

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



Διπλωματική εργασία

« ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ
ΚΕΛΙΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΩΣ ΣΤΡΩΜΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ»

«CONSTRUCTION OF ORGANIC
PHOTOVOLTAIC CELLS PRESENCE OF ZINC OF
OXIDES AS AN ELECTRONIC TRANSPORT
LAYER»

ΔΑΣΚΑΛΑΚΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ Α.Μ 1443

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Α.Γ. ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία αποτελεί διπλωματική εργασία στα πλαίσια προπτυχιακών σπουδών του τμήματος Χημείας.

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της εργασίας αυτής, δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που με βοήθησαν πρακτικά και θεωρητικά στην επιτυχημένη ολοκλήρωση της.

Πρώτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας, Καθηγητή Αθανάσιο Γ. Κουτσολέλο , που μου έδωσε την ευκαιρία να βρεθώ σε ένα αξιόλογο εργαστήριο και να εκπονήσω την πτυχιακή μου εργασία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους Δρ. Στυλιανάκη Μηνά, κ. Κρασσά Μύρων και κ. Τζουρμπάκη Παύλο για την κατανόηση, την καθοδήγηση και την συμπαράσταση σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και της συγγραφής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου που στέκονται πάντα δίπλα μου και πορεύονται μαζί μου σε οποιαδήποτε διαδρομή επιλέξω να ακολουθήσω.



Συντομογραφίες

OSCs	Organic Solar Cells
OPVs	Organic Photovoltaics
DSSCs	Dye-sensitized solar cells
J_{sc}	Short Circuit Current Density
V_{oc}	Open Circuit Voltage
FF	Fill Factor
PCE	Power Conventional Efficiency
EQE	External Quantum Efficiency
HTL/EBL	Hole transport layer/Electron blocking layer
ETL/HBL	Electron transport layer/Hole blocking layer
AL	Active layer
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance
NPs	Nanoparticles
TCO	Transparent conducting oxide
PTB₇	Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]
PC₆₀BM	[6,6]-Phenyl-C60-butyric acid methyl ester
DIO	3,3'-Diocetadecyloxacarbocyanine perchlorate
CB	Chlorobenzene
ITO	Indium tin oxide
MoO₃	Molybdenum trioxide
PCs	Polycarbazoles
NS	Nanosheets
Φ/B	Φωτοβολταϊκό

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη	σελ. 6
Εισαγωγή.....	σελ. 7-30
Σκοπός.....	σελ. 32
Πειραματικό Μέρος.....	σελ. 33-42
Αποτελέσματα-Συμπεράσματα.....	σελ. 43-44
Επίλογος.....	σελ. 45
Βιβλιογραφία.....	σελ. 46

Περίληψη

Ο υπερπληθυσμός, η άνοδος του βιοτικού επιπέδου και η αύξηση των τιμών πετρελαίου είναι κάποιοι από τους κύριους λόγους έλλειψης ενεργειακών αποθεμάτων.

Οι ανάγκες για λύση αυτής της ραγδαίας όξυνσης του ενεργειακού προβλήματος, έστρεψε το επιστημονικό ενδιαφέρον σε αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Πρακτικά, ανεξάντλητη πηγή ενέργειας για τη διεξαγωγή πειραμάτων είναι η αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας με την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών συστημάτων υψηλής απόδοσης.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εξέταση προσθήκης του μονοκρυσταλλικού οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transport layer) σε οργανικά φωτοβολταϊκής διάταξης (OPV). Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με σύνθεση ZnO στο εργαστήριο και χρήση αυτού ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL) στη μετέπειτα τεχνική στρώσης επιπέδων. Ο ψευδάργυρος αποτελεί νέο αντικείμενο έρευνας κυρίως γιατί θεωρείται ότι ομαλοποιεί τις μεταξύ του επιφάνειες για πιο λεία αποτελέσματα.

Αν και ελκυστικά οικονομική λύση, τα οργανικά φωτοβολταϊκά υπόκεινται συνεχώς σε διεργασίες βελτίωσης για την αντιμετώπιση σημαντικών περιορισμών. Περιορισμοί όπως η φασματική κάλυψη οργανικών ζωνών καθώς και η μορφολογία, οδηγούν μεταξύ διαφόρων τεχνικών και στην εξέταση προσθήκης νέων στρωμάτων. Παγκόσμιος στόχος έχει τεθεί η κατασκευή ενός φωτοβολταϊκού κελιού που θα πληροί τη μέγιστη σταθερότητα και απόδοση με υλικά χαμηλού κόστους και μεγάλης διάρκειας ζωής. Μέχρι και σήμερα αποτελεί αντικείμενο σχολαστικής έρευνας και διθυραμβικών σχολίων για τη χρησιμότητά του.

Εισαγωγή

Κάθε διαταραχή μιας φαινομενικής ισορροπίας συνεπάγεται άμεση ή έμμεση μεταβολή του συστήματος. Η ανάγκη για να ερμηνεύουμε τις αλλαγές αυτές εδραίωνε τη δημιουργία μιας ουσιαστικά λογιστικής έννοιας, που προκύπτει από τη δυνατότητα πρόβλεψης της εξέλιξης ή της κίνησης ενός συστήματος. Η Ενέργεια συστήνεται και αποκτάται μέσω ποικίλων μορφών, είτε ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική, υδροηλεκτρική κ.α είτε μη ανανεώσιμων που προκύπτουν από ορυκτά καύσιμα όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.

Η αλόγιστη εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων προς παραγωγή ενέργειας, έφερε σε ένα τέλμα την επιστημονική αλλά και βιομηχανική κοινότητα αφού πέρα από την εξάντληση των πηγών επέφερε δυσεπίλυτα προβλήματα περιβαλλοντολογικού χαρακτήρα. Όσο η χρήση υδρογονανθρακικών ενώσεων αυξάνεται τόσο ο ρυθμός έκλυσης αερίων (CO_2) ξεπερνά τα φυσικά όρια με χειρότερη συνέπεια την υπερθέρμανση του πλανήτη που απειλεί την ισορροπία όλων των μορφών ζωής. Για τους λόγους αυτούς η προσοχή στράφηκε προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και μεταξύ όλων στην υψηλότερου ποσοστού διαθέσιμη, ηλιακή ενέργεια. Αξιοσημείωτο είναι ότι μια πολύ μικρή ποσότητα ηλιακής ενέργειας καθίσταται ικανή να καλύψει την απαιτούμενη ενέργεια παγκοσμίως.

Η μηδενική ρύπανση, η μεγάλη διάρκεια ζωής, το μηδενικό κόστος παραγωγής καθώς και η δυνατότητα επέκτασης ενισχύουν την άποψη για προσφυγή προς τη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ως μέσο μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια καθίστανται τα φωτοβολταϊκά στοιχεία (Φ/Β).



Εικόνα 1: Φωτοβολταϊκό πάνελ.

Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ένα καθαρότερο περιβάλλον, η δημιουργία ευκαιριών απασχόλησης, και η ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού αποτελούν τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε σχέση με τις παραδοσιακές πηγές ενέργειας. Επιπρόσθετα, με τη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας υπάρχει δυνατότητα μείωσης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και άλλων ρύπων. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην εδραίωση του ενεργειακού εφοδιασμού με την παροχή εγχώριων πόρων ενέργειας αποφεύγοντας την εξάρτηση από την εισαγόμενη ενέργεια και τα ορυκτά καύσιμα.

Σήμερα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν περίπου το ένα τέταρτο της παγκόσμιας ικανότητας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και προμηθεύουν περίπου το 20 % της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.



Εικόνα 2: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας οι οποίες εξαρτώνται άμεσα ή μια από την άλλη.

Ηλιακή Ακτινοβολία

Αδιαμφισβήτητα, ο ήλιος είναι η πηγή όλης της ζωής στη Γη. Είναι ένα εξαιρετικά ζεστό, αυτόφωτο σώμα αποτελούμενο από αέρια (κυρίως υδρογόνο και ήλιο) στο κέντρο του ηλιακού συστήματος. Η ηλιακή ακτινοβολία αντιπροσωπεύει μια τέτοια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας συνεχούς ροής για τη Γη. Ο ήλιος αποδίδει $1,7 \times 10^{14}$ kW ενέργειας στη Γη, η οποία είναι περίπου 10.000 φορές περισσότερη από ό,τι η σημερινή κατανάλωση ενέργειας. Η ενέργεια που δέχεται η Γη από τον ήλιο σε

μόλις μία ώρα είναι ίση με το συνολικό ποσό της ενέργειας που καταναλώνεται από τους ανθρώπους σε ένα έτος.

Η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες μορφές. Η άμεση αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας χρησιμοποιεί την ενέργεια ως φωτισμό (ως επί το πλείστον στην περιοχή του ορατού μήκους κύματος) ή θερμότητα (υπέρυθρη περιοχή μήκους κύματος). Το φως χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας μέσω φωτοβολταϊκών, πράγμα που σημαίνει την άμεση μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια με συσκευές που ονομάζονται ηλιακά κύτταρα (solar cells), ή την παραγωγή φωτοχημικού υδρογόνου. Η θερμότητα χρησιμοποιείται κυρίως ως θερμαντήρας νερού σε ηλιακούς συλλέκτες. Η αιολική, η υδροηλεκτρική και η παραγωγή ενέργειας μέσω κυμάτων μπορούν να θεωρηθούν παραδείγματα της έμμεσης χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, η ενέργεια που μεταφέρεται από την ροή των ποταμών, με νερό από τις δεξαμενές, ή από παλιρροϊκό κύμα μετατρέπεται σε υδροηλεκτρική ενέργεια με τη χρήση των γεννητριών. Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης δημιουργεί βιομάζα, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αιθανόλης στην περίπτωση του ζαχαροκάλαμου ή του αραβοσίτου, ή για την παραγωγή βιοαερίου στην περίπτωση των οργανικών οικιακών αποβλήτων.

Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε μόλις το 1839 και χρησιμοποιήθηκε στα τέλη του 1950 για να εξυπηρετήσει πρακτικούς σκοπούς σε διαστημικές εφαρμογές. Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια στηρίζεται σε ιδιότητες ημιαγωγικών υλικών προς κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων ερμηνεύει ουσιαστικά τη δημιουργία ελεύθερων θετικών και αρνητικών φορτίων από την απορρόφηση ενέργειας – φωτόνια- που παρέχεται μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Η δημιουργία αυτή επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ημιαγωγικών φωτοενεργών στρωμάτων που διαχωρίζουν σε δυο περιοχές τα φορτία, μία περιοχή τύπου n- τύπου (συσσωρευμένο αρνητικό φορτίο) και μια p- τύπου (συσσωρευμένο θετικό φορτίο) μεταξύ των οποίων δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού. Το απορρέων δυναμικό αυτό και η σύνδεση της παραπάνω διάταξης με εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, φέρει σαν αποτέλεσμα τη βεβιασμένη κίνηση των φορτίων προς αντίθετες κατευθύνσεις προς παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Το πυρίτιο (Si) αποτελεί το κατά βάσιν φωτοενεργό στοιχείο πρόσμιξης σε ημιαγωγούς, με μεγάλες όμως απαιτήσεις επεξεργασίας. Ημιαγωγοί συντίθενται επίσης από συζυγή πολυμερή (οργανικές ενώσεις) με χαμηλό κόστος και χρήση σε ευρύ φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών, αλλά ακόμα φτωχών επιδόσεων. Τέλος, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στα νέας γενιάς υβριδικά φωτοβολταϊκά – συνδυασμός

οργανικών και ανόργανων υλικών- απλούστερης παρασκευής και χαμηλού κόστους.

Γενιές Φωτοβολταϊκών Κελιών

Έως τώρα, τα φωτοβολταϊκά κελιά έχουν κατηγοριοποιηθεί σε τρεις γενιές βάσει της χρονικής σειράς που ξεκίνησαν να αποτελούν θεμελιώδες κομμάτι στην κατασκευή ηλιακών κυψελίδων. Συγκεκριμένα,

1^{ης} ΓΕΝΙΑΣ (1G): Μεγάλα φωτοβολταϊκά κύτταρα πυριτίου (Si) που βασίζονται στο 86% περίπου της τρέχουσας φωτοβολταϊκής παραγωγής. Λόγω της υψηλής τους απόδοσης, αγγίζοντας την απόδοση σε single junction cells το 34%, χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε ηλιακές κυψελίδες. Σε γενικά πλαίσια, τα Si-based φωτοβολταϊκά κελιά θεωρούνται πιο αποτελεσματικά και μεγαλύτερης διάρκειας συγκριτικά με αυτά που δεν περιέχουν Si. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα, στη χρήση του Si, είναι το μεγάλο κόστος παραγωγής (κόστος του υλικού αλλά και στις τεχνολογίες παραγωγής). Η έκθεση του σε μεγάλες θερμοκρασίες, απειλεί επίσης με αποσταθεροποίηση και μείωση της αποτελεσματικότητας συγκριτικά με ηλιακά κελιά 2^{ης} γενιάς. Υπάρχουν τέσσερις τύποι κυψελών με βάση το πυρίτιο (Si) που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ηλιακών συλλεκτών, ιδιαίτερα για οικιακή χρήση.

Φ/Β Μονο-κρυσταλλικού Πυριτίου (Single-crystal Silicon)

Αποτελεί την πρώτη τεχνολογική κατασκευή φωτοβολταϊκού κελιού. Κατασκευασμένα από λεπτά πλακίδια πυριτίου υπό προσεκτικά ελεγχόμενες διαδικασίες, τα μονοκρυσταλλικά αυτά κελιά φέρουν υψηλές αποδόσεις και αποτελεσματικότητα, με κίνδυνο όμως την αποσταθεροποίηση σε αυξανόμενες θερμοκρασίες.

Φ/Β Πολυ-κρυσταλλικού Πυριτίου (Multi-crystalline Silicon)

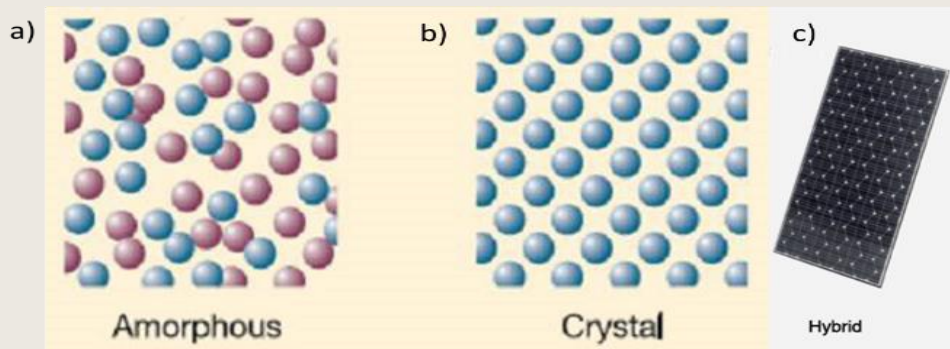
Αποτελεί φθηνότερη λύση συγκριτικά με την παραγωγή μονοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών. Καθώς οι συνθήκες ανάπτυξης δεν είναι αυστηρά ελεγχόμενες, τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά κατασκευάζονται από ράβδους λιωμένου και επανακρυσταλλομένου πυριτίου, τα οποία κόβονται σε λεπτά τμήματα όπου κατασκευάζεται η κυψέλη του φωτοβολταϊκού. Παρόλο που το κόστος παραγωγής τους είναι χαμηλότερο, η απόδοσή τους είναι ελαφρά μειωμένη με υψηλότερη απόδοση από την Trina Solar, 21,1 %.

