



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣ Θ. ΚΟΚΚΟΡΗΣ

Επιβλέπων: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Θ. ΔΕΡΒΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣ Θ. ΚΟΚΚΟΡΗΣ

Επιβλέπων: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Θ. ΔΕΡΒΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή.

.....

Κωνσταντίνος Δέρβος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Ηλίας Αβραμόπουλος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Παναγιώτα Βασιλείου (Χ.Μ.)

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2013

.....
Παρασκευάς Θ. Κόκκορης

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

Copyright © Παρασκευάς Θ. Κόκκορης, 2013.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π., για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική εργασία και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα πραγματικά τόσο ενδιαφέρον θέμα. Τον ευχαριστώ θερμά για την άψογη συνεργασία και το ενδιαφέρον το οποίο υπέδειξε.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Θεόδωρο και Δήμητρα, και τους αδερφούς μου, Άγγελο και Αποστόλη, για την υποστήριξη που μου έδιναν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη φίλη μου Βασιλική Περίσσιου για την αδιάκοπη ψυχική και ηθική υποστήριξη, την κατανόηση, την εμπύχωση και το κουράγιο που μου δίνει όλα αυτά τα χρόνια.

Αφιερωμένο στη Βασιλική

Περίληψη

Τα νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία αποτελούν μία αναδυόμενη, υποσχόμενη τεχνολογία φωτοβολταϊκών και χαρακτηρίζονται ως η “τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων”. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτά χρησιμοποιούν ως υλικό κατασκευής διάφορα νανοϋλικά, δηλαδή υλικά με μια χαρακτηριστική κλίμακα μήκους, μικρότερη των 100 nm. Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στα φωτοβολταϊκά παρέχει σημαντικές δυνατότητες για αύξηση της απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας και μείωση του κόστους κατασκευής. Τα πιθανά αυτά πλεονεκτήματα των νανοφωτοβολταϊκών οφείλονται στις εξαιρετικές και καινοτόμες ιδιότητες των υλικών της νανοκλίμακας.

Η αύξηση του πληθυσμού και η βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων έχουν επιφέρει μεγάλη αύξηση στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Μέχρι σήμερα, οι κύριες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρισμού είναι τα ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για μείωση της χρήσης συμβατικών καυσίμων στη ηλεκτροπαραγωγή και αντικατάσταση αυτών με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Προς την κατεύθυνση αυτή, τα φωτοβολταϊκά συστήματα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο καθώς η ηλιακή ενέργεια αποτελεί μία καθαρή και ανεξάντλητη πηγή ενέργειας.

Βέβαια, οι σχετικά χαμηλές αποδόσεις μετατροπής και το υψηλό κόστος κατασκευής των φωτοβολταϊκών διατάξεων καθιστούν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ηλιακά στοιχεία μη ανταγωνιστική και εμποδίζουν την περαιτέρω διείσδυση των φωτοβολταϊκών μονάδων στην παραγωγή ενέργειας. Η τεχνολογία, όμως, των νανοφωτοβολταϊκών δείχνει ικανή να αυξήσει τη σχέση της απόδοσης μετατροπής προς το κόστος κατασκευής.

Συγκεκριμένα, η ανάπτυξη της νέας τεχνολογίας των νανοφωτοβολταϊκών είναι πιθανόν να αυξήσει μελλοντικά την οικονομική ανταγωνιστικότητα των φωτοβολταϊκών μονάδων και να επιφέρει μεγαλύτερη διείσδυση στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι λοιπόν, θα υπάρξει μεγαλύτερη συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας η οποία θα οδηγήσει στη μείωση της εξάρτησης από τα ρυπογόνα ορυκτά καύσιμα, στην ενίσχυση της βιώσιμης ανάπτυξης, καθώς και στην προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας.

Λέξεις Κλειδιά:

Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ηλιακή ακτινοβολία, φωτοβολταϊκή μετατροπή, ημιαγωγοί, ένωση p-n, ενεργειακό διάκενο, υλικά απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας, τεχνολογίες φωτοβολταϊκών, νανοτεχνολογία, νανοϋλικά, νανοφωτοβολταϊκά, περιβαλλοντική επίδραση.

Abstract

The nanophotovoltaic cells form a part of an emerged, promised photovoltaic technology and are referred as the “third generation photovoltaic cells”. As construction materials, they use nanomaterials, such as a material with a characteristic length scale, less than 100 nm. The nanotechnology application in photovoltaic provides significant possibilities to increase the efficiency of converting the solar radiation and to reduce the construction cost. These likely advantages of nanophotovoltaics are due to the exceptional and innovating qualities of the nanoscale materials.

The increase in population and the improvement of our standard of living have induced a dramatic increase of electricity consumption. Nowadays, the fossil fuels is the main energy source that is used in electric power production. Nevertheless, in the last few years there have been attempts to use less conventional fuels for electric power production and to replace them with renewable energy sources. The photovoltaic systems play an important role in that direction as the solar radiation form a part of a clean and inexhaustible energy source.

The low conversion efficiencies and the high cost of the photovoltaic construction make, of course, the electricity production from solar cells non competitive and prevent the further expansion of photovoltaic modules in electric power production. The nanophotovoltaic technology, however, is able to increase the efficiency/cost ratio.

To be more specific, the growth of the new nanophotovoltaic technology is likely to increase the financial competitiveness of photovoltaic modules in the future and to achieve substantial expansion in the electricity production. Therefore, the renewable energy sources will take a larger part in and this will definitely decrease a country's dependence on polluting fossil fuels. They will also attain the sustainable development as well as the protection of the environment and of human health.

Keywords:

Renewable energy sources, solar radiation, photovoltaic conversion, semiconductors, p-n junction, energy band-gap, light absorbing materials, photovoltaic technologies, nanotechnology, nanomaterials, nanophotovoltaics, environmental impact.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1. Αντικείμενο και δομή της εργασίας.....	1
Κεφάλαιο 2: ΕΝΕΡΓΕΙΑ	3
2.1. Πηγές ενέργειας – Ενεργειακό πρόβλημα.....	3
2.2. Συμμετοχή των διάφορων πηγών ενέργειας στην παραγωγή ηλεκτρισμού.....	4
2.3. Περιβαλλοντικό πρόβλημα – Ανάγκη μείωσης της χρήσης ορυκτών καυσίμων.....	6
2.4. Αναγκαιότητα Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ).....	9
2.5. Ηλιακή ενέργεια.....	11
Κεφάλαιο 3: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ	16
3.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή.....	16
3.2. Δομή και βασική θεωρία ημιαγωγών.....	17
3.3. Η ένωση p-n και η δίοδος ημιαγωγών.....	22
3.4. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	25
3.5. Ηλιακή ακτινοβολία.....	27
3.5.1. Χαρακτηριστικά της ηλιακής ακτινοβολίας.....	27
3.5.2. Σύσταση ηλιακού φάσματος.....	29
3.6. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών στοιχείων.....	32
3.6.1. Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα.....	32
3.6.2. Η χαρακτηριστική καμπύλη I-V.....	33
3.6.3. Τάση ανοιχτού κυκλώματος – ρεύμα βραχυκύκλωσης.....	34
3.6.4. Συντελεστής πλήρωσης και απόδοση φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	35
3.7. Κατασκευαστικά στοιχεία και χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων.....	38
Κεφάλαιο 4: ΤΥΠΟΙ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	45
4.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου.....	45
4.1.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού πυριτίου.....	46
4.1.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία πολυκρυσταλλικού πυριτίου.....	47
4.1.3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία ταινίας πολυκρυσταλλικού πυριτίου.....	48
4.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων.....	49
4.2.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου.....	49
4.2.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία τελουριούχου καδμίου.....	51
4.2.3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία δισεληνοϊνδιούχου χαλκού.....	51
4.2.4. Φωτοβολταϊκά στοιχεία αρσενικούχου γαλλίου.....	53
4.3. Υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	54
4.4. Νέες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών στοιχείων.....	55
4.4.1. Οργανικά και πολυμερή φωτοβολταϊκά στοιχεία.....	55
4.4.2. Νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία.....	58

Κεφάλαιο 5: Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ.....	62
5.1. Νανοεπιστήμη και νανοτεχνολογία.....	62
5.2. Νανοδομές και νανοϋλικά.....	65
5.3. Μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών.....	67
5.3.1. Τεχνική Top-down.....	67
5.3.2. Τεχνική Bottom-up.....	71
5.4. Ιδιότητες των νανοδομών.....	76
5.5. Κατηγορίες νανοϋλικών.....	81
5.5.1. Νανოსωματίδια.....	84
5.5.2. Νανοκαλώδια και νανოსωλήνες.....	87
5.5.3. Νανοστρώματα.....	91
5.5.4. Νανοπόροι.....	93
Κεφάλαιο 6: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΝΑΝΟΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	96
6.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων/τελειών (quantum dot solar cells).....	98
6.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες (dye-sensitized solar cells).....	104
6.3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία νανოსωλήνων (nanotube solar cells).....	109
6.3.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοςωλήνων άνθρακα (carbon nanotube solar cells).....	109
6.3.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοςωλήνων τιτανίου (titanium nanotube solar cells).....	115
6.4. Φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών πηγαδιών (quantum well solar cells).....	116
6.5. Φωτοβολταϊκά στοιχεία θερμών φορέων (hot carrier solar cells).....	123
Κεφάλαιο 7: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ.....	125
7.1. Επιπτώσεις των νανοϋλικών στην ανθρώπινη υγεία και στο Περιβάλλον.....	125
7.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των νανοφωτοβολταϊκών.....	126
Κεφάλαιο 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	134
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	136

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Αντικείμενο και δομή της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό την παρουσίαση της τεχνολογίας των νανοφωτοβολταϊκών διατάξεων. Για την πληρότητα της συγκεκριμένης εργασίας και για την λεπτομερέστερη ανάπτυξη του συγκεκριμένου θέματος κρίνεται απαραίτητη επίσης η παρουσίαση των προβλημάτων που δημιουργεί η χρήση ορυκτών καυσίμων, της αναγκαιότητας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, των βασικών χαρακτηριστικών της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων, των υπάρχουσων τεχνολογιών φωτοβολταϊκών διατάξεων, της νανοτεχνολογίας και των νανοϋλικών, αλλά και πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που δημιουργεί η κατασκευή των νανοφωτοβολταϊκών πλαισίων.

Πιο συγκεκριμένα, στο 2^ο κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζονται οι διάφορες πρωτογενείς πηγές ενέργειας και η συμμετοχή τους στην παραγωγή ηλεκτρισμού, το ενεργειακό πρόβλημα που δημιουργείται από την αύξηση της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας και την εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που δημιουργεί η καύση συμβατικών καυσίμων. Αναφέρονται επίσης τα πλεονεκτήματα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, δίνοντας έμφαση στην ηλιακή ενέργεια.

Στο 3^ο κεφάλαιο αναλύεται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και γίνεται μία μικρή ιστορική αναδρομή της φωτοβολταϊκής επιστήμης. Ακόμα, περιγράφεται η δομή της ύλης των ημιαγωγών και της διόδου p-n που αποτελεί τη βάση της κατασκευής των περισσότερων φ/β στοιχείων. Στη συνέχεια, αναλύονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φ/β στοιχείων, τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά των φ/β συστημάτων, αλλά και κάποια χαρακτηριστικά της ηλιακής ακτινοβολίας.

Στο 4^ο κεφάλαιο αναλύονται οι σημερινές διαθέσιμες εμπορικά φωτοβολταϊκές τεχνολογίες. Παρουσιάζονται επίσης κάποιες νέες τεχνολογίες φ/β στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων και των νανοφωτοβολταϊκών, οι οποίες ξεχωρίζουν και ενδέχεται μελλοντικά να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην αγορά φωτοβολταϊκών.

Στο 5^ο κεφάλαιο περιγράφεται η έννοια της νανοτεχνολογίας και τα διάφορα νανοδομημένα υλικά. Ειδικότερα, παρουσιάζονται αναλυτικά οι διάφορες κατηγορίες στις οποίες μπορούν να ταξινομηθούν τα νανοϋλικά, οι βελτιωμένες και ελεγχόμενες ιδιότητες τους, καθώς και οι διάφορες μέθοδοι και τεχνικές από τις οποίες μπορούν να παραχθούν.

Στο 6^ο κεφάλαιο παρουσιάζεται η νέα και υποσχόμενη τεχνολογία των νανοφωτοβολταϊκών στοιχείων. Περιγράφονται τα διάφορα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας αυτής σε σχέση με τις ήδη υπάρχουσες και αναφέρονται οι πιθανές ευεργετικές επιδράσεις που θα έχει η περαιτέρω ανάπτυξη τους. Στη συνέχεια, αναλύονται οι κύριες κατηγορίες των νανοφωτοβολταϊκών ανάλογα με τη νανοδομή που χρησιμοποιούν. Για κάθε είδος νανοφωτοβολταϊκού στοιχείου παρουσιάζεται αναλυτικά η λειτουργία του, τα χαρακτηριστικά του και ο τρόπος κατασκευής του.

Στο 7^ο κεφάλαιο περιγράφονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των νανοϋλικών και των νανοφωτοβολταϊκών. Αρχικά, αναφέρονται κάποιοι πιθανοί κίνδυνοι για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία λόγω της τοξικότητας ορισμένων νανοϋλικών. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν κατά την κατασκευή των νανοφωτοβολταϊκών. Πιο συγκεκριμένα, η περιβαλλοντική αυτή επιβάρυνση δημιουργείται κατά την κατασκευή των απαιτούμενων νανοϋλικών και γενικότερα των πρώτων υλών, και από τη διαδικασία κατασκευής του φωτοβολταϊκού πλαισίου. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των νανοφωτοβολταϊκών συγκρίνονται με τις αντίστοιχες των υπάρχουσων συμβατικών φωτοβολταϊκών τεχνολογιών και διάφορων άλλων πηγών ενέργειας.

Τέλος, στο 8^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποια συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία σχετικά με την ανάπτυξη της τεχνολογίας των νανοφωτοβολταϊκών διατάξεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΕΝΕΡΓΕΙΑ

2.1. Πηγές ενέργειας – Ενεργειακό πρόβλημα

Η εξέλιξη της ανθρωπότητας είναι στενά συνδεδεμένη με τη χρήση της ενέργειας. Η ενέργεια είναι απολύτως απαραίτητη για την ίδια τη ζωή, για όλες τις ανθρώπινες δραστηριότητες, αλλά και για την πρόοδο, την ευημερία και τη βελτίωση της ποιότητας ζωής που επιδιώκει η ανθρωπότητα μέσω της ανάπτυξης.

Μέχρι τις αρχές του 19^{ου} αιώνα ο άνθρωπος κάλυπτε τις ενεργειακές του ανάγκες με χρήση αποκλειστικά ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η αιολική (ανεμόμυλοι), η υδραυλική ενέργεια (νερόμυλοι) κ.τ.λ. Όμως, η βιομηχανική επανάσταση στις αρχές του 19^{ου} αιώνα με την ευρεία χρήση της ατμομηχανής, η λειτουργία των πρώτων εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση άνθρακα στη συνέχεια και αργότερα η ανακάλυψη της μηχανής εσωτερικής καύσης στο τέλος του 19^{ου} αιώνα οδήγησε στην εκτεταμένη εξόρυξη και χρήση ορυκτών καυσίμων (γαιάνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο). Μερικές δεκαετίες αργότερα, στα μέσα του 20^{ου} αιώνα ανακαλύφθηκε και ξεκίνησε η χρήση της πυρηνικής ενέργειας (μιας ιδιαίτερα αμφιλεγόμενης μορφής ενέργειας). [1]

Έτσι λοιπόν, σήμερα, στον 21^ο αιώνα οι ανάγκες της κοινωνίας (μεταφορές, βιομηχανία, γεωργία, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, οικιακή χρήση, κ.τ.λ.) βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στην ευρεία εξόρυξη και χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Στις πηγές αυτές ανήκουν οι γαιάνθρακες (γραφίτης, ανθρακίτης, λιθάνθρακας, λιγνίτης, τύρφη), το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τα καύσιμα αυτά αναφέρονται και ως συμβατικά καύσιμα. [2]

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχει γίνει φανερό ότι η κοινωνία δεν μπορεί πλέον να συνεχίζει να παράγει και να καταναλώνει ενέργεια με αυτό τον τρόπο.

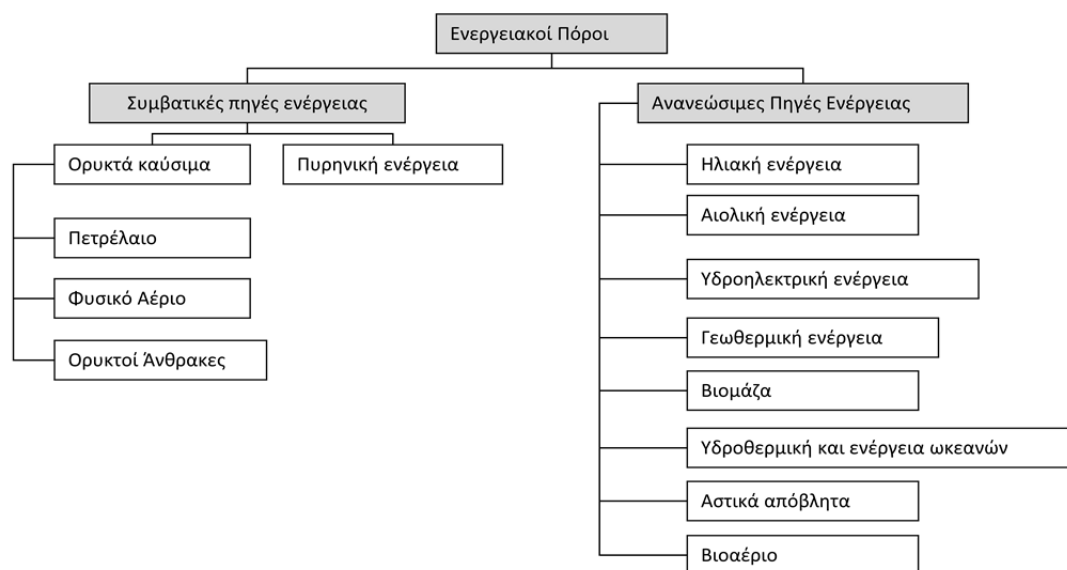
Η συνεχής αύξηση των ενεργειακών αναγκών λόγω της αύξησης του πληθυσμού, της αύξησης της βιομηχανικής έντασης και των μεταφορών, της βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου, κ.τ.λ. - η μείωση των αποθεμάτων των συμβατικών καυσίμων (εξάντληση των ορυκτών καυσίμων) - η οικονομική εξάρτηση των χωρών από τις χώρες παραγωγής ορυκτών καυσίμων – οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τα προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων καθιστούν αναγκαία την μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και την προσέγγιση μιας αειφόρου (βιώσιμης) ανάπτυξης. [3]

Προς την κατεύθυνση αυτή κρίνεται απαραίτητη η εξοικονόμηση ενέργειας σε όλα τα επίπεδα και σε όλους τους τομείς δραστηριοτήτων, καθώς επίσης και η μεγαλύτερη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε.).

