



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης

**ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

ΣΠΥΡΙΔΩΝ ΚΟΣΜΑΣ



Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του
Μεταπτυχιακού διπλώματος σπουδών 'Εφαρμοσμένη Φυσική'

ΛΑΜΙΑ 2023

© 2023 Σπυρίδων Κοσμάς

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Άγγελος Αβραμόπουλος
(Επιβλέπων) { Επίκουρος Καθηγητής }, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Αθανάσιος Καναπίτσας
 { Καθηγητής }, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Χρήστος Τσώνος
 { Καθηγητής }, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Αβραμόπουλο Άγγελο για την πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγησή αλλά και την συνολική συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, ευχαριστώ και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Καναλίτσα Αθανάσιο και Τσώνο Χρήστο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους συνάδελφους/φίλους, Δρ. Παππά Νικόλαο για την βοήθεια, καθοδήγηση και την συνολική υποστήριξη του κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος και την Χατζηαθανασίου Λώρα για την πολύτιμη βοήθεια της κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Πάνω από όλα όμως, θέλω μέσα από την καρδιά μου να ευχαριστήσω την σύντροφο μου Μαρία, για όσα έχει κάνει μέχρι σήμερα και ιδιαίτερα για την κατανόησή και υποστήριξη που έδειξε κατά τη διάρκεια των τελευταίων μηνών της προσπάθειάς μου.

Η παρούσα εργασία αφιερώνεται σε αυτήν και τον Λεόνε.

Κοσμάς Σπυρίδων

ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Σπυρίδων Κοσμάς

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Φυσικής, 2023

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Αβραμόπουλος Άγγελος {Επίκουρος Καθηγητής}

Περίληψη

Κύριο αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της εξέλιξης των φωτοβολταϊκών συστημάτων (ΦΒ) και ειδικότερα η επίδραση του ορυκτού Περοβσκίτης στην απόδοση των συστημάτων 3ης γενιάς.

Αρχικά γίνεται μια εισαγωγή στις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και τις χρήσεις τους με επίκεντρο την ηλιακή ενέργεια, συνοπτική παρουσίαση του φωτοβολταϊκού φαινομένου και δίδεται η εξέλιξη της απόδοσης των ΦΒ με την πάροδο των ετών.

Ακολούθως, παρουσιάζεται το ορυκτό Περοβσκίτης και αναλύεται η δομή και οι ιδιότητες του. Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής των υμενίων περοβσκίτη και οι τεχνικές εναπόθεσης στα ΦΒ. Αναφέρονται συνοπτικά, τα προβλήματα και οι υφιστάμενες προκλήσεις στη συγκεκριμένη τεχνολογία καθώς και η έντονη ερευνητική δραστηριότητα που σχετίζεται με την επίλυση των προβλημάτων αυτών με απώτερο σκοπό την ευρεία εμπορευματοποίηση της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Τέλος, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα και παρατίθενται οι προτάσεις για μελλοντική ερευνητική δραστηριότητα.

Λέξεις Κλειδιά: Φωτοβολταϊκά συστήματα, Φωτοβολταϊκό φαινόμενο, Ηλιακές κυψέλες, Περοβσκίτης, Φιλμ Περοβσκίτη, Απόδοση φωτοβολταϊκών

PEROVSKITES: APPLICATIONS IN PHOTOVOLTAIC SYSTEMS

Spyridon Kosmas

University of Thessaly, Department of Physics, 2023

Supervisor: Dr Avramopoulos Aggelos {Assistant Professor}

The subject of the submitted thesis is to study the evolution of photovoltaic systems and, specifically, the effect of perovskite on the development of 3rd generation solar cells and evaluation of their performance.

The following thematic areas are examined: An introduction to Renewable Energy Sources and their applications focusing on solar energy and its technology. Moreover, the photovoltaic effect is analyzed and the evolution of PV performance over the years is presented.

Continuing, we are focusing on the mineral perovskite. Its structure and properties are analyzed focusing on the preparation process of perovskite solar cells and on deposition techniques of perovskite films on them. Moreover, the problems and existing challenges are summarized, as well as the intense research activity related to 3rd generation photovoltaic technology.

Finally, conclusions and suggestions for future research activity are presented.

Keywords: *Photovoltaic systems, Photovoltaic effect, Solar cells, Perovskite, Perovskite film, Photovoltaic performance*

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1	Εισαγωγή	1
1.1	Ενεργειακό Πρόβλημα	1
1.2	Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	3
	Αιολική	3
	Γεωθερμική	3
	Υδροηλεκτρική	3
	Βιομάζα	4
	Ηλιακή	4
1.3	Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.	4
	1.3.1 Πλεονεκτήματα	4
	1.3.2 Μειονεκτήματα	5
Κεφάλαιο 2	Ηλιακή Ενέργεια	6
2.1	Ενεργητικά ηλιακά συστήματα	7
2.2	Παθητικά ηλιακά συστήματα	8
2.3	Φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα	8
Κεφάλαιο 3	Φωτοβολταϊκές Διατάξεις	10
3.1	Ιστορική αναδρομή	10
3.2	Κατηγορίες Φωτοβολταϊκών Διατάξεων	15
3.3	Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο	19
	3.3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ	19
	3.3.2 Φωτοβολταϊκά Στοιχεία	20
	3.3.3 Απόδοση ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ στοιχείου	20
	3.3.4 Πρότυπες συνθήκες μέτρησης των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ΦΒ στοιχείων	21
Κεφάλαιο 4	Περοβσκίτης	22
4.1	Ιστορική αναδρομή	22
4.2	Δομή	22

4.3	Υβριδικοί Περοβσκίτες	25
4.3.1	Υβριδικοί περοβσκίτες σε φωτοβολταϊκές διατάξεις	26
4.3.2	Συντονισμός Ενεργειακού χάσματος	29
4.4	Ιδιότητες	33
4.4.1	Διηλεκτρικές ιδιότητες	33
4.4.2	Οπτικές ιδιότητες	34
4.4.3	Φεροηλεκτρικότητα	35
4.4.4	Υπεραγωγιμότητα	36
4.4.5	Πιεζοηλεκτρισμός	36
4.4.6	ΠΟΛΥΦΕΡΡΟΪΚΑ ΥΛΙΚΑ	37
4.4.7	Κολοσσιαία μαγνητική αντίσταση (CMR)	38
4.4.8	Καταλυτική δραστηριότητα	38
4.5	Αρχή Λειτουργίας φ/β Περοβσκίτη	39
4.6	Κλιμακούμενη κατασκευή περοβσκιτικών ηλιακών κυψελών	40
4.6.1	Επίστρωση με χρήση «ιατρικής λεπίδας» - Blade coating	40
4.6.2	Χρήση μοντέλου εκτύπωσης (γκραβούρα) inkjet coating	41
4.6.3	Αντικατάσταση μονοσθενών κατιόντων (A) Monovalent cation replacement (A)	41
4.6.4	Αντικατάσταση δισθενών κατιόντων- Divalent cation replacement	42
4.6.5	Αντικατάσταση ανιόντων/ αλογονιδίων	43
4.7	Τεχνικές Εναπόθεσης Λεπτών Υμενίων περοβσκίτη (Perovskite film deposition techniques)	44
4.7.1	Εναπόθεση ενός βήματος (One-step deposition)	44
4.7.2	Εναπόθεση δύο βημάτων (Two-step deposition)	46
4.7.3	Φυγοκεντρική εναπόθεση δύο βημάτων υποβοηθούμενη από ατμούς (Vapor-assisted deposition)	47
4.7.4	Φυγοκεντρική εναπόθεση με συν-εξατμηση δύο πηγών (double source co-evaporation method)	48
4.7.5	Αντίδραση εμβάπτισης επί τόπου (In-situ dipping reaction)	48
Κεφάλαιο 5	Το μέλλον των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών κυψελών	51
5.1	Από τις περοβσκιτικές κυψέλες (PSC) στις περοβσκιτικές μονάδες (PSM)	51
5.2	Ζητήματα προς επίλυση-Μελλοντική έρευνα	53
5.3	Συμπεράσματα	58

	Βιβλιογραφία	59
	Παράρτημα	
A		68
	1. ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ	68
	2. ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ	69

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4.1: Ορισμένες ιδιότητες των περοβσκίτικων οξειδίων.[81]	39
Πίνακας 5.1: Μονάδες PSC μεγάλης κλίμακας που κατασκευάστηκαν από διάφορες εταιρείες ή ιδρύματα.....	57

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου από το 1990 ως το 2040 (σε quadrillion Btu). Πηγή: https://www.eia.gov	2
Σχήμα 2.1: Κατηγορίες εφαρμογών της ηλιακής ενέργειας.....	9
Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση του ιστορικού ανάπτυξης των ηλιακών κυψελών, όπου τα δεδομένα προέρχονται από αναφορές [12-19]......	12
Σχήμα 3.2: Εγκατεστημένη ισχύς από φωτοβολταϊκά συστήματα παγκοσμίως από το 2000 έως το 2021 (σε Μεγαβάτ). Πηγή: https://www.irena.org/25/01/23	12
Σχήμα 3.3: Εγκατάσταση φωτοβολταϊκών διατάξεων σε παγκόσμιο επίπεδο έως το 2030. Πηγή: https://www.irena.org/25/01/23	13
Σχήμα 3.4: Ποσοστό των ΑΠΕ στην ετήσια εξέλιξη παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος. Πηγή: I https://www.irena.org/25/01/23	14
Σχήμα 3.5: Ποσοστό φωτοβολταϊκών συστημάτων στην ετήσια εξέλιξη εγκατεστημένης ισχύος από ΑΠΕ: I https://www.irena.org/25/01/23	14
Σχήμα 3.6: Κατηγοριοποίηση των φωτοβολταϊκών συστημάτων [21].....	15
Σχήμα 3.7: Απεικόνιση της εξέλιξης της απόδοσης των φωτοβολταϊκών συστημάτων [31].	18
Σχήμα 3.8: Εξέλιξη του βαθμού απόδοσης των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών κυψελών τα τελευταία χρόνια. Πηγή https://www.irena.org/25/01/23	18
Σχήμα 3.9: Αρχή λειτουργίας ΦΒ κυψέλης (πηγή: Renewables in Africa 17/05/22).....	20
Σχήμα 4.1: Ορυκτό περοβσκίτη (αριστερά) CaTiO_3 και φωτογραφία (δεξιά) του μεταλλειολόγου Lev Perovski.....	22
Σχήμα 4.2: Γενικό διάγραμμα κρυσταλλικής μορφής περοβσκίτη ABX_3 . Πηγή http://www.ossila.com	23
Σχήμα 4.3: Στοιχεία περιοδικού πίνακα τα οποία μπορούν να συμμετάσχουν σε σχηματισμό περοβσκίτη. Ο χρωματικός κώδικας, κόκκινο, μπλέ και κίτρινο συνδέεται με τα στοιχεία A, B, X, αντίστοιχως .[37].....	24
Σχήμα 4.4: Η δομή του υβριδικού περοβσκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, ή MAPbCl_3 . Τα οκτάεδρα PbCl_6 απεικονίζονται ως συμπαγή σχήματα (πράσινο), ενώ ανάμεσά τους βρίσκονται τα μόρια CH_3NH_3 + με διάφορους προσανατολισμούς. Η ύπαρξη και οι διαφορετικές διατάξεις των μορίων MA προκαλεί ελαφριά διατάραξη της κυβικής δομής.[39].....	26
Σχήμα 4.5: Τυπικές διατάξεις φωτοβολταϊκών περοβσκίτη: DSSC, η μεσοπορώσης και η επίπεδη (planar). [38].....	28

Σχήμα 4.6: Διάγραμμα που υποδεικνύει την ευελιξία των περοβσκιτών και η δυνατότητα συντονισμού της απορρόφησης τους.	29
Σχήμα 4.7: Ενεργειακά επίπεδα για περοβσκίτες διαφορετικών στοιχείων A,B και X.1 [39]	30
Σχήμα 4.8: Φάσμα απορρόφησης μεικτού περοβσκίτη MAPb1-xSnxI3 (αριστερά) και ενεργειακό διάγραμμα δημοφιλών δομών υβριδικού περοβσκίτη [38]	31
Σχήμα 4.9: α) Φάσμα απορρόφησης, β) φάσμα φωτοφωταύγειας (PL) και γ) φωτογραφίες υμενίων περοβσκίτη για διαφορετικούς λόγους I:Br6	33
Σχήμα 4.10: Η σχέση μεταξύ πολυφερροϊκών / φερρομαγνητικών / φερροηλεκτρικών /φερροελαστικών υλικών ABO3 [73]	37
Σχήμα 4.11: Αρχή Λειτουργίας Φωτοβολταϊκών Περοβσκίτη	40
Σχήμα 4.12: Αναπαράσταση αντικατάστασης σύνθεσης για το μονοσθενές κατιόν A [102].	42
Σχήμα 4.13: Αντικατάσταση δισθενών κατιόντων [103].....	43
Σχήμα 4.14: Ανιόν X σε περοβσκιτική κυψέλη.	44
Σχήμα 4.15: Μέθοδος ενός βήματος [83]	45
Σχήμα 4.16: Μέθοδος δύο βημάτων [83].....	47
Σχήμα 4.17: Εναπόθεση υποβοηθούμενη από ατμούς[83]	48
Σχήμα 4.18: Εναπόθεση με συν-εξάτμιση δύο πηγών [83].....	48
Σχήμα 4.19: Επί τόπου εμβάπτιση [80]	49
Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση α) της σειριακής αρχιτεκτονικής και β) της παράλληλης αρχιτεκτονικής παρασκευής περοβσκιτικών μονάδων [42]......	53
Σχήμα 5.2: Στρατηγικές για την βελτίωση της σταθερότητας και την αποφυγή της υποβάθμισης στα PSCs.....	54
Σχήμα 0.1: Απεικόνιση δημιουργίας οπών και πλεονασμάτων ηλεκτρονίων [33]	69
Σχήμα 0.2: Δημιουργία θετικών και αρνητικών ημιαγωγών με προσμίξεις [33].....	70

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

Όλες οι δραστηριότητες του ανθρώπου είναι συνδεδεμένες με την έννοια της ενέργειας. Η αύξηση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου και η πρόοδος της οικονομίας κάθε χώρας εξαρτώνται άμεσα από αυτή. Μετά τη βιομηχανική επανάσταση και την εξέλιξη της τεχνολογίας, ο άνθρωπος εκμεταλλεύτηκε αρχικά τις πρωτογενείς μορφές ενέργειας: ηλιακή ενέργεια, υγρά/αέρια και ορυκτά στερεά. Τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν την κύρια πηγή ενέργειας, τόσο για ηλεκτροπαραγωγή, όσο και για χρήση στους τομείς των μεταφορών και της βιομηχανίας [1].

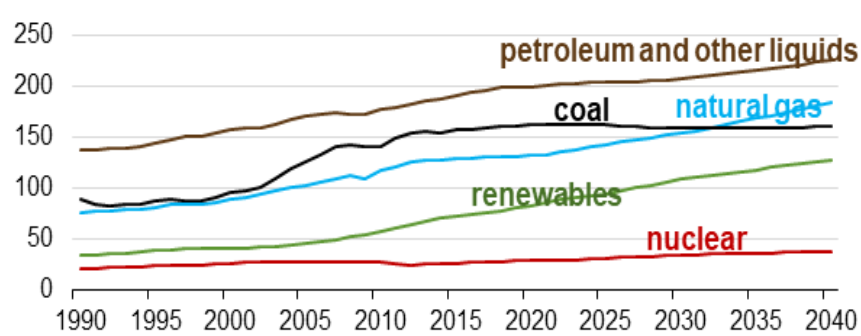
Η συνεχής αύξηση κατανάλωσης της ενέργειας επιφέρει και αρνητικές επιπτώσεις, με πιο σημαντικές το κόστος παραγωγής, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και την εξάντληση των καυσίμων (γαιάνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο). Το ενεργειακό πρόβλημα, το οποίο εμφανίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1950, έγινε αισθητό κυρίως με την ενεργειακή κρίση της δεκαετίας του 1970, συνεχίζεται μέχρι τις μέρες μας και τα επόμενα χρόνια αναμένεται να ενταθεί κυρίως λόγω της αλματώδους αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού. Οι πηγές ενέργειας διαχωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: τα ορυκτά καύσιμα, τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την πυρηνική ενέργεια.

1.1 Ενεργειακό Πρόβλημα

Φορείς, όπως η Παγκόσμια Εταιρία Ενέργειας (International Energy Agency, IEA), η Αμερικάνικη Διαχείριση Ενεργειακών Πληροφοριών (U.S. Energy Information Administration, EIA) και ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος (European Environment Agency, EEA) καταγράφουν και δημοσιεύουν δεδομένα σχετικά με τα ενεργειακά ζητήματα. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1.1) απεικονίζεται η ενεργειακή κατανάλωση από το 1990 μέχρι το 2040 ανά πηγή καυσίμου, σύμφωνα με την EIA. Η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση παρουσιάζει ανοδική τάση κυρίως ως προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το φυσικό αέριο

και την πυρηνική ενέργεια, τα οποία κεντρίζουν το ενδιαφέρον της βιομηχανίας και του τομέα μεταφορών, ενώ η παγκόσμια κατανάλωση σε γαιάνθρακα παραμένει σχεδόν στάσιμη από το 2012 και έπειτα.

Επομένως, προκύπτουν ζητήματα τα οποία σχετίζονται με την επάρκεια και τη σταθερότητα της ενεργειακής τροφοδοσίας, καθώς και με τη μελλοντική εξάντλησή τους [3].



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου από το 1990 ως το 2040 (σε quadrillion Btu). Πηγή: <https://www.eia.gov>.

Η επιβάρυνση του περιβάλλοντος λόγω της αυξημένης ενεργειακής κατανάλωσης αποτυπώνεται στην ρύπανση του αέρα, το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την όξινη βροχή και τη καταστροφή των θαλάσσιων και χερσαίων οικοσυστημάτων. Αέρια που εκλύονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, όπως οι υδροφθοράνθρακες (HFC), οι πλήρως φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες ή υπερφθοράνθρακες (PFC) και το εξαφθοριούχο θείο (SF₆) συγκαταλέγονται στα αέρια του θερμοκηπίου [4]. Σε αυτά προστίθενται επιπλέον οι υδρατμοί (H₂O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), το όζον (O₃) και το νιτρώδες οξείδιο (N₂O) που υπάρχουν στη γήινη ατμόσφαιρα.

Λόγω των παραπάνω, σχεδιάζονται διεθνείς πολιτικές και στρατηγικές με σκοπό τη μείωση των ρύπων, τη διασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και την εξασφάλιση της ανταγωνιστικότητας. Παράδειγμα τέτοιας παγκόσμιας συμφωνίας αποτελεί το Πρωτόκολλο του Κιότο, επέκταση της σύμβασης-πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για τις κλιματικές μεταβολές (UNFCCC). Όλα τα συμβαλλόμενα μέρη της συμφωνίας, δεσμεύονται για μείωση των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου (προηγούμενα έξι προαναφερθέντα αέρια). Είναι πλέον αποδεκτό ότι οι εκπομπές CO₂, που εκλύονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα καθώς οι ρύποι που εκπέμπονται σε μια χώρα επηρεάζουν το περιβάλλον και την ευημερία όλων των χωρών και του πλανήτη. Κύριος ενεργειακός στόχος

της συμφωνίας αποτελεί η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 20% ως το 2020 με έτος αναφοράς το 1990 [5].

1.2 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

.Ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, θεωρούνται οι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας, προερχόμενες από φυσικές διαδικασίες, είναι ανεξάντλητες και ανανεώνονται σε σταθερό ρυθμό. Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) σύμφωνα με τους οργανισμούς ΕΙΑ και ΙΕΑ περιλαμβάνουν τα κάτωθι, [3, 6]: Ήλιος, νερό, άνεμος, ωκεανός, γεωθερμική ενέργεια και η βιομάζα.

ΑΙΟΛΙΚΗ

Η αιολική ενέργεια προέρχεται από την εκμετάλλευση του ανέμου. Η εκμετάλλευση γίνεται κυρίως μέσω της χρήσης ανεμογεννητριών και τη μετατροπή της αιολικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, με μικρό αντίκτυπο στο περιβάλλον (ατμοσφαιρικοί ρύποι, εκπομπή αερίων θερμοκηπίου) σε σύγκριση με την καύση ορυκτών καυσίμων.

ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΗ

Η γεωθερμική ενέργεια αποτελεί τη φυσική θερμική ενέργεια της Γης η οποία διαρρέει από το εσωτερικό της προς την επιφάνεια. Με τη παρούσα τεχνολογία χρησιμοποιείται για ηλεκτροπαραγωγή αλλά και θέρμανση/ψύξη χώρων. Βέβαια, το ποσοστό εκμετάλλευσής της είναι μικρό καθώς εμφανίζεται σε μικρές περιοχές του πλανήτη.

ΥΔΡΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ

Η υδροηλεκτρική ενέργεια είναι αποτέλεσμα της εκμετάλλευσης της μηχανικής ενέργειας του τρεχούμενου νερού με κύριο σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι πολύ σημαντική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, (περίπου 1 TW), που αποτελεί το 16.5% (3400 TWh) της συνολικής παγκόσμιας προσφοράς. Σε περισσότερες από 20 χώρες, η υδροηλεκτρική ενέργεια παρέχει περίπου το 90% της ηλεκτρικής τους ενέργειας.

ΒΙΟΜΑΖΑ

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 28/2009, η βιομάζα ορίζεται ως το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων ή υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης, από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοπονία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο των βιοχημικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων. Η βιομάζα είναι η πιο παλιά πηγή ενέργειας που έχει χρησιμοποιήσει ο άνθρωπος, με αυξητική τάση τα τελευταία χρόνια λόγω του ενεργειακού προβλήματος.

ΗΛΙΑΚΗ

Ως ηλιακή ενέργεια χαρακτηρίζεται το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον Ήλιο, όπως το φως ή φωτεινή ενέργεια, η θερμότητα, καθώς και διάφορες ακτινοβολίες ή ενέργεια ακτινοβολίας. Ουσιαστικά είναι ανεξάντλητη και επομένως δεν υπάρχει περιορισμός χώρου και χρόνου για την εκμετάλλευσή της.

1.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

1.3.1 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Στα πλεονεκτήματα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, συγκαταλέγονται:

1. Δεν έχουν καθόλου κατάλοιπα και απόβλητα, οπότε είναι φιλικές ως προς το περιβάλλον.
2. Είναι ανεξάντλητες, γεγονός που δεν εμφανίζουν τα ορυκτά καύσιμα.
3. Βάσει των παραπάνω, συμβάλλουν στην ενεργειακή αυτάρκεια των μικρών, αναπτυσσόμενων χωρών. Επίσης, μπορούν να αποτελέσουν μια εναλλακτική στην οικονομία του πετρελαίου.
4. Ως εφαρμογές είναι ευέλικτες και έχουν τη δυνατότητα να παράγουν ενέργεια βάσει των αναγκών του εκάστοτε πληθυσμού. Με τον τρόπο αυτό, δεν υπάρχει ανάγκη ούτε για τη δημιουργία τεράστιων μονάδων παραγωγής ενέργειας αλλά ούτε προβλήματα μεταφοράς της ενέργειας σε πολύ μεγάλες αποστάσεις.

5. Ο εξοπλισμός που χρειάζονται είναι απλός κατασκευαστικά όπως και η συντήρησή τους και έχει μεγάλο χρόνο ζωής.

6. Είναι επιδοτούμενες από τις πιο πολλές χώρες του πλανήτη, με αυξανόμενη τάση.

1.3.2 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Στα μειονεκτήματα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, συγκαταλέγονται:

1. Ο μικρός συντελεστής απόδοσης ($\leq 30\%$), το οποίο σημαίνει μεγάλο αρχικό κόστος εφαρμογής σε μεγάλες επιφάνειες της γης. Για το λόγο αυτό, έως τώρα έχουν συμπληρωματική χρήση στις πηγές ενέργειας.
2. Η μη κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των μεγάλων αστικών κέντρων.
3. Η εξάρτηση της παροχής και απόδοσης τους (αιολική, υδροηλεκτρική, ηλιακή ενέργεια) από την εποχή, το κλίμα και το γεωγραφικό πλάτος της περιοχής στην οποία εγκαθίστανται.
4. Ο θόρυβος, ο θάνατος πουλιών και η μη κομψή εμφάνισή των αιολικών μηχανών.
5. Η έκλυση μεθανίου από την αποσύνθεση των φυτών που βρίσκονται κάτω από το νερό που προκαλούν τα υδροηλεκτρικά έργα και επομένως η συμβολή τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Κεφάλαιο 2 Ηλιακή Ενέργεια

Ο ήλιος εκπέμπει τεράστια ποσότητα ενέργειας. Καθημερινά, παρέχει στη Γη θερμότητα, με την εκπεμπόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία στη συνέχεια με μια αλληλουχία δράσεων οδηγεί σε παραγωγή ενέργειας από το νερό, τον άνεμο, τη βιομάζα, τα κύματα και τα θαλάσσια ρεύματα. Αυτές οι μορφές ενέργειας χαρακτηρίζονται ως ηλιακή ενέργεια. Η ηλιακή ενέργεια είναι ανεξάντλητη, χωρίς περιορισμούς ως προς την εκμετάλλευσή της (χωρικοί, χρονικοί) και είναι φιλική προς το περιβάλλον.

