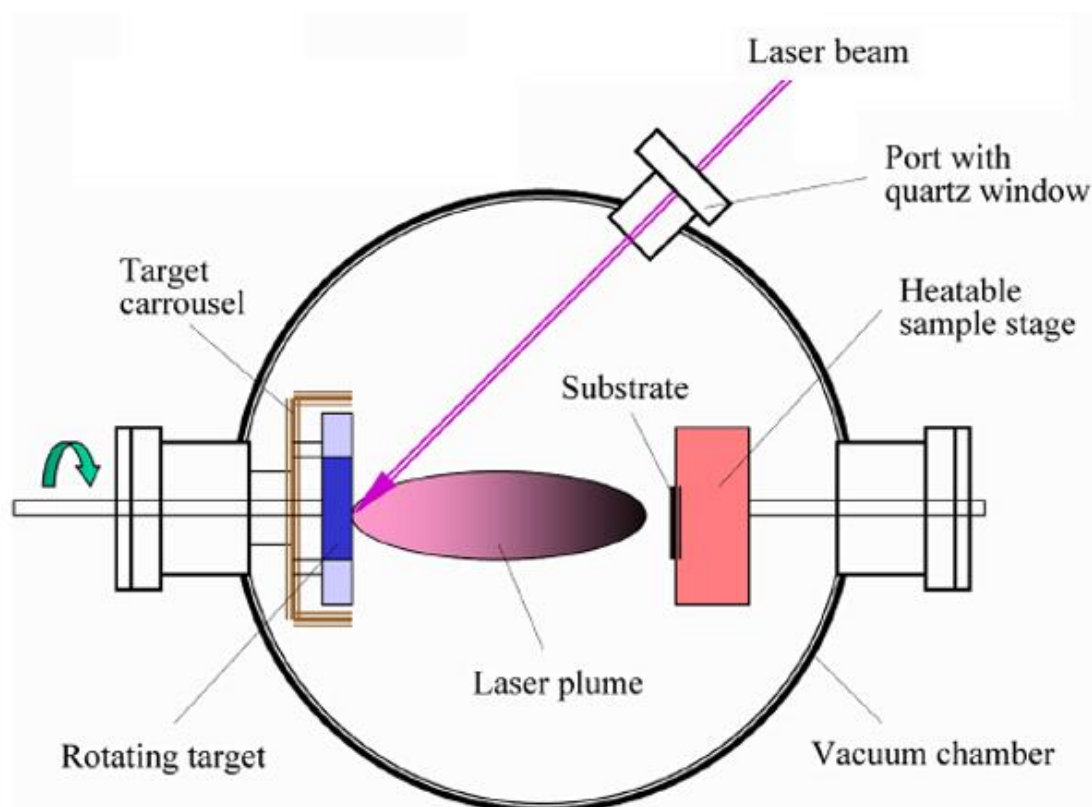


Εικόνα 30 - Διάταξη συστήματος φυσικής εναπόθεσης ατμών με εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων [63]

Για την λειτουργία του συστήματος χρειάζεται υψηλό κενό στο δοχείο ενώ, όπως προείπαμε, ο ρυθμός εναπόθεσης μπορεί να χειραγωγηθεί μέσω της ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης, της οποίας η τιμή ρεύματος μπορεί να φτάσει το 1 A σε περιοχή πρόσκρουσης μικρότερη του 1 cm<sup>2</sup>. Συνήθη υλικά που εξαχνώνονται με αυτήν την μέθοδο είναι το ταντάλιο, το τιτάνιο, το βολφράμιο, οξειδία μετάλλων και άλλα διηλεκτρικά. [58]

-Εξάχνωση ακτίνας λέιζερ (Laser Beam Evaporation)

Με την χρήση ακτίνας λέιζερ ως μέσο εξάχνωσης του προς εναπόθεση υλικού, έχουμε την δυνατότητα για ταχύτερη θέρμανση του υλικού, εάν το μήκος κύματος της ακτίνας βρίσκεται στο φάσμα απορρόφησης του υλικού. Σε αυτήν την περίπτωση, τα πρώτα στρώματα ατόμων του υλικού αποκολλούνται και δημιουργούν ένα λοφίο ατμού που αποτελείται από διεγερμένα άτομα. Η διαδικασία αποκόλλησης αυτή καλείται και Παλμική Εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition, PLD), ενώ για τα περισσότερα μέταλλα αρκεί η ακτίνα να έχει πυκνότητα ενέργειας μερικών Joule ανά cm<sup>2</sup> για να πραγματοποιηθεί.



Εικόνα 31 - Διάταξη Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD) [64]

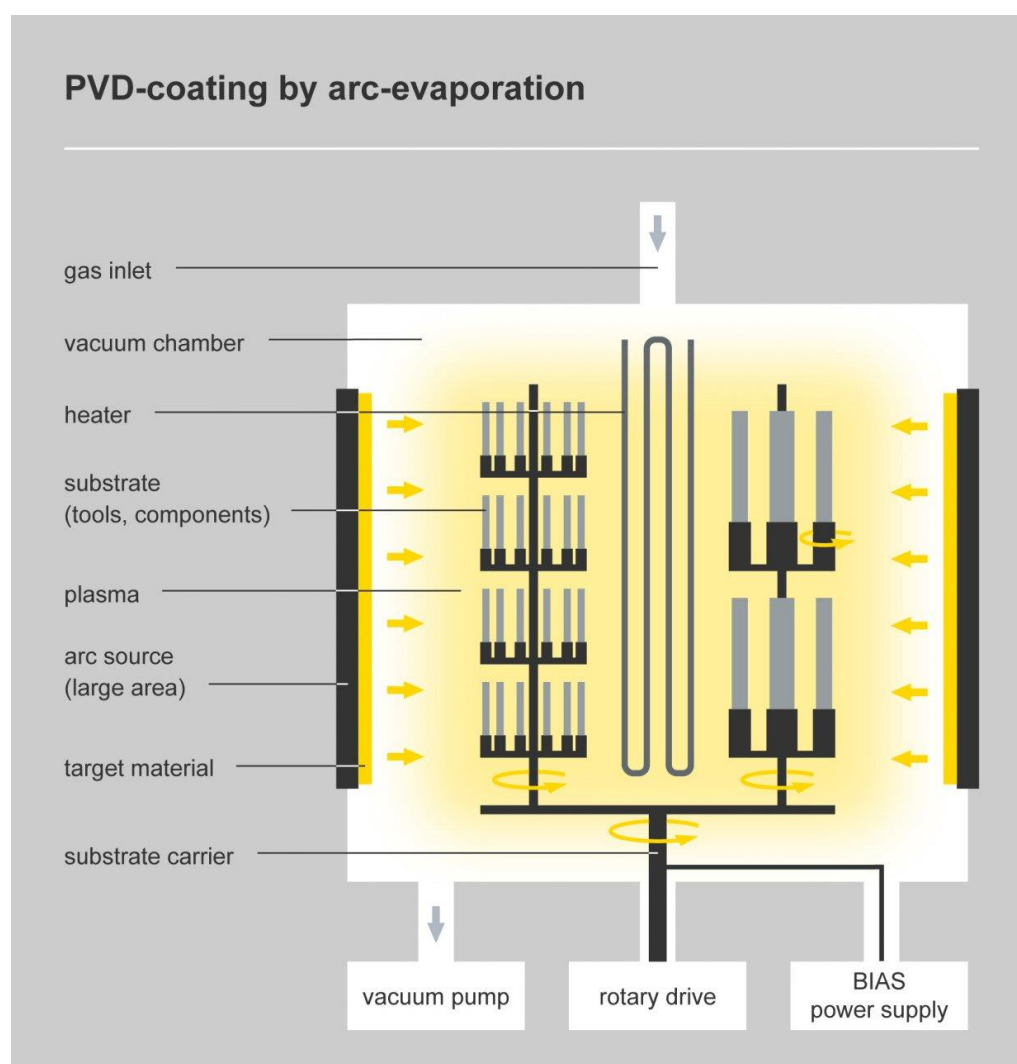
Η διαδικασία της παλμικής εναπόθεσης με Laser δημιουργεί υμένα με εξαιρετικές ιδιότητες αλλά κυλινδρικής μορφής. Για να κατασκευαστούν υμένα δισκοειδούς μορφής, που είναι και το ζητούμενο στην πλειοψηφία των εφαρμογών, θα πρέπει η βάση και το υπόστρωμα να κινούνται κατάλληλα.

Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υμενίων σε υποστρώματα μεγάλης επιφάνειας, με τα μεγαλύτερα δείγματα της μεθόδου να φτάνουν τις διαστάσεις των 10x10 cm<sup>2</sup>. [58]

#### -Εξάχνωση ηλεκτρικού τόξου (Arc Evaporation)

Μία από τις παλαιότερες μεθόδους εναπόθεσης στρωμάτων είναι η εναπόθεση με χρήση ηλεκτρικού τόξου. Χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα για την εναπόθεση διακοσμητικών στρωμάτων και άλλων σκληρών υμενίων. Ένα ηλεκτρικό τόξο συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος υψηλής τιμής, σχηματίζεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων μέσα σε ένα δοχείο κενού και μετακινείται πάνω κάτω στην έκταση των ηλεκτροδίων, εξαχνώνοντας το προς εναπόθεση υλικό που βρίσκεται στο ενδιάμεσο (μετατρέποντας το σε πλάσμα). Μέσω ενός δυναμικού πόλωσης τα ιόντα κατευθύνονται προς την επιφάνεια του υποστρώματος, όπου, σε συνδυασμό με το κατάλληλο αέριο που παρέχεται στο δοχείο, αντιδρούν με το υπόστρωμα και δημιουργούν το υμένιο.

Το τόξο που μπορεί να προκληθεί από συνεχές ρεύμα είναι περιορισμένης τιμής, γι' αυτό και συνηθίζεται η χρήση εναλλασσόμενου παλμού της τάξεως των 10<sup>3</sup> A. Οι ρυθμοί εναπόθεσης που μπορούν να επιτευχθούν φτάνουν μέχρι και τα 100 μm ανά sec. [58]

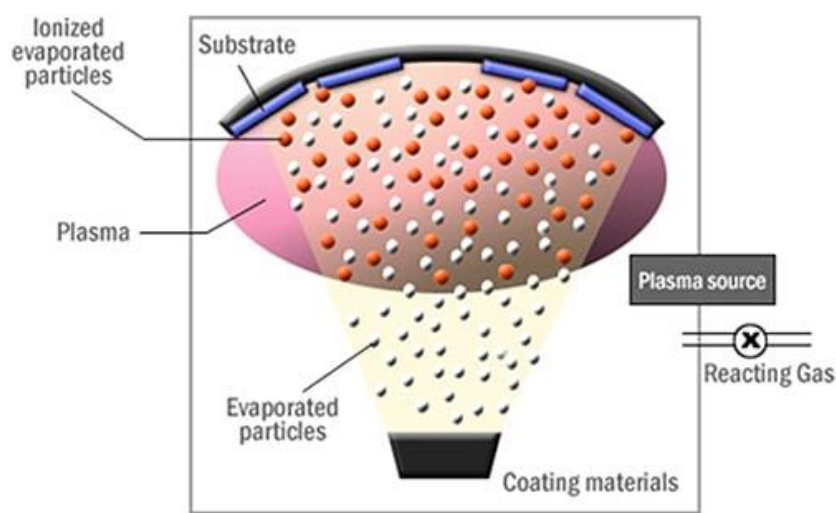


Εικόνα 32 - Διάταξη Εναπόθεσης με Τόξο πολλαπλών υποστρωμάτων [65]



### 3.1.5 Ιοντική Επιμετάλλωση (Ion Plating)

Στη μέθοδο της ιοντικής επιμετάλλωσης, γίνεται χρήση του βομβαρδισμού με ιόντα ώστε να επιτύχουμε υμένια με καλύτερη σύμφυση, μορφολογία, πυκνότητα και εσωτερική πίεση. Το υπόστρωμα βρίσκεται σε πολύ αρνητικό δυναμικό ενώ το προς εναπόθεση υλικό εξαχνώνεται, με κάποια από τις προαναφερθείσες τεχνικές, και μέσω πλάσματος ιοντίζεται πριν προσκρούσει στο υπόστρωμα. Η μέθοδος, παρ' όλ' αυτά δεν είναι τόσο αποδοτική όσο η ιοντοβολή που θα δούμε αργότερα, λόγω της αδυναμίας παραγωγής πλάσματος μεγάλης πυκνότητας. Μια αναπαράσταση του μηχανισμού της μεθόδου φαίνεται στην Εικ. 33. [58]



Εικόνα 33 - Διάταξη εναπόθεσης με ιοντική επιμετάλλωση [66]

### 3.1.6 Επιταξία Μοριακής Δέσμης (Molecular Beam Epitaxy)

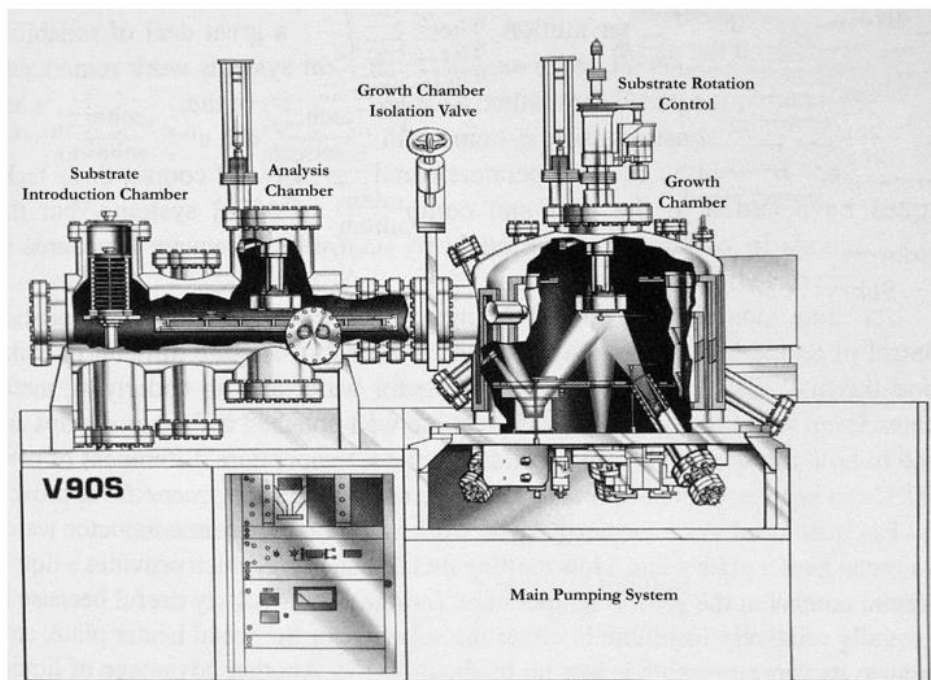
Με σκοπό την δημιουργία υμενίων πολύ υψηλής ποιότητας, τα τελευταία 50 χρόνια έχει αναπτυχθεί η μέθοδος της επιταξίας μοριακής δέσμης. Στην τεχνική αυτή θερμαίνεται ένα κρυσταλλικό υπόστρωμα, στο οποίο προσκρούουν δέσμες από τα συστατικά μέρη του υμενίου προς παραγωγή, παράγοντας υψηλής ποιότητας επιταξιακά στρώματα με πολύ καλό έλεγχο του πάχους, της δομής και του αριθμού προσμίξεων του υμενίου. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στην παραγωγή μονοκρυσταλλικών λεπτών υμενίων. Οι δέσμες δημιουργούνται είτε από θερμικά εξαχνωμένα στοιχεία είτε από άλλα υλικά, όπως οργανομεταλλικά, αέρια ή οργανικά πρόδρομα υλικά.

Η διαδικασία γίνεται σε θαλάμους υπέρ-υψηλού κενού, ενώ για να επιτευχθούν εξαιρετικής καθαρότητας δείγματα χρειάζεται και τα πρόδρομα υλικά να είναι υψηλής καθαρότητας. Η επιταξία μεταξύ του υποστρώματος και της δέσμης του υλικού προς εναπόθεση εξασφαλίζεται λόγω της σχετικά μικρής πλεγματικής ασυνάφειας μεταξύ των υλικών. Η θερμοκρασία του υποστρώματος μπορεί να ανέλθει σε πολύ μεγάλες τιμές, φτάνοντας μέχρι και τους 1600°C, ενώ ο ρυθμός εναπόθεσης παραμένει πολύ μικρός, της τάξης του 1 nm ανά sec.

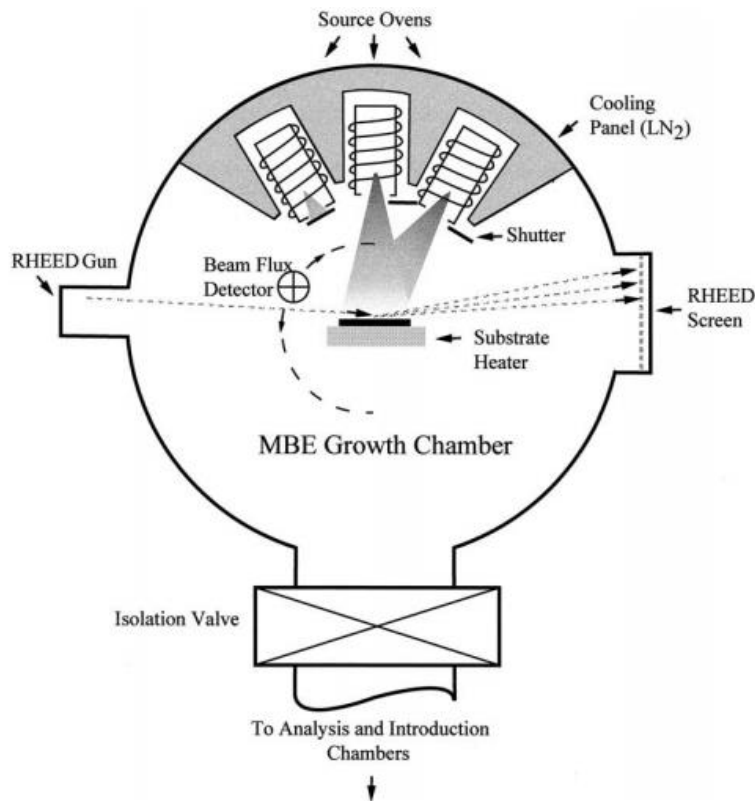
Ο έλεγχος που απαιτείται για την επιτυχία της μεθόδου είναι μεγάλος. Πολλά αναλυτικά εργαλεία παίρνουν μέρος στην διαδικασία, όπως έλεγχοι φασματοσκοπίου, τεχνικές AES και

XPS, ενώ χρησιμοποιείται, για τον έλεγχο της κρυσταλλικής δομής κατά την εναπόθεση, σύστημα RHEED (reflection of high energy electron diffraction). Ακόμα, είναι σκόπιμο να χρησιμοποιούνται διαφορετικοί θάλαμοι για την εναπόθεση κάθε διαφορετικής δέσμης, για να αποφευχθούν οι επιπτώσεις μόλυνσης μεταξύ των υλικών.