2.2. Συμμετοχή των διάφορων πηγών ενέργειας στην παραγωγή ηλεκτρισμού

Ο ηλεκτρισμός είναι μια δευτερογενής μορφή ενέργειας καθώς δεν συναντάται άμεσα στη φύση αλλά λαμβάνεται από τη μετατροπή διάφορων πρωτογενών μορφών ενέργειας. Η ηλεκτρική ενέργεια έχει πολύ μεγάλη σημασία για την ανάπτυξη της οικονομίας και της κοινωνίας καθώς χρησιμοποιείται σε ένα τεράστιο αριθμό εφαρμογών. Η ηλεκτρική ενέργεια είναι μια ευέλικτη μορφή ενέργειας η οποία μπορεί να παράγεται σε απομακρυσμένα σημεία και να μεταφέρεται εύκολα σε οποιαδήποτε περιοχή. Χαρακτηρίζεται από οικονομικότητα, μεγάλη ασφάλεια, υψηλή ποιότητα και ήπια συμπεριφορά στο περιβάλλον κατά την κατανάλωση της. [4]

Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από διάφορες ενεργειακές πηγές (συμβατικές πηγές ενέργειας ή ανανεώσιμες πηγές ενέργειας). Πιο συγκεκριμένα, παράγεται από τη μετατροπή της θερμικής ενέργειας κατά την καύση ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, λιγνίτης), από την πυρηνική ενέργεια σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, ηλιακή, υδροηλεκτρική, γεωθερμική, ενέργεια βιομάζας, κ.α.). [5]



Εικόνα 2.2-1 : Ενεργειακοί πόροι για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [6]

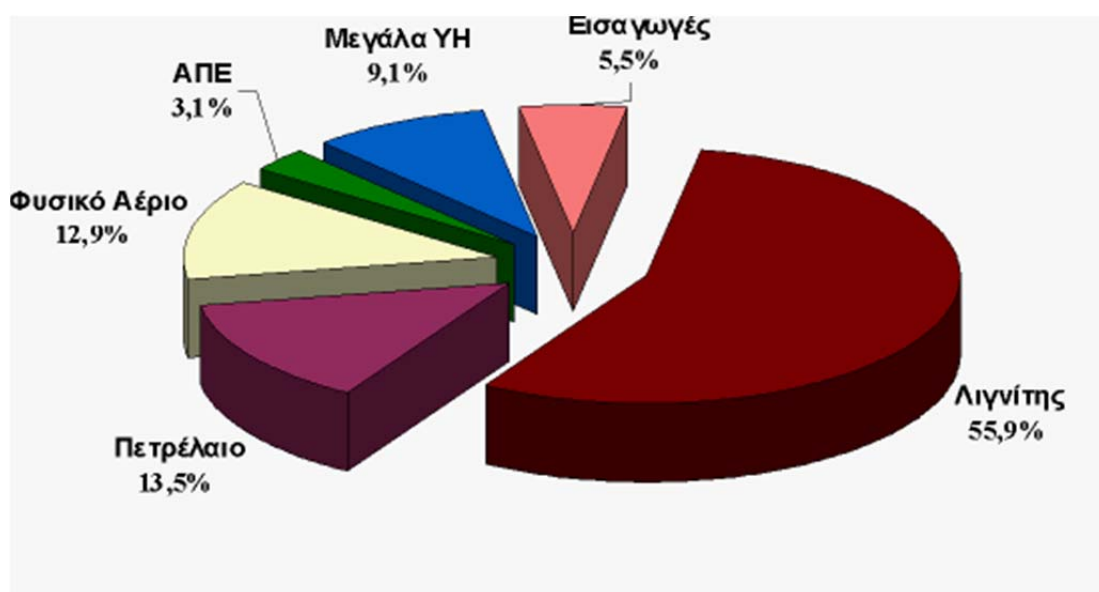
Σήμερα, τα ορυκτά καύσιμα είναι παγκοσμίως η κύρια πηγή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αντίθετα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Α.Π.Ε.) κατέχουν ένα μικρό μόνο μερίδιο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κάτι το οποίο οφείλεται στις ακριβές (σε σχέση με την απόδοση τους) και μη ανταγωνιστικές (σε σχέση με την παραγωγή από συμβατικά καύσιμα) υπάρχουσες τεχνολογίες.

Παρακάτω φαίνονται τα ποσοστά συμμετοχής των διάφορων ενεργειακών πηγών στην παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά το έτος 2006:

- Γαιάνθρακες: 7.756 TWh (41%)
- Φυσικό αέριο: 3.807 TWh (20%)
- Α.Π.Ε.: 3.470 TWh (18%)
- Πυρηνική ενέργεια: 2.793 TWh (15%)
- Πετρέλαιο: 1.095 TWh (6%)

Η συνολική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για το έτος 2006 ανέρχεται στις 18.921 TWh. [6]

Στην χώρα μας η μόνη αξιοσημείωτη εγχώρια πηγή ορυκτών καυσίμων είναι ο λιγνίτης (γαιάνθρακας). Ως εκ τούτου, ο λιγνίτης αποτελεί την κύρια ενεργειακή πηγή της χώρας και χρησιμοποιείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. [5]



Εικόνα 2.2-2 : Παραγωγή ηλεκτρισμού στην Ελλάδα ανά τύπο μονάδων κατά το έτος 2005 [5].

2.3. Περιβαλλοντικό πρόβλημα – Ανάγκη μείωσης της χρήσης ορυκτών καυσίμων

Η εξόρυξη (και η έρευνα για ανακάλυψη κοιτασμάτων) των συμβατικών καυσίμων (ορυκτά καύσιμα) όπως οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο επιφέρει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς ρυπαίνει το έδαφος, τα ύδατα και την ατμόσφαιρα του πλανήτη μας. Οι ανασκαφές και εξορύξεις στα ορυχεία, οι γεωτρήσεις, η άντληση πετρελαίου και φυσικού αερίου από θαλάσσιες ή εδαφικές περιοχές, οι διάφορες διαρροές ορυκτών καυσίμων λόγω ατυχημάτων κατά την εξόρυξη, την άντληση τους ή κατά την μεταφορά τους, δημιουργούν μεγάλη ρύπανση στο φυσικό περιβάλλον και πολλές φορές δημιουργούν προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. [7]



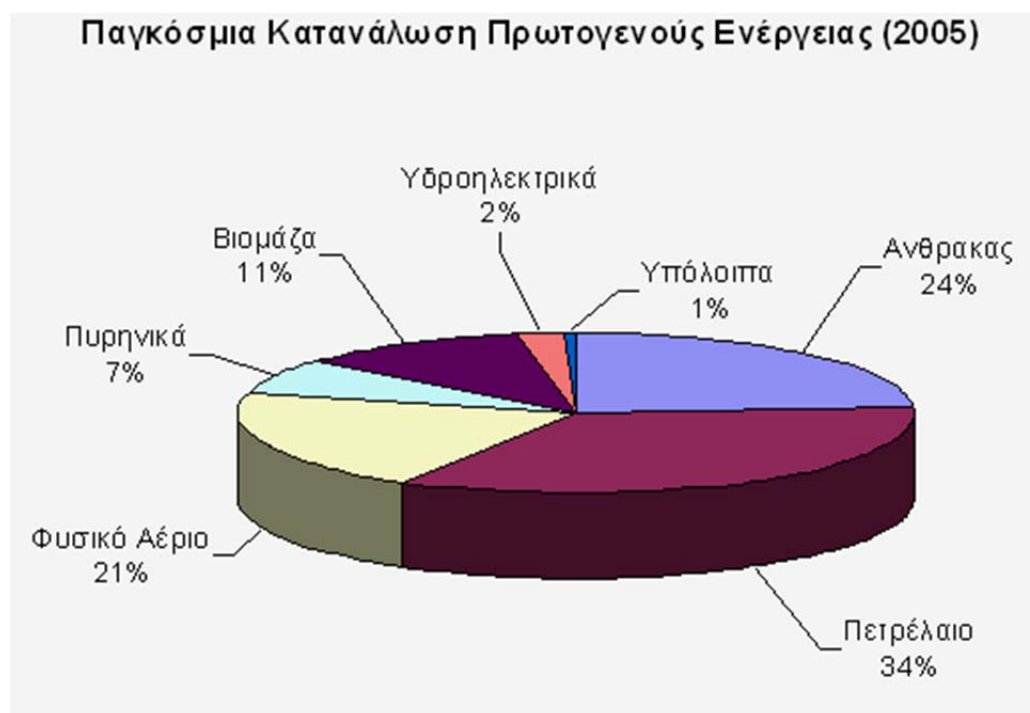
Τα μεγαλύτερα όμως προβλήματα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία προκύπτουν εξαιτίας της καύσης των συμβατικών καυσίμων. Κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων παράγονται διάφορα επικίνδυνα και επιβλαβή αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το διοξείδιο του θείου (SO_2), το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το μεθάνιο (CH_4), οι χλωροφθοράνθρακες (CFC), και διάφορες ραδιενεργές ουσίες. Επίσης, κατά την καύση γαιανθράκων παράγεται μεγάλη ποσότητα τέφρας η οποία προκαλεί μεγάλη επιβάρυνση στο περιβάλλον. Τέλος, η χημική βιομηχανία και τα διυλιστήρια επιβαρύνουν τόσο την ατμόσφαιρα με τα επικίνδυνα αέρια, όσο και το έδαφος και τα νερά με τα διάφορα τοξικά απόβλητα που δημιουργούνται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων. [8]



Η μεγαλύτερη και πιο ανησυχητική επίπτωση στο περιβάλλον από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων είναι η αύξηση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα. Η αύξηση αυτή δημιουργεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη και την κλιματική αλλαγή. Η καύση των ορυκτών καυσίμων παράγει κάθε χρόνο 21,3 εκατομμύρια τόνους διοξειδίου του άνθρακα. Από αυτή την ποσότητα η μισή μπορεί και απορροφάται από την βιόσφαιρα της γης ενώ η υπόλοιπη παραμένει στον ατμοσφαιρικό αέρα. [9]

Η χρήση συμβατικών καυσίμων επιφέρει και πολλά άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η καταστροφή του στρώματος όζοντος της ατμόσφαιρας (τρύπα του όζοντος) η οποία δημιουργεί προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία λόγω της αύξησης της υπεριώδους ακτινοβολίας, η όξινη βροχή, το φωτοχημικό νέφος, η μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα και του εδάφους, η καταστροφή της βιόσφαιρας, της γεώσφαιρας και των οικοσυστημάτων, και διάφορες άλλες οικολογικές καταστροφές λόγω ατυχημάτων. [10]

Με την πρόοδο της οικονομίας και την αύξηση του βιοτικού επιπέδου, η ενεργειακή ζήτηση συνεχώς αυξάνεται. Σήμερα, το μεγαλύτερο ποσοστό πρωτογενούς ενέργειας που χρησιμοποιούμε προέρχεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακες). [2]



Εικόνα 2.3-1 : Ποσοστά παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας ανά καύσιμο κατά το έτος 2005 [5]

Η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας στην Ελλάδα κατά το έτος 2009 έχει ως εξής :

- Πετρέλαιο : 61.9 %
- Άνθρακας : 24.1 %
- Φυσικό αέριο : 9.3 %
- Υδροηλεκτρικά : 0.048 %

Η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας με χρήση ορυκτών καυσίμων τα τελευταία χρόνια κυμαίνεται στο :

- 79 - 88 % παγκοσμίως
- 95 % στην Ελλάδα. [11]

Η αύξηση του πληθυσμού και η βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων έχουν επιφέρει μεγάλη αύξηση στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή ηλεκτρισμού είναι μία από τις κυριότερες δραστηριότητες για τις οποίες χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα. Σήμερα το 95% της ατμοσφαιρικής ρύπανσης οφείλεται στη χρήση συμβατικών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) από τις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [2]. Επίσης το 80% περίπου των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) προέρχεται από τον ενεργειακό τομέα. [10]

Η συμμετοχή των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι :

- 67 % παγκοσμίως (κατά το έτος 2006), [6]
- 82 % στην Ελλάδα (κατά το έτος 2008). [6]

Τα μεγάλα ποσοστά κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας από ορυκτά καύσιμα και τα επίσης μεγάλα ποσοστά συμμετοχής των ορυκτών καυσίμων στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε συνδυασμό με τις τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που δημιουργεί η καύση των συμβατικών καυσίμων δείχνουν φανερά την μεγάλη ανάγκη για μείωση της χρήσης αυτών των καυσίμων.

2.4. Αναγκαιότητα Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ)

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχονται από φυσικές διαδικασίες και υπάρχουν σε αφθονία στο φυσικό περιβάλλον. Οι ΑΠΕ ανανεώνονται μέσω του κύκλου της φύσης και θεωρούνται πρακτικά ανεξάντλητες. [2]

Οι μορφές των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι :

- **Ηλιακή ενέργεια:** είναι η ενέργεια που προέρχεται από τον ήλιο και αξιοποιείται είτε σε θερμικές εφαρμογές, είτε σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
- **Αιολική ενέργεια:** χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον άνεμο με τη χρήση ανεμογεννητριών.
- **Υδροηλεκτρική ενέργεια:** είναι η μετατροπή της ενέργειας των υδατοπτώσεων σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω κατάλληλων γεννητριών.
- **Γεωθερμική ενέργεια:** είναι η θερμική ενέργεια που προέρχεται από το εσωτερικό της γης και εμπεριέχεται σε φυσικούς ατμούς, σε επιφανειακά ή υπόγεια θερμά νερά και σε θερμά ξηρά πετρώματα.
- **Βιομάζα:** είναι οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (ξύλο, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων, κ.α.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας.
- **Το υδρογόνο:** το υδρογόνο αποτελεί το 90% του σύμπαντος και θα αποτελέσει ένα νέο καύσιμο που θα χρησιμοποιηθεί στο μέλλον. [2]
- **Θάλασσες:** είναι η ενέργεια των κυμάτων, η παλιρροϊκή ενέργεια και η ενέργεια των ωκεανών από τη διαφορά θερμοκρασίας των νερών στην επιφάνεια και σε μεγάλο βάθος. [5]



Διάφοροι λόγοι καθιστούν αναγκαία τη μεγαλύτερη διεύθυνση των ΑΠΕ στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας:

- Οι ΑΠΕ είναι ανεξάντλητες πηγές ενέργειας ενώ αντίθετα τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων συνεχώς ελαττώνονται.
- Οι ΑΠΕ είναι καθαρές πηγές ενέργειας, φιλικές στο περιβάλλον οι οποίες δεν εκπέμπουν επικίνδυνα για το περιβάλλον αέρια (π.χ. διοξείδιο του άνθρακα).
- Η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας συνεχώς αυξάνεται και συνεπώς απαιτείται αύξηση της παραγωγής.
- Οι ΑΠΕ είναι εγχώριες πηγές ενέργειας, συνεισφέρουν στην ενεργειακή ανεξαρτησία των κρατών και οδηγούν στην οικονομική ανεξαρτησία από τις χώρες παραγωγής ορυκτών καυσίμων. Συνεισφέρουν επίσης στην οικονομική σταθερότητα (και ελάττωση επιπτώσεων οικονομικών κρίσεων) λόγω μικρότερης εξάρτησης από τις τιμές των εισαγόμενων καυσίμων οι οποίες διαρκώς μεταβάλλονται λόγω πλήθους παραγόντων.
- Οι ΑΠΕ δημιουργούν μια δεσπαρμένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς συνήθως εγκαθίστανται (τα φωτοβολταϊκά κυρίως) κοντά σε κατοικημένες περιοχές (σε σχέση με τις θερμοηλεκτρικές μονάδες παραγωγής) και έτσι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας βρίσκεται πιο κοντά στην κατανάλωση. Έτσι μειώνονται οι απώλειες μεταφοράς ενέργειας.
- Οι επενδύσεις των ΑΠΕ δημιουργούν θέσεις εργασίας και ενισχύουν οικονομικά διάφορες υποβαθμισμένες περιοχές.
- Έχουν συνήθως χαμηλό λειτουργικό κόστος (σχετικά σταθερό) που δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της διεθνούς οικονομίας και από τις τιμές των συμβατικών καυσίμων. [2]



Έτσι λοιπόν, η χρησιμοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) αποτελεί κομβικό σημείο στο θέμα της βιώσιμης (αιιφόρους) ανάπτυξης που επιδιώκεται και οδηγεί στη σταδιακή κατάργηση των ρυπογόνων συμβατικών καυσίμων.