Ο Ήλιος, έχει μάζα η οποία αποτελείται από 74% υδρογόνο, 25% ήλιο και 1% από μείγμα με πάνω από 100 χημικά στοιχεία (O, C, Fe). Το κύριο καύσιμο για τις θερμοπυρηνικές αντιδράσεις που παράγουν την ενέργεια που ακτινοβολεί είναι το υδρογόνο, ενώ το ήλιο προέρχεται κυρίως από τα προϊόντα της πυρηνικής σύντηξης του υδρογόνου. Οι θερμοπυρηνικές αντιδράσεις γίνονται στο εσωτερικό του, σε θερμοκρασίες περίπου $8 - 40 \times 10^6$ K και πιέσεις 100 δισεκατομμύρια bar και η ενέργεια παράγεται στο κέντρο του, το οποίο καταλαμβάνει μόλις το 2% του όγκου του και το 40% της μάζας του. Στη συνέχεια, η ενέργεια που παράγεται στον πυρήνα μεταφέρεται στη ζώνη της φωτόσφαιρας, με θερμοκρασία περίπου 6000 K, και αποτελεί την πηγή της εκπεμπόμενης ηλιακής ακτινοβολίας [8]. Η ηλιακή ενέργεια διαχέεται στο σύμπαν κυρίως με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλλά και με σωματιδιακή μορφή. Η Γη δέχεται τεράστιες ποσότητες ενέργειας με τη μορφή ακτινοβολίας η οποία άμεσα ή έμμεσα ευθύνεται για τη διατήρηση στη ζωή όλων των ζωντανών οργανισμών. Η ετήσια ηλιακή ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας έχει προσδιοριστεί περίπου 173×10^{15} W. Η ποσότητα αυτή είναι η διπλάσια σχεδόν από αυτή που θα μπορούσε ποτέ να ληφθεί όλες τις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στο σύνολό τους και περισσότερη από αυτή που καταναλώνει ετήσια ο άνθρωπος [9].

Η ηλιακή ακτινοβολία σε συνδυασμό με τη χωρική σχέση Ήλιου – Γης καθορίζουν μια σχεδόν σταθερή ένταση ηλιακής ακτινοβολίας έξω από την ατμόσφαιρα της Γης. η οποία όταν εισέλθει στην ατμόσφαιρα, αλληλοεπιδρά με διάφορα συστατικά της. Ένα μέρος της απορροφάται από τα αέρια της ατμόσφαιρας: διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), όζον (O_3) και

υδρατμοί (H₂O) και το άλλο μέρος της σκεδάζεται από μόρια αέρα, νερού και σκόνης. Το μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη Γη απευθείας χωρίς να σκεδαστεί στην ατμόσφαιρα ονομάζεται άμεση ακτινοβολία ενώ η ακτινοβολία που φτάνει στη Γη, έπειτα από σκέδαση ή ανακλάσεις αλλάζοντας διεύθυνση, ονομάζεται διάχυτη ακτινοβολία. Και τα δύο είδη ακτινοβολίας εξαρτώνται από την απορρόφηση της στην ατμόσφαιρα, το ύψος και την απόσταση του ήλιου και το υψόμετρο της θέσης. Η άμεση ακτινοβολία εξαρτάται επίσης από την κλίση της επιφάνειας. ενώ η διάχυτη ακτινοβολία εξαρτάται από την ανακλαστικότητα του εδάφους, το ποσό και το είδος των νεφών, τη σύνθεση των σωματιδίων και των αερίων της ατμόσφαιρας.

Κατά μέσο όρο, το ποσό της ακτινοβολίας που προσπίπτει κάθετα σε μονάδα επιφανείας που βρίσκεται στη μέση απόσταση Γης – Ήλιου στο όριο της ατμόσφαιρας, είναι 1367 W/m². Ωστόσο, η ισχύς που αποδίδεται στο γήινο περιβάλλον είναι περίπου 1000 W/ m², καθώς η ακτινοβολία φιλτράρεται στα διάφορα στρώματα της ατμόσφαιρας. Τα παραπάνω συμβαίνουν με την προϋπόθεση ότι η μέρα είναι ηλιόλουστη και οι ακτίνες προσπίπτουν κάθετα στην επιφάνεια της γης [10]. Η αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιείται μέσω ενεργητικών, παθητικών ηλιακών συστημάτων και τα φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα. [9]

2.1 Ενεργητικά ηλιακά συστήματα

Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα λειτουργούν ως συλλέκτες της ηλιακής ακτινοβολίας και στη συνέχεια τη μεταφέρουν με τη μορφή θερμότητας σε νερό, αέρα ή σε κάποιο άλλο ρευστό. Η εφαρμοζόμενη τεχνολογία είναι πολύ απλή και υπάρχει δυνατότητα εφαρμογής σε θερμικές χρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών. Τα πιο διαδεδομένα συστήματα είναι οι ηλιακοί συλλέκτες για τη χρήση παραγωγής θερμού νερού χρήσης και τα φωτοβολταϊκά πλαίσια για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μικρής ισχύος. Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα έχουν εφαρμογή όπου απαιτείται θερμότητα χαμηλής θερμοκρασιακής στάθμης. Επομένως, η ηλιακή ενέργεια είτε για την παραγωγή ψύξης, τον κλιματισμό χώρων είτε για άλλες εφαρμογές, χρησιμοποιείται την εποχή που απαιτούνται τα ψυκτικά φορτία. Τέλος, μια επίσης διαδεδομένη εφαρμογή των συστημάτων αυτών στην ευρωπαϊκή αγορά, είναι η παραγωγή ζεστού νερού χρήσης συνδυαστικά με τη θέρμανση των χώρων [11].

2.2 Παθητικά ηλιακά συστήματα

Τα παθητικά ηλιακά συστήματα αποτελούν τα δομικά στοιχεία των κτηρίων που βοηθούν στην καλύτερη, άμεσα ή έμμεσα, εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας για τη θέρμανση και τον δροσισμό των κτηρίων αυτών. Η αρχή λειτουργίας των παθητικών συστημάτων θέρμανσης έχει ως βάση το "φαινόμενο του θερμοκηπίου", ενώ τα παθητικά συστήματα δροσισμού την προστασία του κτιρίου από τον ηλιακή ακτινοβολία, κατά τη θερινή περίοδο. Ένα κτίριο το οποίο περιλαμβάνει παθητικά συστήματα θέρμανσης, ονομάζεται "βιοκλιματικό κτήριο" και έχει τη δυνατότητα να καλύψει ένα μεγάλο μέρος των ενεργειακών του αναγκών μέσω της αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας.

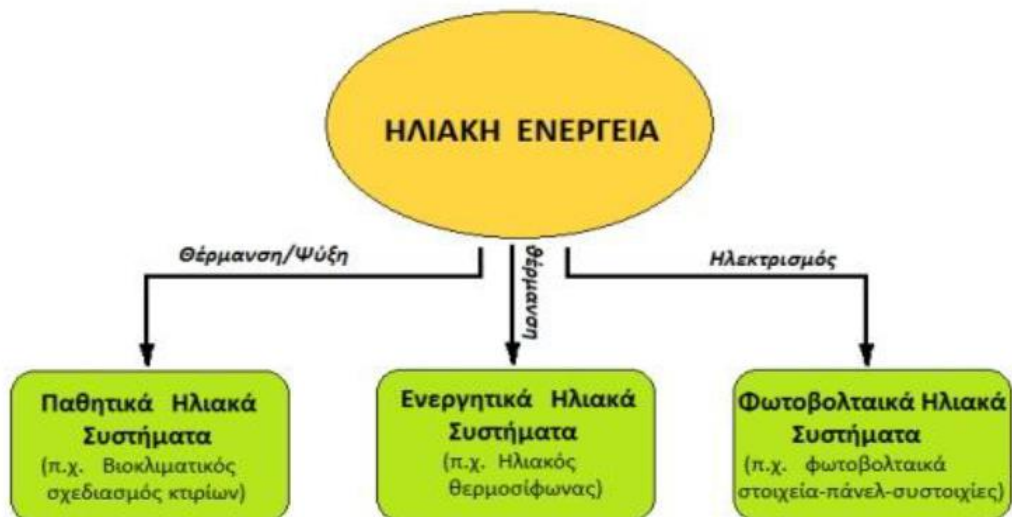
2.3 Φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα

Τα φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα (Φ ΗΣ) έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα κύρια συστατικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική αποτελούν τα φωτοβολταϊκά στοιχεία (Φ/ΒΣ ή ηλιακά κελιά ή φωτοστοιχεία). Κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες βάσει την πολυπλοκότητά τους (Σχήμα 2.1):

- Τα απλά, στα οποία τα φωτοβολταϊκά πάνελ τοποθετούνται σε σταθερά επίπεδα.
- Τα συστήματα των οποίων τα φωτοστοιχεία είναι κινητά πλαίσια και έχουν τη δυνατότητα να παρακολουθούν την πορεία του ήλιου ώστε να δέχονται κάθετα την ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάρκεια της ημέρας και επομένως να επιτυγχάνεται η αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μέχρι και 50%.
- Τα συστήματα τα οποία με τη χρήση φακών ή κατόπτρων συγκεντρώνουν την ηλιακή ακτινοβολία στα φωτοστοιχεία.

Το πλεονέκτημα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι ότι η μέγιστη ισχύς αποδίδεται κατά τη διάρκεια της ημέρας, όπου και παρουσιάζεται η μέγιστη ζήτηση. Βάσει της χρήσης της παραγόμενης ενέργειας, τα φωτοβολταϊκά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε αυτόνομα, όπου η παραγόμενη ενέργεια καταναλώνεται την ίδια στιγμή και εξολοκλήρου, και σε διασυνδεδεμένα, στα οποία η ενέργεια διοχετεύεται στο δίκτυο για μεταφορά και κατανάλωση.

Τα ηλιακά συστήματα, πλεονεκτούν στο ότι έχουν μηδενικό κόστος παραγωγής ενέργειας, μηδενική ρύπανση, αθόρυβη λειτουργία, αξιοπιστία και σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής.(20-25 έτη). Επίσης, δεν απαιτούνται εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας καθώς Φ/Β μπορούν να εγκατασταθούν οπουδήποτε (σπίτι, επιχείρηση, σχολείο) και η συντήρηση που απαιτείται είναι ελάχιστη. Ωστόσο, μειονεκτούν στο ότι η ηλιακή ακτινοβολία δεν τροφοδοτεί με σταθερό ρυθμό αλλά με αυξομειώσεις μεταξύ της μέγιστης και της μηδενικής τιμής. Επιπλέον, μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται πάλι πίσω στο περιβάλλον, ενώ από την ακτινοβολία που διεισδύει, ένα μικρό ποσοστό συμβάλει στην εκδήλωση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Τέλος, το υψηλό κόστος κατασκευής και η έλλειψη κινήτρων (π.χ. με επιδοτήσεις) οδήγησαν στη μη εξάπλωση της χρήσης των Φ/Β, κάτι που αλλάζει τα τελευταία χρόνια.



Σχήμα 2.1: Κατηγορίες εφαρμογών της ηλιακής ενέργειας[34]

Κεφάλαιο 3 Φωτοβολταϊκές Διατάξεις

3.1 Ιστορική αναδρομή

Το 1839, ο Γάλλος επιστήμονας Alexandre-Edmond Becquerel, σε ηλικία 19 ετών, κατά τη διάρκεια πειραμάτων χρησιμοποιώντας μια ηλεκτρολυτική επαφή από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια, παρατήρησε ότι τα διάφορα μείγματα απέδιδαν μεγαλύτερη ηλεκτρική έξοδο όταν τα εξέθετε στην ηλιακή ακτινοβολία.

Το 1870, ο Γερμανός φυσικός Heinrich Rudolf Hertz μελέτησε το φαινόμενο στα στερεά υλικά και συγκεκριμένα στο σελήνιο, βρίσκοντας αποδόση του υλικού ύψους 1-2 %. Το 1873, ο (Willoughby Smith) κατάφερε να ανακαλύψει ότι η ηλεκτρική αντίσταση του γκρι σελήνιου εξαρτάται από τον περιβάλλοντα φωτισμό. Μέσω αυτής της ανακάλυψης το γκρι Σελήνιο χρησιμοποιήθηκε σε μια συσκευή ευαίσθητη στην παρουσία φωτός. Το 1883, ο Charles Fritz καταφέρνει να αναπτύξει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 1-2%.

Το 1904 ο Albert Einstein παρουσιάζει τη θεωρία για την ερμηνεία του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Το 1921, του απονεμήθηκε το βραβείο Nobel, για τη θεωρητική του αυτή εξήγηση. Το 1918, ο Πολωνός Czochralski (1885 – 1953) πρόσθεσε την μέθοδο παραγωγής ημιαγωγού μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Si) με την σχετική έρευνα του, η οποία με διάφορες βελτιώσεις χρησιμοποιείται μέχρι και τώρα. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παρατηρείται και στο θειούχο κάδμιο το 1932. Σήμερα το **CdS** (Θειούχο Κάδμιο) αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά υλικά παραγωγής φωτοβολταϊκών στοιχείων.

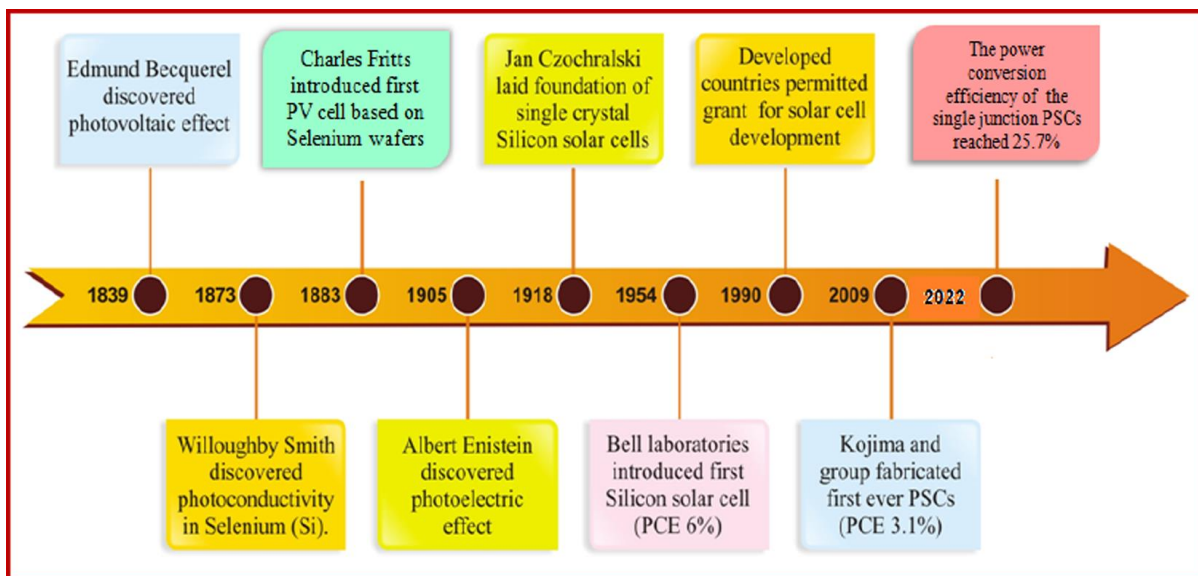
Το 1949, οι Mott και Schottky καταφέρνουν να αναπτύξουν την θεωρία της διόδου σταθερής κατάστασης. Το 1954, στα **Bell Laboratories**, ανακαλύπτεται ότι το πυρίτιο μαζί με κάποιες προσμίξεις παρουσιάζει ευαισθησία στο φως. Το αποτέλεσμα είναι το πρώτο ηλιακό κελί με **απόδοση 6%**. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1958 η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών συστημάτων αναπτύσσεται και στο χώρο των διαστημικών εφαρμογών, αφού τοποθετείται ένα αυτόνομο φωτοβολταϊκό σύστημα στον δορυφόρο Vanguard I .

Το 1958 επίσης, εκτοξεύεται ένας σοβιετικός δορυφόρος στον οποίο η μοναδική πηγή ενέργειας είναι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Από το σημείο αυτό και έπειτα, τα φωτοβολταϊκά

συστήματα ξεκίνησαν σταδιακά να ενσωματώνονται σε διάφορες εφαρμογές, βελτιώνοντας συνεχώς την τεχνολογία τους.

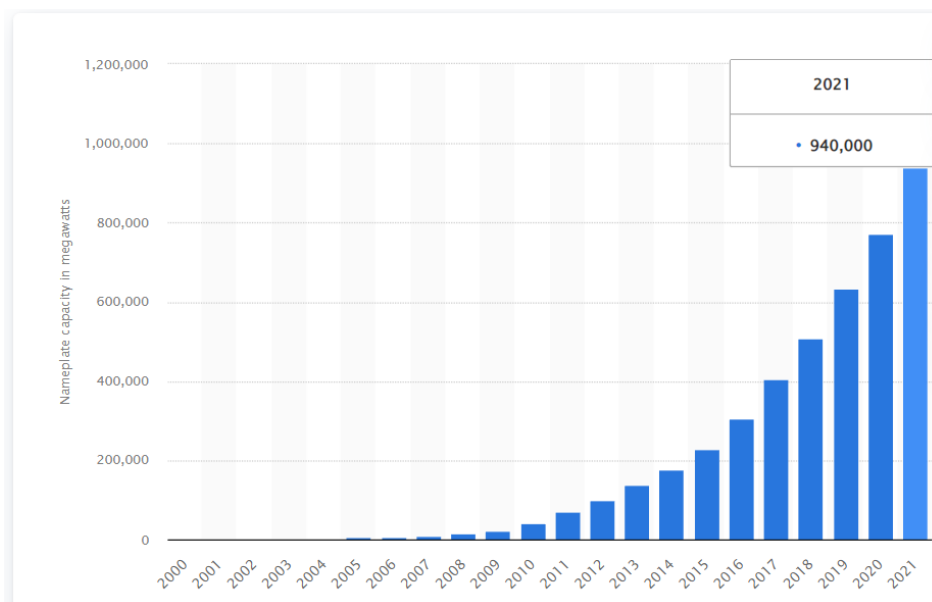
Το 1962 στην Ιαπωνία, πραγματοποιείται από την εταιρεία Sharp η μεγαλύτερη εγκατάσταση φωτοβολταϊκού συστήματος (242Wp) , στον κόσμο. Η εγκατάσταση πραγματοποιείται σε ένα φάρο. Αν και τα φωτοβολταϊκά συστήματα, λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής, είχαν εφαρμογή σε ειδικές περιπτώσεις αυτόνομων συστημάτων, η έρευνα για την ανάπτυξή τους οδήγησε στη βελτίωση της απόδοσή τους. Ένας από του κυριότερους πελάτες των φωτοβολταϊκών συστημάτων τα επόμενα χρόνια είναι η NASA. Το 1976 ξεκινούν τα φωτοβολταϊκά να εφαρμόζονται στην τροφοδότηση ψυγείων, στον τηλεπικοινωνιακό & ιατρικό εξοπλισμό, στην άντληση νερού και στο φωτισμό και το 1977 η συνολική παραγωγή ξεπερνά τα 500 kW. Το 1980, πραγματοποιείται στην Καλιφόρνια από την ARCO Solar, η πρώτη εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων που φτάνει στο 1MW με ταυτόχρονη χρήση συστήματος παρακολούθησης της ηλιακής τροχιάς με 2 άξονες (dual-axis trackers). Τον επόμενο χρόνο γίνεται πτήση πάνω από την Μάγχη του αεροπλάνου Solar Challenger εξοπλισμένου με 16.128 φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου (Si) συνολικής ισχύος 2,7kW. Το 1983 η παγκόσμια παραγωγή ΦΒ φτάνει τα 22MW και ο συνολικός τζίρος τα 250.000.000\$, ενώ το 1984 κάνουν την εμφάνισή τους τα άμορφα φωτοβολταϊκά.

Το 1999 μέσω της συνεργασίας της εταιρίας Spectrolab με το NREL αναπτύσσεται ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 32,3%. Το στοιχείο αυτό είναι συνδυασμός τριών υλικών (στρώσεων) και ειδικό για εφαρμογές σε συγκεντρωτικά συστήματα (CPV). Την ίδια χρονιά το ρεκόρ στην απόδοση των Thin Films φτάνει στο 18.8%. Το 1999, η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς σε φωτοβολταϊκά φτάνει τα 1.000MW, το 2002 τα 2.000MW, το 2015 τα 229.300MW και το 2022 πλέον ξεπερνάει το 1TW. Παρακάτω φαίνονται οι κυριότερες ημερομηνίες - σταθμοί στην ιστορία των φωτοβολταϊκών συστημάτων (Σχήμα 3.1)



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση του ιστορικού ανάπτυξης των ηλιακών κυψελών, όπου τα δεδομένα προέρχονται από αναφορές [12-19].

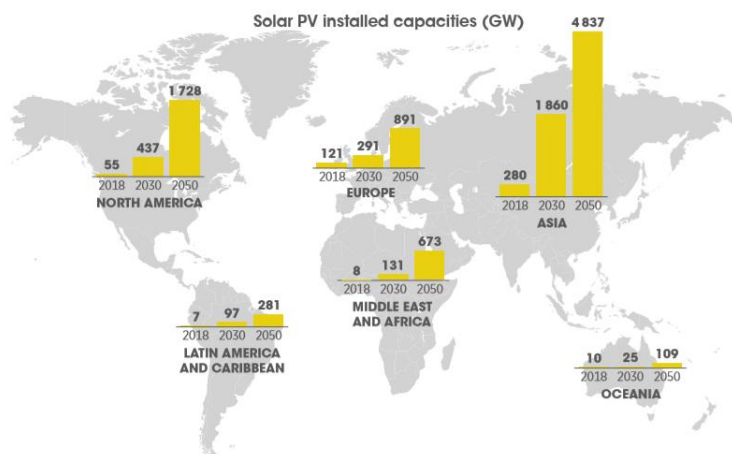
Στο σχήμα 3.2 παρατηρείται η ραγδαία αύξηση της παγκόσμιας εγκατεστημένης ισχύος από τις αρχές του 2000 μέχρι και το 2021. Όπως βλέπουμε μέσα σε 20 χρόνια η ισχύς έφτασε το 1 TW παγκοσμίως.



Σχήμα 3.2: Εγκατεστημένη ισχύς από φωτοβολταϊκά συστήματα παγκοσμίως από το 2000 έως το 2021 (σε Μεγαβάτ). Πηγή: <https://www.irena.org/25/01/23>

Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.3, η Ασία έχει το μεγαλύτερο μερίδιο εγκατεστημένης ισχύος και ακολουθεί η Ευρώπη και η Αμερική. Έως το 2050 αναμένεται η Ασία να συνεχίσει

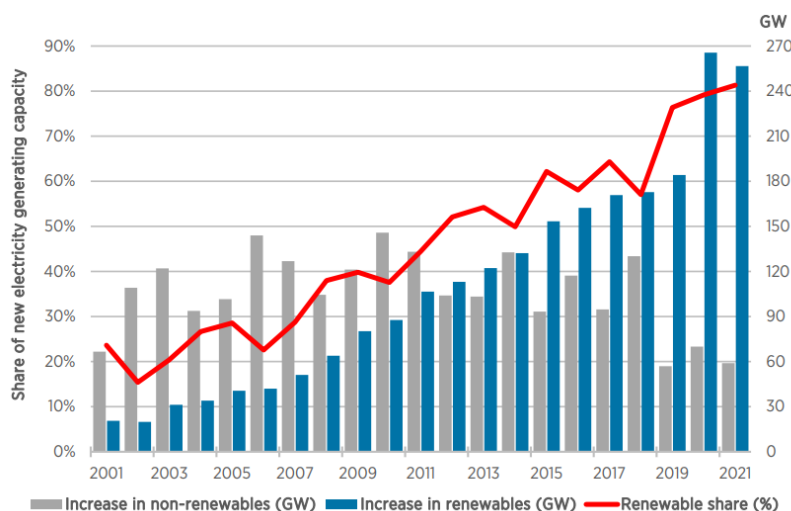
να πρωτοστατεί σε αυτόν τον τομέα με την Αμερική να αυξάνει σημαντικά το μερίδιο της στα φωτοβολταϊκά συστήματα.



Σχήμα 3.3: Εγκατάσταση φωτοβολταϊκών διατάξεων σε παγκόσμιο επίπεδο έως το 2030. Πηγή: <https://www.irena.org/> 25/01/23

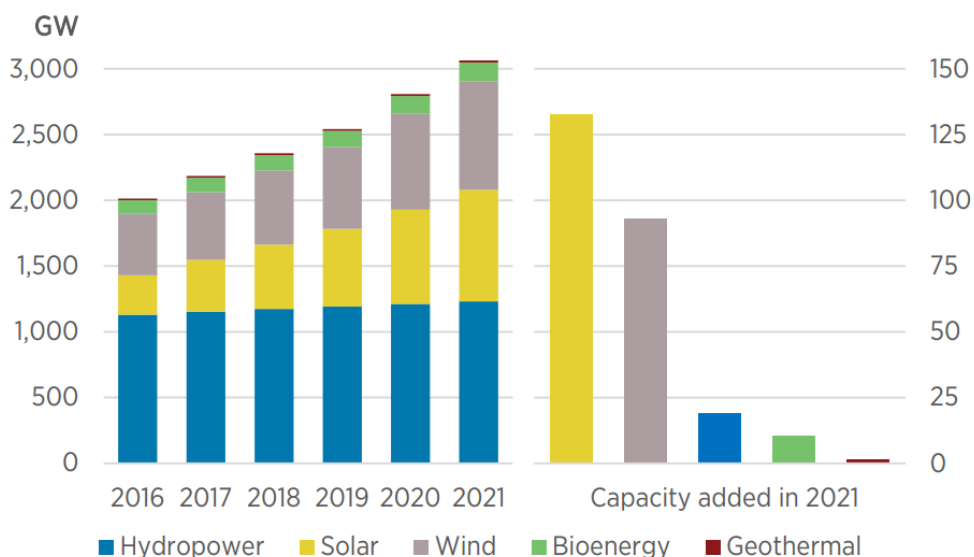
Όπως παρουσιάστηκε στην ενότητα 3.1 λόγω του παγκόσμιου ενεργειακού προβλήματος, η ανθρωπότητα στράφηκε στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μειώνοντας σημαντικά τη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Το 2021, η επέκταση του δυναμικού παραγωγής από ανανεώσιμες πηγές μειώθηκε ελαφρώς σε σύγκριση με το 2020, ενώ παρέμεινε αρκετά πάνω από τα ποσοστά αύξησης της τελευταίας 20ετίας.

Το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στη συνολική αύξηση της έφθασε το 81% το 2021, σε σύγκριση με το ποσοστό του 79% το 2020. Η ανοδική τάση αντικατοπτρίζει όχι μόνο την ταχεία και αυξανόμενη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αλλά και τη φθίνουσα επέκταση των μη ανανεώσιμων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ενεργειακή μετάβαση απαιτεί ότι η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα πρέπει να αναπτύσσεται περισσότερο από την αύξηση της ενεργειακής ζήτησης, προκειμένου να μειωθεί η παραγωγή από μη ανανεώσιμες πηγές.(Σχήμα 3.4.)



