



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τμήμα: Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής

Υλικά και τεχνικές κατασκευής για solar cells

Σπουδαστής: Ατσαλάκης Εμμανουήλ

Επιβλέπων καθηγητής: Γκανέτσος Θεόδωρος

Αθήνα, Ιούνιος 2023

Ευχαριστίες

Μέσα από τις επόμενες γραμμές θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Γκανέτσο Θεόδωρο, που συνέβαλε στην επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμη, τα μέλη της επιτροπής εξέτασης αυτής της εργασίας. Τέλος και κυρίως σε προσωπικό επίπεδο, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένεια μου για την ενθάρρυνση, την ηθική και ψυχολογική συμπαράσταση που μου προσέφεραν όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Η παρούσα πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι

Εξεταστική Επιτροπή:

№	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΓΚΑΝΕΤΣΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ	
2	ΛΑΣΚΑΡΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ	
3	ΠΑΠΑΚΙΤΣΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ	

Περίληψη

Η ικανοποίηση των εκτεταμένων ενεργειακών αναγκών του παγκόσμιου πληθυσμού με βιώσιμο περιβαλλοντικό τρόπο αποτελεί μία από τις πιο ουσιώδεις τεχνολογικές προκλήσεις που αντιμετωπίζουμε σήμερα. Κατά την ανάπτυξη της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, πραγματοποιούνται πολυάριθμες έρευνες πάνω σε υλικά προκειμένου να παραχθούν solar cells υψηλής ποιότητας, τα οποία αξιολογούνται βάσει τριών κριτηρίων: απόδοσης (της αναλογίας μεταξύ της ηλεκτρικής ισχύος εξόδου και της εισερχόμενης φωτεινής ισχύος), χρήσης μη τοξικών υλικών και κόστους παραγωγής.

Δεδομένου ότι η ηλιακή ενέργεια αποτελεί μια άφθονη, ανανεώσιμη πηγή, παγκοσμίως διαθέσιμη και δωρεάν, αποδίδεται μεγάλη προσοχή προκειμένου η ενέργεια που παράγεται από ηλιακά κύτταρα να είναι όσο το δυνατόν πιο οικολογική. Εστιάζοντας πιο συγκεκριμένα στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία, η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μιας ακολουθίας γεγονότων: απορρόφησης φωτός, δημιουργίας φορέων φορτίων (ηλεκτρονίων και οπών), διάχυσης φορέων φορτίων και μεταφοράς τους προς τους ηλεκτρόδια.

Ανάμεσα σε όλες τις τεχνολογίες που έχουν μελετηθεί, οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κύτταρες κβαντικών κουκκίδων (QDSSC's) έχουν εξεταστεί λόγω της υποσχόμενης απόδοσής τους στη μετατροπή της ηλιακής ισχύος, της απλότητας της διαδικασίας κατασκευής τους και του χαμηλού τους κόστους.

Λέξεις-κλειδιά: φωτοβολταϊκά, ηλεκτρόδια, γραφένιο

Abstract

The fulfillment of the enormous energy needs worldwide in an environmentally sustainable manner is one of the most significant technological challenges we face today. During the development of photovoltaic technology, numerous materials are being explored in order to obtain high-quality solar cells, which are evaluated based on three main criteria: efficiency (the ratio of electrical power output to incoming light power), use of non-toxic materials, and production cost.

Given that solar energy is abundant, renewable, globally available, and free, great attention is given to ensuring that the energy generated by solar cells is as environmentally friendly as possible. Specifically focusing on photovoltaics, solar energy is converted into electrical energy through a series of events: light absorption, generation of charge carriers (electrons and holes), charge carrier separation, and transport to the electrodes.

Among all the technologies that have been studied, quantum dot sensitized solar cells (QDSSCs) are being investigated due to their promising power conversion efficiency, simple device fabrication process, and low cost.

Keywords: solar cells, electrodes, graphene.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	2
Περίληψη	4
Abstract	5
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή και κίνητρα.....	8
1.1 Εισαγωγή.....	8
1.2 Η αρχή των solar cells.....	10
1.3 Η έννοια των πρώιμων solar cells	11
1.4 Σημαντικοί παράγοντες στα φωτοβολταϊκά.....	13
1.5 Όριο Shockley–Queisser	17
1.6 Η ανάπτυξη solar cells	17
1.6.1 Πρώτη γενιά.....	18
1.6.2 Δεύτερη γενιά	22
1.6.3 Τρίτη γενιά.....	30
1.7 Solar cells που συγκρίνουν την απόδοση μετατροπής.....	34
1.8 Συμπέρασμα	36
1.9 Δομή της εργασίας	37
Κεφάλαιο 2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	38
2.1 Σχεδιάζοντας ένα ηλιακό κύτταρο ευαισθητοποιημένο με κβαντικές κουκκίδες	38
2.2 Στρώμα παραγωγής φόρτισης (QD).....	39
2.3 Στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (MOs).....	46
2.4 Στρώμα συλλογής φορτίου (ηλεκτρόδια)	47
2.5 Ενεργειακό σχέδιο του σχεδιασμού.....	49
2.6 Συμπέρασμα: το σχέδιο κατασκευής.....	53
Κεφάλαιο 3. Ανάπτυξη των επιπέδων	56
3.1 Εισαγωγή στην ανάπτυξη των solar cells.....	56
3.2 Τεχνολογία κατασκευής	56
3.2.1 Magnetron sputtering (χρησιμοποιείται στο IEMN)	58
3.2.2 Εναπόθεση λέιζερ πλάσματος (PLD) (χρησιμοποιείται στο KAUST)	62
3.2.3 Τεχνική γραφής με λέιζερ (χρησιμοποιείται στο KAUST και στο IEMN).65	
3.2.4 Τεχνικές SILAR QD χαλκού-ινδίου-θείου (CIS) (χρησιμοποιούνται στο KAUST).....	66
3.3 1η προσέγγιση: 3D δομή.....	72
3.4 2η προσέγγιση: Δομή λεπτού υμενίου (2D).....	73
3.5 Συμπέρασμα	76

Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα και προτάσεις.....	77
Βιβλιογραφία	79

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή και κίνητρα

1.1 Εισαγωγή

Όλο και περισσότερο, γινόμαστε εξαρτημένοι από την τεχνολογία για τη ρουτίνα της ζωής μας. Καθίσταται απαραίτητο περισσότερο από μια πολυτελή δαπάνη ενέργειας - ηλεκτρικής κυρίως - σε κάθε δευτερόλεπτο της ζωής μας. Όσο περισσότερο χρησιμοποιούμε, τόσο περισσότερο αυξάνεται η πείνα του κόσμου για ενέργεια και κατέστη σαφές ότι η επιδίωξη ενός τέτοιου τρόπου διατήρησης των ισχυόντων κανόνων θα δώσει μια αδύνατη εξίσωση προς επίλυση. Σήμερα, ο πληθυσμός είναι περίπου επτά δισεκατομμύρια και εκτιμάται ότι θα αυξηθεί σε εννέα δισεκατομμύρια μέχρι το 2050 και περίπου δέκα δισεκατομμύρια μέχρι το 2100. [1] Επιπλέον, το μεγαλύτερο μέρος αυτής της προόδου εντοπίζεται στις ταχέως αναπτυσσόμενες χώρες, πράγμα που σημαίνει ακόμη ταχύτερες ενεργειακές απαιτήσεις. Για την κάλυψη αυτών των αναγκών, αναπτύχθηκε μια σειρά τεχνολογιών για τον ενεργειακό εφοδιασμό προς διάφορες κατευθύνσεις, τις περισσότερες φορές, χωρίς περιορισμούς ή ανησυχίες. [2]

Με την επίγνωση ότι το κλειδί για την επίλυση αυτής της ζήτησης ενέργειας δεν θα αντιπροσωπεύεται από το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, τον άνθρακα ή άλλες ορυκτές πηγές ενέργειας, δεδομένου ότι:

- αναμένεται να εξαντληθούν τελικά,
- Οι επιβλαβείς επιπτώσεις τους στο περιβάλλον, που κληρονομήθηκαν από την ανθρώπινη δραστηριότητα του περασμένου αιώνα, θα μας οδηγήσουν να πληρώσουμε γι 'αυτό δαπανώντας περισσότερη ενέργεια για να καθαρίσουμε τη γη από αυτή την κληρονομιά στο εγγύς μέλλον [3].

Ένας τρόπος σκέψης για τη συγκομιδή ενέργειας που αυξάνεται με παρακλάδια όπως οικολογικές πράσινες, βιώσιμες, αξιόπιστες και προσιτές ανησυχίες. Ο ήλιος εμφανίζει μια τεράστια μάζα πηγής ενέργειας - περίπου 386 δισεκατομμύρια δισεκατομμύρια μεγαβάτ που αξιολογήθηκαν από τη NASA - που παράγεται από αντιδράσεις πυρηνικής σύντηξης. Αποτελεί μία από τις κατάλληλες κορυφαίες λύσεις για την ικανοποίηση του ενεργειακού

αιτήματος, δεδομένου ότι πληροί όλες τις βασικές προϋποθέσεις με την προσθήκη της τεράστιας και δωρεάν διαθεσιμότητάς του, το κύριο μειονέκτημά του που συνίσταται στη διαλείπουσα και εξαρτώμενη από τις καιρικές συνθήκες φύση του.

Διαφορετικές τεχνολογίες χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια άμεσα με τέτοιους τρόπους:

- a. Οι ηλιακοί θερμικοί συλλέκτες εκμεταλλεύονται τη θερμική ενέργεια από το φως του ήλιου.
- b. Τα ηλιακά καύσιμα μετατρέπουν και εξοικονομούν ηλιακή ενέργεια υπό χημικές αντιδράσεις.
- c. Τα ηλιακά κύτταρα, επίσης γνωστά ως φωτοβολταϊκά (PV), μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μέλημά μας είναι η φωτοβολταϊκή τεχνολογία που έχει γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη κυρίως τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της διακύμανσης των τιμών άλλων πηγών όπως το πετρέλαιο και της παγκόσμιας ευαισθητοποίησης για την κλιματική αλλαγή, του μειωμένου αποτυπώματος άνθρακα και του στόχου να καταστεί η ηλεκτρική ενέργεια προσιτή σε κάθε νοικοκυριό. Πολλές μελέτες υποστηρίζουν αυτή την τεχνολογία, δεδομένου ότι η συγκομιδή μόνο της ισοδύναμης με 1,5 επιφάνεια του τοπίου της ερήμου της Σαχάρας με 10% αποδοτικούς ηλιακούς συλλέκτες θα μπορούσε να καλύψει τις σημερινές παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες. [4]

Το αυξημένο ενδιαφέρον για τα φωτοβολταϊκά παρατηρείται από τον βιομηχανικό τομέα για τον οποίο η χωρητικότητα της παγκόσμιας αγοράς αυξήθηκε ραγδαία την τελευταία δεκαετία. έφτασε περίπου τα 430GW συσσωρευμένης ισχύος μέχρι το τέλος του 2018 (Σχήμα 1).



1.2 Η αρχή των solar cells

Ιστορικά, το σημείο εκκίνησης ήταν όταν ο Becquerel παρατήρησε για πρώτη φορά το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Ήταν σίγουρα όπως η εμφάνιση μιας ηλεκτρικής τάσης μεταξύ δύο ηλεκτροδίων μέσα σε ένα υγρό σύστημα όταν ένα λαμπερό φως εισάγεται σε αυτό το σύστημα.

Οι Adams και Day έκαναν την πρώτη επίδειξη του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα σύστημα στερεάς κατάστασης το 1876. Στη συνέχεια, ο Fritts, το 1883, ήταν εκεί για να παρουσιάσει αυτό που θεωρείται ως το πρώτο ηλιακό κύτταρο λεπτού υμενίου. Μετά τον Fritts, η ανάπτυξη παρατάθηκε σε αυτό που ονομάζεται διασταύρωση οξειδίου του χαλκού. Τα ίδια χρόνια, οι δυνατότητες του πυριτίου ως φωτοβολταϊκού υλικού αυξάνονταν [6-9].

Οι ιδιότητες των ακονισμένων μεταλλικών σημείων επαφής με διάφορους κρυστάλλους ήταν γνωστές τουλάχιστον από το 1874 [10], και το πυρίτιο έλαβε αρχικά πλήρη προσοχή για τη χρήση του σε τέτοιους ανορθωτές επαφής σημείου. Στο σημείο εκκίνησης της ραδιοανάπτυξης, τέτοιοι ανορθωτές κρυστάλλων πυριτίου ήταν οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι σε εφαρμογές επικοινωνίας, αλλά οι περισσότεροι ανορθωτές κρυστάλλων αντικαταστάθηκαν με την ανάπτυξη θερμοιωνικών σωλήνων. Το βολφράμιο αποδείχθηκε κατάλληλο υλικό για την κατασκευή σημείων επαφής με επιφάνειες πυριτίου. Η έρευνα για την καθαρότητα του πυριτίου οδήγησε επίσης στην περαιτέρω κατανόηση των ιδιοτήτων αυτού του υλικού. [10].

Αναζητώντας ανακρυσταλλωμένο καθαρό πυρίτιο παρασκευασμένο για το σκοπό αυτό, ο Ohl [11] ανακάλυψε την παρουσία ενός σαφώς καθορισμένου δυνητικού φραγμού στα πλινθώματα από πυρίτιο υψηλής καθαρότητας του εμπορίου. Το 1941 περιγράφηκαν φωτοβολταϊκές διατάξεις πυριτίου βασισμένες σε αυτές τις φυσικές διασταυρώσεις [11]. Το πυρίτιο υψηλής καθαρότητας έδειξε καλή φωτοβολταϊκή απόκριση, παρουσίασε υψηλό θερμοηλεκτρικό συντελεστή και είχε εξαιρετικές ανορθωτικές ιδιότητες. Το πυρίτιο ανέπτυξε αρνητικό δυναμικό όταν φωτίστηκε και έπρεπε να μεροληπτήσει αρνητικά προκειμένου να παρουσιάσει χαμηλή αντίσταση στη ροή ρεύματος μέσω του φράγματος ή

του σημείου επαφής πάνω σε αυτό [12]. Η χρήση πυριτίου για ηλιακές κυψέλες είχε σημαντικό αντίκτυπο στο χρονοδιάγραμμα ανάπτυξης της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Ωστόσο, πριν περάσουμε από αυτό και τα διαφορετικά μονοπάτια που πήρε μέχρι τη σύγχρονη τεχνολογία, θα ήταν προτιμότερο να εξηγήσουμε πρώτα την έννοια των ηλιακών κυττάρων.

1.3 Η έννοια των πρώιμων solar cells

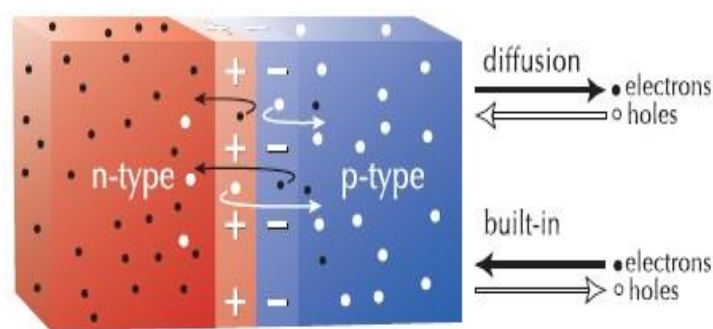
Για να αποκαλυφθεί πώς τα πρώιμα ηλιακά κύτταρα - το όνομα πρώιμα ηλιακά κύτταρα ως η παλαιότερη έννοια των ηλιακών κυττάρων που απεικονίζεται από πολλές αναφορές - συλλέγουν ηλιακή ενέργεια, δύο ζητήματα έρχονται στην εικόνα. Η πρώτη είναι η συσκευή που συνεπάγεται το σχεδιασμό, τα υλικά και τη διαδικασία κατασκευής της. Το δεύτερο μέρος είναι το φως, το οποίο αποτελείται από φωτόνια και την ενέργειά τους και πώς επηρεάζουν τη συμπεριφορά της συσκευής.

Το πρώιμο ηλιακό κύτταρο στερεάς κατάστασης είχε βάση το πυρίτιο. Το πυρίτιο έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στην καθαρή κρυσταλλική του μορφή. Η εισαγωγή ατόμων με διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους στον κρύσταλλο, σε μια διαδικασία που ονομάζεται «ντόπινγκ», θα αλλάξει τον συνολικό ισορροπημένο αριθμό ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, το ντόπινγκ χρησιμοποιώντας ένα άτομο της 3ης ομάδας του περιοδικού πίνακα όπως το βόριο, το ίνδιο ή το γάλλιο που μειώνει τον αριθμό ηλεκτρονίων σθένους κατά ένα για κάθε αντικατασταθέν άτομο του υλικού ημιαγωγού παράγει έναν ημιαγωγό τύπου p. Από την άλλη, το ντόπινγκ χρησιμοποιώντας ένα άτομο της 5ης ομάδας του περιοδικού πίνακα όπως το αρσενικό, το αντιμόνιο ή ο φώσφορος, θα προσθέσει ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο σθένους, παράγοντας στη συνέχεια έναν ημιαγωγό τύπου n.

Σε αυτά τα υλικά, η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του επιπλέον ηλεκτρονίου ή για την πλήρωση του κενού - ή της οπής του - είναι αρκετά μικρή και η θερμική ενέργεια στον κρύσταλλο είναι επαρκής για το σκοπό αυτό. Έτσι, το ηλεκτρόνιο, ή οπή, κινείται ελεύθερα στον κρύσταλλο και συμβάλλει στην ηλεκτρική αγωγιμότητα όπως και στα μέταλλα, αν και στην περίπτωση των ημιαγωγών, η αγωγιμότητα είναι πολύ μικρότερη από ό, τι στα μέταλλα.

Ένα ενδιαφέρον πράγμα συμβαίνει με τα ηλεκτρόνια και τις οπές μόλις συνδεθούν οι ημιαγωγοί τύπου n και p . Αρχικά, θα υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός κινητών ηλεκτρονίων στην πλευρά του τύπου n , αλλά λίγα κινητά ηλεκτρόνια στην πλευρά του τύπου p λόγω του αντίστοιχου ντόπινγκ αυτών των υλικών και αντίστροφα. Επομένως, λόγω της τυχαίας θερμικής κίνησης των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών, τα ηλεκτρόνια από την πλευρά n -τύπου διαχέονται στην πλευρά τύπου p . Ομοίως, οι οπές στην πλευρά τύπου p διαχέονται στην πλευρά τύπου n . Αυτό θα συνεχιζόταν μέχρι τελικά τα ηλεκτρόνια και οι οπές να κατανεμηθούν ομοιόμορφα σε όλους τους δύο ημιαγωγούς. Ωστόσο, καθώς τα ηλεκτρόνια στο υλικό τύπου n διαχέονται προς την πλευρά p -type, αφήνουν πίσω τους θετικά φορτισμένα ιόντα κοντά στη διεπαφή.

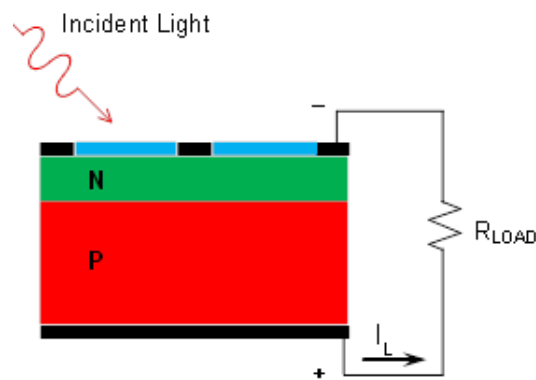
Ομοίως, οι οπές στην περιοχή p -side διαχέονται προς την n -πλευρά και αφήνουν πίσω αρνητικά φορτισμένα ιόντα. Αυτά τα σταθερά ιόντα δημιουργούν ένα ηλεκτρικό πεδίο ακριβώς στην περιοχή διεπαφής. Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο δείχνει από τα θετικά φορτισμένα ιόντα στο υλικό n -side στα αρνητικά φορτισμένα ιόντα στο υλικό p -side. [13] Αυτό το παραγόμενο ηλεκτρικό πεδίο επηρεάζει τα ελεύθερα φορτία με τα ηλεκτρόνια να έλκονται προς τα θετικά ιόντα (n -τύπος) και τις οπές που έλκονται προς τα αρνητικά ιόντα (p -τύπος). Έτσι, το ηλεκτρικό πεδίο αναγκάζει μερικά από τα ηλεκτρόνια και τις οπές να ρέουν προς την αντίθετη κατεύθυνση από τη ροή που προκαλείται από τη διάχυση, που υποδηλώνεται ως διαδικασία μετατόπισης, μέχρι να επιτευχθεί μια κατάσταση ισορροπίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα. 2.



Σχήμα 2: Μετατόπιση κινητών ηλεκτρονίων και οπών λόγω φαινομένων διάχυσης και μετατόπισης [13].

Αυτή η διασταύρωση έχει έτσι μια εξαντλημένη ζώνη ελεύθερων φορέων κοντά στη διεπαφή στην οποία δρα ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Αυτά είναι τα κλειδιά για τη λειτουργία των ηλιακών κυψελών που είναι κόμβοι PN [13, 14].

Για να κατανοήσουμε πώς το φως αλληλεπιδρά με το υλικό ημιαγωγών που αποτελεί το ηλιακό κύτταρο, πρέπει να εξετάσουμε το κύμα φωτός κάτω από την κβαντική περιγραφή του ως σύνθεση φωτονίων. Έχοντας επαρκή ενέργεια όταν χτυπούν τον ημιαγωγό για να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, ο δεσμός σθένους σπάει - σημειώστε ότι οι δεσμοί είναι μερικώς σπασμένοι. Διαφορετικά, το πυρίτιο θα λιώσει - και δημιουργείται ένα ελεύθερο ζεύγος οπών-ηλεκτρονίων. Εάν αυτά τα ζεύγη βρίσκονται κοντά στη διασταύρωση, το ηλεκτρικό πεδίο θα τα αναγκάσει να διαχωριστούν έτσι ώστε οι οπές να ρέουν στο υλικό p- side και τα ηλεκτρόνια στο υλικό n- side δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού, όπως φαίνεται στο (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Βασική δομή ενός ηλιακού κυττάρου που βασίζεται σε μια σύνδεση p-n σε ένα λειτουργικό ηλεκτρικό κύκλωμα. Το I_L προκύπτει από τον ηλιακό φωτισμό και το R_L είναι η αντίσταση φορτίου.

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να παραμείνουν διεγερμένα μόνο για σύντομο χρονικό διάστημα. Σε μια διαδικασία που ονομάζεται ανασυνδυασμός, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια απομακρύνονται πολύ κοντά στις οπές και τα δύο πέφτουν πίσω σε συνδυασμένες θέσεις. Όταν συμβαίνει αυτό, η ηλεκτρική ενέργεια - ελεύθεροι φορείς - χάνεται ως θερμική απελευθέρωση. Η απόδοση των ηλιακών κυψελών θα μειωθεί στη συνέχεια όσο αυξάνεται ο αριθμός των ανασυνδυασμών. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι δωρεάν μεταφορείς θα πρέπει να συλλέγονται πριν συμβεί οποιοσδήποτε ανασυνδυασμός. [13].

1.4 Σημαντικοί παράγοντες στα solar cells

Οι φωτοβολταϊκές τεχνολογίες, όπως και κάθε άλλη ενεργειακή τεχνολογία, πρέπει να ασχοληθούν με πολλούς παράγοντες πριν θεωρηθεί επιτυχής. Οι συνηθέστεροι από αυτούς

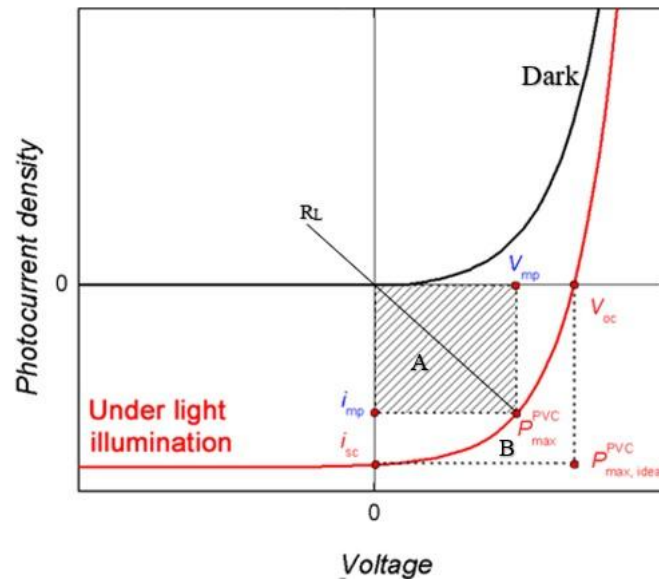
τους παράγοντες είναι η αποδοτικότητα στη μετατροπή της ενέργειας, το κόστος (δηλαδή όσον αφορά την κατασκευή και την απόσβεση σκοπιμότητας), η διάρκεια ζωής και η ανακύκλωση. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, προστίθενται και άλλες πρόσφατες πτυχές, όπως το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, η βιωσιμότητα και, για συγκεκριμένες εφαρμογές, η ευελιξία.

Ανεξάρτητα από τους τύπους των ηλιακών κυττάρων, οι περισσότεροι από αυτούς μοιράζονται μια παρόμοια αρχή λειτουργίας πίσω από τις συμπεριφορές τους. Μια τέτοια ιδιότητα είναι η απόδοση των ηλιακών κυψελών, συντομογραφία η, είναι η κύρια κύρια λειτουργική παράμετρος της. Είναι επίσης η κύρια παράμετρος που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση τεχνολογιών και δομών ηλιακών κυψελών μεταξύ τους. Είναι επίσης γνωστό ως απόδοση μετατροπής ισχύος ή PCE και, όπως θα περιγραφεί λεπτομερώς παρακάτω, μπορεί να ληφθεί σχεδόν αβίαστα συγκρίνοντας τη συμπεριφορά των ηλιακών κυψελών υπό φωτισμό και σκοτάδι.

Σημειώνεται ότι στο σκοτάδι, το φωτοβολταϊκό κύτταρο λειτουργεί ως δίοδος. Υπό φωτισμό, το φως λειτουργεί ως γεννήτρια ελεύθερου φορέα, έτσι ώστε μια γεννήτρια ρεύματος. Έτσι, σε μια πρώτη προσέγγιση, οι ηλιακές κυψέλες μπορούν να αναπαρασταθούν ηλεκτρικά ως πηγή ρεύματος παράλληλα με μια δίοδο [15]. Το ρεύμα φωτοβολταϊκών στοιχείων αντιμετωπίζεται ως το άθροισμα των σκοτεινών (I_0 είναι το ρεύμα κορεσμού διόδων) και των φωτοπαραγόμενων (I_L) ρευμάτων.

$$I = I_0 [e^{kT} - 1] - I_L$$

Επιτυγχάνουμε ένα ηλιακό κύτταρο που έχει μια τυπική συμπεριφορά διόδου στο σκοτάδι και μια κατακόρυφη μετατόπιση που προκαλείται από το ρεύμα που προκαλείται από το φως υπό φωτισμό που φαίνεται στο σχήμα 4 στην καμπύλη τάσης ρεύματος [16-18]. Η απόδοση των ηλιακών κυψελών μπορεί να προβλεφθεί με βάση αυτή την καμπύλη ρεύματος-τάσης. Το τεταρτημόριο ενδιαφέροντος είναι το κάτω δεξιό ($V > 0$, $I < 0$). Είναι συνήθως το μόνο που εμφανίζεται και, κατά συνθήκη, συνήθως αντιστρέφεται σε σχέση με τον άξονα X (V) προκειμένου να εμφανιστούν θετικά ρεύματα.



Σχήμα 4: Τυπική καμπύλη I-V ηλιακών κυψελών [19].

(Μερικές φορές, η πυκνότητα ρεύματος (J) αναφέρεται αντί για ρεύμα επιτρέποντας μια πιο άμεση σύγκριση των επιδόσεων των κυττάρων ανεξάρτητα από την επιφάνεια).

Οι απαραίτητες σημειώσεις των διαγραμμάτων ρεύματος-τάσης ηλιακών κυψελών είναι [20]:

- **Πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}):** ορίζεται ως η πυκνότητα ρεύματος που παράγεται σε συσκευή ηλιακής κυψέλης όταν φωτίζεται όταν $R_L = 0$.
- **Τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}):** Ορίζεται ως η τάση στους ακροδέκτες ηλιακών κυψελών όταν δεν συνδέεται εξωτερικό φορτίο ($R_L = \infty$).

$$V_{oc} = \frac{KT}{qI_0} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right)$$

- **Συντελεστής πλήρωσης (FF):** Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος που μπορεί να παρασχεθεί προς την τελική εικονική μέγιστη ισχύ που λαμβάνεται από το προϊόν ρεύματος βραχυκυκλώματος και τάσης ανοιχτού κυκλώματος.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

$$P_{\max, \text{ιδανικό}} = J_{sc} \times V_{oc}$$

- **Απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) ή η:** Η απόδοση μετατροπής ισχύος ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της μέγιστης παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος και της αντίστοιχης προσπίπτουσας οπτικής ισχύος (P_{in}).