2.5. Ηλιακή ενέργεια

Μεταξύ των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), η *ηλιακή ενέργεια* είναι μια από τις πιο υποσχόμενες και αξιόπιστες ενεργειακές πηγές [12], και ίσως η πιο ελκυστική καθώς αυτή η πηγή ενέργειας είναι άμεσα διαθέσιμη [15]. *Ηλιακή ενέργεια* χαρακτηρίζεται το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον ήλιο. Η ηλιακή ενέργεια είναι πρακτικά ανεξάντλητη, αφού προέρχεται από τον ήλιο, και ως εκ τούτου δεν υπάρχουν περιορισμοί χώρου και χρόνου για την εκμετάλλευση της [13]. Κατά τη διάρκεια ενός έτους, ο ήλιος μπορεί να προμηθεύει τη γη με ενέργεια 15,000 φορές περισσότερη από την ατομική και την ενέργεια καυσίμων που πραγματικά χρειάζεται κατά τη διάρκεια του έτους [10]. Επίσης, σε μία ώρα ο ήλιος ακτινοβολεί στη γη τόση ποσότητα ενέργειας όση χρειάζεται η ανθρωπότητα κατά τη διάρκεια ενός έτους [15].

Αυτή η ενεργειακή πηγή μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας, χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες εφαρμογών: τα *παθητικά ηλιακά συστήματα*, τα *ενεργητικά ηλιακά συστήματα* και τα *ηλιακά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας* (φωτοβολταϊκά και συγκεντρωτικά συστήματα) (εικόνα 2.5-1).



Εικόνα 2.5-1: Κατηγορίες εφαρμογών ηλιακής ενέργειας [13].

Πιο συγκεκριμένα, η ηλιακή ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για:

- Την παραγωγή θερμότητας, με ενεργητικά (άμεση παραγωγή) και παθητικά (έμμεση παραγωγή) συστήματα,
- Την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με φωτοβολταϊκά (άμεση παραγωγή) και συγκεντρωτικά (έμμεση παραγωγή) ηλιακά συστήματα. [6]

- Ενεργητικά ηλιακά συστήματα: είναι εκείνα τα συστήματα που συλλέγουν την ηλιακή ακτινοβολία (χρησιμοποιώντας ηλιακούς συλλέκτες), και στη συνέχεια τη μεταφέρουν υπό μορφή θερμότητας σε νερό, σε αέρα ή σε κάποιο άλλο ρευστό. Η τεχνολογία που εφαρμόζεται είναι αρκετά απλή και έχει πολλές δυνατότητες εφαρμογής σε θερμικές χρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών. Η πιο γνωστή εφαρμογή είναι ο ηλιακός θερμοσίφωνας που χρησιμοποιείται στα σπίτια για τη θέρμανση του νερού. Πέρα από την παραπάνω οικιακή χρήση τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ψύξης και για τον κλιματισμό χώρων. [2]

- Παθητικά ηλιακά συστήματα: είναι τα δομικά στοιχεία ενός κτιρίου τα οποία αξιοποιούν την ηλιακή ενέργεια για θέρμανση χώρων το χειμώνα, καθώς και για παροχή φυσικού φωτισμού. Η συλλογή της ηλιακής ενέργειας βασίζεται στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, και πιο συγκεκριμένα στην είσοδο της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω κάποιου διαφανούς υλικού (π.χ. γυαλί) και στον εγκλωβισμό της προκύπτουσας θερμότητας στο εσωτερικό του χώρου. Το πιο συνηθισμένο παθητικό ηλιακό σύστημα είναι τα παράθυρα κατάλληλου προσανατολισμού, σε συνδυασμό με την κατάλληλη θερμική μάζα (βαριά δομικά υλικά, π.χ. πέτρα, πλάκες, μπετόν) η οποία απορροφά μέρος της θερμότητας και την "προσφέρει" στο

χώρο αργότερα διατηρώντας έτσι τον χώρο θερμό για πολλές ώρες. Ένα κτίριο που περιλαμβάνει παθητικά ηλιακά συστήματα είναι δυνατό να καλύψει μεγάλο μέρος των ενεργειακών του αναγκών από την άμεση ή την έμμεση αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. [2]

- Συγκεντρωτικά ηλιακά συστήματα (*solar concentrators*): είναι συστήματα τα οποία συλλέγουν την ηλιακή ενέργεια και τη μετατρέπουν σε ηλεκτρική. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούν φακούς ή κάτοπτρα για να συγκεντρώσουν το φως του ήλιου πάνω σε ένα δέκτη που βρίσκεται στο σημείο εστίασης του συστήματος (εικόνα 2.5-2). Η συγκεντρωμένη ακτινοβολία απορροφάται στο δέκτη (ο οποίος βρίσκεται στον ηλιακό πύργο ισχύος) και θερμαίνεται ένα υγρό ή ένα αέριο (αέρας) σε θερμοκρασία που φθάνει ως τους 1000 οC (ανάλογα με το σύστημα). Αυτό το υγρό ή αέριο χρησιμοποιείται στη συνέχεια για να γίνει η μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια σε ένα μικρό έμβολο, ή σε μία μηχανή “Stirling” ή σε έναν μικροστρόβιλο που είναι προσαρμοσμένος στο δέκτη [6].



Εικόνα 2.5-2: Συγκεντρωτικά συστήματα – Ηλιακός πύργος [6].

Τα τελικά στάδια της ηλεκτροπαραγωγής με χρήση συγκεντρωτικών ηλιακών συστημάτων είναι όμοια με αυτά της συμβατικής ηλεκτροπαραγωγής. Παρόλο που η ιδέα στην οποία βασίζονται αυτά τα συστήματα είναι απλή και έχει μελετηθεί, και μολονότι τα κάτοπτρα (ανακλαστήρες) που χρησιμοποιούνται είναι λιγότερο ακριβά από τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, η εφαρμογή τέτοιων συστημάτων δεν έχει ακόμα προχωρήσει αρκετά. Αυτό οφείλεται στη χρήση ακριβών συστημάτων παρακολούθησης του ήλιου (τα κάτοπτρα πρέπει να ακολουθούν τον ήλιο) τα οποία κάνουν το κόστος αυτών των συστημάτων μη ανταγωνιστικό.

• Φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα: είναι οι πιο γνωστές και διαδεδομένες διατάξεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η μετατροπή γίνεται άμεσα στα φωτοβολταϊκά στοιχεία των οποίων η λειτουργία βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, δηλαδή την άμεση μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Τα φωτοβολταϊκά ηλιακά στοιχεία αποτελούνται από έναν ημιαγωγό (το πυρίτιο είναι το πιο συνηθισμένο ημιαγωγικό υλικό), με προσαρμοσμένα ηλεκτρόδια στην εμπρός και πίσω όψη. Τα φωτόνια της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας διεγείρουν ηλεκτρόνια (ελευθέρωση ηλεκτρονίων σθένους από μερικούς δεσμούς) τα οποία μπορούν να κινούνται σχετικά ελεύθερα μέσα στον ημιαγωγό. Η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού (ηλεκτρική τάση) μεταξύ των εμπρός και πίσω ηλεκτροδίων [5,14]. Όταν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν με κάποιο αγωγό (π.χ. δίκτυο), αυτή η διαφορά δυναμικού παράγει ηλεκτρικό ρεύμα.

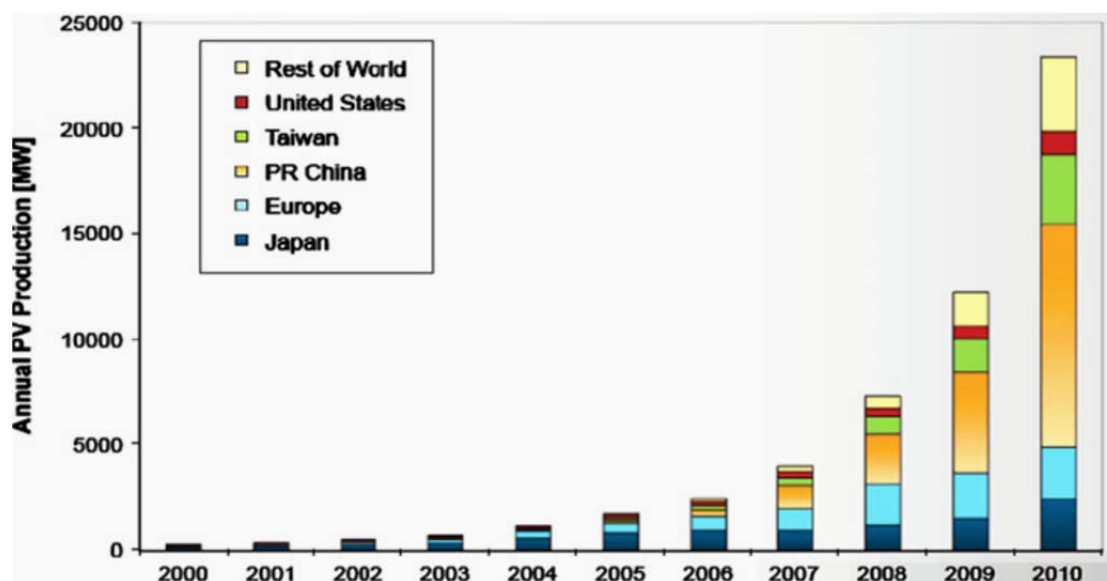
Η μεγαλύτερη εφαρμογή των φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι η σύνδεση τους στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας και η συνεισφορά τους στην συνολική παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια. Όμως εκτός από τέτοιου είδους εφαρμογές τα φωτοβολταϊκά έχουν και άλλες σημαντικές εφαρμογές όπως η παραγωγή της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών διαφόρων επιστημονικών συσκευών (π.χ. δορυφόροι), για την κίνηση ελαφρών οχημάτων (π.χ. ηλιακά αυτοκίνητα), για τη λειτουργία απομονωμένων εγκαταστάσεων (π.χ. φάρoi), για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών μικρών απομονωμένων κατοικιών (π.χ. φωτισμός, τηλεπικοινωνίες, ψύξη, ηχητική κάλυψη). [5]

Τα βασικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων που τα διαφοροποιούν από τις άλλες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) είναι:

- Στα φ/β γίνεται απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ακόμα και σε πολύ μικρή κλίμακα.
- Είναι εύχρηστα. Τα μικρά συστήματα μπορούν να εγκατασταθούν από τους ίδιους τους χρήστες.
- Μπορούν να εγκατασταθούν μέσα στις πόλεις, ενσωματωμένα σε κτίρια και δεν προσβάλλουν αισθητικά το περιβάλλον.
- Μπορούν να συνδυαστούν με άλλες πηγές ενέργειας (υβριδικά συστήματα, δηλ. συστήματα που συνδυάζουν την παραγωγή ενέργειας από φωτοβολταϊκά, καθώς και παραγωγή ενέργειας από μια άλλη πηγή π.χ. μια ανεμογεννήτρια).
- Έχουν δυνατότητα επέκτασης. Δηλαδή μπορούν να επεκταθούν σε μεταγενέστερη φάση για να αντιμετωπίσουν αυξημένες ενεργειακές ανάγκες, χωρίς μετατροπή του αρχικού συστήματος.

- Λειτουργούν αθόρυβα, εκπέμπουν μηδενικούς ρύπους, χωρίς επιπτώσεις στο περιβάλλον.
- Οι απαιτήσεις συντήρησης είναι σχεδόν μηδενικές.
- Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και αξιοπιστία κατά τη λειτουργία. [2]

Μέχρι το 2010 οι φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις ήταν λίγες σε αριθμό και αντιστοιχούσαν μόνο στο 0.1% της παγκόσμιας συνολικής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, η ανάπτυξη στην τεχνολογία των φωτοβολταϊκών συστημάτων προχωράει ταχύτατα τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της τεχνολογικής προόδου, της μείωσης του κόστους των χρησιμοποιούμενων υλικών και της κυβερνητικής υποστήριξης για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ. Η αγορά φωτοβολταϊκών αυξάνεται με ετήσιο ρυθμό 35-40%. Για το έτος 2010 η παραγωγή φωτοβολταϊκών συστημάτων ήταν 23.5 GW [12]. Μέχρι το 2011 η εγκατεστημένη ισχύς των φωτοβολταϊκών συστημάτων ήταν 71.1 GW. Μέχρι το 2012 τα φωτοβολταϊκά συστήματα αντιστοιχούσαν στο 0.6% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας και στο 2.6% της παραγωγής ενέργειας στην Ευρώπη. Ειδικότερα, στην Ιταλία περισσότερο από το 6.7% της ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από φ/β συστήματα. Στη Γερμανία το αντίστοιχο ποσοστό ξεπερνάει το 5.6% ενώ στην Ελλάδα ξεπερνάει το 4%. [16]



Εικόνα 2.5-3: Η παραγωγή φωτοβολταϊκών συστημάτων από το 2000 ως το 2010 [12].

Προβλέπεται ότι μέχρι το 2020 τα εγκατεστημένα φωτοβολταϊκά συστήματα θα είναι συνολικής ισχύος 345 GW και θα παράγουν περίπου το 4% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας. Μέχρι το 2030 τα φωτοβολταϊκά συστήματα υπολογίζονται ότι θα έχουν φθάσει την συνολική ισχύ των 1081 GW. [12]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

3.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή

Το πρώτο βήμα για την φωτοβολταϊκή επιστήμη έγινε το 1839 από τον Γάλλο φυσικό *Alexandre Edmond Becquerel*. Ο *Becquerel* ανακάλυψε το “φωτοβολταϊκό φαινόμενο” καθώς πειραματιζόταν με ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, το οποίο αποτελούνταν από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια σε αγώγιμο υγρό, όπου παρατήρησε την ύπαρξη ηλεκτρικού ρεύματος υπό την επίδραση του φωτός. [17]

Αρκετές δεκαετίες αργότερα, το 1873 ο *Willoughby Smith* ανακάλυψε την φωτοαγωγιμότητα του σεληνίου και το 1876 οι Αμερικανοί *Adams* και *Day* ανέφεραν πειράματα για φωτοβολταϊκές διατάξεις χρησιμοποιώντας έναν κρύσταλλο σεληνίου [17,18]. Μερικά χρόνια αργότερα, το 1883 ο *Charles Fritts* κατασκευάζει το πρώτο φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση περίπου 1%, χρησιμοποιώντας επαφές ημιαγωγού σεληνίου (Se) οι οποίες είχαν επικαλυφθεί με ένα εξαιρετικά λεπτό στρώμα χρυσού (Au) [19]. Την πληρέστερη εξήγηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου την διατύπωσε το 1905 ο *Albert Einstein*, για την οποία βραβεύθηκε με το Nobel το 1921 [20].

Το 1918 η έρευνα του Πολωνού *Czochralski* είχε ως αποτέλεσμα την μέθοδο παραγωγής ημιαγωγού μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Si), η οποία σε βελτιωμένη μορφή χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα [17]. Μέχρι το 1939, τα ηλιακά στοιχεία που κατασκευάζονταν βασίζονταν στο σελήνιο (Se) και είχαν χαμηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας (~1%). Το 1939 ο Αμερικανός μηχανικός *Russel Ohl* ανακάλυψε την ένωση p-n και το 1941 κατασκεύασε το πρώτο ηλιακό κύτταρο από πυρίτιο (Si) [14,21]. Το 1947 οι Αμερικανοί *Scockley*, *Bardeen* και *Brattain* ανακάλυψαν το τρανζίστορ. Το 1949 οι *Mott* και *Schottky* έκαναν μια πολύ σημαντική ανακάλυψη καθώς ανέπτυξαν τη θεωρία της διόδου σταθερής κατάστασης. Στο μεταξύ η κβαντική θεωρία είχε εξαπλωθεί και ο δρόμος για τις πρώτες πρακτικές εφαρμογές είχε ανοίξει. [17]

Το 1954 στα εργαστήρια της Bell κατασκευάστηκε φωτοβολταϊκό ηλιακό στοιχείο ένωσης p-n με διάχυση προσμίξεων από τους *Fuller*, *Pearson* και *Chapin*. Η απόδοση μετατροπής ενέργειας αυτού του ηλιακού στοιχείου ήταν 6%, η οποία ήταν έξι φορές μεγαλύτερη από τις καλύτερες αποδόσεις που είχαν επιτευχθεί μέχρι τότε [14]. Τέσσερα χρόνια αργότερα, το 1958 η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών συστημάτων προσαρτάται στο χώρο των διαστημικών εφαρμογών

καθώς τοποθετείται ένα αυτόνομο φωτοβολταϊκό σύστημα (6 μικρά στοιχεία Si, ισχύος 5 mW, ως βοηθητική πηγή) στον αμερικανικό δορυφόρο Vanguard I [14,17].

Τα επόμενα χρόνια, τα φωτοβολταϊκά άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές και η τεχνολογία τους συνεχώς βελτιωνόταν. Το 1962 το μεγαλύτερο φωτοβολταϊκό σύστημα στον κόσμο εγκαθίσταται σε έναν φάρο στην Ιαπωνία από την εταιρεία Sharp, με εγκατεστημένη ισχύ 242 Wp (ισχύ αιχμής) [17]. Η ενεργειακή κρίση της δεκαετίας του 1970 τόνωσε σημαντικά την έρευνα και την ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών. Την επόμενη δεκαετία (δεκαετία του 1980) άρχισαν να δημιουργούνται μεγάλες εγκαταστάσεις φωτοβολταϊκών σταθμών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [23]. Ωστόσο, εξαιτίας των χαμηλών αποδόσεων μετατροπής και του υψηλού κόστους κατασκευής τους, η διείσδυση των φωτοβολταϊκών γινόταν με πολύ αργούς ρυθμούς τις προηγούμενες δεκαετίες.