Σχήμα 3.4: Ποσοστό των ΑΠΕ στην ετήσια εξέλιξη παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος. Πηγή: IRENA <https://www.irena.org/> 25/01/23

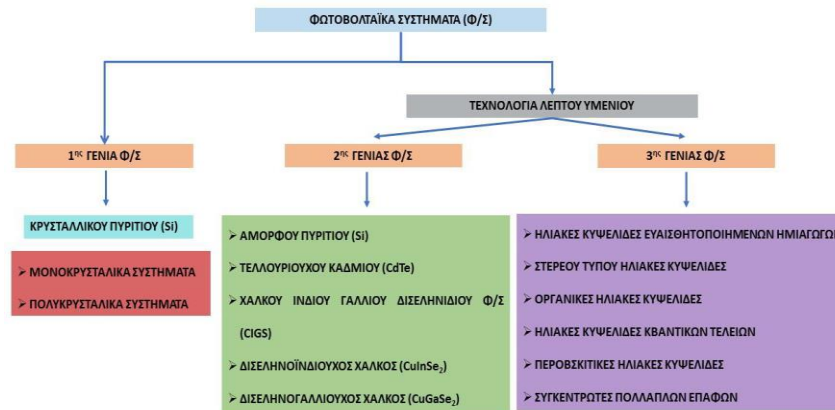
Στο σχήμα 3.5 παρατηρείται ότι μεταξύ των ανανεώσιμων πηγών, το μερίδιο της εγκατεστημένης ισχύος από φωτοβολταϊκά συστήματα, αυξάνεται συνεχώς, φτάνοντας το 2021 να κατέχει την πρώτη θέση σε παγκόσμιο επίπεδο. (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Ποσοστό φωτοβολταϊκών συστημάτων στην ετήσια εξέλιξη εγκατεστημένης ισχύος από ΑΠΕ: <https://www.irena.org/> 25/01/23

3.2 Κατηγορίες Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

Τα ηλιακά στοιχεία, βάσει των απαιτούμενων υλικών για τη σύνθεσή τους, την εφαρμογή τους και τις εμπορικές προοπτικές τους, κατατάσσονται σε πρώτη, δεύτερης και τρίτης γενιάς (σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Κατηγοριοποίηση των φωτοβολταϊκών συστημάτων [21]

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία πρώτης γενιάς έχουν ως βασικό υλικό το πυρίτιο και αποτελούνται από τα μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά p-n κελιά πυριτίου (crystalline silicon solar cells) [21]. Η ποιότητα του πυριτίου που χρησιμοποιείται καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη φωτοβολταϊκή απόδοση μετατροπής ισχύος, φτάνοντας το 25% περίπου για τα απλά ηλιακά στοιχεία και το 22% για τα φωτοβολταϊκά πλαίσια. Για τη βέλτιστη απόδοση των εγκαταστάσεων απαιτείται υψηλή καθαρότητα και περιορισμός των ατελειών του υλικού ώστε να αποφεύγεται τυχόν επανασύνδεση των φορέων, καθώς η διαδρομή που έχουν να διανύσουν είναι μεγάλη. Επίσης, οι διατάξεις των φωτοβολταϊκών πυριτίου καθώς είναι σταθερές εκ φύσεως, παρουσιάζουν αξιοπιστία.

Ωστόσο, το υψηλό κόστος παραγωγής του υλικού σε συνδυασμό με την ευθραυστότητά του και τη μειωμένη απόδοση των διατάξεων σε υψηλές θερμοκρασίες αποτελούν, για τις επόμενες γενιές φωτοβολταϊκών συστημάτων, πρόβλημα προς επίλυση.

Τα φωτοβολταϊκά κελιά δεύτερης γενιάς στηρίζονται στην τεχνολογία επιστρώσεως λεπτών υμενίων (thin films), τα οποία αναπτύσσονται από αντιδράσεις ατόμων, μορίων και ιόντων πάνω σε ένα υπόστρωμα. Οι ιδιότητές τους εξαρτώνται σημαντικά από ένα ευρύ φάσμα παραμέτρων, όπως για παράδειγμα η μέθοδος εναπόθεσης και το τελικό πάχος του υμενίου. Συνήθως, τα στρώματα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας των φωτοβολταϊκών κελιών

δεύτερης γενιάς, είναι της τάξης του 1 μm, ενώ της πρώτης γενιάς φτάνουν και τα 350 μm [22]. Το ημιαγώγιμο υπόστρωμα εναποτίθεται πάνω σε χαμηλού κόστους υποστρώματα, όπως το γυαλί. Ο σχηματισμός των λεπτών υμενίων απαιτεί θερμοκρασίες 200 – 600°C, ενώ των κρυσταλλικών κυμαίνονται περίπου στους 1500°C. Επομένως, η μικρότερη κατανάλωση υλικού και ενέργειας, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα αυτοματοποιημένης παραγωγής του, καθιστούν την τεχνολογία αυτή σημαντικά πιο συμφέρουσα συγκριτικά με τη συμβατική τεχνολογία κρυσταλλικού πυριτίου [23]. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία αυτή, είναι κυρίως το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe), το άμορφο πυρίτιο, ο δισεληνοϊνδιδούχος χαλκός (CuInSe₂), δισεληνογαλλιδούχος χαλκός (CuGaSe₂) και η ένωση χαλκοπυριτη Cu(InGa)Se₂. Το πολυστρωματικό CIGS, (copper indium gallium selenide solar cell) που αποτελείται από χαλκό, ίνδιο, γάλλιο και σελήνιο φτάνει σε απόδοση το 19%. Η ευκολία και το χαμηλό κόστος κατασκευής, λόγω της μείωσης του πάχους των ημιαγωγών σε συνδυασμό με τη δυνατότητα χρήσης ποικίλων υλικών ως υποστρώματα, φέρνουν την τεχνολογία δεύτερης γενιάς σε πλεονεκτική θέση συγκριτικά με τη πρώτη. Όμως, η μικρή διάρκεια ζωής των διατάξεων, οι χαμηλότερες αποδόσεις, η σπανιότητα του ακατέργαστου τελλουρίου και η τοξικότητα του καδμίου, δημιούργησαν την ανάγκη για ανάπτυξη και σχεδιασμό διαφορετικών διατάξεων.

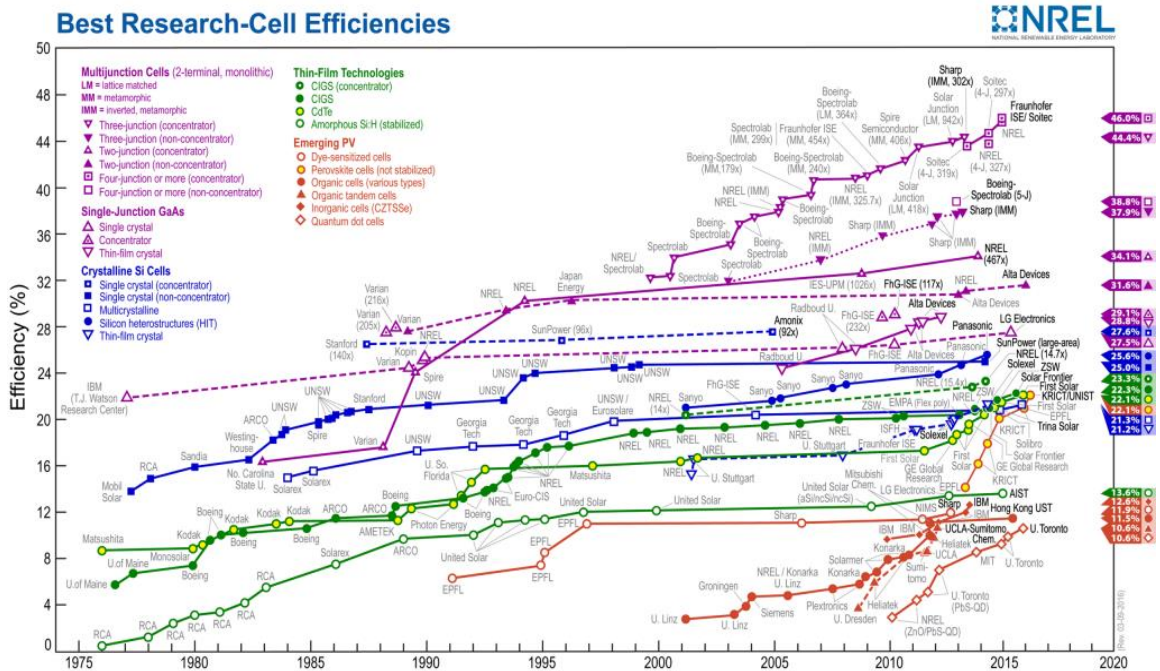
Τα φωτοβολταϊκά συστήματα τρίτης γενιάς στηρίζονται σε οργανικές (ή υβριδικές, οργανικές-άνοργανες) επαφές. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι κυψελίδες στερεάς κατάστασης (Solid State Solar Cells), οι ευαισθητοποιημένες μέσω χρωστικών ουσιών ηλιακές κυψελίδες (Dye Sensitized Solar Cells) [24], ευαισθητοποιημένες φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες μέσω ανόργανων ημιαγώγιμων υλικών υπό μορφή κβαντικών τελειών (Quantum Dot Sensitized Solar Cells) [25], οι οργανικές (Polymer based solar cells) [26], οι περοβσκιτικές (Perovskite Solar Cells) ηλιακές κυψελίδες και οι συγκεντρωτές πολλαπλών επαφών (Multi-Junction Concentrators). Οι τελευταίοι κατασκευάζονται από ημιαγωγούς υψηλής απόδοσης όπως το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) και αποτελούνται από δυο ή περισσότερες p-n επαφές που έχουν ημιαγωγούς με ενεργειακό διάκενο κατάλληλο να απορροφούν διαφορετικά τμήματα του ηλιακού φάσματος. Οι κυψέλες με πολλαπλά στρώματα Ge/GaAs εμφανίζουν μέγιστες αποδόσεις μετατροπής ισχύος, άνω του 40%, με τα ανώτερα στρώματα να απορροφούν στο μπλε, τα μεσαία στο πράσινο και τα τελευταία στην κόκκινη περιοχή του φάσματος [27]. Τα ευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία στηρίζονται στη χρήση χρωστικών ουσιών, τα οποία προσροφώνται σε υποστρώματα κατάλληλων ημιαγωγών, σχηματίζοντας

ενεργό υπόστρωμα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Για τη λειτουργία τους απαιτείται ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, το οποίο περιέχεται σε οργανικό διαλύτη (υγρού τύπου κυψελίδα). Η πρώτη φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα κατασκευάστηκε από την εργαστηριακή ομάδα του Grätzel, το 1988. Μέχρι σήμερα η μέγιστη απόδοση είναι 14.3 %, καθιστώντας ιδιαίτερα ανταγωνιστικές αυτές τις δομές [28].

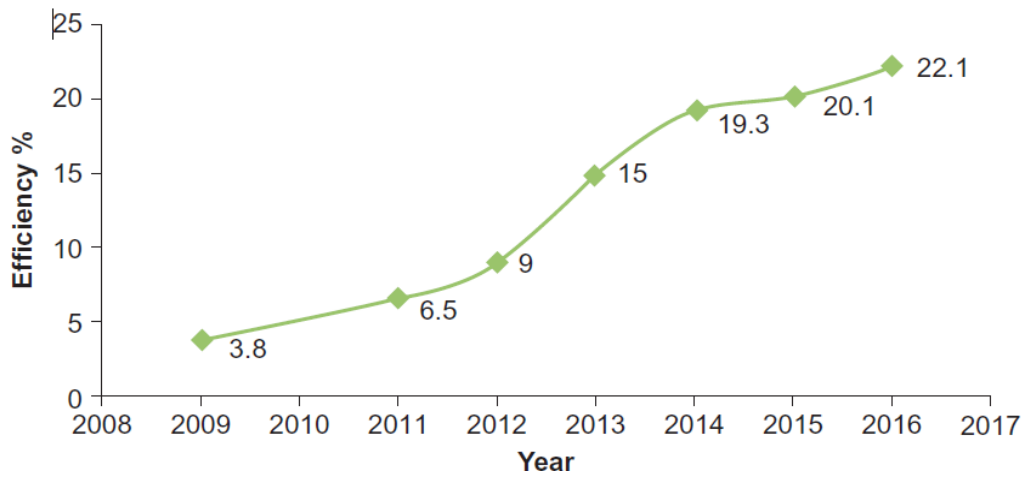
Ο κβαντικές τελείες, μια σημαντική κατηγορία φωτοβολταϊκών διατάξεων τρίτης γενιάς, χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές σε υγρού και στερεού τύπου ηλιακές κυψελίδες.

Τα οργανικά ηλιακά κελιά για να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία, στηρίζονται σε οργανικά πολυμερή ή μικρά οργανικά μόρια, των οποίων οι χημικές αλυσίδες αποτελούνται από μονούς-διπλούς δεσμούς άνθρακα. Συγκριτικά με τα φωτοβολταϊκά πυριτίου, πλεονεκτούν ως προς το χαμηλό κόστος παραγωγής, τους υψηλούς συντελεστές απορρόφησης των οργανικών μορίων, την ευελιξία στον σχεδιασμό τους και τη μηχανική ευκαμψία των διατάξεων. Ωστόσο, μειονεκτούν ως προς τις χαμηλές αποδόσεις, τη μη ικανοποιητική σταθερότητα και τη χαμηλή αντοχή. Στο σχήμα 3.7 βλέπουμε συγκεντρωτικά την εξέλιξη των φωτοβολταϊκών συστημάτων από το 1975 έως το 2020. Οι πολύ υψηλές αποδόσεις (>30%), αφορούν μικρής κλίμακας συστήματα που έχουν δοκιμαστεί σε εργαστηριακό περιβάλλον.

Τέλος, οι ηλιακές κυψελίδες περοβσκίτη, μία πολύ πρόσφατη τεχνολογία (2009), οι οποίες εμφανίστηκαν με αρχική απόδοση μόλις 3.8% [29], παρουσίασαν αλματώδη εξέλιξη φτάνοντας σε απόδοση άνω του 22% [30]. Οι εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις τους οφείλονται στις ιδιότητες των υλικών και την ποικιλία των τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την ευαισθητοποίηση του ημιαγωγού. (Σχήμα 3.8). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το 2022 ερευνητική ομάδα από το Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) κατέρριψε για άλλη μια φορά το παγκόσμιο ρεκόρ απόδοσης των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελών που αποτελούνται από μια κάτω κυψέλη πυριτίου και μια πάνω κυψέλη περοβσκίτη. Το ρεκόρ απόδοσης 32,5% επιβεβαιώθηκε επίσημα από το ινστιτούτο πιστοποίησης European Solar Test Installation. Η ομάδα χρησιμοποίησε μια βελτιωμένη ένωση περοβσκίτη με τροποποιημένη επιφάνεια καταφέροντας να μειώσουν τις απώλειες σε μεγάλο βαθμό. (source: PV-Magazine.com)



Σχήμα 3.7: Απεικόνιση της εξέλιξης της απόδοσης των φωτοβολταϊκών συστημάτων [31].



Σχήμα 3.8: Εξέλιξη του βαθμού απόδοσης των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών κυψελών τα τελευταία χρόνια. Πηγή <https://www.irena.org/> 25/01/23

3.3 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι μία διαδικασία κατά την οποία σε μία επαφή ημιαγωγίων υλικών, η απορροφούμενη ηλιακή ακτινοβολία μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Στα φωτοβολταϊκά συστήματα, οι φωτοβολταϊκές κυψέλες κατασκευάζονται από πληθώρα υλικών και με διάφορες τεχνολογίες και το υλικό που έχει επικρατήσει και χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στα ΦΒ πλαίσια είναι το πυρίτιο.[32], [33]

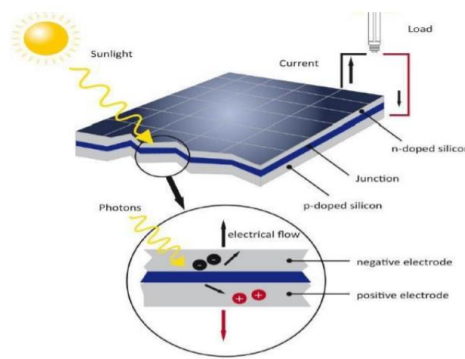
Η απόδοση των φωτοβολταϊκών κυψελών πυριτίου έχει άμεση εξάρτηση από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και ιδίως από την πυκνότητα της ηλιακής ακτινοβολίας, την θερμοκρασία, την ταχύτητα του ανέμου και τη σκόνη. [34]

3.3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ

Όπως περιγράψαμε παραπάνω, ως Φωτοβολταϊκό φαινόμενο ονομάζουμε τη διαδικασία μετατροπής της ενέργειας των φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια, όταν αυτά προσπίπτουν σε ημιαγωγία υλικά. Η ηλεκτρική ενέργεια αυτή είναι ικανή να κινήσει τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται σε ένα κύκλωμα, και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Απαραίτητη επίσης είναι η επεξεργασία του ημιαγωγού ώστε η προσπίπτουσα ενέργεια των φωτονίων να μην μετατρέπεται σε θερμότητα η οποία δεν μπορεί να αξιοποιηθεί. [34]

Με την πρόσπτωση φωτός σε ημιαγωγία υλικά τα φωτόνια διαβιβάζουν την ενέργεια που απαιτείται στα ηλεκτρόνια ώστε αυτά να απελευθερωθούν. Μερικά ηλεκτρόνια θα διαπεράσουν το φράγμα δυναμικού και θα προωθηθούν έξω από τον ημιαγωγό, εάν υπάρχει εξωτερικό κύκλωμα, δημιουργώντας μία διαφορά δυναμικού. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αυτά, αφού διαπεράσουν το εξωτερικό κύκλωμα θα εισέλθουν εκ νέου στην ημιαγωγία ένωση από την άλλη πλευρά. [32]

Η φασματική απόκριση είναι ένας τρόπος μέτρησης της απόδοσης για να μελετήσουμε πως ένα συγκεκριμένο ημιαγωγία υλικό πραγματοποιεί την μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική, σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Καθώς το φως του ηλίου που φτάνει στην γη αποτελείται από φωτόνια διαφορετικού μήκους κύματος μέσα σε ένα ευρύ φάσμα, η απόδοση της μετατροπής που περιγράψαμε θα είναι η συμβολή της φασματικής απόκρισης για κάθε μήκος κύματος ξεχωριστά δίνοντας ένα συνολικό αποτέλεσμα για το κάθε υλικό που χρησιμοποιείται. [34]



Σχήμα 3.9: Αρχή λειτουργίας ΦΒ κυψέλης (πηγή: Renewables in Africa 17/05/22)

3.3.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το κυριότερο υλικό που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των ΦΒ κυψελών είναι το πυρίτιο με μία σειρά διαδικασιών ώστε το τελικό προϊόν να χαρακτηρίζεται από υψηλή καθαρότητα.

Αναλόγως τη δομή του βασικού υλικού ή τον τρόπο παρασκευής τα ΦΒ πλαίσια κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- ΦΒ στοιχεία μονοκρυσταλλικού Πυριτίου όπου το βασικό μονοκρυσταλλικό υλικό έχει σχετικά μεγάλο πάχος υλικού (wafer ~300μm)
- ΦΒ στοιχεία πολύκρυσταλλικού Πυριτίου όπου η πρώτη ύλη κόβεται σε τετραγωνικής μορφής στοιχεία πάχους 10 έως 50μm
- ΦΒ στοιχεία ταινίας όπου δημιουργείται λεπτή ταινία από τηγμένο υλικό.
- ΦΒ στοιχεία άμορφου πυριτίου. (thin film) όπου πραγματοποιούνται λεπτές επιστρώσεις ή υμένια

3.3.3 ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που χαρακτηρίζουν μια ΦΒ κυψέλη είναι η απόδοση η και ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης παρεχόμενης ηλεκτρικής ισχύος, P_m , από το ΦΒ προς την προσπίπτουσα ηλιακή ισχύ, P_{in} . (Εξίσωση 3)

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}}(3)$$

Η P_{in} είναι ίση με το γινόμενο της συνολικής προσπίπτουσας έντασης του ηλιακού φάσματος επί την ενεργό επιφάνεια της A , κυψέλης στην οποία πέφτει το φως. Η απόδοση του ΦΒ πλαισίου αυξάνεται καθώς η τεχνολογία και η κατασκευαστική προσέγγιση βελτιώνεται στο πέρασμα των χρόνων. [32]

3.3.4 ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΦΒ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Οι συνθήκες οι οποίες λαμβάνονται υπόψιν κατά την μέτρηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών ενός ΦΒ πλαισίου είναι:

Η ηλιακή ακτινοβολία πυκνότητας ισχύος 1.000 W/m^2 και φάσματος αντίστοιχου του ηλιακού με air-mass 1,5 με γωνία πρόσπτωσης κάθετη και θερμοκρασία του ΦΒ στοιχείου 25°C . Οι συνθήκες αυτές είναι διεθνώς αναγνωρισμένες (Standard Test Conditions - STC) [34]

Κεφάλαιο 4 Περοβσκίτης

4.1 Ιστορική αναδρομή

Το ορυκτό “Περοβσκίτης” ανακαλύφθηκε το 1839 στα Ουράλια όρη όταν ο Γερμανός επιστήμονας Gustav Rose μελέτησε το υλικό ασβεστούχο τριοξείδιο του τιτανίου (CaTiO_3). Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Ρώσου ορυκτολόγου Lev Alekseyevich von Perovski (1792-1856). Ο κρύσταλλος του περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1926 [35] και δημοσιεύθηκε το 1945. [36]



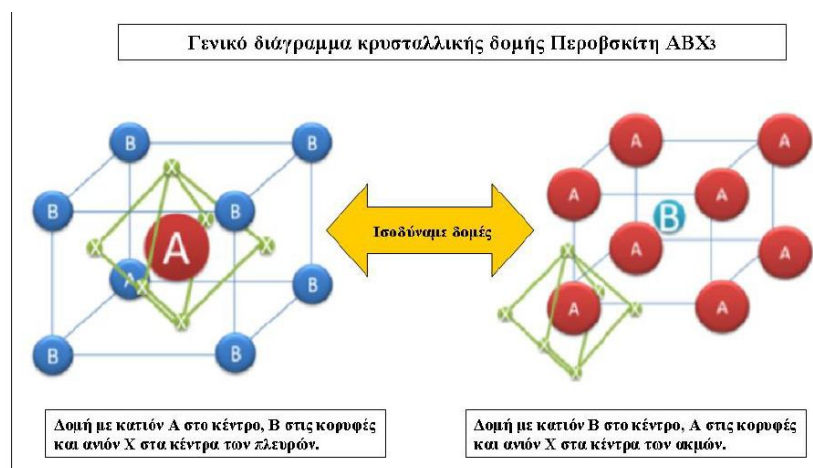
Σχήμα 4.1: Ορυκτό περοβσκίτη (αριστερά) CaTiO_3 και φωτογραφία (δεξιά) του μεταλλειολόγου Lev Perovski

4.2 Δομή

Η δομή του περοβσκίτη μπορεί να περιγραφεί από το τύπο: ABX_3 .

Τα A και B είναι κατιόντα, και το X είναι κάποιο ανιόν. Η κρυσταλλογραφική αναλογία τους είναι αντίστοιχα 1:2:1 και η πλεγματική του κυψελίδα είναι κυβική, με το κατιόν A να είναι στο κέντρο του, το κατιόν B στις τέσσερις κορυφές του κύβου και το X στα κέντρα των πλευρών του (Σχήμα 4.2). Η αντικατάσταση του A με το B είναι ισοδύναμης αναπαραστάσης(

Ισοδύναμη κρυσταλλική αναπαράσταση της δομής αποτελεί η αντικατάσταση του A με το B, με το ανιόν, X, να βρίσκεται στο μέσο κάθε ακμής. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται οι δυο ισοδύναμες κρυσταλλικές δομές του περοβσκίτη.



Σχήμα 4.2: Γενικό διάγραμμα κρυσταλλικής μορφής περοβσκίτη ABX_3 . [37]

Το κατιόν A είναι ένα δισθενές μέταλλο (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας και βρίσκεται στο κέντρο της κυψελίδας. Το κατιόν B είναι συνήθως τετρασθενές όπως τα (Ti^{4+} , Si^{4+} , Mn^{4+} , Fe^{4+}), μικρότερης ιοντικής ακτίνας και βρίσκεται στις κορυφές του κύβου. Γύρω από το κατιόν B εντοπίζονται τα ανιόντα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει σχετικά ένας μεγάλος αριθμός πιθανών παραλλαγών για τα A και B με τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3.

ABX₃

																		III A						IV A						V A						VI A						VII A						VIII A																																																																													
																		B						C						N						O						F						Ne																																																																													
																		Al						Si						P						S						Cl						Ar																																																																													
																		K						Ca						Sc						Ti						V						Cr						Mn						Fe						Co						Ni						Cu						Zn						Ga						Ge						As						Se						Br						Kr					
																		Rb						Sr						Y						Zr						Nb						Mo						Tc						Ru						Rh						Pd						Ag						Cd						In						Sn						Sb						Te						I						Xe					
																		Cs						Ba						La-Lu						Hf						Ta						W						Re						Os						Ir						Pt						Au						Hg						Tl						Pb						Bi						Po						At						Rn					
																		Fr						Ra						Ac-Lr						Rf						Db						Sg						Bh						Hs						Mt																																																											
																		La						Ce						Pr						Nd						Pm						Sm						Eu						Gd						Tb						Dy						Ho						Er						Tm						Yb						Lu																							
																		Ac						Th						Pa						U						Np						Pu						Am						Cm						Bk						Cf						Es						Fm						Md						No						Lr																							

Σχήμα 4.3: Στοιχεία περιοδικού πίνακα τα οποία μπορούν να συμμετάσχουν σε σχηματισμό περοβσκήτη. Ο χρωματικός κώδικας, κόκκινο, μπλέ και κίτρινο συνδέεται με τα στοιχεία A, B, X, αντίστοιχως.[37]

Για τη διατήρηση της σταθερότητας του κυβικού πλέγματος του περοβσκήτη, το ιοντικό μέγεθος των ABX πρέπει να ικανοποιεί ένα περιορισμό στην τιμή ενός παράγοντα ανοχής (t), ο οποίος υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 4). Ο παράγοντας αυτός πρέπει να παίρνει τιμές μεταξύ του 0,75 και 1 ($0,75 < t < 1$).

$$t = \frac{R_B + R_X}{\sqrt{2} \cdot (R_A + R_X)}, 0,75 < t < 1$$

Εξίσωση 4

όπου τα R_A , R_B , R_X είναι οι ιοντικές ακτίνες των ιόντων A,B,X, αντίστοιχως στο πλέγμα.