Για λόγους σύγκρισης, το P_{in} αντιστοιχεί σε μια τυπική επίγεια φασματική κατανομή ακτινοβολίας που δηλώνεται ως μάζα αέρα 1,5 (**AM 1,5**):

$$PCE = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{σε}}$$

- **Εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE):** Είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εξάγονται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα διαιρούμενος με τον αριθμό των προσπίπτοντων φωτονίων υπό συνθήκες βραχυκυκλώματος. Μπορεί να υπολογιστεί για ολόκληρο το φάσμα AM1.5 ή σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος.

$$EQE = \frac{\text{Αριθμός ηλεκτρονίων } J_{sc} (\lambda)/e}{\text{Αριθμός φωτονίων } P_{in}(\lambda)/(\frac{hc}{\lambda})}$$

Όπου λ είναι το μήκος κύματος, e το στοιχειώδες φορτίο, h η σταθερά Planck και c η ταχύτητα του φωτός στο κενό [20].

Αυτές οι παράμετροι καλύπτουν τις περισσότερες από τις βασικές ιδιότητες που θα συναντήσουμε σε αυτή τη μελέτη. Το όριο Shockley-Queisser είναι επίσης μια πολύτιμη ιδιότητα που πρέπει να ανησυχούμε, λόγω της επίδρασής του στον τρόπο κατασκευής νέας γενιάς, συμπεριλαμβανομένης της δικής μας.

1.5 Όριο Shockley–Queisser

Λαμβάνοντας υπόψη τις ηλιακές κυψέλες μονής σύνδεσης, η απόδοση δεν μπορεί να υπερβαίνει μια μέγιστη τιμή που είναι γνωστή ως όριο Shockley-Queisser. Βασίζεται στη βέλτιστη απορρόφηση του ηλιακού φάσματος από έναν ημιαγωγό. Αυτός ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται από την τιμή του χάσματος ζώνης σε μια πρώτη προσέγγιση. Για το πυρίτιο, το θεωρητικό όριο στρογγυλοποιείται ως 33%, αλλά ένα πρακτικό όριο θεωρείται ότι είναι 29% [21]. Μια θερμική μηχανή Carnot καθορίζει το τελικό όριο απόδοσης στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Αυτό το όριο είναι περίπου 94%, με βάση την υψηλή θερμοκρασία του μέλανος σώματος του ήλιου στους 5.800 K και τη θερμοκρασία των κυττάρων περίπου 350 K. Όπως αναφέρθηκε, το όριο Shockley-Queisser ισχύει μόνο για ηλιακές κυψέλες μονής σύνδεσης. Στη συνέχεια, πολλές έννοιες σύνδεσης μπορούν να ξεπεράσουν αυτό το όριο. Ωστόσο, άλλα κριτήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω και, πρώτον, το κόστος παραγωγής μπορούν στη συνέχεια να υπερισχύσουν αυτού του οφέλους και να περιορίσουν τέτοιες εξελίξεις στη βιομηχανική αγορά.

1.6 Η ανάπτυξη ηλιακών κυψελών

Το 1952, νέες ηλιακές κυψέλες πυριτίου αναφέρθηκαν από τους Kingsbury και Ohl, χρησιμοποιώντας καθαρότερο πυρίτιο για να αποτρέψουν το σχηματισμό διασταύρωσης ανάπτυξης και τον βομβαρδισμό ιόντων της επιφάνειας από το σχηματισμό της ανορθωτικής διασταύρωσης. Μόλις σε δύο χρόνια, ο Chapin αναπτύσσει μια τεχνική ανάπτυξης κρυστάλλων που αποτελεί τη βάση του πρώτου σύγχρονου κυττάρου πυριτίου. Αυτό το κύτταρο έχει απόδοση περίπου 6%, αλλά ήταν οι πρώτες πραγματικές προοπτικές για την παραγωγή ενέργειας χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά και ένα μεγάλο ορόσημο για αυτήν την τεχνολογία. [22, 23]

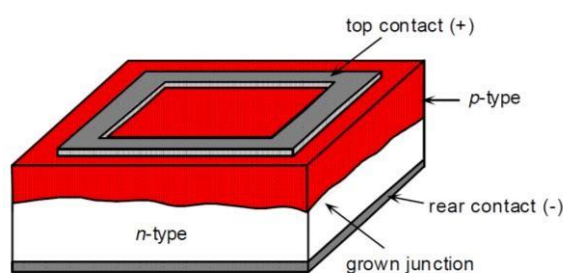
Αν και υπάρχουν πολλοί τρόποι για να απλοποιηθούν και να διακριθούν διαφορετικοί τύποι ηλιακών κυψελών που έρχονται μετά την προσπάθεια του Chapin, η πιο χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για την κατανόηση της ανάπτυξής τους είναι να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες ή, όπως πολλές αναφορές τις ονόμασαν, γενιές. Η πρώτη και η παλαιότερη γενιά είναι προφανώς δομημένη ως ομοσύνδεση πυριτίου. Η δεύτερη γενιά ξεκίνησε κυρίως με την εφαρμογή τεχνολογίας λεπτού υμενίου σε σχέδια φωτοβολταϊκών. Τέλος, η τρίτη γενιά περιέχει τεχνολογίες φωτοβολταϊκών που έχουν τη δυνατότητα να ξεπεράσουν τους

περιορισμούς της πρώτης και της δεύτερης γενιάς με πρόσθετες ιδιότητες που δεν ήταν ανησυχητικές όταν κατασκευάστηκαν οι δύο τελευταίες. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι, αυτή τη στιγμή, περισσότερο από το 90% της αγοράς ηλιακών κυψελών αποτελείται από συσκευές πρώτης γενιάς, ενώ το υπόλοιπο καλύπτεται από συσκευές δεύτερης γενιάς. Οι συσκευές τρίτης γενιάς δεν έχουν καμία απόκλιση στην αγορά, μέχρι τώρα.

1.6.1 Πρώτη γενιά

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η παλαιότερη τεχνολογία ηλιακών κυψελών με βάση το πυρίτιο ονομάζεται 1^η γενιά και είναι κατασκευασμένη από χύμα πυρίτιο. Αυτή η τεχνολογία έχει ωριμάσει με πολλή έρευνα και ανάπτυξη, επειδή δεν είχε άλλους ανταγωνιστές κατά τις πρώτες τρεις δεκαετίες, επιτρέποντάς της να υιοθετηθεί από πολλά ερευνητικά εργαστήρια και τη βιομηχανική κοινότητα. Επίσης, το γεγονός ότι η πρώτη ύλη (SiO_2) - η άμμος γενικά - είναι ευρέως διαθέσιμη και οι τεχνικές επεξεργασίας και εκχύλισης της είναι γνωστές και σε συνεχή εξέλιξη [24] συμβάλλουν στη διατήρηση της 1ης γενιάς ως κορυφαίας όπως και σήμερα.

Το 1954, με βάση την τεχνική ανάπτυξης κρυστάλλων του Charin που αναπτύχθηκε αρχικά για τρανζίστορ και ολοκληρωμένα κυκλώματα, μερικοί ερευνητές στα εργαστήρια Bell ήταν σε θέση να ανακοινώσουν τις πρώτες επιτυχίες τους σχετικά με τα ηλιακά κύτταρα κρυσταλλικού πυριτίου που σχηματίζονται από διάχυση σε γκοφρέτες (Σχήμα 5). [25]



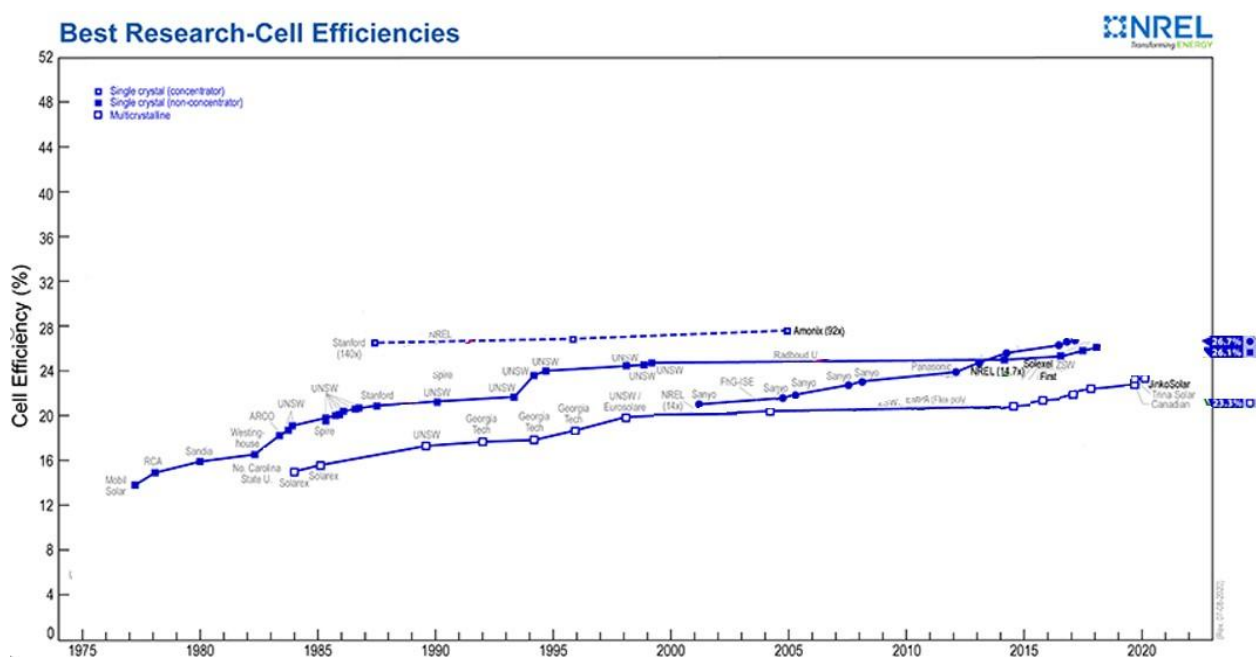
Σχήμα 5: Σχεδιασμός ηλιακών κυψελών, που αναφέρθηκε το 1954 [25].

Αν και εκείνη την εποχή, αυτές οι κυψέλες παρουσίασαν αδύναμη απόδοση, τέτοια απόδοση 6% και ακριβό κόστος κατασκευής, δεν υπήρχαν ανταγωνιστές και βρήκαν άμεση χρήση στο διαστημικό τμήμα. Λόγω του διαστημικού προγράμματος εκείνης της εποχής (1955 - 1975), η ανάγκη για μια πηγή ενέργειας που μπορεί να είναι αξιόπιστη έξω από τη γήινη ατμόσφαιρα ώθησε την ανάπτυξη της τεχνολογίας κυψελών έτσι ώστε η Hoffman

Electronics ήταν σε θέση να εισαγάγει κυψέλες με αυξημένη απόδοση 9% το 1958 και 10% το 1959. Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1960, η απόδοση μετατροπής ενέργειας έφτασε το 14% κάτω από το επίγειο ηλιακό φως. [26]

Ο αρχικός σχεδιασμός των κυττάρων παρέμεινε αμετάβλητος μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1970. Στη συνέχεια, ένας νέος κλάδος της έρευνας άρχισε να υιοθετεί τεχνολογίες λεπτού υμενίου για την κατασκευή ηλιακών κυττάρων, ονομάστηκε 2η γενιά. Ακόμη και αν μπορούν να επισημανθούν ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι της πρώτης, η βιομηχανική κοινότητα δεν εγκατέλειψε την πρώτη γενιά ούτε εγκατέλειψε την ανάπτυξή της. Κατά συνέπεια, το 1985, το Πανεπιστήμιο της Νέας Νότιας Ουαλίας, στην Αυστραλία, επέδειξε μια ηλιακή κυψέλη 1ης γενιάς πάνω από 20% απόδοση. Κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1992 ως ενότητα. [27]

Στον 21ο αιώνα, πολλές εταιρείες πέτυχαν υψηλότερες τιμές απόδοσης για την 1η γενιά, όπως η εταιρεία Amonix, με 27%, παρόλο που έχει παρατηρηθεί κάποια επίδραση κορεσμού και επιβράδυνση στην κλίση αύξησης της απόδοσης, καθώς αυτή πλησιάζει το όριο Shockley-Queisser (Εικ. 6). Αξίζει να σημειωθεί ότι το κόστος κατασκευής μειώνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου λόγω της βελτίωσης των διαδικασιών κατασκευής καθώς και της δημιουργίας εγκαταστάσεων κατασκευής εξαιρετικά μεγάλης κλίμακας. [27]



Σχήμα 6: Σύγκριση της απόδοσης 1ης γενιάς με το χρονοδιάγραμμα (NREL).

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες για ηλιακές κυψέλες 1ης γενιάς και αντιστοιχούν στον τρόπο με τον οποίο λαμβάνεται το υλικό Si: μονοκρυσταλλικό (mono c-Si) ή πολυ- (ή πολυ-) κρυσταλλικό (πολυ (ή πολυ) c-Si). Αυτοί οι δύο τύποι ηλιακών κυψελών μοιράζονται περίπου εξίσου την αγορά ηλιακών κυψελών Si, επί του παρόντος. Η τυπική διάσταση κυψέλης είναι ίδια και για τις δύο τεχνολογίες, 156mm x 156mm, που επιτρέπει την επίτευξη των ίδιων διαδικασιών ολοκλήρωσης πάνελ ανεξάρτητα από τον τύπο κυψέλης.

1.6.1.1 Μονοκρυσταλλικό ηλιακό κύτταρο πυριτίου

Αυτός ο τύπος κυψελών αποτελεί περίπου το 40% της αγοράς φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Η διάσταση του κυττάρου είναι 156 mm ψευδο-τετράγωνο (στρογγυλεμένες γωνίες) και προκύπτει από τις γκοφρέτες πλινθωμάτων. Ένα κυλινδρικό μονοκρυσταλλικό πλινθώματα 8" (200mm) τήκεται με τρόπο που οδηγεί σε ελάχιστο αριθμό ακαθαρσιών σε υψηλή θερμοκρασία (περίπου 1420 °C) χρησιμοποιώντας τη λεγόμενη μέθοδο Czochralski (μέθοδος Cz). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάπτυξης κρυστάλλων αυτού του πλινθώματος, γίνεται ντόπινγκ σε περίπου ένα μέρος ανά εκατομμύριο με βόριο (για p-type) ή φώσφορο (για n-type) προκειμένου να ληφθεί ο βασικός τύπος του ηλιακού κυττάρου. Αυτή η ράβδος είναι κομμένη σε γκοφρέτες πάχους 0,2mm (ή ακόμα λιγότερο, τώρα). Στη συνέχεια, οι γκοφρέτες βάσης με βόριο έχουν φωσφόρο που διαχέεται σε υψηλές θερμοκρασίες, ένα κλάσμα ενός micron στην επιφάνεια για να σχηματίσει τον λεγόμενο πομπό και την προκύπτουσα διασταύρωση p-n (η αντίστροφη διαδικασία γίνεται για γκοφρέτες βάσης τύπου n, δηλαδή, το βόριο διαχέεται για να δημιουργήσει τον πομπό που είναι τύπου p σε αυτή την περίπτωση). Οι επαφές ηλεκτροδίων τόσο με την πλευρά n-Si όσο και με την πλευρά p-Si της διασταύρωσης σχηματίζονται με μεταξοτυπία μιας μεταλλικής πάστας (συνηθέστερα με βάση το ασήμι) που στη συνέχεια διαχέεται σε υψηλή θερμοκρασία στο Si μέσω των στρωμάτων επικάλυψης παθητικοποίησης/αντιανάκλασης. Το σχηματισμένο ηλιακό κύτταρο έχει τιμές J_{sc} και V_{oc} , αντίστοιχα, περίπου 35 mA / cm² και πάνω από 0.6V για τις καλύτερες κυψέλες. Η μέγιστη απόδοση τέτοιων κυττάρων έχει φτάσει το 24,7%. Η χρησιμοποιούμενη διαδικασία τήξης στην κατασκευή του κυττάρου πλινθωμάτων Si είναι υψηλή ενέργεια και χρονοβόρα, γεγονός που οδηγεί σε υψηλό κόστος παραγωγής. Πολλή έρευνα και ανάπτυξη γίνεται σε βιομηχανικό επίπεδο προσπαθώντας να βελτιωθεί η διαδικασία κατασκευής για να ξεπεραστεί αυτό το σημείο. [28]

Λόγω του υλικού πυριτίου, η βελτίωση της απόδοσης περιορίστηκε από την ποσότητα ενέργειας που παράγεται από τα φωτόνια, καθώς μειώνεται σε υψηλότερα μήκη κύματος. Επιπλέον, ο φωτισμός με χαμηλότερα μήκη κύματος οδηγεί σε θερμική διάχυση και κυρίως προκαλεί τη θέρμανση του κυττάρου, αυξάνοντας έτσι την εσωτερική αντίσταση και επιταχύνοντας τις διαδικασίες ανασυνδυασμού οδηγώντας σε μείωση της απόδοσής του. Πιο περιοριστικοί παράγοντες όπως η ηλιακή ακτινοβολία που αντανακλάται από τις επαφές των ηλεκτροδίων στην επάνω πλευρά, η αντίσταση των ηλεκτροδίων και ο ανασυνδυασμός της επιφάνειας είναι πηγές παραγόμενων ενεργειακών απωλειών.

1.6.1.2 Πολυκρυσταλλικό ηλιακό κύτταρο πυριτίου

Οι προσπάθειες της βιομηχανίας να οδηγήσει την έρευνα για το κρυσταλλικό Si με τρόπο που μειώνει το κόστος και αυξάνει την παραγωγή οδήγησαν στην ανάπτυξη ηλιακών κυψελών με βάση το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Είναι πολύ παρόμοια με τα μονοκρυσταλλικά κύτταρα όσον αφορά τις θεωρητικές έννοιες, αλλά η διαδικασία κατασκευής πλακιδίων είναι η κύρια διαφορά.

Το υλικό Multi-Si κατασκευάζεται από καθαρό λιωμένο Si (που μπορεί να είναι απορρίμματα από τη μικροηλεκτρονική βιομηχανία Si ή φωτοβολταϊκό κράσπεδο) σε δεξαμενή τετράγωνου σχήματος. Η ψύξη (στερεοποίηση) είναι ένα ουσιαστικό βήμα επειδή καθορίζει το μέγεθος των κόκκων και την κατανομή των ακαθαρσιών. Ιστορικά έχει αναπτυχθεί για πρώτη φορά από μια εταιρεία που ονομάζεται Evergreen Solar. [29, 30]

Με την πάροδο του χρόνου, αυτή η τεχνολογία έγινε πιο ελκυστική επειδή η κατασκευή της είναι χαμηλότερη σε κόστος και οι αντίστοιχες κυψέλες είναι μόνο ελαφρώς λιγότερο αποδοτικές σε σύγκριση με το mono-Si. Επί του παρόντος, η διαφορά απόδοσης μεταξύ mono- και πολλαπλών κυψελών (και μονάδων) είναι περίπου 4%. [31]

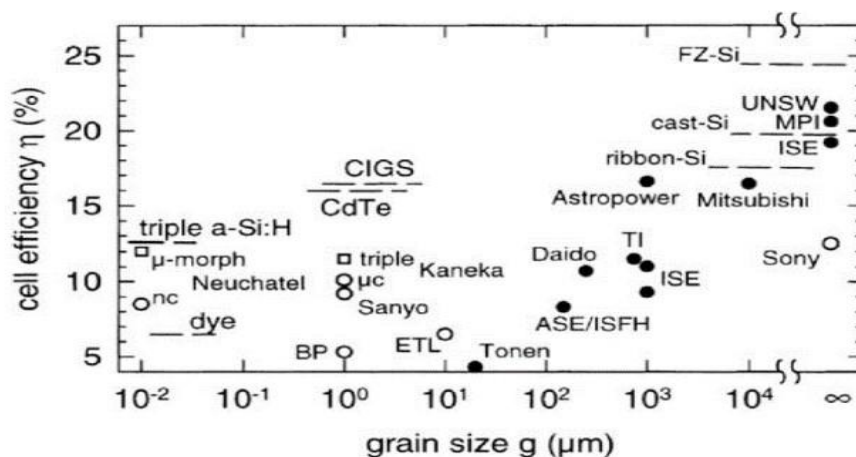
Προς το παρόν, υπάρχει μόνο μια μικρή διαφορά κατά τη σύγκριση ηλιακών κυψελών multi-Si και mono-Si όσον αφορά την απόδοση, την απόδοση και το κόστος. Από την άλλη πλευρά, άλλα πλεονεκτήματα είναι συχνά πολύ παρόμοια, όπως η διάρκεια ζωής. Ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα αφορά το σχεδιασμό της μονάδας όπου το τετράγωνο σχήμα των πλακιδίων πολλαπλών Si, αντί του "ψευδο-τετράγωνου" σχήματος των πλακιδίων mono-Si, διευκολύνει τη διάταξή τους σε μονάδες που κατασκευάζονται χωρίς νεκρούς χώρους. Παρ' όλα αυτά, τα επόμενα χρόνια, οι κυψέλες mono-Si και multi-Si σχεδιάζονται να μοιραστούν εξίσου την αγορά.

1.6.2 Δεύτερη γενιά

Η δεύτερη γενιά ηλιακών κυψελών προέκυψε κυρίως με τεχνολογία κατασκευής λεπτού υμενίου. Η κινητήρια ιδέα ήταν να δοθεί μια λύση για τη μείωση της κατανάλωσης χρησιμοποιημένης ενέργειας και πρώτων υλών, και έτσι η τιμή κατά τη διάρκεια της κατασκευής. Οι πρώτες σκέψεις σχετικά με τις λεπτότερες μεμβράνες πυριτίου για ηλιακές κυψέλες αναφέρθηκαν στους Wolf και Lofersky στη δεκαετία του '70, ενώ αναζητούσαν τις ιδανικές παραμέτρους για την επίτευξη ηλιακών κυψελών υψηλής απόδοσης. Επεσήμαναν τη σχέση μεταξύ του παράγοντα γεωμετρίας - κυρίως του πάχους των κυττάρων - και της παραγόμενης ενέργειας [26, 32]. Στην εργασία τους, κατέληξαν στα οφέλη που εισάγονται από υλικά λεπτού υμενίου πάχους - περίπου 30 μm - όπως χαμηλές ταχύτητες ανασυνδυασμού επιφάνειας και καλή οπτική συγκράτηση. Μετά από αυτά τα αποτελέσματα, χρειάστηκε περισσότερο από μια δεκαετία για να αυξηθεί το ερευνητικό ενδιαφέρον από άλλα εργαστήρια. Το 1980, το Πανεπιστήμιο του Delaware παρουσίασε ένα ηλιακό κύτταρο λεπτού υμενίου που υπερβαίνει το 10% χρησιμοποιώντας σουλφίδιο χαλκού και σουλφίδιο καδμίου. Από εκείνη την ημερομηνία, διερευνήθηκαν διάφορα υλικά και η έρευνα ήταν να εξισορροπηθεί το μέγεθος των κόκκων και η απόδοση μετατροπής (Σχήμα. 7). [33]

Υπάρχουν πολλοί τρόποι ταξινόμησης και κατηγοριοποίησης των κλάδων αυτής της γενιάς. Ορισμένες αναφορές τα απέδωσαν με βάση τη μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία του υλικού υποστρώματος κατά την επεξεργασία [35, 36] και, ως εκ τούτου, εντάσσονται σε μία από αυτές τις τρεις κατηγορίες:

- Προσέγγιση υψηλής θερμοκρασίας (σημείο τήξης ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο υλικό).
- Προσέγγιση χαμηλής θερμοκρασίας (θερμοκρασία δωματίου).
- Τεχνικές μεταφοράς.



Σχήμα 7: Απόδοση ηλιακών κυψελών λεπτού υμενίου ως συνάρτηση του μεγέθους κόκκων υλικού [34].

Μπορεί επίσης να ταξινομηθεί με βάση τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία απόθεσης, όπως:

- Χημική εναπόθεση ατμών (CVD).
- Εναπόθεση ατμών πλάσματος (PVD).
- Παλμική εναπόθεση λέιζερ (PLD).
- Εναπόθεση ατομικού στρώματος (ALD)

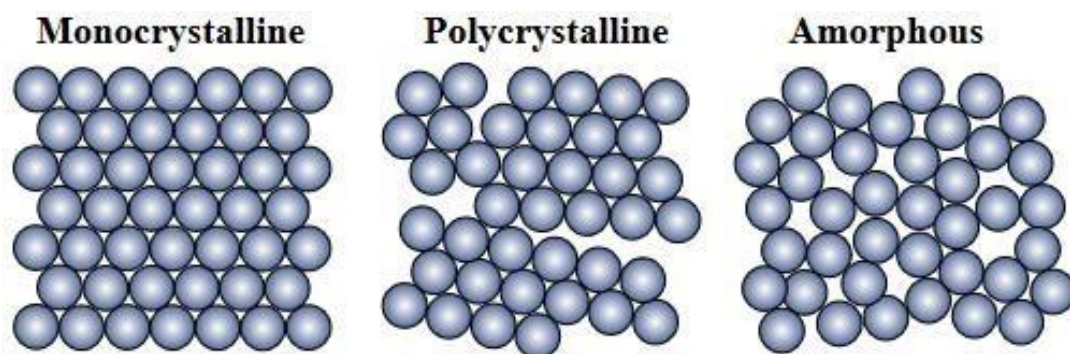
Δεν υπάρχουν πάρα πολλά δεδομένα σχετικά με τις οικονομικές πτυχές των διαφόρων μεθόδων εναπόθεσης στη μεγάλης κλίμακας βιομηχανική παραγωγή αυτών των ηλιακών κυψελών, αλλά υπάρχει μια τάση προς CVD λόγω της δυνατότητας συνεχούς ενσωματωμένης επεξεργασίας και των επιτευχθέντων ρυθμών απόθεσης άνω των 5 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Ωστόσο, ο πιο συνηθισμένος τρόπος ταξινόμησης αυτής της γενιάς είναι από τα χρησιμοποιούμενα υλικά, όπως το άμορφο πυρίτιο (a-Si), το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) και το σεληνιούχο γάλιο ινδίου χαλκού (CIGS), επειδή μπορεί να περιέχει επικάλυψη μεταξύ των τεχνολογιών και των υποστρωμάτων αλλά όχι των υλικών.

Εκτός από τη μείωση των αναγκών υλικών που φέρνει αυτή η τεχνολογία ηλιακών κυψελών ως βελτίωση, οι διαδικασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγάλες επιφάνειες που είναι είτε εύκαμπτα είτε άκαμπτα υποστρώματα. Έτσι, εκτός από ορισμένα συγκεκριμένα σχέδια, αυτά τα κύτταρα δεν υιοθετούν το μέγεθος κυψελών 156mm της 1ης γενιάς.

1.6.2.1 Ηλιακό κύτταρο Amorphous-Si

Το 1973, προέκυψε η πρώτη κατασκευή υλικών μη κρυσταλλικού πυριτίου, κοινώς αναφερόμενου ως άμορφου πυριτίου (a-Si). Τα άτομα πυριτίου βρίσκονται τυχαία το ένα από το άλλο σε σύγκριση με άλλες κρυσταλλικές δομές πυριτίου, όπως φαίνεται στο Σχ. 8.



Σχήμα 8: Απεικόνιση μονο- και πολυ-, κρυσταλλικού πυριτίου και άμορφων δομών πυριτίου.