Φ/Β Άμορφου Πυριτίου (Amorphous or Thin Silicon)

Αντί των αυξανόμενων κρυστάλλων πυριτίου όπως γίνεται στους δύο προηγούμενους τύπους ηλιακών κελιών, το πυρίτιο εναποτίθεται σε ένα πολύ λεπτό στρώμα σε ένα υπόστρωμα - όπως μέταλλο, γυαλί ή ακόμα και πλαστικό, με πολλές εφαρμογές σε καθημερινές συσκευές (π.χ. υπολογιστές, μικρές ηλεκτρονικές συσκευές κλπ.). Οι μέθοδοι παραγωγής είναι περίπλοκες, αλλά λιγότερο ενεργειακά έντονες από τις κρυσταλλικές πλάκες και οι τιμές έχουν πέσει καθώς οι πίνακες παράγονται μαζικά χρησιμοποιώντας αυτή τη διαδικασία. Ένα πλεονέκτημα της χρήσης πολύ λεπτών στρώσεων πυριτίου είναι ότι τα πλαίσια μπορούν να γίνουν εύκαμπτα και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν κυρίως σε καμπύλες ή εύκαμπτες επιφάνειες. Το μειονέκτημα των άμορφων πάνελ είναι ότι είναι πολύ λιγότερο αποδοτικές ανά μονάδα επιφάνειας (έως 10%, AIST 13,6%) και γενικά δεν είναι κατάλληλες για εγκαταστάσεις στέγης που συνήθως απαιτείται σχεδόν διπλάσιος χώρος από την επιφάνεια του πάνελ για την ίδια ισχύ παραγωγή. Το φθηνό όμως κόστος κατασκευής τους τα καθιστά ιδανικά σε εφαρμογές όπου δεν απαιτείται υψηλή απόδοση.

Φ/Β Υβριδικού Πυριτίου (Hybrid Silicon cells)

Μια πρόσφατη τάση στη βιομηχανία είναι η εμφάνιση υβριδικών κελιών πυριτίου και πολλές εταιρείες διερευνούν τώρα τρόπους συνδυασμού διαφορετικών υλικών για να κάνουν τα ηλιακά κύτταρα με καλύτερη απόδοση, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και με μειωμένο κόστος.



Εικόνα 3: Μια πιο προσεκτική ματιά στη συλλογή ενέργειας α) ενός άμορφου ηλιακού στοιχείου του οποίου το ακανόνιστο σχήμα της κυψέλης άμορφου πυριτίου επιτρέπει μεγαλύτερη απορρόφηση φωτός αφήνοντας αυτά τα κελιά πολύ λεπτά και ακόμη εύκαμπτα β) κρυσταλλικό ηλιακό κελί και γ) υβριδικό ηλιακό κελί.

2^{ης} ΓΕΝΙΑΣ (2G)

Ονομάζονται και κελιά λεπτού υμενίου (thin-film cells). Έχουν χαμηλότερο κόστος παραγωγής, συγκριτικά με τα πρώτης γενιάς αλλά και χαμηλότερες αποδόσεις. Τα πιο επιτυχημένα υλικά για το 2G είναι άμορφο πυρίτιο, CuIn (Ga) Se₂ (CIGS), CdTe / CdS, τα οποία εναποτίθενται σε λεπτά υποστρώματα. Οι συσκευές που βασίζονται σε αυτά τα υλικά μπορούν να αποδώσουν απόδοση εργαστηρίου μέχρι 20% (ZSW 21,7%, First Solar 21,5%), αλλά η αποτελεσματικότητα των μονάδων φτάνει μόλις το 14% λόγω δυσκολιών στην παραγωγή ομοιόμορφων φιλμ μεγάλης κλίμακας. Ωστόσο, η ευελιξία των Φ/Β δεύτερης γενιάς πετυχαίνει την εφαρμογή αυτών σε ποικίλες επιφάνειες εκτιμώντας ότι θα κυριαρχήσει μελλοντικά στην “ηλιακή” αγορά αποδίδοντας πολύ υψηλές αποδόσεις.

3^{ης} ΓΕΝΙΑΣ (3G)

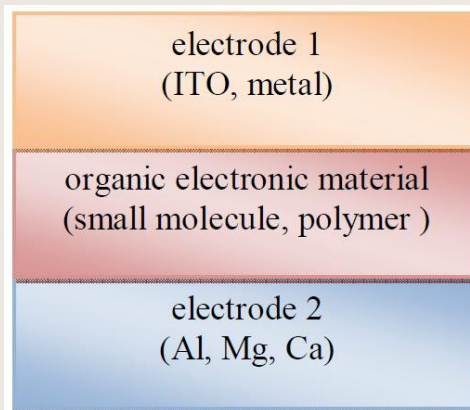
Αποτελεί μια γενιά η οποία δεν χρησιμοποιεί ως ύλη το πυρίτιο. Συγκεκριμένα, τα τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκά περιλαμβάνουν ηλιακά κελιά, τα οποία δεν χρησιμοποιούν τη δομή διακλάδωσης p-n που χρησιμοποιείται σε παραδοσιακά ηλιακά κελιά ημιαγωγών, όπως του πυριτίου. Η τρίτη γενιά περιέχει ένα ευρύ φάσμα δυναμικών και αποδοτικών ηλιακών καινοτομιών, όπως: Νανοκρυσταλλικά ηλιακά κελιά TiO₂ (DSSCs), μοριακά οργανικά ηλιακά κελιά (MOSC) και πολυμερή οργανικά ηλιακά κελιά (PSCs).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλούν σήμερα, τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OSCs), τα οποία υπόκεινται σε συνεχή εξέλιξη λόγω των πολυάριθμων ωφέλιμων χαρακτηριστικών που διαθέτουν. Κατασκευή με εύκαμπτα υποστρώματα, παραγωγή με φθηνές τεχνικές εναπόθεσης χαμηλής θερμοκρασίας, το επεξεργασμένο διάλυμα, η διαφάνεια και η χρήση φτηνών πρώτων υλών είναι κάποιες από τις ικανότητες των οργανικών ημιαγωγών που έχουν μονοπωλήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Παρακάτω αναφέρονται οι κατηγορίες των οργανικών φωτοβολταϊκών με πιο λεπτομερή ματιά.

➤ Οργανικά Φωτοβολταϊκά Μονού Στρώματος (Single Layer OPVs)

Το πρώτο οργανικό φωτοβολταϊκό βασίστηκε σε ένα ενεργό στρώμα κατασκευασμένο από ένα μόνο υλικό (single layer solar cell), το οποίο περικλείεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, διαφορετικού έργου εξόδου, σε μορφή "sandwich" (Εικόνα 4). Το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι διάφανο ώστε να μπορεί να περνά η ηλιακή ακτινοβολία και να φτάνει στο φωτοευαίσθητο στρώμα. Με την απορρόφηση του φωτός δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Coulomb και καλούνται singlet εξιτόνια.

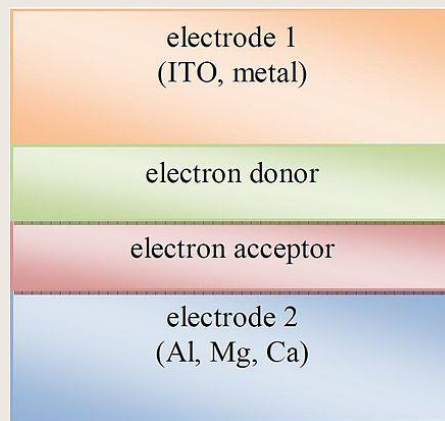
Δεδομένου ότι η ενέργεια σύνδεσης τους στους οργανικούς ημιαγωγούς είναι μεταξύ 0.5 και 1.0 eV, τα εξιτόνια θα πρέπει να διαχωριστούν τελικά για να προκύψει φωτόρευμα. Ωστόσο η ενέργεια σύζευξης των εξιτονίων είναι μεγάλη και η διάσπαση τους σε ηλεκτρικά φορτία, ηλεκτρόνια και οπές, δεν γίνεται αυθόρμητα. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε το σημαντικότερο μειονέκτημα της δομής πράγμα που φάνηκε και στις αποδόσεις (0.1%). Επιπρόσθετα στις διατάξεις μονού στρώματος, η κινητικότητα των φορέων μέσα στο ενεργό στρώμα ήταν χαμηλές, γεγονός που οδηγούσε σε επανασύνδεση των φορέων. Για τον λόγο αυτό οι ερευνητές εισήγαγαν ένα δεύτερο στρώμα.



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης μονού στρώματος. Ενδιάμεσα των δυο ηλεκτροδίων βρίσκεται το ενεργό στρώμα.

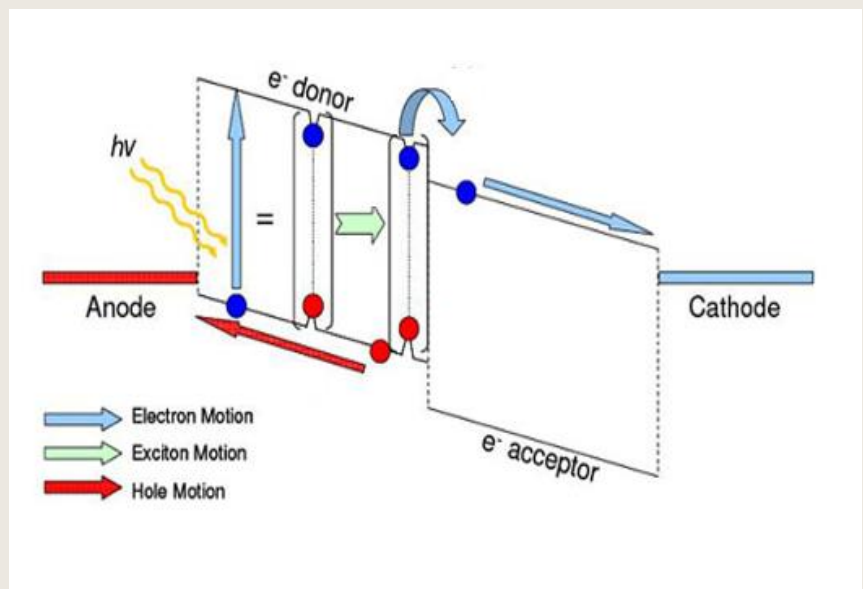
➤ **Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διπλού Στρώματος (Bilayer OPVs)**

Η εισαγωγή ενός δεύτερου στρώματος οργανικού ημιαγωγού οδήγησε σε σημαντική πρόοδο στον τομέα της απόδοσης που όμως παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα. Το πρώτο οργανικό φωτοβολταϊκό με δύο στρώσεις (bilayer solar cell) παρουσιάστηκε από τον Ching Tang στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διάταξη ήταν το οξείδιο του ινδίου κασσιτέρου (ITO) / φθαλοκυανίνη χαλκού (CuPc) / παράγωγο τετρακαρβοξυλικού περυλενίου (PV)/ ασήμι (Ag). Η απόδοση τους ήταν της τάξης του 1%, δηλαδή 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή του μονού στρώματος αλλά σημαντικά χαμηλότερη από τις αντίστοιχες των ανόργανων φωτοβολταϊκών συσκευών (Εικόνα 5) .



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση οργανικού φωτοβολταϊκού διπλού στρώματος. Στην ενεργό περιοχή, ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται δύο οργανικοί ημιαγωγοί.

Η εικόνα δεξιά (Εικόνα 6) αποτελεί μια απεικόνιση του φωτοενεργού στρώματος στα bilayer OPVs. Μια σχετικά περίπλοκη διαδικασία κατά την οποία γίνεται η διάσπαση του εξιτονίου μέσα στο φωτοενεργό στρώμα και συγκεκριμένα στον δότη. Οι ενεργειακές ζώνες των δύο επαπτόμενων οργανικών στρωμάτων δημιουργούν



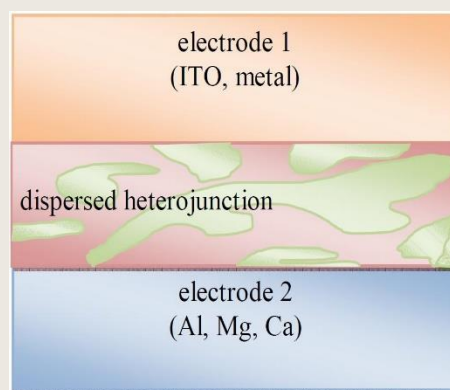
ένα σκαλοπάτι για τη διάσπαση του εξιτονίου και τη μεταφορά των φορέων (ηλεκτρονίου-οπής) στα ανάλογα ηλεκτρόδια. Σημαντική παρατήρηση για την περαιτέρω πορεία των οργανικών φωτοβολταϊκών αποτέλεσε το γεγονός ότι τα εξιτόνια τείνουν να διασπώνται στη διεπιφάνεια του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, πράγμα που οδήγησε τους ερευνητές στην αναζήτηση μια διαφορετικής δομής της ενεργής περιοχής.

➤ Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διεσπαρμένης Ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction)

Στις αρχές τις δεκαετίας του 1990, ξεκίνησε η εφαρμογή μίας νέας ιδέας κατά την οποία η απορρόφηση του φωτός είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με τα φωτοβολταϊκά δυαδικού μίγματος. Τα φωτοβολταϊκά αυτά ονομάστηκαν οργανικά

φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής (bulk heterojunction solar cells - BHJ) και περιγράφουν ένα μίγμα δότη/δέκτη ηλεκτρονίων. Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο BHJ, ήταν ένα μίγμα poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene], MEH-PPV, σαν δότης ηλεκτρονίων και cyano-PPV σαν δέκτης ηλεκτρονίων. Έτσι, στην διεπιφάνεια δότη-δέκτη το εξιτόνιο διασπάται και το ηλεκτρόνιο συλλέγεται από το υλικό με τη μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια ενώ η οπή από το υλικό με το χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού. Προϋπόθεση ώστε να γίνει αυτό είναι η διαφορά στα δυναμικά των δύο υλικών του BHJ να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύζευξης εξιτονίου ($> 0.3 \text{ eV}$) ώστε αυτό να μπορεί να διασπαστεί. Το πλεονέκτημα αυτών των διατάξεων είναι ότι γίνεται πλέον εφικτός ο διαχωρισμός του εξιτονίου σε όλο το εύρος του ενεργού στρώματος, και καθ' αυτό τον τρόπο δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών παντού μέσα στο φιλμ.

Στο ακόλουθο σχήμα απεικονίζεται η διάταξη ενός οργανικού φωτοβολταϊκού διεσπαρμένης ετεροεπαφής όπου ο δότης και ο δέκτης ηλεκτρονίων έχουν την μορφή μίγματος στο ενεργό στρώμα.

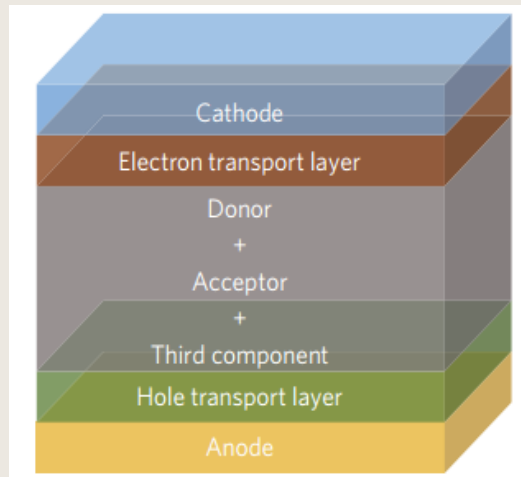


Εικόνα 7: Bulk heterojunction solar cells – BHJ. Ο δότης και ο δέκτης βρίσκονται αναμεμιγμένοι μέσα στο φωτοενεργό στρώμα.

➤ Οργανικά Φωτοβολταϊκά Τριαδικού Μίγματος (ternary OPVs)

Τα ηλιακά κύτταρα για τη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια βασίζονται σε ηλεκτρικά αγώγιμα οργανικά πολυμερή τα οποία προσφέρουν μία απλή και δυνητικά χαμηλού κόστους διαδρομή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Η συσκευή αποτελείται από πολλά στρώματα τα οποία αυξάνουν την απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών συστημάτων (OPV). Τα πολυμερικά μίγματα έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν αποτελεσματικά την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική αλλά και να διατηρούν την απλότητα και το χαμηλό κόστος κατασκευής μιας συσκευής. Έτσι αναπτύσσονται OPV συσκευές που βασίζονται σε μίγματα τριών οργανικών υλικών. Τα τριαδικά μίγματα φτιάχνονται σε ένα ενιαίο λεπτό φιλμ χρησιμοποιώντας τεχνικές εκτύπωσης. Κατασκευάζονται συσκευές από αυτά τα λεπτά φιλμ οι οποίες χαρακτηρίζονται και αναπτύσσουν μια

βασική κατανόηση του πώς το τριαδικό μίγμα επηρεάζει την απόδοση των φωτοβολταϊκών. Οι αλληλεπιδράσεις μέσα σε αυτά τα συστήματα μεταξύ των τριών συστατικών μπορεί να παρέχουν μοναδικές βελτιώσεις στην απόδοση της συσκευής.