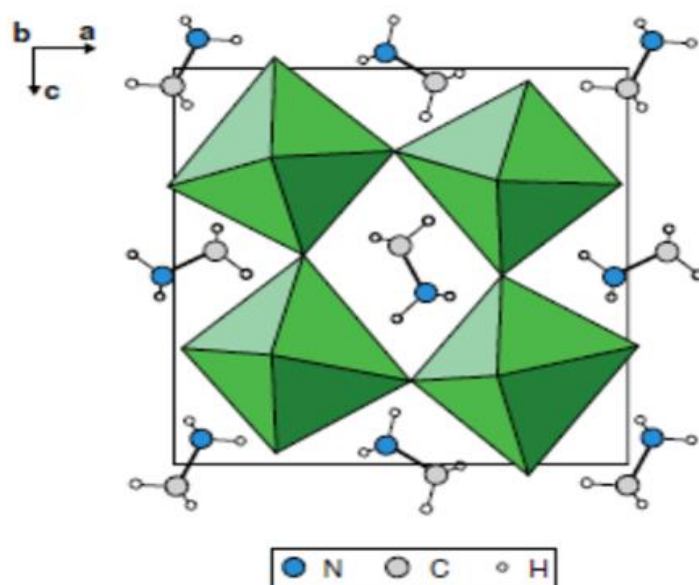
Οι ηλεκτρικές, μαγνητικές και διηλεκτρικές ιδιότητες του περοβσκήτη εξαρτώνται άμεσα από τις διακυμάνσεις του παράγοντα ανοχής. Για παράδειγμα, όταν το στοιχείο X είναι οξυγόνο, ο παράγοντας ανοχής είναι $0,89 < t < 1$ ενώ όταν είναι κάποιο αλογόνο ο Π.Α. είναι $0,85 < t < 1,11$. Εάν το t πάρει τιμές εκτός ορίων, παρατηρούμε ότι τα οκτάεδρα της δομής αποκτούν κλίση κάτι που επηρεάζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Για $t > 1$ οι δεσμοί B -X συμπιέζονται ενώ οι δεσμοί A-X εκτείνονται με αποτέλεσμα να αντισταθμίζουν το κενό

που δημιουργείται. Μια στρέψη των οκταέδρων λοιπόν, έχει σαν αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό αυτών των επαγόμενων τάσεων στη δομή και ως εκ τούτου χαμηλότερη συμμετρία. Εάν η τιμή του παράγοντα ανοχής $t > 1$, ως αποτέλεσμα μεγάλων ατόμων Α ή μικρών ατόμων Β, παρατηρούμε ότι επιτυγχάνεται υψηλότερη συμμετρία, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πιο σταθερής εξαγωνικής δομής. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο στη δομή παίζουν και οι εξωτερικοί παράγοντες, όπως η θερμότητα, η πίεση και το οξειδοαναγωγικό περιβάλλον, οι οποίοι προκαλούν αλλαγές στη σύσταση του υλικού.

Με τη μείωση της θερμοκρασίας, οι περοβσκίτες αποκτούν κυβικές δομές, μεταβαίνοντας από την κυβική στην τετραγωνική και έπειτα στην ορθορομβική, με την αύξηση της αυξάνεται η κρυσταλλική συμμετρία.

4.3 Υβριδικοί Περοβσκίτες

Οι οργανικοί – ανόργανοι υβριδικοί περοβσκίτες αποτελούν μια κατηγορία υλικών που συγκροτούνται από ανόργανες και οργανικές δομές. (σχήμα 4.4.) Μέσω της σύνθεσης τους μπορούμε να εκμεταλλευτούμε αφενός τις ιδιότητες των ανόργανων συστατικών, όπως την κρυσταλλικότητα και την υψηλή ηλεκτρική ευκινησία και αφετέρου την καλή διαλυτότητα των οργανικών υλικών η οποία δίνει τη δυνατότητα εναπόθεσης μέσω διαλύματος, σε ένα μόνο συστατικό. Η δομή υβριδικών περοβσκιτών περιγράφεται από τον γενικό τύπο: $(\text{RNH}_3)_2\text{BX}_3$, όπου το R συμβολίζει αλκύλιο, οι θέσεις των Β - ατόμων από δισθενή κατιόντα (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} κ.α.) ή από τρισθενή κατιόντα (Bi^{3+} , Sb^{3+}) και το Χ κάποιο αλογόνο. Επίσης μας δίνεται η δυνατότητα να δημιουργήσουμε και μεικτές δομές στις οποίες συνυπάρχουν 2 αλογόνα ή 2 άτομα Α,Β. Με τον τρόπο επιτυγχάνεται η τροποποίηση των ιδιοτήτων της προκύπτουσας δομής. Σημειώνεται το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη της συγκεκριμένης κατηγορίας περοβσκιτών, το οποίο συνδέεται με τις υψηλές αποδόσεις που παρουσιάζουν στη χρήση των φωτοβολταϊκών συστημάτων, φτάνοντας στα επίπεδα της τεχνολογίας πυριτίου.[38]



Σχήμα 4.4: Η δομή του υβριδικού περοβσκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, ή MAPbCl_3 . Τα οκτάεδρα PbCl_6 απεικονίζονται ως συμπαγή σχήματα (πράσινο), ενώ ανάμεσά τους βρίσκονται τα μόρια CH_3NH_3 + με διάφορους προσανατολισμούς. Η ύπαρξη και οι διαφορετικές διατάξεις των μορίων MA προκαλεί ελαφριά διατάραξη της κυβικής δομής.[39]

4.3.1 ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

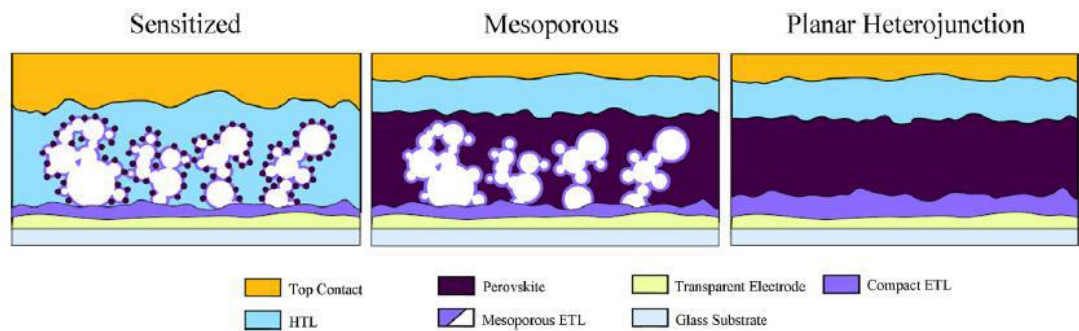
Το 2009 ο Tsutomu Miyasaka, Ιάπωνας χημικός μηχανικός και η ερευνητική του ομάδα παρατήρησαν τις επιδράσεις των περοβσκιτών πάνω στην πορώδη επιφάνεια «ευαισθητοποιημένων με χρωστική» (dye sensitized) ηλιακών στοιχείων. [40] Η χρωστική ουσία, ένας συνδυασμός οργανικών και ανόργανων δομών, απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία και παράγουν διηγεργμένα ηλεκτρόνια (40). Αρχικά η κάλυψη της επιφάνειας (TiO_2) από τον περοβσκίτη μαζί με το διαβρωτικό υγρό ηλεκτρολύτη ήταν μικρή και η απόδοση έφτασε το 3,81% για ευαισθητοποιητές τριβρωμιούχου ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) και μόλις 3,13% για τις αντίστοιχες τρι-ιωδιούχου ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) περοβσκίτη, αντίστοιχα. Δύο χρόνια αργότερα οι Park et al με τη χρήση νανοσωματιδίων $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ σε επιφάνειες κατεργασμένες με TiO_2 , πέτυχαν απόδοση 6.5%. Το 2012, οι Park και Gratzel et al. χρησιμοποιώντας στερεό spiro-MeOTAD πέτυχαν απόδοση 9.7%. Με την ίδια αρχιτεκτονική, οι Lee Snaith et al. πέτυχαν απόδοση 7.6%. Στη συνέχεια αντιλήφθηκαν ότι με αλλαγή του ηλεκτρικά αγώγιμου TiO_2 με τον ηλεκτρικό μονωτή Al_2O_3 , η απόδοση ανεβαίνει στο 10.9%. Οδηγούμενοι από αυτό κατασκεύασαν μια επίπεδη ετεροεπαφή περοβσκίτη με την τεχνική της

εναπόθεσης ατμών. Το φωτοβολταϊκό αυτό στοιχείο, δεν περιείχε κανένα ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό εκτός από ένα στρώμα TiO_2 , παρόμοιο με τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτού υμενίου. Με αυτόν τον τρόπο, η απόδοση εκτινάχθηκε στο 15.4%. Στις μέρες μας η απόδοση αγγίζει το 26% το οποίο είναι εντυπωσιακό αν αναλογιστεί κανείς πόσο λίγο χρονικά διάστημα γίνεται έρευνα σε αυτά τα υλικά. Μέσω αυτών των δύο εφαρμογών, κινήθηκε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, με συνεχείς έρευνες τα επόμενα χρόνια που ακολούθησαν, με σκοπό την πλήρη ενσωμάτωσή του στις φωτοβολταϊκές κυψέλες.

Σε μια τυπική διάταξη, ο περοβσκήτης – απορροφητής πάχους μερικών εκατοντάδων νανομέτρων με ή χωρίς κάποια μεσοπορώδη μήτρα, βρίσκεται ανάμεσα στα στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών (Electron Transport Layer - ETL, Hole Transport Layer - HTL). Καθώς απορροφούνται τα εισερχόμενα φωτόνια, παρατηρείται η δημιουργία φορέων οι οποίοι κινούνται στο χώρο που δημιουργείται από τα από τα στρώματα ETL, HTL, τα ηλεκτρόδια και τις διεπιφάνειες.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.5) μπορούμε να δούμε τις 2 δομές των περοβσκήτικων φωτοβολταϊκών κελιών. Η μεσοπορώδης δομή παρουσιάζει μεγάλες ομοιότητες με αυτή των DSSCs, αποτελώντας ουσιαστικά την 1^η δομή και την πρώτη δομή Περοβσκήτικων ηλιακών κυψελών PSCs. Στη συγκεκριμένη δομή n-i-p τύπου η ακολουθία των στρωμάτων είναι :

Υπόστρωμα / Διάφανο ηλεκτρόδιο / Στρώμα μεταφοράς Ηλεκτρονίων (ETL) / Μεσοπορώδης Μήτρα / Περοβσκήτης / Στρώμα μεταφοράς Οπών (HTL) / Μεταλλικό Ηλεκτρόδιο. Σαν στρώμα ETL χρησιμοποιείται συνήθως το TiO_2 ενώ σαν HTL το 2,2',7,7'-tetrakis - (N,N-dimethoxyphenyl-amine-) - 9,9'' - spirobifluorene (spiro-MeOTAD). Η μεσοπορώδης μήτρα είναι TiO_2 , και για τον σχηματισμό της απαιτείται υψηλή θερμοκρασία. Στη συνέχεια αντικαταστάθηκε η μήτρα TiO_2 με μονωτική μήτρα Al_2O_3 κάτι που ανέδειξε τις ενθάρρυνε την δημιουργία μιας επίπεδης δομής δίνοντας τη δυνατότητα ύπαρξης δύο διαφορετικών επιμέρους δομών, n-i-p και την αντεστραμμένη p-i-n. Στην 1^η η αλληλουχία στρωμάτων είναι Υπόστρωμα/ Διάφανο Ηλεκτρόδιο/ ETL/ Περοβσκήτης / HTL/ Μεταλλικό Ηλεκτρόδιο ενώ στη 2^η Υπόστρωμα/ Διάφανο Ηλεκτρόδιο/ HTL/ Περοβσκήτης/ ETL/ Μεταλλικό Ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 4.5: Τυπικές διατάξεις φωτοβολταϊκών περοβσκίτη: DSSC, η μεσοπορώσης και η επίπεδη (planar). [38]

Όπως προαναφέρθηκε η κατασκευή της μήτρας της μεσοπορώδους δομής απαιτεί υψηλή θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο το ενδιαφέρον έχει εστιαστεί στην επίπεδη δομή, της οποίας η κατασκευή είναι απλή, με χαμηλό κόστος και συμβατή με υγρές μεθόδους μεγάλης κλίμακας. Μέσω αυτής έχει ανοίξει ο δρόμος για την ευρείας κλίμακας χρήση εύκαμπτων υποστρωμάτων π.χ. Polyethylene terephthalate (PET).

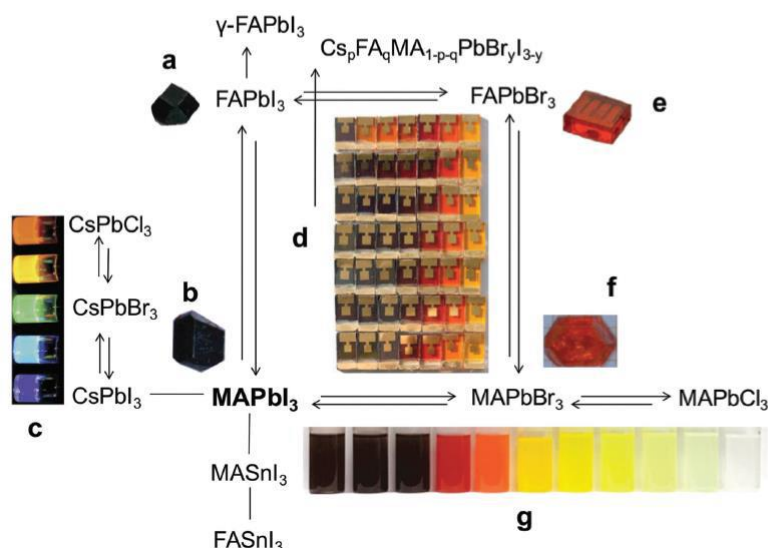
Στη συνέχεια υπήρξαν περισσότερες τροποποιήσεις στα στάδια σύνθεσης του περοβσκίτη, ελέγχοντας παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η ενίσχυση της κρυστάλλωσης με χημικό τρόπο και οι περιβαλλοντικές συνθήκες, αλλά και στα υπόλοιπα ETL και HTL στρώματα, κάτι που οδήγησε στην άνοδο της απόδοσης, φτάνοντας το 22%, καθιστώντας τις συγκεκριμένες εφαρμογές ως την πιο ραγδαία εξελισσόμενη στο χώρο της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.

Οι εντυπωσιακές αποδόσεις των υβριδικών φωτοβολταϊκών περοβσκίτη πηγάζουν από τις σημαντικές ιδιότητες που αυτοί εμφανίζουν. Ειδικότερα, ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης επιτρέπει την μείωση του απαραίτητου πάχους για την επιτυχή συλλογή φορέων, σε σύγκριση με άλλου είδους φωτοβολταϊκά κελιά. Η κορυφή απορρόφησης για τον διασημότερο περοβσκίτη MAPbI₃ (Methyl-ammonium lead iodide perovskite) είναι οξεία, υποδηλώνοντας την ύπαρξη άμεσου ενεργειακού χάσματος και συνήθως η απορρόφηση ξεκινά από τα 800nm, πέρα από το τέλος της κόκκινης περιοχής του ορατού μέρους του ενεργειακού φάσματος. Μέσω της εναλλαγής των στοιχείων που απαρτίζουν τον περοβσκίτη μπορεί να επιτευχθεί μικρότερο ή μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, αντικαθιστώντας εν μέρει τον μόλυβδο με κασσίτερο ή το ιώδιο με βρώμιο αντίστοιχα, όπως περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω. Επιπλέον, το μήκος διάχυσης των φορέων ξεπερνά τα 100nm τόσο για τα ηλεκτρόνια όσο και για τις οπές για τον περοβσκίτη MAPbI₃, ξεπερνώντας κατά μια τάξη μεγέθους την αντίστοιχη

τιμή για τα οργανικά φωτοβολταϊκά (~10nm) ενώ έχει διαπιστωθεί ότι η τιμή αυτή μπορεί να αγγίξει το 1μm όταν εισάγεται χλώριο σχηματίζοντας το μικτό περοβσκήτη MAPbI₃-xCl_x. Ταυτόχρονα, η δημιουργία φορέων είναι σχεδόν ακαριαία για τον MAPbI₃, με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται ισορροπημένα οι ελεύθεροι φορείς υψηλής ευκινησίας (25cm²/Vs) μέσα σε 2 picoseconds και να παραμένουν για δεκάδες microseconds.

4.3.2 ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΧΑΣΜΑΤΟΣ

Μια από τις πιο ελκυστικές ιδιότητες των περοβσκιτικών υλικών θεωρείται η δυνατότητα συντονισμού του ενεργειακού χάσματος, με την εναλλαγή των στοιχείων που κάθε φορά συνιστούν τη δομή ή και με τον συνδυασμό αυτών δημιουργώντας μεικτές δομές. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.6 παρακάτω, αλλαγές και στα τρία στοιχεία που δομούν έναν περοβσκήτη μπορούν να επιφέρουν αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες της δομής που σχηματίζεται.

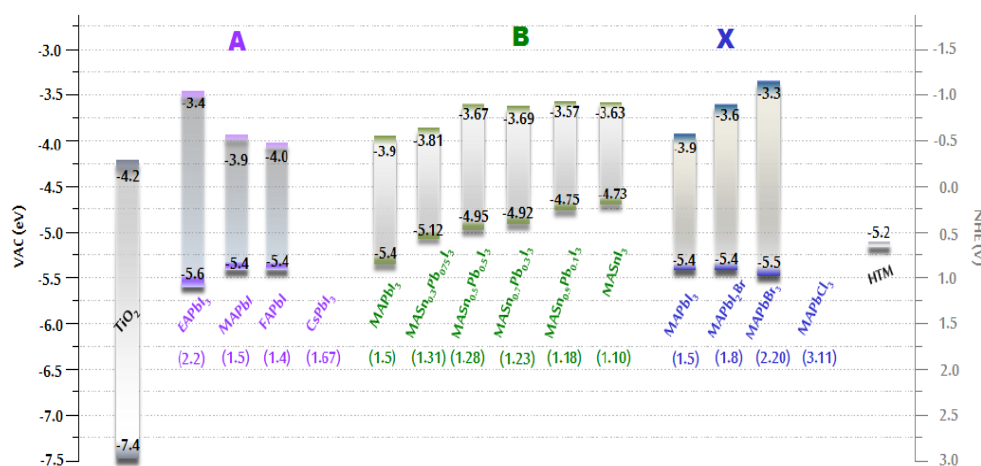


Σχήμα 4.6: Διάγραμμα που υποδεικνύει την ευελιξία των περοβσκιτικών και η δυνατότητα συντονισμού της απορρόφησης τους.

4.3.2.1 Στοιχείο A

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού δεν επηρεάζονται άμεσα από το κατιόν A. Όμως, μια αλλαγή του είναι σε θέση να ρυθμίσει τις ενεργειακές του ταινίες. Μέσω της αύξησης της ιοντικής ακτίνας R_A , η τιμή του παράγοντα ανοχής τ γίνεται σχεδόν 1, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μείωση του ενεργειακού χάσματος λόγω της υψηλότερης

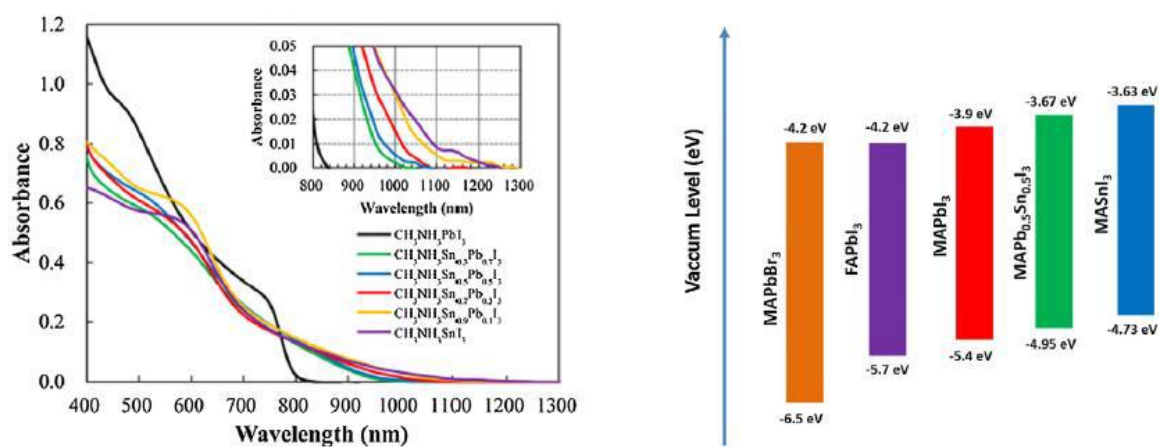
συμμετρίας επιστοιβάξης, Το ποιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κατιόν Α είναι το ιόν του Μεθυλαμώνιου MA^+ . Ο περοβσκίτης $MAPbI_3$ παρουσιάζει τετραγωνική συμμετρία σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω του μικρού του μεγέθους. Βάσει αυτού, έχει αποδειχτεί ότι η αντικατάσταση του MA με ένα μεγαλύτερο κατιόν οδηγεί σε υψηλότερη συμμετρία και μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ώστε να είναι εκμεταλλεύσιμο μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος. Σε μια προσπάθεια να αντικατασταθεί το κατιόν MA, καταστρατηγήθηκαν άλλα κατιόντα όπως το αιθυλαμμώνιο (EA), το φορμαμιδίνιο (FA) και το καίσιο (Cs), όπου $RCs < RMA < RFA < REA$. Ένας γενικότερος κανόνας που επικρατεί είναι ότι η αύξηση του μεγέθους του κατιόντος A, για παράδειγμα Cs^+ , $CH_3NH_3^+$, $NH_2 - CH_2 = NH_2^+$, οδηγεί σε σταδιακή μείωση του ενεργειακού χάσματος, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.5. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι η αντικατάσταση με ένα μεγαλύτερο κατιόν όπως το EA, διαταράσσει την τρισδιάστατη συμμετρία με ταυτόχρονη αύξηση του ενεργειακού χάσματος (>2 eV), το οποίο καθιστά το περοβσκιτικό υλικό ακατάλληλο για φωτοβολταϊκές διατάξεις. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι ένα οργανικό κατιόν είναι κατάλληλο, όταν η ιοντική του ακτίνα είναι ανάμεσα από τις αντίστοιχες ιοντικές ακτίνες των MA και EA, σύμφωνα με το κριτήριο Goldschmidt για τον παράγοντα ανοχής που αναφέρθηκε παραπάνω.[39]



Σχήμα 4.7: Ενεργειακά επίπεδα για περοβσκίτες διαφορετικών στοιχείων A,B και X.1 [39]

4.3.2.2 Στοιχείο B

Όπως είδαμε στο σχήμα 4.3 το μεταλλικό κατιόν B είναι τις περισσότερες φορές κάποιο από τα στοιχεία της 4ης κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα. Ένα από αυτά είναι ο μόλυβδος, με τη χρήση του οποίου έχουν επιτευχθεί οι υψηλότερες αποδόσεις. Το πρόβλημα έγκειται στην τοξικότητα που παρουσιάζει το εν λόγω στοιχείο και η απαγόρευση χρήσης του στην Ε.Ε. και κάποιες άλλες χώρες. Αυτό το γεγονός καθιστά επιτακτική ανάγκη την ανάπτυξη περοβσκιτών που θα δρουν ως απορροφητές φωτός, με την παντελή απουσία μολύβδου ή την μείωση του ποσοστού του κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Μια από τις εναλλακτικές προτάσεις προς έρευνα ήταν το γερμάνιο, μέσω του οποίου η σταθερότητα των δισθενών καταστάσεων οξειδωσης και το ενεργειακό χάσμα μειώνεται. Ένα παράδειγμα είναι ο MASnI_3 ο οποίος παρουσιάζει πιο ιδανικό ενεργειακό χάσμα (1.2 -1.4 eV) σε σύγκριση με τον MAPbI_3 (1.6 – 1.8 eV). Λόγω όμως της ενδογενούς αστάθειας της Sn^{2+} κατάστασης, παρατηρείται γρήγορη αποδόμηση (degradation), και περαιτέρω οξείδωση σε Sn^{4+} με την έκθεση του στον αέρα και ως εκ τούτου τη δημιουργία του πτητικού SnI_4 . Στην περίπτωση του γερμάνιου, αυτό το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο. Όπως βλέπουμε ο MASnI_3 έχει την δυνητική ικανότητα να παράγει περισσότερο φωτορεύμα λόγω του μικρότερου ενεργειακού του χάσματος, όμως η μικρή σταθερότητα του υλικού αποτελεί προς το παρόν μεγάλο εμπόδιο για την εφαρμογή του. Παράλληλα, έχουν γίνει προσπάθειες για τη χρήση δύο διαφορετικών κατιόντων B (μόλυβδος και κασσίτερος), συντονίζοντας το ενεργειακό χάσμα με αλλαγές στο λόγο των δύο στοιχείων Pb:Sn, που όπως είναι αναμενόμενο η αύξηση του Sn οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού χάσματος και διεύρυνση της περιοχής απορρόφησης (Σχήμα 4.8).