Τέλος, εκτός από θερμικές πηγές για την εξάχνωση του προς εναπόθεση πρόδρομου υλικού, χρησιμοποιούνται και πηγές θέρμανσης μέσω δέσμης ηλεκτρονίων, αέριες πηγές και πηγές εμφύτευσης. Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνονται ένα πλήρες σύστημα MBE, με ευκρινή όλα τα στάδια της διαδικασίας, αλλά και μια αναπαράσταση του εσωτερικού του δοχείου κενού. [56,58]



Εικόνα 34 - Ολοκληρωμένο σύστημα επιταξίας μοριακής δέσμης (MBE) [67]



Εικόνα 35 - Διάταξη δοχείου κενού MBE με σύστημα RHEED [67]

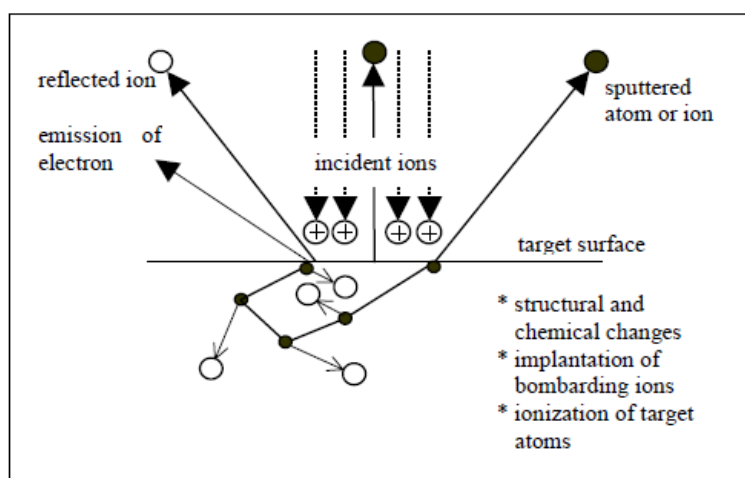
### 3.1.7 Ιοντοβολή (Sputtering)

Η πιο εμπορική, μη θερμική, τεχνική παραγωγής ημιαγωγικών στρωμάτων είναι η ιοντοβολή. Αποτελεί την κύρια μέθοδο παρασκευής μεταλλικών ωμικών συνδέσεων και, κυρίως, νανοκαλωδίων αλουμινίου, φραγμάτων διαχύσεως, όπως το TiN, αλλά και ηλεκτρικών μονωτών, όπως το SiO<sub>2</sub>. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολύ λεπτών υμενίων, πάχους από 1 nm μέχρι μερικά μm.

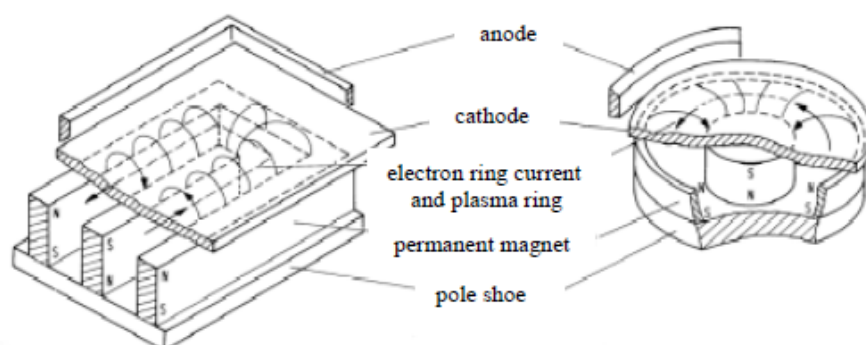
Η διαδικασία που ακολουθείται, όπως φαίνεται και στην Εικ.36, είναι ο βομβαρδισμός ενός στόχου, που αποτελείται από το υλικό προς εναπόθεση και έχει αρνητικό δυναμικό, από ιονισμένα άτομα ενός ευγενούς αερίου (συνήθως αργού, Ar<sup>+</sup>), τα οποία προκαλούν διάσπαση του στόχου και εκτόξευση των ατόμων του. Τα άτομα αυτά κατευθύνονται προς το υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθενται, λόγω διαφοράς δυναμικού, δημιουργώντας το υμένιο.

Η διαδικασία ενδείκνυται για παραγωγή υμενίων σε μεγάλες επιφάνειες αν και υπάρχει σημαντική απώλεια υλικού κατά την παρασκευή. Για την βελτιστοποίηση της λειτουργίας, δεδομένου ότι περίπου μόνο 1% της προσπίπτουσας ενέργειας μετατρέπεται σε κινητική, χρησιμοποιείται πηγή πλάσματος μεγάλης πυκνότητας, ενώ μια ακόμα βελτίωση είναι η χρήση πρόσθετου μαγνητικού πεδίου. Σε αυτήν την περίπτωση, ένα μαγνητικό πεδίο κάθετο στο ηλεκτρικό υποχρεώνει τα ηλεκτρόνια να κινηθούν σε σπειροειδείς τροχιές πριν προσκρούσουν στον στόχο, βελτιώνοντας τον ρυθμό εναπόθεσης αλλά και επιτρέποντας την εναπόθεση σε μεγαλύτερες επιφάνειες. Η μέθοδος αυτή καλείται magnetron sputtering και δύο τύποι τέτοιων διατάξεων φαίνονται στην Εικ. 37. Απαιτήση της μεθόδου είναι η ύπαρξη

υψηλού κενού. Τέλος, έχει και την δυνατότητα για αποδοτική εναπόθεση τρισδιάστατων υμενίων, δηλαδή την δημιουργία πηγαδιών και τοιχωμάτων. [58]



Εικόνα 36 - Διαδικασία της ιοντοβολής ,ή αλλιως του καθοδικού θρυμματισμού [58]



Εικόνα 37 - Τύποι συστημάτων magnetron sputtering [58]

### 3.2 Τεχνικές εναπόθεσης χωρίς την χρήση συνθηκών κενού

Όταν κάποιος αναφέρεται στους τρόπους εμπορικοποίησης των φωτοβολταϊκών συστημάτων 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> γενιάς, αυτόματα εννοεί τις τεχνικές παραγωγής εκείνες, που δεν κάνουν χρήση συνθηκών κενού και άρα έχουν την δυνατότητα ευρείας και οικονομικά ανταγωνιστικής παραγωγής. Υπάρχει πληθώρα τέτοιων τεχνικών, η καθεμία με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της, αλλά δυστυχώς, δεν έχει εστιάσει αρκετά η ερευνητική κοινότητα την προσοχή της στην χρήση τους για παρασκευή εμπορικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Πολλοί ερευνητές προτιμούν να εστιάσουν στην κατασκευή όσο το δυνατόν αποδοτικότερων δοκιμίων, άρα και χρήση τεχνικών εν κενώ ή άλλων αποδοτικών τεχνικών, όπως η εναπόθεση με περιδίνηση, που θα αναφερθεί αργότερα, με αποτέλεσμα να υπάρχει τεράστιο χάσμα απόδοσης και σταθερότητας μεταξύ των εργαστηριακών κυψελών μικρών διαστάσεων και των εμπορικών φωτοβολταϊκών διατάξεων μεγάλων διαστάσεων.

Ένας πρώτος διαχωρισμός των μεθόδων που δεν κάνουν χρήση συνθηκών κενού, μπορεί να γίνει με βάση την ικανότητα τους να προσαρτηθούν σε ένα σύστημα παραγωγής roll-to-roll (R2R). Ένα τέτοιο σύστημα προϋποθέτει την ολοκληρωμένη κατασκευή ενός φωτοβολταϊκού σε μία συνεχή διαδικασία, σε υπόστρωμα σε μορφή ρολού. Οι διαδικασίες καθαρισμού, κατεργασίας, θέρμανσης, ξήρανσης κτλ, όλων των διαφορετικών στρωμάτων που απαρτίζουν το προς κατασκευή φωτοβολταϊκό, γίνονται σε μια συνεχόμενη ροή, μειώνοντας το χρόνο και το κόστος της παραγωγής δραματικά. Βέβαια, οι υλικές και τεχνικές προϋποθέσεις που πρέπει να τηρούνται για την λειτουργία τέτοιων συστημάτων αποτελούν ακόμη πρόκληση και πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω. [68]

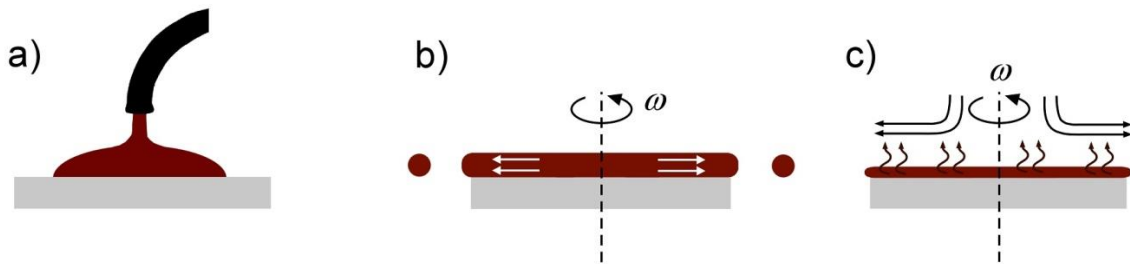
Ένας δεύτερος διαχωρισμός αφορά την διαφορά μεταξύ των όρων «επίστρωση» και «εκτύπωση». Με τον όρο «επίστρωση» εννοούμε την διαδικασία εκείνη που περιλαμβάνει την μεταφορά μελανιού σε ένα υπόστρωμα βάζοντας το, ψεκάζοντας το, επαλείφοντας το ή απλά χύνοντας το. Αντιθέτως, στην «εκτύπωση» η μεταφορά γίνεται με κάποιο μέσο, το οποίο έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα και του εναποθέτει την μελάνη, ενώ δίνει και την δυνατότητα δημιουργίας σύνθετου μοτίβου. Ένα πολύ απλό και καθημερινό παράδειγμα εκτύπωσης, είναι η σφραγίδα. Η μόνη μέθοδος που θα μπορούσε να ανήκει και στις δύο κατηγορίες, είναι η εκτύπωση inkjet, αφού ανήκει στις μεθόδους επίστρωσης, δεδομένου ότι δεν έρχεται σε επαφή κάποιο μέσο με το υπόστρωμα, το μελάνι ψεκάζεται, αλλά και στις μεθόδους εκτύπωσης, αφού έχει και την δυνατότητα δημιουργίας σύνθετου μοτίβου. Άλλες μέθοδοι επίστρωσης είναι η περιδίνηση (spincoating), η επίστρωση με ράβδο (doctor blading) ή με νυστέρι (knife coating), η επίστρωση slot-die, ο ψεκασμός (spraying), η επίστρωση «κουρτίνας» (curtain coating) και άλλες. Επίσης, μέθοδοι εκτύπωσης, που θα αναφερθούν και αργότερα, είναι η εκτύπωση με πλέγμα (screen printing), η ταμπονογραφία (pad printing), η inkjet, η offset, η βαθυτυπίας (gravure printing) και η φλεξογραφίας (flexographic printing). [68]

Οι μέθοδοι που δεν είναι σε ικανοποιητικό βαθμό συμβατές με συστήματα roll-to-roll είναι οι μέθοδοι περιδίνησης και επίστρωσης με ράβδο, είναι όμως ιδιαίτερα ανεπτυγμένες και χρησιμοποιούνται ευρέως για την κατασκευή εργαστηριακών φωτοβολταϊκών κυψέλων μικρής επιφάνειας και μεγάλης απόδοσης. Οι υπόλοιπες μέθοδοι επίστρωσης και εκτύπωσης, που αναφέρθηκαν, είναι πλήρως συμβατές με συστήματα R2R και στόχος είναι να βρεθούν τα κατάλληλα μελάνια αλλά και οι κατάλληλες φωτοβολταϊκές δομές για κάθε μέθοδο. [68]

### 3.2.1 Επίστρωση με περιδίνηση (Spincoating)

Η επίστρωση με περιδίνηση, ή αλλιώς φυγοκεντρική εναπόθεση, είναι από τις πιο χρησιμοποιούμενες μεθόδους επίστρωσης εργαστηριακών φωτοβολταϊκών υμενίων και η πιο σημαντική τέτοια τεχνική στην εξελικτική πορεία των οργανικών φωτοβολταϊκών. [68]

Η τεχνική αποτελείται από τρία βασικά βήματα. Πρώτον, την εναπόθεση του διαλύματος προς επίστρωση επάνω στο υπόστρωμα, δεύτερον, την περιστροφή του υποστρώματος υπό καθορισμένη γωνιακή ταχύτητα και καθορισμένο χρόνο και τρίτον, την ξήρανση του δοκιμίου. [37]



Εικόνα 38 - Τα τρία βήματα της επίστρωσης με περιδίνηση [69]

Το κυριότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ικανότητα της να αναπαραγάγει τα αποτελέσματα της, δηλαδή να δημιουργεί όμοια σε πάχος και μορφολογία υμένια σε κάθε επανάληψη της. Επίσης, μπορεί να φτιάξει πολύ ομοιογενή υμένια, ακόμα και σε υποστρώματα μεγάλης επιφάνειας. Ακόμα, ελέγχοντας την γωνιακή ταχύτητα, το ιξώδες, την διαχυτικότητα, την μεταβλητότητα, το μοριακό βάρος και την συγκέντρωση του διαλύματος προς επίστρωση, ελέγχεται και η μορφολογία και το πάχος του υμενίου που προκύπτει. Μικρότερο ρόλο σε αυτό παίζει η ποσότητα του διαλύματος που εναποτίθεται, ο ρυθμός εναπόθεσης και ο χρόνος φυγοκέντρωσης. Το πάχος του υμενίου που παράγεται, δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$d = k\omega^{\alpha}$$

όπου,  $\omega$  είναι η γωνιακή ταχύτητα και  $k$  και  $\alpha$  είναι εμπειρικές σταθερές που εξαρτώνται από το διάλυμα, τους διαλύτες και το υπόστρωμα. [68]

Ένα από τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι σπαταλάει πολλή πρώτη ύλη, καθώς μικρό μέρος του διαλύματος τελικά επιστρώνεται, ενώ το υπόλοιπο καταλήγει στα τοιχώματα του θαλάμου. Επίσης, δεν είναι ακόμη συμβατή με συστήματα roll-to-roll, άρα δε μπορεί να παράξει υμένια σε εμπορική κλίμακα. Τέλος, δεν υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας μοτίβου, γεγονός που κατηγοριοποιεί, όπως προείπαμε, την μέθοδο στις μεθόδους επίστρωσης. [68]

### 3.2.2 Επίστρωση με ράβδο (doctor blading) ή με λεπίδα (knife coating)

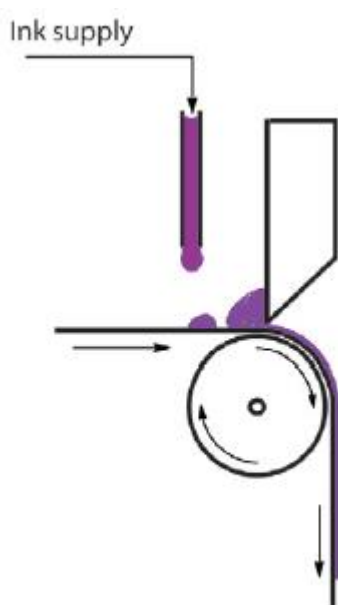
Η επίστρωση με ράβδο και η επίστρωση με λεπίδα είναι δύο διαδικασίες που στηρίζονται στην ίδια ιδέα. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι η πρώτη εφαρμόζεται σε εργαστηριακή κλίμακα, ενώ η δεύτερη σε συστήματα R2R συνεχόμενης παραγωγής.

Κατά την επίστρωση με ράβδο, τοποθετείται το προς εναπόθεση υλικό επάνω στο υπόστρωμα, στο οποίο, συνήθως με αυτοκόλλητη ταινία καθορισμένου πάχους, δημιουργείται ένα αυλάκι. Με την βοήθεια μιας γυάλινης ράβδου στρώνεται το υλικό προς εναπόθεση στα καθορισμένα όρια. Ένας έμπειρος επιστήμονας μπορεί να μειώσει την απώλεια υλικού της διαδικασίας σε ποσοστό μέχρι και 5%. Έπειτα, το υπόστρωμα ψήνεται και το πάχος του υμενίου που προκύπτει είναι, συνήθως, το μισό του πάχους της ταινίας που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία των ορίων. Συνήθη πάχη υμενίων που δημιουργούνται με αυτήν την μέθοδο είναι από 10 έως 500  $\mu\text{m}$ . Ο τύπος που καθορίζει το πάχος αυτό δίνεται παρακάτω:

$$d = \frac{1}{2} \left( g \frac{c}{\rho} \right)$$

όπου με  $g$  συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ υποστρώματος και ράβδου, με  $c$  η συγκέντρωση του υλικού προς εναπόθεση και με  $\rho$  η πυκνότητα του υλικού στο τελικό φιλμ. [68]

Η τεχνική αυτή είναι πολύ αργή και βασίζεται πολύ στις ικανότητες του χειριστή. Επίσης, μέχρι να βρεθούν η κατάλληλη ποσότητα υλικού προς εναπόθεση και το ζητούμενο πάχος του υμενίου, σπαταλιέται μεγάλη ποσότητα υλικού. Για μεγαλύτερη αυτοματοποίηση των διαδικασιών, δημιουργήθηκαν μηχανήματα που κάνουν ακριβώς την ίδια δουλειά χρησιμοποιώντας συνεχόμενη ροή ενός φύλλου υποστρώματος και επίστρωση του υλικού με την χρήση μιας κοφτερής λεπίδας. Η επίστρωση με λεπίδα (knife coating), ή αλλιώς knife-



**Knife Coating**

over-edge coating είναι μια πλήρως συμβατή με R2R συστήματα τεχνική και χρησιμοποιείται εκτενώς για την δημιουργία υμενίων μηδενικών διαστάσεων (χωρίς μοτίβο). Όπως φαίνεται και στην Εικ. 39, το μελάνι τροφοδοτείται μέσω μιας αντλίας στο υπόστρωμα και στρώνεται στο ζητούμενο πάχος μέσω μιας λεπίδας που τοποθετείται σε κατάλληλη απόσταση. [4,68]

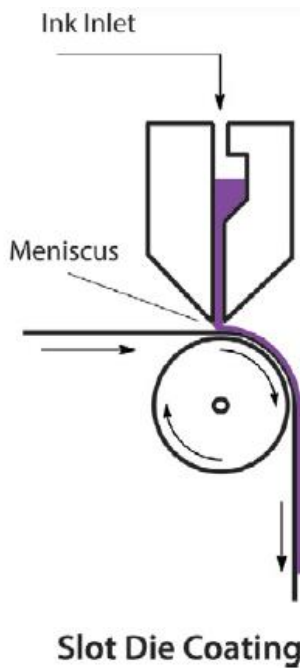
Για την δημιουργία υμενίων με μοτίβο (π.χ. για την δημιουργία συνδέσεων μεταξύ των φωτοβολταϊκών κυψελών) πρέπει να χρησιμοποιηθούν άλλες μέθοδοι που δίνουν μεγαλύτερη ελευθερία σχεδίασης. Έτσι, περνάμε στην μέθοδο slot die, η οποία δίνει το δικαίωμα σχεδίασης σε μια διάσταση.