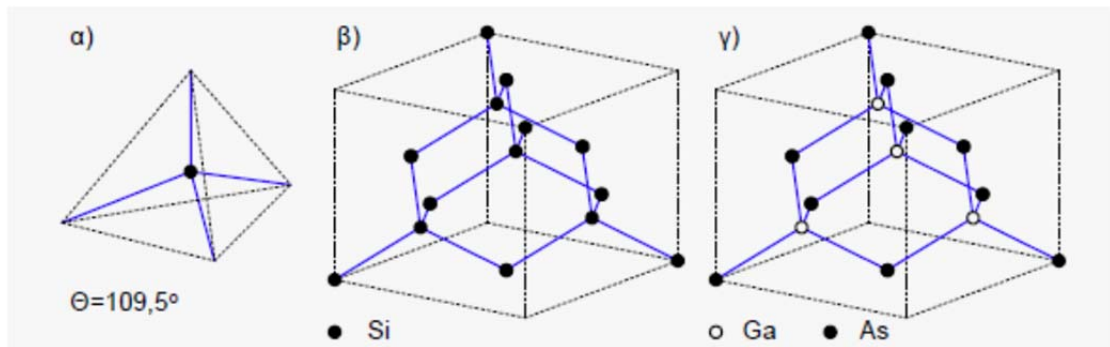
Οι μεγάλες ερευνητικές προσπάθειες, οι μεγάλες επενδύσεις στον τομέα των φωτοβολταϊκών, τα πολλά πλεονεκτήματα της αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας και η μαζική είσοδος πολλών εταιρειών στην αγορά των φωτοβολταϊκών αύξησαν ραγδαία το ενδιαφέρον για τις φ/β διατάξεις. Σήμερα, η ανάπτυξη της τεχνολογίας έχει οδηγήσει σε μεγαλύτερες αποδόσεις μετατροπής και χαμηλότερο κόστος κατασκευής. Ως εκ τούτου, η αγορά των φωτοβολταϊκών αποτελεί έναν από τους πιο ταχέως αναπτυσσόμενους κλάδους και συγκεντρώνει τεράστιο επενδυτικό ενδιαφέρον. Η συμμετοχή των φωτοβολταϊκών συστημάτων στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συνεχώς αυξάνεται και διάφορες νέες τεχνολογίες υπόσχονται περαιτέρω βελτίωση της σχέσης απόδοσης / κόστους.

3.2. Δομή και βασική θεωρία ημιαγωγών

Τα στερεά υλικά ανάλογα με το βαθμό στον οποίο άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα διακρίνονται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. *Ημιαγωγός* είναι κάθε υλικό (π.χ. γερμάνιο, πυρίτιο) που επιτρέπει να περνά το ηλεκτρικό φορτίο από μέσα του με κάποιες προϋποθέσεις όπως είναι η αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση του φωτός. Οι *ημιαγωγοί* είναι σώματα (στερεά υλικά) που έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ αυτής ενός αγωγού (δηλαδή των μετάλλων) και ενός μονωτή (π.χ. τα πολυμερή και τα κεραμικά υλικά). [14]

Η διαφορά τους έγκειται στο αριθμό των ηλεκτρονίων ενός ατόμου που βρίσκεται στην εξωτερική του στοιβάδα (σθένους). [22]

Οι κυριότεροι ημιαγωγοί είναι τετρασθενή στοιχεία, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο, ή χημικές ενώσεις όπως το αρσενικούχο γάλλιο και το θειούχο κάδμιο, με τετραεδρική δομή (εικόνα 3.2-1). [14]

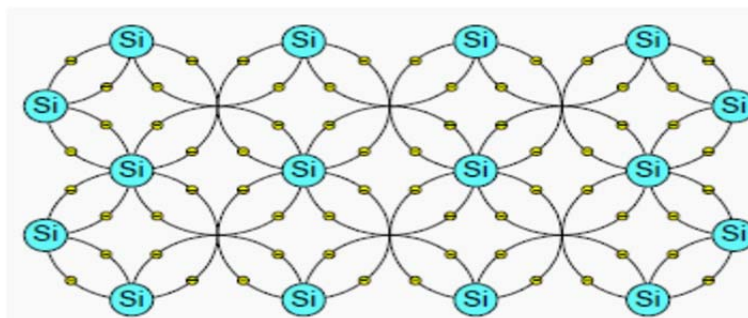


Εικόνα 3.2-1: α) Η κρυσταλλική δομή των κυριότερων ημιαγωγών είναι τετραεδρική, δηλαδή τα γειτονικά άτομα βρίσκονται σε θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος που αντιστοιχούν στο κέντρο και στις κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου, και κάθε άτομο είναι ενωμένο με χημικούς δεσμούς με 4 γειτονικά άτομα.
 β) Στους στοιχειακούς ημιαγωγούς (π.χ. στο πυρίτιο) όλα τα άτομα του πλέγματος είναι τα ίδια.
 γ) Στις ημιαγωγίμες χημικές ενώσεις (π.χ. στο αρσενικούχο γάλλιο) τα άτομα που βρίσκονται στις γειτονικές θέσεις είναι διαφορετικά. [14]

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία κατασκευάζονται από ημιαγωγούς καθώς το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και η εκμετάλλευση του στηρίζονται στις βασικές ιδιότητες των ημιαγωγών υλικών σε ατομικό επίπεδο.

Ο ημιαγωγός με τη μεγαλύτερη χρήση στα φωτοβολταϊκά στοιχεία αλλά και σε πολλές άλλες ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι το *πυρίτιο* (Si). Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του πυριτίου που οδήγησαν στην ευρεία χρήση του είναι: βρίσκεται πάρα πολύ εύκολα στη φύση (είναι το δεύτερο σε αφθονία υλικό του πλανήτη μετά το οξυγόνο), είναι ιδιαίτερα φιλικό στο περιβάλλον, μπορεί εύκολα να λιώσει και να μορφοποιηθεί, οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να διατηρηθούν μέχρι και στους 125 °C (κάτι το οποίο επιτρέπει τη χρήση του σε ιδιαίτερα δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες). [17] Το 90% των φωτοβολταϊκών που κατασκευάζονται σήμερα είναι βασισμένα στο πυρίτιο [12].

Τα άτομα των ημιαγωγών διατάσσονται από μόνα τους σε κρυσταλλικές δομές, σε πλέγματα δηλαδή, που παρουσιάζουν μια σταθερή γεωμετρία που επαναλαμβάνεται στο χώρο. Κάθε άτομο είναι τετρασθενές, έχει δηλαδή στην εξωτερική του στοιβάδα 4 ηλεκτρόνια. Αυτά, τα μοιράζεται με τα 4 γειτονικά του άτομα, δημιουργώντας έτσι ομοιοπολικούς δεσμούς. [24]



Εικόνα 3.2-2: Επίπεδη απεικόνιση του πλέγματος πυριτίου (Si) [14].

Επομένως όλα τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων είναι απασχολημένα στους δεσμούς, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν ελεύθεροι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος και το σώμα να μην διαθέτει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η κατάσταση αυτή όμως ισχύει μόνο στην υποθετική περίπτωση που ο ημιαγωγός βρίσκεται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, δηλαδή είναι εντελώς υποβαθμισμένος ενεργειακά (π.χ. σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, κοντά στο απόλυτο μηδέν, πράγματι οι ημιαγωγοί μετατρέπονται σε μονωτές). [14]

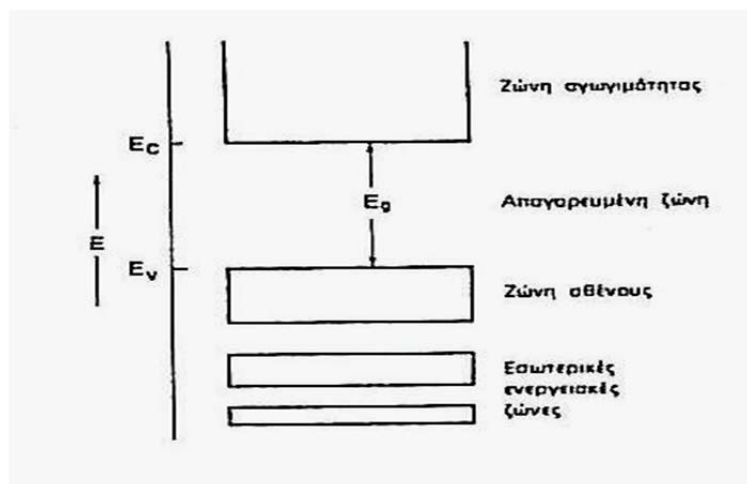
Όταν όμως οι ημιαγωγοί απορροφήσουν κάποια αξιόλογη ενέργεια, π.χ. με τη μορφή θερμότητας ή ακτινοβολίας, πραγματοποιείται μια ριζική μεταβολή. Έτσι, στη συνηθισμένη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η θερμική ενέργεια που παρέχεται στο σώμα προκαλεί το “σπάσιμο” ορισμένων ομοιοπολικών δεσμών και συνεπώς ελευθερώνονται κάποια ηλεκτρόνια σθένους από τους δεσμούς του σώματος. Τα *ελεύθερα ηλεκτρόνια* γίνονται ευκίνητοι φορείς του ηλεκτρισμού, δίνοντας στον ημιαγωγό μια αξιόλογη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι κενές θέσεις που δημιουργούνται στους δεσμούς λόγω της απουσίας (απομάκρυνσης) των ηλεκτρονίων ονομάζονται “*οπές*”. [14]

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια περιφέρονται άτακτα στο σώμα για όσο χρονικό διάστημα διατηρούν την αυξημένη τους ενέργεια. Αν μειωθεί σημαντικά η ενέργεια τους, επιστρέφουν στην οπή κάποιου ατελούς δεσμού και παύουν να είναι ελεύθερα. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του σώματος, γι’ αυτό ονομάζονται ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. [14]

Ένα ηλεκτρόνιο σθένους μπορεί να έρθει από ένα γειτονικό πλήρη δεσμό και να κάνει κατάληψη σε κάποια κενή θέση (οπή), με την ταυτόχρονη δημιουργία μιας κενής θέσης στον δεσμό που κατείχε προηγουμένως. Στη συνέχεια, ένα ηλεκτρόνιο θέσης από άλλο πλήρη δεσμό μπορεί να πάει σε αυτήν τη νέα κενή θέση, με αντίστοιχη νέα μετατόπιση της κενής θέσης (οπής). Έτσι λοιπόν υπάρχει ένας συνεχόμενος μηχανισμός μετακίνησης της οπής. Η *μετακίνηση των οπών* αντιστοιχεί με τη μετακίνηση ενός σωματιδίου (υποθετική οντότητα) όμοιας μάζας με του ηλεκτρονίου αλλά με θετικό στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο. Οι οπές διαγράφουν μια άτακτη κίνηση στο σώμα από έναν δεσμό στον άλλο, αφού είναι τυχαίο από πια πλευρά θα έρθει το ηλεκτρόνιο σθένους που συμπληρώνει τον ατελή δεσμό. Όταν όμως επιβληθεί ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στον ημιαγωγό τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται προς τον θετικό πόλο, ενώ οι οπές κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση.

Παρατηρούμε δηλαδή ότι στους ημιαγωγούς εκδηλώνονται δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί, οι οποίοι επηρεάζουν τον πληθυσμό των φορέων (ηλεκτρόνια και οπές) και κατ’ επέκταση την ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγού. [14]

Τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών στους ημιαγωγούς δείχνουν τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων του υλικού. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν μόνο δύο ενεργειακές ζώνες, η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους (εικόνα 3.2-3). Η ζώνη σθένους (*valence band*) αποτελείται από τα ηλεκτρόνια με το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο από εκείνα που είναι ακόμα δεσμευμένα στο άτομο, αυτά δηλαδή που βρίσκονται στην κορυφή της ζώνης σθένους. Η ζώνη αγωγιμότητας (*conduction band*) αποτελείται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που έχουν απομακρυνθεί από τους δεσμούς των ατόμων (τα οποία παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα όταν εφαρμοστεί μια εξωτερική τάση). Η απόσταση ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό διάκενο (ή ενεργειακό χάσμα). Αυτό το ενεργειακό διάκενο εκφράζει την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (με ταυτόχρονη δημιουργία μιας σπής). [14,22]



Εικόνα 3.2-3: Το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών στους ημιαγωγούς [14].

Αν στα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους προσφερθεί μια ποσότητα ενέργειας (π.χ. μια δέσμη ακτινοβολίας που αποτελείται από φωτόνια με ενεργειακό κβάντο $h\nu$, όπου h είναι η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας) μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο (δηλαδή $E_g > h\nu$) τότε τα ηλεκτρόνια αυτά δεν μπορούν να την απορροφήσουν και παραμένουν στη ζώνη σθένους. Αν όμως τα ενεργειακά κβάντα που προσφέρονται είναι ίσα ή μεγαλύτερα από το ενεργειακό διάκενο του υλικού (δηλαδή $E_g \leq h\nu$) τότε κάθε κβάντο μπορεί να απορροφηθεί από ένα ηλεκτρόνιο σθένους και να το διεγείρει προς τη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια σπή.

Η περίσσεια της ενέργειας $E_k = h\nu - E_g$, μεταφέρεται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια ως επιπλέον κινητική ενέργεια. [14]

Η αγωγιμότητα των ημιαγωγών ενισχύεται όταν αυτοί δεν χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή αλλά νοθευμένοι. Πιο συγκεκριμένα, όταν το ημιαγωγικό υλικό βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος γίνεται *πρόσμιξη (νόθευση)* σε αυτό μιας μικρής ποσότητας από κάποιο άλλο στοιχείο (με διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους). Με την ψύξη και στερεοποίηση του σώματος, σχηματίζεται στερεό διάλυμα όπου τα λίγα άτομα του νέου στοιχείου έχουν ενσωματωθεί στην κρυσταλλική δομή των ατόμων του ημιαγωγού. [14]

Με την εισαγωγή μικρών ποσοτήτων προσμίξεων σε έναν καθαρό ημιαγωγό, δημιουργείται ένας ημιαγωγός, στον οποίο η συγκέντρωση των φορέων του ενός τύπου είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των φορέων του άλλου τύπου. Οι ημιαγωγοί αυτοί που οφείλουν την αγωγιμότητα τους σε φορείς που προέρχονται κυρίως από προσμίξεις, ονομάζονται *εξωγενής ημιαγωγοί (ημιαγωγοί προσμίξεων)*. Αντίθετα, οι καθαροί και ανόθευτοι ημιαγωγοί που η αγωγιμότητα τους προέρχεται από την ενδογενή διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζονται *ενδογενείς ημιαγωγοί*.

Με την πρόσμιξη σε έναν ημιαγωγό ενός στοιχείου με σθένος μεγαλύτερο του τέσσερα (οι ημιαγωγοί είναι τετρασθενή στοιχεία), π.χ. το πεντασθενές στοιχείο *αρσενικό As*, δημιουργείται ένας ημιαγωγός στον οποίο η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη από την συγκέντρωση των οπών. Αυτό συμβαίνει διότι τα τέσσερα από τα πέντε ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου *As* σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους των γειτονικών ατόμων του στοιχείου του ημιαγωγού (π.χ. πυρίτιο *Si*). Το πέμπτο όμως ηλεκτρόνιο, δεν σχηματίζει δεσμό και συγκρατείται πολύ χαλαρά. Συνεπώς με πολύ λίγη ενέργεια μπορεί να αποσπασθεί και να κινείται σαν ελεύθερο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας. Ως εκ τούτου, το πεντασθενές άτομο *As* μετατρέπεται σε θετικά φορτισμένο ιόν (As^+), δηλαδή συμπεριφέρεται ως *δότης* ηλεκτρονίων. Οι ημιαγωγοί προσμίξεων στους οποίους επικρατούν δότες και επομένως οι κύριοι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (*φορείς πλειονότητας*) είναι τα αρνητικά φορτισμένα *ελεύθερα ηλεκτρόνια*, ονομάζονται ημιαγωγοί *τύπου n*.

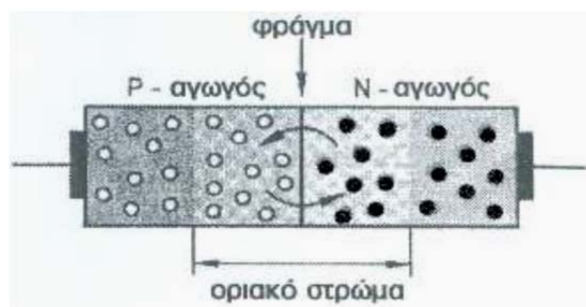
Με την πρόσμιξη σε έναν ημιαγωγό ενός στοιχείου με σθένος μικρότερο του τέσσερα, π.χ. το τρισθενές *βόριο B*, δημιουργείται ένας ημιαγωγός στον οποίο η συγκέντρωση των οπών είναι πολύ μεγαλύτερη από την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει διότι τα τρία ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου *B* σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα τρία από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους των γειτονικών ατόμων του στοιχείου του ημιαγωγού. Το τέταρτο όμως ηλεκτρόνιο, δεν σχηματίζει δεσμό και συνεπώς αφήνει μια κενή θέση (οπή). Με την απορρόφηση λίγης ενέργειας, ένα ηλεκτρόνιο από ένα γειτονικό πλήρη δεσμό μπορεί να μετακινηθεί προς την κενή θέση, αφήνοντας στην προηγούμενη θέση του μια οπή. Ως εκ τούτου το άτομο του *B* αποκτά έναν παραπάνω ηλεκτρόνιο και

μετατρέπεται σε αρνητικά φορτισμένο ιόν (B-), δηλαδή συμπεριφέρεται ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. Οι ημιαγωγοί προσμίξεων στους οποίους επικρατούν αποδέκτες και επομένως οι κύριοι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (φορείς πλειονότητας) είναι οι “θετικά φορτισμένες” οπές, ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου *p*. [14,22]

3.3. Η ένωση *p-n* και η δίοδος ημιαγωγών

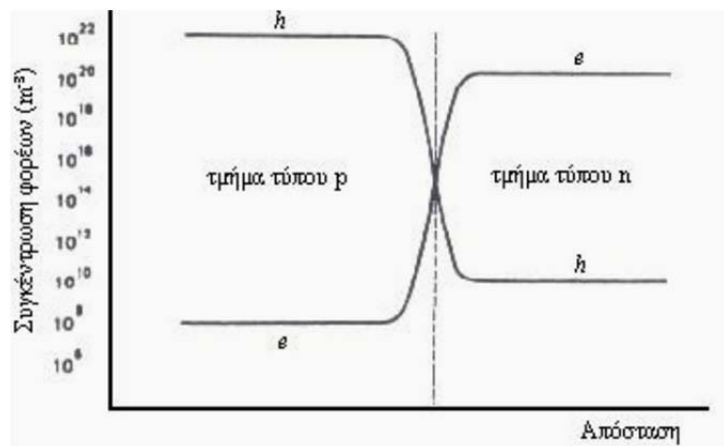
Οι σημαντικότερες ιδιότητες και εφαρμογές των διατάξεων ημιαγωγών βασίζονται στις *διόδους*. Οι δίοδοι έχουν την ιδιότητα να ρυθμίζουν τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος υπό την εφαρμογή μιας τάσης (πόλωσης). Ουσιαστικά η δίοδος επιτρέπει το ηλεκτρικό ρεύμα να περάσει από τη μία διεύθυνση, αλλά μπλοκάρει την κίνηση από την αντίθετη κατεύθυνση. Οι περισσότερες σύγχρονες *διόδους* βασίζονται στη διάταξη της *ένωσης p-n*. Η *ένωση p-n* σχηματίζεται όταν έρθει σε *στενή επαφή* ένα κομμάτι ημιαγωγού τύπου *p* με ένα κομμάτι ημιαγωγού τύπου *n*. [14,25]

Όταν λοιπόν οι δύο ημιαγωγοί έρθουν σε επαφή, εξαιτίας της θερμικής κίνησης των σωματιδίων, ένα μέρος από τις οπές του ημιαγωγού τύπου *p* διαχέεται προς τον ημιαγωγό τύπου *n*, όπου οι οπές είναι λιγότερες, και ταυτόχρονα ένα μέρος από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού τύπου *n* διαχέεται προς τον ημιαγωγό τύπου *p*, όπου τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι πολύ λιγότερα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *διάχυση φορέων*. Η ανάμιξη αυτή των φορέων και η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων μειονότητας στις περιοχές κοντά στη διαχωριστική επιφάνεια (οριακό στρώμα) των ημιαγωγών τύπου *p* και *n*, ανατρέπουν την κατάσταση ισορροπίας που υπήρχε πριν. Η αποκατάσταση της ισορροπίας γίνεται με επανασυνδέσεις των φορέων. Δηλαδή, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (ζώνη αγωγιμότητας) του οριακού στρώματος γίνονται ηλεκτρόνια σθένους και οι οπές εξαφανίζονται. Οι επανασυνδέσεις γίνονται μέχρι οι συγκεντρώσεις τους να πάρουν τιμές που να ικανοποιούν το νόμο δράσης των μαζών. [14,22]



Εικόνα 3.3-1: Επαφή *p-n*.