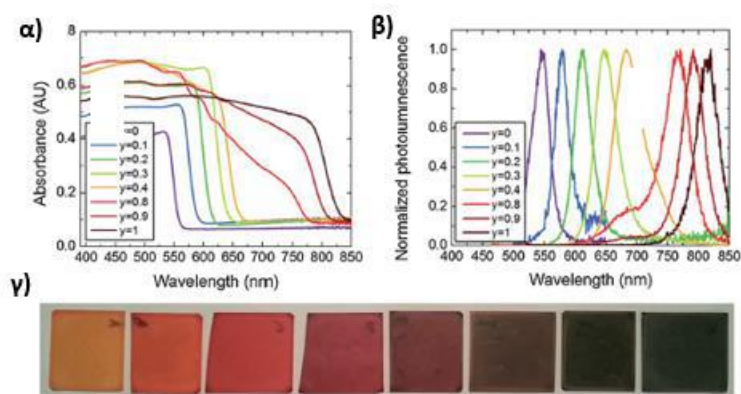


Σχήμα 4.8: Φάσμα απορρόφησης μεικτού περοβσκίτη $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ (αριστερά) και ενεργειακό διάγραμμα δημοφιλών δομών υβριδικού περοβσκίτη [38]

4.3.2.3 Στοιχείο X

Το ιόν αλογόνου αποτελεί το συστατικό που ποικίλει περισσότερο στους υβριδικούς περοβσκίτες. Με την αύξηση του ατομικού βάρους (π.χ $\text{Cl} \rightarrow \text{I}$), μετατοπίζεται το φάσμα απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και μειώνεται το ενεργειακό χάσμα. Η βάση των υβριδικών περοβσκιτών είναι το ανιόν ιωδίου Γ καθιστώντας δημοφιλέστερη δομή την MAPbI_3 , λόγω του χαμηλότερου ενεργειακού χάσματος. Ωστόσο, ένα από τα προβλήματα που συναντάμε είναι η εύκολη οξείδωση του Pb^{2+} , κάτι που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την σταθερότητα της δομής. Όσον αφορά το χλώριο (Cl), αν και το ενεργειακό χάσμα του MAPbCl_3 (3.3 eV) θεωρείται ακατάλληλο για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, η προσθήκη μικρής ποσότητας χλωρίου κατά την ανάπτυξη MAPbI_3 έχει αποδειχτεί ότι αυξάνει την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου PbI_2 , λόγω των μεγαλύτερων χρόνων ζωής και μηκών διάχυσης των φορέων με ταυτόχρονη διατήρηση του ενεργειακού του χάσματος. Παράλληλα έχει διαπιστωθεί μέσω μετρήσεων ότι ο μεικτός περοβσκίτης $\text{MAPbI}_3\text{-xCl}_x$ παρουσιάζει την ίδια στοιχειομετρία με τον MAPbI_3 , με πολύ μικρή ποσότητα χλωρίου, εμφανίζοντας μάλιστα ισχυρές κορυφές (110), (220) και (330) που αντιστοιχούν στην τετραγωνική φάση. Γενικότερα, ο τρόπος με τον οποίο το χλώριο συνεισφέρει στην σωστή κρυστάλλωση του περοβσκίτη δεν έχει εξακριβωθεί ακριβώς, αλλά αναμφισβήτητα καθορίζει την μορφολογία του υμενίου περοβσκίτη και ως εκ τούτου τις ιδιότητές του και την απόδοση των φωτοβολταϊκών κελιών.

Σχετικά με το Br , έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για την τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος. Πιο συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί ότι ο $\text{MAPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ παρουσιάζει αυξημένη απόδοση και σταθερότητα μέσω του χημικού συντονισμού του χάσματος. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.9.), φαίνεται ότι το ενεργειακό χάσμα για τον $\text{FAPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ κυμαίνεται μεταξύ 1.48 – 2.23 eV επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα μια μεγάλη ποικιλία στα χρώματα του υμενίου.



Σχήμα 4.9: α) Φάσμα απορρόφησης, β) φάσμα φωτοφωταύγειας (PL) και γ) φωτογραφίες υμενίων περοβσκίτη για διαφορετικούς λόγους I:Br6

4.4 Ιδιότητες

Τα υλικά περοβσκίτη παρουσιάζουν πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες λόγω της χαρακτηριστικής χημικής τους φύσης, όπως η μη στοιχειομετρία των ανιόντων τους ή/και των κατιόντων, το μικτό σθένος της ηλεκτρονικής του δομής, η παραμόρφωση της σύνθεσης των κατιόντων. Η ικανότητα του περοβσκίτη να συνθέτει πολυσυστατικά με την μερική αντικατάσταση των κατιόντων στις θέσεις A και B δημιουργεί διάφορους τύπους με ιδιαίτερες ιδιότητες όπως: Διηλεκτρικές ιδιότητες, οπτικές ιδιότητες, σιδηροηλεκτρικότητα, Υπεραγωγιμότητα, πιεζοηλεκτρισμός, πολυφερροϊκότητα, κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση (CMR) και καταλυτική δραστηριότητα [39].

4.4.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα διηλεκτρικά υλικά είναι τα υλικά στα οποία το ηλεκτροστατικό πεδίο μπορεί να διατηρηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα [40]. Έχει παρατηρηθεί μεγάλη αντίσταση κατά την εφαρμογή τάσης συνεχούς ρεύματος και οι ηλεκτρικές ιδιότητες τους αποκλίνουν από αυτές των αγώγιμων υλικών. Στρώματα αυτών των ουσιών εισάγονται γενικά σε πυκνωτές για τη βελτίωση της απόδοσης τους και ο όρος “διηλεκτρικό” αναφέρεται σε αυτή την εφαρμογή [41]. Τα υλικά με μεγάλη διηλεκτρική διαπερατότητα ή σιδηροηλεκτρικά υλικά έχουν τεράστια σημασία ως ηλεκτροκεραμικά (κατηγορία κεραμικών υλικών που χρησιμοποιούνται κυρίως για τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες) στον τομέα της μηχανικής και της ηλεκτρονικής βιομηχανίας. Διάφορες διαδρομές έχουν ακολουθηθεί για την εξήγηση των διηλεκτρικών και

μηχανικών ιδιοτήτων ξεκινώντας από την απλή δομή $BaTiO_3$ με το σύστημα στερεού διαλύματος $Pb(Zr,Ti)O_3$ έως άλλες διακριτές οικογένειες υλικών. Μέσω αυτών των διαδρομών ερευνάται η ευελιξία της χημικής σύστασης των περοβσκιτών [42]. Μία από αυτές τις έρευνες αφορά τα λεγόμενα ‘Relaxor ferroelectrics materials’, τα οποία είναι σιδηροηλεκτρικά υλικά που παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτραρνητικότητα.

Μερικά τέτοια υλικά είναι ο lead lanthanum zirconate titanate (PZT) και lead magnesium niobate (PMN). Τα Φεροηλεκτρικά υλικά μπορούν να θεωρηθούν ως σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι [43] και τόσο η υψηλή διηλεκτρική σταθερά όσο και οι χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες καθιστούν τους περοβσκίτες έναν από τους καλύτερους υποψήφιους για συσκευές μικροκυματικών εφαρμογών και ημιαγωγούς τυχαίας προσπέλασης (DRAM) [44].

4.4.2 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι περοβσκίτες έχουν χρησιμοποιηθεί για μια πολύ ειδική κατηγορία υλικών με εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και ιδιότητες φωτοφωταύγειας. Μελετώντας τις οπτικές ιδιότητες των κρυστάλλων μονής περιοχής του $BaTiO_3$ σε διάφορες θερμοκρασίες [45] φάνηκε ότι ο διαθλαστικός δείκτης του κρυστάλλου είχε σχεδόν σταθερή τιμή (2,4 από 20 έως 90 C & έφτασε το 2,46 στους 120 C) [46]. Ο απλός κρύσταλλος $BaTiO_3$, πάχους 0,25 mm βρέθηκε να μεταδίδει από 0,5 μ έως 6 μ. Ο οπτικός συντελεστής του strontium titanate single crystals προέκυψε από 0,20 l έως 17 l σε μήκος κύματος [47].

Η οπτική πυκνότητα του $CaTiO_3$ παρουσίασε χαρακτηριστικά απορρόφησης αρκετά παρόμοια με εκείνα των κρυστάλλων $SrTiO_3$, με τη διαφορά ότι οι απορροφήσεις μετατοπίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος [48]. Το $SrTiO_3$ θεωρείται εξαιρετικό υλικό στη κατασκευή οπτικών ανιχνευτών υπερύθρων.[49].

Επίσης, ορισμένοι ηλεκτροοπτικοί συντελεστές των περοβσκιτών είναι σχεδόν σταθεροί με τη θερμοκρασία [50]. Με τον όρο ηλεκτροοπτικό νοείται η μεταβολή του δείκτη διάθλασης ενός υλικού που προκαλείται από την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου

Το Potassium tantalate niobate (KTN) είναι ένα από τα οξείδια του περοβσκίτη που εμφανίζουν ενισχυμένη ηλεκτροοπτική συμπεριφορά () σε θερμοκρασία δωματίου και βρίσκει εφαρμογή σε ευρυγώνιους οπτικούς σαρωτές δέσμης, επομένως ο τύπος αυτός δεν είναι χρήσιμος μόνο για τις οπτικές επικοινωνίες, αλλά και σε διάφορα άλλα προϊόντα που χρησιμοποιούν οπτικές ακτίνες, όπως η εφαρμογή λέιζερ.

Η χρήση των υλικών περοβσκίτη σε επιφάνειες υποδοχής λέιζερ είναι μεγάλη. Οι ιδιότητες φωταύγειας των ιόντων σε οξείδια τύπου περοβσκίτη είναι ιδιαίτερα σταθερές και μπορούν να λειτουργήσουν σε διάφορα περιβάλλοντα [51].

Παράλληλα είναι οι πρώτοι υποψήφιοι για χρήση σε οθόνες πλάσματος (PDP) και οθόνες εκπομπής (FED), επειδή είναι κατάλληλα αγωγίμα για να απελευθερώνουν ηλεκτρικά φορτία που είναι αποθηκευμένα στις επιφάνειες των σωματιδίων φωσφόρου [52].

Φωσφόροι σπάνιων ιόντων [53] θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ευρέως σε οθόνες και ακτίνες X φωσφόρου.

Ένα από τα πλέον φιλικά προς το περιβάλλον φωτοφωταύγειας (PL) είναι το BaZrO_3 το οποίο εκπέμπει φως στην ορατή περιοχή και παρασκευάζεται εύκολα με χαμηλό κόστος [54].

Η ιδιότητα της PL την καθιστά πολλά υποσχόμενη για εφαρμογές όπως: Σπινθηριστές (ομάδα υλικών που φωσφορίζουν όταν εκτίθενται σε ιονίζουσα ακτινοβολία), Φωτισμό στερεάς κατάστασης (SSL) (τύπος φωτισμού που χρησιμοποιεί διόδους εκπομπής φωτός ημιαγωγών (LED), οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLED) ή διόδους εκπομπής φωτός πολυμερών (PLED) ως πηγές φωτισμού αντί για ηλεκτρικά νήματα, πλάσμα (που χρησιμοποιείται σε λαμπτήρες τόξου όπως οι λαμπτήρες φθορισμού), οθόνες εκπομπής πεδίου (παροχή ηλεκτρονίων που προσκρούουν σε έγχρωμο φώσφορο για την παραγωγή έγχρωμης εικόνας, φωτοκαταλύτες και οθόνες πλάσματος. [55]

4.4.3 ΦΕΡΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΤΗΤΑ

Ο σιδηροηλεκτρισμός είναι το φαινόμενο που εμφανίζεται όταν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε ορισμένα υλικά και οδηγεί σε αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση [56]

Η ανακάλυψη της ιδιότητας του σιδηροηλεκτρισμού σε υλικά με βάση τον περοβσκίτη και άλλων τιτανικού βαρίου (BaTiO_3) άνοιξαν νέες διαφορετικές εφαρμογές για τα σιδηροηλεκτρικά υλικά, οδηγώντας σε σημαντικό ενδιαφέρον για άλλους τύπους τέτοιων [57, 58].

Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά έχουν διηλεκτρική σταθερά δύο φορές μεγαλύτερη σε μέγεθος από εκείνες των συνηθισμένων διηλεκτρικών και χρησιμοποιούνται για διάφορους σκοπούς, όπως; συσκευές απεικόνισης υπερήχων, αισθητήρες πυρκαγιάς και δονήσεων,

υπέρυθρες κάμερες, ρυθμιζόμενους πυκνωτές, συσκευές μνήμης, RAM και RFID κάρτες, κ.ά. [59]

4.4.4 ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Ορισμένα υλικά μόλις ψυχθούν κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία παρουσιάζουν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση με παράλληλη αποβολή μαγνητικών πεδίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υπεραγωγιμότητα [60].

Τα οξειδία τύπου περοβσκίτη παρέχουν ένα εξαιρετικό δομικό πλαίσιο λόγω της ύπαρξης υπεραγωγιμότητας. Οι περοβσκίτες που έχουν χαλκό (Cu) δρουν ως υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας. Το πρώτο αναφερόμενο παράδειγμα υπεραγωγίων περοβσκίτων είναι ο La-Ba-Cu-O περοβσκίτης και υπάρχουν πολλοί άλλοι [61].

Τα οξειδία περοβσκίτη έχουν πλέον επισκιάσει τη χρήση των μεσομεταλλικών ενώσεων (Οι μεσομεταλλικές ενώσεις σχηματίζονται από ηλεκτροθετικά και ηλεκτραρνητικά μέταλλα που συνδέονται χημικά για να σχηματίσουν ενώσεις με συγκεκριμένη σύνθεση και κρυσταλλική δομή) ως πηγή πολλών υπεραγωγίων υλικών, όπως: κράμματα χαλκού με προσμίξεις καΐσιου/βολφραμίου και νατρίου, καλίου, ρουβιδίου [62].

Οι τύπου 2 υπεραγωγοί "περοβσκίτες" μεταλλικών οξειδίων είναι ενώσεις που έχουν συγκεκριμένη αναλογία 2 ατόμων μετάλλου σε κάθε 3 άτομα οξυγόνου [63].

Αυτός ο τύπος υπεραγωγών περιέχει κράματα και μεταλλικές ενώσεις (εκτός από το νίβιο, το βανάδιο και το τεχνητό), που παρατηρήθηκε ότι επιτυγχάνουν υψηλότερη θερμοκρασία μετάβασης από τους υπεραγωγούς τύπου 1 [64].

4.4.5 ΠΙΕΖΟΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ

Ο πιεζοηλεκτρισμός ορίζεται ως η ιδιότητα μερικών υλικών (κυρίως κρυσταλλικών και κεραμικών) να παράγουν ηλεκτρική τάση τη στιγμή που δέχονται μηχανική τάση/πίεση ή ταλάντωση. [65] Επομένως, ορισμένοι κρύσταλλοι όταν υποβάλλονται σε μηχανική καταπόνηση, πολώνονται σε βαθμό που είναι ανάλογος της εφαρμοζόμενης τάσης [66]. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί επίσης, ότι με την έκθεση τους σε ηλεκτρικό πεδίο παρουσιάζουν κάποια μεταβολή το οποίο είναι γνωστό ως αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό

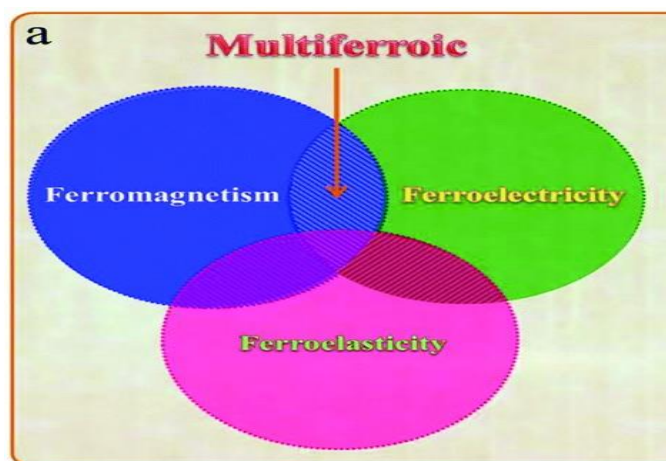
φαινόμενο [67]. Ορισμένα συνθετικά πιεζοηλεκτρικά υλικά είναι τα πιεζοηλεκτρικά κεραμικά με κρυσταλλική δομή περοβσκίτη [68] με γενικό τύπο $A^{2+}B^{4+}O^{2-3}$.

Επίσης, υπάρχουν φυσικά πιεζοηλεκτρικά υλικά: χαλαζίας, ζάχαρη από ζαχαροκάλαμο, κολλαγόνο, το αλάτι rochelle, κ.α . Τα περοβσκιτικά υλικά με πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες έχουν πολλές επιστημονικές εφαρμογές [69] όπως: αναπτήρας τσιγάρων, αισθητήρες, μικρόφωνα, πηγές υψηλής τάσης και ισχύος, πικ-απ, αισθητήρας πίεσης, αισθητήρας δύναμης, μετρητής τάσης, πιεζοηλεκτρικοί κινητήρες, μεγάφωνα, βαλβίδες, συγκομιδή ενέργειας, πολλαπλασιαστής τάσης εναλλασσόμενου ρεύματος [70].

4.4.6 ΠΟΛΥΦΕΡΡΟΪΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα πολυφερροϊκά περιλαμβάνουν μια ειδική κατηγορία υλικών που παρουσιάζουν ταυτόχρονη σιδηροηλεκτρική, σιδηρομαγνητική και σιδηροελαστική διάταξη.(Σχήμα 4.10) Η ιδιαιτερότητα αυτών των υλικών εντοπίζεται στην ικανότητά τους να έχουν ταυτόχρονη αξιοποίηση τόσο της κατάστασης μαγνήτισης όσο και της κατάστασης πόλωσης, μια δυνατότητα που τα καθιστά άριστους υποψήφιους σε συσκευές μνήμης και αισθητήρες [71]

Πολλά πολυφερροϊκά είναι οξειδία μετάλλων μετάπτωσης(ενώσεις που αποτελούνται από άτομα οξυγόνου συνδεδεμένα με μέταλλα μετάπτωσης με περοβσκίτικη κρυσταλλική δομή και περιλαμβάνουν μαγγανίτη σπάνιων γαιών και φερρίτες [72].



Σχήμα 4.10: Η σχέση μεταξύ πολυφερροϊκών / φερρομαγνητικών / φερροηλεκτρικών /φερροελαστικών υλικών ABO_3 [73]

Αυτά τα υλικά εμφανίζουν πολυφερροϊκότητα ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου [73]. Ο φερρίτης βισμούθιου, ένα ρομβοεδρικά παραμορφωμένος περοβσκίτης (ενώσεις με πολυφερροϊκότητα) διαθέτει τόσο αντι-φερρομαγνητικά όσο και σιδηροηλεκτρικά χαρακτηριστικά για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών που είναι πολύ πάνω από θερμοκρασία δωματίου [74]. Τα περισσότερα σιδηρομαγνητικά υλικά είναι μέταλλα και πρέπει να είναι μονωτές, διότι η απουσία μονωτών περιορίζει την ταυτόχρονη εμφάνιση σιδηρομαγνητικής και σιδηροηλεκτρικής διάταξης [75].

4.4.7 ΚΟΛΟΣΣΙΑΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ (CMR)

Η κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση (CMR) είναι μια ιδιότητα συγκεκριμένων υλικών (κυρίως οξειδίων περοβσκίτη με βάση το μαγγάνιο) που τους επιτρέπει να μεταβάλλουν την ηλεκτρική τους αντίσταση παρουσία μαγνητικού πεδίου [76].

Η ανακάλυψη αυτής της ιδιότητας (CMR) επηρεάζει το δισθενές αλκαλικό-εδάφιο ιόντων προσμίξεων περοβσκίτη μαγγανίτη $RE_{1-x}AE_xMnO_3$, όπου το AE αντιπροσωπεύει divalent alkaline earth ions (Ca, Sr, Ba) και το RE trivalent rare-earth (La, Pr, Sm, κ.λπ.) [77].

4.4.8 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

Ο περοβσκίτης έχει εμφανίσει εξαιρετική καταλυτική δράση και μεγάλη χημική σταθερότητα, και μπορεί να οριστεί ως οξειδοτικός ή καταλύτης (που ενεργοποιείται με οξυγόνο) [78]. Μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως καταλύτης σε κινητήρες καυσαερίων, καταλύτης καθαρισμού και smart καταλύτης αυτοκινήτων για διάφορες καταλυτικές περιβαλλοντικές αντιδράσεις. Ορισμένοι τύποι περοβσκίτη (που περιέχουν Cu, Co, Mn ή Fe) παρουσίασαν καταλυτική δράση στην διάσπαση του NO σε υψηλή θερμοκρασία λόγω της έλλειψης οξυγόνου [79].

Ο περοβσκίτης μπορεί να παρουσιάσει οξειδοαναγωγικές ιδιότητες για να διατηρήσει απεριόριστη κατάσταση σκέδασης [80] και μέσω της οξείδωσης αυτής σχηματίζονται λεπτά μεταλλικά κομμάτια Pd με ακτίνα 1-3 nm. Αυτό οδηγεί σε μερική αντικατάσταση του Pd στη δομή του περοβσκίτη κάτω από συνθήκες οξείδωσης, γεγονός που δείχνει μια μεγάλη κατάσταση διασποράς του Pd. Η μεγάλη σταθερότητα της δομής του περοβσκίτη και η

απεριόριστη κατάσταση διασποράς του Pd ήταν η αιτία για τον χαρακτηρισμό του ως ευφυή καταλύτη (βλέπε πίνακα 4.1.) [81]

Πίνακας 4.1: Ορισμένες ιδιότητες των περοβσκήτικων οξειδίων.[81]

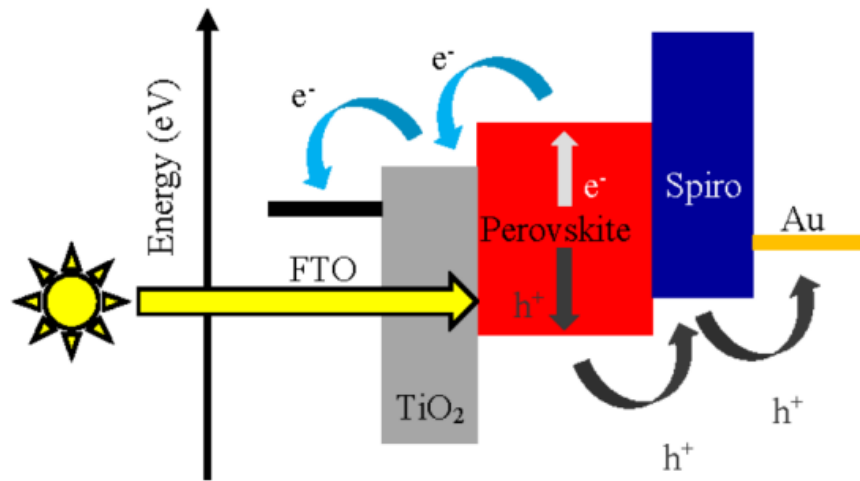
Table 1
Some properties of perovskite oxides.

Typical property	Typical compound
Ferromagnetic	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piezoelectricity	Pb(Zr, Ti)O ₃ , (Bi, Na)TiO ₃
Electrical conductivity	ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCrO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃
Superconductivity	La _{0.9} Sr _{0.1} CuO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈
Ion conductivity	La(Ca)AlO ₃ , BaZrO ₃ , CaTiO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ ,
Magnetic property	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆
Catalytic property	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Electrode	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃

4.5 Αρχή Λειτουργίας φ/β Περοβσκήτη

Παρακάτω μπορούμε να δούμε τα βήματα , από τα οποία αποτελείται η διαδικασία μετατροπής του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα υβριδικό φωτοβολταϊκό περοβσκήτικού υλικού, αποτελείται από τα παρακάτω βήματα: [82].(Σχήμα 4.11)

- Αρχικά, υπάρχει απορρόφηση φωτονίων από το περοβσκήτικό υλικό και δημιουργία εξιτόνιων (ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών)
- Στη συνέχεια υπάρχει διαχωρισμός αυτών των ζευγών, τα οποία και διαχέονται στο περοβσκήτη. Ένα ποσοστό αυτών επανασυνδυάζεται.
- Ακολούθως, τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια εγχέονται στο κάτω ηλεκτρόδιο μέσω του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETM-Electron Transport Material) (TiO₂, SnO₂) και
- Τέλος, οι οπές εγχέονται, μέσω του στρώματος μεταφοράς οπών (HTM-Hole Transport Material) στο άνω ηλεκτρόδιο (συνήθως Au, Ag).



5.

Σχήμα 4.11: Αρχή Λειτουργίας Φωτοβολταϊκών Περοβσκίτη

4.6 Κλιμακούμενη κατασκευή περοβσκιτικών ηλιακών κυψελών

Η υλοποίηση των Φωτοβολταϊκών κυψελών με περοβσκίτες στην αγορά απαιτεί την ανάπτυξη μεθόδων κατασκευής που είναι εύκολες στο χειρισμό και μπορούν να είναι πιο αποδοτικές σε βιομηχανικό επίπεδο. Αρκετές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την εμπορική παραγωγή φωτοβολταϊκών κυψελών με περοβσκίτες, ωστόσο, πολύ σημαντική είναι η κατασκευή πυρήνων περοβσκίτη και κρυστάλλων με καλύτερη σχέση απόδοσης – κόστους για χρήση σε ΦΒ κυψέλες. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, έχουν αναπτυχθεί οι τεχνικές που θα παρουσιαστούν παρακάτω (blade coating, inkjet coating, spray coating,)

4.6.1 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ «ΙΑΤΡΙΚΗΣ ΛΕΠΙΔΑΣ» - BLADE COATING

Σε αυτή την τεχνική, μια ράβδος χρησιμοποιείται για την επικάλυψη του υποστρώματος με το διάλυμα ώστε να επιτευχθεί ένα ομοιόμορφο υμένιο. Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από το ύψος της ράβδου από το υπόστρωμα, την ταχύτητα περιστροφής της ράβδου και τη συγκέντρωση του διαλύματος και τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες διενεργείται η μέθοδος. Οι Kim κ.ά. προκειμένου να αποδείξουν τα καλύτερα αποτελέσματα της τεχνικής με χρήση «ιατρικής λεπίδας» παρασκεύασαν κυψέλες χρησιμοποιώντας τόσο την επίστρωση με φυγοκέντριση όσο και την επίστρωση με «ιατρική λεπίδα» σε ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες. Η έκθεση των υμενίων στον αέρα για 5 ημέρες έδειξε επίσης καλύτερη σταθερότητα, γεγονός

που υποδεικνύει τη σημασία του μεγέθους των κρυστάλλων στην τεχνική επικάλυψης «ιατρικής λεπίδας» [97]

Σε επόμενη πειραματική έρευνα για την αύξηση της κάλυψης και καλύτερης μορφολογίας υμενίων, μελετήθηκε η εισαγωγή διαλύματος MAI σε 2- προπανόλη με ψεκασμό (**Spray coating**) μετά την φυγοκεντρική εναπόθεση του στρώματος PbI₂. Η ποιότητα των υμενίων με την τεχνική αυτή οδήγησε σε δημιουργία περοβσκιτών καλύτερης μορφολογίας με ομοιογενή δομή [98].