**Εικόνα 39 - Εναπόθεση με χρήση λεπίδας σε σύστημα R2R [4]**

### 3.2.3 Επίστρωση slot die

Στην επίστρωση slot die, μέθοδος πλήρως συμβατή με R2R συστήματα, έχουμε μια πολύ σύνθετη κεφαλή, η οποία τροφοδοτείται με μελάνι μέσω ενός συστήματος πίεσης ή μιας αντλίας. Έχει την δυνατότητα μονοδιάστατης σχεδίασης, αφού μπορεί να επιστρώσει πολύ κοντινά απέχουσες λωρίδες με μεγάλη ομοιομορφία και έλεγχο του πάχους, ενώ λειτουργεί σε υψηλές ταχύτητες, της τάξεως μερικών μέτρων υποστρώματος το λεπτό. [4,68]

Φυσικά, κάθε διαφορετικό μελάνι (υλικό προς εναπόθεση) έχει τα δικά του ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και άρα συγκεκριμένα όρια ταχυτήτων στα οποία μπορεί να επιστρωθεί αποτελεσματικά. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά διαδεδομένη και η τεχνική εμπειρία έχει δείξει ότι είναι αποτελεσματική για μελάνια με σχετικά υψηλό ιξώδες (>100 cP) σε υψηλές ταχύτητες επίστρωσης (>10 m ανά λεπτό). [68]



Εικόνα 40 - Σύστημα επίστρωσης slot-die [4]

Το πάχος του στεγνού υμενίου μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$d = \frac{f}{S \cdot w} \cdot \frac{c}{\rho} \text{ (cm)}$$

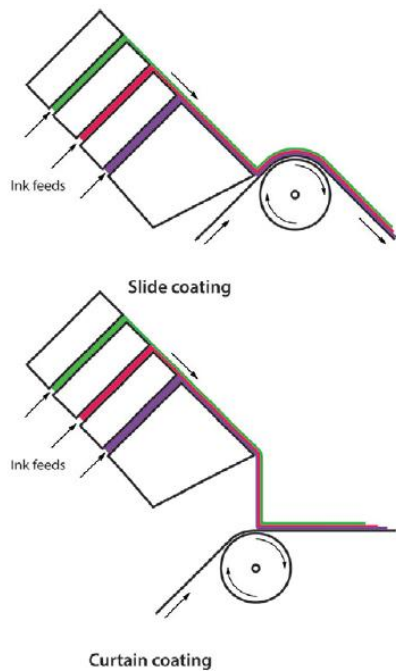
όπου  $f$  είναι ο ρυθμός ροής σε  $\frac{cm^3}{min}$ ,  $S$  είναι ταχύτητα του υποστρώματος σε  $\frac{cm}{min}$ ,  $w$  είναι το πλάτος επίστρωσης σε  $cm$ ,  $c$  είναι η πυκνότητα του στερεού περιεχόμενου του μελανιού σε  $\frac{gr}{cm^3}$  και  $\rho$  είναι η πυκνότητα του στεγνού μελανιού σε  $\frac{gr}{cm^3}$ .

### 3.2.4 Άλλες μέθοδοι επίστρωσης (spraying, curtain coating)

Στην επίστρωση με ψεκασμό (spraying) το προς εναπόθεση μελάνι πιέζεται διαμέσου ενός στομίου δημιουργώντας ένα λεπτό αεροζόλ, το οποίο, πολλές φορές με την βοήθεια ενός φέροντος αερίου ή ηλεκτροστατικής φόρτισης, κατευθύνεται προς το υπόστρωμα που επικαλύπτεται. Είναι πολύ αποτελεσματική μέθοδος, ειδικά εάν χρησιμοποιηθούν μελάνια χαμηλού ιξώδους. Επιτρέπει την δημιουργία μοτίβου με λεπτομέρεια χιλιοστού, αλλά η ομοιογένεια του τελικού υμενίου δεν είναι ιδιαίτερα καλή. Τα διάφορα μελάνια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο εύκολο να κατασκευαστούν. [4,26,68]

Μια τεχνική η οποία μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στην εμπορικοποίηση των σύγχρονων φωτοβολταϊκών τεχνολογιών, είναι η επίστρωση «κουρτίνας». Αυτή η μέθοδος, μαζί με την παραπλήσια μέθοδο της επίστρωσης «τσουλήθρας» (slide coating), έχουν την δυνατότητα να επιστρώσουν πολλαπλά στρώματα ταυτόχρονα, άρα να δημιουργήσουν ολόκληρη την στοιβάδα των φωτοβολταϊκών στρωμάτων σε ένα ή δύο βήματα. Οι ταχύτητες που πρέπει να έχει το υπόστρωμα για να επιτευχθεί αυτό είναι μεγάλες, ξεπερνούν τα 5 m ανά sec, άρα οι μέθοδοι αυτές είναι κατάλληλες μόνο για μαζική παραγωγή, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων υλικών που απαιτούν. Η αναμενόμενη εξοικονόμηση κόστους, όμως, είναι μεγάλη. Μέχρι και 18 διαφορετικά στρώματα μπορούν να επιστρώνονται ταυτόχρονα, χρίζοντας την ιδανική για παραγωγή φωτοβολταϊκών πολλαπλών αλληλουχιών επαφών. Στην Εικ.41 φαίνονται παραστατικά οι μηχανισμοί των μεθόδων αυτών. [4,68]

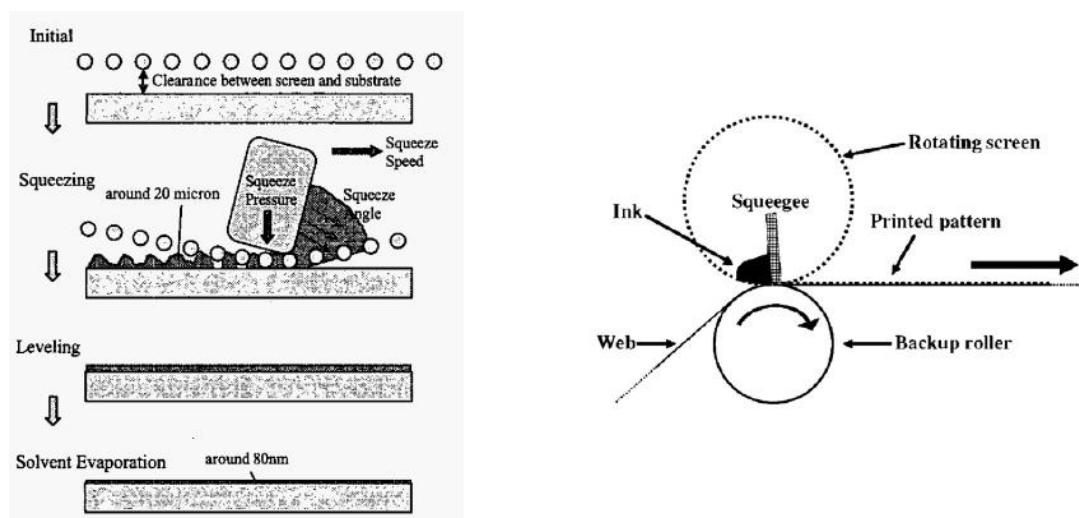




Εικόνα 41 - Μηχανισμοί λειτουργίας συστημάτων slide και curtain coating [4]

### 3.2.5 Εκτύπωση με πλέγμα (screen printing)

Η εκτύπωση με πλέγμα, ή αλλιώς μεταξοτυπία, όπως παλαιότερα ονομαζόταν λόγω της χρήσης πλέγματος από μετάξι, είναι η πιο αποδοτική, βάσει κόστους, μέθοδος για παραγωγή υμενίων κρυσταλλικού πυριτίου [70] και μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους παραγωγής χοντρών υμενίων (thick films) γενικότερα. Επιτρέπει μοτίβα δύο διαστάσεων, ενώ έχει σχεδόν μηδενική απώλεια μελάνης κατά την λειτουργία. [68] Υπάρχουν δύο τύποι συστημάτων εκτύπωσης με πλέγμα, το κλασικό σύστημα επίπεδης επιφάνειας (flat-bed screen printing) και το κυλινδρικό περιστροφικό σύστημα (rotary screen printing), τα οποία φαίνονται και στην Εικ.42. [4]



Εικόνα 42 - Μηχανισμός λειτουργίας συστήματος flat-bed screen printing (αριστερά) [71] και rotary screen printing (δεξιά) [68]

Στην περίπτωση του οριζόντιου συστήματος, έχουμε ένα πλέγμα από συνθετική ίνα ή ατσάλινο πλέγμα προσαρμοσμένο σε πλαίσιο και τοποθετημένο σε μικρή απόσταση από το υπόστρωμα. Το μελάνι τροφοδοτείται στην επιφάνεια του πλέγματος και εισχωρεί στα κενά του πλέγματος ή στα κενά μιας μάσκας (emulsion) που έχει τοποθετηθεί επάνω στο πλέγμα. Μια λεπίδα (squeegee), που έχει τον ρόλο της σπάτουλας, ασκεί πίεση στο πλέγμα ενώ μετακινείται πάνω του, φέρνοντας το σε επαφή με το υπόστρωμα και επιστρώνοντας έτσι το μελάνι στο υπόστρωμα, στο μοτίβο που έχει επιλεχθεί. Τα πλεονεκτήματα του οριζόντιου συστήματος είναι ότι το πλαίσιο και το πλέγμα είναι φθηνά και μπορούν να γίνουν αλλαγές μεταξύ των εκτυπώσεων. Στο κυλινδρικό σύστημα η διαδικασία είναι η ίδια απλά αλλάζει η γεωμετρία των τμημάτων, όπως φαίνεται και στην Εικ.42. Σε αυτήν την περίπτωση η μάσκα εκτύπωσης και τα εξαρτήματα είναι πολύ ακριβότερα αλλά το μελάνι είναι λιγότερο εκτεθειμένο, η ταχύτητα και η ποιότητα της εκτύπωσης είναι κατά πολύ μεγαλύτερη και το πάχος του υγρού υμενίου αυξημένο (πάνω από 300 μm). Και τα δύο συστήματα είναι συμβατά με R2R παραγωγή, αλλά ιδανικότερο για πλήρη R2R προσαρμογή είναι το κυλινδρικό. [4,68]

Τα τυπικά πάχη υμενίων που επιτυγχάνονται μέσω της μεθόδου είναι από 10 έως 500 μm, ενώ οι παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος της εκτύπωσης είναι το πάχος του πλέγματος αλλά και της μάσκας μοτίβου επάνω του, η δύναμη με την οποία πιέζει η λεπίδα το πλέγμα και η ταχύτητα της, η απόσταση απομάκρυνσης του πλέγματος (snap off distance) και το ιξώδες του μελανιού. Γενικά, η μέθοδος απαιτεί μελάνια υψηλού ιξώδους και χαμηλής πτητικότητας. Ο τύπος που περιγράφει το πάχος του ξηρού υμενίου είναι ο παρακάτω:

$$d = V_{screen} \cdot k_p \cdot \frac{c}{\rho}$$

όπου με  $V_{screen}$  συμβολίζεται ο όγκος του μελανιού ανά επιφάνεια ανοικτού πλέγματος ( $\frac{cm^3}{m^2}$ ), με  $c$  η συγκέντρωση στερεού υλικού στο μελάνι ( $\frac{gr}{cm^3}$ ), με  $\rho$  η πυκνότητα του υλικού στο τελικό φιλμ ( $\frac{gr}{cm^3}$ ), ενώ το  $k_p$  είναι η αναλογία διαλογής, με την υπόθεση ότι μέρος μόνο του υλικού εκτυπώνεται τελικά στο υπόστρωμα. [4,68]

### 3.2.6 Εκτύπωση inkjet

Η εκτύπωση inkjet μπήκε στην καθημερινότητα μας από τους ομώνυμους οικιακούς εκτυπωτές και λόγω της αποδοτικότητας τους γίνονται προσπάθειες να χρησιμοποιηθεί σε όλο και περισσότερους τομείς. Ένας από αυτούς είναι και τα φωτοβολταϊκά, όπου πλέον είναι διαθέσιμοι βιομηχανικοί εκτυπωτές inkjet παραγωγής λεπτών υμενίων. Η μέθοδος δίνει πλήρη ελευθερία σχεδίου δύο διαστάσεων αλλά και έλεγχο της τρίτης διάστασης, του πάχους, μέσω της ποσότητας του μελανιού που εκτυπώνεται ή τον αριθμό των εκτυπώσεων. Όπως προαναφέραμε, ανήκει στις μεθόδους εκτύπωσης, λόγω της δυνατότητας εκτύπωσης διδιάστατου μοτίβου. Και εδώ υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί εκτύπωσης. [4,68]

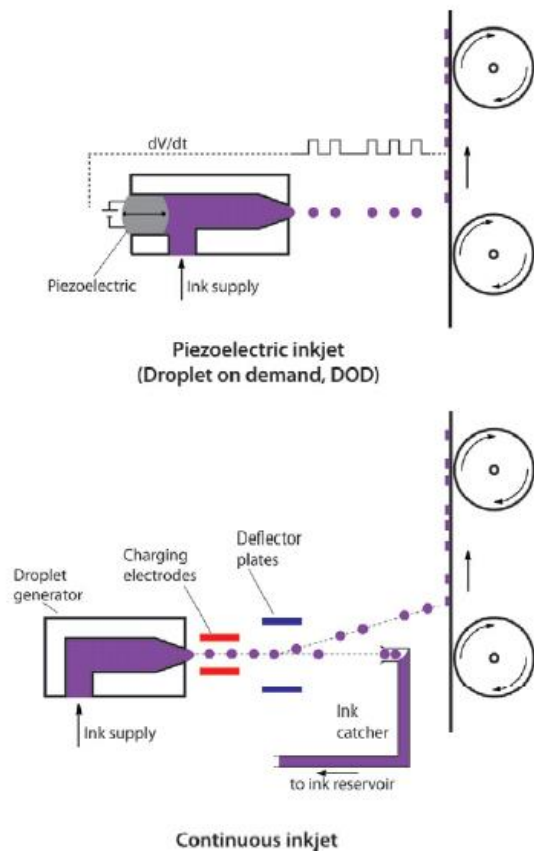
Ο πρώτος μηχανισμός ονομάζεται πιεζοηλεκτρικός (piezoelectric inkjet) ή σταγονιδίου κατά παραγγελία (droplet on demand, DOD) και ο δεύτερος είναι ο συνεχής (continuous inkjet). Το μελάνι πιέζεται μηχανικά διαμέσου ενός στομιού ή θερμαίνεται προς δημιουργία πίεσης και εκτοξεύεται προς το υπόστρωμα ενώ φορτίζεται ηλεκτροστατικά από δυο πλάκες, επιταχυνόμενο από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Στην περίπτωση του DOD συστήματος, ένας

παλμός ενεργοποιεί τον μηχανισμό, ενώ στο συνεχές σύστημα υπάρχει συνεχής εκτόξευση μελανιού με την δημιουργία μοτίβου να είναι αποτέλεσμα ενός μηχανισμού επιλεκτικής εκτροπής των σταγονιδίων. [4,68]

Η κεφαλή των συστημάτων εκτύπωσης inkjet είναι συνήθως κεραμική ή αποτελείται από κάποιο άλλο ανθεκτικό σε οργανικούς διαλύτες υλικό, αυξάνοντας την γκάμα των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην μελάνη. Η μελάνη επιλέγεται να είναι χαμηλού ιξώδους ενώ υλοποιείται, συνήθως, από πλήθος διαλυτών. Υπάρχει μερική απώλεια μελάνης, η οποία είναι σκόπιμο να αντισταθμίζεται με την συλλογή και επανατοποθέτηση των σταγονιδίων. Ενώ μέχρι παλαιότερα, η ταχύτητα εκτύπωσης τέτοιων συστημάτων ήταν σημαντικά χαμηλή, πρόσφατα έγιναν εμπορικά διαθέσιμοι εκτυπωτές υψηλής ταχύτητας και ευκρίνειας, ευκρίνεια που φτάνει και τις 1200 κουκίδες ανά ίντσα. Το πάχος του ξηρού υμενίου εξαρτάται από τον αριθμό των σταγονιδίων ανά επιφάνεια ( $N_d$ ), τον όγκο του σταγονιδίου ( $V_d$ ) αλλά και την συγκέντρωση του υλικού στο μελάνι ( $\frac{c}{\rho}$ ). Αυτά αντικατοπτρίζονται στον παρακάτω μαθηματικό τύπο:

$$d = N_d V_d \frac{c}{\rho}$$

Οι εκτυπωτές inkjet είναι φυσικά συμβατοί με R2R συστήματα και στο μέλλον θα γίνει προσπάθεια χρήσης τους προς παραγωγή λεπτών φωτοβολταϊκών υμενίων, με τις προσδοκίες να είναι μεγάλες. [4,68]



Εικόνα 43 - Αναπαράσταση μηχανισμών εκτύπωσης inkjet, κατά παραγγελία και συνεχούς εκτόξευσης [4]

### 3.2.7 Άλλες μέθοδοι εκτύπωσης (offset lithography, pad printing, gravure printing, flexographic printing)

Η λιθογραφία offset και η ταμπονογραφία (pad printing) είναι δύο μέθοδοι εκτύπωσης όπου η επιφάνεια που έχει εκτυπωθεί αλλά και η μη εκτυπωμένη επιφάνεια βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε έναν κύλινδρο, του οποίου κάποια τμήματα είναι υδρόφιλα και τα υπόλοιπα υδρόφοβα, έτσι ώστε όταν έρθει σε επαφή με την μελάνη να απορροφηθεί μελάνη μόνο από τα υδρόφοβα μέρη και να μεταφέρει, έπειτα, την εικόνα στο υπόστρωμα. Είναι μια γρήγορη διαδικασία που επιτρέπει πλήρη διδιάστατο σχεδιασμό. Η ταμπονογραφία, από την άλλη, είναι μέθοδος που χρησιμοποιείται όταν το υπόστρωμα είναι κυματοειδές, επιτρέπει τον πλήρη σχεδιασμό σε δύο διαστάσεις μικρών, όμως, επιφανειών, χρησιμοποιώντας μια ελαστική στάμπα για να μεταφέρει το σχέδιο στο υπόστρωμα. Μπορεί να χρησιμοποιήσει πτητικά μελάνια λόγω του ότι εκτίθενται για πολύ μικρή διάρκεια στην ατμόσφαιρα, είναι ιδιαίτερα φειδωλή σε μελάνη, αλλά η διαδικασία προετοιμασίας των μελανιών είναι δύσκολη και απαιτεί μεγάλες ποσότητες για την λειτουργία της. [68]

Η εκτύπωση βαθυτυπίας (gravure printing) είναι η μέθοδος εκτύπωσης των περιοδικών, των καταλόγων αλλά και οργανικών τρανζίστορ και φωτοβολταϊκών στρωμάτων. Ο μηχανισμός αποτελείται από δύο κυλίνδρους· ο ένας έχει χαραγμένο επάνω του το σχέδιο προς εκτύπωση, βυθίζεται σε ένα μάνιο μελάνης και μεταφέρει το σχέδιο επάνω στο υπόστρωμα, το οποίο έρχεται σε επαφή με αυτόν μέσω του δεύτερου κυλίνδρου. Πριν να έρθουν σε επαφή ο χαραγμένος κύλινδρος και το υπόστρωμα, μια λεπίδα απομακρύνει το παραπανίσιο μελάνι από την επιφάνεια του κυλίνδρου. Το σχέδιο και το πάχος της εκτύπωσης εξαρτώνται από την χάραξη του κυλίνδρου ενώ η ποιότητα της εκτύπωσης εξαρτάται από την ταχύτητα της περιστροφής, την πίεση με την οποία τοποθετεί το υπόστρωμα ο δεύτερος κύλινδρος επάνω στον πρώτο και την ρεολογία του μελανιού. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η δυνατότητα χρήσης μελανιών χαμηλού ιξώδους, τα οποία όμως από την άλλη δεν επιτυγχάνουν υμένια υψηλής ομοιογένειας. Επίσης, πολύ υψηλές ταχύτητες (μέχρι και 15 m ανά sec) μπορούν να επιτευχθούν, αλλά η αλλαγή του σχεδίου προς εκτύπωση απαιτεί αλλαγή ολόκληρου του εγχάρακτου κυλίνδρου, που σημαίνει αυξημένο κόστος. [4,26,68]