Έτσι λοιπόν, μετά από ένα χρονικό διάστημα ολοκληρώνονται οι μετατοπίσεις φορέων και επέρχεται μια ισορροπία. Αυτό συμβαίνει στο επίπεδο που οι συγκεντρώσεις των οπών και των ελεύθερων ηλεκτρονίων εξισώνονται (εικόνα 3.3-2).



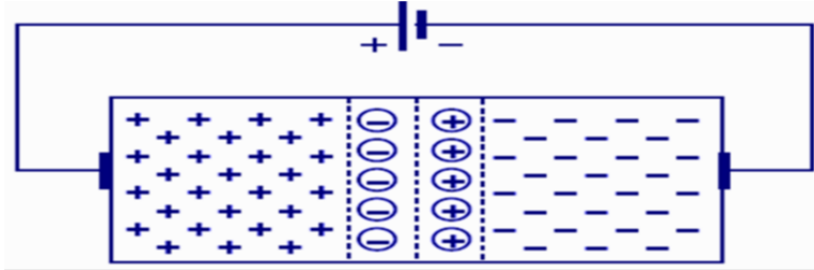
Εικόνα 3.3-2: Παράδειγμα της μεταβολής της συγκέντρωσης των οπών (p) και των ελεύθερων ηλεκτρονίων (n) κατά μήκος μιας ένωσης p-n, σε κατάσταση ισορροπίας [14].

Στην περιοχή όμως της διαχωριστικής γραμμής της επαφής p-n, οι επανασυνδέσεις που έγιναν μετά από τη διάχυση έχουν μειώσει σημαντικά το πλήθος των φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές). Για το λόγο αυτό η περιοχή γύρω από την ένωση p-n ονομάζεται ζώνη εξάντλησης (ή περιοχή αραιώσης ή περιοχή απογύμνωσης).

Σε αντίθεση όμως με τους φορείς (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) που είναι ευκίνητοι και διαχέονται προς τις περιοχές με τη μικρότερη συγκέντρωση, η συγκέντρωση των αρνητικών ιόντων (στα οποία μετατράπηκαν οι αποδέκτες στο υλικό τύπου p) και η συγκέντρωση των θετικών ιόντων (στα οποία μετατράπηκαν οι δότες στο υλικό τύπου n) παραμένουν αμετάβλητες, αφού τα ιόντα παραμένουν ακίνητα στο σώμα. Ως εκ τούτου, το υλικό χάνει τοπικά την ηλεκτρική ουδετερότητα και οι δύο πλευρές της ένωσης p-n φορτίζονται με αντίθετα ηλεκτρικά φορτία καθώς πλέον η ζώνη εξάντλησης αποτελείται από θετικά και αρνητικά ιόντα, τα οποία δημιουργούν μια διαφορά δυναμικού (συνήθως κυμαίνεται από 0.3 ως 0.5 V) η οποία εμποδίζει την παραπέρα διάχυση των φορέων πλειονότητας προς το απέναντι τμήμα της ένωσης. Η παραπέρα μετακίνηση των φορέων προς το αντίθετο φορτισμένο υλικό θα γίνει μόνο όταν μεταφερθεί σε αυτούς κατάλληλη ποσότητα ενέργειας (π.χ. με τη μορφή του φωτός ή με κάποια εξωτερική τάση). [14,25]

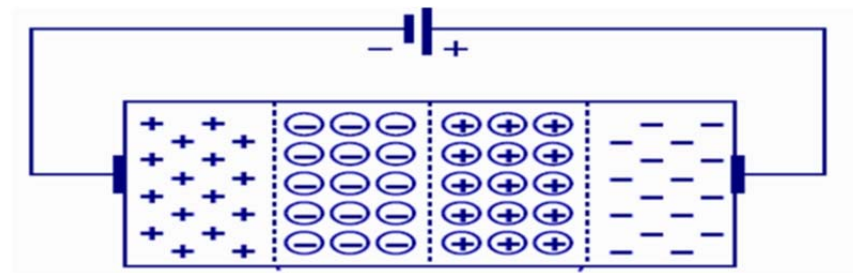
Το αποτέλεσμα είναι ότι η διάοδος που περιέχει την ένωση p-n παρουσιάζει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος ανάλογα με τη φορά αυτού και ανάλογα με την εξωτερική τάση που εφαρμόζεται [14].

Όταν εφαρμόσουμε τον θετικό πόλο της πηγής στον ημιαγωγό τύπου p και τον αρνητικό στον ημιαγωγό τύπου n, τότε η διόδος είναι *ορθά πολωμένη* και συμπεριφέρεται σαν *κλειστός διακόπτης*. Όσο αυξάνεται η εξωτερική τάση τόσο η ζώνη εξάντλησης μειώνεται. [25, 26]



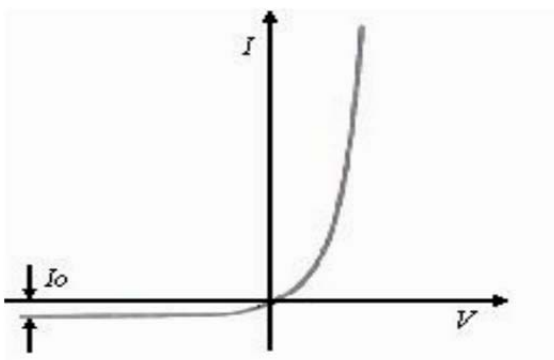
Εικόνα 3.3-3: Ορθή πόλωση της διόδου p-n [27].

Όταν εφαρμόσουμε τον θετικό πόλο της πηγής στον ημιαγωγό τύπου n και τον αρνητικό στο ημιαγωγό τύπου p, τότε η διόδος είναι *ανάστροφα πολωμένη* και συμπεριφέρεται σαν *ανοικτός διακόπτης*. Η ανάστροφη πόλωση προκαλεί αύξηση της ζώνης εξάντλησης. [25,26]



Εικόνα 3.3-4: Ανάστροφη πόλωση της διόδου p-n [27].

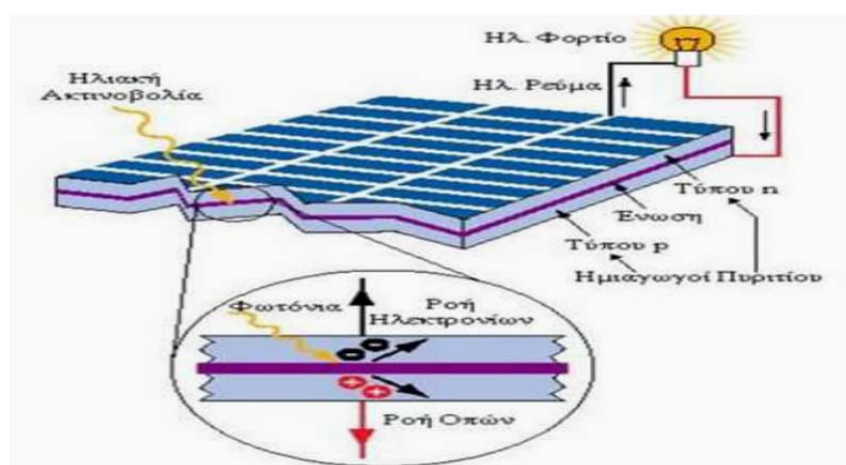
Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει την μεταβολή της έντασης του ρεύματος που διαρρέει μια διόδο ένωσης p-n, σε συνάρτηση με την τιμή της τάσης και το είδος της πόλωσης που εφαρμόζεται. [14]



Εικόνα 3.3-5: Η χαρακτηριστική καμπύλη μιας διόδου p-n [14].

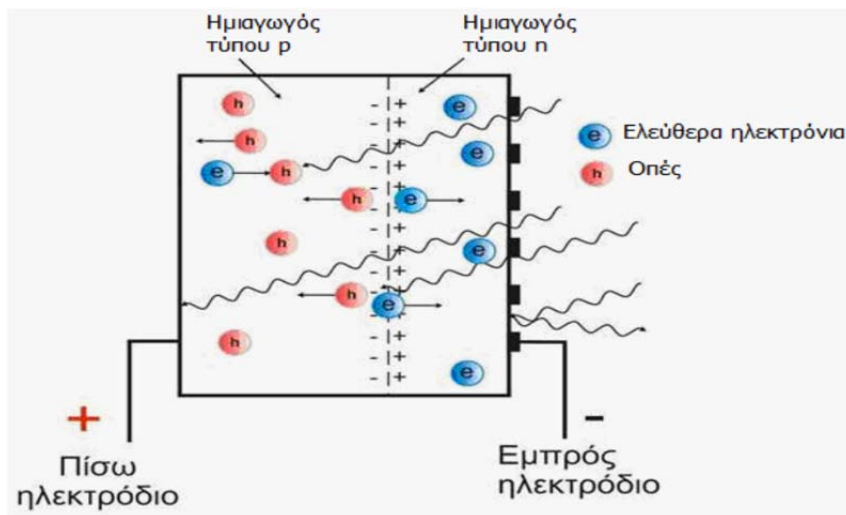
3.4. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι η άμεση μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Πιο απλά, είναι η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται στα φωτοβολταϊκά στοιχεία, τα οποία είναι διατάξεις που αποτελούνται από υλικά ημιαγωγών σε στενή επαφή μεταξύ τους. Πρόκειται για δίοδο ημιαγωγού (ένωση $p-n$) με τη μορφή ενός δίσκου, όπου η ένωση $p-n$ εκτείνεται σε όλο το πλάτος του δίσκου και δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία (εικόνα 3.4-1). Πιο συγκεκριμένα, το φωτοβολταϊκό στοιχείο έχει την εμπρός όψη με ημιαγωγό υλικό, τύπου n για παράδειγμα, και την πίσω όψη με ημιαγωγό υλικό, τύπου p για παράδειγμα. Σε κάθε μια από τις δύο όψεις είναι προσαρμοσμένο από ένα ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 3.4-1: Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο [30].

Όταν το φως προσπίπτει σε μια επιφάνεια αυτό ανακλάται, ή την διαπερνά, ή απορροφάται από το υλικό της επιφάνειας. Κάθε φωτόνιο της ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο. Η απορρόφηση του φωτός σημαίνει την μετατροπή του σε μια άλλη μορφή ενέργειας, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας. Οι ημιαγωγοί είναι υλικά τα οποία έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν την ενέργεια των φωτονίων (της προσπίπτουσας ακτινοβολίας) σε ηλεκτρική. Γενικά, το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στηρίζεται στην εμφάνιση διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων όταν τα φωτόνια της ακτινοβολίας προσπέσουν στα υλικά ημιαγωγών όπου υπάρχει ενσωματωμένο (εσωτερικό) ηλεκτροστατικό πεδίο. [14,28,29,31]



Εικόνα 3.4-2: Ο μηχανισμός εκδήλωσης του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ένα ηλιακό στοιχείο [14].

Πιο συγκεκριμένα, όσο η διάοδος ημιαγωγού (επαφή p-n) του ηλιακού στοιχείου δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία, τα φωτόνια της ακτινοβολίας (με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού) έχουν τη δυνατότητα να απορροφηθούν από τους χημικούς δεσμούς. Έτσι λοιπόν, οι δεσμοί αυτοί διεγείρονται και ελευθερώνονται ηλεκτρόνια. Συνεπώς, παράγεται μια περίσσεια από ζεύγη φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές), πέρα από τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις συνθήκες ισορροπίας.

Κάποιο μέρος από αυτούς τους φορείς ενδέχεται να επανασυνδεθεί με φορείς αντίθετου προσήμου. Το υπόλοιπο όμως μέρος των φορέων κυκλοφορεί στο στερεό και μπορεί να βρεθεί στην περιοχή της ένωσης p-n. Εκεί, οι φορείς αυτοί θα δεχθούν την επίδραση του ενσωματωμένου (εσωτερικού) ηλεκτροστατικού της πεδίου, η πολικότητα του οποίου φαίνεται στην εικόνα 3.4-2. Ως εκ τούτου, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς τα εμπρός (προς το τμήμα τύπου n) και οι οπές εκτρέπονται προς τα πίσω (προς το τμήμα τύπου p), δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια των δύο τμημάτων της διάταξης. Δηλαδή, η διάταξη αποτελεί μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, που διατηρείται όσο διαρκεί η πρόσπτωση του ηλιακού φωτός πάνω στην επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Αυτή η δημιουργία της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο όψεων της διάταξης, η οποία αντιστοιχεί σε ορθή πόλωση της διάοδος ημιαγωγού, συνιστά το *φωτοβολταϊκό φαινόμενο*. [14]

Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων που απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στηρίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Συμπερασματικά, οι προσμίξεις των τμημάτων p και n μιας ομοένωσης (υλικού από τον ίδιο βασικά ημιαγωγό), ο σχηματισμός της διάοδος ημιαγωγών (επαφής p-n), το ενσωματωμένο (εσωτερικό) ηλεκτροστατικό πεδίο της επαφής p-n και η ηλιακή ακτινοβολία (φως) δημιουργούν το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, και κατ' επέκταση παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα.

3.5. Ηλιακή ακτινοβολία

Ο ήλιος είναι ένας αστέρας σφαιρικού σχήματος με διάμετρο 1.392 εκατομμύρια χιλιόμετρα, μάζα $1.9891 \cdot 10^{30}$ kg και αποτελεί το 99.86% της συνολικής μάζας του ηλιακού συστήματος. Η θερμοκρασία στην επιφάνεια του ήλιου εκτιμάται σε 5780 βαθμούς Kelvin. Ο ήλιος αποτελείται κατά 74% από υδρογόνο (H), 25% από ήλιο (He) και 1% από άλλα στοιχεία. Στο κέντρο της ηλιακής σφαίρας βρίσκεται ο πυρήνας με διάμετρο περίπου 175.000 km και θερμοκρασία $13,6 \cdot 10^6$ βαθμούς Kelvin. Κάτω από τέτοιες συνθήκες θερμοκρασίας, τα άτομα των στοιχείων βρίσκονται σε ιονισμένη κατάσταση και κινούνται με μεγάλες ταχύτητες. Έτσι λοιπόν τα άτομα υδρογόνου συγκρούονται μεταξύ τους σχηματίζοντας άτομα ηλίου. Ειδικότερα, η πηγή της ηλιακής ενέργειας είναι η σύντηξη τεσσάρων ατόμων υδρογόνου (H) από την οποία φτιάχνεται ένα σταθερό άτομο ηλίου (He). Ο πυρήνας είναι η περιοχή του ήλιου που παράγει το 99% της θερμικής ενέργειας μέσω των πυρηνικών αντιδράσεων. [32]

Η ενέργεια που παράγεται από τον ήλιο εκπέμπεται προς την γη ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με ταχύτητα διάδοσης 300.000 km/sec. Η μέση τιμή της απόστασης του ήλιου από τη γη είναι 149.504.312 km [32]. Η ηλιακή ακτινοβολία παρέχει ένα τεράστιο ποσό ενέργειας στη γη. Κατά τη διάρκεια ενός έτους, η ηλιακή ενέργεια που ακτινοβολείται από τον ήλιο προς την επιφάνεια της γης είναι 10.000 φορές περισσότερη από την ετήσια παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση. Κατά μέσο όρο, η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στη γη είναι 1700 kWh /m² κάθε χρόνο [33]. Η Ελλάδα παρουσιάζει ένα ιδιαίτερα υψηλό ηλιακό δυναμικό καθώς η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας κυμαίνεται μεταξύ 1400 και 1800 kWh /m² ετησίως [34].