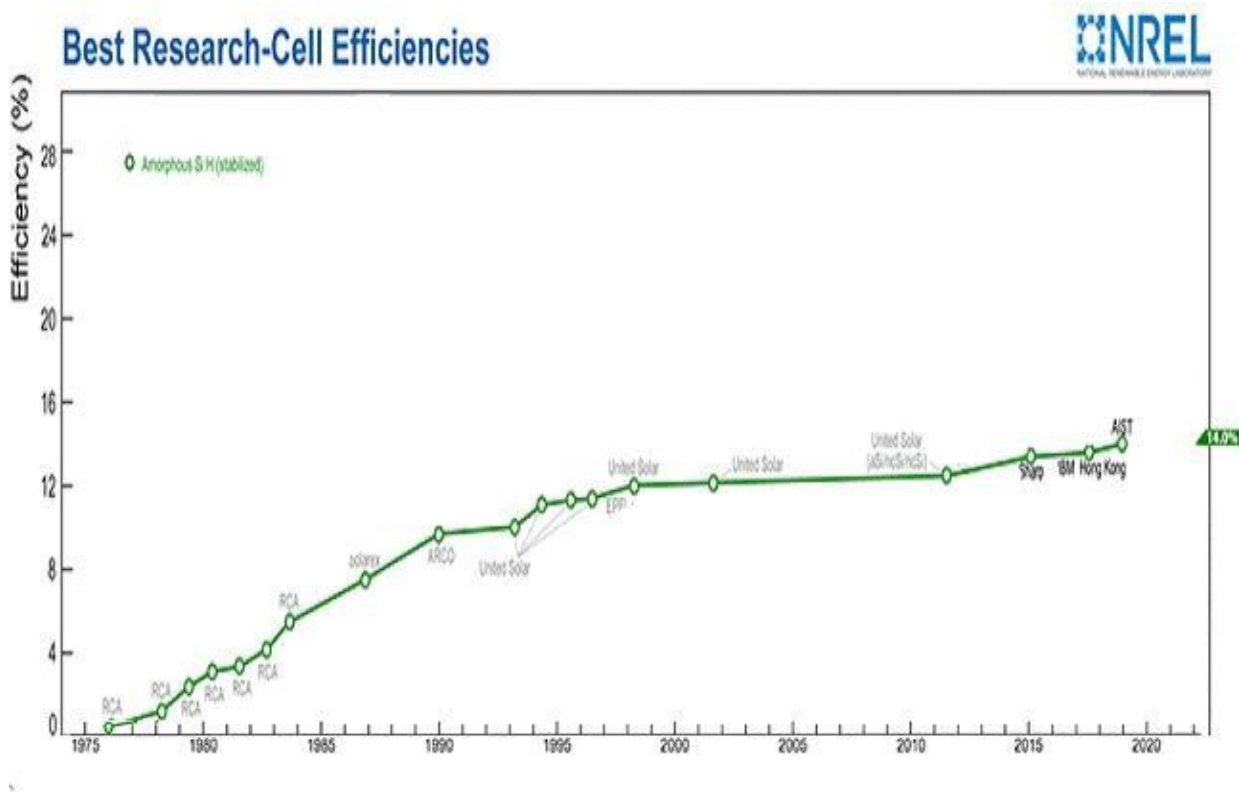
Έχει παρατηρηθεί στις αρχές της δεκαετίας του '70, ενώ χρησιμοποιείται η διαδικασία εκκένωσης λάμψης σε αέριο σιλανίου (SiH_4), ότι το στρώμα a-Si είχε ασυνήθιστα καλές ηλεκτρονικές ιδιότητες. [37] Αυτό το σημείωμα οδήγησε τους Spear και LeComber να διατυπώσουν ότι αυτές οι ιδιότητες θα μπορούσαν να αυξηθούν πάρα πολύ είτε με την ανάμειξη κάποιου αερίου φωσφίνης (PH_3) - που γίνεται ένα στρώμα τύπου n - είτε με κάποιο αέριο διβορανίου (B_2H_6) - που γίνεται στρώμα τύπου p - ξεκινώντας την ιδέα της δημιουργίας ενός ηλιακού κυττάρου a-Si. [38]

Το 1976, οι Carlson και Wronski, RCA Laboratories, κατασκεύασαν τα πρώτα φωτοβολταϊκά κύτταρα a-Si αποτελούμενα από μια ενιαία ακολουθία στρωμάτων p-i-n, χρησιμοποιώντας τη διαδικασία εναπόθεσης ατμών. Η ιδέα βασίστηκε στην εισαγωγή ενός εγγενούς ή μη οπτικού στρώματος (i-layer) μεταξύ στρωμάτων τύπου p και n. Ολόκληρο το i-layer λειτουργεί ως ενεργό στρώμα στο οποίο το απαιτούμενο ηλεκτρικό πεδίο για τη διαδικασία φωτοπαραγωγής μειώνεται αργά. [39]

Ένα πολύ γνωστό μειονέκτημα των ηλιακών κυψελών a-Si είναι η σημαντική υποβάθμιση της ισχύος τους όταν εκτίθενται στο ηλιακό φως σχεδόν στην περιοχή 15-35%. Αυτό μπορεί να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας λεπτότερα στρώματα. Ωστόσο, η απορρόφηση φωτός θα

μειωθεί καθώς και η αποτελεσματικότητα μετατροπής των κυττάρων. Έτσι εξισορροπείται μεταξύ σταθερότητας και αποτελεσματικότητας (Σχήμα 9).

Ορισμένα σχέδια αποτελούνται από διπλή ή τριπλή διασταύρωση, αυξάνοντας την απόδοση στο 8-10%. Άλλα σχέδια επικεντρώθηκαν στην ίδια την ενίσχυση του υλικού, έτσι ώστε το άμορφο καρβίδιο του πυριτίου (a-SiC), το άμορφο γερμάνιο πυριτίου (a-SiGe), το άμορφο νιτρίδιο του πυριτίου (a-SiN) και το υδρογονωμένο άμορφο πυρίτιο (a-Si:H).



Σχήμα 9: Απόδοση άμορφων ηλιακών κυψελών πυριτίου (NREL).

1.6.2.2 CdTe ηλιακές κυψέλες λεπτού υμενίου

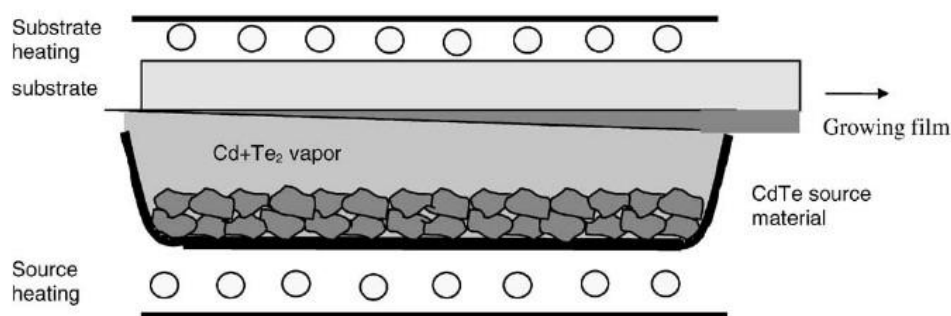
Η έρευνα σε υλικό τελλουριούχου καδμίου (CdTe) ξεκίνησε το 1954. Λόγω του βέλτιστου χάσματος ζώνης των 1,45eV, παρουσιάζει υψηλό συντελεστή οπτικής απορρόφησης. Μια ποικιλία μεθόδων κατασκευής που βασίζονται σε σταθερές πρώτες ύλες το κατέστησαν μία από τις καλύτερες επιλογές για τέτοιες εφαρμογές [40, 41] (εκείνη την εποχή, δεν τέθηκαν περιβαλλοντικές ανησυχίες). Ωστόσο, λόγω των εμποδίων όπως η εύρεση της σωστής δομής

για την απόκτηση επαφών χαμηλής αντίστασης σε CdTe, η μείωση των απωλειών ανασυνδυασμού που σχετίζονται με τη διεπαφή σύνδεσης και η δυσκολία ντόπινγκ τύπου p CdTe κατά τη διάρκεια της κατασκευής, οι ηλιακές κυψέλες CdTe δεν αναπτύχθηκαν τόσο γρήγορα όσο οι αντίστοιχες πυριτίου.

Ωστόσο, παρόμοια με το πυρίτιο, το τελλουριούχο κάδμιο πέρασε από πολλά στάδια ανάπτυξης/βελτίωσης. Οι πρώτες προσπάθειες έχουν γίνει με ένα μόνο κρύσταλλο στα RCA Labs με απόδοση μετατροπής 2,1%. Ταυτόχρονα, στην ΕΣΣΔ, οι ηλιακές κυψέλες CdTe έφτασαν σε αποδόσεις ακόμη και 4%. Το όριο της απόδοσης 10% ξεπεράστηκε το 1982, που αποκτήθηκε στα εργαστήρια της Kodak χρησιμοποιώντας ένα ηλιακό κύτταρο ετεροσύνδεσης CdTe. [42] Στο τέλος, βρίσκει τη δικαιωματική του θέση χρησιμοποιώντας τεχνολογίες λεπτού υμενίου.

Το 1992, το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στο Πανεπιστήμιο της Νότιας Φλόριντα ανέπτυξε ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο λεπτού υμενίου 15,9% κατασκευασμένο από CdTe, σπάζοντας το φράγμα του 15% για πρώτη φορά για αυτήν την τεχνολογία λεπτού υμενίου. Επιπλέον, συνδυάστηκε με μια στιβαρή δομή και υψηλή απόδοση παραγωγής, τα οποία επιτάχυναν την ανάπτυξη των κυψελών λεπτού υμενίου CdTe. Αυτά τα κύτταρα έχουν περάσει από μια ταχύτερη πορεία ανάπτυξης τα τελευταία χρόνια, λόγω της ανταγωνιστικότητάς τους όσον αφορά το κόστος, την υψηλή απόδοση μετατροπής και τις διαθέσιμες διαδικασίες κατασκευής.

Η κατασκευή των ηλιακών κυψελών CdTe ξεκινά σε μια εστιασμένη σύνθεση του ατμού πάνω από ένα υπόστρωμα με θερμοκρασία περίπου εκατοντάδων βαθμών Κελσίου. Το υλικό υψηλής αυτοσταθεροποίησης μπορεί να εναποτεθεί με πολύ υψηλό ρυθμό μεγαλύτερο από 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ σε θερμοκρασίες υποστρώματος 450-600 °C. Λόγω της ανοχής απόδοσης σε ελαττώματα υλικού και όρια κόκκων, είναι δυνατές απλές διαδικασίες όπως η ηλεκτροαπόθεση και η μεταξοτυπία. Αυτές οι διαδικασίες αποτελούν καλή προϋπόθεση για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. [43]

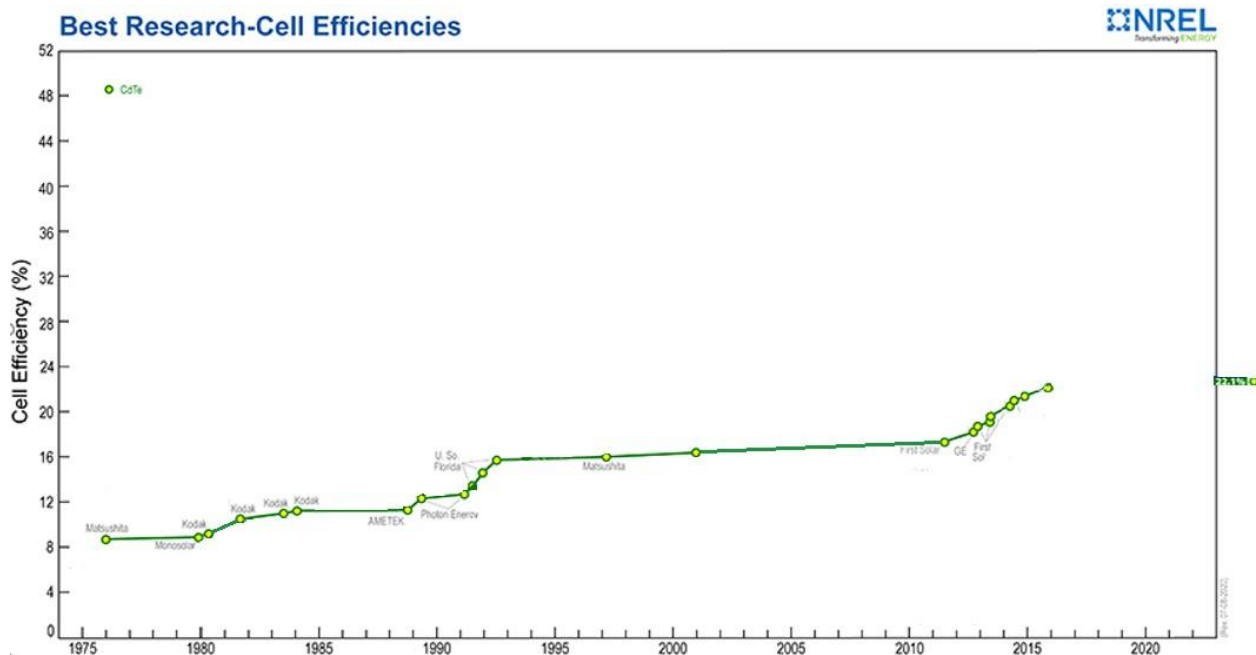


Σχήμα 10: Σχηματική άποψη του αντιδραστήρα για συνεχή εναπόθεση CdTe με εξάχνωση σε κοντινή απόσταση [33].

Οι υψηλότερες αποδόσεις επιτυγχάνονται με μια διαδικασία που ονομάζεται εξάχνωση κοντινού χώρου (CSS), μια τροποποιημένη διαδικασία εξάτμισης, όπου τα υποστρώματα και οι πηγές είναι πολύ κοντά μεταξύ τους με σχετικά μικρή διαφορά θερμοκρασίας, έτσι ώστε η ανάπτυξη του φιλμ να συμβαίνει κοντά σε μια κατάσταση ισορροπίας όπως φαίνεται στο Σχήμα. 10. Σήμερα, η απόδοση των βιομηχανικών ηλιακών κυψελών CdTe φτάνει το 16,5% [33] καθώς το ερευνητικό κύτταρο υπερβαίνει το 20% (Σχήμα 11).

Για τους λόγους αυτούς, δεν είναι υπερβολή να πούμε ότι η CdTe ηγείται προς το παρόν της τεχνολογίας ηλιακών κυψελών λεπτού υμενίου, ακόμη και αν, από τα τελευταία χρόνια, περιβαλλοντικές ανησυχίες αμφισβητούν τη χρήση της, ανεξάρτητα από την κατασκευή ή την ανάπτυξη. Η χρήση καδμίου - τοξικών υλικών - απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή κατά την παραγωγή των κυττάρων καθώς και κατά τη φάση της ανακύκλωσης στο τέλος του κύκλου ζωής τους.

Προκειμένου να απορριφθεί η τοξικότητα από την παραγωγή ηλιακών κυψελών, η πόρτα άνοιξε σε άλλα υλικά λεπτού υμενίου που πρέπει να διερευνηθούν, όπως το κύτταρο λεπτού υμενίου CIGS.



Σχήμα 11: Απόδοση κυψελών λεπτού υμενίου CdTe (NREL).

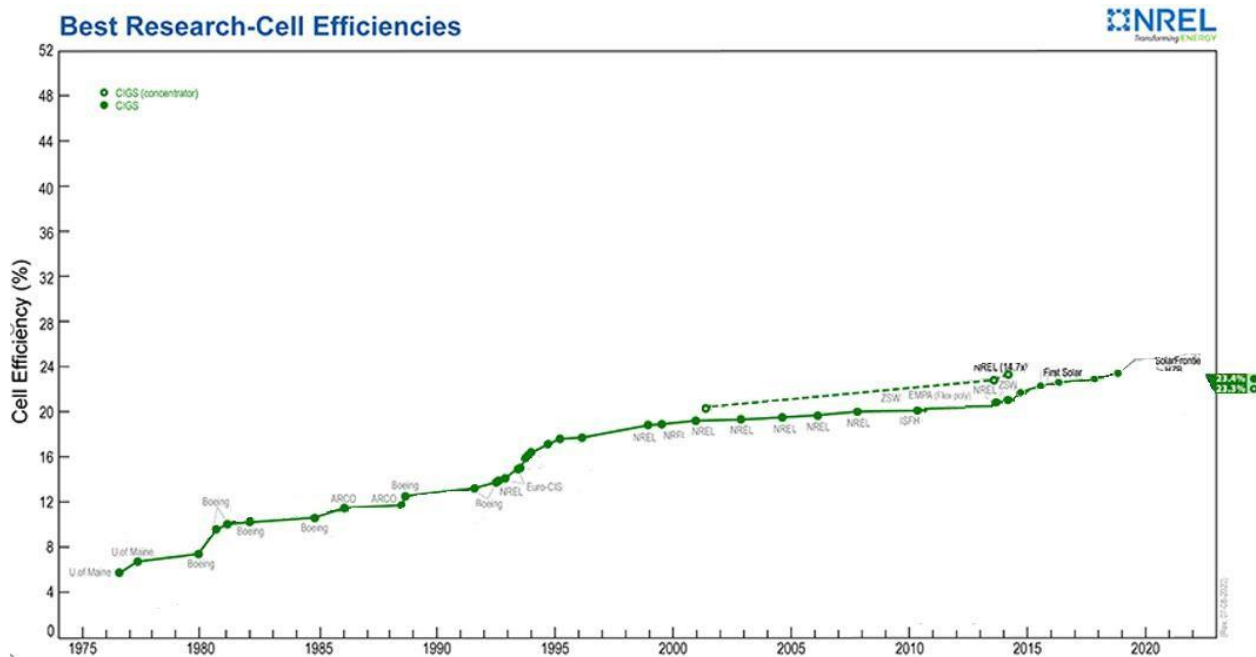
1.6.2.3 Ηλιακό κύτταρο λεπτού υμενίου CIGS

Αυτή η γραμμή υλικών αναπτύχθηκε για πρώτη φορά χρησιμοποιώντας τριμερείς σύνθετους ημιαγωγούς όπως το CuGaSe_2 ή το CuInS_2 που αναφέρεται ως CGS ή CIS ηλιακό κύτταρο. Ο πρώτος λειτουργικός μονός κρύσταλλος που λειτούργησε ήταν ευοίωνος, αλλά δεν ήταν σοφός λόγω της πολυπλοκότητας του συνδυασμού υλικών σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες λεπτού υμενίου. [44] Έγινε φανερό ότι η τεχνολογία διεργασιών CIS θα μπορούσε να είναι μια λογική εναλλακτική λύση όταν το πρωτοποριακό έργο του Kazmerski έδειξε άμεση επιτυχία χρησιμοποιώντας ελεγχόμενες και αναπαραγώγιμες συνθήκες διεργασίας. [45] Η καθιέρωση ενός καλά ελεγχόμενου συστήματος για τη συνεξάτμιση πολλαπλών πηγών από την Boeing έκανε τότε το κύτταρο CIS σύντομα τον πρωτοπόρο σχετικά με την αποδοτικότητα ηλιακών κυψελών λεπτού υμενίου. Στη δεκαετία του '80, μια τεχνολογία κατασκευής για την ηλιακή κυψέλη CIS προσαρμοσε την επεξεργασία λεπτού υμενίου που αναπτύχθηκε από την ARCO Solar, δηλαδή τον ψεκασμό μεταλλικών μεμβρανών με επακόλουθη σελήνιση (σελήνιση ή / και θείωση (SAS) είναι οι διαδικασίες με τις οποίες μια επιφάνεια ενός υλικού εκτίθεται σε ατμόσφαιρα σεληνίου ή / και θείου σε στάδιο υψηλής θερμοκρασίας [46].

Σε αυτές τις εξελίξεις, η προσθήκη των Ga και S βοήθησε στην αύξηση της αποτελεσματικότητας και προέκυψε μια σειρά υλικών παρακολούθησης βασισμένη στην τεταρτοταγή ένωση CIGS όπου το S μπορεί να είναι είτε Se είτε S. Αυτή η τεχνολογία ηλιακών κυψελών λεπτού υμενίου είναι η πιο ελπιδοφόρα σε σύγκριση με άλλες κυψέλες λεπτού υμενίου εκείνη την εποχή. Η αποτελεσματικότητα μετατροπής τους είναι κοντά στην απόδοση μετατροπής των κυψελών multi-Si (Σχήμα 12).

Η κατασκευή ενός τέτοιου κυττάρου γίνεται συνήθως σε γυαλί ή μεταλλικό φύλλο για εύκαμπτα πάνελ. Ξεκινά με ένα στρώμα μολυβδαινίου, ακολουθούμενο από ένα στρώμα κράματος Cu (In, Ga) Se₂ (δισελενίδιο χαλκού, ινδίου και γαλλίου), το οποίο είναι το στρώμα απορρόφησης φωτονίων. Αυτό το πάχος στρώσης είναι περίπου δύο μικρόμετρα και συνήθως παράγεται με συνεξάτμιση μεταλλικών υλικών υπό υψηλό κενό, το οποίο ακολουθείται από ένα στάδιο σεληνοποίησης σε θερμοκρασία υποστρώματος περίπου 600 °C. Η αντικατάσταση του In από το Ga επιτρέπει τη ρύθμιση του ενεργειακού χάσματος (μεταξύ 1eV και 1.7eV) [47]. Στη συνέχεια, προστίθεται ένα ρυθμιστικό στρώμα τύπου n CdS πάχους περίπου 50nm. Βοηθά στη βελτιστοποίηση της διεπαφής μεταξύ του απορροφητή CIGS, του μη ντοπαρισμένου στρώματος i-ZnO και του επάνω παραθύρου και του στρώματος επαφής τύπου n (ZnO: Al). [47]

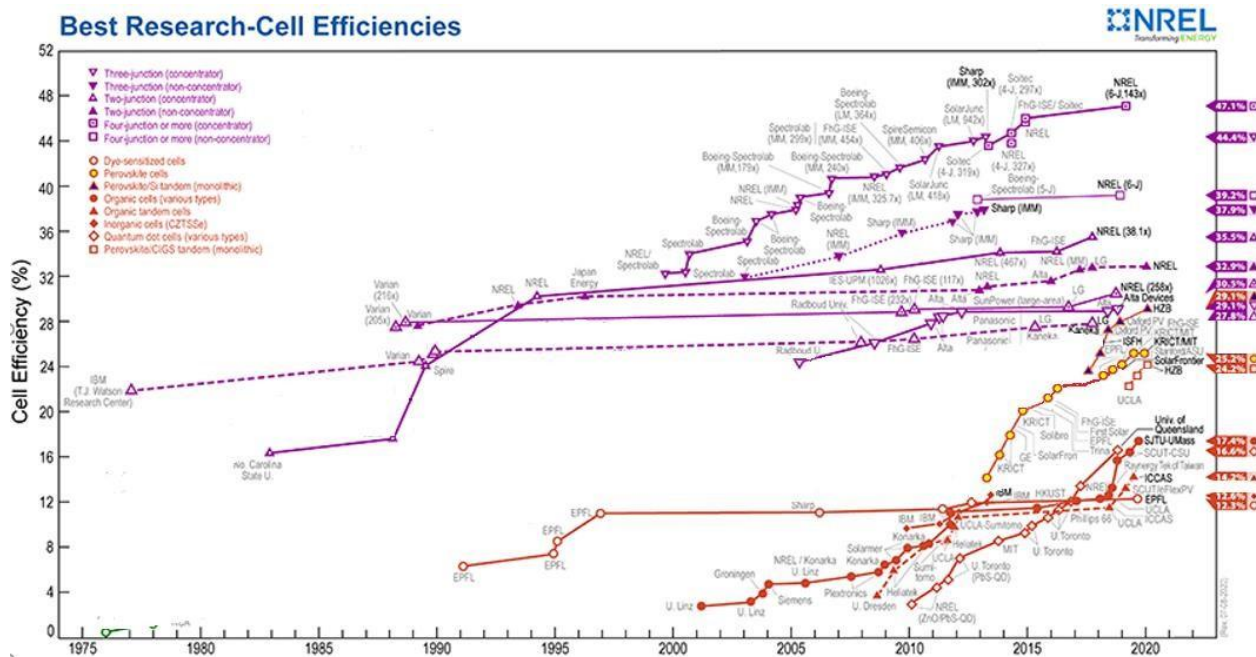
Προς το παρόν, η παραγωγή ηλιακών συλλεκτών CIGS σε τιμές που μπορούν να ανταγωνιστούν τα πάνελ πυριτίου ή τελλουριούχου καδμίου δεν ήταν δυνατή. Επιπλέον, οι ανησυχίες σχετικά με τους πόρους In και Ga, και συνεπώς η τιμή τους μεσοπρόθεσμα/μακροπρόθεσμα, εμποδίζουν την ανάπτυξη της τεχνολογίας για την τυπική παραγωγή φωτοβολταϊκών, θεωρώντας, επιπλέον, ότι το κόστος της τεχνολογίας πυριτίου μειώνεται συνεχώς.



Σχήμα 12: Απόδοση ηλιακών κυψελών CIGS με το χρονοδιάγραμμα (NREL).

1.6.3 Τρίτη γενιά

Αυτή τη στιγμή, οι τεχνολογίες πυριτίου αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 90% του μεριδίου αγοράς, ενώ το άλλο μέρος αποτελείται από τεχνολογίες λεπτού υμενίου (CdTe και CIGS). Όλες οι τεχνολογίες παρουσιάζουν απόδοση κοντά ή ακόμη και υψηλότερη από 20% σε βιομηχανικό επίπεδο. Ταυτόχρονα, εδώ και μερικές δεκαετίες, γίνεται μια σημαντική ερευνητική προσπάθεια πάνω σε νέα υλικά και νέες ιδέες για φωτοβολταϊκά πλαίσια προσπαθώντας να δημιουργηθεί ένα σημαντικό κενό είτε στο κόστος κατασκευής είτε στην αποδοτικότητα μειώνοντας τις ανάγκες σε πρώτες ύλες, στις ανάγκες επεξεργασίας ή βελτιώνοντας κυρίως τη μετατροπή φωτονίων. Αυτές οι ηλιακές κυψέλες έλαβαν το όνομα της τρίτης γενιάς και υπάρχουν πολλές παραλλαγές κάτω από ηλιακές κυψέλες πολλαπλών συνδέσμων, οργανικές ηλιακές κυψέλες [4], ευαισθητοποιημένες με βαφή ηλιακές κυψέλες (DSSC), όπως φαίνεται στο Σχ. 13.



Σχήμα 13: Σύγκριση της απόδοσης ορισμένων εννοιών ηλιακών κυψελών 3ης γενιάς με το χρονοδιάγραμμα (NREL).

1.6.3.1 Ηλιακό κύτταρο πολλαπλών συνδέσεων

Οι ηλιακές κυψέλες πολλαπλών συνδέσεων (MJ), από το όνομά τους, αποτελούνται από πολλαπλές συνδέσεις p-n κατασκευασμένες από διαφορετικά υλικά ημιαγωγών. Κάθε διασταύρωση p-n παράγει ηλεκτρικό ρεύμα ως απόκριση σε ένα συγκεκριμένο τμήμα του φάσματος ηλιακού φωτός. Η χρήση πολλαπλών στοιβαγμένων ημιαγωγίμων υλικών με διαφορετικό διάκενο ζώνης επιτρέπει την προσαρμογή της απορρόφησης πιο κοντά στο ηλιακό φάσμα, βελτιώνοντας τη συνολική απόδοση των κυψελών.

Η αποτελεσματικότητα των παραδοσιακών κυψελών μονής σύνδεσης δεν μπορεί να υπερβαίνει το θεωρητικό όριο (Shockley–Queisser) του 34%. Θεωρητικά, ένας άπειρος αριθμός κόμβων θα παρουσίαζε μέγιστη τιμή απόδοσης 86,8% κάτω από εξαιρετικά συγκεντρωμένο ηλιακό φως. [48]

Επί του παρόντος, οι κυψέλες πολλαπλών συνδέσεων έχουν επιδείξει απόδοση άνω του 43%. [49] Από την άλλη, η αποδοτικότητα αυτή αποκτήθηκε με τίμημα την αυξημένη πολυπλοκότητα και την τιμή κατασκευής. Μέχρι σήμερα, ο υψηλότερος λόγος τιμής προς

επιδόσεις έχει περιορίσει τη χρήση τους σε συγκεκριμένους ρόλους, ιδίως στην αεροδιαστημική, όπου ο υψηλός λόγος ισχύος/βάρους τους αποτελεί απαραίτητη πτυχή. Σε επίγειες εφαρμογές, αυτές οι ηλιακές κυψέλες έχουν προταθεί για χρήση σε συστήματα συμπυκνωμένων φωτοβολταϊκών (CPV), με πολλές μικρές τοποθεσίες δοκιμών σε όλο τον κόσμο.

1.6.3.2 Οργανικό ηλιακό κύτταρο

Το εγγενές οργανικό ηλιακό κύτταρο αποτελείται από δύο στρώματα: ένα στρώμα δότη ηλεκτρονίων και ένα στρώμα δέκτη ηλεκτρονίων. Τη στιγμή που ένα φωτόνιο απορροφάται, δημιουργεί ένα δεσμευμένο ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών (που ονομάζεται επίσης εξιτόνιο), κυρίως στο υλικό δότη. Μπορεί να διαχωριστεί όταν το εξιτόνιο διαχέεται στη διεπαφή δότη-δέκτη.

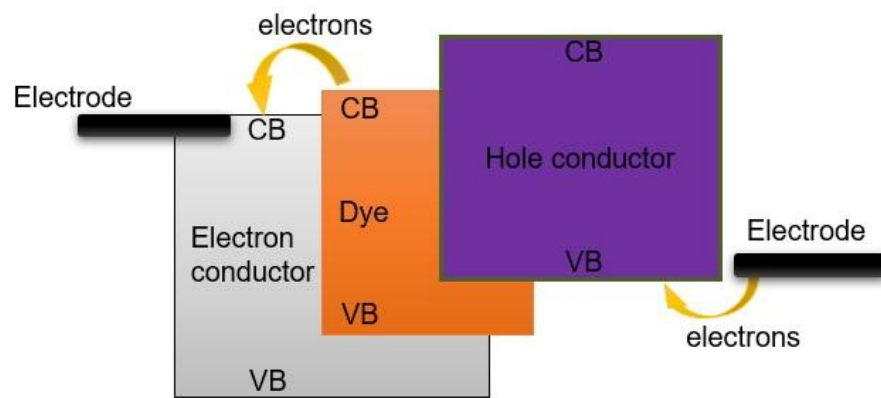
Το υλικό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή οργανικών ηλιακών κυψελών αποτελείται από πολυμερή ή, με άλλα λόγια: πλαστικό. Το πλαστικό που χρησιμοποιείται έχει χαμηλό κόστος παραγωγής σε μεγάλους όγκους, γεγονός που αντιπροσωπεύει το κύριο πλεονέκτημα των οργανικών ηλιακών κυψελών. Επίσης, ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης των οργανικών μορίων είναι υψηλός, οπότε μια μεγάλη ποσότητα φωτός μπορεί να απορροφηθεί με μικρό όγκο υλικού. Τα κύρια μειονεκτήματα είναι η χαμηλή απόδοση, η χαμηλή σταθερότητα και η χαμηλή αντοχή σε σύγκριση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά κύτταρα. Η έρευνα και η ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών τεχνολογιών έχουν αποφέρει απόδοση ρεκόρ συσκευών 16% [50]. Ωστόσο, απαιτούνται ακόμη μερικά χρόνια ζωής προτού οι οργανικές φωτοβολταϊκές μονάδες μπορέσουν να ξεκινήσουν αποτελεσματικά, αναμφίβολα, σε συγκεκριμένα τμήματα της αγοράς.