4.6.2 ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ (ΓΚΡΑΒΟΥΡΑ) INKJET COATING

Στην εκτύπωση γκραβούρας υπάρχει ανάμιξη των δύο αλάτων ακριβώς πριν ή πάνω στη κεφαλή της γκραβούρας. Στην περίπτωση που πρώτα συμβεί η ανάμιξη και στη συνέχεια η επίστρωση, γίνεται ακριβώς μετά τη επίστρωσή τους μια επίδραση με αέριο άζωτο στους 70°C.

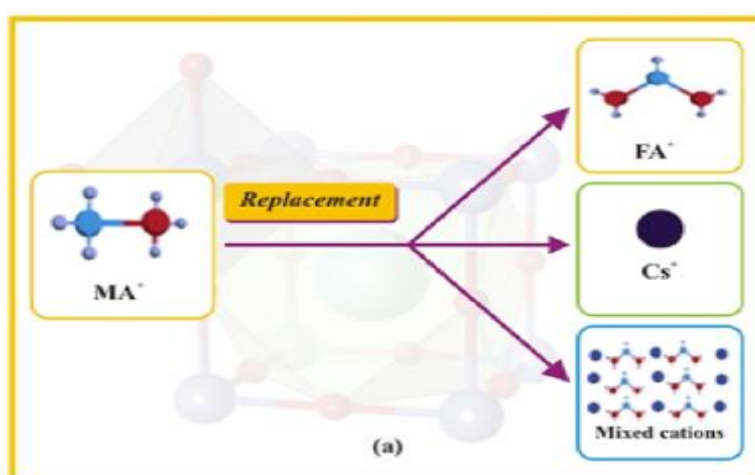
Οι Z. Wei, H. Chen, K. Yan, S. Yang, χρησιμοποίησαν τεχνική με χρήση άνθρακα και MAI με τεχνική Ink-jet printing σε συνδυασμό με την φυγοκεντρική εναπόθεση PbI₂ για σχηματισμό MAPbI₃. Η τεχνική αυτή είχε σαν αποτέλεσμα άμεση δημιουργία οπών διόδων περοβσκιτών, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της διαπεφής [99]. Όπως αναφέρθηκε, η σταθερότητα και η απόδοση των ηλιακών κυψελών περοβσκήτη επηρεάζονται από τη μεταβολή της τυπικής δομής (ABX₃) του περοβσκήτη. Είναι δυνατόν να γίνουν τριών ειδών παραλλαγές όπως φαίνεται παρακάτω:

4.6.3 ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΟΝΟΣΘΕΝΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ (A) MONOVALENT CATION REPLACEMENT (A)

Στους περοβσκήτες που απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία, το μονοσθενές κατιόν, μεθυλαμμώνιο (MA⁺) έχει αντικατασταθεί μέχρι σήμερα από φορμαμιδίνιο (FA⁺), σέσιο (Cs⁺), Αιθυλαμμώνιο (EA⁺) και βουτυλαμμώνιο (BA⁺), όπου FA⁺ και Cs⁺ χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον. Η αντικατάσταση του MA⁺ από το FA⁺ μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες, και αύξηση απόδοσης έως 70%, αλλά μειώνει το εύρος ενεργειακού διακένου των απορροφητών περοβσκιτών. Από την άλλη, η αντικατάσταση του MA⁺ με Cs⁺ φαίνεται να παραγεί διατάξεις CsPbI₃ με καλύτερη θερμική σταθερότητα υπό συνθήκες περιβάλλοντος, ωστόσο με χαμηλότερη απόδοση σε σύγκριση με τις διατάξεις MA [100]

Ομοίως, η αντικατάσταση κατιόντων MA^+ με κατιόντα μεγάλου μεγέθους, όπως EA^+ ή BA^+ , αύξησε το εύρος ενεργειακού διακένου των στρωμάτων περοβσκίτη (>2 eV). [101]

Προκειμένου να επιτευχθεί υψηλότερη απόδοση και σταθερότητα, οι διατάξεις περοβσκίτη αναπτύσσονται επίσης με υβριδικά ή μικτά κατιόντα και κατά συνέπεια, αναπτύχθηκε το υβριδικό κατιόν $MA_xFA_{1-x}PbI_3$ μεταβάλλοντας τις συνθέσεις MA και FA. Με αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε αυξημένη σταθερότητα 180 ημερών και απόδοση 21,1%. [102]



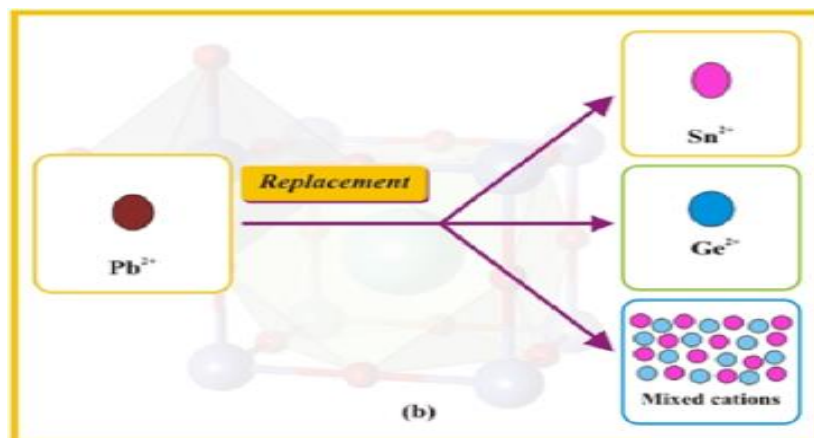
Σχήμα 4.12: Αναπαράσταση αντικατάστασης σύνθεσης για το μονοσθενές κατιόν A [102]

4.6.4 ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΣΘΕΝΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ- DIVALENT CATION REPLACEMENT

Στις ίδιες περοβσκιτικές δομές, το πλέον χρησιμοποιούμενο ως δισθενές κατιόν είναι ο μόλυβδος (Pb^{2+}) λόγω της υψηλής σταθερότητάς και απόδοσής του αλλά λόγω της τοξικότητάς του, αντικαθίσταται είτε από κασσίτερο (Sn^{2+}) είτε από γερμάνιο (Ge^{2+}). [103]

Παρόλο που τόσο το Sn όσο και το Ge είναι φιλικά προς το περιβάλλον, ωστόσο αυτά έχουν περιορισμούς σε συνθήκες περιβάλλοντος, καθώς το Sn^{2+} οξειδώνεται εύκολα και το Ge εφαρμόζεται σπάνια λόγω της ασταθούς φύσης του στην κατάσταση οξείδωσης [104]

Υψηλότερη απόδοση θα μπορούσε να επιτευχθεί με χρήση μικτών/υβριδικών δισθενών κατιόντων σε διατάξεις περοβσκίτη. Στα πλαίσια αυτά έχουν γίνει μελέτες για διατάξεις $\text{FAPb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ [105]

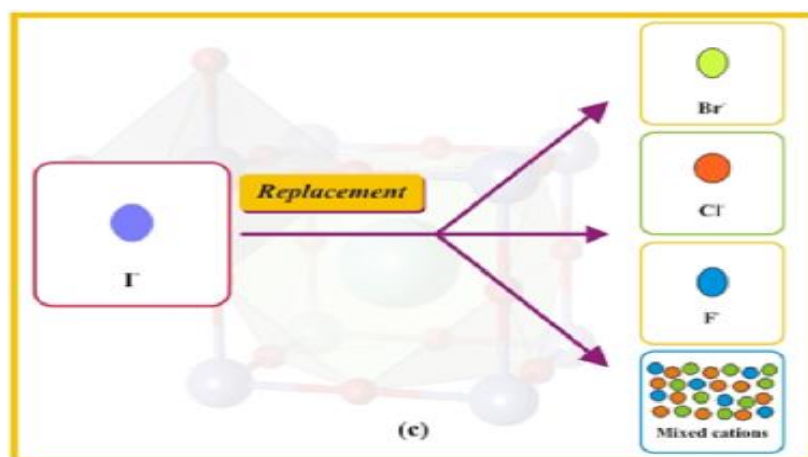


Σχήμα 4.13:1 Αντικατάσταση δισθενών κατιόντων [103]

4.6.5 ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ/ ΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ

Στους περοβσκίτες που απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία, συνήθως προτιμάται το ιώδιο (I^-). Ωστόσο, το I^- σύμφωνα με μελέτες μπορεί να αντικατασταθεί από Βρώμιο (Br^-), Χλώριο (Cl^-) και Φθόριο (F^-).

Η κυβική δομή του κρυσταλλικού πλέγματος τόσο το Br^- όσο και το Cl^- σε συνθήκες περιβάλλοντος προσδίδουν σταθερότητα στην περοβσκιτική διάταξη. Παρόλα αυτά, οι κρύσταλλοι Br^- και Cl^- προσφέρουν μικρότερη απόδοση η οποία όμως μπορεί να βελτιωθεί με προσμίξεις



Σχήμα 4.14: Ανιόν X σε περοβσκιτική κυψέλη.

4.7 Τεχνικές Εναπόθεσης Λεπτών Υμενίων περοβσκήτη (Perovskite film deposition techniques)

Η εναπόθεση καλύτερης ποιότητας λεπτών υμενίων περοβσκήτη αποτελεί βασική προϋπόθεση για την επίτευξη υψηλότερης απόδοσης. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές πειραματικές έρευνες με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας των υμενίων περοβσκήτη ελέγχοντας παράγοντες που επηρεάζουν τη μορφολογία του υμενίου όπως οι τεχνικές εναπόθεσης του υμενίου, οι συνθήκες περιβάλλοντος κατά την ανάπτυξη του, η θερμοκρασία ανόπτησης, η μηχανική των διαλυτών, η χρήση διαφορετικών προσμίξεων και η αρχική σύνθεση του υλικού. Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται κυρίως για την σκοπό της εργαστηριακής ανάπτυξης της τεχνολογίας και της εναπόθεσης λεπτών υμενίων περοβσκήτη σε ηλιακές κυψέλες. Μέχρι στιγμής, έχουν καθιερωθεί διάφορες τεχνικές εναπόθεσης περοβσκήτικων υμενίων που διακρίνονται κυρίως σε πέντε κατηγορίες που αναλύονται παρακάτω:

1. Εναπόθεση ενός βήματος (One-step deposition)
2. Εναπόθεση δύο βημάτων (Two-step deposition)
3. Φυγοκεντρική εναπόθεση δύο βημάτων υποβοηθούμενη από ατμούς (Vapor-assisted deposition)
4. Φυγοκεντρική εναπόθεση με συν-εξατμηση δύο πηγών (double source co-evaporation method)
5. Αντίδραση εμβάπτισης επί τόπου (In-situ dipping reaction)

Καθώς τα είδη περοβσκήτων ποικίλουν σαν παράδειγμα για την παρουσίαση των μεθόδων χρησιμοποιείται το MAPbI_3 το οποίο, όπως αναφέραμε παραπάνω, είναι ευρέως διαδεδομένο σε φωτοβολταϊκές κυψέλες περοβσκήτων.

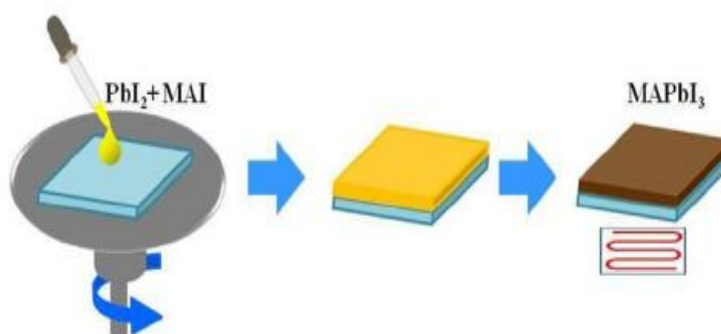
4.7.1 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΕΝΟΣ ΒΗΜΑΤΟΣ (ONE-STEP DEPOSITION)

Η εναπόθεση ενός βήματος είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για κατασκευή υμενίων περοβσκήτη. Πρόκειται για εναπόθεση που πραγματοποιείται με φυγοκέντρωση (spin

coating). Σε αυτή τη μέθοδο, η αρχική ουσία παρασκευάζεται με ανάμιξη πρόδρομων ουσιών σε διαλύτες. Προετοιμάζεται το διάλυμα οργανικών – ανόργανων αλάτων το οποίο εφαρμόζεται πάνω σε υπόστρωμα. Η ποσότητα του διαλύματος εξαρτάται από το πάχος υμενίου στο οποίο στοχεύουμε. Οι ουσίες στη συνέχεια φυγοκεντρίζονται, ενώ ακολουθεί η θερμική ανόπτηση για την κρυσταλλοποίηση, για την απομάκρυνση του διαλύτη και συνεπώς να παρουσιάζει όλη η έκταση του δείγματος περοβσκιτική δομή [82]. Αυτή η μέθοδος οδηγεί σε κακή κάλυψη της επιφάνειας λόγω του φαινομένου de-wetting (de-wetting effect φαινόμενο που παρατηρείται όταν το υγρό υμένιο αποσύρεται από ένα στερεό σχηματίζοντας σταγονίδια), το οποίο έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερη απορρόφηση φωτός και σχηματισμό τμημάτων χαμηλής αντίστασης, γεγονός που οδηγεί σε κακή απόδοση της διάταξης [83].

Επιστήμονες μετέπειτα ανέπτυξαν μια μέθοδο παρασκευής επίπεδων υμενίων MAPbI_3 με απευθείας φυγοκεντρική εναπόθεση ιωδιούχου μολύβδου (PbI_2) και ιωδιούχου υδρογόνου (HI) με διαλύτη άνυδρης Δυμεθυλοφορμαμίδης ή DMF (anhydrous N, NDimethylformamide) παρουσία CH_3NH_2 . Αυτή η μέθοδος εφαρμόστηκε για την κατασκευή των MAPbI_3 και οι παρατηρούμενη απόδοση ήταν 16,3%. [84]

Γενικά, ένα ισομοριακό μείγμα MAI και PbI_2 σε διάλυμα λαμβάνεται σύμφωνα με την τυπική διαδικασία της εναπόθεσης ενός βήματος ως πρόδρομη ουσία για το MAPbI_3 . Σε επόμενες πειραματικές μελέτες, προσθέτοντας MACl στο πρότυπο, η απορρόφηση και η κάλυψη του MAPbI_3 βελτιώθηκαν, ενώ περαιτέρω μελέτες αναφέρονται σε διάταξη ηλεκτρολύτη με βάση το ιώδιο οδηγώντας σε αύξηση της απόδοσης από 2% έως και 12% σε επίπεδες δομές. [85] Παρά τις διάφορες προσπάθειες για την αύξηση της επιφάνειας και της απορρόφησης, η εναπόθεση ενός βήματος οδηγεί σε περοβσκιτικό υμένιο με αρκετές ατέλειες δομής, με ανομοιόμορφο πάχος και μη ομογενές υμένιο με αποτέλεσμα χαμηλότερη απόδοση.



Σχήμα 4.15: Μέθοδος ενός βήματος [83]

4.7.2 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΔΥΟ ΒΗΜΑΤΩΝ (TWO-STEP DEPOSITION)

Μία βελτιωμένη μέθοδος παραγωγής περοβσκιτικών υμενίων είναι η εναπόθεση δύο βημάτων.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση υπάρχει προετοιμασία διαφορετικών διαλυμάτων για τα άλατα, και ακολούθως επίστρωση σε δύο υμένια (δύο βήματα) με σχηματισμό του περοβσκήτη κατά την τελευταία ανόπτηση του δείγματος.

Η διαδικασία μπορεί να διαιρεθεί στα ακόλουθα στάδια:

- Ξεκινώντας, συγκεντρώνονται τα διάλυματα τα οποία φτάνουν σε υπερκορεσμό ύστερα από θέρμανση
- Το ανόργανο και το οργανικό άλας διαλύονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις
- Αρχικά φυγοκεντρίζεται το πρώτο άλας (πχ ο Ιωδιούχος Μόλυβδος (PbI_2)) ενώ έπειτα γίνεται ανόπτηση δίνοντας ένα ομοιογενές υμένιο.
- Πάνω στο υμένιο του δευτερου άλατος (πχ MAI) επιστρώνεται το διάλυμα των οργανικών αλάτων το οποίο φυγοκεντρίζεται εκ νέου και ακολουθεί άλλη μία διαδικασία θερμικής ανόπτησης [86].

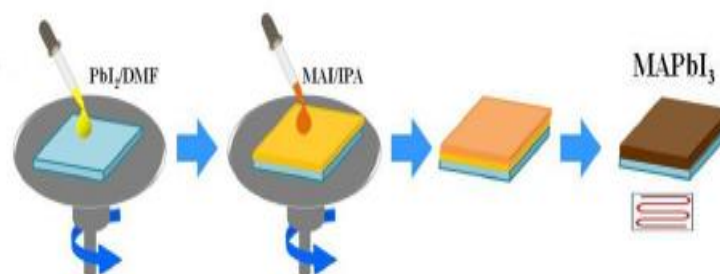
Με τη μέθοδο διαδοχικής εναπόθεσης, το πλεονέκτημα σε σχέση με την εναπόθεση ενός βήματος είναι πως υπάρχει καλύτερος έλεγχος της συγκέντρωσης των διαλυτών και της δημιουργίας πυρήνων PbI_2 και MAI, με αποτέλεσμα το σχηματισμό $MAPbI_3$, απόδοσης έως και 15% [80].

Στη συνέχεια μελετήθηκε η ενσωμάτωση του Cl στη μέθοδο εναπόθεση δύο βημάτων από τους M. Jiang, J. Wu, F. Lan, Q. Tao, D. Gao, G. Li αυξάνοντας την απόδοση στο 27% [87].

Οι M. Li, και οι συνεργάτες του, ανέπτυξαν συμπαγή υμένια περοβσκήτη χρησιμοποιώντας ένα πορώδες στρώμα PbI_2 και διείδυση μεθυλικού αμμωνίου αλογονιδίου στους πόρους. Η πορώδης δομή παρείχε καλύτερη επιφάνεια που οδήγησε σε πλήρη και ταχεία μετατροπή [88].

Για την απόκτηση επίπεδων και συμπαγών υμενίων, χρησιμοποιούνται επίσης αντιδιαλύτες (ένας διαλύτης στον οποίο το προϊόν είναι αδιάλυτο). Οι περοβσκήτες που κατασκευάστηκαν με αυτήν την τεχνική παρουσίασαν βελτιωμένη απορρόφηση και αύξηση απόδοσης σε 16,09%, με σημαντική αύξηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους [89].

Και ενώ έχουν δοκιμαστεί πολλές παραλλαγές και διαφορετικές τεχνικές της μεθόδου αυτής, η μελέτες και οι αναφορές δείχνουν πως η συγκεκριμένη μέθοδος εξακολουθεί να οδηγεί σε ανομοιομορφα υμένα και επιφάνειες διαφορετικής πυκνότητας υλικών.



Σχήμα 4.16: Μέθοδος δύο βημάτων [83]

4.7.3 ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΔΥΟ ΒΗΜΑΤΩΝ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΑΤΜΟΥΣ (VAPOR-ASSISTED DEPOSITION)

Αρχικά δημιουργείται στο υπόστρωμα ένα υμένιο Ιωδιούχου Μολύβδου (PbI_2) όπως στη προηγούμενη μέθοδο φυγοκέντρισης δύο βημάτων. Ακολούθως, τα υπόλοιπα άλατα (MAI) τοποθετούνται σε δοχείο σε στερεά μορφή. Το δοχείο τοποθετείται πάνω από το υπόστρωμα PbI_2 και ακολουθεί διαδικασία ανόπτησης στους $150^\circ C$ σε περιβάλλον N_2 .

Κατά τη διάρκεια της ανόπτησης, ατμοί των αλάτων MAI δημιουργούν συμπαγείς κόκκους που επικάθονται στην επιφάνεια του PbI_2 σχηματίζοντας τελικά πυρήνες περοβσκίτη [90].

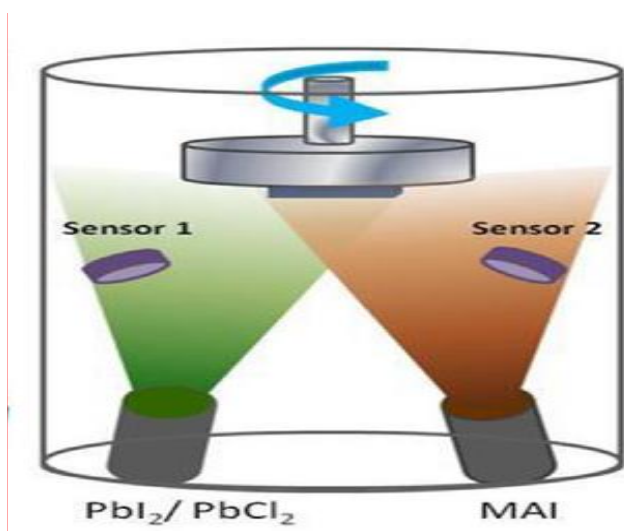
Παρότι η μέθοδος αυτή είναι πιο πολύπλοκη και χρονοβόρα, επιλύει προβλήματα των δύο μεθόδων παράγοντας υμένα ομοιογενούς υβριδικού περοβσκίτη και θεωρείται καλύτερη επιλογή για εφαρμογές μεγαλύτερης επιφάνειας. Οι M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, σε μελέτη τους εξάγουν το συμπέρασμά πως η νανοδομή δεν είναι απαραίτητη για την επίτευξη υψηλής απόδοσης σε φωτοβολταϊκές κυψέλες με βάση τον περοβσκίτη εφόσον χρησιμοποιηθεί η μέθοδος εναπόθεσης ατμού διπλής πηγής [91].



Σχήμα 4.17: Εναπόθεση υποβοηθούμενη από ατμούς[83]

4.7.4 ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΣΥΝ-ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΔΥΟ ΠΗΓΩΝ (DOUBLE SOURCE CO-EVAPORATION METHOD)

Στην συγκεκριμένη μέθοδο, τα υλικά επικάλυψης θερμαίνονται σε θάλαμο υψηλού κενού μέχρι να αρχίσουν να εξατμίζονται. Αυτό επιτυγχάνεται με τη θέρμανση και την εξάτμιση του αρχικού υλικού σε ένα χωνευτήρι με τη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων. Για να επιτευχθεί υψηλός βαθμός ομοιομορφίας, το υπόστρωμα που πρόκειται να επικαλυφθεί συχνά φυγοκεντρίζεται σε έναν ή δύο άξονες εντός του θαλάμου εναπόθεσης [92].



Σχήμα 4.18:2 Εναπόθεση με συν-εξάτμιση δύο πηγών [83]

4.7.5 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ (IN-SITU DIPPING REACTION)

Στη μέθοδο αυτή η οποία προτάθηκε αρχικά από τους Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H.-S., Wang, H.-H., et al. οι δύο ουσίες διαχέονται με τη μία εκ των οποίων να προθερμαίνεται προκειμένου να σχηματιστούν υμένα περοβσκίτη.

Συγκεκριμένα κατασκευάζονται επίπεδες διατάξεις με υπερκορεσμένο θερμό διάλυμα PbI₂ σε DMF και MAI σε 2-προπανόλη. Εν συνεχεία, τα δύο διαλύματα εμβαπτίζονται επιτόπου σχηματίζοντας MAPbI₃ [93].

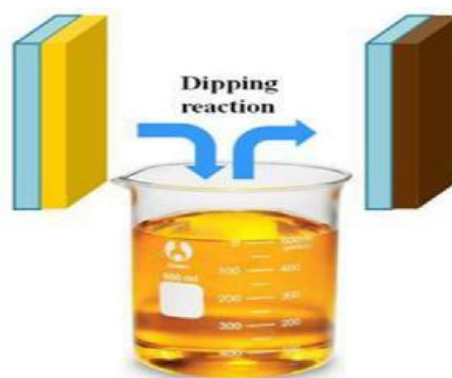
Στη συνέχεια, οι Burschka κ.ά. χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο αλλά φάνηκε πως τα αποτελέσματα βελτιστοποιούνταν όταν αντί για εναπόθεση σε επίπεδο υμένιο, χρησιμοποιούσαν μεσοπορώδη αρχιτεκτονική (ελεγχόμενες δομές και προσαρμοσμένη πορώδη αρχιτεκτονική). Η χρήση μικρότερων κόκκων PbI_2 στη μεσοπορώδη δομή, έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη μετατροπή σε αντίθεση με τους μεγαλύτερους και πυκνότερους κόκκους στην επίπεδη δομή [94].

Οι Xiao κ.ά. κατέδειξαν την επί τόπου παρασκευή περοβσκίτη με ανάμιξη μεσοπορώδους διοξειδίου του Τιτανίου (TiO_2). Πριν από την εναπόθεση του υμενίου, το TiO_2 αναμίχθηκε με ένωση μολύβδου και στη συνέχεια φυγοκεντρίθηκε και συσσωματώθηκε πριν από την εμφάνισή του σε διάλυμα υδροϊωδίου HI. Τέλος, εμφάνιστηκε σε διάλυμα MAI για τον σχηματισμό $MAPbI_3$ [95]

Με αυτόν τον τρόπο το ιξώδες των συστατικών αυξάνεται και τα υμένια γίνονται πιο συμπαγή και χωρίς κενά με ελεγχόμενο πάχος και υψηλή ποιότητα [96].