3.5.1. Χαρακτηριστικά της ηλιακής ακτινοβολίας

Η ολική ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει σε μια επιφάνεια αποτελείται από δύο συνιστώσες: την άμεση και την έμμεση (διάχυτη) ηλιακή ακτινοβολία. Άμεση ηλιακή ακτινοβολία είναι αυτή η οποία φθάνει απευθείας από τον ηλιακό δίσκο στην επιφάνεια του εδάφους χωρίς να έχει υποστεί σκέδαση (αλλαγή κατεύθυνσης) κατά την διαδρομή της μέσα στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα, διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία είναι το ποσό της ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια του εδάφους μετά την ανάκλαση ή τη σκέδαση μέσα στην ατμόσφαιρα, αλλά και μετά από ανάκλαση πάνω στην επιφάνεια της γης. [34]

Η τελική ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης εξαρτάται: από το υψόμετρο της τοποθεσίας της γης που δέχεται την ακτινοβολία, από το γεωγραφικό πλάτος του τόπου, από τις εκάστοτε μετεωρολογικές συνθήκες

(π.χ. παρουσία νεφών), από τη σύσταση της ατμόσφαιρας (π.χ. διάφορα σωματίδια, αερολύματα, υδροσταγόνες, κ.α.), από την περιεκτικότητα της υγρασίας στην ατμόσφαιρα, από την κλίση της επιφάνειας επί της οποίας προσπίπτει, και κυρίως από την θέση του ήλιου στον ουρανό. [14, 34]

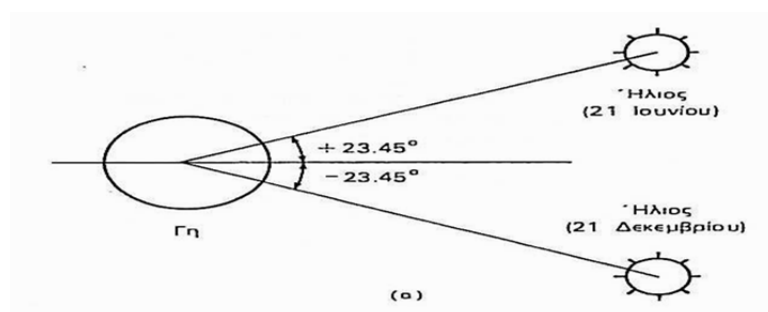
Ειδικότερα, όσον αφορά την εξάρτηση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας από το υψόμετρο της τοποθεσίας, έχει μετρηθεί ότι στη στάθμη της θάλασσας η μέγιστη ημερήσια ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας φτάνει περίπου 900 – 1000 W /m². Η τιμή της έντασης αυξάνεται κατά περίπου 7W/m² ημερησίως για κάθε 100 m ύψους της τοποθεσίας, επειδή μειώνεται αντίστοιχα το πάχος του στρώματος της ατμόσφαιρας που διασχίζουν οι ηλιακές ακτίνες. [14]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο σημαντικότερος παράγοντας που διαμορφώνει την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι η θέση του ήλιου σε σχέση με το σημείο της γης που δέχεται την ακτινοβολία. Τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την θέση του ήλιου στον ουρανό είναι: η ηλιακή απόκλιση, το ηλιακό ύψος (ή η ζενιθιακή απόσταση) και το ηλιακό αζιμούθιο.

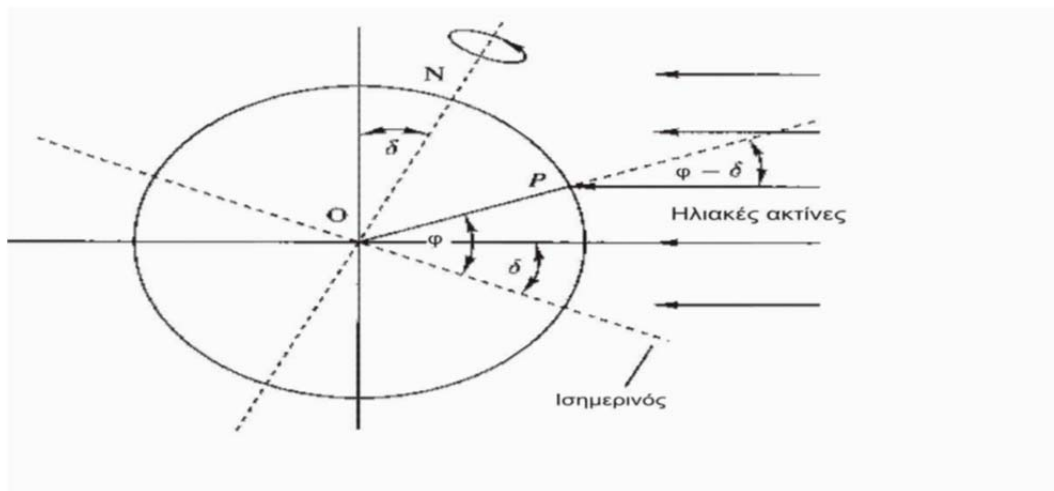
Η ηλιακή απόκλιση (δ) είναι η γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στην ευθεία που ενώνει το κέντρο της γης με το κέντρο του ήλιου και στο επίπεδο του ισημερινού. Κατά τη διάρκεια ενός έτους, η θέση του ήλιου παίρνει πολύ διαφορετικές τιμές, με αποτέλεσμα την μεταβολή της απόκλισης. Οι τιμές της απόκλισης του ήλιου είναι θετικές για το βόρειο ημισφαίριο και αρνητικές για το νότιο. Οι διαφορετικές τιμές της απόκλισης κατά τη διάρκεια μιας χρονιάς δείχνουν ότι οι κυκλικές τροχιές του ήλιου διαγράφονται βορειότερα στον ουρανό το καλοκαίρι, με νωρίτερη ανατολή και αργότερη δύση στο βόρειο ημισφαίριο, ενώ το χειμώνα συμβαίνει το αντίθετο [14]. Η απόκλιση του ηλίου δίνεται από τη σχέση:

$$\delta = 23.45 * \sin \frac{360*(n+284)}{365} ,$$

όπου n ο τρέχων αριθμός ημέρας του έτους. [35]

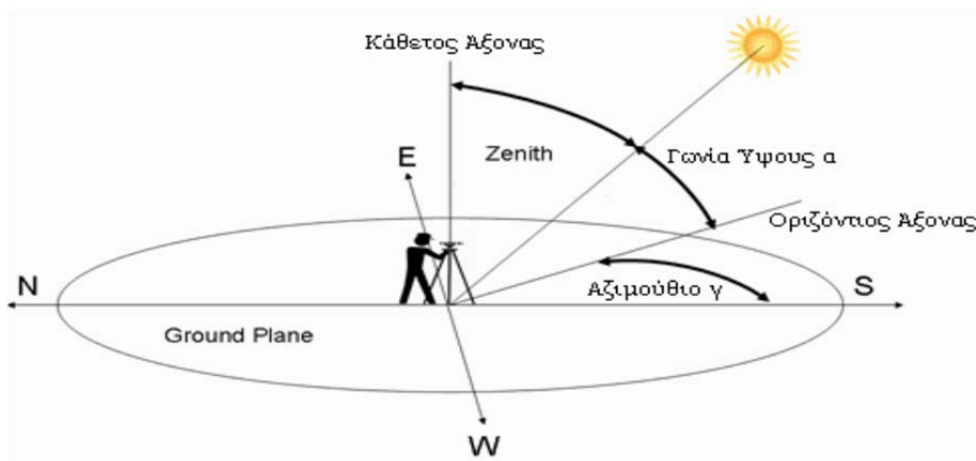


Εικόνα 3.5.1-1: Η ακραία απόκλιση του ήλιου κατά το θερινό και το χειμερινό ηλιοστάσιο [14].



Εικόνα 3.5.1-2: Η απόκλιση (δ) του ήλιου [36].

Το ηλιακό ύψος (α) είναι η γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στην κατεύθυνση του ήλιου και στον ορίζοντα. Κατά τη διάρκεια της ημέρας η τιμή του μεταβάλλεται συνεχώς. Συχνά, αντί για το ύψος χρησιμοποιείται η ζενιθιακή απόσταση (γωνία Zenith), δηλαδή η γωνία ανάμεσα στην κατεύθυνση του ήλιου και στην κατακόρυφο. Τέλος, το ηλιακό αζιμούθιο (γ) είναι η γωνία που σχηματίζεται πάνω στο οριζόντιο επίπεδο ανάμεσα στην προβολή της κατεύθυνσης του ήλιου και στον τοπικό μεσημβρινό βορρά-νότου. Προς τα δεξιά από τον νότο, το ηλιακό αζιμούθιο παίρνει θετικές τιμές, και προς τα αριστερά αρνητικές, και επίσης μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ημέρας καθώς ο ήλιος διατρέχει τον ουρανό. [14]



Εικόνα 3.5.1-3: Γωνία ύψους (α) και αζιμούθιο του ήλιου (γ) [36].

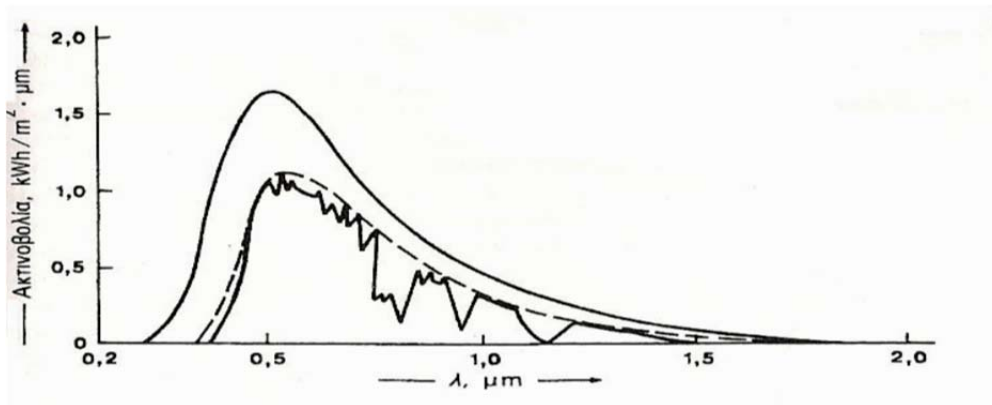
3.5.2. Σύσταση ηλιακού φάσματος

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται από τον ήλιο έχει ταυτόχρονα:

- σωματιδιακή μορφή: που αποτελείται από ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια, κυρίως ηλεκτρόνια και πρωτόνια, και ονομάζεται ηλιακός άνεμος, και
- κυματική μορφή: που αποτελείται από εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα με διαφορετικά μήκη κύματος και διαφορετικές συχνότητες.

Η σωματιδιακή μορφή της ηλιακής ακτινοβολίας δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον από πλευράς ενεργειακής εκμετάλλευσης και συνεπώς επικεντρωνόμαστε στην κυματική φύση της ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολίας. [14,37]

Στις θερμικές εφαρμογές της ηλιακής ακτινοβολίας (π.χ. ηλιακοί θερμοσίφωνες) ενδιαφέρει συνήθως η συνολική θερμική ισχύς της ακτινοβολίας και ο μηχανισμός μετάδοσης της θερμότητας. Ως εκ τούτου, η διαμόρφωση του φάσματος του φωτός που εκπέμπει ο ήλιος προσομοιάζεται επαρκώς συνήθως με την ακτινοβολία ενός μέλανος σώματος θερμοκρασίας περίπου 5800 K.

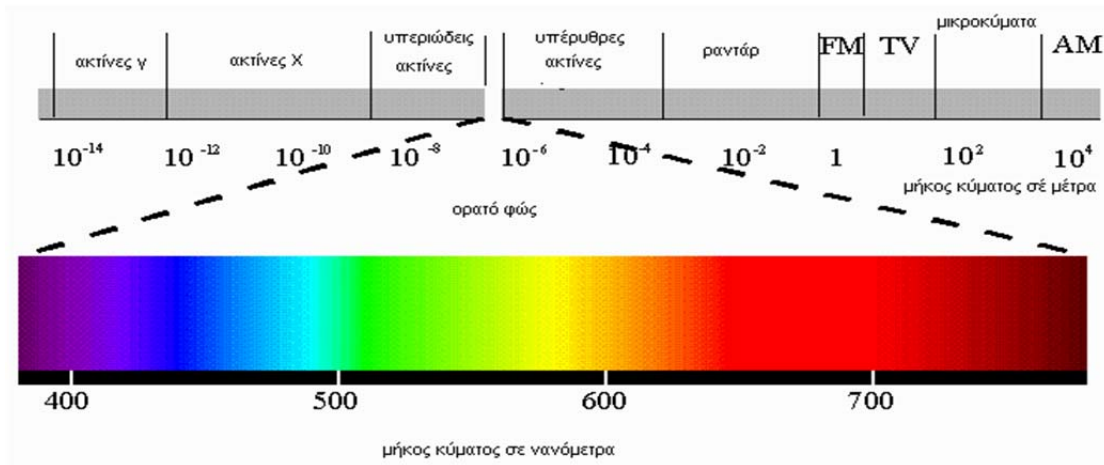


Εικόνα 3.5.2-1: Το φάσμα της ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στην εκπομπή μέλανος σώματος θερμοκρασίας 5800 K (εξωτερική συνεχής γραμμή), το φάσμα της ίδιας πηγής ύστερα από απορροφήσεις από το όζον και από σκεδάσεις από τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας (ασυνεχής γραμμή), και το πραγματικό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης σε συνθήκες μέτριας υγρασίας (εσωτερική συνεχής γραμμή). [14]

Για τις φωτοβολταϊκές εφαρμογές όμως απαιτείται η λεπτομερειακή εξέταση της φασματικής σύστασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτό συμβαίνει επειδή τα φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι κατασκευασμένα από ημιαγωγούς και η δυνατότητα απορρόφησης των φωτονίων της ακτινοβολίας σε έναν ημιαγωγό εξαρτάται ουσιαστικά από τη σύγκριση της τιμής της ενέργειας τους, σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού.

Όμως, η ενέργεια ενός φωτονίου E συνδέεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας ν και με το μήκος κύματος λ με τις σχέσεις: $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. Συνεπώς, η απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων εξαρτάται από τα μήκη κύματος που υπάρχουν στην προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία. [14]

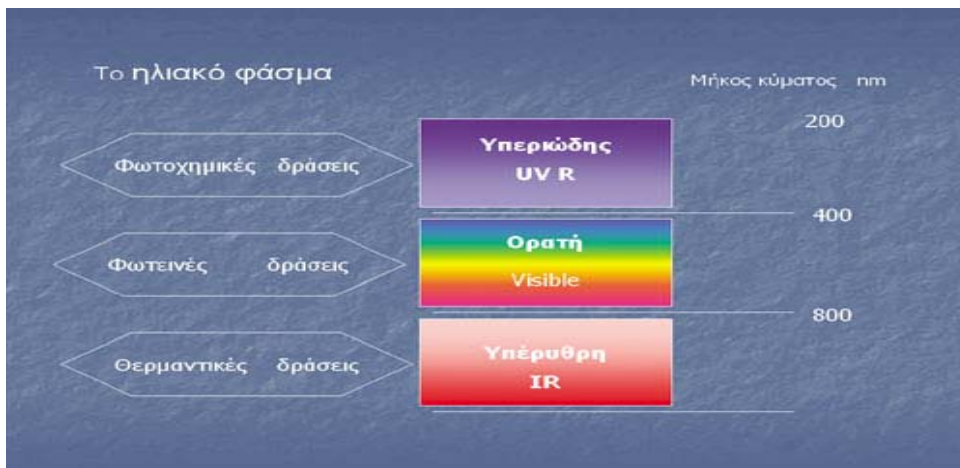
Οι διάφορες περιοχές του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δείχνονται στην εικόνα 3.5.2-2.



Εικόνα 3.5.2-2: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [<http://users.sch.gr>].

Το ηλιακό φάσμα αποτελείται από τρεις περιοχές:

1. Την υπεριώδη (100 – 370 nm): οι υπεριώδεις ακτίνες ασκούν μεγάλη επίδραση στις βιοχημικές διεργασίες που συμβαίνουν στα φυτά.
2. Την ορατή (380 – 770 nm): η ορατή ακτινοβολία είναι αυτή που δημιουργεί τον φωτισμό.
3. Την υπέρυθρη (>770 nm): η υπέρυθρη ακτινοβολία είναι αόρατη και υπεύθυνη για το αίσθημα θερμότητας. [37,38]



3.5.2-3: Τα φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας [<http://www.iatrikionline.gr>].

Βέβαια, η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη γη αποκτά τελικά μια πολύπλοκη φασματική κατανομή, που οφείλεται σε εκλεκτικές απορροφήσεις και σκεδάσεις στα συστατικά της ατμόσφαιρας που διασχίζει (εικόνα 3.5.2-1).

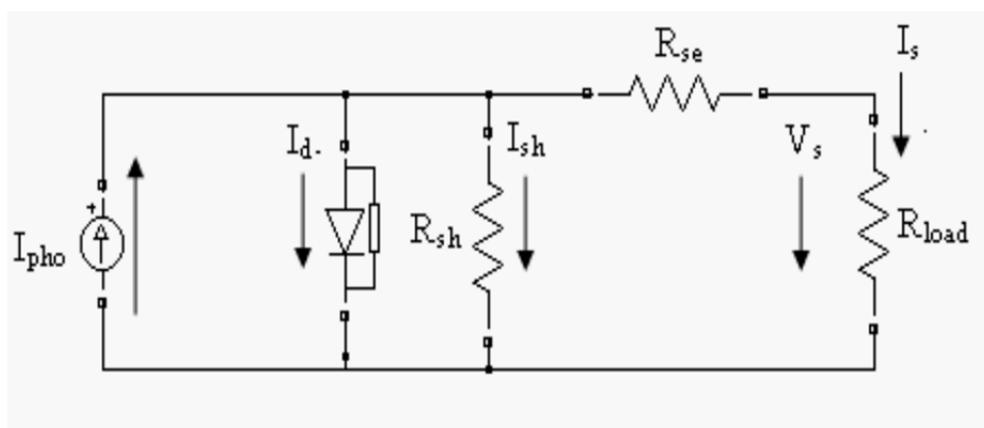
Πιο συγκεκριμένα, το όζον απορροφά έντονα την υπεριώδη ακτινοβολία στην περιοχή 200 – 350 nm, το μοριακό οξυγόνο απορροφά κυρίως την περιοχή της

ερυθράς ορατής ακτινοβολίας (630 – 690 nm), το διοξείδιο του άνθρακα απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία στην περιοχή 2700 – 4300 nm και οι υδατμοί απορροφούν τόσο την ερυθρά όσο και την υπέρυθη ακτινοβολία. [14]

3.6. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών στοιχείων

3.6.1. Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα

Για τον προσδιορισμό και την κατανόηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, θεωρούμε ότι ένα φ/β στοιχείο περιγράφεται με το παρακάτω ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (εικόνα 3.6-1). Πιο συγκεκριμένα, η αναπαράσταση ενός φ/β στοιχείου με κάποιο ισοδύναμο κύκλωμα καθιστά δυνατή τη μοντελοποίηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του και τη προσομοίωση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του. Το παρακάτω ισοδύναμο κύκλωμα ονομάζεται “1-μοντέλο διόδου” (μοντέλο μίας διόδου) και είναι αυτό που χρησιμοποιείται πιο συχνά. [39]



Εικόνα 3.6.1-1: Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις σειράς R_{se} , καθώς και τις παράλληλες αντιστάσεις R_{sh} [39].