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης τριαδικού μίγματος. Το τρίτο συστατικό βρίσκεται και αυτό στο φωτοενεργό στρώμα μαζί με τον δότη και τον δέκτη ηλεκτρονίων.

Το τρίτο συστατικό μπορεί να δράσει μέσω τεσσάρων διαφορετικών μηχανισμών: α) μεταφοράς φορτίου, β) μεταφοράς ενέργειας, γ) παράλληλης σύνδεσης ή δ) μηχανισμό κράματος. Ο τρόπος με τον οποίο θα δράσει το τρίτο συστατικό εξαρτάται από τα ενεργειακά του επίπεδα σε σχέση με τα ενεργειακά επίπεδα του δότη και του δέκτη. Πιο αναλυτικά οι μηχανισμοί δράσης:

➤ Περοβσκίτες (PEROVSKITES)

Τέλος, μια νέα κατηγορία υβριδικών φωτοβολταϊκών κελιών έχει κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον αφού σημειώνει αυξημένες αποδόσεις που φτάνουν έως και 20%. Οι perovskites αποτελούν συνδυασμό οργανικών και ανόργανων υλικών και σχηματίζουν λεπτά φιλμ (thin-films) σε σχετικά αυστηρές συνθήκες.

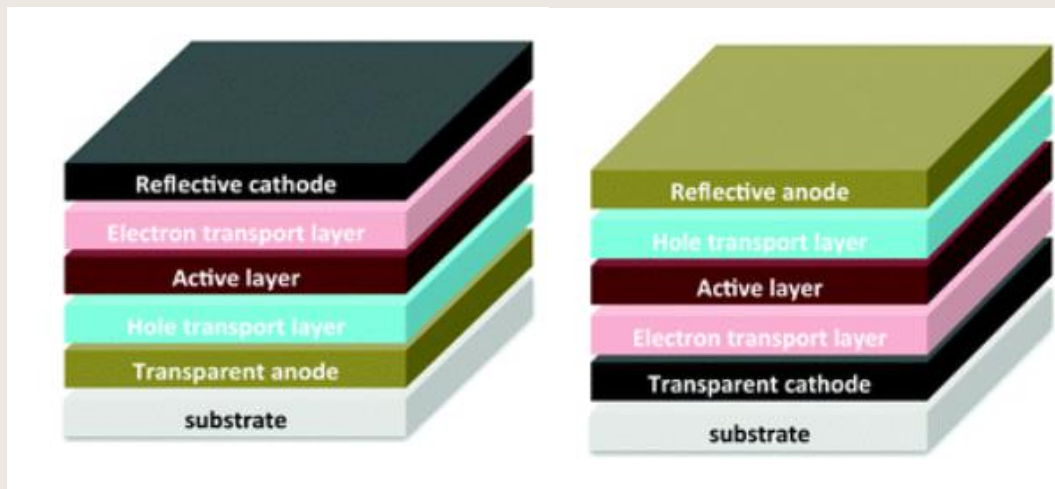


Εικόνα 9: Κρυσταλλική δομή ενός perovskite (εδώ CaTiO_3)

Τυπική Διάταξη Φωτοβολταϊκού Κελιού

Για την κατανόηση της κατανομής των ενεργειακών επιπέδων των υλικών σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό, είναι αναγκαίο να δημιουργηθεί μία υποθετική διάταξη. Στην Εικόνα 11 αναπαρίσταται η αρχιτεκτονική δομή ενός φωτοβολταϊκού κελιού, κανονικής δομής, η οποία αποτελείται από έξι επιμέρους στρώματα με το πρώτο στρώμα να αντιστοιχεί στο υπόστρωμα βάσης (substrate) του οποίου το υλικό είναι κυρίως γυαλί (SiO_2). Σε κάθε περίπτωση πρέπει να είναι διάφανο για να μπορεί να εισέλθει στα υπόλοιπα στρώματα η ακτινοβολία. Στο δεύτερο στρώμα χρησιμοποιείται το ITO (Indium Tin Oxide), το οποίο λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο ανόδου. Επιλέχθηκε διότι είναι εύκαμπτο, σχεδόν διάφανο και παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Στο ITO συλλέγονται οι οπές. Το τρίτο στρώμα περιλαμβάνει ένα υπόστρωμα HTL (Hole Transport Layer), το οποίο λειτουργεί ως φίλτρο των ηλεκτρονίων επιτρέποντας έτσι τη διέλευση σχεδόν μονάχα των οπών. Αξίζει να σημειωθεί ότι συνηθίζεται η χρήση του PEDOT:PSS. Το τέταρτο στρώμα περιλαμβάνει το ενεργό τμήμα της διάταξης όπου δημιουργούνται τα εξιτόνια. Αν η διάταξη είναι τύπου τριαδικού μίγματος, τότε στο ενεργό στρώμα πέρα από το δότη και το δέκτη υπάρχει και ένα τρίτο σώμα. Τα τρία συστατικά βρίσκονται όλα μαζί αναμεμιγμένα μέσα στο ενεργό στρώμα. Οι αλληλεπιδράσεις μέσα σε αυτά τα συστήματα μεταξύ των τριών συστατικών μπορεί να παρέχουν μοναδικές βελτιώσεις στις φωτοβολταϊκές παραμέτρους και κατ' επέκταση στην απόδοση της συσκευής. Όσον αφορά στο πέμπτο στρώμα, περιλαμβάνει το υπόστρωμα ETL (Electron Transport Layer), το οποίο λειτουργεί σαν φίλτρο οπών, επιτρέποντας τη διέλευση μόνο των ηλεκτρονίων. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις παραλείπεται στην κανονική διάταξη του OPV. Το τελευταίο στρώμα περιλαμβάνει το τελευταίο υπόστρωμα του υμενίου. Το υλικό του είναι συνήθως κάποιο μέταλλο (Al, Ag, Mg, Ca) και λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου. Εκεί συλλέγονται τα ηλεκτρόνια και έχει χαμηλό έργο εξόδου.

Υπάρχουν δυο ειδών αρχιτεκτονικές, στα οργανικά φωτοβολταϊκά, η κανονική και ανεστραμμένη διάταξη (conventional and inverted).



Εικόνα 11: Αριστερά: Αρχιτεκτονική δομή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού με κανονική διάταξη. Ως ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιείται το ITO, ενώ από πάνω επιστρώνεται το HTL. Σαν ηλεκτρόδιο καθόδου χρησιμοποιείται κάποιο μέταλλο με χαμηλό έργο εξόδου. Δεξιά: Ανεστραμμένη διάταξη ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού. Το ITO λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου.

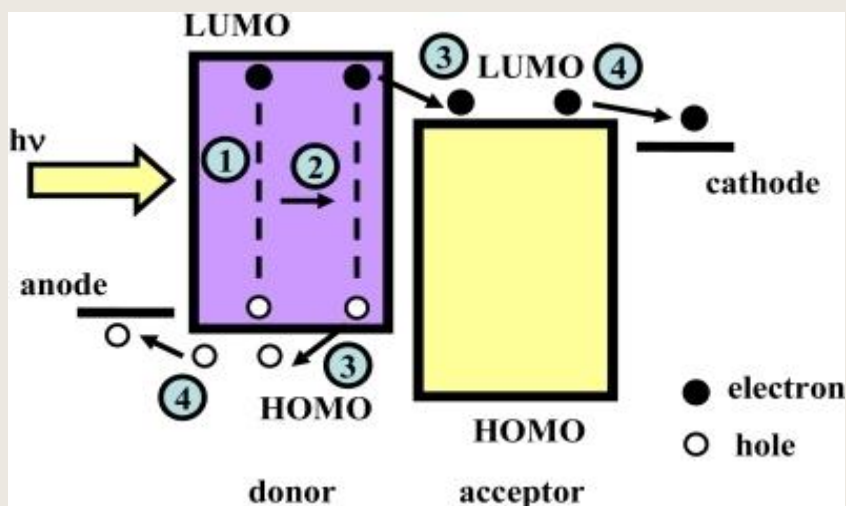
Στην ανεστραμμένη διάταξη το ITO λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου και συλλέγει τα ηλεκτρόνια ενώ η στιβάδα ETL τοποθετείται ανάμεσα στο διάφανο ηλεκτρόδιο καθόδου και στο φωτοενεργό στρώμα. Η στιβάδα HTL ενσωματώνεται ανάμεσα στο φωτοενεργό στρώμα και στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Ως ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιούνται υλικά με υψηλό έργο εξόδου.

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η ανεστραμμένη διάταξη παρατείνει τον χρόνο ζωής της συσκευής λόγω των υλικών που χρησιμοποιούνται καθώς και το ETL (μετα την κάθοδο) είναι πιο διαπερατό από το HTL (διαπερνούν περισσότερα e). Για παράδειγμα ως ETL χρησιμοποιούνται υλικά τα οποία δεν είναι όξινα και έτσι δεν επηρεάζουν τα υπόλοιπα στρώματα. Μάλιστα, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ανεστραμμένη διάταξη παρουσιάζει καλή απόδοση ακόμα και μετά από 250 ώρες συγκριτικά με την κανονική διάταξη.

Εξιτόνιο

Σε έναν ανόργανο ημιαγωγό, ο οποίος βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση, η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας άδεια. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου κατάλληλης ενέργειας ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνει πίσω του μία άδεια θέση η οποία ονομάζεται οπή. Το ηλεκτρόνιο με το αρνητικό φορτίο στην υψηλότερη κατάσταση συνδέεται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων (δυνάμεις Coulomb) με την οπή που έχει θετικό φορτίο και βρίσκεται στην χαμηλότερη κατάσταση. Αυτή η σύνδεση των ετερόνυμων φορτίων ονομάζεται εξιτόνιο (exciton).

Όπως αναφέρθηκε στο ενεργό στρώμα βρίσκονται ο δότης και ο δέκτης ηλεκτρονίων. Στην παρακάτω εικόνα ο δότης που συνήθως είναι ένα συζυγιακό πολυμερές, απορροφά ηλιακή ακτινοβολία (φωτόνια) και έτσι ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό HOMO στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο LUMO. Κατά τη διέγερση του ηλεκτρονίου δημιουργείται στο HOMO μία οπή και έτσι σχηματίζεται το εξιτόνιο (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής). Αρχικά σχηματίζονται πολαρόνια ηλεκτρονίου και πολαρόνια οπής, τα οποία στη συνέχεια έλκονται μεταξύ τους με δυνάμεις Coulomb και συνδέονται ανά ζεύγη για το σχηματισμό εξιτονίων. Τα εξιτόνια αυτά, καλούνται επίσης πολαρονικά (polaron excitons), κάθε ένα από τα οποία έχει συνολικό φορτίο ίσο με το μηδέν. Είναι προφανές ότι τα πολαρονικά εξιτόνια δεν μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο αλλά ενέργεια. Έτσι λοιπόν ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε «ελεύθερα» φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Η βιωσιμότητα των ηλεκτρονίων στη διεγερμένη κατάσταση είναι μικρή, γιατί το ηλεκτρόνιο και η οπή μπορούν να ανασυνδυαστούν με εκπομπή ενός φωτονίου.



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας δημιουργίας του εξιτονίου στον δέκτη ηλεκτρονίων και τη μεταφορά αυτών προς την κάθοδο.

Υλικά

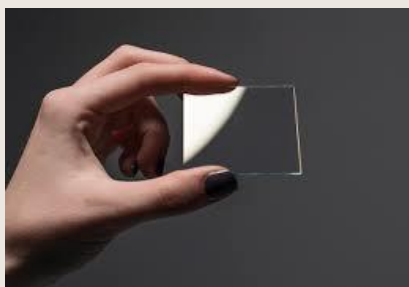
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα κάθε στοιβάδα αποτελείται από διαφορετικό υλικό. Το κάθε ένα έχει και συγκεκριμένες ιδιότητες που εξυπηρετούν την κατασκευή μιας τελικής συσκευής με επιθυμητά αποτελέσματα.

ΚΑΘΟΔΟΣ/ΑΡΝΗΤΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ

Ένα ηλεκτρόδιο σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο (electrochemical cell) αναφέρεται είτε ως άνοδος είτε ως κάθοδος. Η άνοδος ορίζεται ως το ηλεκτρόδιο στο οποίο τα ηλεκτρόνια αφήνουν το στοιχείο και λαμβάνει χώρα οξείδωση και η κάθοδος ως το ηλεκτρόδιο στο οποίο τα ηλεκτρόνια εισέρχονται στο στοιχείο και λαμβάνει χώρα αναγωγή. Κάθε ηλεκτρόδιο μπορεί να γίνει είτε άνοδος είτε κάθοδος, ανάλογα με την φορά του ρεύματος μέσα από το κελί.

Στο παρόν πείραμα όπου εκτελείται σε inverted μορφή (ανάποδη δομική κατασκευή από την conventional) ως κάθοδος λειτουργεί το ITO (στην αντίστοιχη conventional το ITO θα λειτουργούσε ως άνοδος). Η ανώτερη σταθερότητα, η διαφάνεια και η αγωγιμότητα είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που πρέπει να κατέχει το ηλεκτρόδιο ώστε να μη δημιουργεί προβλήματα στα εσωτερικά επίπεδα του Φ/B.

Οι διαστάσεις των υποστρωμάτων επικαλυμμένα με ITO είναι μεγέθους 20x15x1.1 mm, έχει πάχος ITO περίπου 100 nm και επιφανειακή αντίσταση ~ 20 Ω/sq.



Εικόνα 13: Επιστρωμένο γυαλί με ITO

Στρώμα μεταφοράς οπών (ρυθμιστικό στρώμα)

Προκειμένου να επιτευχθούν καλές επιδόσεις από ένα OSC, είναι υποχρεωτική η εισαγωγή ενός στρώματος HTL μεταξύ της οργανικής δραστικής στιβάδας και του άνω ηλεκτροδίου μετάλλου. Διαφορετικά, η συσκευή θα έχει πολύ χαμηλή απόδοση ή και καθόλου λειτουργία. Το πρόβλημα δημιουργείται όταν τόσο το πολυμερές δότης όσο και το μόριο αποδέκτη «αγγίζουν» και τα δύο ηλεκτρόδια. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια του δέκτη σχηματίζονται σε μια διεπαφή πολύ κοντά στην ITO ανόδου, η οποία τυπικά συλλέγει τις τρύπες. Για να λειτουργήσει επιτυχώς ένα στρώμα μεταφοράς οπών θα πρέπει να υποστηρίζει κάποια χαρακτηριστικά όπως υψηλή διαφάνεια στο ορατό εύρος (πάνω από 80%), καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλο έργο εξόδου (ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να αποδεσμευτεί ένα ηλεκτρόνιο). Μέχρι σήμερα, οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες HTLs σε πολυμερή BHJ είναι το PEDOT: PSS, ή οξείδια

μετάλλων, όπως MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 , NiO . Στο συγκεκριμένο πείραμα ως HTL χρησιμοποιήθηκε το MoO_3 .

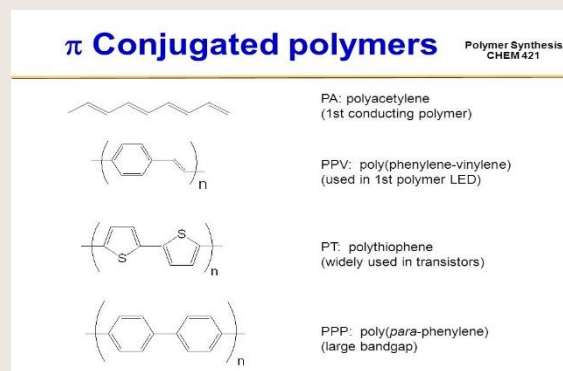
Φωτοενεργά υλικά

Στα OSCs η κύρια διαφορά μεταξύ των τριών διαφορετικών δομών ήταν η "σχεδίαση" του φωτοενεργού στρώματος. Όπως σημειώθηκε προηγουμένως, οι συσκευές που θα παρουσιαστούν θα χαρακτηρίζονται από πολυμερή -φουλερένιο (ή ηλεκτροφόρο Donor-Acceptor αντιστοίχως) με BHJ.

ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Στη φυσική των ημιαγωγών, ένας δότης είναι ένα άτομο το οποίο όταν προστεθεί σε ένα ημιαγωγό (π. Χ. Πλέγμα Si) μπορεί να σχηματίσει μια περιοχή τύπου n, καθώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας αυξάνεται. Ένα μη συμπληρωμένο άτομο σε έναν ημιαγωγό μπορεί να συνεισφέρει ή να δωρίζει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στον κρύσταλλο με ιοντισμό και θετική φόρτιση. Για παράδειγμα, ένα άτομο της στήλης 5 του περιοδικού πίνακα υποκαθιστώντας ένα κανονικό άτομο κρυστάλλου γερμάνιου (Ge) ή πυριτίου (Si) είναι ένας δότης επειδή έχει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία μπορούν να αποκολληθούν και να προστεθούν στη ζώνη αγωγιμότητας του κρυστάλλου.

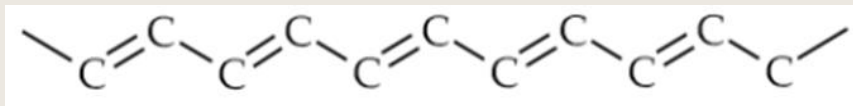
Συζευγμένα πολυμερή



Εικόνα 14: Μονομερή αλυσίδων συζευγμένων πολυμερών

Το 2000, ο A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid και H. Shirakawa απονεμήθηκαν το Βραβείο Νόμπελ στη Χημεία, όπως ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1977, ότι το χημικό ντόπινγκ των συζευγμένων πολυμερών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας του τελευταίου κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Συζευγμένα πολυμερή είναι μια νέα κατηγορία οργανικών υλικών με πολλά υποσχόμενες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Στην αυθεντική τους μορφή συμπεριφέρονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί, ενώ με την πρόσμιξη τους γίνονται αγωγοί. Μαζί με αυτές τις ηλεκτρικές ιδιότητες υπάρχουν τα εγγενή πλεονεκτήματα του πολυμερούς,

όπως το χαμηλό κόστος, η χαμηλή τοξικότητα και η ευκολία παρασκευής σε μεγάλη έκταση σε χαμηλό βάρος και εύκαμπτα υποστρώματα. Τα περισσότερα οργανικά υλικά ημιαγωγών είναι συζευγμένα πολυμερή που ουσιαστικά αποτελούνται από ένα γραμμικό πλαίσιο εναλλασσόμενων μονών και διπλών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα κατά μήκος της ραχοκοκαλιάς του πολυμερούς. Συζευγμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται σήμερα σε διάφορες οργανικές ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως τρανζίστορ, φωτοδιόδοι, διόδοι εκπομπής φωτός, ηλιακά κύτταρα, κλπ. Η αρχή της συμπεριφοράς αγωγιμότητας και ημι-αγωγιμότητας σε συζευγμένα πολυμερή, π.χ. πολυακετυλένιο, οφείλεται στην εναλλαγή μονών και διπλών δεσμών σε όλη τη μοριακή δομή τους, η οποία έρχεται ως αποτέλεσμα της χημικής συσχέτισης των ατόμων άνθρακα



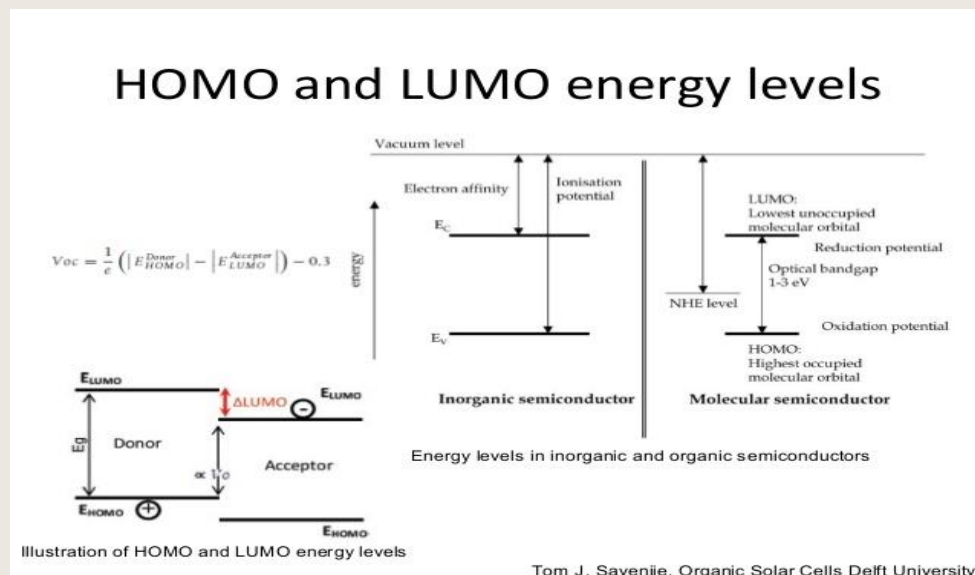
Εικόνα 15: Η ανθρακική αλυσίδα με

εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς.

Κάθε άτομο C στη βασική κατάσταση έχει μια ηλεκτρονική διαμόρφωση: 2 ηλεκτρόνια ($e-s$) σε 2s τροχιακό (με αντίστροφη περιστροφή) και ένα άλλο ζεύγος $e-s$ στο 2p τροχιακό (σθένους $e-s$).

Είναι γνωστό ότι ο άνθρακας μπορεί να σχηματίσει δύο τύπους δεσμών: ο σ -δεσμός σχηματίζεται από την επικάλυψη των υβριδισμένων τροχιακών των γειτονικών ατόμων που είναι προσανατολισμένα κατά μήκος της αλυσίδας. Έτσι, υπάρχουν τρία ομοεπίπεδα sp^2 υβριδισμένα τροχιακά ($2p_x, 2p_y, 2s$), τα οποία είναι υπό γωνία 120° μεταξύ τους. Επομένως σχηματίζονται τρεις δεσμοί σ , δύο με γειτονικά άτομα άνθρακα και ένας με ένα άτομο υδρογόνου. Τα υπόλοιπα έξω από επίπεδα (delocalized) p_z τροχιακά, καθένα που καταλαμβάνεται από ένα e^- , επικαλύπτονται με τα γειτονικά p_z τροχιακά για να σχηματίσουν δεσμούς (π -δεσμούς) που είναι κάθετα στην αλυσίδα. Αυτά τα $e-s$ απομακρύνονται κατά μήκος ολόκληρης της ραχοκοκαλιάς του πολυμερούς, όπου είναι και ο λόγος για τις αγωγίμες ιδιότητες των συζευγμένων πολυμερών. Τα αλληλεπικαλυπτόμενα p -τροχιακά τους δημιουργούν ένα σύστημα απομακρυσμένων $p-e-s$, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε ενδιαφέρουσες και χρήσιμες οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Επιπλέον, οι $\pi-e-s$ μπορούν να μετακινηθούν ευκολότερα από έναν δεσμό στο άλλο, πράγμα που κάνει τα συζευγμένα πολυμερή να είναι μονοδιάστατοι (1-D) ημιαγωγοί. Αυτή η επικάλυψη των p_z τροχιακών σχηματίζει δύο μοριακά τροχιακά, ένα δεσμικό π -τροχιακό το οποίο είναι το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) και ένα αντίθετο π^* -τροχιακό που είναι το χαμηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό (LUMO). Το π -τροχιακό και π^* -τροχιακό είναι ισοδύναμα με τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας ενός ανόργανου ημιαγωγού, αντίστοιχα. Η διαφορά μεταξύ του HOMO και του LUMO ονομάζεται διάκενο ζώνης

(E_g) του οργανικού υλικού. Οι οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός οργανικού υλικού καθορίζονται από το διάκενο ζώνης. Το κενό μειώνεται όταν η αλυσίδα του πολυμερούς είναι μακρύτερη. Παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων σε οργανικούς και ανόργανους ημιαγωγούς (Εικόνα 16)

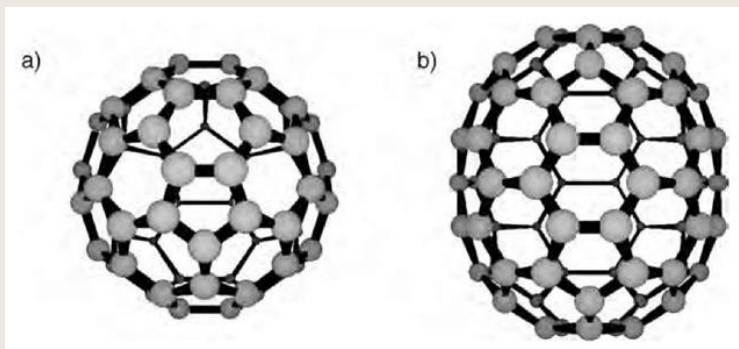


ΔΕΚΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Ένα μόριο που λαμβάνει ή δέχεται ηλεκτρόνια που μεταφέρονται σε αυτό από άλλη ένωση κατά τη διάρκεια μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Φουλερένια, παράγωγα φουλερενίου

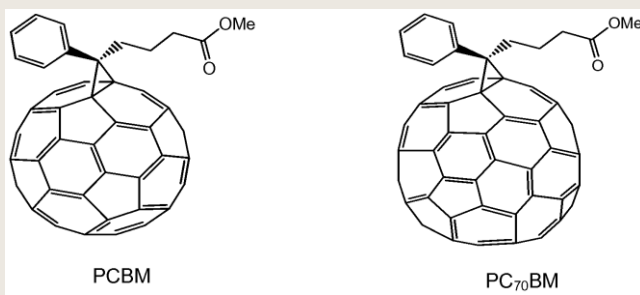
Το 1985, τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν από ερευνητές στο Πανεπιστήμιο Ράις. Πρόκειται για μια κατηγορία αλλότροπων άνθρακα που κατονομάστηκαν από τον Buckminster Fuller. Είναι μόρια που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από άνθρακα, με τη μορφή κοίλης σφαίρας, ελλειψοειδούς ή σωλήνα. Τα φουλλερένια είναι παρόμοια σε δομή με γραφίτη, η οποία αποτελείται από ένα φύλλο συνδεδεμένων εξαγωνικών δακτυλίων, αλλά περιέχουν πενταγωνικούς (ή μερικές φορές επταγωνικούς) δακτυλίους που εμποδίζουν το φύλλο να είναι επίπεδο.



Εικόνα 17: Τα δύο πιο κοινά φουλλερένια: α) C_{60} και β) C_{70} .

Το φουλλερένιο C_{60} έχει καλά συμμετρική δομή και παρουσιάζει καλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και, όπως είναι γνωστό, ένα μόριο C_{60} μπορεί να λάβει τέσσερα ηλεκτρόνια. Ως εκ τούτου, το C_{60} και τα παράγωγά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά αποδέκτη ηλεκτρονίων. Το 1992, ο Sariciftci et al. χρησιμοποίησε για πρώτη φορά C_{60} ως δέκτη ηλεκτρονίων και ανακάλυψε την επαγόμενη από τη φωτοκύτταρα υπέρτατη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ δότη ηλεκτρονίων και δέκτη. Αν και η C_{60} μπορεί να διαλυθεί σε χλωροβενζόλιο (CB) και διχλωροβενζόλιο (DCB), εμφανίζει πολύ περιορισμένη διαλυτότητα στους περισσότερους από τους συνήθως χρησιμοποιούμενους οργανικούς διαλύτες. Προκειμένου να βελτιωθεί η διαλυτότητα του και επίσης να αποφευχθεί ο σοβαρός διαχωρισμός φάσεων του μείγματος δότη / υποδοχέα, ο μεθυλεστέρας του [6,6] - φαινυλ- C_{61} -βουτυρικού οξέος (PC₆₀ BM) εφαρμόστηκε σε OPVs. Το 1995, Yu et al. έδειξαν ότι ο διαχωρισμός των φορτίων βελτιώνεται σημαντικά όταν τα υλικά δότη και δέκτη αναμειγνύονται σε ένα μη διηλεκτρικό διεισδυτικό δίκτυο. Την περασμένη δεκαετία, το PC₆₀ BM και το αντίστοιχο παράγωγο C_{70} (PC₇₀ BM) χρησιμοποιούνται κυρίως ως δέκτες σε OPVs. Σε σύγκριση με το PC₆₀BM, το PC₇₀BM διαθέτει ισχυρότερη απορρόφηση σε ορατό εύρος και, ως εκ τούτου, προσέλυσε πρόσφατα μεγάλο ενδιαφέρον.

Ωστόσο, το C_{70} είναι πιο ακριβό από το C_{60} λόγω της κουραστικής διαδικασίας καθαρισμού του, η οποία περιορίζει την εφαρμογή του. Οι μοριακές δομές των PC₆₀BM, PC₇₀BM παρατίθενται παρακάτω. Το PC₆₀BM είναι κρυσταλλική σκούρα καφέ σκόνη και διαθέτει καλή διαλυτότητα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες όπως χλωροφόρμιο, τολουόλιο και ο-διχλωροβενζόλιο (ODCB). Και τα δύο υλικά παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση στην υπεριώδη περιοχή, από 200 έως 400 nm, αλλά το PC₇₀BM εμφανίζει ισχυρότερη απορρόφηση στην ορατή περιοχή σε σύγκριση με το PC₆₀BM.



Εικόνα 18: Παράγωγα φουλερένιου α) $PC_{60}BM$ β) $PC_{70}BM$.

Ενδιάμεσο Στρώμα (Interlayer)

Ενδιάμεσο στρώμα: ένα στρώμα μεταξύ άλλων στρωμάτων

Είναι προτιμότερο για την διεπαφή της καθόδου να έχει μια χαμηλό έργο εξόδου για αποτελεσματική εξαγωγή ηλεκτρονίων. Ενώ τα Al και Ag είναι τα πιο συνηθισμένα υλικά ηλεκτροδίων, η διαδικασία θερμικής εξάτμισης συχνά μεταβάλλει την ποιότητα των μεταλλικών / οργανικών διεπαφών. Τα αντιδρώντα θερμά μεταλλικά άτομα μπορούν να οδηγήσουν σε χημική αλληλεπίδραση στη διεπαφή και διάχυση στην οργανική στιβάδα. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι εναλλακτικές προσεγγίσεις είναι επίσης ικανές για την απόθεση της καθόδου, όπως η επικάλυψη με ψεκασμό των νανοσωματιδίων Ag και η μεταφορά των πλεγμάτων Ag nanopowire. Ως εκ τούτου, συχνά χρησιμοποιούνται μέταλλα με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, όπως Ca, Mg, και Ba, για την προστασία του μεταλλικού / οργανικού περιβάλλοντος, ενώ καλύπτονται από το ηλεκτρόδιο Al ή Ag. Το μεταλλικό Ca με χαμηλή κατανάλωση εργασίας έχει χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της απόδοσης της συσκευής από την ανάπτυξη των πολυμερών διόδων. Η εισαγωγή Ca μεταξύ του ηλεκτροδίου Al και του πολυμερούς σχηματίζει μια ωμική επαφή που οδηγεί σε έναν υψηλό παράγοντα πλήρωσης (FF). Το λεπτό n-doped στρώμα που επάγεται από την εναπόθεση Ca συνδέει το επίπεδο της επιφανειακής ενέργειας στη διεπαφή πολυμερούς / μετάλλου, πράγμα που διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου. Το Ca αντιδρά με το νερό σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ είναι σχετικά αδρανές ως προς το μοριακό οξυγόνο. Παρ' όλα αυτά, οι αστάθειες του Ca και του Mg σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος απαιτούν συνδυασμό με μέταλλα με χαμηλό ρυθμό διεξόδου στην υγρασία όπως τα Al και Ag για να σχηματίσουν αποτελεσματικές κάθοδους.