Η παρουσία του πυκνού υμενίου μπορεί να αποτελέσει πρόκληση στην διάχυση των στρωμάτων, για την οποία υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί, όπως η χρήση διαφορετικών διαλυτών για ενδομοριακή ανταλλαγή για την παραγωγή ομοιόμορφων υμενίων. Οι μέθοδοι κατασκευής που συζητήθηκαν προηγουμένως επικεντρώνονται κυρίως στην ανάπτυξη ομοιογενών διατάξεων χωρίς οπές. Επίσης εξαρτάται από άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, η επιλογή των διαλυτών κ.λπ.

Περισσότερες νέες τεχνικές για βελτιωμένο μέγεθος κόκκων θα μπορούσαν να παίξουν σημαντικό ρόλο στην κατασκευή υψηλής ποιότητας ομοιογενών, πυκνών και χωρίς οπές διατάξεις με υψηλότερη κρυσταλλικότητα για βελτιωμένη απόδοση και σταθερότητα.



Σχήμα 4.19: Επί τόπου εμφάνιση [80]

Κεφάλαιο 5 Το μέλλον των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών κυψελών

5.1 Από τις περοβσκιτικές κυψέλες (PSC) στις περοβσκιτικές μονάδες (PSM)

Πεδίο έντονης ερευνητικής, αλλά και εμπορικής δραστηριότητας αποτελεί η μετάβαση από τα αναπτυσσόμενα εργαστηριακά περοβσκιτικά κελιά (Perovskite Solar Cell) σε ολόκληρες μονάδες με διαστάσεις κατάλληλες για εμπορική χρήση. Καθίσταται σαφές ότι θα πρέπει να μεγαλώσει η κλίμακα των στοιχείων που απαρτίζουν την περοβσκιτική δομή και συγκεκριμένα τα δομικά στοιχεία, όπως η στρώση μεταφοράς ηλεκτρονίων, η στρώση μεταφοράς οπών, το στρώμα περοβσκίτη και το πίσω ηλεκτρόδιο, με σκοπό τη δημιουργία πιο λειτουργικών, αξιόπιστων και ανταγωνιστικών μονάδων. Η υλοποίηση των ανωτέρω παρουσιάζει δυσκολίες, για τις οποίες διεξάγεται συνεχής έρευνα για την επίλυση τους.

Η μεταφορά του λεπτού υμενίου σε μονάδα είναι η πρώτη πρόκληση. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η εναπόθεση των λεπτών υμενίων περοβσκίτη πραγματοποιείται με τεχνική διαλυμάτων (solution-based methods) και τεχνική ατμών (vapor-based methods). Στις περοβσκιτικές κυψέλες η τεχνική spin coating δεν είναι κατάλληλη να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα για πρακτικούς λόγους, με αποτέλεσμα για τη κατασκευή περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών μονάδων να επιλέγονται άλλες μέθοδοι (blade coating, bar coating, inkjet printing και screen printing).

Η επόμενη πρόκληση αφορά το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, το οποίο συνήθως αποτελείται από διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) με την ταυτόχρονη χρήση ενός ακόμα στρώματος, από φουλλερένια και συνήθως C_{60} , για την διαβροχή της επιφάνειας. Τα δύο βασικά μειονεκτήματα του στρώματος TiO_2 είναι η χαμηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων και η αστάθεια που παρουσιάζει κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία. Για αυτό το λόγο ερευνώνται

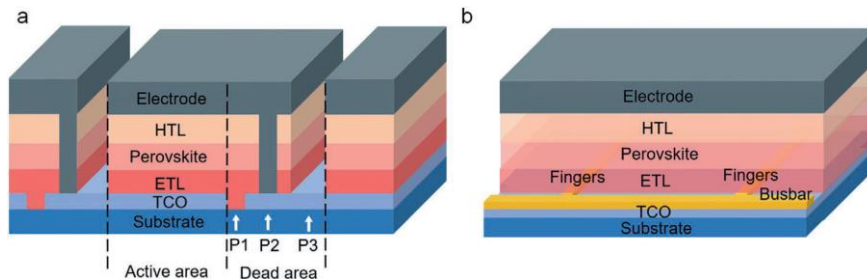
και αναπτύσσονται άλλα υλικά με καλύτερες διηλεκτρικές ιδιότητες, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) το στρώμα του οποίου παρασκευάζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, με σκοπό τη μείωση του κόστους κατασκευής και το διοξείδιο του κασσιτέρου (SnO₂) το οποίο με καλές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες παρουσιάζοντας σταθερότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία.

Τρίτον, το στρώμα μεταφοράς των οπών, το οποίο λόγω των υλικών που το αποτελούν, εμφανίζει δυσκολία στην μετάβαση που αναφέραμε. Συγκεκριμένα ένα από αυτά τα υλικά το οποίο παρουσίασε μεγάλο βαθμό απόδοσης (24%) είναι το Spiro-OMeTAD. (Το Spiro-OMeTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene] είναι το εξέχον υλικό μεταφοράς οπών (HTM) σε ηλιακές κυψέλες στερεάς κατάστασης ευαισθητοποιημένες με χρωστική ουσία (ssDSCs).) Όμως η μικρή σταθερότητα που παρουσιάζει μακροχρόνια καθώς και το μεγάλο κόστος του υλικού, αποτέλεσαν αποτρεπτικό παράγοντα για την μετάβαση σε περοβσκιτικές μονάδες. Μέσω της ερευνητικής διαδικασίας αναπτύχθηκαν άλλα υλικά με σκοπό την αντικατάσταση του συγκεκριμένου υλικού με κυριότερα το BTPA-8 το οποίο αποτελείται από ανθρακένιο (έως και 100 φορές πιο σκληρό από το ατσάλι) και το DM που είναι μια οργανική ένωση φθορίου, και επέδειξαν απόδοση μεγαλύτερη του 12%. Επίσης, το υλικό P3HT, το οποίο δημιουργήθηκε με τεχνικές μεγάλης κλίμακας (bar coating), έχει δοκιμαστεί πρόσφατα σε μονάδες επιφάνειας περίπου 25 cm² με βαθμό απόδοσης 16%.

Το ηλεκτρόδιο στο πίσω μέρος του συστήματος παρασκευάζεται από λεπτά υμένια μετάλλων όπως ο χρυσός (Au) ή ο αργυρός (Ag), τα οποία όμως παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλό κόστος υλικών. Το κόστος εναπόθεσης, η οποία γίνεται με γίνεται με θερμική εξάχνωση, κεφάλαιο απαιτεί υψηλά επίπεδα κενού, κάτι που το καθιστά απαγορευτικό.

Ένα ακόμα πρόβλημα που παρουσιάζουν τα μεταλλικά ηλεκτρόδια είναι η διάχυση των ηλεκτρονίων. Η λύση που παρουσιάστηκε ήταν η εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στο υμένιο μεταφοράς οπών. Η συγκεκριμένη στρώση ονομάζεται DBL (Diffusion Barrier Layer). Δημιουργήθηκαν τρία διαφορετικά στρώματα: 0D νανοσωματίδια από οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃), 1D πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο (PDMS) και 2D νιτρίδια γραφίτη. Και τα τρία λεπτά υμένια κατάφεραν τη μείωση του συντελεστή διάχυσης των ηλεκτρονίων με την μεγαλύτερη μείωση να παρουσιάζεται με το 2D, καθώς έδειξε τη μεγαλύτερη σταθερότητα.

Όπως παρατηρούμε, μέσω των ανωτέρω διαδικασιών, για να μπορέσουν να παραχθούν σε κλίμακα μονάδας τα δομικά μέρη του συστήματος, έχουν προταθεί δυο διαφορετικές αρχιτεκτονικές. Η πρώτη είναι η σειριακή αρχιτεκτονική όπου μικρές κεψέλες περοβσκιτή συνδέονται σε σειρά αποτελώντας έτσι μια μονάδα και η δεύτερη είναι η αρχιτεκτονική παράλληλης σύνδεσης η οποία είναι και πιο απλή σε σχέση με την πρώτη. Οι δύο αρχιτεκτονικές αυτές φαίνονται αναλυτικά στην παρακάτω εικόνα (Σχήμα 5.1) [42].



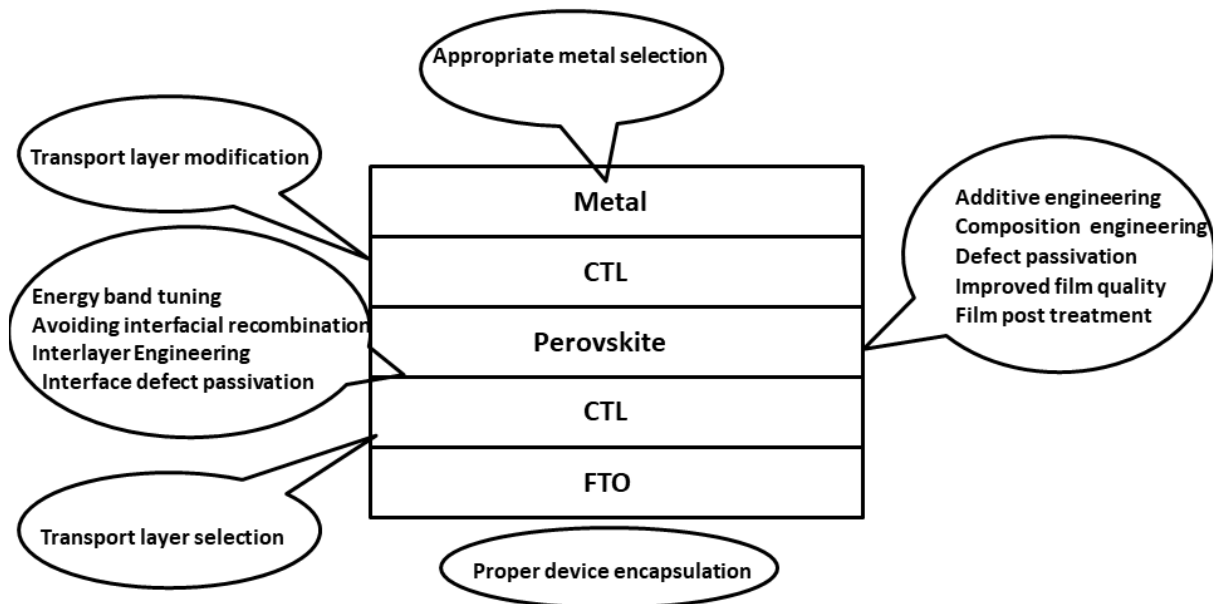
Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση α) της σειριακής αρχιτεκτονικής και β) της παράλληλης αρχιτεκτονικής παρασκευής περοβσκιτικών μονάδων [42].

5.2 Ζητήματα προς επίλυση-Μελλοντική έρευνα

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζει η εμπορική εκμετάλλευση των ηλιακών κυψελών περοβσκιτή είναι η έλλειψη σταθερότητας. Τα προβλήματα αυτά προκύπτουν από τις χημικές αλληλεπιδράσεις εντός της δομής του περοβσκιτή.

Οι αλληλεπιδράσεις αποτελούνται κυρίως από ασθενείς ιοντικούς δεσμούς, π.χ. ο δεσμός Pb-I έχει δεσμό ενέργεια 142 kJmol^{-1} [115]. Άλλες δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις είναι ο σχηματισμός δεσμού υδρογόνου και van der Waals, που προσδίδουν στο υλικό τη μαλακή του φύση [116]. Τα ηλιακά κύτταρα περοβσκιτή είναι εγγενώς ευαίσθητα στη θερμότητα, το φως, την υγρασία, τα ηλεκτρικά πεδία και το οξυγόνο, τα οποία μπορούν να υποβαθμίσουν το κύτταρο [117]. Η ιδιαίτερη ευαισθησία στο νερό και την υγρασία επισημάνθηκε από τους Niu et al., καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι οι ιωδιούχοι περοβσκιτές έχουν αρνητική ενέργεια Gibbs όσον αφορά την υποβάθμιση από την υγρασία [118]. Αυτά τα ζητήματα σταθερότητας πρέπει να αντιμετωπιστούν προκειμένου οι περοβσκιτές να έχουν μεγάλη διάρκεια λειτουργίας και να αξιοποιηθούν εμπορικά. Περαιτέρω έρευνα πρέπει να διεξαχθεί για τον προσδιορισμό των ακριβών μηχανισμών αποικοδόμησης, επιτρέποντας την κατάλληλη σταθεροποίηση και προσεγγίσεις ενθυλάκωσης. Στο σχήμα 5.2 συνοψίζονται

διάφοροι στρατηγικές που μπορούν να υιοθετηθούν για τη βελτίωση της σταθερότητας της συσκευής μαζί με τη συνολική συσκευή απόδοσης της συσκευής.



Σχήμα 5.2: Στρατηγικές για την βελτίωση της σταθερότητας και την αποφυγή της υποβάθμισης στα PSCs.

Η μηχανική σύνθεση είναι μια αποτελεσματική προσέγγιση για τη σταθερότητα και την απόδοση και τη βελτίωση της σταθερότητας των PSC [119]. Σε αυτή τη στρατηγική, το ανιόν ή/και το κατιόν του περοβσκίτικου υλικού με κρυσταλλική δομή ABX_3 αντικαθίσταται είτε μερικώς είτε ολικώς με ένα επιθυμητό υλικό που να βελτιώνει την οπτοηλεκτρονική ιδιότητα της διάταξης. Στο υλικό περοβσκίτη $MAPbI_3$, τα ελάχιστα της ζώνης αγωγιμότητας κατευθύνονται από το p-τροχιακό του Pb. Η ζώνη σθένους κατευθύνεται από τα τροχιακά s και p του Pb και το p-τροχιακό του I. Η θέση A της δομής του περοβσκίτη δεν συμβάλλει στην άκρη της ζώνης, αλλά συμβάλλει στη βαθιά ενεργειακή στάθμη του υλικού. Μελέτες υποδηλώνουν ότι με τον συντονισμό της θέσης A οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού μπορούν εύκολα να ρυθμιστούν [120]. Αυτές οι τροποποιήσεις βελτιώνουν επίσης άλλους παράγοντες, όπως η θερμική σταθερότητα. Η αντικατάσταση των οργανικών ιόντων FA στη θέση των MA στην A-θέση, οδηγεί σε ισχυρότερο σχηματισμό δεσμών με τα οκτάεδρα PbX_6 λόγω της παρουσίας μεγαλύτερου αριθμού δεσμών H. (Τα MA και FA είναι οργανικά ιόντα που χρησιμοποιούνται σε περοβσκίτες στη θέση του A.) Αυτό όχι μόνο τροποποιεί την οπτοηλεκτρονική ιδιότητα του υλικού αλλά και ενισχύει τη θερμική σταθερότητα [121]. Η αντικατάσταση ενός ανόργανου κατιόντος όπως το Cs στη θέση του MA έχει αποδειχθεί ότι

σχηματίζει ισχυρότερους δεσμούς σε σύγκριση με τους δεσμούς H. Ομοίως, οι μικτές δομές αλογονιδίων περοβσκήτη έχουν επιδείξει καλύτερη σταθερότητα και απόδοση [122]. Η μερική υποκατάσταση της θέσης X με άλλα αλογονίδια είναι μια άλλη στρατηγική μηχανικής σύνθεσης. Η υποκατάσταση του I από Br και Cl αυξάνει το χάσμα ζώνης και μειώνει την απόδοση της διάταξης. Συνεπώς, η μείωση της τιμής των αλάτων είναι πολύ μεγάλη, και πρέπει να γίνεται περιορισμένη υποκατάσταση ώστε η απόδοση να μην μειώνεται πολύ και να βελτιώνεται σταθερότητα επιτυγχάνεται. Εκτός από τα βασικά συστατικά, η προσθήκη ορισμένων υλικών ως πρόσθετο έχει τη δυνατότητα να βελτιώσει την απόδοση των περοβσκιτικών κυψελών. Αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί και ορισμένα υλικά έχουν αποδειχθεί ευεργετικά για τις PSC. Τα πρόσθετα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: i) πρόσθετα με πρόδρομη ουσία της μεθόδου ενός σταδίου, (ii) πρόσθετα με οργανικό διαλύτη σε μέθοδο διαλύματος δύο βημάτων και πρόσθετα με αντιδιαλύτες.[123]

Πρόκειται για ένα ευρύ ερευνητικό πεδίο, το οποίο έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια [124]. Το υλικό που χρησιμοποιείται μαζί με την ποιότητα του στρώματος μεταφοράς φορτίου (CTL) επηρεάζει την απόδοση των κυψελών περοβσκήτη. Το υλικό για το ηλεκτρονικό στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Transfer Layer, ETL) πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας να είναι είτε ίσο με ή χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του περοβσκήτη, έτσι ώστε τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από το στρώμα περοβσκήτη να μπορούν να παραλαμβάνονται εύκολα. Η ζώνη σθένους του ETL πρέπει να βρίσκεται κάτω από το στρώμα περοβσκήτη, έτσι ώστε οι παραγόμενες οπές να μπορούν να μπλοκαριστούν [125,126].

Ομοίως, το υλικό για το στρώμα μεταφοράς οπών (Hole Transfer Layer) πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε τα μέγιστα της ζώνης σθένους του υλικού να βρίσκονται στην κατάλληλη θέση για να δέχονται τις φωτοπαραγόμενες οπές και η ζώνη αγωγιμότητας να βρίσκεται σε υψηλή θέση ώστε να εμποδίζει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια. Ο συντονισμός των ενεργειακών ζωνών είναι το μοναδικό πεδίο της μελέτης που διεξάγεται στις περοβσκιτικές κυψέλες για την επίτευξη της καλύτερης δυνατής απόδοσης [127]. Ο κατάλληλος ενεργειακός συντονισμός των ζωνών ενέργειας εξασφαλίζει τον ελάχιστο ανασυνδυασμό στην διεπιφάνεια [128]. Εκτός από την κατάλληλη ζώνη ευθυγράμμιση των CTL, άλλες ιδιότητες όπως η θερμική σταθερότητα, η χημική αντιδραστικότητα κ.λπ. επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της κυψέλης. Η παθητικοποίηση των ατελειών (η κατάσταση υψηλής αντίστασης στη διάβρωση μετάλλων ή κραμάτων που προκαλείται από αναστολή της ανοδικής διεργασίας)

είναι μια άλλη σημαντική στρατηγική για να ξεπεραστεί το ζήτημα της σταθερότητας. Ορισμένες τεχνικές παθητικοποίησης ατελειών όπως η μηχανική μεταξύ των στρωμάτων, οι συνθήκες σχηματισμού φιλμ περοβσκίτη, η μετεπεξεργασία του φιλμ κ. ά. χρησιμοποιούνται από τους ερευνητές. Η εγγενής σταθερότητα του υμενίου περοβσκίτη αποδίδεται στην κρυσταλλογραφική και μοριακή δομή του υλικού. Οι ατέλειες του πλέγματος εντός του υλικού εξαρτώνται από τη στοιχειομετρία, το χρόνο ανόπτησης, (τη θερμική δλδ κατεργασία στην οποία υποβάλλεται ένα μέταλλο ή κράμα, που έχει υποστεί κάποια κατεργασία προκειμένου στη συνέχεια υποβαλλόμενο σε ψύξη να βελτιωθεί η ευκαμψία του και να γίνει λιγότερο εύθρυπτο), τη θερμοκρασία ανόπτησης, τη μέθοδο εναπόθεσης του υμενίου, κ.ά. [129]. Η ύπαρξη των ατελειών καθορίζεται από την ενέργεια σχηματισμού ατελειών του υλικού. Όλες οι προαναφερθείσες συνθήκες καθορίζουν την ενέργεια σχηματισμού ατελειών του υλικού. Εκτός από τις συνθήκες σύνθεσης, εξωτερικοί παράγοντες όπως η υγρασία, η θερμότητα, η θερμοκρασία, οξυγόνο κ.λπ. οδηγούν στο σχηματισμό των νέων ατελειών κατά τη λειτουργία του PSC, οι οποίες με τη σειρά τους έχουν υποβαθμιστικό αντίκτυπο [130]. Αυτή η ταχεία υποβάθμιση των PSCs έχει παρεμποδίσει την εμπορική διάθεση τους παρά την επίτευξη καλών επιδόσεων.

Η μακροχρόνια σταθερότητα της συσκευής είναι μια παράμετρος ζωτικής σημασίας για τον προσδιορισμό της εμπορικής διάθεσης των περοβσκιτικών μονάδων. Η σταθερότητα της διάταξης αξιολογείται με βάση τη διάρκεια ζωής της διάταξης που δοκιμάζεται υπό φωτισμό 1 ηλίου σε ηλεκτρικό φορτίο. Ωστόσο, τα περοβσκιτικά κελιά δεν έχουν επιτύχει σταθερότητα συγκρίσιμη με τα φωτοβολταϊκά Si λόγω της αλληλεπίδρασης van der Waals που προκαλούν μετανάστευση ιόντων, φωτοαποικοδόμηση και διαχωρισμό φάσεων. Περαιτέρω, η φτωχή εγγενής σταθερότητα και το μαλακό πλέγμα ιόντων λόγω της ασθενούς δεσμών H οδηγούν σε χαμηλή σταθερότητα.

Οι διάφορες εταιρείες εμπορίας είναι η Oxford PV GmbH (Βρανδεμβούργο, Γερμανία), Swift solar (Sancarlos, CA, ΗΠΑ), Solaronix (Aubonne, Ελβετία), Saule Technology (Wroclaw, Πολωνία), Microquanta Semiconductor (Hangzhou, Κίνα) κ.λπ. [131 ανέπτυξαν την πρώτη γραμμή παραγωγής 100MW πλήρους μεγέθους στον κόσμο [132]. Πολλές εμπορικές εταιρείες στην Κίνα και σε άλλες χώρες εργάζονται για τη βιομηχανοποίηση των PSCs όπως οι περοβσκίτες GCL, η Microquanta και μερικές ακόμη. Ο πίνακας 5.1 συνοψίζει τις λεπτομέρειες των μονάδων PSC μεγάλης κλίμακας. Ένα πιθανό ζήτημα για τα ηλιακά κύτταρα περοβσκίτη είναι η επεκτασιμότητα που απαιτείται για την εμπορευματοποίηση. Η μέθοδος

επίστρωσης με περιστροφή που χρησιμοποιείται στη πλειονότητα των εργαστηριακών μελετών δεν είναι αποτελεσματική για την παραγωγή ομοιόμορφων επιστρώσεων μεγάλης κλίμακας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της έλλειψης συνέπειας στο πάχος του υμενίου σε μεγάλη επιφάνεια, της μεγάλης σπατάλης υλικού και της έλλειψης συμβατότητας με την επεξεργασία από ρολό σε ρολό που έχει υψηλή απόδοση [133,134]. Βιομηχανικής- κλίμακας τεχνικές, όπως η εκτύπωση με μεταξοτυπία και η επικάλυψη με σχισμοειδή μήτρα, έχουν εντοπιστεί ως οι πιο υποσχόμενες λύσεις για το θέμα αυτό [135]. Έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για κατασκευή μονάδων άνω των 100 cm².

Πίνακας 5.1: Μονάδες PSC μεγάλης κλίμακας που κατασκευάστηκαν από διάφορες εταιρείες ή ιδρύματα

Company/Institution Name	Country	PCE	Details	Module Area	Reference
Oxford Photovoltaics	United Kingdom	29.52%	Silicon-perovskite bifacial tandem cell	1 cm ² per cell	[136]
Kaunas University of Technology	Lithuania	23.9%	Using spin coating	26 cm ² active area of module	[137]
Saule Technology	Poland	10.2%	Doctor blade coating	15.7 cm ² flexible module	[138]
Imec	Belgium	18.6%	Perovskite solar cell	16 cm ² module	[139]
NEDO and Panasonic	Japan	16.09%	Using inkjet printing	802 cm ² module	[140]
Toshiba and NEDO	Japan	11.7%	Perovskite solar cell (adjusting crystal growth)	703 cm ² module	[141]
Solliance	Netherland	14.5%	Using the slot die coating	144 cm ² per cell	[142]
Chinese Academy of Science (CAS)	China	19.2%	Using the slot die coating	16 cm ² module	[143]
Microquanta	China	24.1%	Perovskite solar cell	20 cm ² module	[144]

Η ανάπτυξη συσκευών ηλιακών κυψελών περοβσκιτική είναι ένα πεδίο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας με σημαντική απόδοση μετατροπής ισχύος κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας σε εργαστηριακή κλίμακα, αλλά απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών μονάδων. Παρόλο που οι απορροφητές περοβσκιτική στην συσκευές PSC έχουν μεγαλύτερες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες, όπως υψηλό συντελεστή απορρόφησης, βέλτιστο ρυθμιζόμενο χάσμα ζώνης, υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και οπών, άριστες ιδιότητες μεταφοράς φορτίου, δεν έχουν λυθεί ακόμα βασικά ζητήματα όπως η σταθερότητα και η συνεχής λειτουργία σε ευρεία κλίμακα.

5.3 Συμπεράσματα

Οι συσκευές ηλιακών κυψελών περοβσκίτη έχουν αναδειχθεί τρομερά και επέδειξαν καταπληκτική απόδοση μετατροπής ισχύος κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας σε εργαστηριακή κλίμακα, αλλά πρέπει ακόμα να κάνουν ένα κολοσσιαίο άλμα στην αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών μονάδων. Παρόλο που οι απορροφητές περοβσκίτη στην συσκευές PSC έχουν μεγαλύτερες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες, όπως υψηλή απορρόφηση συντελεστή απορρόφησης, βέλτιστο ρυθμιζόμενο χάσμα ζώνης, υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και οπών, άριστες ιδιότητες μεταφοράς φορτίου, δεν έχουν λυθεί ακόμα βασικά ζητήματα όπως η σταθερότητα και η συνεχής λειτουργία σε ευρεία κλίμακα. Αυτή η εργασία ασχολήθηκε με την πρόσφατη ερευνητική ανάπτυξη και τα ζητήματα των διατάξεων PSCs . Παρουσιάζεται η σύντομη ιστορία για τα υλικά και τις συσκευές περοβσκίτη μαζί με τις χημικές και δομικές πτυχές καθώς και τις τεχνικές κατασκευής και εναπόθεσης υμενίων στις φωτοβολταϊκές κυψέλες. Οι περισσότερες πηγές της παρούσας εργασίας είναι από την ερευνητική δραστηριότητα των τελευταίων 3 ετών. Λόγω της μεγάλης ενδιαφέροντος για το συγκεκριμένο υλικό , η ερευνητική δραστηριότητα είναι μεγάλη αφενός σε επίπεδο δομής του υλικού και τεχνικών αύξησης της απόδοσης του, αφετέρου στο σχηματισμό υβριδικών φωτοβολταϊκών κυψελών , ούτως ώστε να εκμεταλλευτούμε τις καλύτερες ιδιότητες από κάθε υλικό ξεχωριστά (πχ. Υβριδικά φωτοβολταϊκά περοβσκίτη-γραφενίου).