1.6.3.3 Ευαισθητοποιημένες με χρωστική ουσία ηλιακές κυψέλες (DSSC)

Οι O'regan και Grätzel εισήγαγαν μια νέα κατηγορία φωτοβολταϊκών συσκευών στις αρχές της δεκαετίας του '90 κατασκευάζοντας ένα λειτουργικό ηλιακό κύτταρο βασισμένο σε ευαισθητοποιημένο υλικό βαφής (DSSC) [51]. Ένα σχηματικό διάγραμμα των DSSCs παρουσιάζεται στο Σχ. 14.

Τα DSSC βασίζονται σε έναν ημιαγωγό που σχηματίζεται μεταξύ μιας φωτοευαίσθητοποιημένης ανόδου και ενός ηλεκτρολύτη. Τα πλεονεκτήματα των ηλιακών κυψελών μοντέλου Grätzel μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- χαμηλό κόστος κατασκευής
- πιθανή επεξεργασία roll-to-roll που επιτρέπει παραγωγή μεγάλου όγκου (και εύκαμπτου υποστρώματος)
- Ενεργειακή απόσβεση λιγότερο από ένα έτος λόγω της χαμηλής ενσωματωμένης ενέργειας στη διαδικασία παραγωγής
- συνήθως αποτελείται από μη τοξικά, άφθονα στη γη υλικά (εκτός από Pt, Ru) που αποδίδουν καλά σε ποικίλες συνθήκες φωτός, όπως υψηλή γωνία πρόσπτωσης • ελαφριές, εύκαμπτες και ημιδιαφανείς δυνατότητες.



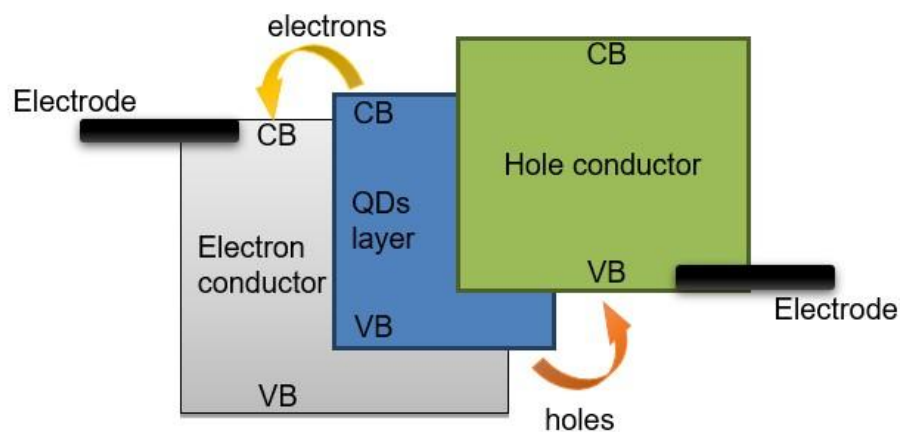
Σχήμα 14: Σχηματικό διάγραμμα DSSC [52].

1.6.3.4 Ευαίσθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα Quantum Dot (QDSSCs)

Ας ξεκινήσουμε ορίζοντας πρώτα την έννοια του Quantum Dot (QD), αφού ένα μέρος της δουλειάς μου θα βασίζεται σε αυτό. Πρόκειται για 3D νανοδομές ημιαγωγών των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται από 2 έως 10 νανόμετρα στα οποία οι φορείς περιορίζονται έντονα. Ο αριθμός των φορτίων είναι πεπερασμένος και βρίσκονται σε διακριτά επίπεδα ενέργειας.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, η έννοια της κβαντικής κουκκίδας έχει προταθεί ως μια νέα δομή υλικών ημιαγωγών. Είκοσι χρόνια αργότερα, ο Ekimov παρατήρησε και δημοσίευσε για την ύπαρξη κρυσταλλιτών ημιαγωγών σε γυάλινη μήτρα [53] και άνοιξε την

πόρτα για αντίστοιχη έρευνα. Λίγα χρόνια αργότερα, ο L. Brus ανέπτυξε ένα μοντέλο σφαιρικών κβαντικών κουκκίδων βασισμένο στο αποτελεσματικό μοντέλο μάζας. [54] Ωστόσο, ήταν μέχρι τη δεκαετία του '90 για να έχουμε μια επιτυχημένη ανάπτυξη του κβαντικού φιλμ με την εναπόθεση 3D νησίδων αργύρου σε υπόστρωμα αρσενικούχου γαλλίου [55]. Στις αρχές αυτής της χιλιετίας, μια ερευνητική ομάδα στο Los Alamos παρουσίασε μια κβαντική κουκκίδα ικανή να παράγει έως και τρία ηλεκτρόνια ανά φωτόνιο [56]. Σήμερα, οι κβαντικές κουκκίδες είναι πολλά υποσχόμενα νανοδομημένα υλικά στη φωτονική και τις βιοϊατρικές εφαρμογές. Αναμένεται η θεωρητική απόδοση μετατροπής για ηλιακές κυψέλες έως και 44%, καθώς και η απλότητα στην κατασκευή και η ικανότητα πραγματοποίησης συλλογής φωτός σε μια περιοχή ευρέος ηλιακού φάσματος. Ένα σχηματικό διάγραμμα των QDSSCs παρουσιάζεται στο Σχ. 15. Διαφέρει μόνο από αυτό του DSSC στη σύνθεση του φωτοδραστικού στρώματος.



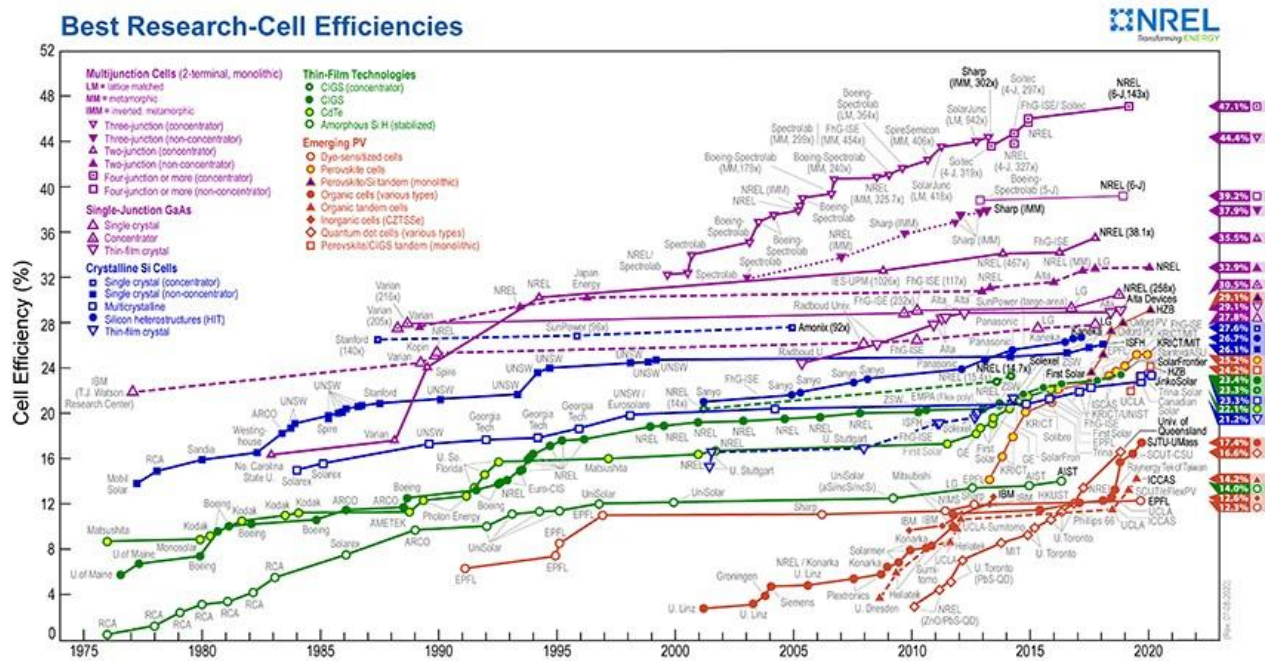
Σχήμα 15: Σχηματικό διάγραμμα QDSSC [52].

1.7 Solar cells που συγκρίνουν την απόδοση μετατροπής

Προς το παρόν, η απόδοση μετατροπής των ηλιακών κυψελών συνοψίζεται παρακάτω, όπως φαίνεται στο σχήμα 16:

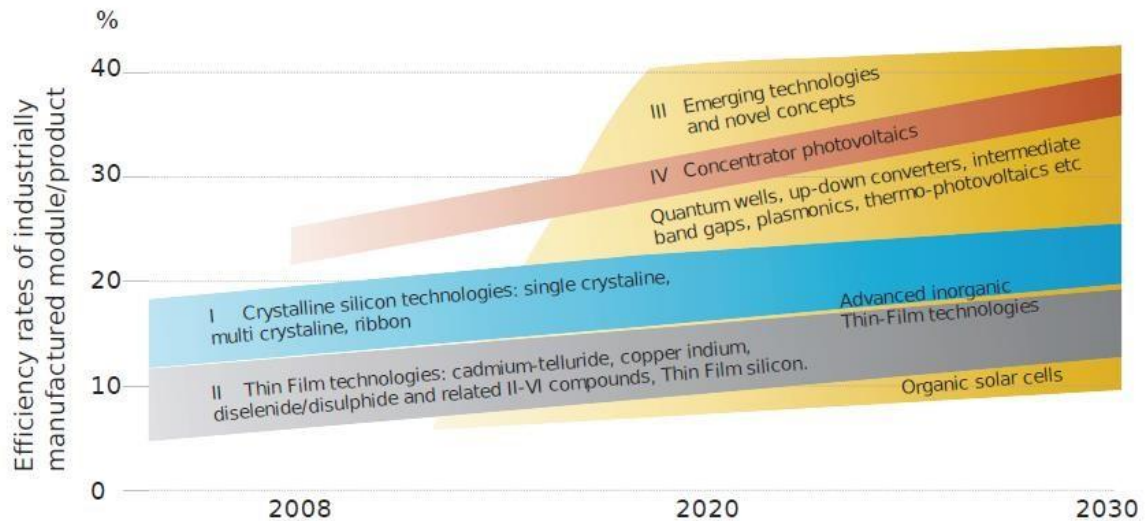
- 27 % για μονοκρυσταλλικά κύτταρα Si.
- 21 % για πολυκρυσταλλικές κυψέλες Si.
- 22 % για τις κυψέλες λεπτού υμενίου CdTe.
- 23 % για κύτταρα λεπτής μεμβράνης CIGS.

- 29 % για οργανικά-ανόργανα κύτταρα περοβσκήτη.
- 47 % για κυψέλες πολλαπλής σύνδεσης.



Σχήμα 16: Απόδοση μετατροπής ερευνητικών ηλιακών κυψελών (NREL) τελευταίας τεχνολογίας.

Το γράφημα (Σχήμα 17) αντιπροσωπεύει την κατάσταση και τις προοπτικές της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας μέχρι το 2030. Την εποχή που εκδόθηκε αυτό το γράφημα, η συμβολή των αναδυόμενων τεχνολογιών και των καινοτόμων ιδεών από τα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς προβλεπόταν να ξεκινήσει σχεδόν σήμερα. Επί του παρόντος, αυτή η πρόβλεψη έχει κλονιστεί λόγω της ανάπτυξης της βιομηχανίας πυριτίου (1ης γενιάς) και τεχνικών, ακόμη και επιστημονικών, ανησυχιών για βιομηχανική ανάπτυξη 3ης γενιάς.



Σχήμα 17: Κατάσταση φωτοβολταϊκής τεχνολογίας με το χρόνο [57].

1.8 Συμπέρασμα

Σε αυτό το κεφάλαιο, θέτουμε το σκηνικό για αυτό το έργο. Η δουλειά μου θα επικεντρωθεί σε κυψέλες 3ης γενιάς και πιο συγκεκριμένα, ο απώτερος στόχος μου είναι να αναπτύξω ένα ευέλικτο ηλιακό κύτταρο με κβαντική δομή που δεν είναι κυρίως αφιερωμένο στον ανταγωνισμό με το πυρίτιο, αλλά να προσφέρει μερικές νέες ευκαιρίες, συμπεριλαμβανομένης της φωτοβολταϊκής ενέργειας σε εφαρμογές. Δεδομένου ότι το πεδίο εφαρμογής μπορεί να είναι τεράστιο, θα επιβάλουμε στους εαυτούς μας ορισμένους περιορισμούς που προσβλέπουν κυρίως στην ανάπτυξη οικολογικά πράσινων και οικονομικά προσιτών τεχνολογιών, και αυτοί είναι:

- πρώτες ύλες χαμηλού κόστους
- μη τοξικά υλικά
- μη τοξικές διεργασίες για κατασκευή
- Στόχευση μεγάλης διάρκειας ζωής κάτω από υψηλή θερμοκρασία και υγρό περιβάλλον: με εργασία με ηλιακές κυψέλες στερεάς κατάστασης (σε αντίθεση με οργανικές ή υβριδικές λύσεις που μελετώνται εναλλακτικά)
- λαμβάνοντας υπόψη ότι η ευέλικτη δομή είναι ένα πραγματικό πλεονέκτημα για την τρέχουσα χύδην Si ή λεπτές μεμβράνες, ακόμη και αν επιτυγχάνονται χαμηλότερες αποδόσεις Προσπάθεια επίτευξης απόδοσης γύρω στο 10 %: βελτιστοποιώντας τη σύνθεση και τις ιδιότητες των κβαντικών κουκκίδων ως στρώμα απορρόφησης

1.9 Δομή της εργασίας

Μετά την ανασκόπηση των βασικών εννοιών, των αρχών λειτουργίας, των ιδιοτήτων, του ιστορικού χρονοδιαγράμματος ανάπτυξης για τις ηλιακές κυψέλες και των κινήτρων για τα στοχευμένα ηλιακά κύτταρα κβαντικής κουκκίδας (αυτό το κεφάλαιο), το κεφάλαιο 2 θα εισαγάγει τα ηλιακά κύτταρα κβαντικής δομής και θα περιγράψει το σχεδιασμό εύκαμπτων ηλιακών κυψελών ευαισθητοποιημένων κβαντικών κουκκίδων από τα πλανισμένα υλικά και τη λειτουργικότητά τους.

Στη συνέχεια, το κεφάλαιο 3 περιλαμβάνει μια εξήγηση όλων των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας και συνεχίζει στις διαφορετικές προσεγγίσεις της κατασκευής υλικών: πρώτον, την παραγωγή δομών κβαντικών κουκκίδων, δεύτερον την εναπόθεση στρωμάτων λεπτού υμενίου των ίδιων υλικών. Μετά από αυτό, θα περιγραφούν όλες οι διαδικασίες κατασκευής συσκευών ηλιακών κυψελών καθώς και μια έρευνα σχετικά με την επίδραση του πάχους / απορρόφησης στρώματος QD στην απόδοση της συσκευής.

Στο τέλος της διατριβής, παρουσιάζεται το συμπέρασμα από ολόκληρη την εργασία και κάποιες κατευθυντήριες γραμμές για μελλοντικές εξελίξεις και πορείες.

Κεφάλαιο 2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Σχεδιάζοντας ένα ηλιακό κύτταρο ευαισθητοποιημένο με κβαντικές κουκκίδες

Με βάση όσα εισήχθησαν στο πρώτο κεφάλαιο, έχει πλέον καθιερωθεί ότι κατά το σχεδιασμό ενός ηλιακού κυττάρου, πρέπει να ακολουθούνται ορισμένοι περιορισμοί και αρχές, όπως

1. να εφαρμόσει μια διάταξη ενεργού στρώματος ως διασταύρωση p-n σε ηλιακές κυψέλες Si ή ένα συγκεκριμένο στοιχείο που παρέχει την ίδια λειτουργικότητα για να λάβει χώρα το φωτοβολταϊκό φαινόμενο,
2. να επιτρέψει στους παραγόμενους φωτοφορείς (ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών) να προσελκύονται και να μεταφέρονται πριν από οποιαδήποτε διαδικασία ανασυνδυασμού λόγω της έλξης Coulomb [1],
3. για τη συλλογή της διαφοράς τάσης συσσώρευσης μεταξύ των δύο πλευρών των υλικών μεταφοράς χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια, με χαμηλή αντίσταση και μειώνοντας το φαινόμενο σκίασης από το φωτιζόμενο ηλεκτρόδιο,
4. να εξασφαλιστεί το σωστό ενεργειακό σχήμα στους παραγόμενους φωτοφορείς προκειμένου να μεταφερθούν στα ηλεκτρόδια με τις λιγότερες δυνατές πηγές ανασυνδυασμού· με άλλα λόγια, να σχεδιάσει το σωστό ενεργειακό επίπεδο (E_C και E_V) που κάθε στρώμα πρέπει να παρουσιάσει στο επόμενο,
5. να στοχεύσει σε οικολογικά πράσινα υλικά και διαδικασίες καθώς και στο χαμηλό μελλοντικό κόστος.

Ο προτεινόμενος σχεδιασμός μας που βασίζεται σε μια δομή ευαισθητοποιημένου ηλιακού κυττάρου Quantum Dot (QDSSC) μπορεί να δηλωθεί σε τρία στρώματα σε σχέση με το καθήκον που τους έχει ανατεθεί στο ηλιακό κύτταρο:

- ένα στρώμα παραγωγής φορτίου (στρώμα Quantum Dot)
- ένα στρώμα μεταφοράς φορτίου (στρώμα οξειδίου μετάλλων)
- στρώματα συλλογής φορτίου (ηλεκτρόδια πλάτης και κορυφής)

Επομένως, αυτό το κεφάλαιο θα ξεκινήσει με μια περιγραφή καθενός από αυτά τα στρώματα ξεκινώντας από το προτεινόμενο στρώμα παραγωγής φορτίου, όπου συμβαίνει η απορρόφηση φωτονίων. Στη συνέχεια, θα περιγράψουμε το στρώμα μεταφοράς φορτίου, όπου οι φορείς (ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών) μετατοπίζονται ο ένας από τον άλλο για να αποφευχθεί ο ανασυνδυασμός. Τέλος, θα ασχοληθούμε με τα τελευταία στρώματα, τα οποία είναι τα ηλεκτρόδια ή τα στρώματα συλλογής.

Το αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα για ολόκληρο το σχέδιο θα ολοκληρώσει αυτό το μέρος.

2.2 Στρώμα παραγωγής φόρτισης (QD)

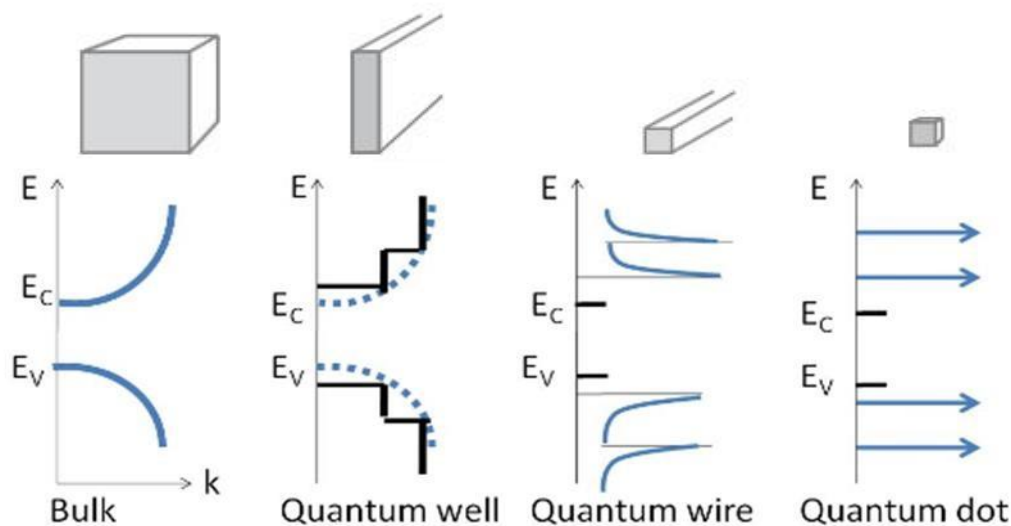
Ας ξεκινήσουμε το σχεδιασμό μας από το στρώμα παραγωγής φορτίου, δεδομένου ότι είναι η καρδιά του ηλιακού μας κυττάρου. Ο σχεδιασμός μας θα απομακρυνθεί από τα χύδην στρώματα και τον περιορισμό τους, φτάνοντας σε νανοδομημένα υλικά. Τέτοιες δομές, συμπεριλαμβανομένων των κβαντικών φρεατίων "2D", νανοκαλωδίων ή νανοσωλήνων "1D" και κβαντικών κουκκίδων "0D". Παρουσιάζουν μεγαλύτερες δυνατότητες βελτίωσης της απόδοσης των ηλιακών κυψελών βελτιώνοντας τη διαδικασία απορρόφησης φωτονίων [2-4].

Με τη μειωμένη υλική διάσταση και πηγαίνοντας στο κβαντικό επίπεδο του πλέγματος, έχει σημειωθεί ότι η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) - ο αριθμός των διαφορετικών καταστάσεων σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο που επιτρέπεται να καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια - ανταποκρίνεται έχοντας διακριτά επίπεδα ενέργειας και αρχίζει να χάνει τη συνεχή λειτουργία της ενέργειας.

Όταν ένα υλικό έχει διαστάσεις αρκετά μικρές (10nm ή λιγότερο) για να επηρεάσει την ηλεκτρονική πυκνότητα των καταστάσεων του, όπως απεικονίζεται στο (Εικ. 18), το υλικό παρουσιάζει περιορισμένη πυκνότητα καταστάσεων. Κατά συνέπεια, ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης τέτοιων κβαντικά περιορισμένων υλικών είναι ότι τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών μπορούν να περιοριστούν σε μια κβαντική δομή (φρεάτιο, σύρμα ή κουκκίδα), οδηγώντας σε αύξηση της πυκνότητας φορέα σε ενέργειες κοντά στην άκρη της ζώνης και υψηλότερη θερμική σταθερότητα.

Αυτό το σχήμα θεωρείται ιδιαίτερα για οπτοηλεκτρονικές συσκευές υψηλής απόδοσης, συμπεριλαμβανομένων των ηλιακών κυψελών, τα υλικά δομής QD ήταν πολλά υποσχόμενα λόγω:

- Bandgap που εξαρτάται από το μέγεθος
- Ο υψηλός συντελεστής μοριακής απόσβεσης
- Δυνατότητα επεξεργασίας λύσης
- μεγάλες διπολικές ροπές
- φωτοσταθερότητα
- υψηλοί συντελεστές οπτικής απορρόφησης



Σχήμα 18: Σχηματική άποψη της ανακατανομής της πυκνότητας καταστάσεων για έναν ημιαγωγό σε διαφορετικές διαστατικές δομές [5].

Επιπλέον, υπάρχει μια ισχυρή σχέση μεταξύ της περιορισμένης ενέργειας και του μεγέθους των υλικών κβαντικών κουκκίδων όταν αυτή η τελευταία είναι μικρότερη από την ακτίνα εξιτονίων Bohr, η οποία ορίζεται ως ο ελάχιστος φυσικός διαχωρισμός μεταξύ ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και των αντίστοιχων οπών τους στη ζώνη σθένους (Πίνακας I). Από την άλλη, ο ασθενής περιορισμός συμβαίνει όταν το μέγεθος είναι 2 έως 4 φορές υψηλότερο από την ακτίνα εξιτονίου Bohr.

Πίνακας 1: Ακτίνα εξιτονίου Bohr στο χάσμα ζώνης [6-8].

Μαλικός	Bandgap (eV)	Ακτίνα εξιτονίου Bohr (nm)
CdSe	2.87	5.3
CdS	2.67	4.5
CdTe	2.43	5.8
InAs	1.5	15
InP	1.43	28.0
Ge	1.35	15
Si	0.41	40
As	0.354	34
Sb	0.17	65.6

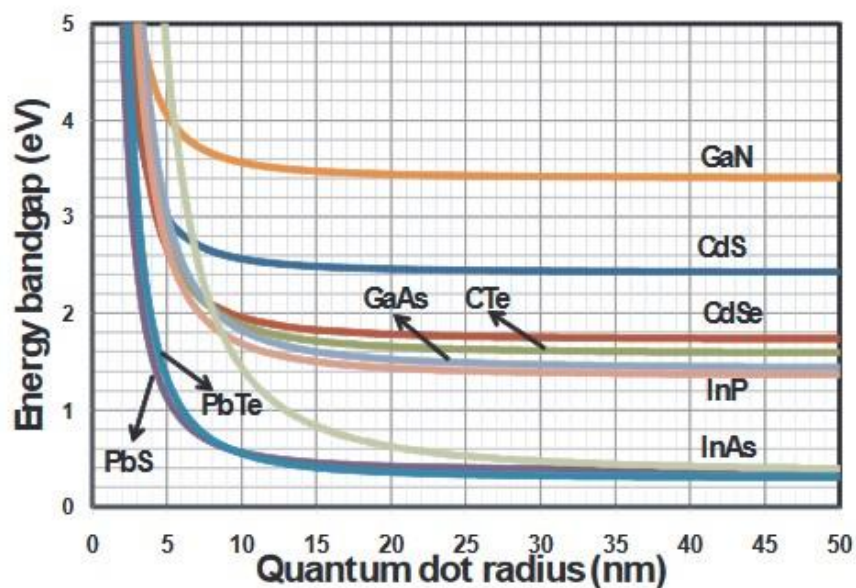
Το

κενό ζώνης (E_{QD}) για τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις για περιορισμό QD ορίζεται από:

$$E_{QD} = E_{\text{χωμα}} + \frac{2}{d^2} (m_e - m_h) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

Όπου ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά, m_e και m_h είναι η μειωμένη μάζα του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών αντίστοιχα και d είναι η διάμετρος νανοκρυστάλλου. Παρατηρώντας τον πρώτο όρο στη δεξιά πλευρά περιγράφει την τιμή ενεργειακού χάσματος του όγκου, ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύει σωματίδιο σε ένα μοντέλο κβαντικού περιορισμού κουτιού και ο τρίτος όρος περιγράφει λεπτομερώς την έλξη Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής (exciton). Καθώς η ακτίνα της κβαντικής κουκκίδας μειώνεται, ο όρος έλξης Coulomb θα μπορούσε να παραμεληθεί σε σύγκριση με τον δεύτερο όρο στους υπολογισμούς. Επομένως, η εξίσωση δείχνει ότι οι ιδιοτιμές ενέργειας εύρους ζώνης αυξάνονται καθώς μειώνεται το μέγεθος της κβαντικής κουκκίδας. [9]

Έτσι, ο συντονισμός του μεγέθους των κβαντικών κουκκίδων (QD) για αυτό το στάδιο ωφελεί το σχεδιασμό στη μεγιστοποίηση της απορρόφησης του προσπίπτοντος φωτός κατά τον φωτισμό του φωτοβολταϊκού κυττάρου (Εικ. 19).



Σχήμα 19: Σχέση χάσματος ζώνης προς μέγεθος για διαφορετικές κβαντικές κουκκίδες με βάση το υλικό [10].

Προκειμένου να γίνει καλύτερη χρήση των φωτονίων χαμηλής ενέργειας του ηλιακού φάσματος, έχουν εισαχθεί κβαντικές δομές χαμηλών διαστάσεων σε δομές p-i-n και σε διαφορετικά συστήματα αυτοσυναρμολογούμενων κβαντικών κουκκίδων (QD) [10-11]. Θεωρητικά, αυτή η ενσωμάτωση των QD στην εγγενή περιοχή των ηλιακών κυττάρων p-i-n μπορεί πράγματι να επεκτείνει τη φωτοαπόκρισή τους σε ένα ευρύτερο εύρος μήκους κύματος.