Ακολούθως, η εκτύπωση φλεξογραφίας (flexographic printing) διαφέρει από την βαθυτυπία στο ότι ο κύλινδρος εκτύπωσης αντί να είναι χαραγμένος με το σχέδιο προς εκτύπωση, το σχέδιο εξέχει του υπόλοιπου κυλίνδρου. Τροφοδοτείται με μελάνι από έναν δεύτερο κύλινδρο ο οποίος έχει εγχάρακτο το σχέδιο και ο οποίος τροφοδοτείται από έναν τρίτο κύλινδρο το μελάνι. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής, εκτός του ότι είναι και αυτή συμβατή με συστήματα roll-to-roll, είναι ότι η μελάνη δεν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα τόσο όσο στην βαθυτυπία. [4,68]

Ένας συγκεντρωτικός πίνακας των διάφορων μεθόδων επίστρωσης και εκτύπωσης υμενίων παρατίθεται παρακάτω. Αναφέρει την απώλεια σε μελάνη σε κλίμακα από 1 έως 5 (1=καθόλου, 5=σημαντική), τον αριθμό των διαστάσεων του σχεδίου του υμενίου, την ταχύτητα σε κλίμακα από 1 έως 5 (1=πολύ αργή, 2=μικρότερη από 1 m/min, 5=100-1000 m/min), την δυσκολία στην παρασκευή του μελανιού σε κλίμακα από 1 έως 5 (1=μικρή, 5=πολύ μεγάλη), το ιξώδες του μελανιού σε κλίμακα από 1 έως 5 (1=πολύ χαμηλό<10cP, 5=πολύ υψηλό 10000-100000cP), το πάχος του υγρού υμενίου και την συμβατότητα με R2R συστήματα. [68]

Πίνακας 6 – Συγκριτικός πίνακας των διάφορων μεθόδων εκτύπωσης και επίστρωσης υμενίων [68]

Technique	Ink waste	Pattem	Speed	Ink preparation	Ink viscosity (cP)	Wet thickness (μm)	R2R compatible
Spincoating	5	0	-	1	1	0-100	No
Doctor blade	2	0	-	1	1	0-100	Yes
Casting	1	0	-	2	1	5-500	No
Spraying	3	0	1-4	2	2-3	1-500	Yes
Knife-over-edge	1	0	2-4	2	3-5	20-700	Yes
Meniscus	1	0	3-4	1	1-3	5-500	Yes
Curtain	1	3	4-5	5	1-4	5-500	Yes
Slide	1	3	3-5	5	1-3	25-250	Yes
Slot-die	1	1	3-5	2	2-5	10-250	Yes
Screen	1	2	1-4	3	3-5	10-500	Yes
Ink jet	1	4	1-3	2	1	1-500	Yes
Gravure	1	2	3-5	4	1-3	5-80	Yes
Flexo	1	2	3-5	3	1-3	5-200	Yes
Pad	1	2	1-2	5	1	5-250	Yes

### 3.3 Εργαστηριακές και εμπορικές διατάξεις διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων

Καθώς ο κλάδος των φωτοβολταϊκών αναπτύσσεται όλο και περισσότερο, προβλέπεται ότι μέχρι το 2050, το 50% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας θα οφείλεται σε φωτοβολταϊκές και αιολικές μονάδες. [72] Άσχετα όμως με την άμεση παραγωγή ενέργειας που οφείλεται σε φωτοβολταϊκά συστήματα, κυρίως πυριτίου, υπάρχουν και άλλες χρήσεις και εφαρμογές των φωτοβολταϊκών, οι οποίες και θα συζητηθούν στο επόμενο κεφάλαιο. Ειδικά τα διαφανή φωτοβολταϊκά δεν έχουν σαν στόχο την αντικατάσταση των φωτοβολταϊκών πυριτίου για παραγωγή ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα, αλλά την εκμετάλλευση οποιασδήποτε διαφανούς ή ημιδιαφανούς επιφάνειας για παραγωγή πρόσθετης ηλεκτρικής ενέργειας με πολύ μικρό κόστος. Κρίνεται σκόπιμο λοιπόν, να μην απογοητευόμαστε από την προσωρινή αδυναμία των καινούργιων τεχνολογιών να συναγωνιστούν εμπορικά τις παλιές, αλλά να προσπαθήσουμε να βρούμε λύσεις ώστε να καταφέρουμε να εμπλουτίσουμε την αγορά με φωτοβολταϊκές επιλογές, για να μπει η καθαρή ενέργεια ακόμη περισσότερο στην ζωή μας, για καλό δικό μας αλλά και του πλανήτη.

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα σημειωθεί η εργαστηριακή πρόοδος που έχει γίνει για την κάθε διαφορετική τεχνολογία διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων, αλλά και οι διατάξεις που έχουν ήδη περάσει στην εμπορική κλίμακα και είναι διαθέσιμες προς αγορά. Θα παρατηρηθούν, λοιπόν, οι τελευταίες εξελίξεις στους τομείς των διατάξεων πυριτίου, δισεληνιούχου γαλλιούχου ινδιούχου χαλκού (CIGS), τελλουριούχου καδμίου (CdTe), ενισχυμένης χρωστικής (DSSC), περοβσκίτη αλλά και των οργανικών διατάξεων.

#### 3.3.1 Διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις πυριτίου

Τα φωτοβολταϊκά πυριτίου, όπως είχαμε αναφέρει και στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο, μπορούν να είναι διαφανή με δύο τρόπους. Πρώτον, με χωρικό διαχωρισμό των επί μέρους κυψελίδων (spatially segmented), άρα μέρος της επιφάνειας αφήνει το φως να περάσει ατόφιο ενώ το υπόλοιπο μέρος το απορροφά εξ' ολοκλήρου και το μετατρέπει σε ηλεκτρική ενέργεια και δεύτερον, με χρήση λεπτών υμενίων υδρογονωμένου άμορφου πυριτίου (a-Si:H), τα οποία απορροφούν μόνο μέρος του ηλιακού φάσματος. [8]

Τα φωτοβολταϊκά a-Si:H κατασκευάζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες με χαμηλό κόστος, είναι μη τοξικά και μπορούν να είναι εύκαμπτα. Έχουν όμως χαμηλή απόδοση και έτσι το κόστος της συσκευασίας τους και της εγκατάστασής τους αυξάνεται αφού χρειάζονται μεγαλύτερη επιφάνεια για την ίδια ισχύ. [73] Η μέγιστη απόδοση που έχει επιτευχθεί από μη διαφανή διάταξη είναι μόλις 10,2%, με τάση ανοιχτοκύκλωσης  $V_{oc} = 0,896 \text{ V}$ , ρεύμα βραχυκύκλωσης  $J_{sc} = 16,36 \text{ mA/cm}^2$  και συντελεστή πλήρωσης  $FF = 69,8\%$ . [74]

Όσον αφορά στις διαφανείς διατάξεις, ο Yang και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν στρώματα a-Si:H σε δομή pin σε εύκαμπτο και γυάλινο υπόστρωμα με την προσθήκη ρυθμιστικού στρώματος (buffer layer)  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  και πέτυχαν αποδόσεις 4,93% με  $AVT = 34,2\%$ ,  $V_{oc} = 791 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 10,76 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF=57,9\%$  και 4,98% με  $AVT = 35,6\%$ ,  $V_{oc} = 864 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 9,93 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF=58,1\%$  αντίστοιχα. Τα στρώματα του a-Si:H εναποτέθηκαν χρησιμοποιώντας χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα (Plasma Enhanced CVD), ενώ η άνω επαφή, από οξειδίου του ψευδαργύρου ντοπαρισμένο με αλουμίνιο (Al doped

ZnO, AZO), επιστρώθηκε χρησιμοποιώντας ιοντοβολή (sputtering). [22] Ο Lim και οι συνεργάτες του, μείωσαν το πάχος του p-Si στρώματος σε μόλις 7,5 nm για να αυξήσουν την μέση οπτική διαπερατότητα, προσθέτοντας ένα ρυθμιστικό στρώμα για να μην μειωθεί η Voc, και πέτυχαν απόδοση 5,36% με AVT = 30,72%. Τα στρώματα a-Si:H εναποτέθηκαν με χρήση επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος χημικής εναπόθεσης ατμών (ICP-CVD) ενώ τα στρώματα ZnO:Ga που χρησιμοποιήθηκαν σαν διάφανα αγωγίμα οξειδία, επιστρώθηκαν με χρήση magnetron sputtering. [75] Σε άλλη του εργασία, ο Lim και οι συνεργάτες του, εισήγαγαν γερμάνιο για να φτιάξουν στρώματα a-Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>:H και πέτυχαν αύξηση της απόδοσης σε 5,9% και AVT = 17,9%, σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα χωρίς γερμάνιο που επέδειξε PCE = 5,5% και AVT = 21,6%. [76] Τα καλύτερα εργαστηριακά δείγματα φτάνουν την απόδοση και την μέση οπτική διαπερατότητα σε τιμές 6-7% και 20-25% αντίστοιχα. [9]

Στον εμπορικό τομέα η Sun Well Solar εμπορεύεται πάνελ άμορφου πυριτίου με αποδόσεις κοντά στο 8% και μέση οπτική διαπερατότητα περίπου 20% σε πάνελ των 80W ισχύος (μοντέλο WD-C-GF-0903), εγγυώμενη το 90% της ισχύος αυτής για τα πρώτα 10 χρόνια και το 80% για τα 25 πρώτα χρόνια από την στιγμή αγοράς. [77] Από την άλλη η Kaneka διαθέτει πάνελ μικρότερης ισχύος (μοντέλο KNT46) με απόδοση 4,6% και AVT = 10%. [78] Ακόμη, πάνελ μεγάλης επιφάνειας, άμορφου πυριτίου, απόδοσης 57,6 με 28 Wp/m<sup>2</sup> και διαφάνειας 0 έως 30% αντίστοιχα, και κρυσταλλικού πυριτίου με AVT 15 και 38%, εμπορεύεται και η Onyx Solar, με έδρα την Ισπανία. [95] Τέλος, η Polysolar, με έδρα το Ηνωμένο Βασίλειο, διαθέτει πάνελ άμορφου πυριτίου με απόδοση 9,27%, ισχύ 90W και AVT = 20%, αλλά και πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου και πολυεπίπεδων επαφών κρυσταλλικού/άμορφου πυριτίου. [96] Δίνει την ίδια εγγύηση λειτουργίας με την Sun Well Solar, που αναφέρθηκε παραπάνω.

### 3.3.2 Διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις CIGS και CdTe

Η φωτοβολταϊκή τεχνολογία των υμενίων δισεληνιούχου γαλλιούχου ινδιούχου χαλκού είναι ικανή για μεγάλες αποδόσεις, επιβεβαιωμένα έχει φτάσει το 22,9% με Voc = 0,744 V, Jsc = 38,77 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 79,5, από την Solar Frontier [74], αλλά οι απαιτήσεις της κατασκευής διαφανών διατάξεων με υμένια CIGS δημιουργούν προβλήματα. Για να εμφανίζει ένα υμένιο CIGS οπτική διαπερατότητα θα πρέπει το πάχος του να είναι σε νανοκλίμακα, αφού πάχη μικρόμετρων δεν επιτρέπουν την διέλευση του φωτός. Τέτοια μείωση, όμως, στο πάχος τους επιφέρει σημαντική μείωση στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της διάταξης, κάνοντας την μη αποδοτική. [9]

Για να αντιμετωπίσει αυτά τα προβλήματα, ο Saifullah και οι συνεργάτες του, εισήγαγαν ένα ειδικό στρώμα γαλλιούχου αργύρου (AgGa), το οποίο μείωσε την επανασύνδεση των φορέων και βελτίωσε την μορφολογία του υμενίου CIGS, επιτυγχάνοντας απόδοση 5,94% με AVT = 25,5%, με πάχος ενεργού στρώματος μόλις 230 nm. [27] Τα υμένια CIGS, αλλά και τα στρώματα AgGa, επιστρώθηκαν με χρήση φυσικής εναπόθεσης ατμών και συγκεκριμένα θερμική συν-εξάχνωση (thermal co-evaporation). Στις περισσότερες έρευνες υμενίων CIGS, όπως αναφέρει και ο Sun και οι συνεργάτες του, χρησιμοποιούνται τεχνικές εναπόθεσης κενού. Πάντως, η συγκεκριμένη τεχνολογία αναμένεται να εξελιχθεί περαιτέρω και γίνεται μεγάλη βιομηχανική προσπάθεια προς αυτήν την κατεύθυνση, λόγω της αυξημένης σταθερότητας που επιδεικνύει ο δισεληνιούχος γαλλιούχος ινδιούχος χαλκός, ενώ σημαντικό δεδομένο αποτελεί ότι οι καλύτερες αποδόσεις φωτοβολταϊκών μονάδων CIGS, είναι κοντά

στο 70% των καλύτερων αποδόσεων των φωτοβολταϊκών κυψελών CIGS, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει αρκετός χώρος για βελτίωση. [79]

Από την άλλη, τα υμένια τελλουριούχου καδμίου είναι ήδη η πιο πετυχημένη εμπορικά τεχνολογία λεπτών υμενίων, κυρίως λόγω της ευκολίας κατασκευής, του μεγάλου συντελεστή οπτικής απορρόφησης και του σχεδόν ιδανικού οπτικού διακένου. [9] Η κορυφαία απόδοση φωτοβολταϊκού CdTe, που δεν εμφανίζει διαφάνεια, φτάνει το 22,1%, κατασκευασμένο από την εταιρία First Solar. [74] Όπως και στην περίπτωση του CIGS, το κόστος για την συσκευασία των μονάδων υπερβαίνουν κατά πολύ το κόστος παραγωγής, με την συσκευασία και τον έλεγχο (encapsulation and module testing) να στοιχίζει το 60% του συνολικού κόστους, ενώ ένα ακόμα 20% οφείλεται στην εναπόθεση των εμπρός και πίσω επαφών. [73] Επίσης, για να επιτευχθεί οπτική διαπερατότητα, χρειάζεται να ελαττωθεί το πάχος των υμενίων CdTe σε μεγέθη από 300 έως 600 nm. [29]

Σε αυτήν την κατεύθυνση, ο Plotnikov και οι συνεργάτες του, κατάφεραν να φτιάξουν διατάξεις με αποδόσεις 8% και 11% για στρωματικά πάχη 250 nm και 500 nm αντίστοιχα, πετυχαίνοντας επιθυμητή οπτική διαπερατότητα. Αυτό επετεύχθη με την εναπόθεση στρωμάτων CdS/CdTe σε γυαλί νατρασβέστου με την χρήση magnetron sputtering. Ακόμα, αναφέρουν ότι η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να βιομηχανοποιηθεί αφού ο χρόνος που χρειάζεται για την επίστρωση κάθε τέτοιου στρώματος είναι αποδεκτός (2 λεπτά για στρώμα 500nm). [29] Σε μία άλλη έρευνα, από τον Barman και τους συνεργάτες του, χρησιμοποιήθηκαν πάνελ CdTe με αποδόσεις από 6,04% μέχρι 9,91% και μέσες οπτικές διαπερατότητες από 32,7% μέχρι 7% αντίστοιχα, για την μελέτη της αποδοτικότητας της χρήσης τέτοιων πάνελ ως παράθυρα, η οποία και κρίθηκε οικονομικά θεμιτή. [30]

Στον εμπορικό τομέα, μία από τις εταιρίες που εμπορεύονται και φωτοβολταϊκά τελλουριούχου καδμίου, που επιδεικνύουν οπτική διαφάνεια, είναι η Polysolar. Τα πάνελ της, της σειράς PS-CT, προσφέρουν αποδόσεις από 4 έως 7,13% με μέσες οπτικές διαφάνειες από 50 έως 10% αντίστοιχα. [96] Όσον αφορά στην τεχνολογία CIGS, η εταιρεία MiaSole ισχυρίζεται αποδόσεις μέχρι και 17%! σε διατάξεις σε ευέλικτο υπόστρωμα, οι οποίες μπορούν να ενσωματωθούν κτιριακά, αλλά δεν έχουν καμία διαφάνεια. [100]

### 3.3.3 Διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις ευαισθητοποιημένης χρωστικής

Τα φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένης χρωστικής έχουν μια ικανότητα που τα καθιστά ιδιαίτερα ξεχωριστά, μπορούν να λειτουργήσουν το ίδιο αποδοτικά, ακόμα και αποδοτικότερα, σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού. Επίσης, οι διαδικασίες κατασκευής τους είναι σχετικά απλές, τα υλικά οικονομικά και μπορούν να κατασκευαστούν ώστε να επιδεικνύουν πολύ υψηλές τιμές οπτικής διαπερατότητας. Αυτοί, μεταξύ άλλων, είναι οι λόγοι που η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει τραβήξει την προσοχή αμέτρητων ερευνητών αλλά και εταιριών. Η μεγαλύτερη επιβεβαιωμένη απόδοση DSSC, χωρίς διαφάνεια, φτάνει το 11,9% με  $V_{oc} = 0,744$  V,  $J_{sc} = 22,47$  mA/cm<sup>2</sup> και FF = 71,2%, κατασκευασμένο από την Sharp. [74]

Η οπτική διαπερατότητα στις διατάξεις DSSC εξαρτάται από το πάχος του στρώματος τιτανίας, αλλά και από την χρήση οπτικά διαπερατών ηλεκτροδίων, χρωστικών και ηλεκτρολυτών. Ο Colonna και συνεργάτες του, χρησιμοποιώντας την, πολύ διαδεδομένη, χρωστική N719 πέτυχαν απόδοση 5,2% με μέση οπτική διαπερατότητα 10%. Η πάστα



τιτανίας επιστρώθηκε με την μέθοδο της εκτύπωσης με πλέγμα και το πάχος του υμενίου που δημιουργήθηκε ήταν 10 μm. [80] Με σκοπό την αύξηση της σταθερότητας της διάταξης, ο Hwang και οι συνεργάτες του, κατασκεύασαν έναν οιονεί στερεό (quasi-solid) πολυμερή ηλεκτρολύτη και χρησιμοποίησαν μια νέα οργανική αμέταλλη χρωστική για να πετύχουν τελικά απόδοση 7,93% με μέση οπτική διαπερατότητα περίπου 35%. Η πάστα τιτανίας επιστρώθηκε με την χρήση της μεθόδου doctor blade. Με την τοποθέτηση ανακλαστήρων, χρησιμοποίησαν την διάταξη σαν φωτοβολταϊκό διπλής όψης πετυχαίνοντας συνολική απόδοση 10,37%. [81] Τέλος, ο Selvaraj και οι συνεργάτες του, κατασκεύασαν κυψέλη με στρώμα τιτανίας 10 μm με χρήση της μεθόδου screen printing, και της χρωστικής N719, και έδειξαν ότι η κυψέλη τους, με χαρακτηριστικά PCE = 5,93% και AVT = 37%, μπορεί να λειτουργήσει αποδοτικότερα με χρήση οπτικού συσσωρευτή και να φτάσει απόδοση 8,82%, λόγω σημαντικά αυξημένου ρεύματος βραχυκύκλωσης. [82]

Εμπορικά οι αποδόσεις των DSSCs είναι ακόμη χαμηλές, αλλά γίνονται προσπάθειες ώστε να εισαχθούν περαιτέρω στην μαζική παραγωγή. Η Solaronix και η Sigma Aldrich είναι εταιρίες που εμπορεύονται υλικά για την κατασκευή DSSC αλλά και διάφανων φωτοβολταϊκών πάνελ αυτή της τεχνολογίας. Ιδιαίτερη μνεία, βέβαια, αξίζει η ελληνική εταιρεία Brite Solar, η οποία εμπορεύεται πάνελ επιφάνειας 1,2 m<sup>2</sup> με απόδοση 3%, ονομαστική ισχύ 30W και υψηλότερη διαφάνεια 70%! [83]

### 3.3.4 Διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις περοβσκίτη

Οι περοβσκιτικές φωτοβολταϊκές διατάξεις εμφανίζουν την μεγαλύτερη πρόοδο στην απόδοση τους από όλες τις υπόλοιπες διαφανείς τεχνολογίες. Αυτό οφείλεται στα χαρακτηριστικά τους, όπως το ρυθμιζόμενο και άμεσο ενεργειακό διάκενο, οι μεγάλοι συντελεστές οπτικής απορρόφησης, η μεγάλη ευκινησία φορέων που επιδεικνύουν, αλλά και στην γενικότερη ερευνητική προσοχή που έχουν λάβει. Από την άλλη, για να καταφέρουν να περάσουν από τα εργαστήρια στην βιομηχανία, θα πρέπει να λυθούν δύο σημαντικότερα θέματα τους, η σταθερότητα και η τοξικότητα τους. [9] Η μεγαλύτερη απόδοση που έχει επιτευχθεί, από μη διαφανή διάταξη, φτάνει το εντυπωσιακό 22,7%, κατασκευασμένη από το Κορεατικό Ινστιτούτο Έρευνας Χημικής Τεχνολογίας (KRICT) [74], ενώ και οι διαφανείς διατάξεις εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές αποδόσεις.