Electrode	Work function (eV)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	Normalized efficiency
Ag	4.26	403 ± 27	9.04 ± 1.16	36.6 ± 3.7	0.36 ± 0.08
Al	4.28	420 ± 15	10.02 ± 0.33	38.2 ± 2.6	0.41 ± 0.03
Mg:Ag/Ag	3.66	565 ± 6	10.30 ± 0.39	50.5 ± 2.8	0.75 ± 0.06
LiF/Al	2.9	580 ± 2	10.42 ± 0.22	57.3 ± 1.2	0.89 ± 0.03
Ca/Al	2.87	601 ± 2	10.42 ± 0.18	60.6 ± 2.1	0.96 ± 0.04
Ba/Al	2.7	600 ± 2	10.47 ± 0.36	62.2 ± 1.5	1.00 ± 0.04

Εικόνα 19: Λεπτομερής χαρακτηριστικά ρεύματος βραχυκυκλώσεως -τάσης ($J-V$) για διάφορα κορυφαία ηλεκτρόδια. Οι τιμές του έργου εξόδου (F) αναφέρονται για το μέταλλο που έρχεται σε επαφή με το ενεργό μέταλλο. (Επανεκτύπωση από την

παραπομπή 57, copyright 2008, Αμερικανικό Ινστιτούτο Φυσικής)

ΑΝΟΔΟΣ/ΘΕΤΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ

Συνήθως, στις συμβατικές συσκευές, το αλουμίνιο ITO χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδου καθώς έχει χαμηλή (απόλυτη τιμή) έργου εξόδου. Τα διαφανή αγώγιμα οξειδία (TCO) χρησιμοποιούνται ευρέως ως ηλεκτρόδια σε μεγάλη ποικιλία οπτοηλεκτρονικών συσκευών λόγω του μοναδικού συνδυασμού των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους (ανώτερη σταθερότητα, υψηλή διαφάνεια στο ορατό εύρος και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα). Η ανώτερη σταθερότητα, η διαφάνεια και η αγωγιμότητα είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει το TCO και σήμερα το οξειδίου του κασσίτερου ινδίου (ITO) είναι το πιο δημοφιλές εμπορικό TCO.

Σε inverted μορφές, όπως το συγκεκριμένο πείραμα, ως ηλεκτρόδιο ανόδου χρησιμοποιείται το αλουμίνιο (Al) αφού παρέχει τις εξής ιδιότητες:

- ✧ Οι άνοδοι αλουμινίου έχουν μεγάλη ηλεκτρική ικανότητα να «απορροφούν» τη διάβρωση
- ✧ Το αλουμίνιο φέρει ένα καλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Οι άνοδοι αλουμινίου δεν περιέχουν κάδμιο στη σύνθεσή τους, το οποίο είναι επιβλαβές για τον θαλάσσιο πληθυσμό συγκριτικά με τον ψευδάργυρο που χρειάζεται το κάδμιο για να εξασφαλίσει τον τρόπο λειτουργίας του
- ✧ Είναι πολύ ελαφρύ υλικό
- ✧ Οι άνοδοι αλουμινίου παραμένουν ενεργές και παραμένουν ενεργές και όταν εκτίθενται στον αέρα

Χαρακτηριστικές Παράμετροι Συσκευών

Σε συνέχεια της ενότητας θα παρουσιαστούν οι παράμετροι χαρακτηρισμού που επηρεάζουν την ποιότητα μιας συσκευής OSC. Οποιαδήποτε συμπεράσματα λαμβάνονται από αυτές τις παραμέτρους θα μπορούσαν να δείξουν πιθανό λάθος κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ή μια νέα ιδέα / ανακάλυψη. Υπάρχουν μερικές τυπικές παράμετροι που πρέπει να υπολογιστούν μετά το πείραμα, όπως το ρεύμα βραχυκυκλώματος, η τάση ανοικτού κυκλώματος, ο

συντελεστής πλήρωσης, η εξωτερική κβαντική απόδοση και φυσικά η συμβατική ισχύς, οι οποίες ακολουθούν.

Ρεύμα βραχυκυκλώματος, I_{sc}

Το ρεύμα βραχυκυκλώματος, το ρεύμα όταν η τάση έχει μηδενική τιμή, αυξάνεται με την ένταση του φωτός, καθώς η μεγαλύτερη ένταση σημαίνει περισσότερα φωτόνια, που με τη σειρά του σημαίνει περισσότερα ηλεκτρόνια. Δεδομένου ότι το ρεύμα βραχυκυκλώματος I_{sc} είναι περίπου ανάλογο με την περιοχή του Φ/Β, η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος, $J_{sc} = I_{sc}/A$ ($A = \text{Active Area (A.A)} = 4\text{mm}^2$, στην συγκεκριμένη περίπτωση), χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση των ηλιακών κυψελών.

Όταν ένα φορτίο συνδέεται με το ηλιακό κελί, το ρεύμα μειώνεται και αναπτύσσεται μια τάση, καθώς το φορτίο αυξάνεται στους ακροδέκτες. Το προκύπτον ρεύμα μπορεί να θεωρηθεί ως υπέρθεση του ρεύματος βραχυκυκλώματος, που προκαλείται από την απορρόφηση φωτονίων, και ένα σκοτεινό ρεύμα, το οποίο προκαλείται από το δυναμικό που δημιουργείται πάνω από το φορτίο και ρέει προς την αντίθετη κατεύθυνση. Καθώς μια ηλιακή κυψέλη περιέχει μια διακλάδωση PN, ακριβώς όπως μια δίοδος, μπορεί να θεωρηθεί ως δίοδος. Για μια ιδανική δίοδο, η σκοτεινή πυκνότητα ρεύματος δίνεται από:

$$J_{dark(V)} = J_0 \left[\exp\left(\frac{q*V}{n*K*R}\right) - 1 \right] \quad (\text{ΣΧΕΣΗ 1.1})$$

Εδώ, το J_0 είναι μια σταθερά, το q είναι το φορτίο ηλεκτρονίων, το V είναι η τάση μεταξύ των ακροδεκτών, το n είναι ο συντελεστής ιδανικής διόδου, το k είναι η σταθερά Boltzmann και η T η θερμοκρασία.

$$J = J_{SC} - J_0 \left[\exp\left(\frac{q*V}{n*K*R}\right) - 1 \right] \quad (\text{ΣΧΕΣΗ 1.2})$$

Το προκύπτον ρεύμα μπορεί να προσεγγιστεί ως υπέρθεση του ρεύματος βραχυκυκλώματος και του σκοτεινού ρεύματος:

$$I_{dark} = I_L - I_s \left[\exp\left(\frac{V}{nKR}\right) - 1 \right] \quad (\text{ΣΧΕΣΗ 1.3})$$

όπου I_L είναι το ηλεκτρικό ρεύμα ή το ρεύμα που παράγεται από το φως και το I_s είναι το ρεύμα κορεσμού της διόδου.

Τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{oc}

Η τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} , είναι η μέγιστη τάση που διατίθεται από ένα ηλιακό κελί και αυτό συμβαίνει με μηδενικό ρεύμα. Η τάση ανοικτού κυκλώματος αντιστοιχεί στην ποσότητα μετωπικής δυναμικής πόλωσης στην ηλιακή κυψέλη λόγω του δυναμικού πολώσεως της σύνδεσης ηλιακού κυττάρου με το ρεύμα που παράγεται από το φως.

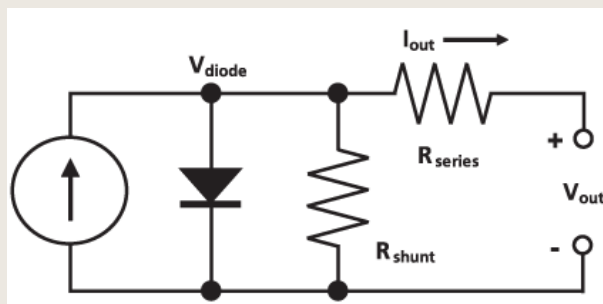
Για να βρούμε μια έκφραση για την τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} , χρησιμοποιούμε τη σχέση (1.2) $J = 0$. Αυτό σημαίνει ότι τα δύο ρεύματα ακυρώνονται έτσι ώστε να μην ρέει ρεύμα, πράγμα που συμβαίνει ακριβώς σε ένα ανοιχτό κύκλωμα. Η έκφραση που προκύπτει είναι:

$$V_{oc} = \frac{k_B * T}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (\text{ΣΧΕΣΗ 1.4})$$

ΤΟ ενσωματωμένο ηλεκτρικός ΠΕΔΙΟ που χωρίζει τα ηλεκτροφόρα ηλεκτρόνια και τις οπές μπορεί να παρέχει το μέγιστο δυναμικό V_{bi} . Ως εκ τούτου, η ενσωματωμένη τάση δίνει το ανώτερο όριο της τάσης ανοικτού κυκλώματος. Η παράμετρος της παρασιτικής σειράς και των αντιστάσεων διακλάδωσης R_S και R_{SH} λόγω της μαζικής αντίστασης και της παρουσίας ελαττωμάτων μπορεί να συμπεριληφθεί στην εξίσωση Shockley ως:

$$I = I_s \exp \left(\frac{q}{nKT} (V - IR_s) \right) - 1 + \frac{V - IR_s}{R_{SH}} - I_L \quad (\text{ΣΧΕΣΗ 1.5})$$

Το σχήμα παρακάτω δείχνει το ισοδύναμο κύκλωμα του ηλιακού κυττάρου διακλάδωσης p-n, στο οποίο η καμπύλη I-V αυτού του κυκλώματος περιγράφεται από την παραπάνω εξίσωση. Το κύκλωμα αποτελείται από τα ακόλουθα τρία μέρη. Μια πηγή ρεύματος I_L που θεωρεί το φως που παράγεται ρεύμα, μια δίοδος που αντιπροσωπεύει την μη γραμμική εξάρτηση τάσης και μια διακλάδωση, καθώς και μια σειριακή αντίσταση.



Εικόνα 20: Ισοδύναμο κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού κυψελίδας p-n

Η πηγή ρεύματος παράγει ένα τρέχον IL με φωτισμό. Η IL μπορεί να περιγραφεί ως ο αριθμός των ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων / οπών αμέσως μετά τη δημιουργία - πριν γίνει οποιοσδήποτε ανασυνδυασμός. Η αντίσταση σειράς RS οφείλεται στην ογκώδη αντίσταση του υλικού ημιαγωγού, στη μαζική αντίσταση των μεταλλικών επαφών και στην αντίσταση επαφής μεταξύ των μεταλλικών επαφών και του ημιαγωγού. Η αντίσταση διακλάδωσης RSH προκαλείται από διαρροή διαμέσου της διακλάδωσης ρ-η γύρω από την άκρη του κυττάρου και σε μη περιφερειακές περιοχές παρουσία ελαττωμάτων και ιζημάτων ξένων ακαθαρσιών στην περιοχή διακλάδωσης.

Συμπερασματικά, στο πρότυπο φωτοβολταϊκό κύτταρο ρη, η απορρόφηση του φωτός λαμβάνει χώρα μέσω της διέγερσης των ηλεκτρονίων στο διάκενο του ημιαγωγού, του διαχωρισμού των φορτίων στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της σύνδεσης ρη και της συλλογής φορτίου με τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών μέσω του όγκου του ημιαγωγού στις ηλεκτρικές επαφές.

Υπάρχει όμως ένας ακόμη τρόπος για να υπολογιστεί το V_{oc} , από τη διαφορά του του LUMO του δέκτη και του HOMO του δότη,

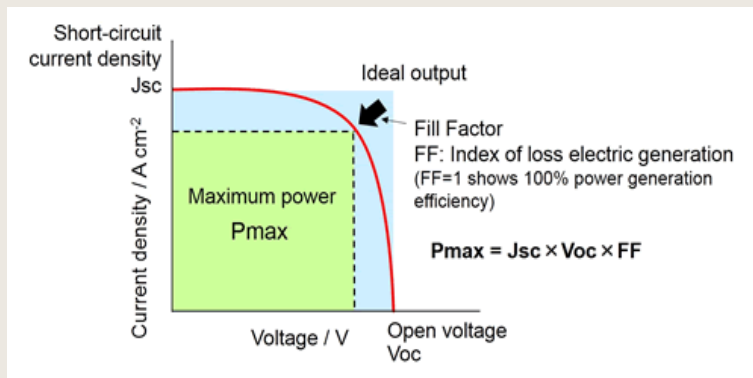
$$V_{oc} = \frac{1}{e} * (LUMO_{ACCEPT} - HOMO_{DONOR}) - 0.3 \quad (\text{ΣΧΕΣΗ 1.6})$$

Μελέτες έχουν δείξει ότι η τιμή του V_{oc} εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα σχετικά επίπεδα ενέργειας των ειδών δότη και δέκτη που αποτελούν το heterojunction.

Παράγοντας Πλήρωσης, FF

Ο συντελεστής πλήρωσης υποδεικνύει πόση αντίσταση σε σειρά και πόσο μικρή αντοχή διακλάδωσης υπάρχει σε ένα ηλιακό στοιχείο και το κύκλωμα του. Ο συντελεστής πλήρωσης είναι ο λόγος της μέγιστης ισχύος προς το προϊόν των I_{sc} και V_{oc} και είναι ένα χαρακτηριστικό λειτουργίας που υποδεικνύει την απόδοση ενός κυττάρου. Μειώσεις του παράγοντα πλήρωσης μπορεί να υποδεικνύουν προβλήματα με το κελί.

Μια πιο σημαντική χρήση του παράγοντα πλήρωσης είναι να προσδιοριστεί η απόδοση της μονάδας σε συνθήκες κακής ακτινοβολίας. Αν ο συντελεστής πλήρωσης είναι υψηλός τότε αυτό σημαίνει ότι η καμπύλη IV για αυτή την ενότητα είναι αρκετά τετράγωνη όπως φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 21 : διάγραμμα I-V, στο οποίο εκφράζεται και η “τετραγωνικότητα” του FF

Απόδοση μετατροπής ισχύος, PCE

Η απόδοση είναι ένας από τους τρεις βασικούς παράγοντες για μια αποδοτική συσκευή OSC ώστε να συγκρίνουμε την απόδοση ενός ηλιακού κυττάρου με ένα άλλο. Η αποδοτικότητα ορίζεται ως ο λόγος της ενεργειακής απόδοσης από το ηλιακό στοιχείο προς την ενέργεια εισόδου από τον ήλιο. Εκτός από την αντανάκλαση της απόδοσης του ίδιου του ηλιακού στοιχείου, η αποδοτικότητα εξαρτάται από το φάσμα και την ένταση του προσπίπτοντος ηλιακού φωτός και τη θερμοκρασία του ηλιακού στοιχείου. Επομένως, οι συνθήκες υπό τις οποίες μετριέται η αποτελεσματικότητα του κελιού πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά προκειμένου να συγκρίνεται η απόδοση μιας συσκευής με άλλη. Τα χερσαία ηλιακά κύτταρα μετρούνται υπό συνθήκες AM1.5 και σε θερμοκρασία 25 ° C.

Η απόδοση ενός ηλιακού στοιχείου προσδιορίζεται ως το κλάσμα της προσπίπτουσας ισχύος που μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια και ορίζεται ως:

$$P_{MAX} = V_{OC} * I_{SC} * FF \quad (\text{ΣΧΕΣΗ 1.7})$$

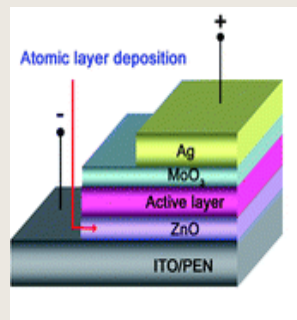
$$n = \frac{V_{OC} * I_{SC} * FF}{P_{INC}} * 100\% \quad (\text{ΣΧΕΣΗ 1.8})$$

Όπου, το P_{INC} είναι η πυκνότητα ισχύος (ηλιακή ενέργεια) = 100 mW / cm².