Περιλαμβάνει μια πηγή συνεχούς ρεύματος I_{pho} (=φωτόρρευμα) σε παράλληλη σύνδεση με μια ιδανική δίοδο. Επειδή όμως στην πραγματικότητα η αντίσταση διαμέσου της διόδου δεν έχει άπειρη τιμή (δηλαδή δεν είναι ιδανική η δίοδος), αφού λόγω αναπόφευκτων κατασκευαστικών ελαττωμάτων γίνονται διαρροές ρεύματος, στο ισοδύναμο κύκλωμα συνδέεται παράλληλα στη δίοδο και μια αντίσταση απωλειών διαρροής του ρεύματος R_{sh} . Σε σειρά με την δίοδο συνδέεται μια αντίσταση απωλειών στο δρόμο ροής του ρεύματος της διόδου R_{se} η οποία αντιπροσωπεύει τις αναπόφευκτες αντιστάσεις που παρεμβάλλονται στην κίνηση των φορέων μέσα στον ημιαγωγό. Η τιμή της αντίστασης R_{sh} είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή της R_{se} .

Οι αντιστάσεις απωλειών R_{se} και R_{sh} επηρεάζουν σημαντικά την τιμή της τάσης V_s και του ρεύματος I_s που διέρρει το φορτίο του κυκλώματος R_{load} , και ως εκ τούτου μειώνεται η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. [14]

Η χαρακτηριστική εξίσωση του μοντέλου μίας διόδου προκύπτει από το νόμο ρευμάτων του Kirchhoff:

$$I_s = I_{pho} - I_d - I_{sh} \quad , (1)$$

- Ο νόμος τάσεων του Kirchhoff δίνει: $V_d = V_s - I_s \cdot R_{se} \quad , (2)$

- Το ρεύμα που διαρρέει μια δίοδο p-n δίνεται από τη σχέση: $I_d =$

$$I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot V_d}{n k T}\right) - 1 \right] \quad , (3) \quad . [14]$$

Όπου: e = το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

k = η σταθερά του Boltzmann

n = ένας συντελεστής που ανάλογα με την κατασκευή και την ποιότητα της διόδου παίρνει συνήθως τιμές μεταξύ 1 και 2.

- Το ρεύμα που διαρρέει την παράλληλη αντίσταση R_{sh} είναι: $I_{sh} = \frac{V_d}{R_{sh}} \quad , (4)$

Αντικαθιστώντας τις (2),(3),(4) στην (1) προκύπτει η χαρακτηριστική εξίσωση:

$$I_s \cdot \left(1 + \frac{R_{se}}{R_{sh}} \right) = I_{pho} - I_{sh} \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot (V_s + I_s \cdot R_{se})}{n \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] - \frac{V_s}{R_{sh}} \quad (5) \quad ,$$

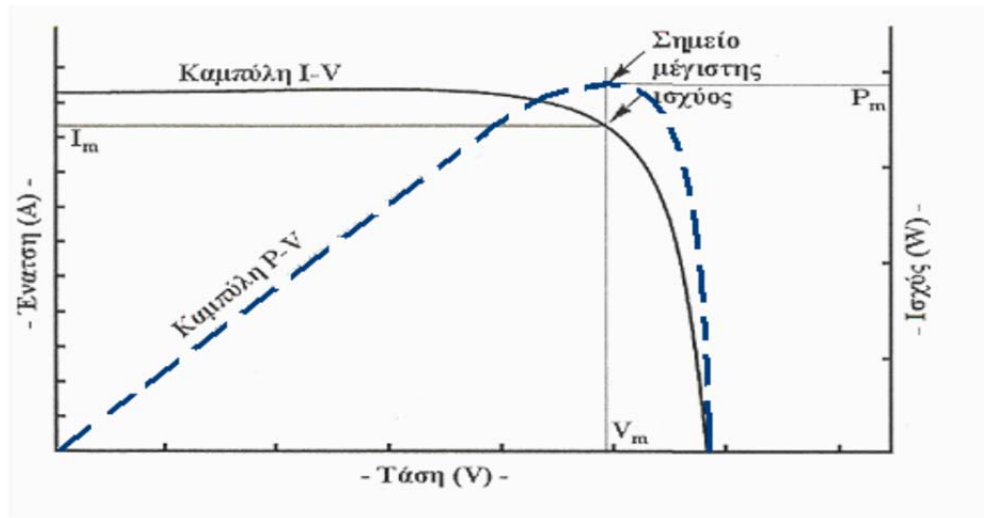
η οποία δείχνει την εξάρτηση του ρεύματος και της τάσης εξόδου από τις διάφορες παραμέτρους του φωτοβολταϊκού στοιχείου, και περιγράφει την ηλεκτρική συμπεριφορά του στοιχείου. [14]

3.6.2. Η χαρακτηριστική καμπύλη $I - V$

Η γραφική παράσταση μεταξύ του ρεύματος στην έξοδο (I_s) και της τάσης στην έξοδο (V_s) ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ονομάζεται $I - V$ χαρακτηριστική.

Ως πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, έχει μια αρκετά ασυνήθιστη συμπεριφορά. Σε αντίθεση με τις περισσότερες ηλεκτρικές πηγές, οι οποίες διατηρούν περίπου σταθερή τάση στην περιοχή της κανονικής τους λειτουργίας, η τάση των φωτοβολταϊκών στοιχείων μεταβάλλεται έντονα (και μη γραμμικά) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος που δίνουν στο κύκλωμα, ακόμα και αν η ακτινοβολία που δέχονται παραμένει σταθερή. Αυτή η συμπεριφορά εξηγείται άλλωστε και από την μη γραμμική μορφή της χαρακτηριστικής εξίσωσης (5).

Γενικά, έχει επικρατήσει για λόγους κυκλωματικής ανάλυσης η αναπαράσταση της I-V χαρακτηριστικής να γίνεται μαζί με τη γραφική της ηλεκτρικής ισχύος στο πρώτο τεταρτημόριο.



Εικόνα 3.6.2-1: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V και καμπύλη ηλεκτρικής ισχύος P-V, σε συνθήκες σταθερής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας, για φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου. [14]

Για σταθερές συνθήκες ακτινοβολίας αλλά μεταβαλλόμενες τιμές της αντίστασης φορτίου (R_{load}) του κυκλώματος, η τάση και η ένταση του ρεύματος κυμαίνονται ανάμεσα στις ακραίες τιμές. Οι ακραίες αυτές τιμές είναι i) η βραχυκυκλωμένη κατάσταση όταν η τιμή της αντίστασης φορτίου είναι μηδέν (έχουμε μέγιστη τιμή ρεύματος I_{sc} και μηδενική τάση) και ii) η ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση όταν η τιμή της αντίστασης φορτίου τείνει στο άπειρο (έχουμε μέγιστη τιμή τάσης V_{oc} και μηδενίζεται η ένταση του ρεύματος).

Επομένως, είναι πολύ σημαντικό η αντίσταση του κυκλώματος (αντίσταση φορτίου) που τροφοδοτείται από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο να έχει κατάλληλη τιμή, ώστε στις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας να παράγεται από το στοιχείο η μέγιστη δυνατή ηλεκτρική ισχύς. [14]

3.6.3. Τάση ανοιχτού κυκλώματος – ρεύμα βραχυκύκλωσης

Δύο πολύ σημαντικά μεγέθη για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι η τάση ανοιχτοκύκλωσης (V_{oc}) και το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I_{sc}).

- Η τάση ανοιχτοκύκλωσης προκύπτει από την εξίσωση (5) για $I_s = 0$:

$$0 = I_{pho} - I_{sh} \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot V_{oc}}{n \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] - \frac{V_s}{R_{sh}} \rightarrow \exp\left(\frac{e \cdot V_{oc}}{n \cdot k \cdot T}\right) = \frac{I_{pho}}{I_{sh}} + 1 - \frac{V_{oc}}{I_{sh} \cdot R_{sh}},$$

επειδή η τιμή της R_{sh} είναι πολύ μεγάλη, ο τελευταίος όρος είναι σχεδόν μηδενικός και αμελείται,

$$\rightarrow V_{oc} = \frac{n \cdot k \cdot T}{e} \cdot \ln\left(\frac{I_{pho}}{I_{sh}} + 1\right) , (6)$$

- Το ρεύμα βραχυκύκλωσης προκύπτει από την εξίσωση (5) για $V_s = 0$:

$$I_{sc} \cdot \left(1 + \frac{R_{se}}{R_{sh}}\right) = I_{pho} - I_{sh} \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot I_s \cdot R_{se}}{n \cdot k \cdot T}\right) - 1\right] ,$$

επειδή $R_{sh} \gg R_{se}$,

$$I_{sc} = I_{pho} - I_{sh} \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot I_s \cdot R_{se}}{n \cdot k \cdot T}\right) - 1\right] \rightarrow I_{sc} \approx I_{pho} , (7) ,$$

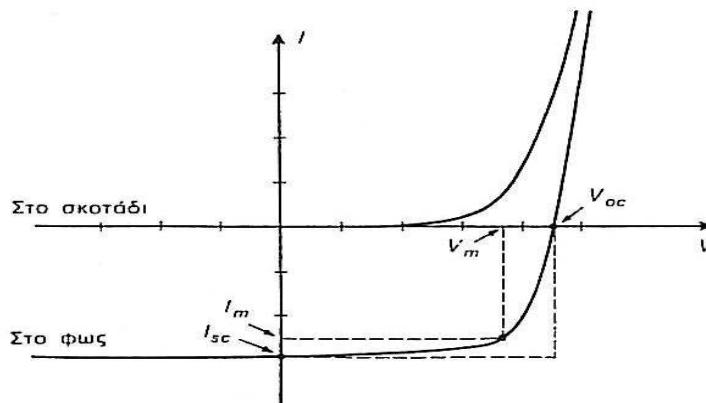
Δηλαδή το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I_{sc}) ισούται με το παραγόμενο φωτορεύμα. [14,40]

3.6.4. Συντελεστής πλήρωσης και απόδοση Φ/Β στοιχείου

Ο λόγος της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος (P_m) προς το γινόμενο του ρεύματος βραχυκύκλωσης και της τάσης ανοιχτού κύκλου ($I_{sc} \cdot V_{oc}$) ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου, ονομάζεται *συντελεστής πλήρωσης FF* (Fill Factor). Έτσι λοιπόν, έχουμε:

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} , (8)$$

Ειδικότερα, ο συντελεστής πλήρωσης FF δίνεται από το λόγο του εμβαδού του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στη χαρακτηριστική καμπύλη του στοιχείου, σε συνθήκες ακτινοβολίας, προς το εμβαδό που ορίζεται από τις τιμές I_{sc} και V_{oc} (Εικόνα 3.6.4-1). [14]



Εικόνα 3.6.4-1: Η χαρακτηριστική καμπύλη I-V ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου στο σκοτάδι και στο φως. Διακρίνονται τα δύο ορθογώνια που ο λόγος των εμβαδών τους καθορίζει την τιμή του συντελεστή πλήρωσης. [14]

Όπως έχουμε δει μέχρι τώρα, τα βασικότερα μεγέθη που επηρεάζουν τη συμπεριφορά και τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι ο συντελεστής πλήρωσης (FF), το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I_{sc}) και η τάση ανοιχτού κύκλου (V_{oc}). Οι

παράμετροι αυτοί καθορίζουν και τον *συντελεστή απόδοσης* (η) των στοιχείων, ο οποίος ορίζεται ως το πηλίκο της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος (P_m) που αποδίδεται στο στοιχείο προς την προσπίπτουσα ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας (σε όλη την επιφάνεια του ϕ/β στοιχείου). Έτσι ο *συντελεστής απόδοσης* (η) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_m \cdot V_m}{H \cdot A} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H \cdot A} \quad , (9),$$

όπου: P_{in} = η ισχύς της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας,

H = η ένταση (πυκνότητα της ισχύος) της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια του ϕ/β στοιχείου,

A = το εμβαδό της επιφάνειας του ϕ/β στοιχείου,

I_m = ένταση ρεύματος στο σημείο μέγιστης ισχύος,

V_m = τάση στο σημείο μέγιστης ισχύος.

Όπως εύκολα παρατηρούμε, για την επίτευξη αυξημένων αποδόσεων, επιδιώκεται οι παράμετροι FF , I_{sc} και V_{oc} να έχουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερες τιμές. [14]

Εναλλακτικά, ο *συντελεστής απόδοσης* (η) μπορεί να υπολογιστεί και από την παρακάτω σχέση:

$$\eta = \frac{\Phi(Eg) \cdot V_m}{\Phi \cdot E_m} \quad , (10),$$

όπου: $\Phi(Eg)$ = η ροή των φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού,

Φ = η συνολική φωτονική ροή στην ακτινοβολία που δέχεται το ϕ/β στοιχείο,

E_m = η μέση ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας. [14]

Εκτός από τις αντιστάσεις R_s και R_{sh} , υπάρχουν και διάφοροι άλλοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Μερικοί από τους κυριότερους παράγοντες είναι:

- *Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας* : όπως είδαμε και στην παράγραφο 3.5.1. η τελική ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη γη (και κατ' επέκταση η

παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από τα φ/β στοιχεία) εξαρτάται από διάφορους παράγοντες.

- *Η σύσταση της ηλιακής ακτινοβολίας* : μια δέσμη ηλιακής ακτινοβολίας θα προκαλέσει σε ένα φ/β στοιχείο την παραγωγή περισσότερης ηλεκτρικής ενέργειας, σε σύγκριση με μια άλλη δέσμη ίσης ισχύος αλλά λιγότερων φωτονίων με ευνοϊκή ενέργεια για τον ημιαγωγό, από τον οποίο είναι κατασκευασμένο το στοιχείο.

- *Η θερμοκρασία των φ/β στοιχείων* : με την αύξηση της θερμοκρασίας προκαλείται αντίστοιχη αύξηση της ενδογενούς συγκέντρωσης των φορέων του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται περισσότερες επανασυνδέσεις φορέων. Έτσι, εκδηλώνεται ισχυρότερο ρεύμα διαρροής διαμέσου της διόδου, που συνεπάγεται μείωση της τάσης ανοιχτοκύκλωσης (V_{oc}) και του συντελεστή πλήρωσης (FF).

- *Η ρύπανση της επιφάνειας των φ/β πλαισίων* : η επικάλυψη σκόνης, φύλλων, χιονιού, αλατιού από τη θάλασσα, εντόμων και άλλων ακαθαρσιών στην επιφάνεια του πλαισίου μπορεί να μειώσει την απόδοση του φ/β στοιχείου.

- *Οι ηλεκτρικές απώλειες* : μικρές ηλεκτρικές απώλειες στους αγωγούς που συνδέουν τα φ/β πλαίσια στις φ/β συστοιχίες, καθώς και στις συνδέσεις τους με τα άλλα μέρη του φ/β συστήματος, και απώλειες που οφείλονται στη φόρτιση και εκφόρτιση των συσσωρευτών οδηγούν στη μείωση της ηλεκτροπαραγωγής.

- *Η γήρανση* : λόγω της φθοράς στα φ/β πλαίσια και στα άλλα μέρη του συστήματος, αναμένεται ότι με την πάροδο του χρόνου θα παρουσιάζεται μια μικρή βαθμιαία πτώση στην ποσότητα της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, που συνήθως υπολογίζεται στο 1% ως 2% για κάθε έτος. [14]

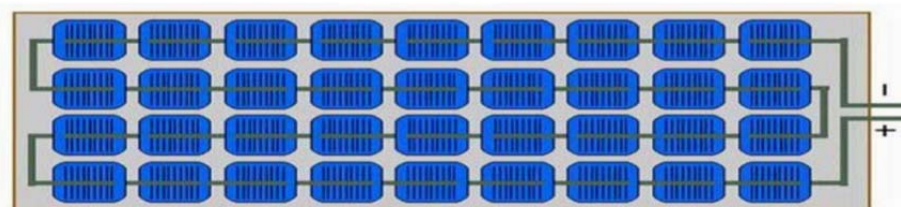
- *Η κλίση και ο προσανατολισμός των φ/β πλαισίων* : για να είναι εφικτή η μεγιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης των φ/β πλαισίων θα πρέπει να επιτυγχάνεται βέλτιστη εκμετάλλευση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Η ιδανική κλίση των φ/β στοιχείων προκύπτει από το γεωγραφικό πλάτος της περιοχής και ο ιδανικός προσανατολισμός είναι προς το νότο.