2.2.1 Στοχευμένες QD για το σχεδιασμό ηλιακών κυψελών

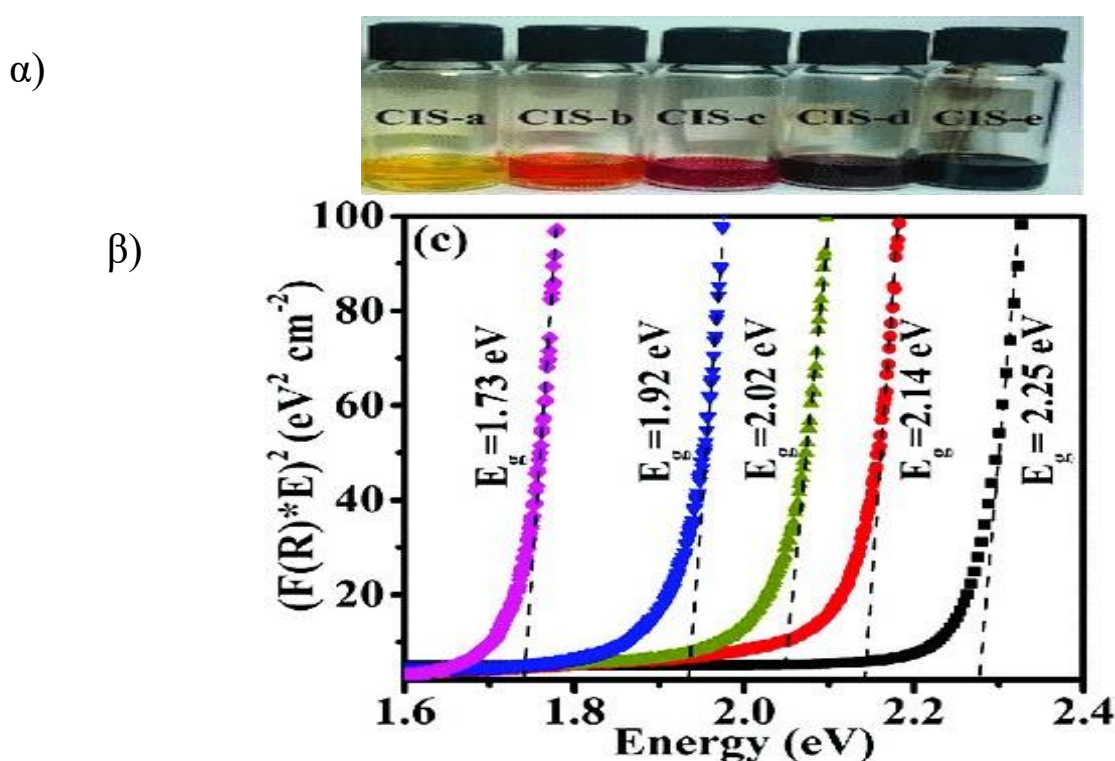
Όπως φαίνεται στο (Εικ. 19), πολλά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο σχεδιασμό του QDSSC. Ωστόσο, μόνο λίγα από αυτά έχουν τις ιδιότητες που ταιριάζουν πλήρως ή σχεδόν πλήρως με τα κριτήριά μας, ειδικά για τα μη τοξικά και μη σπάνια στοιχεία. Στη συνέχεια, απορρίπτονται.

2.2.1.1 Σουλφίδιο χαλκού-ινδίου (CIS)

Το σουλφίδιο του χαλκού-ινδίου (CIS) έχει αναδειχθεί ως ένα νέο υλικό ημιαγωγών με υψηλό δυναμικό σε εφαρμογές εκπομπής και απορρόφησης φωτονίων [12]. Λόγω της σχετικά χαμηλής τοξικότητάς του (που δεν περιέχει βαρέα μέταλλα στη δομή του) σε σύγκριση με τα Cd και Pb, οι υψηλοί συντελεστές απορρόφησης με καλά ταιριαστό χάσμα

ζώνης (1,5 eV) σε χύδην υλικό και το ευρέως ρυθμιζόμενο εύρος μήκους κύματος εκπομπής [13]. Το μόνο μειονέκτημα του είναι η περιεκτικότητά του σε ίνδιο.

Με βάση αρκετές μελέτες, οι οπτικές ιδιότητες των συνθετικών CIS QD μπορούν να συντονιστούν μεταβάλλοντας το μέγεθός τους. Εμφανίζονται έτσι ως κίτρινο (a: 2.5nm), πορτοκαλί (b: 3.0nm), κόκκινο (c: 3.5nm), σκούρο κόκκινο (d: 4.5nm) και καφέ (e: 5.5nm) (Εικ. 20) [14].

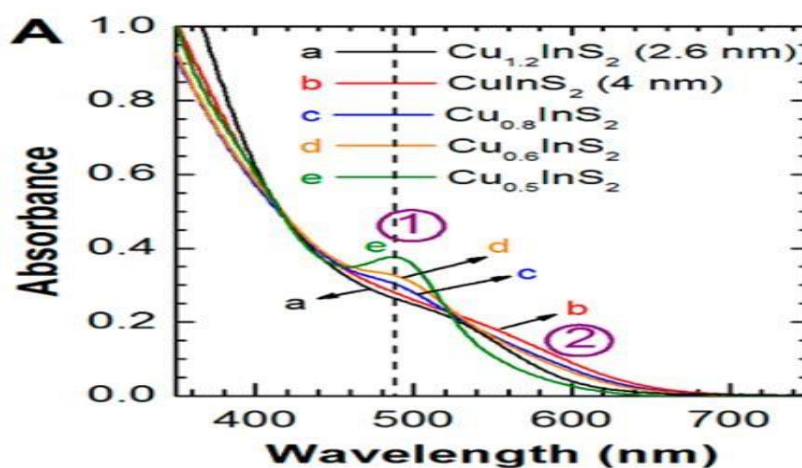


Σχήμα 20: α) αλλαγή χρώματος σε σχέση με το μέγεθος QD. β) αντίστοιχο οικόπεδο Tauc [14].

Επιπλέον, η δυνατότητα αλλαγής της αναλογίας Cu:In αυξάνει τη δυνατότητα ρύθμισης στη μηχανική bandgap, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2. Η απορρόφηση QD που φαίνεται στο (Σχήμα 21) απεικονίζει την πιθανότητα δύο ανεξάρτητων μεταβάσεων ηλεκτρονίων, μιας άμεσης και μιας έμμεσης. [15-19]

Πίνακας 2: Tunability bandgap των CIS QD με αναλογία Cu/In [18].

	[Cu]:[In] precursors	[Cu]:[In] ICP	size by STEM (nm)	sample name
ε	1.0	1.26 ± 0.06	2.6 ± 0.4	Cu _{1.2} InS ₂ (2.6 nm)
b	1.0	1.14 ± 0.12	4.0 ± 0.6	CuInS ₂ (4.0 nm)
c	0.7	0.77 ± 0.03	2.5 ± 0.3	Cu _{0.8} InS ₂
d	0.5	0.61 ± 0.02	2.6 ± 0.4	Cu _{0.6} InS ₂
e	0.25	0.48 ± 0.02	2.5 ± 0.2	Cu _{0.5} InS ₂



Σχήμα 21: Σύνθεση και εξαρτώμενα από το μέγεθος φάσματα απορρόφησης των QD CIS [18].

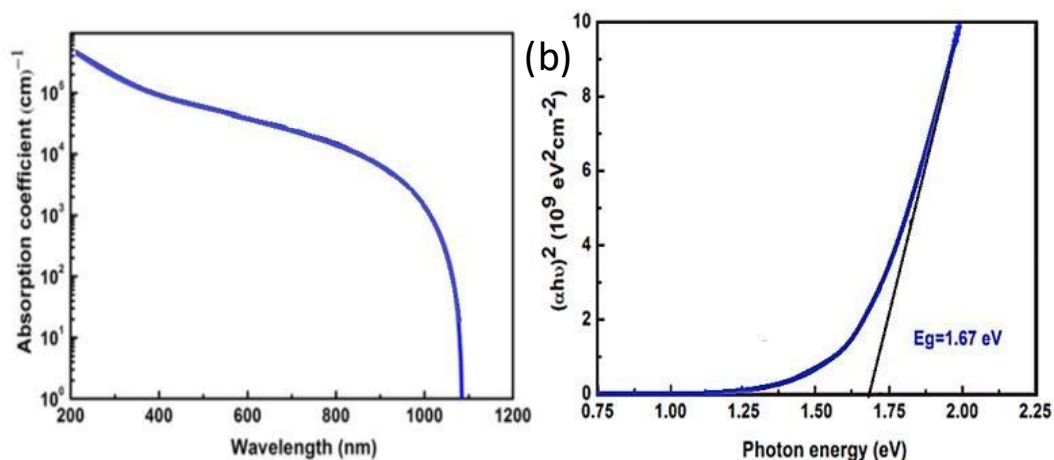
2.2.1.2 ZnSnN₂

Η οικογένεια ημιαγωγών Zn-IV-N₂ αντιπροσωπεύει μια πιθανή εναλλακτική λύση στοιχείων άφθονων στη γη για φωτοβολταϊκές εφαρμογές και εφαρμογές φωτισμού, με προβλεπόμενο εύρος εύρους ζώνης από ~0,6 έως ~5 eV ανάλογα με το στοιχείο IV και τη σύνθεση. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι το ZnSnN₂ έχει άμεση ενέργεια χάσματος ζώνης 1,7 eV που μπορεί να χωρέσει σε πολυενεργειακά σχήματα [20]. Σε αντίθεση με το ίνδιο, ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος ανακυκλώνονται ήδη σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως. Είναι ένα μέγεθος μικρότερο της ζήτησης και λιγότερο δαπανηρό, παρέχοντας έτσι τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά οφέλη. Όπως και το InGaN, τα κράματα αυτής της οικογένειας μπορούν να έχουν κενά ζώνης που εκτείνονται από το εγγύς υπέρυθρο έως το

εγγύς υπεριώδες και ως εκ τούτου ταιριάζουν καλά με το ηλιακό φάσμα, καθιστώντας τα υποψήφια για φωτοβολταϊκές εφαρμογές [21], καθώς και ενδιαφέρον για φωτισμό στερεάς κατάστα

σης
(Σχήμα
22).

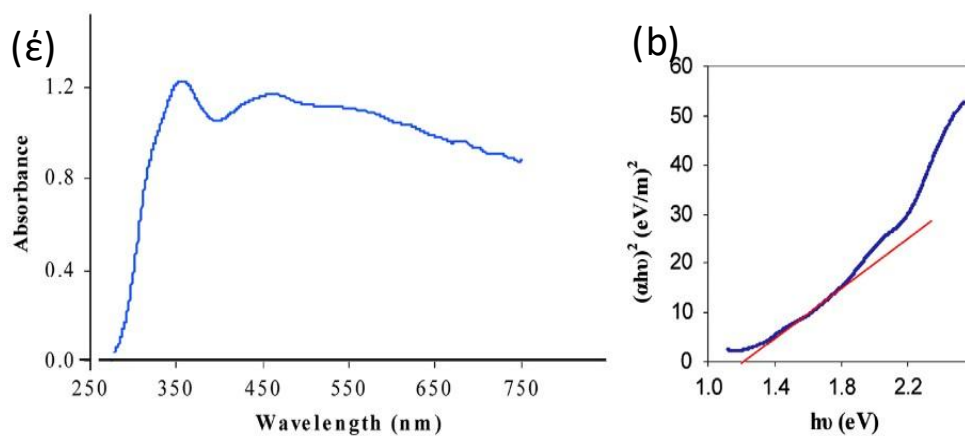
α)



Σχήμα 22: Ιδιότητες του φιλμ ZnSnN_2 περίπου 300 nm α) Φάσμα απορρόφησης UV-vis β) προσδιορισμός κενού ζώνης χρησιμοποιώντας το μοντέλο Tauc [22].

2.2.1.3 Υλικό περοβσκίτη με βάση το χαλκό

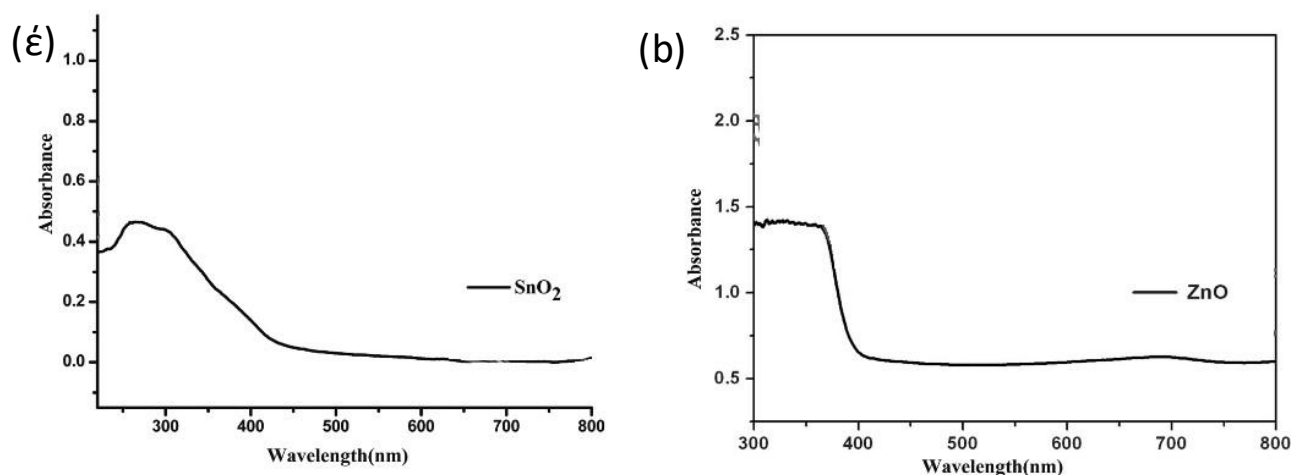
La_2CuO_4 νανοσωματίδια των 40-50 nm έχουν συντεθεί [23]. Παρουσίασαν μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στην περιοχή UV-vis (200-800 nm) (Σχήμα 23α). Έχει συναχθεί το συμπέρασμα ότι αυτό το υλικό έχει άμεση τιμή χάσματος ζώνης 1,24 eV, η οποία βρίσκεται σχεδόν ιδανικά στο εύρος της αποτελεσματικής απορρόφησης φωτός (Σχήμα 23β).



Σχήμα 23: Ιδιότητες νανοσωματιδίων La_2CuO_4 : α) Φάσμα απορρόφησης UV-vis β) προσδιορισμός χάσματος ζώνης [23] (πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή απορρόφησης υψηλότερη από 1 είναι μη φυσική τιμή, αλλά αναφέρεται έτσι από τους συγγραφείς).

2.3 Στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (MOs)

Διάφορα μεταλλικά οξείδια υλικά, όπως οξείδιο ψευδαργύρου (ZnO), ντοπαρισμένο με αλουμίνιο (3%), οξείδιο ψευδαργύρου (AZO), διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και οξείδιο κασσιτέρου (IV) (SnO_2), έχουν διερευνηθεί ως υλικά στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων για QDSSCs λόγω ιδιαίτερων πλεονεκτημάτων. Για παράδειγμα, τα SnO_2 και ZnO (Εικ. 24a και 24b, αντίστοιχα), και τα δύο, έχουν ευρύ ηλεκτρονικό χάσμα ζώνης ως υλικά ημιαγωγών (3.2eV και 3.6eV, αντίστοιχα) και υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων χύδην ($205\text{-}300\text{ cm}^2/\text{V.s}$). [24, 26]



Σχήμα 24: Φασματοσκοπία UV-vis α) SnO_2 , β) ZnO [23-26].

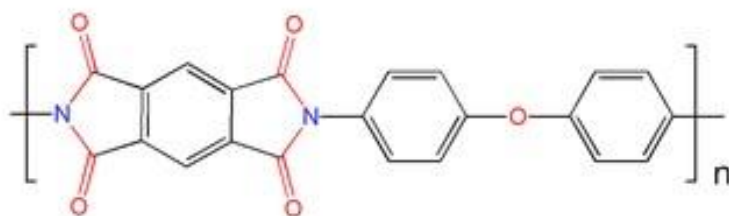
Με βάση αυτό, τέτοια στρώματα MO έχουν ήδη παράσχει οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, αποτελέσματα χαλάρωσης παραμόρφωσης, μηχανισμούς διαχωρισμού φορτίου και σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας [27]. Σε αυτή την εργασία, στηρίζομαστε στις γνώσεις που αποκτήθηκαν από ένα προηγούμενο έργο που επέτρεψε τον προσδιορισμό βελτιστοποιημένων παραμέτρων απόθεσης για την κατασκευή των MO.

2.4 Στρώμα συλλογής φορτίου (ηλεκτροδία)

Τα υλικά στρώματος ηλεκτροδίων πρέπει να είναι ικανά να συλλέγουν τα φορτία και να τα διαβιβάζουν σε εξωτερικό φορτίο. Υλικά όπως τα TCOs (Transparent Conductive Oxides) χρησιμοποιούνται ως στρώματα ηλεκτροδίων για νέα σχέδια ηλιακών κυψελών, ένα παράδειγμα για τέτοιες ομάδες το ITO (Indium Tin Oxide) και το FTO (Fluorine Doped Tin Oxide) [28]. Τα μειονεκτήματά τους είναι η διαθεσιμότητα ινδίου (σπάνιο στοιχείο), η αστάθεια παρουσία οξέος ή βάσης, η περιορισμένη διαφάνεια στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή, καθώς και η μείωση της κινητικότητας των ηλεκτρονίων που προκαλείται από ελαττώματα δομής FTO [29]. Αυτά τα ελαττώματα (ρωγμές) σχηματίζονται κάθε φορά που ασκείται φυσική πίεση στο TCOs. In προκειμένου να στοχεύσει την ευελιξία της συσκευής, τα στρώματα γραφενίου φαίνονται πολλά υποσχόμενα για μια τέτοια λειτουργικότητα.

2.4.1 Kapton ως υπόστρωμα

Το Kapton (Εικ. 25) έχει περισσότερα από 40 χρόνια αποδεδειγμένης απόδοσης ως υλικό επιλογής σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν ευελιξία και λειτουργία υπό υψηλή θερμοκρασία (μέγιστο 450°C), υψηλή πίεση και ποικιλία αντοχής σε χημικά. [46,47]



Εικόνα 25: Μembrάνη πολυϊμιδίου DuPont™ Kapton® (ΣΕΙΡΑ PV9100)

Επικρατώντας με χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, υψηλή θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης και χαμηλή συρρίκνωση του Kapton, τέτοιες μεμβράνες συμβάλλουν στην ελαχιστοποίηση της τάσης στη διεπαφή με άλλα υλικά, τόσο κατά την επεξεργασία όσο και κατά την τελική χρήση σε ακραίες θερμοκρασίες. Η θερμική σταθερότητα των μεμβρανών Kapton είναι εξαιρετική και επιτρέπει θερμοκρασίες επεξεργασίας άνω των 400°C.

2.4.2 Το γραφένιο ως ηλεκτρόδια

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης γραφενίου ως ηλεκτροδίου είναι στις περιβαλλοντικές, θερμικές και φωτοσταθερές ιδιότητές του που προκαλούν μεγάλη ανησυχία για μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Το γραφένιο, γραφίτης μονής στρώσης, είναι τότε ένας ελκυστικός υποψήφιος για εύκαμπτα διαφανή αγωγίμα ηλεκτρόδια (TCE) για ηλιακές κυψέλες, δεδομένου ότι πληροί όλες τις προϋποθέσεις σχετικά με τις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες. [30]

Ο Πίνακας III συνοψίζει και συγκρίνει τις τυποποιημένες ιδιότητες ηλιακών κυψελών για διαφορετικά υλικά ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται για QDSSCs. Δεδομένου ότι όλα τα κύτταρα είναι διαφορετικής φύσης, είναι δύσκολο να εκπονηθεί ποσοτική μελέτη. Παρ'όλα αυτά, μια ποιοτική σύγκριση στην τιμή FF δείχνει τα πλεονεκτήματα του γραφενίου μειώνοντας την αντίσταση πρόσβασης (και αυξάνοντας έτσι το FF).

Πίνακας 3: Έρευνα ηλεκτροδίων που δείχνει τις διάφορες παραμέτρους (J_{sc} , V_{oc} , FF και απόδοση).

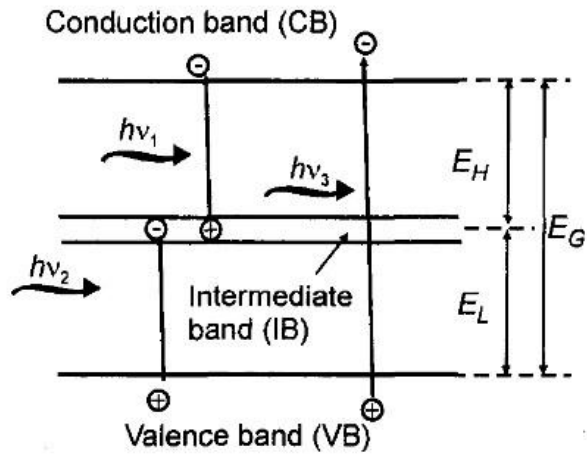
Ηλεκτρόδιο	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	$\Gamma\Phi$	η	Σχετ
Γραφένιο	7.70	0.68	0.54	2.82	[31]
Γραφένιο	16.99	0.747	0.536	6.81	[32]
Γραφένιο	6.12	0.64	0.56	2.19	[33]
Γραφένιο	5.60	0.70	0.6	2.3	[34]
Γραφένιο	14.3	0.54	0.653	5.69	[34]
Γραφένιο	8.11	0.72	0.46	2.64	[35]
Γραφένιο	6.42	0.70	0.16	0.74	[36]
Σημ.	10	0.74	0.58	5	[37]
Σημ.	6.09	0.46	0.38	1.06	[38]
MoO/ Al	17.9	0.52	0.48	4.46	[39]
MoO/Ag	18.7	0.53	0.48	4.53	[39]
MoO/Au	17.4	0.54	0.47	4.41	[39]

Ωστόσο, υπάρχουν διαφορετικές τεχνικές απόθεσης και βρίσκονται ακόμη υπό διερεύνηση. Πολλές μελέτες σήμερα διερευνούν την εναπόθεση γραφενίου ως κάτω και πάνω ηλεκτρόδια για συσκευές ηλιακών κυψελών. Αν και έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος, η έρευνα βρίσκεται ακόμη στα αρχικά της στάδια και πολλές προκλήσεις πρέπει ακόμη να αντιμετωπιστούν και να επιλυθούν όσον αφορά τη βελτίωση της διεπιφανειακής επαφής με το ενεργό στρώμα, τη μέθοδο απόθεσης και τις ιδιότητες αγωγιμότητας. [48]

2.5 Ενεργειακό σχέδιο του σχεδιασμού

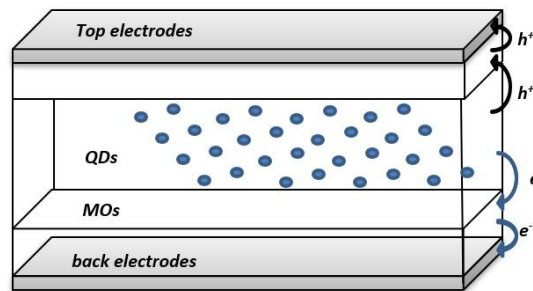
Τα νανοϋλικά και οι νανοδομές που έχουν εισαχθεί, όπως τα QD, θα επιτρέψουν τη χρήση μιας ενεργειακής διαμόρφωσης γνωστής ως «ηλιακή κυψέλη ενδιάμεσου χάσματος ζώνης» για το σχεδιασμό μας.

Η διαμόρφωση ενέργειας ηλιακών κυψελών ενδιάμεσου χάσματος ζώνης (IB) έχει πολλαπλά επίπεδα ενέργειας υπο-χάσματος που εμπλέκονται στην απορρόφηση των φωτεινών κυμάτων (φωτονίων) και όχι μόνο ένα σταθερό ενιαίο χάσμα ζώνης όπως αυτό που είναι γνωστό σε έναν συμβατικό ημιαγωγό (κλασική διασταύρωση p-n). Τα πολλαπλά φωτόνια που απορροφώνται σε αυτές τις υποζώνες θα σήμαιναν γενικά υψηλότερη απόδοση. Αν και αυτή η έννοια (IB) ερευνήθηκε σταδιακά ως μια πιθανότητα βελτίωσης της απόδοσης των ηλιακών κυψελών από τη δεκαετία του '60 [40], πιο πρόσφατες θεωρητικές μελέτες μιας μετάβασης ζώνης ηλεκτρονίων έχουν προβλέψει, σε ιδανικές συνθήκες, δυνητική απόδοση έως και 63% [41]. Επομένως, η εφαρμογή αυτής της έννοιας θα βοηθήσει στη διέλευση από το όριο Shockley-Queisser των συμβατικών χύδην υλικών υπό τις ίδιες συνθήκες φωτισμού. Στο (Εικ. 26), η εικόνα δείχνει το διάγραμμα ενεργειακής ζώνης της ιδανικής ενδιάμεσης ζώνης στο ηλιακό κύτταρο. Μπορούν να παρατηρηθούν οι συνήθεις ζώνες: ζώνη αγωγιμότητας (CB) και ζώνη σθένους (VB) και ενδιάμεση ζώνη (IB) στη μέση. Εκτός από τη συνήθη μετάβαση ηλεκτρονίων μεταξύ VB και CB που αντιστοιχεί σε ένα ενεργειακό επίπεδο (E_G), υπάρχουν δύο πρόσθετες μεταβάσεις απορρόφησης ενέργειας τότε: από VB σε IB και από IB σε CB που αντιστοιχούν σε επίπεδα ενέργειας E_L και E_H , αντίστοιχα. [42]



Σχήμα 26: Σχηματική απεικόνιση του υλικού της ενδιάμεσης ταινίας [42].

Σύκο. Το σχήμα 27 σκιαγραφεί τη δομή του ενεργού στρώματος στο ηλιακό κύτταρο, με το υλικό QD μεταξύ των απαραίτητων στρωμάτων που απαιτούνται για την εξαγωγή του φωτορεύματος.



Εικόνα 27: Σκίτσο του ηλιακού κυττάρου ενδιάμεσης ζώνης QD.

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να συνοψιστεί σε μια ακολουθία γεγονότων που πρέπει να λάβουν χώρα μέσα στο κύτταρο. Αυτή η ακολουθία παρουσιάζεται στο Σχ. 28.



Σχήμα 28: Σχέδιο μετατροπής ηλιακής ενέργειας.

Ξεκινά με την απορρόφηση του φωτός που παράγει φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές), στη συνέχεια ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων από τις οπές τυχαίνει να καταλήγει στη μεταφορά και συλλογή τους από τα ηλεκτρόδια.

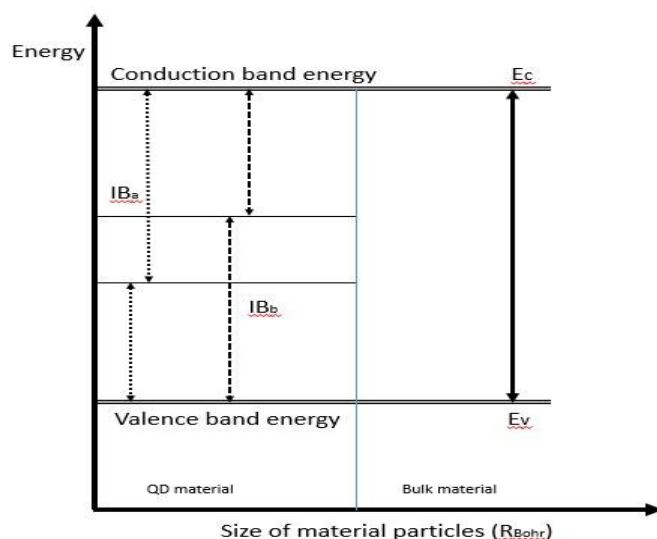
2.5.1 Απορρόφηση φωτονίων

Η ενέργεια που λαμβάνεται από τα φωτόνια του ηλιακού φάσματος θα αυξηθεί αναλογικά με το αυξανόμενο εύρος μήκους κύματος που απορροφάται. Μην ξεχνάτε ποτέ ότι η ενέργεια φωτονίων που είναι μεγαλύτερη από αυτή που ζητείται για την απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου θα απελευθερωθεί στο υλικό ως θερμική ενέργεια, μειώνοντας έτσι την απόδοση.

2.5.2 Παραγωγή φορέων φόρτισης

Η απορρόφηση φωτός προκαλεί τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Προκειμένου να συλλεχθεί η δυνητική ενέργεια αυτού του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών πάνω από ένα εξωτερικό φορτίο, τα ζεύγη πρέπει να διαχωριστούν χωρικά χρησιμοποιώντας το ημιαγώγιμο στρώμα οξειδίου (TiO_2 , ZnO , SnO_2 κ.λπ.) με QD προσαρτημένα σε αυτό. Ο σχεδιασμός θα έχει ένα ευρύ χάσμα ζώνης και ενδιάμεσο για να κατευθύνει τα ηλεκτρόνια και τις οπές στη δεξιά μετατόπιση και να λειτουργεί ταυτόχρονα ως εμπόδιο για αντίστροφη κίνηση. Το σχήμα 29 απεικονίζει μια τέτοια συμπεριφορά και

δείχνει ένα παράδειγμα των ενεργειακών επιπέδων και υποεπιπέδων του στρώματος απορρόφησης.



Σχήμα 29: Ευθυγράμμιση ενεργητικής μεταφοράς ηλεκτρονίων σε υλικό QD (IB) και χύδην υλικά άμεσο χάσμα ζώνης σε ημιαγωγούς.

Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας μεταφέρονται από το στρώμα απορρόφησης στο λεπτό υμένιο MO. Αυτή η μεταφορά συμβαίνει από τη διαφορά στις λειτουργίες εργασίας μεταξύ των δύο υλικών [43, 44].