Η αρχή έγινε το 2013, από τον Eperon και τους συνεργάτες του, οι οποίοι κατασκεύασαν ημιδιαφανές περοβσκιτικό φωτοβολταϊκό με ουδέτερο χρωματισμό και μέγιστη διαφάνεια 30%, με απόδοση 3,5%. [84] Ο Horantner και οι συνεργάτες του, επέστρωσαν στο περοβσκιτικό στρώμα μακριές αλκαλικές αλυσίδες μορίων SiH<sub>4</sub> ώστε να μπλοκάρουν τα μονοπάτια διαρροής και να αυξήσουν την Voc και τον FF. Πέτυχαν απόδοση 6,1% με AVT = 38%. [85] Νωρίτερα, ο Roldan-Carmona και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν PEDOT:PSS ως στρώμα απαγωγής οπών και με περοβσκιτικά στρώματα πάχους 100 και 180 nm πέτυχαν απόδοση 6,41% και 7,31% και μέση οπτική διαπερατότητα 29% και 22% αντίστοιχα. [86] Αντιθέτως, ο Jung και οι συνεργάτες του, χρησιμοποίησαν CuSCN ως στρώμα απαγωγής οπών, και πέτυχαν αυξημένη απόδοση 10,22% με AVT = 25,7%, σε στρώμα περοβσκίτη πάχους 180nm. [87] Τα νανοκαλώδια αργύρου, όπως έχουμε ήδη αναφέρει στο υποκεφάλαιο 2.5, είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση για χρήση σαν διαφανή ηλεκτρόδια. Ο Guo και οι συνεργάτες του, κατάφεραν να επιστρώσουν τέτοια νανοκαλώδια, χρησιμοποιώντας υγρό διάλυμα τους, χωρίς να καταστραφεί το στρώμα περοβσκίτη, πετυχαίνοντας απόδοση 8,49%

με AVT = 28,4% και καταφέροντας ένα σημαντικό βήμα για πιο απλή και φθηνή επίστρωση ηλεκτροδίων σε φωτοβολταϊκά περοβσκήτη. [88]

Τα διαφανή αγώγιμα οξειδία (TCOs) αποτελούν τα πιο δημοφιλή ηλεκτρόδια σε κατασκευές διαφανών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Η επίστρωση τους όμως απαιτεί την χρήση της μεθόδου της ιοντοβολής, η οποία βλάπτει το ευαίσθητο περοβσκητικό στρώμα. [9] Ο Heo και οι συνεργάτες του, για να λύσουν το παραπάνω πρόβλημα, χρησιμοποίησαν αγώγιμο γυαλί ITO, επιστρωμένο με PEDOT:PSS το οποίο μέσω στρωματοποίησης (lamination) συνέδεσαν σε υγρό υπόστρωμα HTL/MAPbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/FTO. Οι αποδόσεις που πέτυχαν στα δοκίμια τους κυμάνθηκαν από 12,55% μέχρι 15,8% με την μέση οπτική διαπερατότητα να παίρνει τιμές από 17,3% μέχρι 6,3% αντίστοιχα. [89] Σε άλλη έρευνα, ο Rahmany και οι συνεργάτες του, κατάφεραν να κατασκευάσουν φωτοβολταϊκή κυψέλη υπό συνθήκες περιβάλλοντος, με ηλεκτρόδιο διηλεκτρικού-μετάλλου-διηλεκτρικού σύνθεσης B-MoO<sub>3</sub>(1nm)/Au(10nm)/T-MoO<sub>3</sub>(35nm) επιστρωμένο με χρήση θερμικής εξάχνωσης, πετυχαίνοντας απόδοση 5,5% και AVT = 26,67%, ανοίγοντας τον δρόμο για οικονομική κατασκευή αποδοτικών περοβσκητικών διαφανών φωτοβολταϊκών. [43]

Μια αγγλική startup επιχείρηση, η Oxford Photovoltaics, είναι η πρώτη που προσπαθεί να βγάλει τα περοβσκητικά φωτοβολταϊκά στο εμπόριο, προσπαθώντας να τα περικλείσει αποτελεσματικά ώστε να μην επηρεάζονται από την υγρασία, στην οποία είναι ευαίσθητα. Αυτό μπορεί ακόμη να μην το έχει καταφέρει, άλλα οι μέθοδοι συσκευασίας που έχουν αναπτύξει κατά της υγρασίας, χρησιμοποιούνται ήδη σε άλλες φωτοβολταϊκές διατάξεις. [98]

### 3.3.5 Διαφανείς οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά διακρίνονται για την ευκολία κατασκευής τους, το χαμηλό κόστος των υλικών που χρησιμοποιούνται, την ευκολία μοριακής διαμόρφωσης του ενεργού στρώματος για ρύθμιση του οπτικού διακένου και την δυνατότητα για πλήρη προετοιμασία της διάταξης μέσω υγρών διαλυμάτων, άρα και εύκολη προσαρμογή σε συστήματα roll-to-roll για μαζική παραγωγή. Από όλες τις τεχνολογίες διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων, τα οργανικά φωτοβολταϊκά εμφανίζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά μέσης οπτικής διαπερατότητας, ενώ σε μερικές περιπτώσεις, ταυτόχρονα, έχουν και υψηλές αποδόσεις. Βέβαια, ακόμη μπορούν να γίνουν μεγάλα βήματα στην καταπολέμηση των χαμηλών τάσεων ανοιχτοκύκλωσης αλλά και τις σχετικά μικρές ευκινήσιες φορέων που επιδεικνύουν. [9] Η μεγαλύτερη επιβεβαιωμένη απόδοση, μη διαφανούς οργανικού φωτοβολταϊκού, είναι 11,2%, κατασκευασμένο από την Toshiba [74], σε αντίθεση με τις διάφανες διατάξεις, που συνήθως κυμαίνονται σε αποδόσεις κοντά στο 5%, αναλόγως βέβαια την οπτική τους διαφάνεια.

Ο Chen και οι συνάδελφοι του, χρησιμοποιώντας ενεργό στρώμα συμπαγούς διεπαφής (bulk heterojunction, BHJ) PBDTTT-C-T:PC71BM σε ανεστραμμένη δομή, κατάφεραν να ρυθμίσουν την οπτική διαπερατότητα του δοκιμίου τους, ελέγχοντας το πάχος του ηλεκτροδίου αργύρου. Τελικά, πέτυχαν τιμές AVT από 21 έως 28 % με αντίστοιχες αποδόσεις από 6,2 έως 5,6 %. [90] Αύξηση της οπτικής διαπερατότητας αλλά και της απόδοσης των δοκιμίων τους, πέτυχαν ο Ren και οι συνεργάτες του, χρησιμοποιώντας ως άνω ηλεκτρόδια νανοδομές μετάλλου/νανοσωματιδίων/διηλεκτρικού και ενεργό στρώμα που αποτελείται από την διεπαφή δότη:δέκτη PBDTT-DPP:PC71BM πάχους 80 nm. Η τελική απόδοση που παρατηρήθηκε ήταν 6,22% με AVT = 32%. [91] Μια ακόμη περίπτωση που η

απόδοση δεν ξεπέρασε αυτά τα νούμερα, είναι του Spyropoulos και των συνεργατών του, οι οποίοι επιστρώσαν νανοκαλώδια PEDOT:PSS-Ag και έκαναν χρήση σχηματομόρφωσης λέιζερ επιλεκτικού βάθους, με ενεργή διεπαφή PBTZT-stat-BDTT-8:PCBM. Η απόδοση έφτασε το 5,3% με AVT = 31%. [92]

Πολλοί ερευνητές αλλά και επιστήμονες διαφόρων κλάδων, θεσπίζουν την τιμή 10% ως την μικρότερη αποδεκτή απόδοση για φωτοβολταϊκή διάταξη, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εμπορικά. [4] Σε αυτήν την κατεύθυνση έχουν γίνει βήματα ώστε τα οργανικά φωτοβολταϊκά να φτάσουν αυτό το σημείο αναφοράς. Μέσα στο 2017, δύο έρευνες πέτυχαν αποδόσεις 7,7% και 9,77% αντίστοιχα, κάνοντας τον στόχο αυτό πιο πραγματικό. [50,93] Στην πρώτη, εισήχθη ένας νέος δέκτης ηλεκτρονίων μικρού ενεργειακού διακένου με μεγάλη απορροφητικότητα στο NIR φάσμα, ο ATT-2, και συνδυασμένος με τον δότη PTB7-Th, έδωσε συνολική απόδοση διάταξης 7,7% με AVT = 37%. Στην δεύτερη, ακόμα μεγαλύτερη απόδοση 9,77% με μέση οπτική διαπερατότητα 36% επετεύχθη, χρησιμοποιώντας δέκτη που δεν περιέχει φουλερένια και εμφανίζει και αυτός ισχυρή απορρόφηση στο NIR φάσμα. Αυτός ο νέος δέκτης, που ονομάζεται IHIC, δίνει νέα ώθηση στην κατασκευή διαφανών οργανικών φωτοβολταϊκών για εμπορική χρήση σε BIPV εφαρμογές. Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε και μια ακόμη έρευνα, πάνω στα φωτοβολταϊκά οργανικών αλάτων, που απορροφούν έντονα την υπεριώδη ακτινοβολία και μπορούν να προετοιμαστούν εύκολα με διαλύματα. Η έρευνα αναφέρει μέση οπτική διαπερατότητα 66% στα 450 με 670nm και απόδοση 2,2%, κάνοντας χρήση των αλάτων heptamethine (4<sup>+</sup>)/TRIS<sup>-</sup> και καθόδου Ag/Alq<sub>3</sub>. [94]

Στον εμπορικό τομέα, η SolarWindowTechnologies χρησιμοποιεί εναπόθεση με ψεκασμό για να επιστρώσει φωτοβολταϊκά οργανικά στρώματα σε γυαλί, ενώ η Ubiquitous Energy την συναγωνίζεται στον αγώνα για κατασκευή αποδοτικών οργανικών φωτοβολταϊκών επιστρώσεων σε γυαλί. [98]

## 4. Εφαρμογές και χρήσεις των διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων

Με την ταχύτατη ανάπτυξη της τεχνολογίας, την ενσωμάτωση της σε ολόένα και περισσότερα κομμάτια της ζωής μας, αλλά και την συνεχή προσπάθεια για καλύτερευση του βιοτικού επιπέδου παγκοσμίως, η ανάγκη για ενέργεια είναι μεγαλύτερη από ποτέ. Παράλληλα, οι εκπομπές διοξειδίων του άνθρακα και άλλων ρύπων είναι τόσο αυξημένες τις δύο τελευταίες εκατονταετίες, που είμαστε στα πρόθυρα να αλλάξουμε το κλίμα και το πρόσωπο ολόκληρο του πλανήτη μας, σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα απ' ό τι πολλοί επιστήμονες προέβλεπαν. Γίνεται επιτακτική ανάγκη, λοιπόν, η επιπλέον αναγκαία ενέργεια για την εξασφάλιση των αυξημένων αναγκών της κοινωνίας μας, να προέλθει με τρόπο φιλικό στο περιβάλλον αλλά και όσο το δυνατόν φιλικότερο οικονομικά και προς τους επενδυτές, ώστε να προτιμήσουν αυτές τις «πράσινες» λύσεις, έναντι άλλων δυσμενών περιβαλλοντικά επιλογών.

Μελέτες αναφέρουν ότι μέχρι το 2020, η συνολικά παραγόμενη φωτοβολταϊκή ενέργεια θα φτάσει τα 345 GW και μέχρι το 2030 τα 1081 GW. [97] Επίσης, μέχρι το 2020, σύμφωνα με την Freedonia Group, θα έχουν εγκατασταθεί παγκοσμίως 8,3 δισεκατομμύρια τετραγωνικά μέτρα επίπεδων γυαλιών σε καινούργια κτίρια, έκταση που εάν καλυφθεί από φωτοβολταϊκά πάνελ μπορεί να καλύψει σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης. Ας μην ξεχνάμε, όπως προαναφέραμε, ότι βάση Ευρωπαϊκής Οδηγίας πρέπει, πλέον, να κατασκευάζονται κτίρια με ενεργειακή κατανάλωση δικτύου, κοντά στο μηδέν, ενώ παρόμοια οδηγία ισχύει και στην Ιαπωνία, όπου όλα τα καινούργια κτίρια θα πρέπει να έχουν μηδενική ανάγκη για ενέργεια από το δίκτυο. [98]

Κατ' αυτόν τον τρόπο, ο κλάδος των διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων, κερδίζει σημαντικό ενδιαφέρον από την παγκόσμια κοινότητα και ερευνητές και επενδυτές μαζί, προσπαθούν να βρουν τρόπους να χρησιμοποιήσουν τις καινούργιες αυτές τεχνολογίες σε όλο και περισσότερους τομείς. Κύριοι τέτοιοι τομείς που πρόκειται να συζητηθούν στην παρούσα εργασία είναι τα κτηριακά ενσωματωμένα φωτοβολταϊκά συστήματα (building integrated photovoltaics, BIPV), τα αγρό-φωτοβολταϊκά (agrivoltaics), τα ενσωματωμένα σε μέσα ιδιωτικής και μαζικής μεταφοράς (αυτοκίνητα, τρένα) συστήματα, αλλά και σε κινητές συσκευές (κινητά τηλέφωνα, τάμπλετ, λάπτοπ κ.α.).

## 4.1 Κτηριακά Ενσωματωμένα Φωτοβολταϊκά Συστήματα (Building Integrated Photovoltaics, BIPV)

Η κτηριακή ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών συστημάτων ξεκίνησε με την χρήση των διάφορων επιφανειών στέγασης (ταράτσες, σκέπαστρα κ.α.) για την εγκατάσταση μη διαφανών φωτοβολταϊκών πάνελ. Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των εγκαταστάσεων, είναι διασυνδεδεμένα συστήματα, δηλαδή προσφέρουν την ενέργεια που παράγουν, στο ηλεκτρικό δίκτυο του παρόχου ενέργειας. Μάλιστα, στην χώρα μας, αυτού του είδους οι εγκαταστάσεις αυξήθηκαν σημαντικά όταν τον Ιούλιο του 2009 τέθηκε σε ισχύ το ειδικό πρόγραμμα "Φωτοβολταϊκά Στη Στέγη", με την ΚΥΑ ΦΕΚ 1079/Β/04.06.2009 του υπουργείου ανάπτυξης. Το πρόγραμμα αφορούσε εγκαταστάσεις σε στέγες, ταράτσες, δώματα και βοηθητικούς χώρους, μέγιστης απόδοσης έως 10 kWp. [99]

Με την εισαγωγή στην αγορά των ημιδιαφανών φωτοβολταϊκών διατάξεων, ο όρος BIPV έλαβε μια ακόμα, πολύ πιο υποσχόμενη διάσταση. Τα φωτοβολταϊκά θα μπορούσαν πλέον όχι μόνο να καλύπτουν κενές επιφάνειες κτιρίων ή να χρησιμοποιούνται σε αρχιτεκτονικές κτιριακές αδιαφανείς κατασκευές, αλλά να παίζουν και τον ρόλο των γυάλινων διαφανών επιφανειών, είτε αυτές είναι παράθυρα, σκίαστρα, γυάλινες στέγες, είτε διακοσμητικό γυαλί. Επιπροσθέτως, δημιουργήθηκαν οι φωτοβολταϊκές στέγες, οι οποίες χρησιμοποιούν φωτοβολταϊκά κεραμίδια ή πλακίδια στέγης, τα οποία δίνουν μεγαλύτερη καλαισθησία στην προσάρτηση τέτοιων συστημάτων σε σπίτια.