Σκοπός

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των εσωτερικών στρωμάτων (interlayers) είναι πολύ σημαντικές για την απόδοση της συσκευής λόγω της επιρροής τους στη μεταφορά φορτίων στην διεπιφάνεια. Επιπλέον, η αγωγιμότητα ευρείας ζώνης οξειδίων μετάλλου (π.χ ZnO, TiO₂) επηρεάζονται σημαντικά από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Πιο συγκεκριμένα, η UV ακτινοβολία μπορεί να διεγείρει τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού από τη στοιβάδα σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Η αγωγιμότητα τέτοιων οξειδίων βελτιώνεται αισθητά λόγω αύξησης της ελεύθερης συγκέντρωσης φορτίου.

Στη βιβλιογραφία έχουν παρουσιαστεί άρθρα στα οποία σε inverted μορφές φωτοβολταϊκών συστημάτων με ενεργά στρώματα PTB₇:PCBM και PTB₇, έχει πραγματοποιηθεί εισαγωγή interlayer όπως το titanium oxide (TiO₂) και το zinc oxide (ZnO). Στις έρευνες αυτές (Εικόνα 12), τα interlayer ήταν ικανά να ενισχύσουν την μεταφορά φορτίου από το ηλεκτροδίο του ITO στο ενεργό στρώμα και να αυξήσουν σημαντικά την απόδοση.



Εικόνα 22: Δομή inverted μορφής ηλιακού κελιού ITO/ZnO

Στην παρούσα εργασία ο στόχος ήταν η παρασκευή φωτοβολταϊκών κελιών στα οποία θα πραγματοποιηθεί εισαγωγή interlayer ZnO, εξετάζοντας με αυτόν τον τρόπο κατά πόσο επηρεάζεται η απόδοση από το επιπλέον στρώμα του ημιαγωγού. Επιπλέον, εξετάστηκαν διαφορετικές στροφές (rpm) εναπόθεσης του ρυθμιστικού στρώματος (μέσω dynamic spin coating). Διατηρώντας σταθερά για λόγους σύγκρισης τα ενεργά στρώματα κάθε φορά.

Πειραματικό Μέρος

Διαδικασία Καθαρισμού Γυαλιού – Με Υπόστρωμα ΙΤΟ.

Η διαδικασία ξεκινά αφού έχει καθοριστεί ο αριθμός των γυαλιών που θα χρησιμοποιηθούν στο κάθε πείραμα, προσθέτοντας συνήθως δύο ακόμη, σε περίπτωση που συμβεί κάποιο λάθος.

Τοποθετώντας το κάθε γυαλί μέσα σε έναν ύαλο αποθήκευσης και ενεργοποιώντας το πολύμετρο, μετρούνται οι πλευρές των γυαλιών (η μηδενική μέτρηση ρεύματος δηλώνει απουσία ΙΤΟ) ώστε να ξεκαθαριστεί η πλευρά η οποία έχει υπόστρωση του ΙΤΟ και να σημαδευτεί ώστε να αναγνωρίζεται για την περαιτέρω διαδικασία.



Εικόνα 23: Πολύμετρο τύπου UNIT-T

Ο καθαρισμός των γυαλιών έχει ως στόχο την καθαρότητα της επιφάνειας καθώς και την αύξηση της υδροφιλικότητας ώστε να υπάρξει αργότερα πιο ομαλοποιημένη στρώση των επιπέδων των ουσιών. Για το λόγο αυτό και αφού τοποθετηθούν τα γυαλάκια σε μια μακρόστενη θήκη, προσανατολίζοντας όλες τις πλευρές του ΙΤΟ προς τα αριστερά (προσωπική ευκολία) εν συνεχεία τοποθετείται και η θήκη σε ένα ευρύχωρο ποτήρι ζέσεως ($\approx 200\text{ml}$). Το ποτήρι γεμίζεται έως να καλυφθούν τα γυαλιά με απιονισμένο νερό σαπούνη για δέκα λεπτά, σε μανιέρα υπερήχων. Αφού συμπληρωθούν τα δέκα λεπτά, με τη βοήθεια μιας λεπτής τσιμπίδα απομακρύνουμε τη θήκη με τα γυαλιά από το ποτήρι και ξεπλένουμε με απιονισμένο νερό.

Στη συνέχεια, επαναλαμβάνεται η διαδικασία αυτή με καθαρό διάλυμα ακετόνης για δέκα λεπτά σε λουτρό υπερήχων χωρίς καθαρισμό με απιονισμένο. Τέλος, η διαδικασία ολοκληρώνεται με καθαρό διάλυμα ισοποροπανόλης για δέκα λεπτά σε λουτρό υπερήχων. Μόλις ολοκληρωθεί το πλύσιμο των γυαλιών

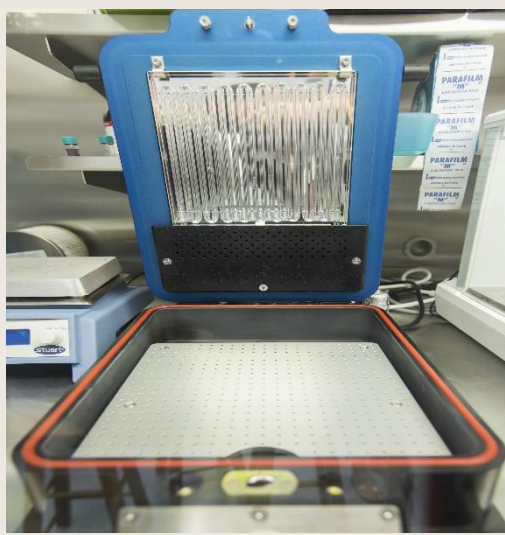
τοποθετούνται σε τρυβλίο Πέτρι στο φούρνο, για 15λεπτά στους 120°C. Μετράμε ξανά με το πολύμετρο για την επιβεβαίωση της μεριάς που περιέχει το ΙΤΟ.

Αφού ολοκληρωθεί ο υγρός καθαρισμός των συσκευών, ακολουθεί η διαδικασία καθαρισμού με Ultraviolet-Ozone (UV-O₃). Ενώ υπάρχουν αρκετές επιλογές για τον καθαρισμό της επιφάνειας και τις μεθόδους προετοιμασίας του δείγματος, ο καθαρισμός με όζον με όζον εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους.

Υπεριώδης Ακτινοβολία

Η λάμπα υπεριώδους φωτός (UV) ακτινοβολεί δύο τύπους μήκους κύματος (185 και 254 nm). Κάθε μήκος κύματος έχει διαφορετικούς ρόλους για χημική αντίδραση. Το 185-nm υπεριώδες φως διαχωρίζει το μοριακό οξυγόνο O₂ στο τριπλό ατομικό οξυγόνο O (³P). Το τριπλό ατομικό οξυγόνο O (³P) συνδυάζεται με μοριακό οξυγόνο O₂ και παράγει όζον O₃.

Από την άλλη πλευρά, το υπεριώδες φως των 254 nm διαχωρίζει το όζον O₃ και σχηματίζει μοριακό οξυγόνο O₂ και απλό οξυγόνο O (¹D). Το ατομικό οξυγόνο O (¹D) της μονάδας έχει ισχυρή ισχύ οξειδωσης και αντιδρά με τις επιφάνειες του υποστρώματος χωρίς να υποβαθμίζει τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της συσκευής. Στην περίπτωση των οργανικών υλικών, γίνεται διάσπαση της αλυσίδας των μορίων και οι μολυσματικές ουσίες των οργανικών υπολειμμάτων απομακρύνονται ήπια από τα υποστρώματα ως πτητικά μόρια παραπροϊόντων όπως CO₂, H₂O και O₂.



Εικόνα 24: Τυπική συσκευή UV-O₃ με σταθερό σύστημα σφράγισης.

Η εκτενής διαδικασία που ακολουθείται, συμβαίνει σε ένα κλειστό θάλαμο, αποστειρωμένο, με τη βοήθεια γαντιών προς αποφυγή μόλυνσεων.

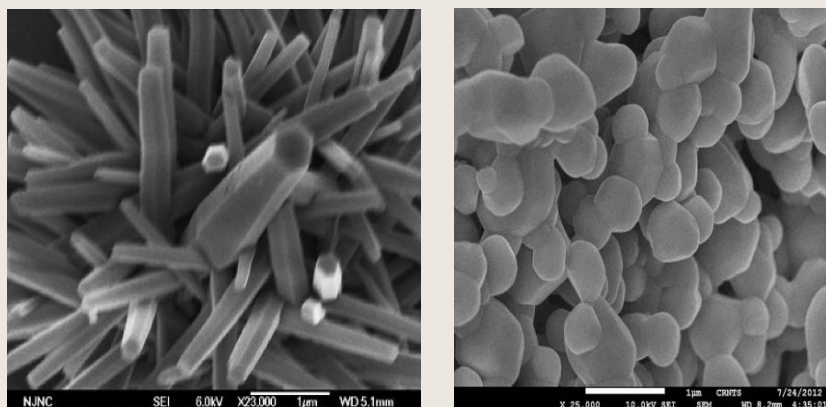
Αρχικά, οι συσκευές (γυαλιά) τοποθετούνται σε μικρό θάλαμο (chamber) χωρίς προστασία και πραγματοποιείται αργή κένωση (evacuation) για 1 λεπτό. (Η κένωση

είναι σημαντικό να συμβεί, διότι στο μεγάλο θάλαμο που ακολουθεί υπάρχουν όργανα και υλικά τα οποία δεν δύναται να έρθουν σε επαφή με τις συνθήκες περιβάλλοντος). Αφού ενεργοποιηθεί με τους απαραίτητους χειρισμούς στην οθόνη αλλά και μηχανικά (από το κουμπί) η λάμπα UV-O₃, γίνεται γέμισμα (refill) εκ νέου στο θάλαμο που είναι τοποθετημένες οι συσκευές με τις συνθήκες του θαλάμου. Στη συνέχεια, οι συσκευές προσαρμόζονται στη θήκη προσεκτικά και σε απόσταση και αφού ασφαλιστεί το κάλυμμα γίνεται η εκκίνηση του οργάνου από την οθόνη. Η διαδικασία καθαρισμού επιτυγχάνεται περίπου σε 16λεπτά.

Παρασκευή ZnO στο Εργαστήριο

Η ακόλουθη Παρασκευή βασίστηκε σε βιβλιογραφία με κάποιες τροποποιήσεις (μικρότερες ποσότητες, χρήση tri-butylamine για n-butylamine)

Σκοπός της παρασκευής είναι η απόκτηση τελικού διαλύματος στη μορφή ZnO nanorods.



Εικόνα 25: Μορφές νανοσωματιδίων του ZnO: nanorods ZnO σε 3d μορφή (αριστερά) και σφαίρες ZnO (δεξιά).

Σε σύγκριση με τα μεταλλικά NPs με σφαιρικό σχήμα, τα NPs με αιχμηρά χαρακτηριστικά όπως ράβδοι και αστρικές γεωμετρίες παρουσιάζουν μεγαλύτερη συμβολή στην ενίσχυση της απορρόφησης φωτός και κατά συνέπεια στην ενίσχυση της απόδοσης της συσκευής αφού γίνεται καλύτερο πακετάρισμα μεταξύ των layers και ομαλοποίηση αυτών.

Οξικός Ψευδάργυρος (Zn(Ac)₂, 0.136367g. ή 136.367mg) και 41.667µL νερού (H₂O) προστίθενται σε φιάλη των 50ml που περιέχει 7ml μεθανόλης (MeOH). Το διάλυμα θερμαίνεται με πώμα, στους 60°C με μαγνητική ανάδευση, βυθισμένο σε ελαιόλουτρο.

Υδροξείδιο του Καλίου (KOH, 0.080983g. ή 80.983mg, purity 85%) σε μορφή σκόνης, διαλύεται σε 3.833ml MeOH και προστίθεται στάγδην, σε ισάριθμη ποσότητα για 15λεπτά, στη φιάλη της παραπάνω διαδικασίας. Μικρή ποσότητα

απιονισμένου H₂O ήταν βοηθητική ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός δημιουργίας των ZnO νανοκρυστάλλων (nanocrystals).

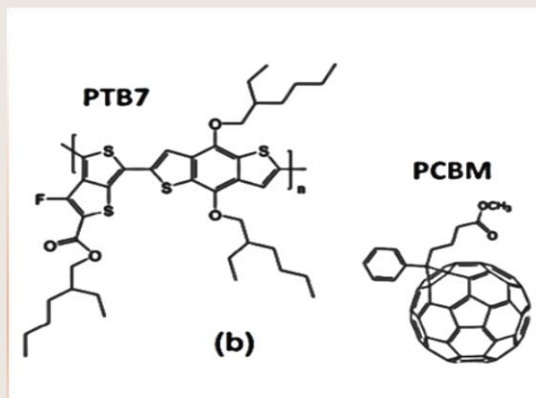
Σε σταθερή θερμοκρασία στους 60°C, απαιτούνται 2 ώρες και 15 λεπτά ώστε να ανακτηθούν 6mm-diameter nanospheres.

Εν συνεχεία, το διάλυμα συμπυκνώνεται στα 1.7ml αφαιρώντας με μικρή πιπέτα την υγρή μορφή που έχει απομείνει στην φιάλη, αφού έχει υπολογιστεί η συνολική ποσότητα των υγρών ουσιών που έχουν προστεθεί. Η συμπύκνωση χρησιμεύει στην ανάπτυξη nanorods και θεωρείται χρήσιμη πριν την περαιτέρω θέρμανση η οποία θα μειώσει το ρυθμό ανάπτυξης των nanorods.

Το διάλυμα θερμαίνεται ξανά για ακόμη 5 ώρες προτού διακοπεί η θέρμανση και η ανάδευση. Το ανώτερο κλάσμα του διαλύματος απομακρύνεται μετά από 30 λεπτά. MeOH (8.333ml) προστίθεται στο διάλυμα και αναδεύονται ξανά για 5 λεπτά. Μετά το πέρας των 5 λεπτών, το ανώτερο κλάσμα του διαλύματος απορρίπτεται πάλι μετά από 30 λεπτά ηρεμίας. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται για ακόμη δυο φορές.

Για το δεύτερο πλύσιμο, το ανώτερο κλάσμα του διαλύματος απομακρύνεται μετά από ολονύκτια παραμονή αυτού σε ηρεμία. Την επόμενη μέρα 0.55ml χλωροφόρμιου (CHCl₃) και 16.667ml τρι-βουτυλαμίνης (C₁₂H₂₇N) χρησιμοποιούνται για τη διάλυση των nanorods. (Η συγκέντρωση των nanorods είναι περίπου 14.1667mg/ml και το εναιώρημα είναι σταθερό λίγο περισσότερο από δύο εβδομάδες.)

Παρασκευή blend PTB₇: PC₆₀BM



Εικόνα 26: δομή του Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4 b]thiophenediyl]], PTB₇ και δομή του [6,6]-Phenyl-C61-butyrac acid methyl ester

Για τη δημιουργία 1ml του παραπάνω ενεργού στρώματος ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία.

Σε ένα vial (4ml) τοποθετούνται 10mg PTB₇ με 970μl CB κα σε αναδευόμενη πλάκα για 1ώρα. Μετά το πέρας της μιας ώρας, προστίθενται 15mg PC₆₀BM και

επαναποθετείται σε θερμαντική πλάκα με ανάδευση, σε θερμοκρασία 70°C για όλη τη νύκτα. Την επόμενη ημέρα, εισέρχονται 30μl DIO για 1ώρα, πριν από την εφαρμογή του μίγματος, σε θερμαντική πλάκα με ανάδευση στους 70°C.