2.5.3 Συλλογή φορέα

Μόλις τα ηλεκτρόνια μεταφερθούν στα MO, οι μοναδικές ιδιότητες γεωμετρίας των MO θα συλλάβουν τα φωτοπαραγόμενα φορτία και θα τα μεταφέρουν σε ηλεκτρόδια. Επιπλέον, τα εγχυόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται άμεσα και πολύ σύντομα στα ηλεκτρόδια.

Με αυτόν τον τρόπο, ολοκληρώνεται ένας κύκλος: τα φωτόνια απορροφώνται από νανοσωματίδια ημιαγωγών και οι φωτοπαραγόμενοι φορείς φορτίου μεταφέρονται στα ηλεκτρόδια από δομές μεταλλικών οξειδίων ευρείας ζώνης. Σε κάθε βήμα, μπορεί να συμβεί ο ανασυνδυασμός ηλεκτρονίου και οπής, εμποδίζοντας τη συμβολή τους στο εξωτερικό ρεύμα. Εκτός από τους θεμελιώδεις περιορισμούς της συσκευής, όπως το πόσο φως μπορεί να απορροφηθεί, αυτές οι απώλειες ανασυνδυασμού περιορίζουν τη συνολική μέγιστη απόδοση της συσκευής και ως εκ τούτου πρέπει να ελαχιστοποιηθούν με όλα τα δυνατά μέσα. Επιπλέον, η μεταφορά φορτίου είναι απαραίτητη, ειδικά στην περίπτωση χρήσης ενός

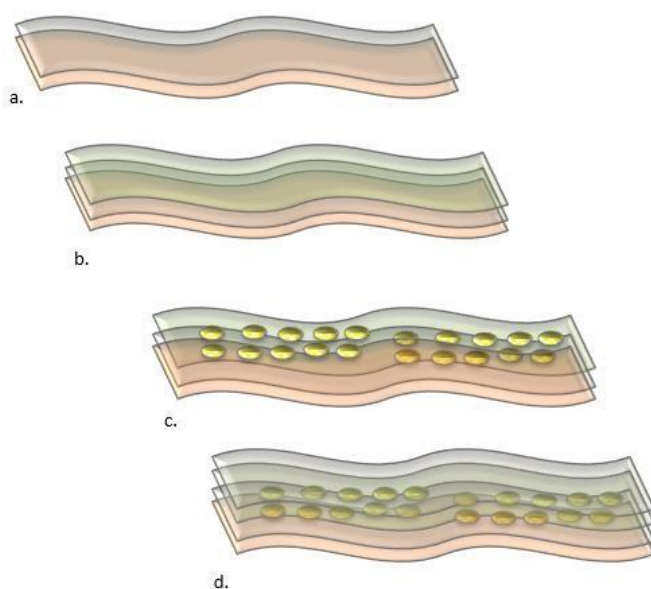
συνδετήρα, όπου πρέπει να εκτελεστεί μια διαδικασία ανταλλαγής συνδέτη για τη βελτίωση της μεταφοράς φορτίου. Στο σχεδιασμό μας, συνδέτη θα ήταν ένα πρόβλημα για τη διάρκεια του ηλιακού κυττάρου που πιστεύεται ότι δεν θα χρησιμοποιηθούν.

Η ανάγκη για βιώσιμες, υψηλής απόδοσης, ελαφριές και ευέλικτες ηλιακές κυψέλες μπορεί να επιτευχθεί με την επιλογή ενός οικολογικού πράσινου υλικού με κατάλληλες νανοδομές στο σχεδιασμένο ηλιακό κύτταρο.

Καθώς τα ηλεκτρόδια αποτελούν ένα από τα κύρια δομικά στοιχεία των ηλιακών κυψελών, είναι πολύ σημαντικό να εργαστούμε για τη βελτίωση των ηλεκτρικών, χημικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων τους για τη βελτίωση της απόδοσης των ηλιακών κυψελών.

2.6 Συμπέρασμα: το σχέδιο κατασκευής

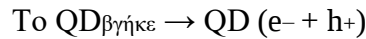
Η κατασκευή του ηλιακού κυττάρου ξεκινά από το κάτω ηλεκτρόδιο, το οποίο είναι κατασκευασμένο από ένα λεπτό αγωγίμο στρώμα που εναποτίθεται σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα. Ένα υλικό δότη (απορροφητής παραγωγής φωτός/ηλεκτρονίων) - δέκτης (επιλογέας ηλεκτρονίων και μεταφορέας στα ηλεκτρόδια) πρέπει στη συνέχεια να εναποτεθεί πάνω του ως ενεργό φωτοβολταϊκό συστατικό, όπως φαίνεται στο Σχήμα. 30.



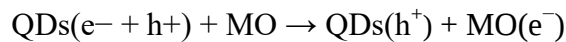
Σχήμα 30: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας κατασκευής ηλιακών κυψελών:

- α) εναπόθεση ηλεκτροδίων πυθμένα σε εύκαμπτο υπόστρωμα,
β) Εναπόθεση μεταλλικού οξειδίου, γ) σύνθεση κβαντικών κουκκίδων, δ) εναπόθεση ηλεκτροδίων κορυφής.

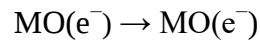
Το ενεργό στρώμα αποτελείται από δύο διαφορετικές ομάδες υλικών, καθεμία από τις οποίες είναι αφιερωμένη σε μια συγκεκριμένη λειτουργικότητα. Η διαδικασία μετατροπής ξεκινά όταν τα QD απορροφούν για πρώτη φορά φωτόνια, τοποθετώντας τα σε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση $QD + Ph \text{ οtonενέργεια} \rightarrow QD_{\text{εξεργχεται}}$. Λίγο μετά την απορρόφηση, τα ηλεκτρόνια και οι οπές χαλαρώνουν στην πιο διεγερμένη ενεργειακά ευοίωνη κατάστασή τους, δηλαδή στις άκρες της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους, αντίστοιχα, δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών:



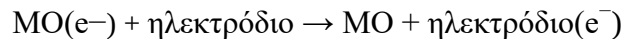
Προκειμένου να συλλεχθεί η δυνητική ενέργεια αυτών των ζευγών μέσω εξωτερικού φορτίου, τα ηλεκτρόνια και οι οπές πρέπει να διαχωριστούν χωρικά. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων που απεικονίζεται από:



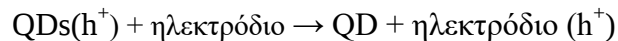
Μέσω της οποίας ένα ηλεκτρόνιο κινείται από τη ζώνη αγωγιμότητας QD στη ζώνη αγωγιμότητας MO. Μόλις διαχωριστεί χωρικά από τη φωτοπαραγόμενη οπή, το ηλεκτρόνιο πρέπει στη συνέχεια να διασχίσει το στρώμα MO:



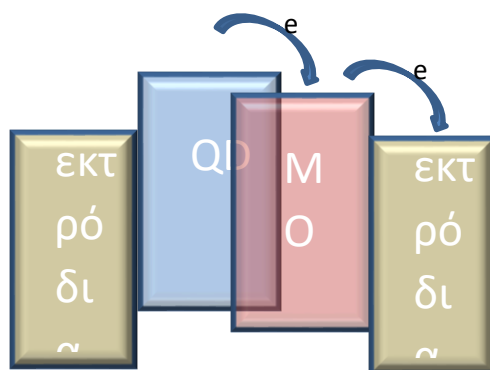
Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο κύκλωμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας



Εν τω μεταξύ, η οπή που δημιουργείται από τη φωτογραφία που παραμένει στη ζώνη σθένους QD μετατοπίζεται από το στρώμα μεταφοράς οπών:



το οποίο στη συνέχεια πρέπει να διαχυθεί χωρικά μακριά από το στρώμα QD στο ηλεκτρόδιο [44]. Αυτή η αρχή παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ. 31.



Σχήμα 31: Σχηματική άποψη της μεταφοράς φορέα εντός του απορροφητικού στρώματος που αποτελείται από QD και στρώμα MO.

Αυτές οι πιθανές επιδράσεις θα μελετηθούν λεπτομερώς σε αυτή τη διατριβή για να διερευνηθεί η λειτουργία των ηλιακών κυψελών ενδιάμεσης ζώνης που βασίζονται σε δομές κβαντικών κουκκίδων με MOs και στρώματα γραφενίου.

Κεφάλαιο 3. Ανάπτυξη των επιπέδων

3.1 Εισαγωγή στην ανάπτυξη των solar cells

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα εξετάσουμε τις δύο κύριες προσεγγίσεις για την κατασκευή του σχεδιασμένου ηλιακού κυττάρου:

1. Μια 3D δομή που στοχεύει στον απόλυτο σχεδιασμό συσκευών.
2. Μια δομή 2D λεπτού υμενίου ως απόδειξη της ιδέας για την κατασκευή υλικών.

Στη διαδικασία κατασκευής κάθε στρώματος, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τεχνολογίες και διαδικασίες. Ορισμένες από αυτές τις τεχνολογίες έδωσαν κατάλληλα στρώματα για το ρόλο τους στο ηλιακό κύτταρο και έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του σχεδιασμού. Κάποιες άλλες έδωσαν δίκαια ή και βελτιωμένα αποτελέσματα, αλλά δεν μπόρεσαν να χρησιμοποιηθούν, για διάφορους λόγους όπως:

- αναντιστοιχία ανάπτυξης μεταξύ στρωμάτων,
- υψηλή πυκνότητα ελαττωμάτων στη διεπαφή,
- διαδικασία εναπόθεσης αλλοιώνοντας προηγούμενα στρώματα με τρόπο βλάβης, ξεφλούδισμα ή αλλαγή ορισμένων από τα χαρακτηριστικά τους.

Από την άλλη, τα πειραματικά αποτελέσματα δεν είναι τόσο καλά όσο αναμενόταν από τις θεωρητικές προβολές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, λόγω της έλλειψης βασικού υλικού υψηλής καθαρότητας, μόλυνσης που δεν μπορούσε να αποφευχθεί σε ένα στάδιο της διαδικασίας και τέλος λίγων σκληρών βαθμονομήσεων στον εξοπλισμό κατασκευής που δεν μπορούσε να επιλυθεί.

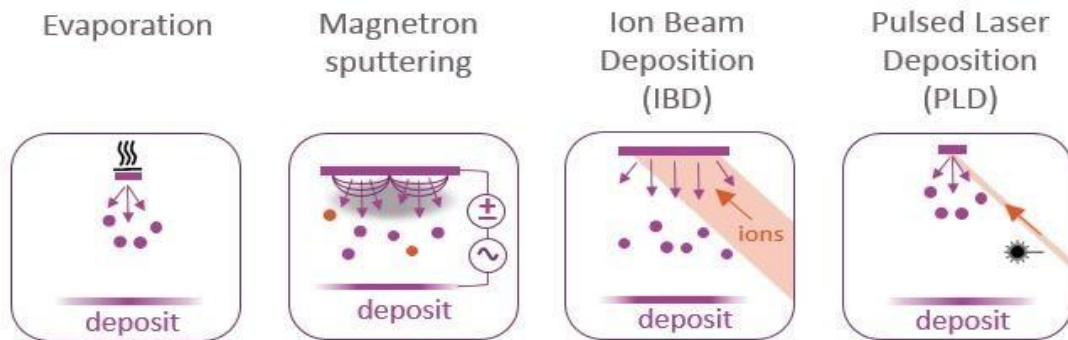
3.2 Τεχνολογία κατασκευής

Η γενική ταξινόμηση των τεχνικών απόθεσης μπορεί να χωριστεί σε δύο μεγάλες οικογένειες:

1. Φυσική εναπόθεση ατμών (PVD): αναφέρεται σε διεργασίες όπου στερεά υλικά - μεταλλικές ή μεταλλικές ενώσεις - περνούν φυσικά στη φάση ατμών μέσα σε ένα θάλαμο ελεγχόμενης και μειωμένης πίεσης. Το υλικό στη συνέχεια μεταφέρεται από την πηγή στο

υπόστρωμα, στο οποίο η δημιουργία σπόρων, νησίδων ή λεπτών στρωμάτων ξεκινά και, με την πάροδο του χρόνου, προχωρά στην ανάπτυξη.

Η φυσική εναπόθεση μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις βασικές τεχνολογίες που είναι η θερμική εξάτμιση, ο ψεκασμός (magnetron), η εξάτμιση δέσμης ιόντων και η παλμική εναπόθεση λέιζερ (Εικ. 32).



Σχήμα 32: Τεχνολογίες PVD [1].

2. Χημική εναπόθεση: συγκεντρώνει τις τεχνικές εναπόθεσης που εξαρτώνται από μια χημική αντίδραση. Διακρίνονται δύο κύριοι κλάδοι:

a. Χημική εναπόθεση ατμών (CVD): η χημική αντίδραση μπορεί να συμβεί υπό διαφορετικές συνθήκες, όπως ατμοσφαιρική πίεση (APCVD), χαμηλή πίεση (LPCVD), μεταλλική-οργανική (MOCVD), ενισχυμένη με πλάσμα (PECVD), εναπόθεση ατομικού στρώματος (ALD) ή επαγόμενη από λέιζερ (LCVD).

b. Χημική εναπόθεση υγρής ή υγρής φάσης: επίσης, υπάρχουν διάφορες τεχνικές όπως η χημική εναπόθεση λουτρού (CBD), η πυρόλυση ψεκασμού, η ηλεκτρολυτική επίστρωση ή η εναπόθεση sol-gel. Μια ενισχυμένη διαδικασία CBD, που ονομάζεται διαδοχική προσρόφηση και αντίδραση ιοντικού στρώματος (SILAR), έχει δημιουργηθεί με τον κύκλο της αντίδρασης για την εναπόθεση παχύτερων μεμβρανών. Μπορεί επίσης να συμπεριληφθεί ως υποκλάδος αυτού του τύπου τεχνικής απόθεσης.

Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι οι χημικές τεχνικές της ομάδας 2α) παραπάνω, όπως και οι φυσικές τεχνικές της ομάδας 1, απαιτούν εργαλεία εναπόθεσης βαρέως εξοπλισμού. Αντίθετα, οι χημικές τεχνικές της ομάδας 2β) απαιτούν απλά, λιγότερο δαπανηρά και λιγότερο εξελιγμένα εργαλεία απόθεσης.

Η σύνθεση QD και λεπτών υμενίων χρησιμοποιώντας αυτές τις τεχνολογίες βασίζεται σε τρεις κύριες φάσεις:

- 1) σχηματισμός του κατάλληλου ατομικού, μοριακού ή ιοντικού υλικού απόθεσης,
- 2) μεταφορά του υλικού από την πηγή στο υπόστρωμα,
- 3) συμπύκνωση του υλικού στο υπόστρωμα απευθείας ή με χημική αντίδραση με αντιδραστικά συστατικά και σχηματίζοντας μια μικρή απόθεση.

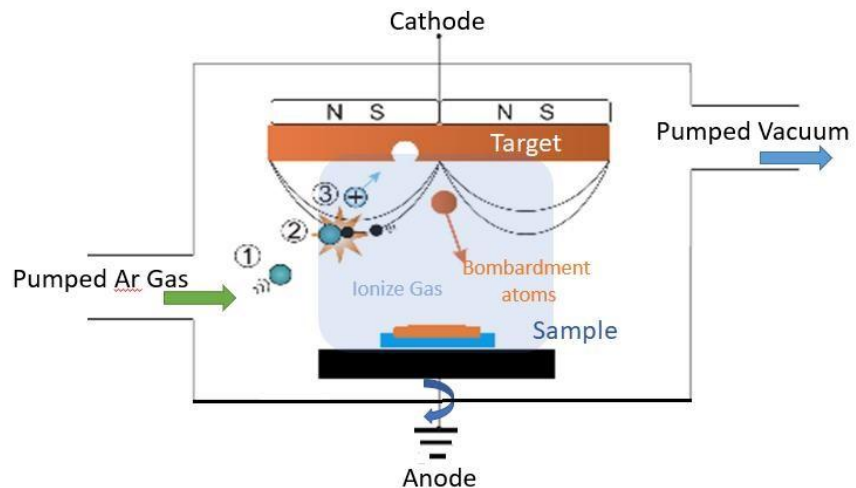
Σε αυτές τις διεργασίες, το στερεό φιλμ σχηματίζεται από τη συμπύκνωση των ατόμων στη φάση ατμού σε ένα υπόστρωμα και τη μετανάστευση σε θέσεις πυρήνωσης και ανάπτυξης. Τα προσροφημένα άτομα, που ονομάζονται adatoms, απαιτούν αρκετή ενέργεια για να καταλάβουν τις χαμηλότερες πιθανές ενεργειακές διαμορφώσεις τους, αποφεύγοντας τις δομικές ελλείψεις. Η δομή και η μορφολογία του αναπτυσσόμενου φιλμ είναι επίσης αποτέλεσμα της διαδικασίας απόθεσης και των αντίστοιχων παραμέτρων της. Οι διαδικασίες απόθεσης που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος για την εναπόθεση διαφανών ανόργανων μεμβρανών φραγμού θα περιγράφονται από τώρα και στο εξής.

Στη συνέχεια, θα περιγράψουμε γρήγορα τις διαφορετικές τεχνικές απόθεσης που έχουν χρησιμοποιηθεί σε αυτό το έργο.

3.2.1 Magnetron sputtering (χρησιμοποιείται στο IEMN)

Σε αυτή την εργασία, η ανάπτυξη της πρώτης προσέγγισης, δηλαδή της τεχνολογίας PVD, θα βασιστεί κυρίως στην απόθεση ψεκασμού.

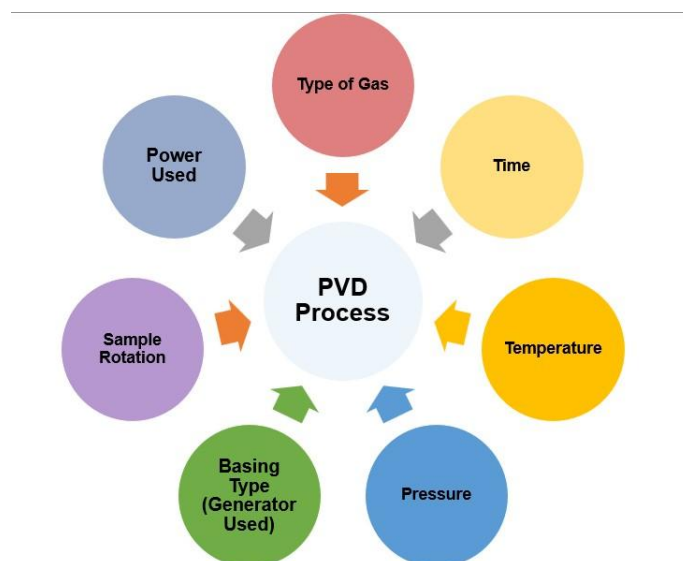
Αυτή η τεχνολογία περιλαμβάνει την εκτόξευση υλικού από μια πηγή, που ονομάζεται στόχος, του επιθυμητού υλικού που θα εναποτεθεί στην επάνω επιφάνεια του δείγματος. Σε αυτή την εργασία, τα υλικά που εναποτέθηκαν μια τέτοια τεχνική είναι το AZO (οξείδιο ψευδαργύρου με πρόσμιξη αλουμινίου) για το στρώμα μεταλλικού οξειδίου και το La_2CuO_4 για το ενεργό στρώμα.



Εικόνα 33: Σχηματική απεικόνιση του ψεκασμού μαγνητρονίων: 1. Αέριο αργό αντλείται στο θάλαμο 2. υπάρχοντα ηλεκτρόνια μέσα στο θάλαμο ιονίζουν το άτομο αερίου αργού. 3. Τα ιόντα αερίου αργού χτυπούν τον στόχο και τον εκτοξεύουν. 4. Τα άτομα βομβαρδισμού καλύπτουν το υπόστρωμα του δείγματος.

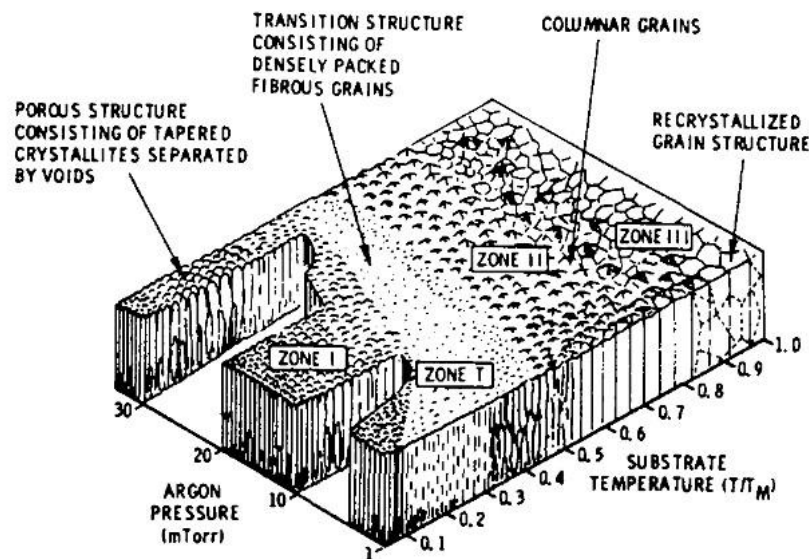
Η διαδικασία εναπόθεσης ψεκασμού αποτελείται από βομβαρδισμό ατόμου ή ιόντων του στόχου μέσα σε μια αδρανή ή ακόμα και αντιδραστική ατμόσφαιρα αερίου που έχει ιονιστεί σε πλάσμα που δημιουργείται μεταξύ του δείγματος και του στόχου με ηλεκτρική διέγερση της καθόδου (στόχου). Ο στόχος στη συνέχεια εκτοξεύεται από τα θετικά ιόντα που επιταχύνονται προς το ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο πλάσματος. Προκειμένου να αυξηθεί η ταχύτητα απόθεσης, συνήθως χρησιμοποιείται περιορισμός των ειδών με τη χρήση μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 33), οδηγώντας στη λεγόμενη διαδικασία απόθεσης ψεκασμού magnetron.

Οι κύριες παράμετροι της διαδικασίας ψεκασμού Magnetron φαίνονται στο Σχ. 34.



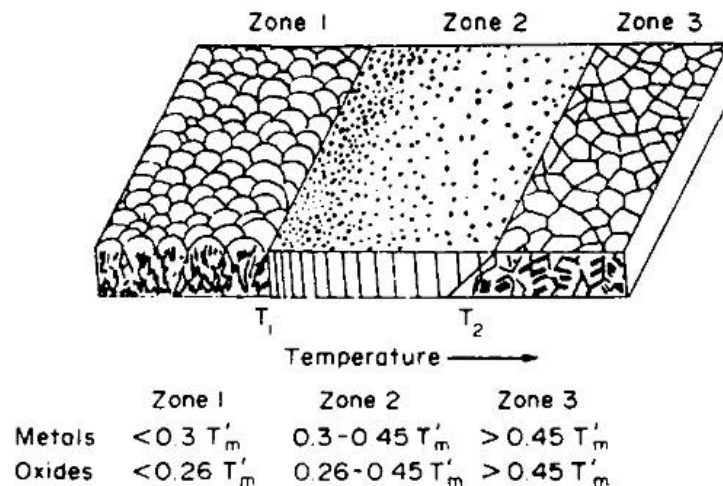
Εικόνα 34: Παράμετροι ελέγχου ενός θαλάμου ψεκασμού μαγνητρονίου.

Αυτές οι παράμετροι χειρίζονται το εναποτιθέμενο λεπτό φιλμ όσον αφορά το πάχος, τη δομή και την τοπολογία της επιφάνειας. Το μοντέλο Thornton, που φαίνεται στο (Σχήμα 35), μπορεί να βοηθήσει στην εκτίμηση του σωστού συνόλου παραμέτρων για την επίτευξη της επιθυμητής δομής στρώματος [2].



Σχήμα 35: Ζώνες μοντέλου Thornton [3].

Αυτό το γενικό μοντέλο λειτουργίας εξαρτάται ωστόσο από το υλικό (και επίσης από τον εξοπλισμό) και έχει παρατηρηθεί ότι οι διαφορετικές ζώνες σχηματίζονται με μια μικρή μετατόπιση ανάλογα με το αν το υλικό είναι μέταλλο ή οξείδιο μετάλλου (Σχήμα 36).



Εικόνα 36: Το μοντέλο Thornton δείχνει διακύμανση ανάλογα με το εναποτιθέμενο υλικό [3].

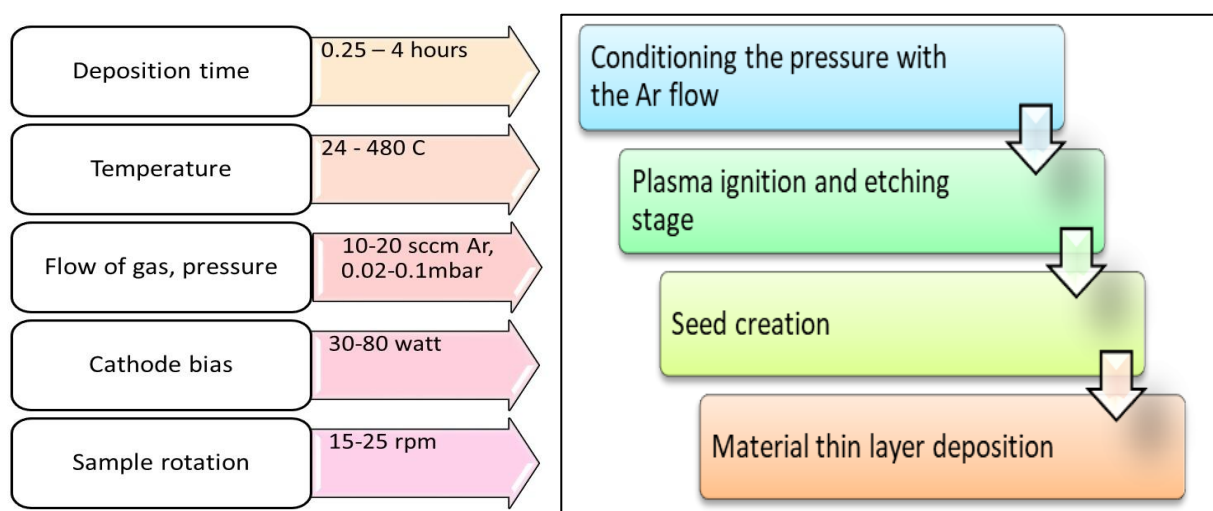
Επιπλέον, η τεχνική ψεκασμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικούς τρόπους μεροληψίας της καθόδου (στόχος) και της ανόδου (δείγμα). Ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο τρόπο απόθεσης, η ταχύτητα απόθεσης μπορεί να αλλάξει. Για να τα συνοψίσουμε, υπάρχει ο ψεκασμός συνεχούς ρεύματος (DC-S), ο ψεκασμός ραδιοσυχνοτήτων (RF-S), ο παλμικός ψεκασμός DC (PDC-S), ο διπλός ψεκασμός μαγνητρονίων (DM-S), ο διπολικός παλμικός διπλός ψεκασμός μαγνητρονίων (BPDM-S), ο διαμορφωμένος παλμικός ψεκασμός μαγνητρονίου ισχύος (MPPM-S) και ο ψεκασμός διπλής ανόδου (DA-S).

Οι λειτουργίες DC-S και RF-S είναι οι πιο επαινετικές που χρησιμοποιούνται στην έρευνα λόγω του αριθμού των αναφορών που έχουν για πολλά υλικά. Η λειτουργία DC-S ισχύει μόνο όταν οι στόχοι είναι κατασκευασμένοι από αγωγίμα υλικά. Από την άλλη, η λειτουργία RF-S ισχύει για μη αγωγίμους στόχους ή στόχους χαμηλής αγωγιμότητας.

Το σημαντικό πλεονέκτημα του ψεκασμού magnetron είναι η ικανότητά του να εναποθέτει ένα ευρύ φάσμα φιλμ σε μια πολύπλοκη τοπογραφία δειγμάτων, καθιστώντας τη διαδικασία αρκετά ευέλικτη. Ωστόσο, είναι ελαττωματικό στο χαμηλό ποσοστό ιονισμού. Μόνο το 1% περίπου των ειδών-στόχων ψεκάζεται ιονισμένο [4].

Ο εξοπλισμός στον οποίο δούλεψα χρησιμοποιεί στόχους 4 ιντσών. Διαφορετικά σύνολα παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένης της πίεσης (0,1 - 0,001 mtorr), της θερμοκρασίας (22 - 300 ° C), της ισχύος στόχου (λειτουργία RF) (30 - 80 watt) και του χρόνου (10 λεπτά - 2,5 ώρες) έχουν διερευνηθεί για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του στρώματος. Το υπόστρωμα προετοιμάζεται πρώτα στην πλάκα συγκράτησης. Αυτό το μέρος περιλαμβάνει την προσθήκη μιας φυσικής μάσκας για τον εντοπισμό της περιοχής όπου πρέπει να εναποτεθεί το υλικό: καθώς η συμπεριφορά ορισμένων υλικών, π.χ. La_2CuO_4 , είναι σχεδόν άγνωστη, μια φυσική μάσκα προτιμήθηκε από μια μάσκα λιθογραφίας, προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε συμπληρωματική χημική σύνδεση με το χειρισμό φωτοαντίστασης. Στη συνέχεια, η πλάκα συγκράτησης εισάγεται στο θάλαμο μεταφοράς. Ο αυτοματισμός μεταφέρει την πλάκα στο θάλαμο απόθεσης κάτω από τη σωστή θέση στόχου, καθώς υπάρχουν διαφορετικοί στόχοι στο θάλαμο.