Κατ' αυτόν τον τρόπο, μπορεί να γίνει μια κατηγοριοποίηση σε τέσσερις τύπους κτηριακής ενσωμάτωσης φωτοβολταϊκών συστημάτων. Πρώτον, στις διατάξεις που εγκαθίστανται σε επίπεδες στέγες ή ταράτσες (flat roofs). Σε αυτήν την περίπτωση δεν έχουμε χρήση ημιδιαφανών τεχνολογιών. Δεύτερον, στις διατάξεις που εγκαθίστανται σε επικλινείς στέγες (pitched roofs), οι οποίες περιλαμβάνουν τα πλακίδια στέγης (shingles), τα κεραμίδια (tiles), αλλά και ευέλικτες φωτοβολταϊκές διατάξεις που μπορούν να επικαλύψουν οποιασδήποτε μορφής επιφάνεια. Φυσικά, και τα κλασσικά φωτοβολταϊκά μπορούν να εγκατασταθούν σε μια επικλινή στέγη, άλλα όπως είπαμε, ο όρος BIPV περικλείει, πλέον, και την έννοια της καλαισθησίας, οπότε οι φωτοβολταϊκές διατάξεις που ενσωματώνονται σε ένα κτίριο, θα πρέπει να αποτελούν και αισθητικά κομμάτι του κτιρίου. Μία βρετανική εταιρία, η BIPVco, ειδικεύεται σε αυτό το κομμάτι, κατασκευάζοντας ηλιακές στέγες υψηλής απόδοσης. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στην Εικ.44. Στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών πλακιδίων

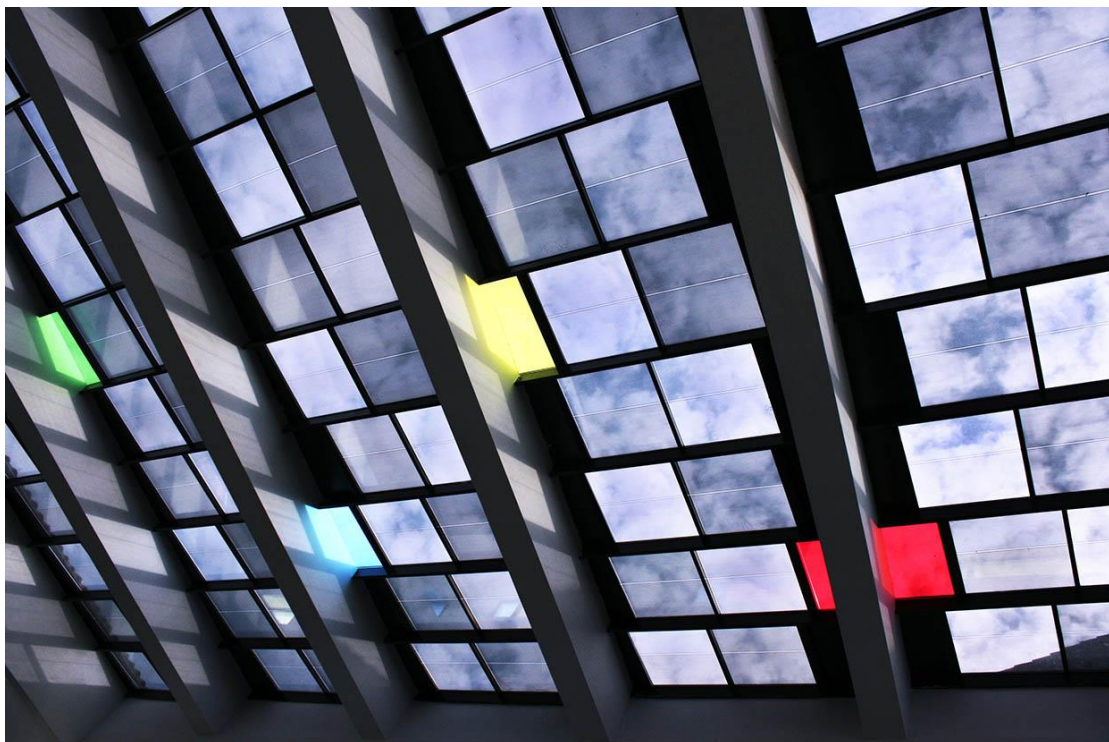


Εικόνα 44 - Φωτοβολταϊκό Σύστημα σε επικλινή στέγη [101]

στέγης, η Tesla δίνει εγγύηση 30 χρόνων για τις ηλιακές στέγες της, οι οποίες δεν γίνεται καν αισθητό στον παρατηρητή ότι είναι κάτι παραπάνω από μια συνηθισμένη στέγη, ενώ παράγουν ενέργεια την οποία μπορούν να τροφοδοτήσουν πίσω στο δίκτυο. [102] Και σε αυτές τις περιπτώσεις όμως, δεν γίνεται χρήση διαφανών τεχνολογιών. Η τρίτη και η τέταρτη κατηγορία είναι οι προσόψεις (facades) και οι υαλοπίνακες (glazing) αντίστοιχα. Με τον όρο προσόψεις εννοούμε τις φωτοβολταϊκές επιφάνειες που προσθέτονται επάνω στην επιφάνεια της πρόσοψης ενός κτιρίου, ενώ με τον όρο υαλοπίνακες εννοούμε την χρήση διαφανών φωτοβολταϊκών γυαλιών ή παραθύρων. Και οι προσόψεις μπορεί να αποτελούνται από φωτοβολταϊκά που επιδεικνύουν οπτική διαπερατότητα. Τέτοιες κατασκευές φαίνονται στις Εικ. 45-46.



Εικόνα 45 - Φωτοβολταϊκή αδιαφανής πρόσοψη στο κτίριο της Κεντρικής Βιβλιοθήκης του ΕΜΠ [103]



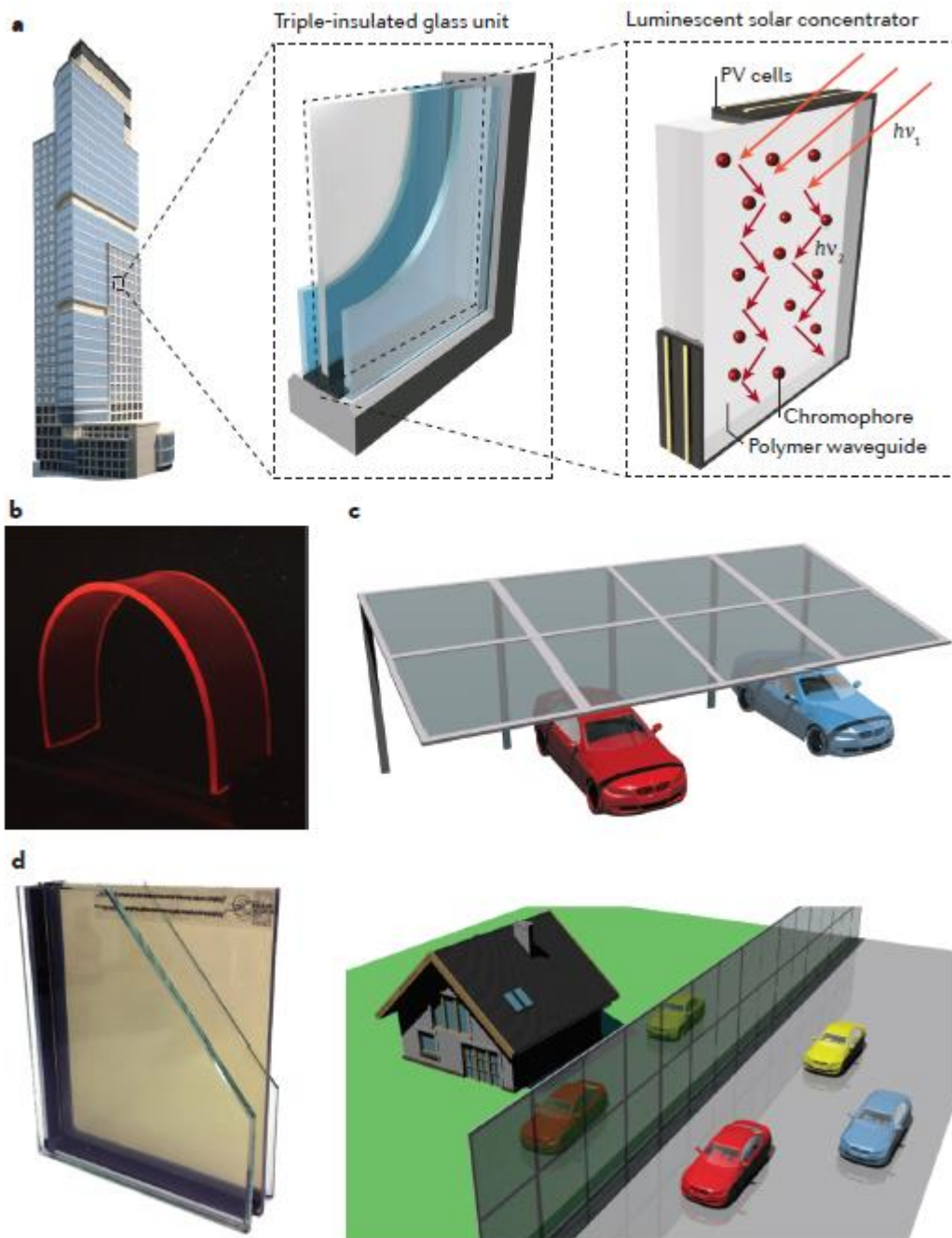
Εικόνα 46 - Φωτοβολταϊκοί υαλοπίνακες 20% διαφάνειας, εγκατεστημένοι στην οροφή του Bejar market στην Salamanca της Ισπανίας. Παράγουν 4,1 kWp. [95,98]

Θα αναλυθεί περαιτέρω η τέταρτη κατηγορία BIPV, η οποία είναι και η πιο σχετική με τα διαφανή φωτοβολταϊκά συστήματα και θα παρουσιαστούν διάφορα παραδείγματα, αλλά και εκτενέστερες πληροφορίες.

Η εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων στην θέση των γυάλινων διάφανων προσόψεων, παραθύρων ή υαλοπινάκων γίνεται για πολλούς λόγους. Ο πιο προφανής είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με την σκίαση και την μείωση του θερμικού φορτίου να ακολουθούν αλλά να είναι και εξίσου σημαντικοί. Τα έξυπνα παράθυρα (smart windows), όπως αναφέρει και ο Goldschmidt [39], έχουν την δυνατότητα να ρυθμίζουν είτε αυτόματα είτε χειροκίνητα την διαφάνεια τους, ώστε να γίνεται βέλτιστη χρήση του εσωτερικού φωτισμού αλλά και του κλιματισμού, βάση της ισχύος της ηλιακής ακτινοβολίας που εισέρχεται κάθε ώρα στον χώρο. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να δημιουργηθεί ένα ευχάριστο, φωτεινό, αλλά όχι ζεστό και κουραστικό περιβάλλον για τους ανθρώπους εντός του κτιρίου, ενώ παράλληλα γίνεται οικονομία στην ηλεκτρική κατανάλωση για φωτισμό και κλιματισμό αλλά και ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας από τις φωτοβολταϊκές διατάξεις εντός των παραθύρων. Υπό αυτό το πρίσμα, οι Kapsis, Demardiros και Athienitis, από το πανεπιστήμιο Concordia του Καναδά, προτείνουν ως βέλτιστη μέση οπτική διαπερατότητα, το 30% για ενσωματωμένες διαφανείς φωτοβολταϊκές διατάξεις λεπτών υμενίων, που αποτελούν το εξωτερικό στρώμα σε διπλό τζάμι παραθύρου. [7]

Η ποιότητα και η ακρίβεια της εικόνας που αντιλαμβάνεται ένας άνθρωπος όταν κοιτάει διαμέσου ενός άλλου υλικού εξαρτάται, εκτός από το ποσοστό μέσης οπτικής διαπερατότητας AVT, και από τον Δείκτη Χρωματικής Απόδοσης CRI (Colour Rendering Index). Ο δείκτης αυτός παίρνει τιμές από 0 έως 100 και εκφράζει το πόσο πιστά αποδίδονται τα πραγματικά χρώματα από μια φωτεινή πηγή ή όταν η εικόνα περνάει διαμέσου ενός υλικού. Όσο υψηλότερος είναι αυτός ο δείκτης τόσο μικρότερη είναι η χρωματική απόκλιση των χρωμάτων αυτών. [104] Ένα τυπικό παράθυρο με διπλό τζάμι έχει τιμή AVT κοντά στο 80%, ενώ κάθε επιφάνεια με AVT ανώτερο του 60% φαίνεται πλήρως διαφανής. Τιμές από 50% και κάτω κάνουν την εικόνα πιο σκούρη, χρωματισμένη και πιθανώς ανακλαστική. Επίσης, ο δείκτης CRI πρέπει να παίρνει τιμές τουλάχιστον 70 και άνω για να χαρακτηριστεί μια διαφανής επιφάνεια ως καλής ποιότητας, ενώ για τιμές από 85 και πάνω θεωρούμε ότι έχουμε βέλτιστη ποιότητα. [8]

Στην πράξη μπορούμε να βρούμε πολλά παραδείγματα ενσωμάτωσης διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων σε κτηριακές εγκαταστάσεις, είτε αυτή γίνεται κατά την σχεδίαση και κατασκευή, είτε μετέπειτα. Επίσης, στην έρευνα υπάρχουν πολλές μελέτες που δείχνουν ότι μια τέτοια κίνηση είναι και οικονομικά και ενεργειακά αλλά και αισθητικά θεμιτή. Ο Barman και οι συνεργάτες του, χρησιμοποιώντας ημιδιαφανή φωτοβολταϊκά CdTe υψηλής απόδοσης, κατόρθωσαν να μειώσουν κατά 60% την κατανάλωση ενέργειας δικτύου ενός κτιρίου, παράγοντας συνολικά περίπου 120 kWh/m<sup>2</sup> τον χρόνο, με τα υψηλότερης απόδοσης συστήματα που χρησιμοποίησαν. [30] Επίσης, ο Meinardi και οι συνεργάτες του προτείνουν την χρήση ηλιακών συσσωρευτών φωτοφωταύγειας (LSC) για χρήση ως BIPV, λόγω της εν δυνάμει αόρατης ενσωμάτωσής τους. [54] Εξ' άλλου, ήδη τρεις εταιρίες, η UbiQD, του Νέου Μεξικού, η Glass to Power, του Μιλάνου και η Physee, του Ντελφτ, είναι στον δρόμο να παρέχουν τέτοιες διατάξεις στο ευρύ κοινό. [98]



Εικόνα 47 - Εφαρμογές των διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων φωτοφοταύγειας [54]



## 4.2 Αγρό-φωτοβολταϊκά (Agrivoltaics)

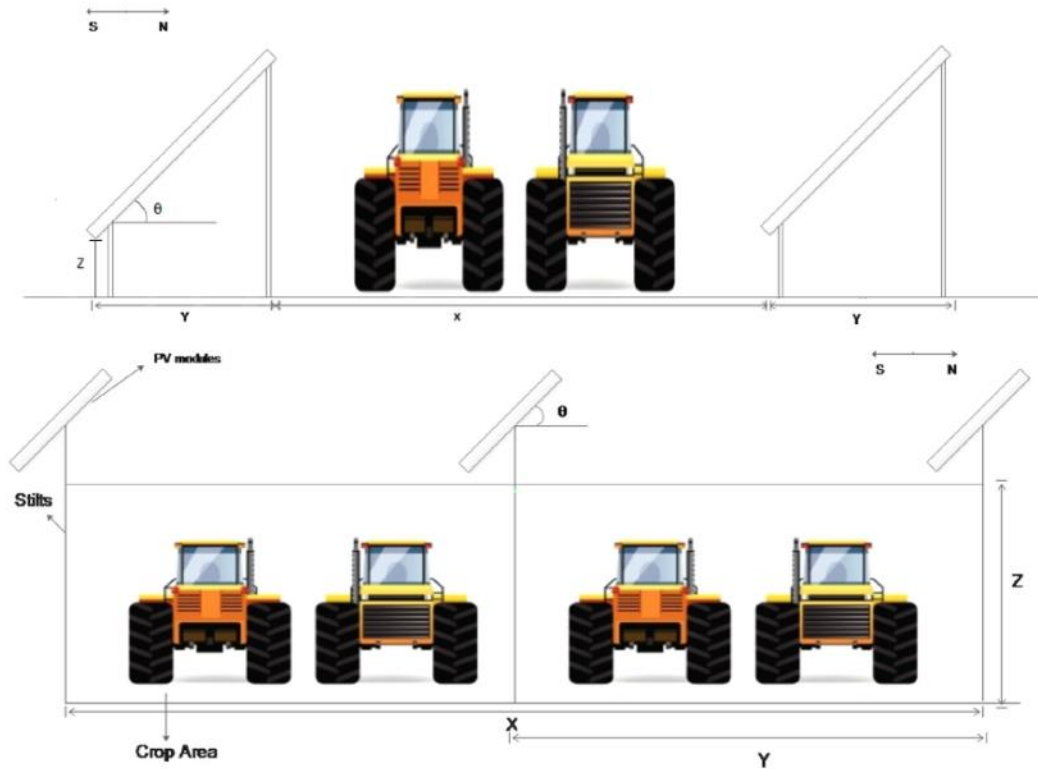
Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες χρήσεις των διαφανών, και κατ' επέκταση όλων των φωτοβολταϊκών διατάξεων, είναι αυτή των αγρό-φωτοβολταϊκών (agrivoltaics ή solar farming). Οι πρώτοι που πρότειναν τον συνδυασμό γεωργίας και παραγωγής φωτοβολταϊκής ενέργειας ήταν, το 1982, δύο Γερμανοί επιστήμονες, ο Goetzberger και ο Zastrow. [105] Έκτοτε, γίνονται έρευνες ώστε να βρεθούν οι αποδοτικότεροι τρόποι συνδυασμού των δύο παραγωγών, γεωργική και ηλεκτρική, με σκοπό την βέλτιστη εκμετάλλευση των αγροτικών γαιών.



**Εικόνα 48 - Η πρώτη φωτοβολταϊκή φάρμα, στο Montpellier (αριστερά) [108] και ηλιακή φάρμα σιταριού στην επαρχία της Piacenza, στην Ιταλία (δεξιά) [109]**

Τα αγρό-φωτοβολταϊκά μπορούν να χωριστούν, πρόχειρα, σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά τις φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις σε ανοικτές γεωργικές γαίες και η δεύτερη την ενσωμάτωσή τους σε θερμοκήπια. Στην πρώτη περίπτωση, τα φωτοβολταϊκά εγκαθίστανται, για την ανεμπόδιστη τέλεση των γεωργικών διαδικασιών, σε μεταλλικές βάσεις είτε σε κατάλληλο ύψος πάνω από την γη (περίπου 4 μέτρα), είτε σε κατάλληλες αποστάσεις μεταξύ τους. Έτσι, τα γεωργικά μηχανήματα αλλά και οι άνθρωποι, μπορούν να ολοκληρώνουν τις εργασίες τους απροβλημάτιστα. Στην δεύτερη περίπτωση, ενσωματώνονται στις οροφές των θερμοκηπίων ή τις αντικαθιστούν.

Ο Majumdar και ο Pasqualetti αναφέρουν ότι η εγκατάσταση φωτοβολταϊκών διατάξεων σε ύψος, πάνω από τους αγρούς, μπορεί να προσφέρει εκτός από παραγωγή ρεύματος και οικονομία στην χρήση νερού, καθώς λόγω της σκίασης που προσφέρουν, στις πολύ θερμές ημέρες μειώνεται η ανεπιθύμητη εξάτμιση του νερού κατά 14-29%. [106] Για να μην επηρεάσει αρνητικά η σκίαση την ανάπτυξη των γεωργικών καλλιεργειών, προτείνουν χρήση συστημάτων που καλύπτουν το 50% του αγρού, επιτρέποντας έτσι το 60% του άμεσου ηλιακού φωτός να προσπίπτει στις καλλιέργειες. Αλλιώς, με κάλυψη του 1/4 του χώρου πάνω από τις καλλιέργειες, επιτρέπεται να περάσει το 80% του άμεσου ηλιακού φωτός. Η πλήρης σκίαση των αγρών δεν είναι καλή για την καλλιέργεια, αφού μπορεί να μειώσει την παραγωγή μέχρι και στο μισό, αλλά η μερική κάλυψη, αντιθέτως, μπορεί να αυξήσει την



Εικόνα 49 - Οι δύο πιθανοί τρόποι τοποθέτησης των φωτοβολταϊκών διατάξεων σε αγρόκτημα με σκοπό την ανεμπόδιση τέλεση των γεωργικών διαδικασιών [107]

παραγωγή, αφού πολλά είδη καλλιεργειών επωφελούνται της μειωμένης ακτινοβολίας. Ένα πρόβλημα που προκύπτει, βέβαια, από τις γεωργικές εργασίες, είναι η συσσώρευση σκόνης και λοιπών σωματιδίων στα φωτοβολταϊκά πάνελ. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί αποτελεσματικά εάν εκμεταλλευτούμε το σύστημα ποτίσματος της καλλιέργειας και το συνδυάσουμε ώστε να καθαρίζονται οι επιφάνειες των πάνελ ενώ ποτίζεται ταυτόχρονα και η καλλιέργεια. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ειδικές επιστρώσεις στα πάνελ, που επιτρέπουν τον πολύ εύκολο καθαρισμό τους.