Εναπόθεση στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL), ZnO

Αναφέρθηκε παραπάνω ότι η επίστρωση ZnO εκτελεί τρεις λειτουργίες:

- Σχεδιασμός της επιφάνειας ITO (καλύτερη μορφολογία).
- Αντιστοίχιση της ενέργειας διασύνδεσης (interface energy) ITO με το ενεργό στρώμα, όπου παράγεται μια καλύτερη μεμβράνη με το πολυμερές PTB₇:PC₆₀BM ("match energy") και το σημαντικότερο,
- Λειτουργεί ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL)

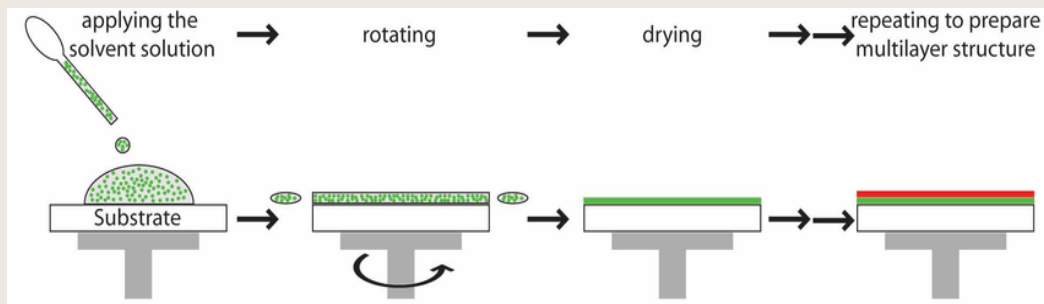
Λήψη υψηλής ποιότητας ZnO είναι κρίσιμη για την αποτελεσματική απόδοση της συσκευής και είναι συχνά το πιο δύσκολο μέρος της κατασκευής συσκευής. Το ZnO απαιτεί μια παρθένα και υδρόφιλη επιφάνεια για την κατάλληλη επίστρωση, πράγμα που θα έπρεπε να έχει επιτευχθεί με τη ρουτίνα καθαρισμού. Είναι επίσης σημαντικό να διασφαλιστεί ότι οι ενεργές περιοχές δεν έρχονται σε επαφή με άλλες επιφάνειες, καθώς αυτό θα επηρεάσει πόσο καλά θα περιστραφεί το ITO.

Η ποιότητα και η σύνθεση του ZnO είναι επίσης πολύ σημαντική. Η διαδικασία παρασκευής του έχει αναφερθεί παραπάνω. Η διήθηση πριν από τη χρήση και την εναπόθεση μέσω ενός φίλτρου PVDF 0,45 μm, αποτελεί καίριο σημείο για να αποφευχθεί η παρουσία οποιαδήποτε ατέλειας.

Η απόθεση πραγματοποιήθηκε με επίστρωση περιστροφής (σχήμα). Η περιστρεφόμενη επίστρωση (spin coating) είναι μια πολύ χρήσιμη και απλή τεχνική για την εναπόθεση λεπτών ομοιόμορφων φιλμ σε επίπεδα υποστρώματα. Στο υπόστρωμα τοποθετείται το διάλυμα · το υπόστρωμα περιστρέφεται με ρυθμιζόμενη γωνιακή ταχύτητα με αποτέλεσμα την εξάπλωση του υγρού λόγω της κεντρομόλου δύναμης.



Εικόνα 27: Spin Coater



Εικόνα 28: Διαδικασία επίστρωσης με περιστροφή

Η περιστροφή συνεχίζεται για ένα ρυθμιζόμενο χρόνο. Ο χρόνος και η ταχύτητα περιστροφής καθορίζουν την ποσότητα διαλύματος που θα παραμείνει στο υποστρώμα (και επομένως το πάχος στρώματος) με πάχος στρώματος (t), (c) το ιξώδες του υλικού σε σχέση με τη συγκέντρωση και τη γωνιακή ταχύτητα περιστροφής.

$$t = \frac{\eta(c)}{\sqrt{\omega}}$$

Μόλις τερματιστεί η περιστροφή, το δείγμα αφήνεται να στεγνώσει και η διαδικασία επαναλαμβάνεται με άλλο διάλυμα για την κατασκευή πολλών στρωμάτων.

Τα πειράματα έχουν δείξει ότι αυτός ο τύπος στρώματος ZnO είναι βέλτιστος σε 5000rpm για 60sec στο σύστημα PTB₇ και 4500rpm για 60sec στο σύστημα PTB₇ : PC₆₀BM. Για να ελαχιστοποιηθεί η χρήση του υλικού (και συνεπώς του κόστους) η εναπόθεση μπορεί να γίνει με πιπέτα, αφήνοντας μόνο 50 μl στο κέντρο του υποστρώματος. Για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση, απορρίφθηκαν τα δείγματα με ατέλειες που μπορούν να παρατηρηθούν με γυμνό μάτι.

Μετά τη διαδικασία spin coating, ακολουθεί προσεκτικό πλύσιμο στις άκρες του τετραγωνικού υποστρώματος, με μια μπατονέτα βρεγμένη με μεθανόλη (MeOH). Αυτό συμβαίνει για να εξασφαλιστεί η επαφή του ηλεκτροδίου με το στρώμα ITO και όχι με το ZnO. Η αφαίρεση ZnO είναι πολύ εύκολη, αφού είναι υδατοδιαλυτή. Τέλος, τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 150 ° C για 10 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα υγρασίας.

Εναπόθεση Ενεργού Στρώματος (A.L)

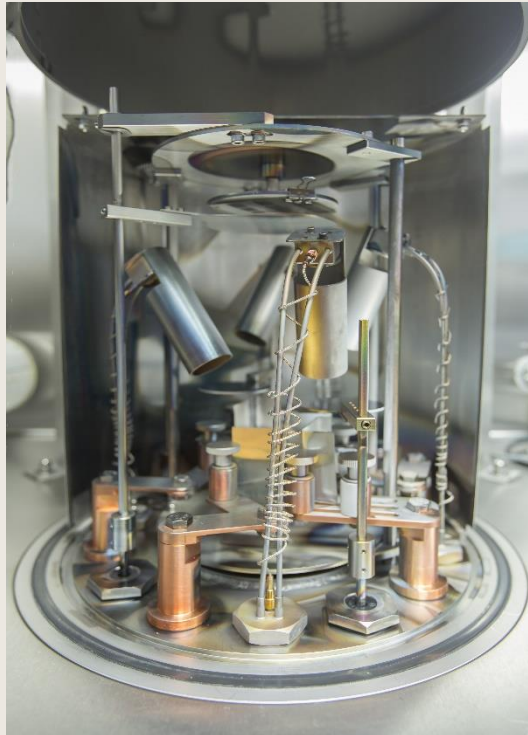
Το δεύτερο βήμα κατά την κατασκευή ενός οργανικού ηλιακού κελιού είναι η εναπόθεση του πιο σημαντικού στοιχείου στη συσκευή, το φωτοενεργό στρώμα.

Μετά την παρασκευή στρώσεων δραστικού μίγματος PTB_7 : $PC_{60}BM$ αλλά και PTB_7 , εναποτέθηκαν και αυτά με την τεχνική επίστρωσης με περιστροφή. Η πλέον αποτελεσματική συσκευή παρατηρήθηκε για το PTB_7 : $PC_{60}BM$ σε 1500 rpm για 35 sec και για το PTB_7 σε 1500 rpm για 35 sec μέχρι την ξήρανση της συσκευής. Η διαδικασία αυτή εξελίσσεται στο glove box αφού έχει πραγματοποιηθεί προηγουμένως διαδικασία κένωσης όπως εξηγήθηκε παραπάνω στη διαδικασία καθαρισμού με $UV-O_3$.

Στη συνέχεια, η λωρίδα φωτοενεργού στρώματος που βρίσκεται στο ανώτατο άκρο των τετραγωνικών υποστρωμάτων, καθαρίστηκε με τη διαδικασία κένωσης (active vacuum) για 20 λεπτά και στη συνέχεια με διαλύτη χλωροφόρμιο. Για την αποπεράτωση της πειραματικής διαδικασίας, απαιτείται η εναπόθεση ενός ενδιάμεσου στρώματος (interlayer) MoO_3 και Al ως άνω ηλεκτροδίου μέσω θερμικής εξάτμισης σε μάσκα (thermal evaporation in shadow mask) δημιουργώντας μια ενεργή περιοχή $0,04 \text{ cm}^2$.

Εναπόθεση MoO_3 ως interlayer και ως θετικό ηλεκτρόδιο με τη μέθοδο της θερμικής εξάτμισης με κενό.

Είναι σημαντική η εξασφάλιση ενός θερμικού εξατμιστή κενού σε ένα glove box στο εργαστήριο, καθώς εξασφαλίζεται ότι θα είναι δυνατή η προστασία των ευαίσθητων ηλεκτρονίων σθένους (TVE) στην ατμόσφαιρα (στην περίπτωση μας υλικά όπως αλουμίνιο και τριοξειδίου του μολυβδενίου) καθώς δε θα είναι ευάλωτα στις εξωτερικές συνθήκες.



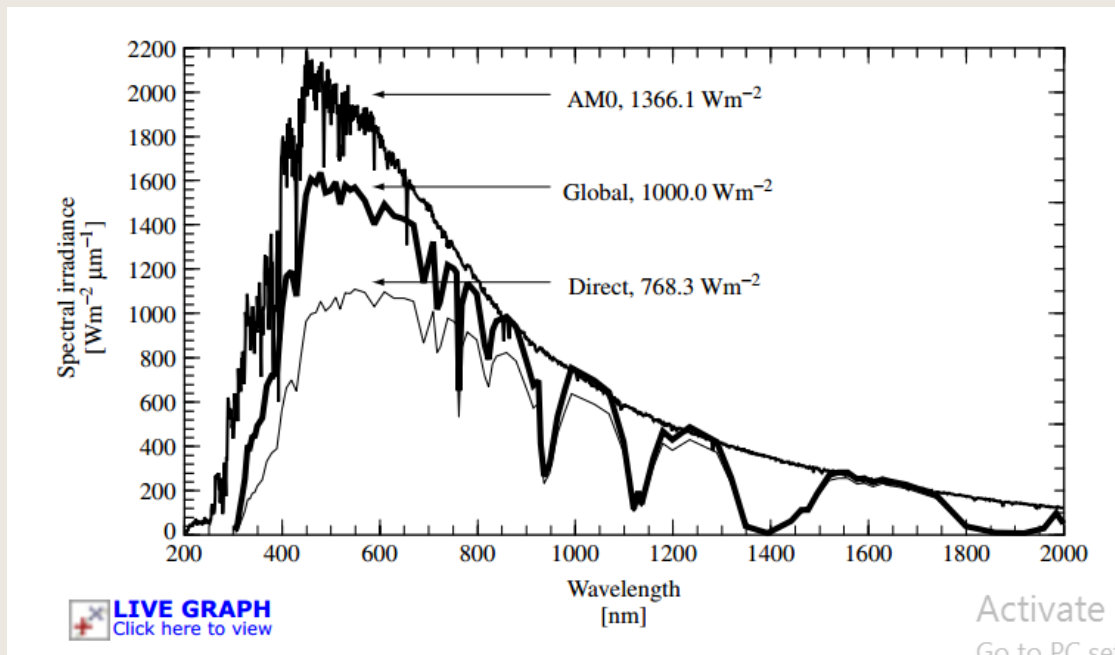
Εικόνα 29: Θερμικός εξατμιστής σε glove box

Μια διαφορετική τεχνική εναπόθεσης είναι η θερμική εξατμηση υπό κενό (VTE). Σε αυτή τη διαδικασία, μικρά κομμάτια υλικού (στην περίπτωση μας δισκία MoO_3 και Al), τα οποία θέλουμε να αποθέσουμε, τοποθετούνται σε μια κοιλότητα που περικλείεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού. Το υπόστρωμα που πρόκειται να γίνει η επίστρωση τοποθετείται σε ειδική βάση, η οποία είναι γνωστή ως βάρκα, πάνω από την κοιλότητα. Η κοιλότητα τροφοδοτείται με ρεύμα, λόγω της ωμικής αντοχής της που θερμαίνεται και τα τεμάχια υλικού τήκονται και εξατμίζονται. Τα εξατμισμένα μόρια του υλικού επικαλύπτουν τον υπόστρωμα και σχηματίζουν την επικάλυψη. Το πάχος της επικάλυψης εξαρτάται από την απόσταση του υποστρώματος από την κοιλότητα (εξατμηση της πηγής) και τον χρόνο παροχής ηλεκτρικής ενέργειας. Η επικάλυψη μπορεί να γίνει σε συγκεκριμένα μέρη του υποστρώματος με χρήση μάσκας σκιάς, αφήνοντας ακάλυπτα τα σημεία που θέλουμε να καλύψουμε με το υλικό. Τέλος, 8 nm MoO_3 και στη συνέχεια 100 nm Al εξατμίστηκαν θερμικά για να σχηματίσουν την άνοδο.

Χαρακτηρισμός της Συσκευής

Η απόδοση των κυψελών και των μονάδων μπορεί να περιγραφεί από τα χαρακτηριστικά, ρεύμα έναντι της τάσης (I-v) υπό συνθήκες σκοταδιού και φωτός. Ο εξοπλισμός μετρήσεων, οι διαδικασίες και τα αντικείμενα μέτρησης συζητούνται για το I-V. Ο πιο συνηθισμένος δείκτης απόδοσης είναι η απόδοση φωτοβολταϊκών

(Φ / Β) υπό τις τυπικές συνθήκες αναφοράς (SRC) (θερμοκρασία, φασματική ακτινοβολία, ολική ακτινοβολία). Η απόδοση είναι η μέγιστη ηλεκτρική ισχύς διαιρούμενη με τη συνολική ακτινοβολία. Οι ελεγχόμενες από τον υπολογιστή πηγές τάσης και ρεύματος παρέχουν τη διαφορά τάσης και το ρεύμα σε όλη τη συσκευή. Το λογισμικό που χρησιμοποιείται είναι το Easy EXPERT . Μια λυχνία που προσομοιώνει το φωτοβολταϊκό φάσμα φωτίζει (κάτω από τις συνθήκες AM 1.5) τη συσκευή OPV υπό χαρακτηρισμό. Το παγκόσμιο φάσμα αναφοράς ενσωματώνεται σε περίπου $963 \text{ W} / \text{m}^2$ και το φάσμα άμεσης αναφοράς ενσωματώνεται σε περίπου $768 \text{ W} / \text{m}^2$. Διαφορετικές μέθοδοι αριθμητικής ενσωμάτωσης δίνουν διαφορές στην ολοκληρωμένη ή ολική ακτινοβολία των φασμάτων αναφοράς στο επίπεδο 0,1% λόγω του σχετικά μικρού αριθμού σημείων δεδομένων (120) και των μεγάλων διακυμάνσεων της φασματικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος. Η δομή στη φασματική ακτινοβολία είναι συνάρτηση του εύρους ζώνης. Το εύρος ζώνης στη φασματική ακτινοβολία σε οποιοδήποτε δεδομένο μήκος κύματος είναι περίπου η διαφορά στο μήκος κύματος μεταξύ γειτονικών σημείων. Η φωτοβολταϊκή κοινότητα έχει πάρει αυθαίρετα τον όρο "ένας ήλιος" που σημαίνει συνολική ακτινοβολία $1000 \text{ W} / \text{m}^2$ ($100 \text{ mW} / \text{cm}^2$). Στην πραγματικότητα, η φασματική ακτινοβολία του παγκόσμιου φάσματος αναφοράς ομαλοποιημένη στα $1000 \text{ W} / \text{m}^2$ υπερβαίνει την AM0 φασματική ακτινοβολία στο υπέρυθρο, η οποία δεν είναι φυσικά δυνατή χωρίς συγκέντρωση. Ο όρος σφαιρική αναφέρεται στην κατανομή φασματικής ακτινοβολίας σε μια κεκλιμένη προς τα νότια επιφάνεια 37° με γωνία ηλιακού zenith $48,19^\circ$ (AM1,5). Ο όρος απευθείας αναφέρεται στο συστατικό άμεσης φυσιολογίας (5ο οπτικό πεδίο) της παγκόσμιας κατανομής φασματικής ακτινοβολίας. Ο όρος AM1 ή AM1.5 συχνά χρησιμοποιείται για να αναφέρεται σε τυποποιημένα φάσματα, αλλά η σχετική οπτική μάζα αέρα (AM) είναι μια γεωμετρική ποσότητα και μπορεί να ληφθεί λαμβάνοντας το secant της γωνίας zenith. Για το AM1, η γωνία zenith είναι 0° . Η σχετική οπτική μάζα αέρα μπορεί να διορθωθεί με πίεση προς μια απόλυτη μάζα αέρα πολλαπλασιάζοντας τη βαρομετρική πίεση και διαιρώντας την πίεση της στάθμης της θάλασσας. Στον εξωτερικό χώρο η πίεση είναι μηδενική, έτσι ώστε η απόλυτη μάζα αέρα να είναι πάντα μηδενική. Το διεθνώς αποδεκτό παγκόσμιο φάσμα αναφοράς βασίζεται στην τυπική ατμόσφαιρα των ΗΠΑ το 1962 με κατανομή αγροτικών αερολυμάτων ως εισροή σε ένα εξελιγμένο μοντέλο ανίχνευσης ακτίνων Monte Carlo για μήκη κύματος μέχρι 2500 nm και ένα απλό πρωτότυπο κανονικό φασματικό μοντέλο για τις ακτινοβολίες από 2500 nm έως 4050 nm . Το γεγονός ότι το φάσμα αναφοράς προσεγγίζει μόνο τα φάσματα «πραγματικού κόσμου» στο ηλιακό μεσημέρι είναι ασήμαντο εφόσον οι διαφορές μεταξύ των ηλεκτρικών ρευμάτων που παράγονται είναι ίδιες για διάφορα PV.