Βιβλιογραφία

- [1] L. Yang, A. T. Barrows, D. G. Lidzey and T. Wang, "Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells," vol. 79, no. 2, pp. 026501-026526, 2016.
- [2] M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," vol. 501, p. 395–398, 2013.
- [3] J. S. Manser and P. V. Kamat, "Band Filling With Free Charge Carriers In Organometal Halide Perovskites," vol. 8, p. 737–743, 2014.
- [4] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T. Y. Yang, M. K. Nazeeruddin, J. Maier and M. Grätzel, "Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting," vol. 53, no. 12, pp. 3151-3157, 2014.
- [5] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok , "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," vol. 348, no. 6240, pp. 1234-1237, 2015.
- [6] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties," vol. 52, no. 15, pp. 9019-9038, 2013.
- [7] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma and S. Hayase, "CH₃NH₃Sn_xPb_(1-x)I₃ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm," vol. 5, no. 6, pp. 1004-1011, 2014.
- [8] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal and S. I. Seok, "Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells," vol. 13, no. 4, pp. 1764-1769, 2013.
- [9] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, "Lead-free solid-state organic-inorganic halide Perovskite solar cells," vol. 8, pp. 489-494, 2014.
- [10] S. De Wolf, J. Holovsky, S. J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum and C. Ballif, "Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance," vol. 5, no. 6, p. 1035–1039, 2014.

- [11] "<http://www.cres.gr/kape>," 2019.
- [12] Becquerel, A.E., 1839. *C. R. Acad. Sci.* 9, 561.
- [13] Smith, W., 1873. *J. Soc. Telegraph Eng.* 2, 31–33. Snaith, H.J., 2013. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 3623–3630.
- [14] Fritts, C.E., 1883. *Am. J. Sci.* 26, 465–472. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-26.156.465>.
- [15] Einstein, A., 1905. *Ann. Phys.* 17 (132), 4.
- [16] Czochralski, J., 1918. *Z. Phys. Chem.* 92, 219–221.
- [17] Nelson, J., 2002. *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press.
- [18] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T., 2009. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (17), 6050–6051.
- [19] NREL Best Research-Cell Efficiency Chart, 2022. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220630.pdf>, Retrieved in July, 2022.
- [20] M. I. H. Ansari, A. Qurashi and M. K. Nazeeruddin, "Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review," vol. 35, pp. 1-24, 2018.
- [21] A. M. Bagher, M. M. A. Vahid and M. Mohsen, "Types of Solar Cells and Application," vol. 3, pp. 94-113, 2015.
- [22] K. L. Chopra, P. D. Paulson and V. Vutt, "Thin-Film Solar Cells: An Overview," vol. 12, pp. 69-92, 2004.
- [23] The German Energy Society, *Planning and installing photovoltaic systems: a guide for installers, architects, and engineers*, London: Earthscan, 2nd edition, 2008.
- [24] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," vol. 4, pp. 145-153, 2003.
- [25] H. K. Jun, M. A. Careem and A. K. Arof, "Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers," vol. 22, pp. 148-167, 2013
- [26] R. Jassen, "Introduction to Polymer Solar Cells.," [Online]. [Accessed 2018].
- [27] O. Kuzmych, *Development and characterization of dye- and semiconductor sensitized solar cells based on structurally organized titanium dioxide*, Warsaw: University of Warsaw, 2014.
- [28] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa and M. Hanaya, "Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes," vol. 51, pp. 15894-15897, 2015.

- [29] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," vol. 131, pp. 6050-6051, 2009.
- [30] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency," vol. 9, pp. 1989-1997, 2016.
- [31] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [32] Φωτοβολταϊκό φαινόμενο – Τύποι ΦΒ κυψελίδων, Εμμανουήλ Σπανάκης, Πανεπιστήμιο Κρήτης. 2013
- [33] Semiconductor Technology from A to Z, Phillip Dahlen, <https://www.halbleiter.org>, 1969
- [34] Φωτοβολταϊκά Συστήματα Ι.Ε.Φραγκιαδάκης, Εκδόσεις Ζήτη, 2004
- [35] Wenk, Hans-Rudolf, Bulakh, Andrei, 2004. Minerals: Their Constitution and Origin. Cambridge University Press, New York, NY, p. 413.
- [36] Szuromi, Phillip, Grocholski, Brent, 2017. Natural and engineered perovskites. Science 358 (6364), 732–733. Tan, K.W., Moore, D.T., Saliba, M.
- [37] Petrović M, Chellappan V, Ramakrishna S. Perovskites: Solar cells & engineering applications - materials and device developments. Sol Energy. 2015;122:678-699. doi:10.1016/j.solener.2015.09.041.
- [38] Chen Q, De Marco N, Yang Y, et al. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. Nano Today. 2015;10(3):355-396. doi:10.1016/j.nantod.2015.04.009
- [39] Kim, J.K., Kim, S.S., Kim, W.-J., 2005. Sol–gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃. Mater. Lett. 59, 4006–4009.
- [40] Niu, Guangda, Guo, Xudong, Wang, Liduo, 2015. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. J. Mater. Chem. A 3, 8970–8980.
- [41] Xiao, Z., Ren, Z., Liu, Z., Wei, X., Xu, G., Liu, Y., Li, X., Shen, G., Han, G., 2011. Single crystal nanofibers of Zr-doped new structured PbTiO₃: hydrothermal synthesis, characterization and phase transformation. J. Mater. Chem. 21, 3562–3564.
- [42] Bhatti, Humaira Safdar, Hussain, Syed Tajammul, Khan, Feroz Alam, Hussain, Shahzad, 2016. Synthesis and induced multiferroicity of perovskite PbTiO₃. Appl. Surf. Sci. 367, 291–306.
- [43] Zheludev, I.S., 2012. Physics of Crystalline Dielectrics: Volume 1 Crystallography

- and Spontaneous Polarization. Springer Science & Business Media, p. 375.
- [44] Dongling, Sun, Dongcai, Li, Zhiwen, Zhu, Jin, Xiao, Zetian, Tao, Wei, Liu, 2012. Photoluminescence properties of europium and titanium co-doped BaZrO₃ phosphors powders synthesized by the solid state reaction method. *Opt. Mater.* 34, 1890–1896.
- [45] Ohta, Hiromichi, Hiramatsu, Hidenori, 2018. Fabrication, characterization, and modulation of functional nanolayers. Part III. *Nanoinformatics*, 207–235.
- [46] Zhang, Yuqiao, Feng, Bin, Hayashi, Hiroyuki, Tohei, Tetsuya, Tanaka, Isao, Ikuhara, Yuichi, Ohta, Hiromichi, 2017. Thermoelectric phase diagram of the SrTiO₃–SrNbO₃ solid solution system. *J. Appl. Phys.* 121 (18).
- [47] Xin, Cong, Veber, Philippe, Guennou, Mael, Toulouse, Constance, Valle, Nathalie, Hatnean, Monica Ciomaga, Balakrishnan, Geetha, Haumont, Raphael, Martin, Romuald Saint, Velazquez, Matias, Maillard, Alain, Rytz, Daniel, Josse, Michael, Maglione, Mario, Kreisel, Jens, 2019. Single Crystal Growth of BaZrO₃ from the melt at 2700 °C using optical floating zone technique and growth prospects from BaB₂O₄ flux at 1350 °C. *Cryst. Eng. Comm.* 21, 502.
- [48] Zhang, H., Fu, X., Niu, S., Xin, Q., 2008. Synthesis and photoluminescence properties of Eu³⁺-doped AZrO₃ (A = Ca, Sr, Ba) Perovskite. *J. Alloy. Compd.* 459, 103–106.
- [49] Jia, Weiyi, Xu, W., Rivera, I., Pérez, A., Fernández, F., 2003. Effects of compositional phase transitions on luminescence of Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: Pr³⁺. *Solid State Commun.* 126, 153–157.
- [50] Pinel, E., Boutinaud, P., Mahiou, R., 2004. What makes the luminescence of Pr³⁺ different in CaTiO₃ and CaZrO₃? *J. Alloy. Compd.* 380, 225–229.
- [51] Wang, Y., Sun, Y., Zhang, J., Ci, Z., Zhang, Z., Wang, L., 2008. New red Y_{0.85}Bi_{0.1}Eu_{0.05}V_{1-y}MyO₄ (M= Nb, P) phosphors for light-emitting diodes. *Physica B* 403, 2071–2075.
- [52] Neeraj, S., Kijima, N., Cheetham, A., 2004. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM(WO₄)_{2-x}(MoO₄)_x: Eu³⁺(M= Gd, Y, Bi). *Chem. Phys. Lett.* 387, 2–6.
- [53] Dhahri, Kh, Bejar, M., Dhahri, E., Soares, M.J., Graça, M.F.P., Sousa, M.A., Valente, M. A., 2014. Chemical physics letters blue-green photoluminescence in BaZrO₃ powders. *Chem. Phys. Lett.* 610, 341–344.
- [54] Yagi, Shogo, 2009. KTN crystals open up new possibilities and applications vol. 7, 1–5

- [55] Sayyadi-Shahraki, Ahmad, Taheri-Nassaj, Ehsan, Sharifi, Hassan, Gonzales, Justin, Kolodiazny, Taras, Newman, Nathan, 2017. Origin of dielectric loss in Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (4), 1665–1676.
- [56] Retot, H., Bessiere, A., Kahn-Harari, A., Viana, B., 2008. Synthesis and optical characterization of SrHfO₃: Ce and SrZrO₃: Ce nanoparticles. *Opt. Mater.* 30, 1109–1114.
- Cross, L.E., 2011. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics* 76 (1), 241–267.
- [57] Morris, Madeleine Rachel, 2018. Barium Titanate: Photophysics, Photocatalysis & the Influence of the Ferroelectric Effect. A Doctoral Thesis, pp. 128
- [58] López-Juárez, Rigoberto, González, Federico, Villafuerte-Castrejón, María-Elena, 2011. Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure. *Ferroelectrics – Material Aspects*. InTech Publisher, p. 518.
- [59] Raghavan, V., 2015. Material Sciences and Engineering. PHL Learnt private Limited, Delhi, India, p. 463.
- [60] Kittel, C., 2005. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons Inc., p. 675.
- [61] Mourachkine, Andrei, 2004. Room-Temperature Superconductivity. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK, p. 307.
- [62] Cava, Robert J., 2008. Oxide superconductors. *Am. Ceram. Soc.* 83 (14), 5–58.
- [63] Morita, Mitsuru, Teshima, Hidekazu, Hirano, Hosei, 2006. Development of oxide superconductors – high-T_c bulk superconductor, QMG, and its magnetic applications. *Nippon Steel Tech. Rep.* 93, 18–23.
- [64] Ishihara, T., 2009. In: Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Fuel Cells and Hydrogen Energy. Springer Science Business Media, LLC, pp. 1–16 (chapter 1).
- [65] Wang, Jie, Shi, San-Qiang, Chen, Long-Qing, Li, Yulan, Zhang, Tong-Yi, 2004. Phasefield simulations of ferroelectric/ferroelastic polarization switching. *Acta Materialia* 52 (3,9), 749–764.
- [66] Wang, Xudong, Zhou, Jun, Song, Jinhui, Liu, Jin, Ningsheng, Xu, Wang, Zhong L., 2006. Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire. *Nano Lett.* 6 (12), 2768–2772.
- [67] Brockmann, T., 2009. Piezoelectric materials. In: Theory of Adaptive Fiber Composites. Springer, p. 205.
- [68] Aksel, Elena, Forrester, Jennifer S., Jones, Jacob L., Thomas, Pam A., Page, Katharine,

- Matthew, R., 2011. Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Appl. Phys. Lett.* 98.
- [69] Ye, Zuo-Guang, 2008. *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, p. 1096.
- [70] Kleckers, Thomas, 2013. Electrical strain gauges, piezoelectric sensors or fiber Bragg sensors for force measurement: prospects and potentials. In: *AMA Conferences- Sensor Proceeding*, pp. 21–27.
- [71] Spaldin, N.A., Cheong, S.W., Ramesh, R., 2010. Multiferroics: past, present, and future. *Phys. Today* 63, 38–43.
- [72] Wang, F., Li, C.-H., Zou, T., Liu, Y., Sun, Y., 2010. Electrically driven magnetic relaxation in multiferroic LuFe_2O_4 . *J. Phys.: Condens. Matter* 22.
- [73] Kézsmárki, I., Kida, N., Murakawa, H., Bordács, S., Onose, Y., Tokura, Y., 2011. Enhanced directional dichroism of terahertz light in resonance with magnetic excitations of the multiferroic $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ oxide compound. *Phys. Rev. Lett.* 106.
- [74] Singh, K., Maignan, A., Simon, C., Martin, C., 2011. FeCr_2O_4 and CoCr_2O_4 spinels: multiferroicity in the collinear magnetic state? *Appl. Phys. Lett.* 99.
- [75] Ghosh, Ayana, Trujillo, Dennis P., Choi, Hongchul, Nakhmanson, S.M., Alpay, S. Pamir, Zhu, Jian-Xin, 2019. Electronic and magnetic properties of lanthanum and strontium doped bismuth ferrite: a first-principles study. *Sci. Rep.* 9 (194), 1–10.
- [76] Lu, H., Yang, G., Chen, Z., Dai, S., Zhou, Y., Jin, K., Cheng, B., He, M., Liu, L., Guo, H., 2004. Positive colossal magnetoresistance in a multilayer p–n heterostructure of Sr-doped LaMnO_3 and Nb-doped SrTiO_3 . *Appl. Phys. Lett.* 84, 5007
- [77] Garg, K., Nordblad, P., Heinonen, M., Panwar, N., Sen, V., Bondino, F., Magnano, E., Carleschi, E., Parmigiani, F., Agarwal, S., 2009. Study of Sb substitution for Pr in the $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ system. *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 305–311.
- [78] Roni, Peleg, 2018. *The Perovskite Handbook*. Metalgrass LTD, p. 108.
- [79] Nishihata, Y., Mizuki, J., Tanaka, H., Uenishi, M., Kimura, M., 2005. Self-regeneration of palladium-perovskite catalysts in modern automobiles. *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2), 274–282.
- [80] Singh, K., Maignan, A., Simon, C., Martin, C., 2011. FeCr_2O_4 and CoCr_2O_4 spinels: multiferroicity in the collinear magnetic state? *Appl. Phys. Lett.* 99.
- [81] Wang, Xiaopeng, Jiagang, Wu, Xiao, Dingquan, Zhu, Jianguo, Cheng, Xiaojing, Zheng,

- Ting, Zhang, Binyu, Lou, Xiaojie, Wang, Xiangjian, 2014. Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (7), 2905–2910.
- [82] Im, J.-H., Kim, H.-S., and Park, N.-G. (2014). Morphology-Photovoltaic Property Correlation in Perovskite Solar Cells: One-Step versus Two-Step Deposition of CH₃NH₃PbI₃. *APL Mater.* 2 (8), 081510. doi:10.1063/1.4891275
- [83] S.D. Stranks, P.K. Nayak, W. Zhang, T. Stergiopoulos, H.J. Snaith, Formation of thin films of organic-inorganic perovskites for high-efficiency solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 3240e3248, <https://doi.org/10.1002/anie.201410214>.
- [84] T. Zhang, N. Guo, G. Li, X. Qian, L. Li, Y. Zhao, A general non-CH₃NH₃X (X = I, Br) one-step deposition of CH₃NH₃PbX₃ perovskite for high performance solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 3245e3248, <https://doi.org/10.1039/C5TA10661C>.
- [85] Y. Zhao, K. Zhu, CH₃NH₃Cl-assisted one-step solution growth of CH₃NH₃PbI₃: structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 9412e9418, <https://doi.org/10.1021/jp502696w>.
- [86] Pengyu Zhang, Menglin Li and Wen-Cheng Chen, A Perspective on Perovskite Solar Cells: Emergence, Progress, and Commercialization published: 11 April 2022 doi: 10.3389/fchem.2022.802890
- [87] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to highperformance perovskite-sensitized solar cells, *Nature* 499 (2013) 316e319, <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- [88] M. Jiang, J. Wu, F. Lan, Q. Tao, D. Gao, G. Li, Enhancing the performance of planar organo-lead halide perovskite solar cells by using a mixed halide source, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 963e967, <https://doi.org/10.1039/C4TA05373G>.
- [89] M. Li, X. Yan, Z. Kang, X. Liao, Y. Li, X. Zheng, P. Lin, J. Meng, Y. Zhang, Enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells via anti-solvent treatment in two-step deposition method, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 7224e7231, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01136>.
- [90] D. Liu, T.L. Kelly, Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques, *Nat. Photonics* 8 (2014) 133e138, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.342>.

- [91] F. Hao, C.C. Stoumpos, Z. Liu, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, Controllable perovskite crystallization at a gas/solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10%, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16411e16419, <https://doi.org/10.1021/ja509245x>.
- [92] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature* 501 (2013) 395e398, <https://doi.org/10.1038/nature12509>.
- [93] <https://www.semicore.com/news/102-what-is-co-sputtering-co-evaporation#:~:text=With%20Co%2DEvaporation%2C%20the%20coating,crucible%20using%20an%20electron%20beam>.
- [94] Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H.-S., Wang, H.-H., et al. (2014). Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2), 622–625. doi:10.1021/ja411509g
- [95] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature* 499 (2013) 316e319, <https://doi.org/10.1038/nature12340>
- [96] Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao, J. Huang, Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2619e2623, <https://doi.org/10.1039/c4ee01138d>.
- [97] Q. Wang, Y. Shao, Q. Dong, Z. Xiao, Y. Yuan, J. Huang, Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2359e2365, <https://doi.org/10.1039/C4EE00233D>.
- [98] J.H. Kim, S.T. Williams, N. Cho, C.-C. Chueh, A.K.Y. Jen, Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on blade-coating, *Adv Energy Mater* 5 (2015) 1401229, <https://doi.org/10.1002/aenm.201401229>.
- [99] W.A. Dunlap-Shohl, Y. Zhou, N.P. Padture, D.B. Mitzi, Synthetic approaches for halide perovskite thin films, *Chem. Rev.* 119 (2019) 3193e3295, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00318>
- [100] Z. Wei, H. Chen, K. Yan, S. Yang, Inkjet printing and instant chemical transformation of a CH₃NH₃PbI₃/nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 13239e13243, <https://doi.org/10.1002/anie.201408638>.

- [101] Pellet, N., Gao, P., Gregori, G., Yang, T.Y., Nazeeruddin, M.K., Maier, J., Gratzel, M., 2014. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 3151–3157.
- [102] Zhang, Y., Kim, S.G., Lee, D., Shin, H., Park, N.G., 2019. *Energy Environ. Sci.* 12, 308–321.
- [103] Zhang, R., Liu, D., Wang, Y., Zhang, T., Gu, X., Zhang, P., Wu, J., Chen, Z.D., Zhao, Y., Li, S., 2018. *Electrochim. Acta* 265, 98–106.
- [104] Liu, C., Fan, J., Li, H., Zhang, C., Mai, Y., 2016. *Sci. Rep.* 6, 1–8.
- [105] Nair, S., Patel, S.B., Gohel, J.V., 2020. *Mater. Today Energy* 17, 100449.
- [106] Kumari, N., Patel, S.R., Gohel, J.V., 2019. *Optik* 176, 262–277.

Παράρτημα Α

1. ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ

Ειδική αντίσταση ονομάζεται η θεμελιώδης ιδιότητα ενός υλικού που εκφράζει την ικανότητα ενός υλικού να διαρρέεται από ρεύμα. [33]. Συμβολίζεται με ρ και η μονάδα μέτρησής της στο S.I. είναι το $1\Omega \cdot m$.

$$\rho = R \frac{S}{l} \text{ (Εξίσωση 1)}$$

Όπου:

R η ηλεκτρική αντίσταση ενός ομοιόμορφου κυλινδρικού δείγματος υλικού

l το μήκος του κυλινδρικού δείγματος υλικού

S η επιφάνεια της βάσης του κυλίνδρου αυτού

Αντίστροφα, επομένως

$$R = \rho \frac{l}{S} \text{ (Εξίσωση 2)}$$

Τα στερεά διακρίνονται σε 3 κατηγορίες ανάλογα με την τιμή της ειδικής αντίστασης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

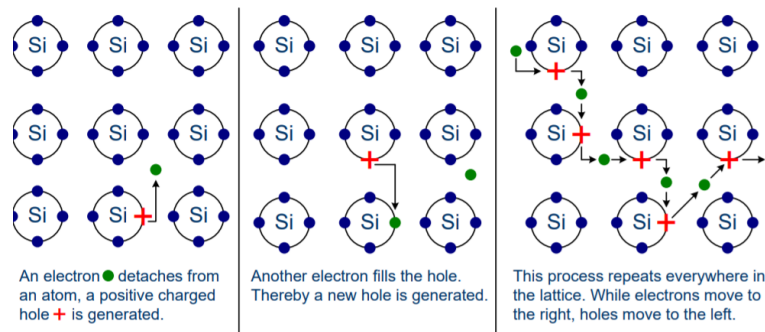
1. Τους αγωγούς που έχουν χαμηλή ειδική αντίσταση ($< \Omega cm$) λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης ελευθέρων ηλεκτρονίων στο εσωτερικό τους.
2. Τους ημιαγωγούς που έχουν μικρή μεν συγκέντρωση φορέων αλλά διαμορφώσιμη με ειδική αντίσταση ρ σε εύρος Ωcm .
3. Μονωτές που πρακτικά δεν έχουν ελεύθερους φορείς παρουσιάζοντας τιμές ειδικής αντίστασης $\rho > \Omega cm$

2. ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Οι ημιαγωγοί είναι στερεά των οποίων η αγωγιμότητα βρίσκεται μεταξύ της αγωγιμότητας των αγωγών και των μονωτών και διατάσσονται ως δομή πλέγματος. [33]

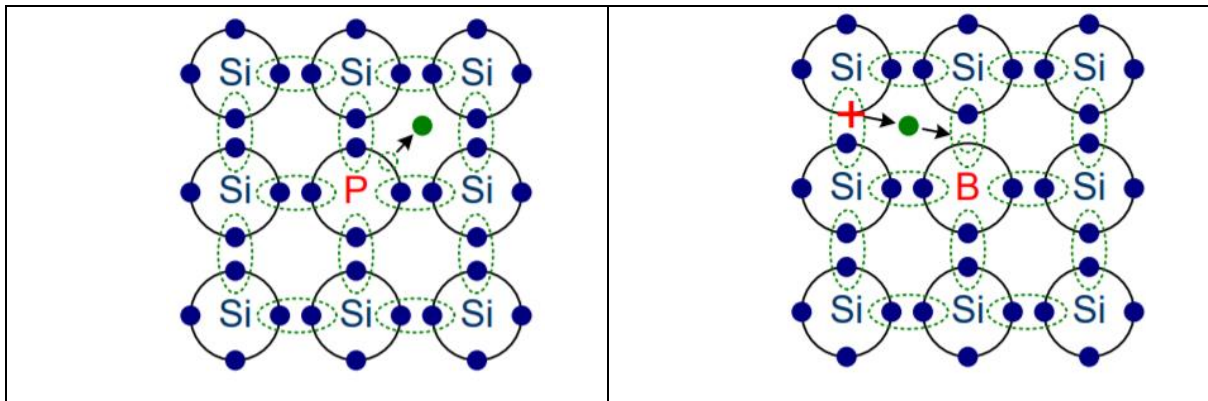
Ένας ημιαγωγός μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερα χημικά στοιχεία. Ένας χημικά καθαρός, κρυσταλλικός ημιαγωγός, ονομάζεται ενδογενής (Intrinsic) και χαρακτηρίζεται από την ίδια στοιχειακή σύνθεση σε όλη την έκτασή του. [34]. Οι ημιαγωγοί τυπικά έχουν 4 ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons), δηλαδή τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα του ατόμου και παίρνουν μέρος στους δεσμούς που δημιουργούνται [32].

Όταν η θερμοκρασία των ενδογενών ημιαγωγών αυξάνεται, η ηλεκτρική τους αντίσταση μειώνεται. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά τη θέρμανση του υλικού, οι δεσμοί σπάνε και το πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρονίων αυξάνει ενισχύοντας την αγωγιμότητά τους. Στο θέση του ηλεκτρονίου, παραμένει μία «οπή» [33]



Σχήμα 0.1: Απεικόνιση δημιουργίας οπών και πλεονασμάτων ηλεκτρονίων [33]

Προκειμένου να τροποποιηθεί η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών, το υλικό εμποτίζεται με χημικά στοιχεία μέσω της διαδικασίας της πρόσμιξης που βοηθά στη δημιουργία πλεονάσματος ηλεκτρονίων και οπών. [33]. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ημιαγωγικό υλικό για φωτοβολταϊκές κυψέλες είναι το πυρίτιο. Οι πιο συνηθισμένες προσμίξεις στο πυρίτιο είναι το βόριο το οποίο δημιουργεί θετικούς ημιαγωγούς (τύπου P) και ο φώσφορος που δημιουργεί αρνητικούς ημιαγωγούς (τύπου N). Παρόλα αυτά, το καθαρό ηλεκτρικό φορτίο του κρυστάλλου παραμένει μηδενικό, καθώς το κάθε άτομο έχει τον ίδιο αριθμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων ώστε να εξισορροπούνται τα φορτία τους. Οι όροι θετικό και αρνητικό αναφέρονται στο φορτίο που μένει ελεύθερο στο κρυσταλλικό πλέγμα και όχι σε κάποια κατάσταση ηλεκτρικής ανισορροπίας. [33], [34]



Σχήμα 0.2: Δημιουργία θετικών και αρνητικών ημιαγωγών με προσμίξεις [33]