Ο Dinesh και ο Pearce, από το Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο του Μίσιγκαν των Η.Π.Α., στην δικιά τους έρευνα, αναφέρουν ότι η εγκατάσταση ενός φωτοβολταϊκού συστήματος σε αγροτικές γαίες, μπορεί να αυξήσει την οικονομική αξία της φάρμας, μέχρι και άνω του 30%. Η απόδοση των καλλιεργειών εξαρτάται από το μέρος της ακτινοβολίας που φωτοσυνθέεται (photosynthetically active radiation, PAR) και αυτό είναι, συνήθως, μεταξύ των 400 και 700 nm (3,1-1,77eV). Έτσι, η κάθε διαφορετική σοδειά πρέπει να μελετάται ξεχωριστά για το αν μπορεί να αποδώσει κάτω από μειωμένη σκίαση. [107] Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφέρουμε ότι με την χρήση κατάλληλων διάφανων φωτοβολταϊκών, που απορροφούν μόνο τα μέρη του ηλιακού φωτός που δεν είναι χρήσιμα στην ανάπτυξη των καλλιεργειών, είναι δυνατή η πλήρης κάλυψη του αγρού, άρα και σημαντικότερη αύξηση της παραγωγής ενέργειας, χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά οι σοδειές.

Για να επιτευχθεί η πιο αποτελεσματική απόδοση των διατάξεων και του αγρού, πρέπει να γίνουν προσομοιώσεις με παραμέτρους την κλίση των πάνελ, την απόσταση μεταξύ των

σειρών, την σύνθεση του εδάφους και την ανεκτικότητα στην σκίαση της εκάστοτε σοδειάς. Για παράδειγμα, ο μαϊντανός, το σπανάκι, το μπρόκολο, η γλυκοπατάτα και το μαρούλι είναι μερικές από τις σοδειές που δεν επηρεάζονται αρνητικά από την σκίαση. Αντιθέτως, οι σοδειές σιταριού μπορούν να μειωθούν ακόμα και στο μισό όταν σκιάζονται. Σαν παράδειγμα των δυνατοτήτων που έχει ο συνδυασμός αγροτικών καλλιεργειών και φωτοβολταϊκής παραγωγής ενέργειας, αναφέρουν ότι εάν καλύπτονταν μόνο οι καλλιέργειες μαρουλιού σε όλες τις Η.Π.Α. με τέτοια συστήματα, θα παρήγαγαν μόνο αυτές 40 GW (για μισή κάλυψη τους) και 70GW (για ολική κάλυψη). [107]

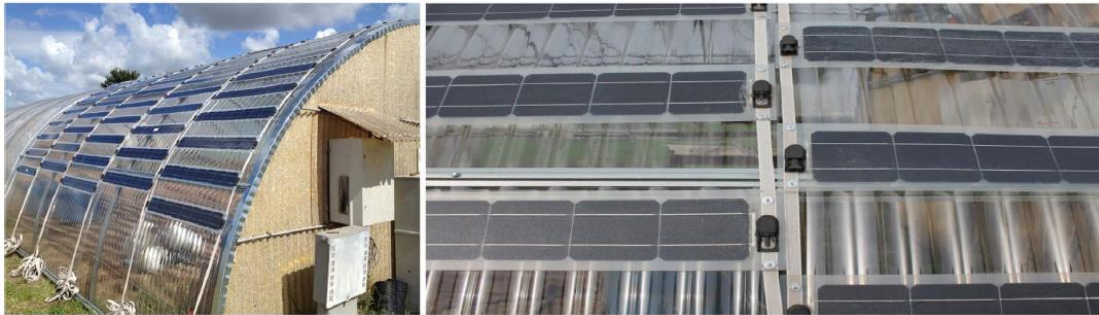
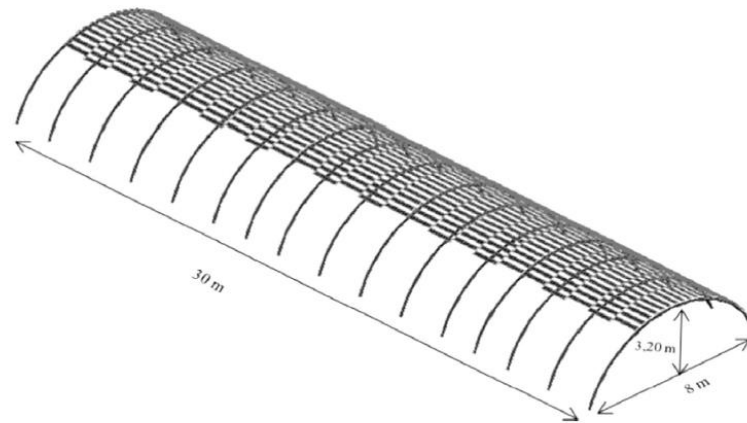
Η ιταλική εταιρία Rem Tec, διαθέτει εμπορικά συστήματα αγρό-φωτοβολταϊκών, με το σήμα κατατεθέν Agrovoltaiico©, τα οποία έχουν και την δυνατότητα ιχνηλάτησης του ήλιου για αυξημένη παραγωγή ενέργειας. [109] Ο Amaducci και οι συνάδελφοι του, χρησιμοποιώντας τέτοιο σύστημα σε καλλιέργειες αραβόσιτου, έδειξαν ότι ενώ η σοδειά είναι ελαφρώς μειωμένη σε σύγκριση με το ανοικτό πεδίο όταν το νερό δεν αποτελεί πρόβλημα, στην περίπτωση που υπάρχει έλλειψη νερού, η σοδειά στην περίπτωση σκίασης είναι περισσότερη από του ανοικτού πεδίου. [110]

Στην περίπτωση των θερμοκηπίων, υπάρχουν επίσης σημαντικότερες ενδείξεις ότι η προσθήκη φωτοβολταϊκών συστημάτων μπορεί να προσφέρει πολλά οφέλη. Ο Loik και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν, για τις οροφές και τις πλαϊνές επιφάνειες των θερμοκηπίων, πολυμερές PMMA με κόκκινη χρωστική περυλενίου (perylene red dye). Μαζί με την επιστροφή φωτοβολταϊκών λωρίδων πυριτίου, δημιούργησαν φωτοβολταϊκούς συσσωρευτές φωτοφωταύγειας με συνολική πραγματική απόδοση 4%. Οι διατάξεις αυτές είναι ειδικά σχεδιασμένες ώστε να απορροφούν, κυρίως, το πράσινο και μέρος του μπλε φάσματος του ήλιου, ενώ το κόκκινο μέρος του, που είναι το πιο σημαντικό για την διαδικασία της φωτοσύνθεσης, ενισχύεται. Οι σοδειές τομάτας που δοκιμάστηκαν, δεν επηρεάστηκαν, ενώ παρατηρήθηκε και μικρή οικονομία στην κατανάλωση νερού. [111]



Εικόνα 50 - Το φωτοβολταϊκό θερμοκήπιο των Loik et al, στο δενδροκομείο του πανεπιστημίου της Καλιφόρνια Σάντα Κρούζ [111]

Τέλος, ο Marucci και οι συνεργάτες του, προτείνουν την χρήση μοτίβου σκακιάρας στην ενσωμάτωση διαφανών φωτοβολταϊκών στην οροφή θερμοκηπίων, ώστε η σκίαση των καλλιεργειών να μην ξεπερνάει ποτέ το 40%, επιτρέποντας σε περισσότερα είδη καλλιεργειών να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιες υποδομές. Μια σχηματική αναπαράσταση της κατασκευής που προτείνουν αλλά και του πραγματικού θερμοκηπίου που κατασκεύασαν φαίνονται στην Εικ.51.



**Εικόνα 51 - Σχηματική αναπαράσταση (επάνω) και πραγματική κατασκευή (κάτω) του φωτοβολταϊκού θερμοκηπίου των Marucci et al [112]**

### 4.3 Χρήση διαφανών φωτοβολταϊκών συστημάτων σε αυτοκίνητα, τρένα και κινητές συσκευές

Με την ανάπτυξη των διαφανών φωτοβολταϊκών τεχνολογιών και την επίτευξη όλο και μεγαλύτερων αποδόσεων με αυξημένες τιμές μέσης οπτικής διαπερατότητας, οι επιστήμονες και οι επιχειρηματίες σκέφτονται ακόμα περισσότερες πιθανές εφαρμογές τους. Έτσι, η χρήση τους σε αυτοκίνητα ή μέσα μαζικής μεταφοράς, αλλά και σε καθημερινές συσκευές, όπως το κινητό ή το λάπτοπ μας, είναι κάτι που πολύ σύντομα μπορεί να γίνει πραγματικότητα.

Ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο θα επέκτεινε την χιλιομετρική του αυτονομία κατά 10 με 20 μίλια την ημέρα, εάν ήταν καλυμμένο με διαφανή φωτοβολταϊκά απόδοσης 10 με 15%, αλλά και μια μικρότερης απόδοσης φωτοβολταϊκή ενσωματωμένη διάταξη θα μπορούσε κάλλιστα να τροφοδοτεί ηλεκτρικά το σύστημα κλιματισμού, ώστε κατά την διάρκεια που το αυτοκίνητο δεν είναι σε χρήση να ψύχει ή να θερμαίνει την καμπίνα. [8] Εξ' άλλου, η Panasonic Corp. είχε, ήδη από το 2009, την δυνατότητα προσθήκης, στο αυτοκίνητο Prius, φωτοβολταϊκής οροφής ισχύος 56W, η οποία τροφοδοτούσε το σύστημα εξαερισμού. Στο καινούργιο μοντέλο της ίδιας σειράς, θέλει να τοποθετήσει ένα καινούργιο πάνελ ισχύος 180W, ενώ και η Nissan Motor Co. προσφέρει ως έξτρα, την προσθήκη ενός τέτοιου πάνελ στην σειρά ηλεκτρικών της αυτοκινήτων Leaf, που τροφοδοτεί με ενέργεια το σύστημα κλιματισμού και το ραδιόφωνο. [113]

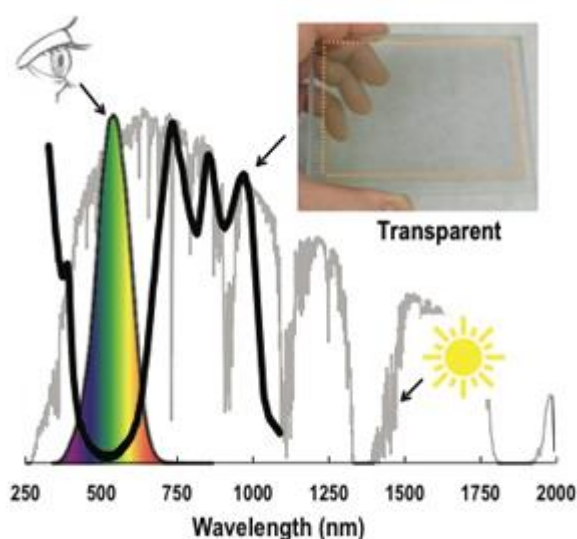


Εικόνα 52 - Φωτοβολταϊκή οροφή στο νέο Toyota Prius Prime plug-in hybrid (PHEV) [114]

Επιπροσθέτως, τα ηχοπετάσματα στους αυτοκινητοδρόμους αλλά και στις γραμμές των τρένων, αποτελούν ιδανική ευκαιρία για χρήση των διαφανών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Ακόμα ιδανικότερη, εάν σκεφτούμε ότι τεχνολογίες όπως τα φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένης χρωστικής έχουν υψηλή απόδοση λειτουργίας ακόμα και σε πολύ χαμηλές συνθήκες φωτισμού, όπως είναι ο φωτισμός από τα φώτα των αυτοκινήτων. Κατ' αυτόν τον τρόπο οι αυτοκινητόδρομοι θα μπορούσαν να μετατραπούν σε 24ωρα εργοστάσια

ενέργειας με πολύ χαμηλό κόστος εγκατάστασης. Μια ακόμα εναλλακτική, που προτείνει το Imperial College του Λονδίνου, είναι η εγκατάσταση φωτοβολταϊκών πάνελ κατά μήκος των γραμμών του τρένου για άμεση παροχή ρεύματος στις ηλεκτρικές γραμμές. [115] Στην ίδια κατεύθυνση κινείται και η Swiss South Eastern Railway AG (SOB), η οποία ανέθεσε έρευνα βιωσιμότητας στην Swiss CMT AG, για την ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών στις οροφές των σταθμών και των ηχοπετασμάτων. [116] Είναι πολύ πιθανό, όταν τα διαφανή φωτοβολταϊκά επιτύχουν σταθερότητα, απόδοση και διαφάνεια σε ικανοποιητικά επίπεδα, να ενσωματωθούν και κατευθείαν στο κέλυφος και τα παράθυρα των τρένων, ώστε να παρέχουν, τουλάχιστον, αρκετή ενέργεια για τις ανάγκες του εσωτερικού τους.

Όσον αφορά στις κινητές συσκευές, απαιτούνται τιμές  $AVT > 80\%$  για να ενσωματωθούν φωτοβολταϊκά στρώματα στις οθόνες τους, με το κέρδος να είναι η αυξημένη αντοχή της μπαταρίας αλλά και η πλήρης ενεργειακή αυτάρκεια σε συσκευές με χαμηλή κατανάλωση, όπως οι ηλεκτρονικοί αναγνώστες (e-readers). [8] Σε αυτήν την κατεύθυνση, οι Bulovic, Barr και Lunt, του MIT, κατάφεραν να δημιουργήσουν φωτοβολταϊκές κυψέλες, που απορροφούν μόνο το υπέρυθρο και υπεριώδες φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, επιτυγχάνοντας μέση οπτική διαπερατότητα πάνω από 70%. Για να το πετύχουν αυτό χρησιμοποίησαν απλές διεργασίες που απαιτούν θερμοκρασία δωματίου, ενώ η απόδοση των κυψελών φτάνει περίπου το 2%. [117]



Εικόνα 53 - Φάσμα φωτεινής απορρόφησης των φωτοβολταϊκών υψηλής διαφάνειας που κατασκεύασαν οι ερευνητές του MIT [117]

Είναι ξεκάθαρο ότι οι τεχνολογίες διαφανών φωτοβολταϊκών έχουν αμέτρητες πιθανές εφαρμογές και μόλις επιτύχουν κάποια ορόσημα θα αρχίσουν να εισέρχονται όλο και περισσότερο στην καθημερινότητα μας. Αυτό που μπορούμε να κάνουμε όλοι μας είναι να αντιμετωπίσουμε την είσοδο τους με θετική κρίση, διότι ο πλανήτης μας χρειάζεται μια σημαντική μείωση στις ποσότητες ρυπογόνων με τις οποίες επιβαρύνεται καθημερινά και η ηλιακή ενέργεια είναι ο ιδανικός τρόπος για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος.

## 5. Βιβλιογραφία

1. *En.wikipedia.org*. (2018). *World energy consumption*. [online] Available at: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=World\\_energy\\_consumption&oldid=840823967](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=World_energy_consumption&oldid=840823967)
2. Zhuiykov, S. (2018). *Nanostructured Semiconductor Composites for Solar Cells*. *Nanostructured Semiconductors*, pp.353-412.
3. Lewis NS, Crabtree G. *Basic research needs for solar energy utilization: report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization*. US Department of Energy, Washington DC, 2005
4. Søndergaard, R., Hösel, M., Angmo, D., Larsen-Olsen, T. and Krebs, F. (2012). Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today*, 15(1-2), pp.36-49.
5. Sun, J. and Jasieniak, J. (2017). Semi-transparent solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(9), p.093001.
6. *Building and Construction Technology*. (2018). *Windows: Understanding Energy Efficient Performance | Building and Construction Technology | UMass Amherst*. [online] Available at: <https://bct.eco.umass.edu/publications/articles/windows-understanding-energy-efficient-performance/>
7. Kapsis, K., Dermardiros, V. and Athienitis, A. (2015). *Daylight Performance of Perimeter Office Façades utilizing Semi-transparent Photovoltaic Windows: A Simulation Study*. *Energy Procedia*, 78, pp.334-339.
8. Traverse, C., Pandey, R., Barr, M. and Lunt, R. (2017). Emergence of highly transparent photovoltaics for distributed applications. *Nature Energy*, 2(11), pp.849-860.
9. Sun, J. and Jasieniak, J. (2017). Semi-transparent solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(9), p.093001.
10. Zeitouny, J., Katz, E., Dollet, A. and Vossier, A. (2017). *Band Gap Engineering of Multi-Junction Solar Cells: Effects of Series Resistances and Solar Concentration*. *Scientific Reports*, 7(1).
11. Weisse, J. (n.d.). *Concentrated Solar Photovoltaics*. [online] *Large.stanford.edu*. Available at: <http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/weisse2/>
12. Werner, J., Barraud, L., Walter, A., Bräuninger, M., Sahli, F., Sacchetto, D., Tétreault, N., Paviet-Salomon, B., Moon, S., Allebé, C., Despeisse, M., Nicolay, S., De Wolf, S., Niesen, B. and Ballif, C. (2016). *Efficient Near-Infrared-Transparent Perovskite Solar Cells Enabling Direct Comparison of 4-Terminal and Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Cells*. *ACS Energy Letters*, 1(2), pp.474-480.
13. *What-when-how.com*. (n.d.). [online] Available at: <http://what-when-how.com/wp-content/uploads/2012/07/tmp26dc54.png>
14. *University of New South Wales*. (2016, May 17). *Milestone in solar cell efficiency achieved: New record for unfocused sunlight edges closer to theoretic limits*. *ScienceDaily*. [www.sciencedaily.com/releases/2016/05/160517121811.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2016/05/160517121811.htm)
15. Ahmad, Z., Najeeb, M., Shakoor, R., Al-Muhtaseb, S. and Touati, F. (2018). *Limits and possible solutions in quantum dot organic solar cells*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, pp.1551-1564.
16. Webb, B. (n.d.). *Quantum Dots*. [online] *Ion.chem.usu.edu*. Available at: <http://ion.chem.usu.edu/~tapaskar/Britt-Quantum%20Dots.pdf>
17. Δέρβος, Κ. (2013). *Φωτοβολταϊκά Συστήματα από τη Θεωρία στην Πράξη*. 1st ed. Athens, Greece: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., pp.101-126.
18. *En.wikipedia.org*. (2018). *Amorphous silicon*. [online] Available at: [https://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous\\_silicon#Hydrogenated\\_amorphous\\_silicon](https://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous_silicon#Hydrogenated_amorphous_silicon)

19. Chittik R C, Alexander J H, Sterling H F (1969), *The preparation and properties of amorphous silicon*, *J. Electrochem. Soc.* 116 77-81
20. Solar-facts-and-advice.com. (2018). *Amorphous silicon solar cells: Solar Facts and Advice*. [online] Available at: <http://www.solar-facts-and-advice.com/amorphous-silicon.html>
21. Electronics Coach. (2018). *What is PIN Diode? - Construction, Working, Characteristics & Applications - Electronics Coach*. [online] Available at: <https://electronicscoach.com/pin-diode.html>
22. Yang, R., Lee, C., Cui, B. and Sazonov, A. (2018). *Flexible semi-transparent a-Si:H pin solar cells for functional energy-harvesting applications*. *Materials Science and Engineering: B*, 229, pp.1-5.
23. Gao W, Lee S, Bullock J, Xu Y, Benson D, Morrison S and Branz H (1999). *First a-SiC:H photovoltaic-powered monolithic tandem electrochromic smart window device*. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 59 243-54
24. Mukerjee, S., Jeng, Y. and Amini, S. (2015). *The Compositional XPS Analysis of a Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cell Using the K-Alpha*. [online] AZoM.com. Available at: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12144>
25. J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodeg "ard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, and H. W. ° Schock, "ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance," in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 364–371, 1993.
26. Χριστοδουλάκου, Ν. (2016). *Φωτοβολταϊκά Τρίτης Γενιάς: Οργανικά Φωτοβολταϊκά*. Athens, Greece: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο-Διπλωματική Εργασία.
27. Saifullah, M., Ahn, S., Gwak, J., Ahn, S., Kim, K., Cho, J., Park, J., Eo, Y., Cho, A., Yoo, J. and Yun, J. (2016). *Development of semitransparent CIGS thin-film solar cells modified with a sulfurized-AgGa layer for building applications*. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(27), pp.10542-10551.
28. Loferski J J (1956). *Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion*. *J. Appl. Phys.* 27 777-84
29. Plotnikov, V., Carter, C., Stayancho, J., Paudel, N., Mahabaduge, H., Kwon, D., Grice, C. and Compaan, A. (2013). *Semitransparent PV windows with sputtered CdS/CdTe thin films*. 2013 *IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*.
30. Barman, S., Chowdhury, A., Mathur, S. and Mathur, J. (2018). *Assessment of the efficiency of window integrated CdTe based semi-transparent photovoltaic module*. *Sustainable Cities and Society*, 37, pp.250-262.
31. Energy News. (n.d.). *Πόση ενέργεια ζοδεύουν τα νοικοκυριά στην Ελλάδα*. [online] Available at: <http://energyreporter.com.cy/electricity/article/73846/posi-energia-xodevoyn-ta>
32. Στεργιόπουλος, Θ. (2006). *Φασματοσκοπικός Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροχημικών Ηλιακών Κυψελίδων*. Πάτρα, Ελλάδα: Πανεπιστήμιο Πατρών.
33. G24. (n.d.). *Artificial Photosynthesis | Mimicking Photosynthesis | GCell*. [online] Available at: <http://gcell.com/dye-sensitized-solar-cells/artificial-photosynthesis>
34. En.wikipedia.org. (n.d.). *Dye-sensitized solar cell*. [online] Available at: [https://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized\\_solar\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell)
35. Nowotny, Janusz (2011). *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*. CRC Press. p. 156.
36. Yeoh, M. and Chan, K. (2017). *Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review*. *International Journal of Energy Research*, 41(15), pp.2446-2467.
37. Μανωλούδης, Π. (2016). *Φωτοβολταϊκά 3ης Γενιάς με Οργανομεταλλικό Περοβσκήτη*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
38. Ossila. (n.d.). *Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction*. [online] Available at: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
39. Goldschmidt, J. (2018). *From window to solar cell and back*. *Nature Materials*, 17(3), pp.218-219.