Εικόνα 30: Παγκόσμιο, Απευθείας και AM0, φάσματα αναφοράς (Ετήσιο Βιβλίο των ASTM Προτύπων, Copyright ASTM).

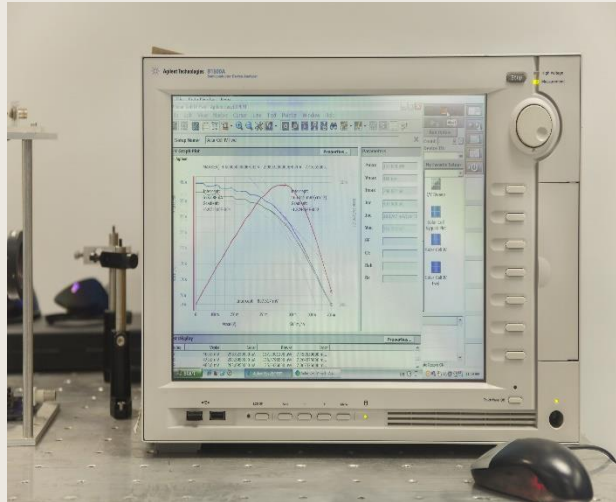
Επιστρέφοντας στην πειραματική διαδικασία, η συσκευή OPV τοποθετείται σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση, όπου η διαφορετική πλευρά των εναποτιθέμενων στρωμάτων κατοπτρίζεται στη λάμπα φωτισμού.

(I-V):

Κατ' αρχάς, η λάμπα είναι ενεργοποιημένη και η ισχύς έχει ρυθμιστεί για να λειτουργήσει ως προσομοιωτής ηλίου ($100\text{mW} / \text{cm}^2$). Ένα μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό κελί πυριτίου ως σημείο αναφοράς από το Newport χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση της λυχνίας στον "ήλιο" (χρειάζεται περίπου 15 λεπτά), όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Στη συνέχεια, μια παρόμοια διαδικασία συμβαίνει για να ληφθεί η καμπύλη I-V υπό το φως.

Αφού τοποθετηθεί η συσκευή στη διάταξη χαρακτηρισμού, ακολουθεί η απαραίτητη καλωδίωση. Αρχικά συγκεντρώσαμε δύο μεταλλικούς αισθητήρες της δοκιμαστικής πλακέτας Ossila. Η μία συνδέεται με το ηλεκτρόδιο ITO, ενώ η άλλη συνδέεται με τα "ποδαράκια" του ITO για να αποφευχθεί η γρατζουνιά με το αλουμίνιο ανόδου, λόγω της ευαισθησίας του όταν αγγίζει τον αισθητήρα. Η κατασκευή του ITO επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν τα "ποδαράκια" του ως ηλεκτρόδιο καθόδου, καθώς ευτυχώς υπάρχει σύνδεση μεταξύ των ηλεκτροδίων Al και των κελιών του ITO. Από την άλλη πλευρά, είναι ανεπαρκής, καθώς το στρώμα ITO των 100nm έχει αντίσταση φύλλου $20 \Omega / \text{τετρ.}$ και στρώμα 100 nm Αλουμινίου $2,5-3 \Omega / \text{τετρ.}$, Έτσι χάνουμε την αγωγιμότητα αλλά αποφεύγουμε πιθανότητα ενός φαινομένου βραχυκυκλώματος μετά από μια γρατσουινιά στα ηλεκτρόδια Al.

Στη συνέχεια, ολόκληρη η διάταξη είναι καλυμμένη με μαύρο πανί για να ξεκινήσει η διαδικασία μέτρησης σε σκοτεινές συνθήκες. Ενεργοποιείται το λογισμικό Easy EXPERT, επιλέγεται η λειτουργία ηλιακών κυψελών, ρυθμίζεται η τάση εύρους και βημάτων και ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα στις μετρήσεις και τελικά δημιουργείται η αντίστοιχη καμπύλη I-V στο σκοτάδι. Ο αλγόριθμος του προγράμματος υπολογίζει σημαντικές τιμές για τα ηλιακά κελιά όπως πυκνότητα ρεύματος (J) και πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}), τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), μέγιστη απόδοση (P_{max}), παράγοντα πλήρωσης (FF).



Εικόνα 31: Απεικόνιση τυχαίας καμπύλης I-V στο πρόγραμμα Easy Expert

Μέτρηση EQE:

Οι μετρήσεις της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης πραγματοποιήθηκαν αμέσως μετά την κατασκευή της συσκευής χρησιμοποιώντας ένα ολοκληρωμένο σύστημα (Enlitech, Taiwan) και έναν ενισχυτή κλειδώματος με έναν προενισχυτή ρεύματος υπό συνθήκες βραχυκυκλώματος. Το φάσμα φωτός βαθμονομήθηκε με μονοκρυσταλλικό φωτοανιχνευτή γνωστής φασματικής απόκρισης. Οι συσκευές OPV μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας έναν λαμπτήρα Xe που διέρχεται από ένα μονοχρωμάτορα και έναν οπτικό τεμαχιστή σε χαμηλές συχνότητες (~ 200 Hz) προκειμένου να μεγιστοποιηθεί ο λόγος σήματος / θορύβου (S / N).

Τέλος, οι καμπύλες και οι τιμές που λαμβάνονται από το λογισμικό Easy Expert υποβάλλονται σε επεξεργασία από το Origin Pro 9.

Αποτελέσματα-Συμπεράσματα

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα που σχετίζονται με τις μετρήσεις των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήσαμε ένα στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (το ZnO) και πραγματοποιήσαμε εναπόθεσή του με τη χρήση διαφορετικών στροφών (μέσω spin coating).

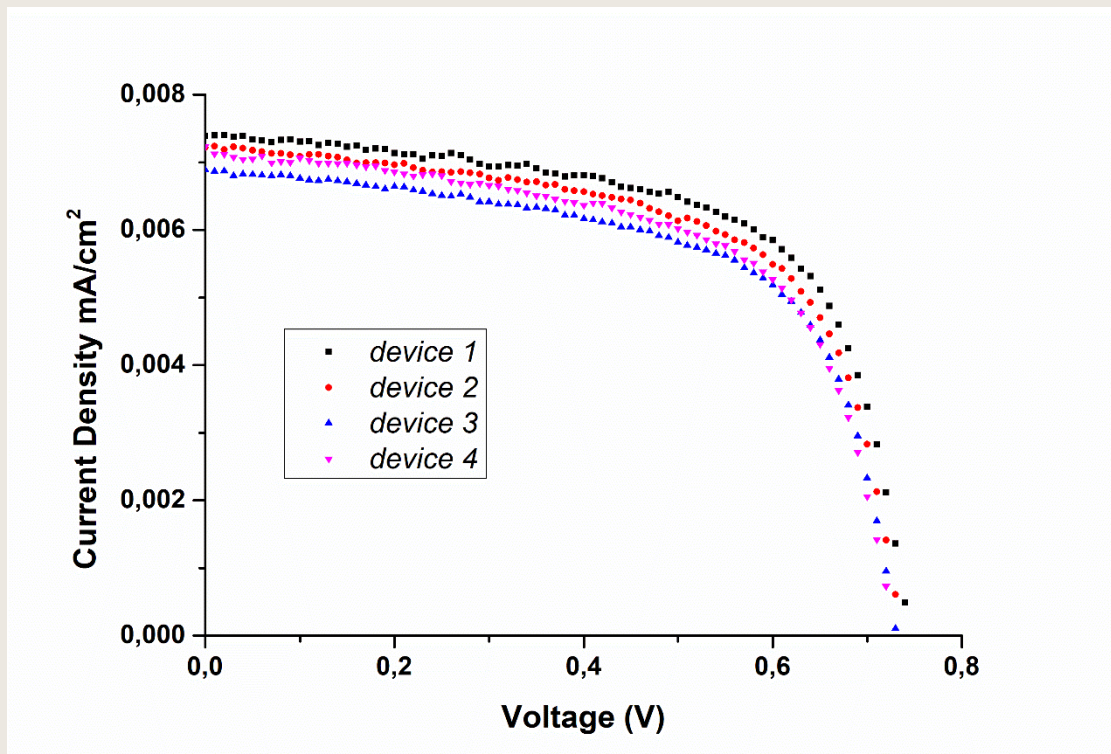
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μετρήσεις στις οποίες το ενεργό στρώμα ήταν blend PTB₇: PC₆₀BM και πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του ZnO ως ETL με τη χρήση 2000-4500 στροφών. Η βέλτιστη εναπόθεση ήταν με 4000 στροφές και η απόδοση του φωτοβολταϊκού ήταν 5.48 %.

DEVICES	ΣΤΡΟΦΕΣ(rpm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF(%)	PCE
1	2000	9,4031	0,72	56,12	3,7995
2	2500	10,6516	0,74	55,75	4,3943
3	3000	9,0781	0,71	54,98	3,5436
4	3500	12,2922	0,71	53,98	4,7109
5	4000	11,5516	0,75	63,24	5,4789
6	4500	12,6281	0,72	59,52	5,4122

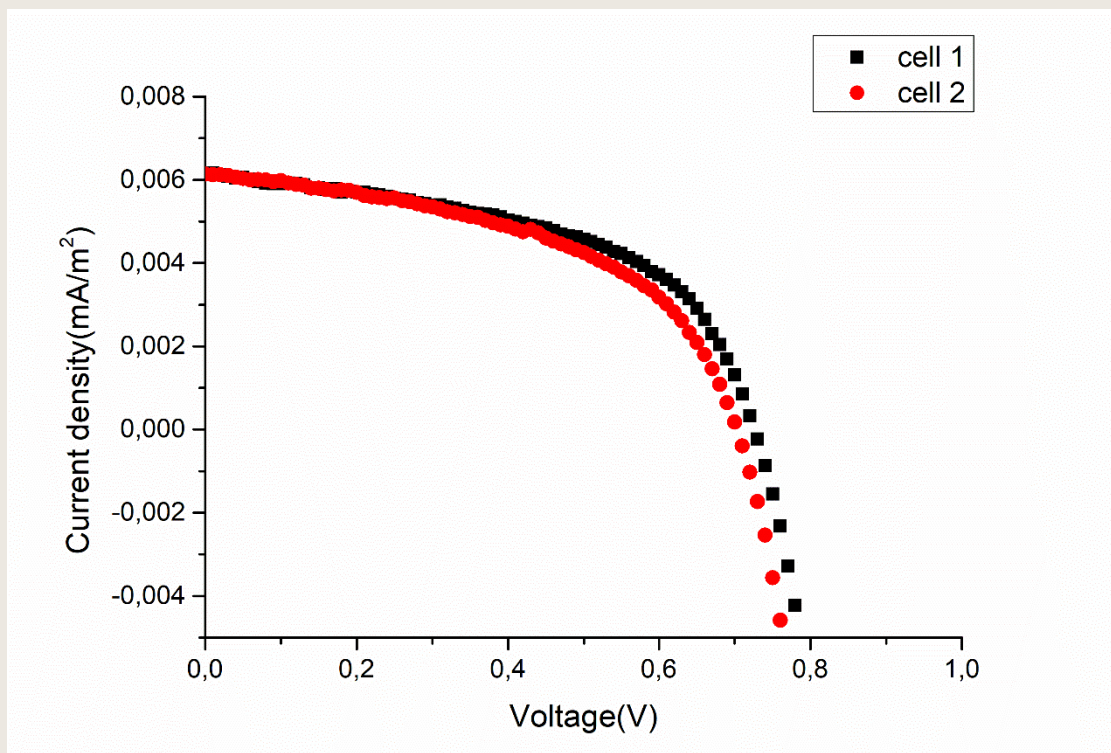
Όπως παρουσιάζεται και στον παρακάτω πίνακα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με τη χρήση PTB₇ ως ενεργού στρώματος και η βέλτιστη εναπόθεση ήταν αυτή τη φορά με τις 5000 στροφές, με απόδοση PCE = 3.90 %.

DEVICES	ΣΤΡΟΦΕΣ(rpm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF(%)	PCE
1	4000	9,6031	0,73	51,84	3,6345
2	4500	10,0234	0,7	48,53	3,4049
3	5000	11,1422	0,7	49,93	3,8945

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται ένα γράφημα ρεύματος/τάσης (I/V) στο οποίο παρουσιάζονται τέσσερις μετρήσεις από την συσκευή με την μεγαλύτερη απόδοση. Πιο συγκεκριμένα, το φωτοβολταϊκό στο οποίο πραγματοποιήθηκε εναπόθεση ZnO με 4000rpm και είχε την μεγαλύτερη απόδοση (PCE = 5.48 %). Τα device 1-4 που αναγράφονται αποτελούν τέσσερα διαφορετικά κελιά του ίδιου φωτοβολταϊκού.



Το δεύτερο γράφημα αντιστοιχεί τον δεύτερο πίνακα για την συσκευή με PTB₇ ως ενεργό στρώμα. Η βέλτιστη εναπόθεση ήταν με 5000 στροφές σε αυτή την περίπτωση. Παρακάτω εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για 2 διαφορετικά κελιά της ίδιας συσκευής.



Επίλογος

Συνοψίζοντας, στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάστηκαν πολλές πληροφορίες σχετικά με το υπόβαθρο των φωτοβολταϊκών και εκτενής αναφορά στην κατηγορία των οργανικών φωτοβολταϊκών κυττάρων. Παρατέθηκε ο σκοπός της εργασίας όπου ήταν η εξέταση προσθήκης μονοκρυσταλλικού οξειδίου του ψευδαργύρου ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, σε δυο διαφορετικά ενεργά υλικά. Στη συνέχεια, ακολούθησε η πειραματική διαδικασία σύνθεσης των βασικών μονάδων που θα εναποθετηθούν καθώς και η κατασκευή μιας ολοκληρωμένης φωτοβολταϊκής συσκευής. Τέλος, τα διαγράμματα I-V απεικονίζουν τις μέγιστες αποδόσεις που λήφθηκαν από κάθε πείραμα με διαφορετικό ενεργό υπόστρωμα. Η ανάγκη για εναλλακτικές πηγές ενέργειας καλλιεργούν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για νέες τεχνικές που δε θα κοστίζουν, δε θα είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον και δε θα απειλεί είδη και μορφές ζωής.

Βιβλιογραφία

1. Kunkely, H., Vogler, A., *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 69
2. Craig A. Merlic, Barry C. Fam, UCLA Department of Chemistry and Biochemistry, *WebSpectra*, **1997**
3. Timothy H. Gfroerer, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, **2006**, 1-21
4. J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, Q. Dong, Y. Zhou, W. Tian, *Synth. Met.*, **2009**, 159, 14, 1471.
5. Z. Liu, H. Ju, E.-C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 103, 133308.
6. S. Ochiai, S. Imamura, S. Kannappan, K. Palanisamy, P.-K. Shin, *Curr. Appl. Phys.*, **2013**, 13, 158.
7. Lin Wang, Suling Zhao, Zheng Xu, Jiao Zhao, Di Huang, Ling Zhao, *Materials*, **2016**, 9, 171
8. Pavlos E. Tzourbakis, *Ternary Organic Solar cells incorporating Organic and Two-dimensional materials*, Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Κρήτης- Τμήμα Επιστήμης Υλικών, **2017**