Για τη συνταγή κατασκευής, ξεκινά ρυθμίζοντας την πίεση του θαλάμου κατασκευής με ροή Ar (10 sccm) μέσω αυτού. Όταν σταθεροποιηθεί η πίεση του θαλάμου, η ανάφλεξη πλάσματος μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό συνθήκες κλειστού κλείστρου (αυτό το μέρος είναι απαραίτητο για τον έλεγχο της ανάφλεξης του πλάσματος και στη συνέχεια για τον καθαρισμό της επιφάνειας του στόχου από οποιαδήποτε μόλυνση που θα μπορούσε να έχει προκληθεί από την εναπόθεση άλλων υλικών στον ίδιο θάλαμο). Τέλος, ο ψεκασμός ξεκινά ανοίγοντας το κλείστρο. Γίνεται περιστροφική κίνηση του υποδοχέα δείγματος για να εξασφαλιστεί ομοιογενής εναπόθεση (Σχήμα 37).



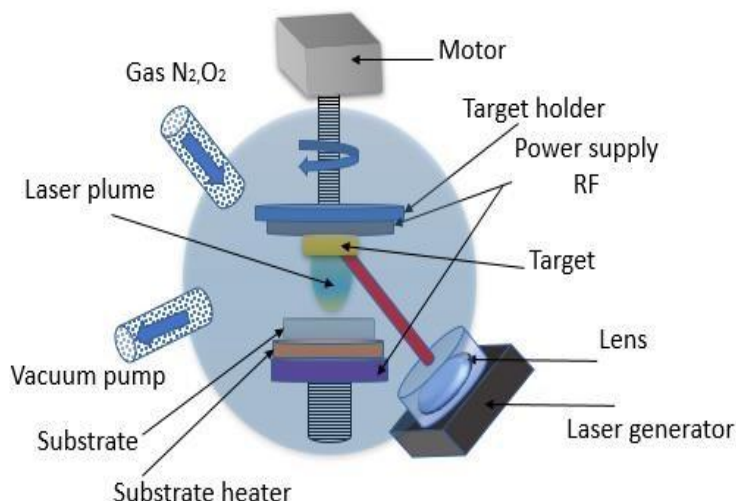
Σχήμα 37: χρησιμοποιημένες παράμετροι και τα κύρια στάδια της διαδικασίας απόθεσης διασποράς.

Για, αντίστοιχα, χρησιμοποιήθηκαν οι λειτουργίες La_2CuO_4 και AZO, RF-S και DC-S με την παρατήρηση της σημαντικής διακύμανσης της ταχύτητας εναπόθεσης μεταξύ των δύο τρόπων λειτουργίας. Επίσης, προσθέτουμε ένα βήμα για να δημιουργήσουμε σπόρους από το ίδιο υλικό για να φτάσουμε σε πιο κρυσταλλωμένα στρώματα.

3.2.2 Εναπόθεση λέιζερ πλάσματος (PLD) (χρησιμοποιείται στο KAUST)

Η παλμική εναπόθεση λέιζερ (PLD) έχει χρησιμοποιηθεί στη δεύτερη προσέγγιση, δεδομένου ότι μπορεί να δημιουργήσει τις προβλεπόμενες κβαντικές κουκκίδες για το σχεδιασμένο ηλιακό κύτταρο, σε αντίθεση με την προηγούμενη τεχνική που είναι πιο κατάλληλη για τη δημιουργία λεπτών υμενίων.

Το βασικό φαινόμενο της PLD είναι σχεδόν το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται στον ψεκασμό όσον αφορά την εξαγωγή ατόμων από έναν στόχο και την εναπόθεσή τους σε ένα δείγμα. Παρ' όλα αυτά, σε αυτή την τεχνολογία, τα άτομα εξάγονται χρησιμοποιώντας ενέργεια που εκπέμπεται από παλμούς λέιζερ, όπως φαίνεται στο Σχ. 38. Κατά συνέπεια, το υλικό-στόχος αποσπάται σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο, ανάλογα με τις ιδιότητες απορρόφησης του υλικού.



Σχήμα 38: Παλμική εναπόθεση λέιζερ με θέρμανση υποστρώματος.

Έτσι, ένας παλμός λέιζερ ελεγχόμενος σε διάρκεια, συχνότητα επανάληψης και ισχύ εστιάζεται στην επιφάνεια ενός περιστρεφόμενου στόχου χρησιμοποιώντας διαμόρφωση φακού και καθρέφτη για να εξασφαλίσει ίση θερμική κατανομή και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του στόχου. Η εστιασμένη δέσμη εξατμίζει την επιφάνεια του υλικού στόχου και σχηματίζει το λοφίο κατάλυσης από το μερικώς ιονισμένο εκτινασσόμενο υλικό, το οποίο κατευθύνεται προς το υπόστρωμα. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε θάλαμο κενού με εισαγόμενο αέριο όπως άζωτο ή οξυγόνο που ενισχύει την εναπόθεση. Αντίστοιχα, η ισχύς κατωφλίου που απαιτείται για τη δημιουργία ενός τέτοιου πλάσματος εξαρτάται από μερικά πράγματα, όπως οι ιδιότητες απορρόφησης του υλικού-στόχου, το μήκος κύματος λέιζερ και το διάστημα παλμού.

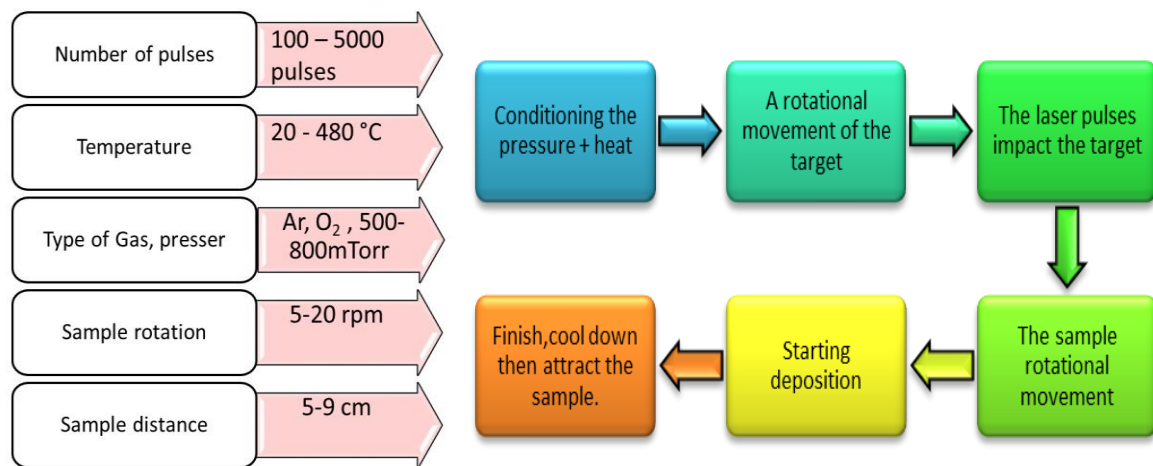
Εμβληματικό για το excimer laser είναι ένας παλμός 10 ns. Για τα λέιζερ femtosecond excimer, είναι περίπου 500 fs. Το αποσπασμένο υλικό συμπυκνώνεται εκ νέου στο δείγμα για να σχηματίσει ένα φιλμ και η κινητική ανάπτυξής του εξαρτάται από τη ροή του υλικού,

το ρυθμό επανάληψης, τη θερμοκρασία ανάπτυξης, το υλικό υποστρώματος, την πίεση και το αέριο υποβάθρου (κενό, αντιδραστικό) [5].

Οι στόχοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το AZO (οξείδιο ψευδαργύρου με ντοπαρισμένο αλουμίνιο) για το στρώμα μεταλλικού οξειδίου και το La_2CuO_4 για το ενεργό στρώμα, οπότε το ίδιο όπως και για τη μέθοδο ψεκασμού. Αυτό θα επιτρέψει τη σύγκριση της δομής του φιλμ και της τοπογραφίας μεταξύ αυτών των δύο τεχνικών απόθεσης που θα παρουσιαστούν αργότερα.

Η κατασκευή ξεκινά με την προετοιμασία του υποστρώματος στην πλάκα συγκράτησης (το μέγεθος και το σχήμα του υποστρώματος πρέπει να διευθετηθούν ώστε να ανταποκρίνονται στη διάσταση συγκράτησης, καθώς πρέπει να στερεωθεί σε αυτό για να εξασφαλιστεί η βέλτιστη μεταφορά θερμοκρασίας). Αυτή η λειτουργία είναι πιο ευαίσθητη από ό, τι για το μηχάνημα ψεκασμού. Η διαδικασία ακολουθεί σχεδόν τα ίδια βήματα με την απόθεση ψεκασμού, δηλαδή την εγκατάσταση του δείγματος στο θάλαμο μεταφοράς, την εφαρμογή των επιθυμητών παραμέτρων απόθεσης στο λογισμικό του συστήματος και την τοποθέτηση της πλάκας συγκράτησης δείγματος στον κύριο θάλαμο κάτω από τον στόχο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Όταν πληρούνται οι κατάλληλες συνθήκες, το λέιζερ με την επιλεγμένη συχνότητα θα ξεκινήσει αλλά με το κλείστρο κλειστό (μέχρι να φτάσει στην εκχωρημένη ισχύ). Η ροή της διαδικασίας φαίνεται στο Σχ. 39.

Η συνταγή ξεκινά εφαρμόζοντας την πίεση προετοιμασίας στο θάλαμο κατασκευής και περιμένει μέχρι να επιτευχθεί η σωστή θερμοκρασία (αυτή είναι η κύρια χρονοβόρα διαδικασία). Στη συνέχεια, μια περιστροφική κίνηση του στόχου αρχίζει να διασφαλίζει ότι το λέιζερ χτυπά όσο το δυνατόν περισσότερο την επιφάνεια του στόχου, δίνοντας μεγαλύτερη διάρκεια χρήσης και σωστή εναπόθεση. Μετά από αυτό, οι παλμοί λέιζερ επηρεάζουν το κτίριο στόχου το δαμάσκηνο και το υλικό αρχίζει να εναποτίθεται. Το δείγμα περιστρέφεται επίσης για να ομογενοποιήσει την εναπόθεση. Στο τέλος, όταν η διαδικασία τελειώσει μετά την πτώση της θερμοκρασίας του δείγματος, ανακτάται έξω από το θάλαμο απόθεσης.



Σχήμα 39: Κύρια στάδια της διαδικασίας απόθεσης PLD και χρησιμοποιούμενες παράμετροι.

3.2.3 Τεχνική γραφής με λέιζερ (χρησιμοποιείται στο KAUST και στο IEMN)

Η διαδικασία γραφής με λέιζερ χρησιμοποιείται για την κατασκευή του λεγόμενου γραφενίου που προκαλείται από λέιζερ (LIG).

Αυτή η τεχνική που δεν απαιτεί ούτε υψηλή θερμοκρασία που αυξάνει ολόκληρο το κόστος της διαδικασίας κατασκευής ούτε παράγει τοξικές χημικές ουσίες ως απόβλητα στο στάδιο της ανακύκλωσης φαίνεται να είναι μια τέλεια μέθοδος για τις οικολογικές μας ανησυχίες.

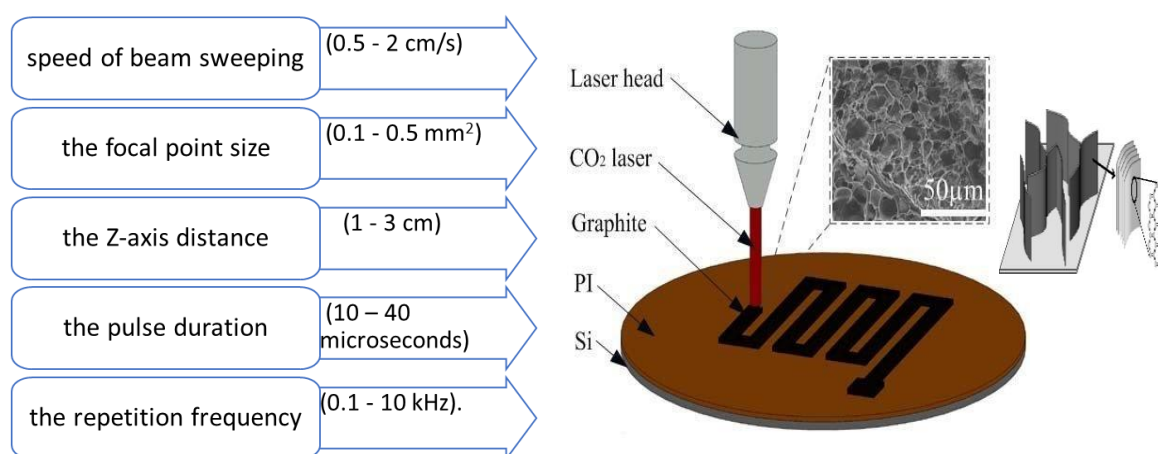
Σε αυτή τη μέθοδο, το γραφένιο λαμβάνεται με χάραξη της επιφάνειας πολυμερών όπως το Kapton (οξυδιφαινυλένιο-πυρομελλιτιμίδιο) με πολλαπλούς παλμούς λέιζερ. Η ελεγχόμενη ακτινοβολία προκαλεί τα φαινόμενα χάραξης από μια δέσμη λέιζερ femtosecond που προσαρμόζει τις ιδιότητες των υλικών και απελευθερώνει διαφορετικά βλήματα (υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο) από την επιφάνεια για να το μετατρέψει σε γραφένιο που προκαλείται από λέιζερ (LIG).

Μία από τις πιο επιτυχημένες εφαρμογές αυτής της τεχνικής είναι η δυνατότητα κατασκευής τρισδιάστατων μικροσυσκευών που ενσωματώνουν οπτικές, μηχανικές ή ρευστές λειτουργίες χειρισμού σε ένα μόνο υπόστρωμα. [6]

Η μέθοδος που προκαλείται από λέιζερ είναι εύκολη και απλή για την απόκτηση γραφενίου υπό συνθήκες περιβάλλοντος στην επιφάνεια του Kapton. Η μέθοδος χρήσης πολλαπλών

παλμικών laser scribing για τη μετατροπή ενός ευρέος φάσματος υποστρωμάτων σε γραφένιο που προκαλείται από λέιζερ (LIG) παρουσιάζεται στο Σχ. 40. [7]

Η διαδικασία LIG ξεκινά με την τοποθέτηση του φύλλου Kapton συγκεκριμένου πάχους (1 - 5 mm) σε μια πλάκα συγκράτησης μέσα στη μηχανή λέιζερ και την ισοπέδωση όσο το δυνατόν περισσότερο, καθώς η εστίαση στην επιφάνεια Kapton είναι κρίσιμη για τις προκύπτουσες ιδιότητες. Όταν γίνει αυτό, χρησιμοποιείται μια δέσμη λέιζερ CO₂ για χάραξη. Οι διαφορετικές παράμετροι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βελτιστοποίηση είναι η ταχύτητα σάρωσης της δέσμης (0,5 - 2 cm/s), το μέγεθος του εστιακού σημείου (0,1 - 0,5 mm²), η απόσταση του άξονα Z (1 - 3 cm), η διάρκεια παλμού (10 - 40 μικροδευτερόλεπτα) και η συχνότητα επανάληψής του (0,1 - 10 kHz).



Εικόνα 40: Μοτίβα σερπεντίνης γραφίτη όπως προκαλούνται από τη διαδικασία μοτίβων λέιζερ άμεσης εγγραφής [7, 8].

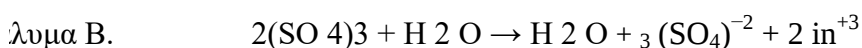
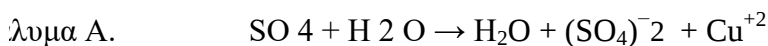
3.2.4 Τεχνικές SILAR QD χαλκού-ινδίου-θείου (CIS) (χρησιμοποιούνται στο KAUST)

Η τεχνική διαδοχικής προσρόφησης και αντίδρασης ιοντικής στιβάδας (SILAR) είναι μία από τις χημικές μεθόδους για την εναπόθεση λεπτών υμενίων και QD χρησιμοποιώντας υγρά λουτρά σε υποστρώματα. Απεικονίζεται σχηματικά στο (Εικ. 41), που χρησιμοποιείται για την επίτευξη QD χαλκού-ινδίου-θείου (CIS).



Εικόνα 41: Διαδικασία SILAR για τη δημιουργία QD χαλκού-ινδίου-θείου (CIS).

Η ανάπτυξη νανοσωματιδίων CIS πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο SILAR χρησιμοποιώντας θεικό χαλκό "CuSO₄" και θεικό ίνδιο(III) "In₂(SO₄)₃" ως κατιονική πρόδρομη ουσία και θειούχο νάτριο "Na₂S" ως ανιονική πρόδρομη ουσία. Το πρώτο κατιονικό διάλυμα (διάλυμα A) αποτελούνταν από **10,63 mg** CuSO₄ διαλυμένο σε 10ml απιονισμένου νερού και το δεύτερο (διάλυμα B) αποτελείτο από **34,49 mg** In₂(SO₄)₃ διαλυμένο σε **10ml** απιονισμένου νερού. Από την άλλη, το ανιονικό διάλυμα (διάλυμα C) έχει **5,20 mg** Na₂S διαλυμένα σε 10ml απιονισμένου νερού.

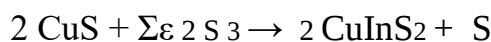


Για την ανάπτυξη της ΚΑΚ στο υπόστρωμα γραφενίου, βυθίστηκε διαδοχικά "όλες οι λύσεις είναι σε θερμοκρασία δωματίου", σε:

- διάλυμα Α για **70** δευτερόλεπτα
- απιονισμένο νερό για τη **δεκαετία του '20** (απομάκρυνση μη προσκολλημένων ή υπερβαίνοντας ιόντα (Cu⁺²)),
- διάλυμα Β για **70** δευτερόλεπτα
- απιονισμένο νερό για άλλα **20 δευτερόλεπτα** (απομάκρυνση μη προσαρτημένων ή υπερβαίνόμενων ιόντων (In⁺³)),
- διάλυμα C για άλλα **70s**,
- απιονισμένο νερό για άλλα **20s** (απομάκρυνση μη προσαρτημένων ή υπερβαίνόμενων ιόντων (S⁻²)) Λόγω της εμβάπτισης σε κατιονικό διάλυμα (CuSO₄+In(SO₄)) σχηματίζονται

ιόντα Cu^{+2} και In^{+3} και στη συνέχεια αντιδρούν στο υπόστρωμα με τα ιόντα S^{2-} του Na_2S και σχηματίζουν τις ενώσεις των CuS και In_2S_3 . Με τη διαδικασία επαναλαμβάνεται και χαρακτηρίζεται για (1 - 5) κύκλους για να σχηματίσουν τα νανοδομημένα της KAK.

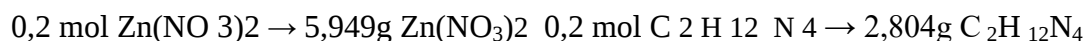
Ο μηχανισμός αντίδρασης που παρατηρήθηκε ήταν:



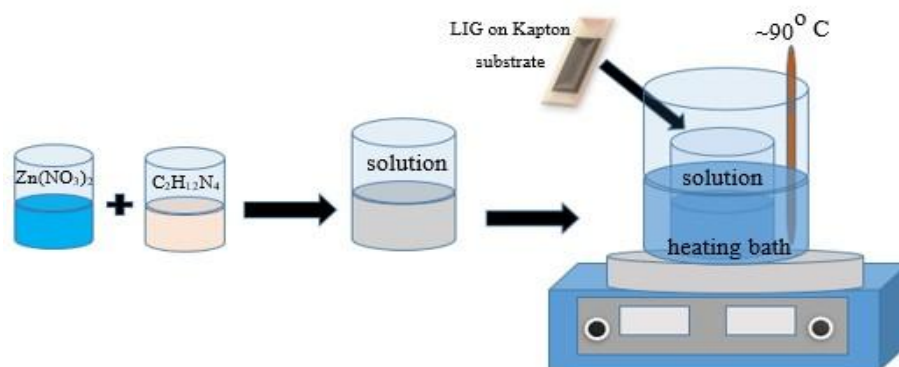
Η χρήση του SILAR έχει τα πλεονεκτήματα της χαμηλής θερμοκρασίας απόθεσης, η οποία αποφεύγει τις επιδράσεις υψηλής θερμοκρασίας, όπως η διαδιάχυση, η μόλυνση και η ανακατανομή. [11, 12]

3.2.5 Τεχνική χημικού λουτρού (χρησιμοποιείται στην KAUST)

Η στιβάδα ZnO έχει συντεθεί χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου " $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ " και εξαμεθυλενοτετραμίνης " $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_4$ " στις ίδιες γραμμομοριακές αναλογίες (0,02 mol) αραιωμένο σε (200mL) απιονισμένο νερό.



Τα διαλύματα αυτά τοποθετούνται μέσα σε ποτήρι ζέσεως που έχει τοποθετηθεί σε θερμορρυθμιζόμενο λουτρό για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ανάμιξής του με μαγνητικό αναδευτήρα. Μόλις η θερμοκρασία φτάσει τους 95°C , το τιμόνι σταμάτησε και το υπόστρωμα τοποθετήθηκε μέσα στο διάλυμα για περίοδο απόθεσης 4, 5 και 6 ωρών. Η διαδικασία απεικονίζεται στο σχήμα 42. Η ενεργή επιφάνεια του υποστρώματος τοποθετήθηκε από πάνω προς τα κάτω στο διάλυμα.

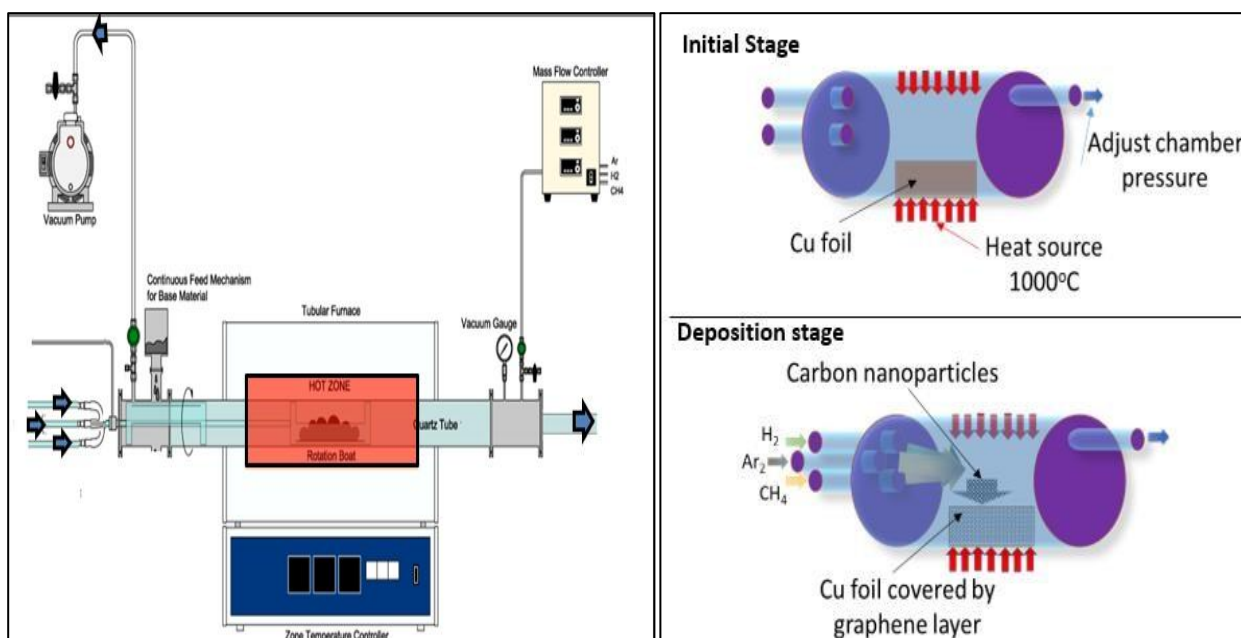


Σχήμα 42: Σχηματική διάταξη της μεθόδου εναπόθεσης χημικού λουτρού.

3.2.6 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD) (χρησιμοποιείται στην KAUST)

Η ανάπτυξη και η βελτίωση της διαδικασίας CVD ήταν ταχύτερη όταν πρόκειται για άλλες τεχνολογίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων που έχουν αποδειχθεί προβληματικές ή ανεπαρκείς, για παράδειγμα, στην παραγωγή πολλαπλών λεπτών υμενίων, όπως στις σύγχρονες συσκευές ημιαγωγών, ή όταν απαιτείται η επίστρωση μεγάλων επιφανειών, όπως σε λειτουργικές επικαλύψεις μεγάλης κλίμακας σε γυαλί. Η ιστορική εξέλιξη των διαδικασιών CVD και η δημοσιευμένη βιβλιογραφία σχετικά με ξεκίνησε από τις αρχές της δεκαετίας του '60 [9].

Για αυτή την τεχνολογία, το σχήμα του θαλάμου ανάπτυξης φαίνεται στο Σχ. 43.



Σχήμα 43: Διεργασία CVD για την παραγωγή λεπτού στρώματος γραφενίου.

Η διαδικασία CVD ξεκινά τοποθετώντας και προετοιμάζοντας το φύλλο Cu στο σωλήνα χαλαζία και στη συνέχεια αντλώντας πίεση έως 10^{-6} mbar. Όταν επιτευχθεί αυτή η πίεση, εισάγεται αέριο Ar στο θάλαμο, το οποίο ακολουθείται από αέριο H₂ μέσα σε λίγα λεπτά.

Πρώτον, η διαδικασία ξεκινά με αύξηση της θερμοκρασίας του θαλάμου απόθεσης μόλις εισαχθούν τα Ar και H₂. Μόλις σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία γύρω στους 1000 °C, το Cu ανόπτεται για περίπου 10 λεπτά. Στη συνέχεια, στην ίδια θερμοκρασία, η ανάπτυξη της φάσης της στιβάδας γραφενίου ξεκίνησε με την έγχυση αερίου CH₄ στο σωλήνα για 10 λεπτά συνεχώς και από κοινού με Ar και H₂. Η τελική φάση συνίσταται στο κλείσιμο, με χρονολογική σειρά, των ροών των CH₄, H₂ και τελευταίου Ar και στη συνέχεια στην

απενεργοποίηση της θέρμανσης για σταδιακή ψύξη (ο θάλαμος απόθεσης διατηρείται κλειστός κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου εξασφαλίζοντας ότι δεν υπάρχει γρήγορη ψύξη). Τέλος, όταν τόσο η πίεση όσο και η θερμοκρασία φτάσουν σε τιμές δωματίου στο σωλήνα ανάπτυξης, το δείγμα απομακρύνεται.

Μετά την ανάπτυξη, τα φύλλα γραφενίου απολεπίζονται και μεταφέρονται από φύλλο Cu σε υπόστρωμα Kapton ή γυαλιού στα ακόλουθα βήματα:

1. Προσθήκη στρώματος μεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA) (πάχους 200/300nm) πάνω από το επικαλυμμένο με γραφένιο φύλλο Cu. Το PMMA είναι ένα ανθεκτικό στα οξέα πολυμερές που επικαλύπτεται πάνω από το φύλλο γραφενίου σε ομοιόμορφο πάχος. Αυτό το στρώμα θα προστατεύσει το στρώμα γραφενίου από τη χάραξη αργότερα και θα βοηθήσει στο χειρισμό του διαφανούς, εύθραυστου στρώματος γραφενίου κατά τη μεταφορά του.

- 2.

3. Ξήρανση του PMMA στο φούρνο σε μια σειρά

- a. Ανεβαίνοντας από τους 30°C στους 90°C σε 30 λεπτά.

- b. Διατήρηση της θερμοκρασίας στους 90°C για 30 λεπτά.

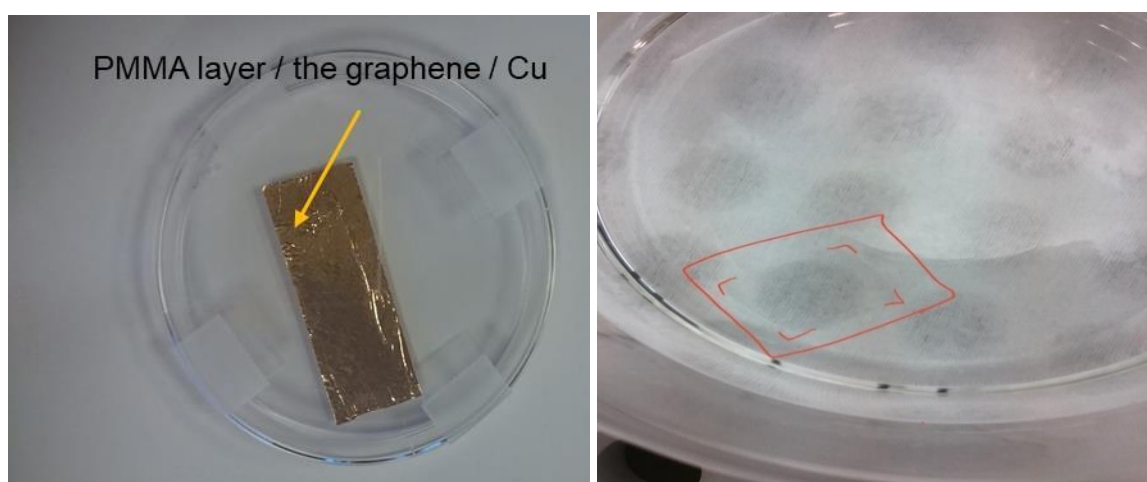
- c. Ψύξη από 90°C έως 30°C σε 30 λεπτά.

4. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η διαδικασία CVD δημιουργεί ένα φύλλο γραφενίου πίσω πλευράς με χειρότερη ποιότητα από αυτό στην επάνω πλευρά. Αυτό το φύλλο θα εμπόδιζε τη χάραξη του φύλλου Cu ή θα κατέστρεφε το επάνω μέρος στα μελλοντικά βήματα, οπότε γίνεται χάραξη πλάσματος (1min, O₂ 25sccm, 50W, 100mTorr) στην πίσω πλευρά του φύλλου Cu για να το αφαιρέσετε.

5. Σε αυτό το βήμα, το φύλλο Cu έχει έτσι το φύλλο γραφενίου προστατευμένο από PMMA στη μία πλευρά. Προκειμένου να ανακτηθεί το φύλλο γραφενίου (ενσωματωμένο στο στρώμα PMMA).

Το φύλλο Cu πρέπει τώρα να χαραχθεί. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα υπερθειικού αμμωνίου ((NH₄)₂S₂O₈), ένα όξινο διάλυμα που αποτελείται από άλας 4,56g (NH₄)₂S₂O₈ αραιωμένο σε 100ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, το φύλλο Cu εναποτίθεται απαλά στην επιφάνεια του διαλύματος όπου θα πρέπει να επιπλέει, με την πλευρά γραφενίου/PMMA προς τα πάνω. Λαμβάνεται μέριμνα ώστε να μην έρχεται διάλυμα πάνω από το αλουμινόχαρτο στην πλευρά του PMMA. Αφήνεται για 18 ώρες.

6. Σύκο. Το 44 απεικονίζει το τέλος της διαδικασίας χάραξης με αλουμινόχαρτο. Είναι σαφές ότι το φύλλο Cu έχει εξαφανιστεί εντελώς. Επίσης, πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στην αρπαγή του φύλλου PMMA και τη μεταφορά του σε απιονισμένο συλλέκτη νερού για να αφαιρεθούν τα ίχνη του οξέος.



Σχήμα 44: Φύλλο γραφενίου ενσωματωμένο στο στρώμα PMMA πάνω από το διάλυμα χάραξης πριν και μετά την πλήρη διάλυση του φύλλου στήριξης Cu.

7. Στη συνέχεια, το φύλλο PMMA μεταφέρεται πολύ αργά στο υπόστρωμα συγκράτησης, για παράδειγμα, Karton, και τοποθετείται στη σωστή θέση.

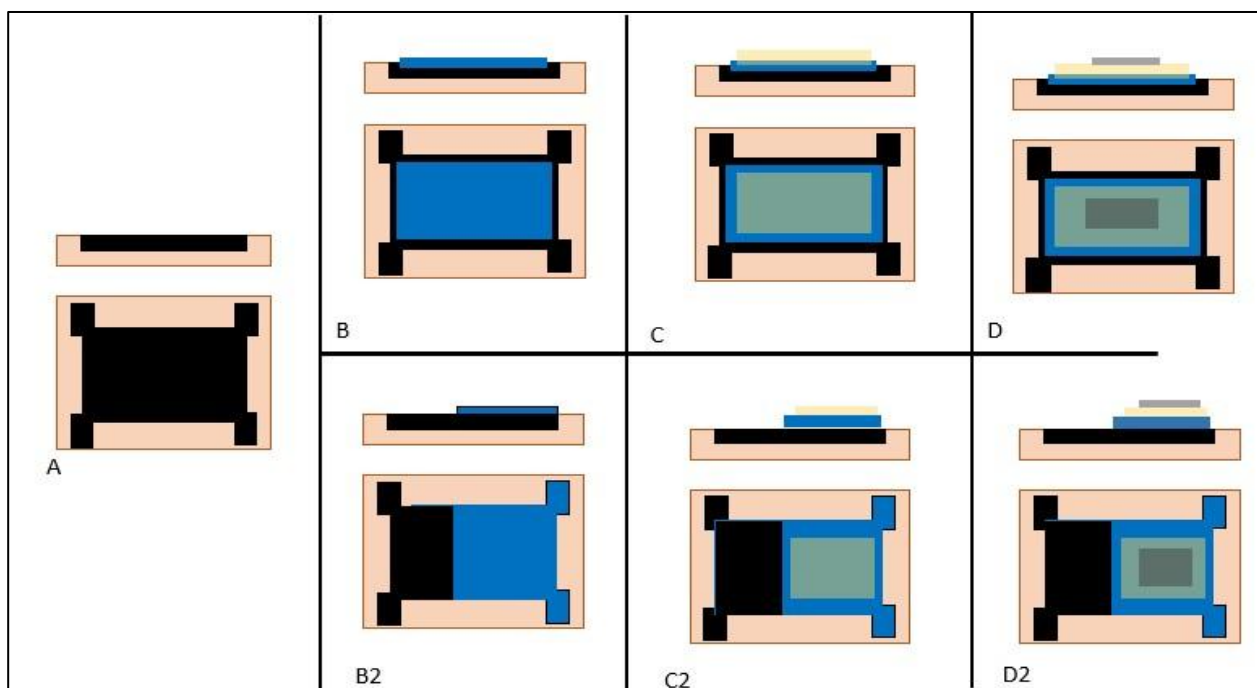
8. Η ίδια διαδικασία ξήρανσης όπως στο βήμα 2 γίνεται για να στεγνώσει και να βγάλει όλες τις φυσαλίδες μεταξύ του γραφενίου και του Karton.

9. Στη συνέχεια, το PMMA εκτίθεται βαθιά στην υπεριώδη ακτινοβολία στα 500 J/cm² και για τουλάχιστον 30 λεπτά.

10. Στη συνέχεια, ένα λουτρό ακετόνης στους 30 ° C κατά τη διάρκεια 30 λεπτών, αποφεύγοντας την άμεση ροή ακετόνης, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του μονωμένου PMMA. Ένα πολύ απαλό στέγνωμα N₂ γίνεται τελικά.

3.3 1η προσέγγιση: 3D δομή

Η 1η προσέγγιση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, θα δοκιμάσει την ικανότητα κατασκευής του σχεδίου σε ένα εύκαμπτο υλικό όπως το Karton (σε ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα) χρησιμοποιώντας δύο ακολουθίες. Το πρώτο που χρησιμοποιεί PLD απεικονίζεται από τα βήματα B έως Δ στο Σχ. 45. Η δεύτερη που χρησιμοποιεί υγρές τεχνικές απεικονίζεται στα στάδια B2 έως D2 στο ίδιο σχήμα.



Σχήμα 45: Πλάγια και κάτοψη των δύο σχεδίων κατασκευής που έχουν χρησιμοποιηθεί. B έως D χρησιμοποιώντας PLD και B2 έως D2 χρησιμοποιώντας χημική εναπόθεση.

Το αρχικό βήμα και στις δύο ακολουθίες είναι η χρήση του LIG (που αντιπροσωπεύεται από μαύρο χρώμα στο Σχ. 45.A) ως οπίσθιο ηλεκτρόδιο, το σχήμα και ο σχεδιασμός της χάραξης στο Karton επιλέχθηκαν για μεταγενέστερες μετρήσεις και χαρακτηρισμούς όπως το φαινόμενο Hall. Έχοντας κατά νου ότι το υπόστρωμα Karton μπορεί να χειριστεί θερμοκρασία όχι μεγαλύτερη από 450 °C θα συνεπάγεται περιορισμό στην εναπόθεση MO ή υλικών ενεργών στρωμάτων που έρχονται αργότερα.

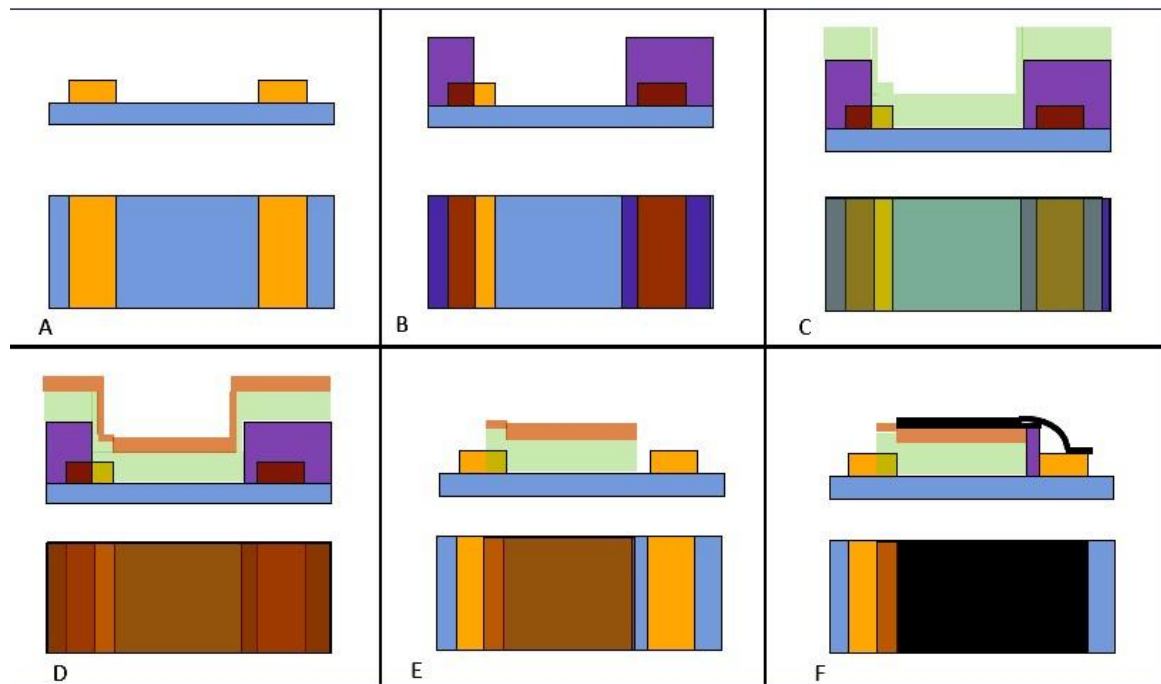
Για τη διεργασία που βασίζεται σε PLD (βήματα B-D), το δείγμα και η πρώτη φυσική μάσκα στερεώνονται μαζί σε μεταλλικό πλαίσιο για να εναποθέσουν ένα λεπτό στρώμα (300 nm) AZO (που αντιπροσωπεύεται από το μπλε χρώμα στο Σχ. 45.B) από PLD.

Επιπλέον, η πρώτη φυσική μάσκα διατηρεί τις τέσσερις γωνίες του LIG από την εναπόθεση, καθώς θα χρησιμοποιούνταν ως ηλεκτρόδια επαφής πίσω. Μετά από αυτό, τοποθετείται μια δεύτερη φυσική μάσκα με ένα στενότερο παράθυρο ανοίγματος για την εναπόθεση του υλικού La_2CuO_4 (που αντιπροσωπεύεται από το ανοικτό κίτρινο χρώμα) που φαίνεται στο Σχ. 45.C. Τα πολλαπλά δείγματα έγιναν για να έχουν QD με διάμετρο 10 - 20 nm. Τέλος, το διαφανές φύλλο γραφενίου (1-3 στρώμα άνθρακα) τοποθετείται ως κορυφαίο ηλεκτρόδιο (που αντιπροσωπεύεται από το γκρι χρώμα) που φαίνεται στο Σχ. 45.

Για τη διεργασία που βασίζεται στη χημική εναπόθεση (βήματα B2-D2), το υπόστρωμα Kapton με το ηλεκτρόδιο LIG υποβάλλεται σε ένα χημικό λουτρό για την εναπόθεση ενός στρώματος νανοράβδων ZnO (που αντιπροσωπεύεται από το μπλε χρώμα στο Σχ. 45.. Για τον ίδιο λόγο, ένα μέρος του ηλεκτροδίου LIG θα προστατευόταν από την εναπόθεση. Μετά την προσθήκη μιας φυσικής μάσκας στο δείγμα, μια άλλη υγρή τεχνική θα ακολουθούσε το SILAR για να συνθέσει τα QD της CIS δημιουργώντας το ενεργό στρώμα (που αντιπροσωπεύεται από το ανοικτό κίτρινο χρώμα Σχ. 45.Γ2). Στο τελευταίο βήμα, ένα διαφανές φύλλο γραφενίου μεταφέρεται στα QD ως κορυφαίο ηλεκτρόδιο (που αντιπροσωπεύεται από το γκρι χρώμα) που φαίνεται στο σχήμα. 45.

3.4 2η προσέγγιση: Δομή λεπτού υμενίου (2D)

Τα επόμενα στρώματα λεπτού υμενίου εναποτίθενται σε μια ακολουθία (A – F) (Εικ. 46).



Σχήμα 46: Πλάγια και κάτοψη της ακολουθίας της δεύτερης πλευρικής / επάνω όψης προσέγγισης.

Ξεκινώντας από (Σχήμα 46) με την εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος (300nm) εξαιρετικά αγωγίμου, καλού συνδετικού και χημικού ανθεκτικού μετάλλου (Au) (που αντιπροσωπεύεται από το κίτρινο χρώμα Σχ. 46.A) σε γυάλινο υπόστρωμα (που αντιπροσωπεύεται από το μπλε χρώμα Σχ. 46.A). Τα μοτίβα ορίζουν δύο συνεπίπεδα μαξιλάρια που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια ως συνδετικά μαξιλάρια. (Σημειώστε ότι το γυάλινο υπόστρωμα ήταν η αναφορά για τις μετρήσεις απορρόφησης.) Το δεύτερο βήμα (Εικ. 46.B) συνίσταται στον καθορισμό της επιφάνειας όπου θα εναποτεθεί το MO. Η αντίσταση (PMMA) έχει χρησιμοποιηθεί καθώς και μια φυσική μάσκα που εισήχθη αργότερα προκειμένου να αποφευχθούν οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία (που αντιπροσωπεύεται από το μοβ χρώμα). Επόμενο (Εικ. 46.C), ένα στρώμα MO (Aluminum doped Zinc Oxide "AZO") πάχους 200nm εναποτίθεται χρησιμοποιώντας τεχνική ψεκασμού (που αντιπροσωπεύεται από το ανοιχτό πράσινο χρώμα) [10]. Ο ψεκασμός χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το στάδιο λόγω της ευρείας κάλυψης της επιφάνειας του δείγματος. Μετά από αυτό, το ενεργό απορροφητικό στρώμα (La_2CuO_4) εναποτίθεται χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική, με πάχος (10 - 50 nm) (που αντιπροσωπεύεται από το ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα στο Σχ. 46.Δ). Η τελική επεξεργασία του δείγματος συνίσταται στην αφαίρεση των ανεπιθύμητων μερών χρησιμοποιώντας μια τεχνική ανύψωσης (Εικ. 46.E) και πραγματοποιώντας το άνω ηλεκτρόδιο καθώς και τη σύνδεσή του με ένα το

μαξιλάρι που εναποτίθεται κατά τη διάρκεια του πρώτου βήματος μεταφέροντας ένα στρώμα γραφενίου (που αντιπροσωπεύεται από το μαύρο χρώμα Σχ. 46.).

3.5 Συμπέρασμα

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάσαμε διαφορετικές τεχνικές απόθεσης. Βασίζονται είτε στη φυσική είτε στη χημική επεξεργασία και μοιράζονται μεταξύ των δύο θεσμικών οργάνων στα οποία εργάστηκα. Παρουσίασα επίσης τις διάφορες διαδικασίες που συνδέονται με αυτές τις τεχνικές και που χρησιμοποίησα για να κατασκευάσω τους διαδηλωτές που παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια. Αυτοί οι διαδηλωτές έχουν χωριστεί σε δύο κατηγορίες, 2D και 3D δομές, των οποίων η διαδικασία έχει περιγραφεί σχηματικά.

Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα και προτάσεις

Ο σημαντικός αντίκτυπος των ηλιακών κυψελών τρίτης γενιάς που βασίζονται σε νανοδομές μπορεί να κρατήσει το κλειδί για την επίλυση της αυξανόμενης ζήτησης στον κόσμο για οικολογική πράσινη και χαμηλού κόστους ενέργεια. Για το σκοπό αυτό, η παρούσα διατριβή διερευνά τρόπους βελτίωσης του ενεργού στρώματος στις ηλιακές κυψέλες με βάση την κβαντική ενέργεια περιορισμού που παράγεται σε νανοσωματίδια (QD). Ο αρχικός μου στόχος ήταν να στοχεύσω σε ένα πλήρες κύτταρο εργασίας βασισμένο σε νέα υλικά στο διδακτορικό μου. Αυτός ο στόχος ήταν ιδιαίτερα δύσκολος και, με τον καιρό, επανεξέτασα αυτήν την ιδέα. Στη συνέχεια, η δουλειά μου χτίστηκε γύρω από τη διερεύνηση των συνθηκών ανάπτυξης των υλικών και των αντίστοιχων ιδιοτήτων των υλικών, προκειμένου να επιτευχθεί τελικά ο αρχικός στόχος.

Σε αυτή την εργασία, αξιολόγησα πολυάριθμες τεχνικές ανάπτυξης σε ισάριθμα υλικά, αξιολογώντας τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του καθενός, λαμβάνοντας υπόψη κάθε ζευγάρι «τεχνική-υλικό επεξεργασίας» είτε από μόνο του είτε από τη συμπεριφορά του σε μια πλήρη ακολουθία κατασκευής κυττάρων. Ακόμα κι αν διερεύνησα κάποια άλλα υλικά, εστίασα τη δουλειά μου στο ενεργό στρώμα λαμβάνοντας υπόψη ένα υλικό La_2CuO_4 . Στη συνέχεια, το χαρακτήρισα σε σχέση με την ηλιακή απορρόφηση, την κινητικότητα ηλεκτρονίων και την ικανότητα να εφαρμοστεί πιθανώς στο σχεδιασμό. Ομοίως, η μελέτη μου επικεντρώθηκε στο στρώμα μεταφοράς που εισήχθη ως MOs (ZnO) και τελευταία τα ηλεκτρόδια που αντιπροσωπεύονται από τα 3D δομικά φύλλα γραφενίου (LIG). Κατά συνέπεια, μια παραμετρική έρευνα σχετικά με την ανάπτυξη και την κατασκευή του στρώματος QDSSC, στη συνέχεια ενισχύοντας τις συνθήκες PLD, sputtering και χημικής ανάπτυξης και αποκαλύπτοντας τις θεμελιώδεις ιδιότητες των QDSSCs. Ακόμη και αν έχει γίνει μια πρώτη δομή ηλιακών κυττάρων, δεν έχει επιτευχθεί σημαντική φωτοηλεκτρική συμπεριφορά.

Σε αυτή τη διατριβή, σημαντικές προκλήσεις συναντώνται για την ανάπτυξη ηλιακών κυττάρων QD και μεταξύ αυτών η συσσώρευση στελεχών όταν κατασκευάστηκε ένας μεγάλος αριθμός στρωμάτων QD. Ενώ η ενσωμάτωση ενός στρώματος αντιστάθμισης στελεχών όπως το AZO επιχειρήθηκε επίσης να μειώσει τη συνολική πίεση εντός των στρωμάτων QD κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας, τα αρχικά πειραματικά αποτελέσματα

δεν ήταν πολύ ενθαρρυντικά, υποδεικνύοντας ότι απαιτείται περαιτέρω μελέτη και ανάπτυξη της επίδρασης της ισορροπίας παραμόρφωσης του στρώματος που βασίζεται σε MOs στη δομή QD. Θα άξιζε να αλλάξει η τεχνική κατασκευής και η κατάσταση ανάπτυξης των QD για να επιβεβαιωθεί η καλύτερη θέση τους στην ενεργή περιοχή και, εναλλακτικά, να αυξηθεί η συνολική απορρόφηση των QD. Επιπλέον, η εξάλειψη των απωλειών και των βραχυκυκλωμάτων στα ηλεκτρόδια αξίζει να έχει πιο ειδική μελέτη όπως η ανάπτυξη των ενεργών στρωμάτων σε ένα φθινό υπόστρωμα με στρατηγικές παγίδευσης φωτός πάνω του. Αυτή η προσέγγιση θα επέτρεπε σε δομές όπως το MO στο γραφένιο να μειώσουν το συνολικό κόστος των QDSSC και να καταστήσουν δυνατή την κατασκευή μικρότερης κλίμακας δομών παγίδευσης φωτός σε εύκαμπτα υποστρώματα. Αυτή η στρατηγική θα μπορούσε να αποτελέσει αξιόλογο θέμα για μελλοντική έρευνα.

Βιβλιογραφία

1. Ayers, J.E., Digital integrated circuits: analysis and design. 2011: CRC Press.
2. Adler, F., et al., Optical transitions and carrier relaxation in self assembled InAs/GaAs quantum dots. Journal of Applied Physics, 1996. 80(7): p. 4019-4026.
3. Ohnesorge, B., et al., Rapid carrier relaxation in self-assembled In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum dots. Physical Review B, 1996. 54(16): p. 11532.
4. Fu, L., et al., Effects of rapid thermal annealing on device characteristics of InGaAs/GaAs quantum dot infrared photodetectors. Journal of applied physics, 2006. 99(11): p. 114517.
5. Alivisatos, A.P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. science, 1996. 271(5251): p. 933-937.
6. Yong, K.-T., et al., Imaging pancreatic cancer using bioconjugated InP quantum dots. ACS nano, 2009. 3(3): p. 502-510.
7. Bharali, D.J., et al., Folate-receptor-mediated delivery of InP quantum dots for bioimaging using confocal and two-photon microscopy. Journal of the American Chemical Society, 2005. 127(32): p. 11364-11371.
8. Langof, L., et al., Continuous-wave and time-resolved optically detected magnetic resonance studies of nonetched/etched InP nanocrystals. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. 106(7): p. 1606-1612.
9. Yoffe, A.D., Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. Advances in physics, 2001. 50(1): p. 1-208.
10. Jasim, K.E., Quantum dots solar cells. Solar Cells-New Approaches and Reviews, 2015: p. 303-331.
11. Jasim, K.E., Dye sensitized solar cells-working principles, challenges and opportunities, in Solar Cells-Dye-Sensitized Devices. 2011, InTechOpen.
12. Chen, B., et al., Highly emissive and color-tunable CuInS₂-based colloidal semiconductor nanocrystals: off-stoichiometry effects and improved electroluminescence performance. Advanced Functional Materials, 2012. 22(10): p. 2081-2088.

13. McDaniel, H., et al., Engineered CuInSe_x S_{2-x} Quantum Dots for Sensitized Solar Cells. *The journal of physical chemistry letters*, 2013. 4(3): p. 355-361.
14. Ilaiyaraja, P., et al., CuInS₂ quantum dot sensitized solar cells with high VOC $\approx$ 0.9 V achieved using microsphere-nanoparticulate TiO₂ composite photoanode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018. 178: p. 208-222.
15. Song, W.-S. and H. Yang, Efficient white-light-emitting diodes fabricated from highly fluorescent copper indium sulfide core/shell quantum dots. *Chemistry of Materials*, 2012. 24(10): p. 1961-1967.
16. Chang, C.-C., et al., Synthesis of eco-friendly CuInS₂ quantum dot-sensitized solar cells by a combined ex situ/in situ growth approach. *ACS applied materials & interfaces*, 2013. 5(21): p. 11296-11306.
17. Guijarro, N., et al., Quantum dot-sensitized solar cells based on directly adsorbed zinc copper indium sulfide colloids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. 16(19): p. 9115-9122.
18. Jara, D.H., et al., Size-dependent photovoltaic performance of CuInS₂ quantum dotsensitized solar cells. *Chemistry of Materials*, 2014. 26(24): p. 7221-7228.
19. Jara, D.H., K.G. Stamplecoskie, and P.V. Kamat, Two Distinct Transitions in Cu_x InS₂ Quantum Dots. Bandgap versus Sub-Bandgap Excitations in Copper-Deficient Structures. *The journal of physical chemistry letters*, 2016. 7(8): p. 1452-1459.
20. Feldberg, N., et al. ZnSnN₂: A new earth-abundant element semiconductor for solar cells. in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2012 38th IEEE. 2012. IEEE.
21. Punya, A., W.R. Lambrecht, and M. van Schilfgaarde, Quasiparticle band structure of Zn-IV-N₂ compounds. *Physical Review B*, 2011. 84(16): p. 165204.
22. Javaid, K., et al., Thin film solar cell based on ZnSnN₂/SnO heterojunction. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2018. 12(1): p. 1700332.
23. Enhessari, M., et al., Synthesis, characterization and optical band gap of La₂CuO₄ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013. 16(6): p. 15171520.
24. Ranjit, K. and B. Viswanathan, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997. 108(1): p. 79-84.

25. Devi, L.G. and R. Shyamala, Photocatalytic activity of SnO_2 - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite mixtures: exploration of number of active sites, turnover number and turnover frequency. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018. 2(4): p. 796-806.
26. Liu, Z.-Q., et al., ZnO/SnO_2 hierarchical and flower-like nanostructures: facile synthesis, formation mechanism, and optical and magnetic properties. *CrystEngComm*, 2012. 14(6): p. 2289-2295.
27. Gerischer, H., Electrochemical techniques for the study of photosensitization. *Photochemistry and Photobiology*, 1972. 16(4): p. 243-260.
28. Schmidt-Mende, L., et al., Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, 2001. 293(5532): p. 1119-1122.
29. Wang, L., et al., Near-infrared transparent electrodes for precision Teng–Man electrooptic measurements: In ZnO thin-film electrodes with tunable near-infrared transparency. *Applied Physics Letters*, 2005. 87(16): p. 161107.
30. Wang, Z., et al., Technology ready use of single layer graphene as a transparent electrode for hybrid photovoltaic devices. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2011. 44(2): p. 521-524.
31. Kaniyoor, A. and S. Ramaprabhu, Thermally exfoliated graphene based counter electrode for low cost dye sensitized solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2011. 109(12): p. 124308.
32. Zhang, D., et al., Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 2011. 49(15): p. 5382-5388.
33. Hsieh, C.-T., B.-H. Yang, and J.-Y. Lin, One-and two-dimensional carbon nanomaterials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *carbon*, 2011. 49(9): p. 3092-3097.
34. Choi, H., et al., Electrophoretic graphene for transparent counter electrodes in dyesensitized solar cells. *Electronics letters*, 2011. 47(4): p. 281-283.
35. Cruz, R., D.A.P. Tanaka, and A. Mendes, Reduced graphene oxide films as transparent counter-electrodes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 2012. 86(2): p. 716-724.
36. Choi, H., et al., Graphene counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. 21(21): p. 7548-7551.
37. Battumur, T., et al., Graphene/carbon nanotubes composites as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Current Applied Physics*, 2012. 12: p. e49-e53.

38. Yu, F., et al., A new breakthrough for graphene/carbon nanotubes as counter electrodes of dye-sensitized solar cells with up to a 10.69% power conversion efficiency. *Journal of Power Sources*, 2019. 412: p. 366-373.
39. Gao, J., et al., n-Type transition metal oxide as a hole extraction layer in PbS quantum dot solar cells. *Nano letters*, 2011. 11(8): p. 3263-3266.
40. Wolf, M., Limitations and possibilities for improvement of photovoltaic solar energy converters: Part I: Considerations for earth's surface operation. *Proceedings of the IRE*, 1960. 48(7): p. 1246-1263.
41. Ley, M., J. Boudaden, and Z. Kuznicki, Thermodynamic efficiency of an intermediate band photovoltaic cell with low threshold Auger generation. *Journal of applied physics*, 2005. 98(4): p. 044905.
42. Martí, A., L. Cuadra, and A. Luque. Quantum dot intermediate band solar cell. in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-2000* (Cat. No. 00CH37036). 2000. IEEE.
43. Ginger, D. and N. Greenham, Photoinduced electron transfer from conjugated polymers to CdSe nanocrystals. *Physical Review B*, 1999. 59(16): p. 10622.
44. Sariciftci, N. and A. Hebger, Reversible, metastable, ultrafast photoinduced electron transfer from semiconducting polymers to buckminsterfullerene and in the corresponding donor/acceptor heterojunctions. *International Journal of Modern Physics B*, 1994. 8(03): p. 237-274.
45. Kamat, P.V., Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer. *Accounts of chemical research*, 2012. 45(11): p. 1906-1915.
46. Znajdek, K., et al., Polymer substrates for flexible photovoltaic cells application in personal electronic system. *Opto-Electronics Review*, 2016. 24(1): p. 20-24.
47. Glascock, N., et al., MAFSA: Mars Autonomous and Foldable Solar Array. *New Space*, 2018. 6(4): p. 308-319.
48. Ishikawa, R., et al., Perovskite/graphene solar cells without a hole-transport layer. *ACS Applied Energy Materials*, 2019. 2(1): p. 171-175.