40. D'Innocenzo, Valerio; Grancini, Giulia; Alcocer, Marcelo J. P.; Kandada, Ajay Ram Srimath; Stranks, Samuel D.; Lee, Michael M.; Lanzani, Guglielmo; Snaith, Henry J.; et al. (April 8, 2014). "Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites". *Nature Communications*. 5: 3586
41. Collavini, S., Völker, S. F. and Delgado, J. L. (2015). "Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells". *Angewandte Chemie International Edition*. 54 (34): 9757–9759.
42. Wikipedia contributors. (2018, June 29). Perovskite solar cell. In *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. Retrieved from [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Perovskite\\_solar\\_cell&oldid=848080556](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Perovskite_solar_cell&oldid=848080556)
43. Rahmany, S., Layani, M., Magdassi, S. and Etgar, L. (2017). Fully functional semi-transparent perovskite solar cell fabricated in ambient air. *Sustainable Energy & Fuels*, 1(10), pp.2120-2127.
44. Tang C W, (1986). Two-layer organic photovoltaic cell *Appl. Phys. Lett.* 48 183–5
45. McGehee D.G.; Topinka M.A. (2006). "Solar cells: Pictures from the blended zone". *Nature Materials*. 5 (9): 675–676.
46. Nelson J. (2002). "Organic photovoltaic films". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 6: 87–95.
47. Halls J.J.M.; Friend R.H. (2001). Archer M.D.; Hill R.D., eds. *Clean electricity from photovoltaics*. London: Imperial College Press. pp. 377–445.
48. Li, Y., Xu, G., Cui, C. and Li, Y. (2017). Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 8(7), p.1701791.
49. Xu, G., Shen, L., Cui, C., Wen, S., Xue, R., Chen, W., Chen, H., Zhang, J., Li, H., Li, Y. and Li, Y. (2017). High-Performance Colorful Semitransparent Polymer Solar Cells with Ultrathin Hybrid-Metal Electrodes and Fine-Tuned Dielectric Mirrors. *Advanced Functional Materials*, 27(15), p.1605908.
50. Wang, W., Yan, C., Lau, T., Wang, J., Liu, K., Fan, Y., Lu, X. and Zhan, X. (2017). Fused Hexacyclic Nonfullerene Acceptor with Strong Near-Infrared Absorption for Semitransparent Organic Solar Cells with 9.77% Efficiency. *Advanced Materials*, 29(31), p.1701308.
51. Won Lim, J., Kyu Jin, C., Yong Lim, K., Jae Lee, Y., Kim, S., Choi, B., Whan Kim, T., Ha Kim, D., Kyung Hwang, D. and Kook Choi, W. (2017). Transparent high-performance SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>x</sub> barrier films for organic photovoltaic cells with high durability. *Nano Energy*, 33, pp.12-20.
52. Bates, M. and Lunt, R. (2017). Organic salt photovoltaics. *Sustainable Energy & Fuels*, 1(5), pp.955-968.
53. Traverse, C., Young, M., Suddard-Bangsund, J., Patrick, T., Bates, M., Chen, P., Wingate, B., Lunt, S., Ancil, A. and Lunt, R. (2017). Anions for Near-Infrared Selective Organic Salt Photovoltaics. *Scientific Reports*, 7(1).
54. Meinardi, F., Bruni, F. and Brovelli, S. (2017). Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics. *Nature Reviews Materials*, 2(12), p.17072.
55. Τσιατούρας, Α. (2015). Μελέτη της επαφής μετάλλου-υποξείδια μετάλλων-ημιαγωγού και βελτιστοποίηση της μεθόδου εξαγωγής των παραμέτρων διόδων Schottky. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
56. Σταματάκη, Μ. (2006). Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με Laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
57. Wikipedia contributors. (2018, May 22). Physical vapor deposition. In *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Physical\\_vapor\\_deposition&oldid=842402094](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Physical_vapor_deposition&oldid=842402094)
58. Wetzig, K. and Schneider, C. (2003). *Metal based thin films for electronics*. Weinheim: Wiley-VCH, pp.121-140.
59. Asm.com. (n.d.). Atomic Layer Deposition. [online] Available at: <http://www.asm.com/technology/key-technologies/atomic-layer-deposition>

60. *Lnf-wiki.eecs.umich.edu*. (n.d.). *Low pressure chemical vapor deposition - LNF Wiki*. [online] Available at: [http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Low\\_pressure\\_chemical\\_vapor\\_deposition](http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Low_pressure_chemical_vapor_deposition)
61. Gupta (n.d.). *chemical vapor deposition Cvd*. [online] Slideshare.net. Available at: <https://www.slideshare.net/anshukg/chemical-vapor-deposition-cvd>
62. *Icmm.csic.es*. (n.d.). *Thermal evaporation iun vacuum*. [online] Available at: [http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion\\_resistencia.html](http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion_resistencia.html)
63. *Albmaterials.com*. (n.d.). *What is e-beam evaporation? - ALB Materials Inc*. [online] Available at: <https://www.albmaterials.com/what-is-e-beam-evaporation.html>
64. *Groups.ist.utl.pt*. (n.d.). *Pulsed Laser Deposition*. [online] Available at: [http://groups.ist.utl.pt/rschwarz/rschwarzgroup\\_files/PLD\\_files/PLD.htm](http://groups.ist.utl.pt/rschwarz/rschwarzgroup_files/PLD_files/PLD.htm)
65. *Pvtvacuum.de*. (n.d.). *PVT | PVT*. [online] Available at: <http://www.pvtvacuum.de/en/71-coating-technologies/89-physical-vapor-deposition>
66. *Ocj.co.jp*. (n.d.). *OCJ/Optical Coatings Japan / Coating process*. [online] Available at: <https://www.ocj.co.jp/en/technology/tabid/108/Default.aspx>
67. Arthur, J. (2002). *Molecular beam epitaxy*. *Surface Science*, 500(1-3), pp.189-217.
68. Krebs, F. (2009). *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), pp.394-412.
69. *Large.stanford.edu*. (n.d.). *Professor Robert B. Laughlin, Department of Physics, Stanford University*. [online] Available at: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>
70. Buzby, D. and Dobie, A. (2018). *Fine Line Screen Printing of Thick Film Pastes on Silicon Solar Cells*.
71. Sakai, J., Fujinaka, E., Nishimori, T., Ito, N., Adachi, J., Nagano, S. and Murakami, K. (2005). *High efficiency organic solar cells by screen printing method*. *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005.*
72. Bloomberg NEF. (2018). *New Energy Outlook 2018 | Bloomberg NEF*. [online] Available at: <https://about.bnef.com/new-energy-outlook/>
73. Green, M. (2016). *Commercial progress and challenges for photovoltaics*. *Nature Energy*, 1(1), p.15015.
74. Green, M., Hishikawa, Y., Dunlop, E., Levi, D., Hohl-Ebinger, J. and Ho-Baillie, A. (2018). *Solar cell efficiency tables (version 52)*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(7), pp.427-436.
75. Lim, J., Lee, D. and Yun, S. (2013). *Semi-Transparent Amorphous Silicon Solar Cells Using a Thin p-Si Layer and a Buffer Layer*. *ECS Solid State Letters*, 2(6), pp.Q47-Q49.
76. Lim, J., Lee, S., Lee, D., Lee, Y. and Yun, S. (2013). *Performances of amorphous silicon and silicon germanium semi-transparent solar cells*. *Thin Solid Films*, 547, pp.212-215.
77. *Sunwellsolar.com*. (2018). [online] Available at: [http://www.sunwellsolar.com/sws/homepage/htmlhomepage/download/SunWellSolar\\_Semi\\_D\\_M.pdf](http://www.sunwellsolar.com/sws/homepage/htmlhomepage/download/SunWellSolar_Semi_D_M.pdf)
78. *Taiyokogyo.com*. (2018). *Transparent Photovoltaic Glass | MakMax TAIYO KOGYO CORPORATION*. [online] Available at: <http://www.taiyokogyo.com/tss/>
79. Kurtz, S., Repins, I., Metzger, W., Verlinden, P., Huang, S., Bowden, S., Tappan, I., Emery, K., Kazmerski, L. and Levi, D. (2018). *Historical Analysis of Champion Photovoltaic Module Efficiencies*. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8(2), pp.363-372.
80. Colonna, D., Capogna, V., Lembo, A., Brown, T., Reale, A. and Carlo, A. (2012). *Efficient Cosensitization Strategy for Dye-Sensitized Solar Cells*. *Applied Physics Express*, 5(2), p.022303.
81. Hwang, D., Nam, J., Jo, H. and Sung, S. (2017). *Quasi-solid state electrolyte for semi-transparent bifacial dye-sensitized solar cell with over 10% power conversion efficiency*. *Journal of Power Sources*, 361, pp.87-95.
82. Selvaraj, P., Baig, H., Mallick, T., Siviter, J., Montecucco, A., Li, W., Paul, M., Sweet, T., Gao, M., Knox, A. and Sundaram, S. (2018). *Enhancing the efficiency of transparent dye-*

- sensitized solar cells using concentrated light. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 175, pp.29-34.
83. Brite Solar. (2018). *Translucent PV Windows | Translucent PV Windows for homes and office buildings | Translucent Solar Windows | Translucent Solar Panels | Translucent PV Cells*. [online] Available at: <https://www.britesolar.com/contact/>
  84. Eperon, G., Burlakov, V., Goriely, A. and Snaith, H. (2013). *Neutral Color Semitransparent Microstructured Perovskite Solar Cells*. *ACS Nano*, 8(1), pp.591-598.
  85. Hörantner, M., Nayak, P., Mukhopadhyay, S., Wojciechowski, K., Beck, C., McMeekin, D., Kamino, B., Eperon, G. and Snaith, H. (2016). *Shunt-Blocking Layers for Semitransparent Perovskite Solar Cells*. *Advanced Materials Interfaces*, 3(10), p.1500837.
  86. Roldán-Carmona, C., Malinkiewicz, O., Betancur, R., Longo, G., Momblona, C., Jaramillo, F., Camacho, L. and Bolink, H. (2014). *High efficiency single-junction semitransparent perovskite solar cells*. *Energy Environ. Sci.*, 7(9), pp.2968-2973.
  87. Jung, J., Chueh, C. and Jen, A. (2015). *High-Performance Semitransparent Perovskite Solar Cells with 10% Power Conversion Efficiency and 25% Average Visible Transmittance Based on Transparent CuSCN as the Hole-Transporting Material*. *Advanced Energy Materials*, 5(17), p.1500486.
  88. Guo, F., Azimi, H., Hou, Y., Przybilla, T., Hu, M., Bronnbauer, C., Langner, S., Spiecker, E., Forberich, K. and Brabec, C. (2015). *High-performance semitransparent perovskite solar cells with solution-processed silver nanowires as top electrodes*. *Nanoscale*, 7(5), pp.1642-1649.
  89. Heo, J., Han, H., Lee, M., Song, M., Kim, D. and Im, S. (2015). *Stable semi-transparent CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar sandwich solar cells*. *Energy & Environmental Science*, 8(10), pp.2922-2927.
  90. Chen, K., Salinas, J., Yip, H., Huo, L., Hou, J. and Jen, A. (2012). *Semi-transparent polymer solar cells with 6% PCE, 25% average visible transmittance and a color rendering index close to 100 for power generating window applications*. *Energy & Environmental Science*, 5(11), p.9551.
  91. Ren, X., Li, X. and Choy, W. (2015). *Optically enhanced semi-transparent organic solar cells through hybrid metal/nanoparticle/dielectric nanostructure*. *Nano Energy*, 17, pp.187-195.
  92. Spyropoulos, G., Ramirez Quiroz, C., Salvador, M., Hou, Y., Gasparini, N., Schweizer, P., Adams, J., Kubis, P., Li, N., Spiecker, E., Ameri, T., Egelhaaf, H. and Brabec, C. (2016). *Organic and perovskite solar modules innovated by adhesive top electrode and depth-resolved laser patterning*. *Energy & Environmental Science*, 9(7), pp.2302-2313.
  93. Liu, F., Zhou, Z., Zhang, C., Zhang, J., Hu, Q., Vergote, T., Liu, F., Russell, T. and Zhu, X. (2017). *Efficient Semitransparent Solar Cells with High NIR Responsiveness Enabled by a Small-Bandgap Electron Acceptor*. *Advanced Materials*, 29(21), p.1606574.
  94. Véron, A., Zhang, H., Linden, A., Nüesch, F., Heier, J., Hany, R. and Geiger, T. (2014). *NIR-Absorbing Heptamethine Dyes with Tailor-Made Counterions for Application in Light to Energy Conversion*. *Organic Letters*, 16(4), pp.1044-1047.
  95. OnyxSolar.com. (2018). *TECHNICAL SPECIFICATIONS*. [online] Available at: <https://www.onyxSolar.com/product-services/technical-specifications>
  96. Polysolar.co.uk. (2018). *Brochures Datasheets and Manuals for Solar PV Glass BIPV*. [online] Available at: <http://www.polysolar.co.uk/Technology/polysolar-product-downloads>
  97. Tyagi, V., Rahim, N., Rahim, N. and Selvaraj, J. (2013). *Progress in solar PV technology: Research and achievement*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, pp.443-461.
  98. *IEEE Spectrum: Technology, Engineering, and Science News*. (2018). *The Dawn of Solar Windows*. [online] Available at: <https://spectrum.ieee.org/energy/renewables/the-dawn-of-solar-windows>
  99. Cres.gr. (n.d.). [online] Available at: [http://www.cres.gr/pvcatalog/FEK\\_1079\\_2009.pdf](http://www.cres.gr/pvcatalog/FEK_1079_2009.pdf)
  100. MiaSolé. (2018). *Products - MiaSolé*. [online] Available at: <http://miasole.com/products/>

101. BIPVco. (2018). *Integrated Photovoltaic Projects*. [online] Available at: <http://www.bipvco.com/products/project-gallery/>
102. Tesla.com. (2018). *Tesla Solar Roof*. [online] Available at: <https://www.tesla.com/solarroof>
103. Ntua.gr. (2018). *Παροχές προς όλα τα Μέλη*. [online] Available at: <https://www.ntua.gr/el/services/facilities-for-members>
104. Cres.gr. (2018). *Τεχνητός Φωτισμός*. [online] Available at: [http://www.cres.gr/energy\\_saving/Ktiria/texnitos\\_fotismos\\_lamptires.htm](http://www.cres.gr/energy_saving/Ktiria/texnitos_fotismos_lamptires.htm)
105. GOETZBERGER, A. and ZASTROW, A. (1982). *On the Coexistence of Solar-Energy Conversion and Plant Cultivation*. *International Journal of Solar Energy*, 1(1), pp.55-69.
106. Majumdar, D. and Pasqualetti, M. (2018). *Dual use of agricultural land: Introducing 'agrivoltaics' in Phoenix Metropolitan Statistical Area, USA*. *Landscape and Urban Planning*, 170, pp.150-168.
107. Dinesh, H. and Pearce, J. (2016). *The potential of agrivoltaic systems*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, pp.299-308.
108. Dupraz, C., Marrou, H., Talbot, G., Dufour, L., Nogier, A. and Ferard, Y. (2011). *Combining solar photovoltaic panels and food crops for optimising land use: Towards new agrivoltaic schemes*. *Renewable Energy*, 36(10), pp.2725-2732.
109. Rem Tec. (2018). *Agrovoltaico - Rem Tec*. [online] Available at: <http://www.remtec.energy/en/agrovoltaico-2/>
110. Amaducci, S., Yin, X. and Colauzzi, M. (2018). *Agrovoltaic systems to optimise land use for electric energy production*. *Applied Energy*, 220, pp.545-561.
111. Loik, M., Carter, S., Alers, G., Wade, C., Shugar, D., Corrado, C., Jokerst, D. and Kitayama, C. (2017). *Wavelength-Selective Solar Photovoltaic Systems: Powering Greenhouses for Plant Growth at the Food-Energy-Water Nexus*. *Earth's Future*, 5(10), pp.1044-1053.
112. Marucci, A., Zambon, I., Colantoni, A. and Monarca, D. (2018). *A combination of agricultural and energy purposes: Evaluation of a prototype of photovoltaic greenhouse tunnel*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, pp.1178-1186.
113. Evannex.com. (2018). *Tesla partner Panasonic pushes for photovoltaics on more car roofs*. [online] Available at: <https://evannex.com/blogs/news/tesla-partner-panasonic-pushes-for-photovoltaics-on-more-car-roofs>
114. Ayre, J. (2018). *Panasonic Shows Off New Solar Roof For Japanese Toyota Prius Prime | CleanTechnica*. [online] CleanTechnica. Available at: <https://cleantechnica.com/2017/03/02/panasonic-shows-off-new-solar-roof-japanese-toyota-prius-prime/>
115. Nathan, S. (2018). *Solar rail: Envisaging a future powered by photovoltaic energy*. [online] *The Engineer*. Available at: <https://www.theengineer.co.uk/solar-rail-photovoltaic-energy/>
116. Brown, F., Enkhart, S. and Beetz, B. (2018). *Idea of solar powered trains gaining traction*. [online] *pv magazine International*. Available at: <https://www.pv-magazine.com/2017/12/12/solar-pv-powered-trains-gaining-traction/>
117. MIT Energy Initiative. (2018). *Transparent solar cells*. [online] Available at: <http://energy.mit.edu/news/transparent-solar-cells/>