- *Η σκίαση* : το φαινόμενο της σκίασης εμφανίζεται είτε εξαιτίας παρακείμενων κτιρίων, δέντρων, κολώνων, κτλ, είτε σε περιπτώσεις εγκατάστασης σε στέγες όπου μπορεί να εμφανιστεί σκίαση εξαιτίας κεραιών, καμινάδων, καλωδίων φωτισμού και διάφορων προεξοχών της στέγης. Η σκίαση έχει ως αποτέλεσμα οι φ/β μονάδες να μπορούν να απορροφήσουν λιγότερη ηλιακή ακτινοβολία. [41]

3.7. Κατασκευαστικά στοιχεία και χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων

Το βασικό και χαρακτηριστικό συστατικό της φωτοβολταϊκής μετατροπής, δηλαδή της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, και η στοιχειώδης δομική μονάδα των φ/β συστημάτων όπως έχουμε δει μέχρι τώρα είναι το *φωτοβολταϊκό στοιχείο* (ή *φ/β κυψέλη*, *PV cell*). Κάθε φ/β στοιχείο απορροφά ηλιακή ακτινοβολία και εκδηλώνει μία τάση περίπου 0,5 ή 0,6 V. Η ηλεκτρική ισχύς που παρέχει ένα φ/β στοιχείο είναι μεταξύ 1 και 1,5 W [42]. Επειδή βέβαια η τάση αυτή είναι πολύ μικρή για τις επιθυμητές εφαρμογές (τροφοδότηση συνηθισμένων ηλεκτρικών καταναλώσεων ή για τη φόρτιση των συσσωρευτών), τα φωτοβολταϊκά στοιχεία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά (ή παράλληλα) συγκροτώντας έτσι το *φωτοβολταϊκό πλαίσιο* (*PV module*), με κοινή ηλεκτρική έξοδο, για την απόκτηση μιας επιθυμητής τάσης. [14,42]

Ο αριθμός των ηλιακών στοιχείων που απαιτείται για τη συγκρότηση του ενιαίου πλαισίου καθορίζεται από την επιθυμητή ονομαστική τάση λειτουργίας του συστήματος. Η ονομαστική τάση λειτουργίας του συστήματος συνήθως πρέπει να ταιριάζει με την ονομαστική τάση του υποσυστήματος αποθήκευσης. Τα περισσότερα φ/β πλαίσια, που κατασκευάζονται βιομηχανικά έχουν, επομένως, σταθερές διατάξεις οι οποίες μπορούν να συνεργασθούν (συνδεθούν) ακόμη και με μπαταρίες (συσσωρευτές) των 12V. Προνοώντας για κάποια υπέρταση προκειμένου να φορτιστεί η μπαταρία και να αντισταθμιστεί χαμηλότερη έξοδος, κάτω από συνθήκες χαμηλότερων των κανονικών, και επειδή μεταξύ του πλαισίου και της μπαταρίας παρεμβάλλεται ένας ρυθμιστής φόρτισης ο οποίος χρειάζεται πάνω από 15V για να φορτίσει σωστά τον συσσωρευτή, έχει επικρατήσει η σύνδεση 33–36 στοιχείων σε σειρά για το σχηματισμό ενός πλαισίου με αξιόπιστη λειτουργία. Έτσι λοιπόν, ένα τέτοιο φ/β πλαίσιο εμφανίζει μία τάση μεταξύ 15 – 22 V και παράγει ηλεκτρική ισχύ 40 – 60 W. [14,42,43]



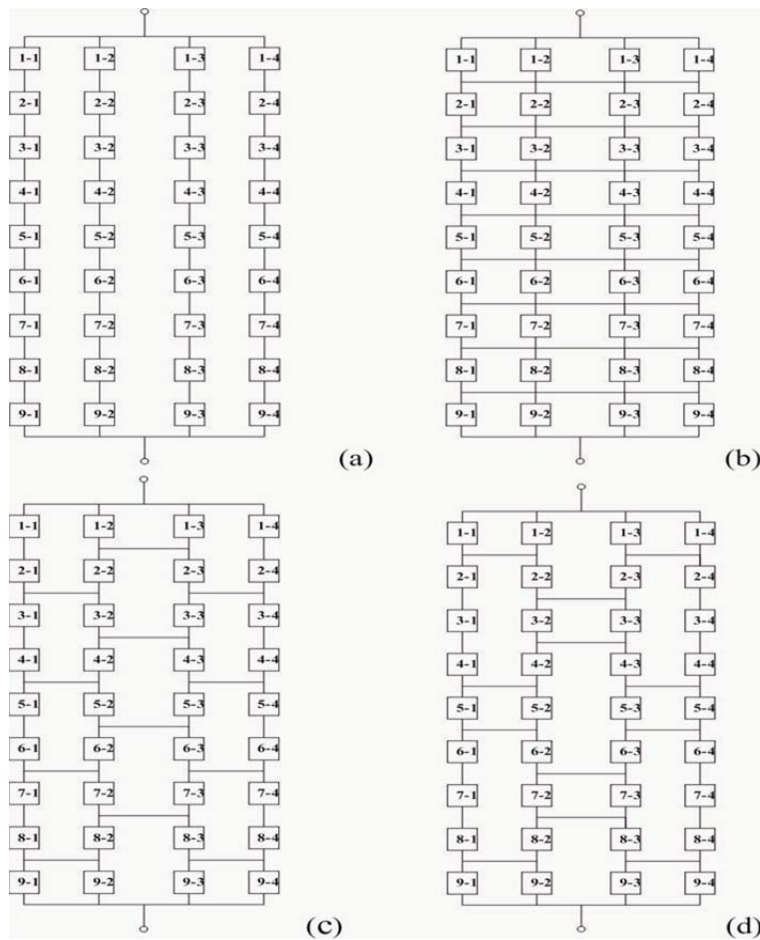
Εικόνα 3.7-1: Σύνδεση φ/β στοιχείων σε σειρά για τη συγκρότηση ενός τυπικού φ/β πλαισίου.

Για την κατασκευή των φ/β πλαισίων, τα ηλιακά στοιχεία στερεώνονται με κολλητική ουσία σε ένα ανθεκτικό φύλλο από μέταλλο (συνήθως αλουμίνιο) ή από ενισχυμένο πλαστικό, που αποτελεί την πλάτη του πλαισίου, ενώ η εμπρός όψη τους καλύπτεται από ένα προστατευτικό φύλλο γυαλιού ή διαφανούς πλαστικού. Το εμπρός και πίσω φύλλο συγκρατούνται μεταξύ τους, στεγανά και μόνιμα, με τη βοήθεια μιας ταινίας από φυσικό ή συνθετικό ελαστικό και συσφίγγονται με ένα περιμετρικό μεταλλικό περίβλημα. Το κόστος για την κατασκευή των φ/β πλαισίων είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το κόστος των ηλιακών στοιχείων που περιέχουν. [14]

Για την αύξηση βέβαια της αξιοπιστίας ενός φ/β συστήματος, είναι σκόπιμο οι συνδέσεις των φ/β στοιχείων μέσα στα πλαίσια να μην είναι μόνο στη σειρά αλλά και παράλληλες. Έτσι, αν ένα φ/β στοιχείο σκιαστεί ή αν πάθει βλάβη δεν θα μηδενιστεί η ισχύς που παράγει το σύστημα, όπως θα συνέβαινε αν όλα τα φ/β στοιχεία ήταν σε σύνδεση στη σειρά. [14]

Πιο συγκεκριμένα, εκτός από τη συνηθισμένη σύνδεση των 36 φ/β στοιχείων σε σειρά η οποία περιγράφηκε παραπάνω, η σύνδεση των φ/β στοιχείων για τη συγκρότηση ενός πλαισίου μπορεί να γίνει με τέσσερις επιπλέον διαφορετικούς τρόπους (εικόνα 3.7-2):

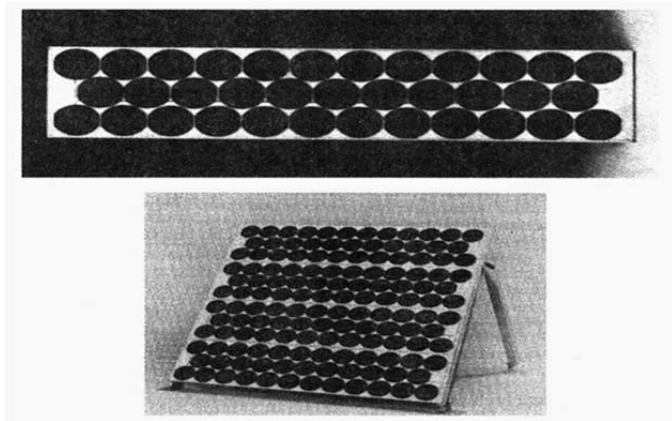
1. Σύνδεση σε απλές παράλληλες σειρές (Series-Parallel, SP), π.χ. 4 παράλληλες σειρές όπου κάθε σειρά αποτελείται από 9 φ/β στοιχεία.
2. Σύνδεση σε αθροιστικές διατάξεις σταυρωτού δεσμού (Total-Crossed-Tied, TCT), οι οποίες προκύπτουν αν στη SP διάταξη συνδέσουμε επιπλέον τα στοιχεία σταυρωτά σε κάθε σειρά του σημείου συνάντησης.
3. Σύνδεση σε διάταξη γεφυρωτής διασύνδεσης (bridge-linked), όπου όλα τα στοιχεία συνδέονται μεταξύ τους με γεφυρωτή σύνδεση.
4. Σύνδεση σε διάταξη κυψέλης (honey comb, HC). [44]



Εικόνα 3.7-2: Συνδεσμολογίες φωτοβολταϊκών στοιχείων: (a) series-parallel (SP), (b) total-cross-tied (TCT), (c) bridge-linked (BL), (d) honey comb (HC) [44].

Γενικά η σύνδεση των στοιχείων σε σειρά αυξάνει την συνολική τάση, ενώ σύνδεση των στοιχείων παράλληλα αυξάνει το συνολικό ρεύμα.

Το φωτοβολταϊκό πάνελο (*PV panel*) αποτελείται από ένα ή περισσότερα φωτοβολταϊκά πλαίσια, σε κοινή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους, τα οποία έχουν συναρμολογηθεί σε μια ενιαία κατασκευή. Το φ/β πάνελο έχει προκατασκευαστεί (όπως επίσης και το φ/β πλαίσιο) στο εργοστάσιο και είναι έτοιμο για να τοποθετηθεί στη φ/β εγκατάσταση. Ο αριθμός των πλαισίων που συγκροτούν ένα φ/β πάνελο είναι τόσος, ώστε οι διαστάσεις και το βάρος του να μην είναι εμπόδιο για την μεταφορά και την τοποθέτηση του στη φ/β εγκατάσταση. Π.χ. το πάνελο της εικόνας 3.7-3 αποτελείται από 4 φ/β πλαίσια. Για την αύξηση της αξιοπιστίας των φ/β πινέλων τα φ/β πλαίσια συνδέονται παράλληλα μεταξύ τους. [14]



Εικόνα 3.7-3: Ένα φωτοβολταϊκό πλαίσιο με 35 ηλιακά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά (πάνω). Τέσσερα φωτοβολταϊκά πλαίσια ενωμένα σε κοινή συσκευασία που συγκροτούν ένα φωτοβολταϊκό πάνελ. [14]

Ο συνδυασμός πολλών φωτοβολταϊκών πανέλων ή πλαισίων (οι έννοιες είναι σχεδόν συνώνυμες αφού άλλωστε ένα φ/β πάνελ μπορεί να αποτελείται από ένα μόνο φ/β πλαίσιο) με ηλεκτρική αλληλοσύνδεση, τοποθετημένα σε κοινή κατασκευή στήριξης αποτελεί τη *φωτοβολταϊκή συστοιχία (PV array)*. Η σύνδεση των φ/β πανέλων ή πλαισίων, στη σειρά ή παράλληλα, γίνεται με τρόπο που η τάση εξόδου της φ/β συστοιχίας να αποκτά την επιθυμητή τιμή. [14]



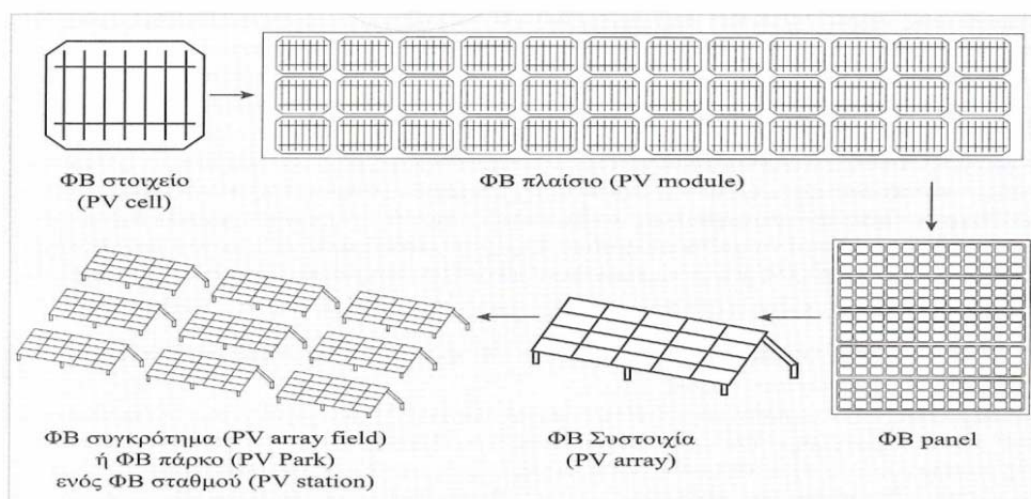
Εικόνα 3.7-4: Φωτοβολταϊκή συστοιχία που αποτελείται από 10 φ/β πλαίσια [<http://www.oleng.eu>].



Εικόνα 3.7-5: Φωτοβολταϊκή συστοιχία που αποτελείται από φ/β πάνελα των 3 φ/β πλαισίων [45].

Η φωτοβολταϊκή γεννήτρια (ή ηλιακή ηλεκτρογεννήτρια, *PV generator*) είναι το βασικό συστατικό κάθε φωτοβολταϊκής εγκατάστασης και αποτελείται από τους ηλιακούς συλλέκτες με τα φ/β ηλιακά στοιχεία [14]. Πιο συγκεκριμένα, είναι το τμήμα μιας φωτοβολταϊκής εγκατάστασης που περιέχει φ/β στοιχεία και παράγει συνεχές ρεύμα. [46]

Σε μία μικρή φωτοβολταϊκή εγκατάσταση η φωτοβολταϊκή γεννήτρια μπορεί να αποτελείται μόνο από ένα φωτοβολταϊκό πάνελ ή πλαίσιο. Σε μεγαλύτερες όμως φ/β εγκαταστάσεις, η φ/β γεννήτρια αποτελείται από μία φωτοβολταϊκή συστοιχία (δηλαδή από μια ομάδα περισσότερων φ/β πανέλων ή πλαισίων). Στις μεγάλες φ/β εγκαταστάσεις, η φ/β γεννήτρια αποτελείται από πολλές φ/β συστοιχίες οι οποίες σχηματίζουν ένα φωτοβολταϊκό πάρκο (ή συγκρότημα συστοιχιών).



Εικόνα 3.7-6: Διαδικασία κατασκευής φωτοβολταϊκής γεννήτριας [48].

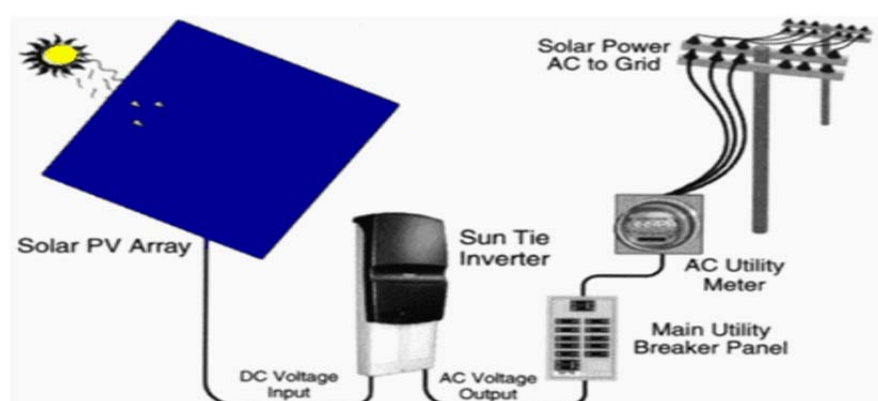
Τα φωτοβολταϊκά συστήματα (ή φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις) μπορεί να είναι διασυνδεδεμένα ή αυτόνομα.

Τα διασυνδεδεμένα φ/β συστήματα είναι συνδεδεμένα με το κεντρικό δίκτυο μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας στο οποίο εγχύουν την ηλεκτρική ενέργεια την οποία παράγουν. Ως εκ τούτου δεν χρειάζεται η χρήση αποθηκευτικών μέσων αλλά λαμβάνεται ειδική μέριμνα για την εύρυθμη λειτουργία τους παράλληλα με το υπάρχον σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας. [48]

Ένα διασυνδεδεμένο φ/β σύστημα αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα:

- Τη φωτοβολταϊκή γεννήτρια.
- Τον αντιστροφέα ή μετατροπέα τάσης (inverter): Ηλεκτρονική συσκευή που μετατρέπει το συνεχές ρεύμα σε εναλλασσόμενο. Πιο συγκεκριμένα, ο αντιστροφέας μετατρέπει τη συνεχή τάση (DC) που παράγεται στους συλλέκτες της φ/β γεννήτριας σε εναλλασσόμενη τάση (AC) συχνότητας 50Hz η οποία

διοχετεύεται στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, ο αντιστροφέας (*inverter*) είναι μια διάταξη παρακολούθησης του σημείου μέγιστης λειτουργίας. Δηλαδή επιδιώκει τη λειτουργία της φ/β γεννήτριας στο σημείο της καμπύλης I-V που αντιστοιχεί στη μέγιστη απόδοση, όσο επιτρέπει ο συντελεστής πλήρωσης [14]. Τέλος, ο *inverter* έχει και μια ακόμη σημαντική λειτουργία. Όταν υπάρχει αυξημένη παραγωγή ενέργειας από τις φ/β μονάδες τότε δημιουργείται ανύψωση τάσης στο δίκτυο λόγω της μεγάλης παραγωγής άεργου ισχύος και για τη σωστή λειτουργία του δικτύου οι φ/β μονάδες πρέπει να αποσυνδεθούν. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο αντιστροφέας καταναλώνει άεργο ισχύ, με αποτέλεσμα να μειωθεί η τάση στην έξοδο του και έτσι να συνεχίζεται η παραγωγή ισχύος από το φ/β σύστημα χωρίς αυτό να χρειάζεται να αποσυνδεθεί. [47]



Εικόνα 3.7-7: Σχηματικό διάγραμμα φωτοβολταϊκού συστήματος διασυνδεδεμένου στο δίκτυο [48].

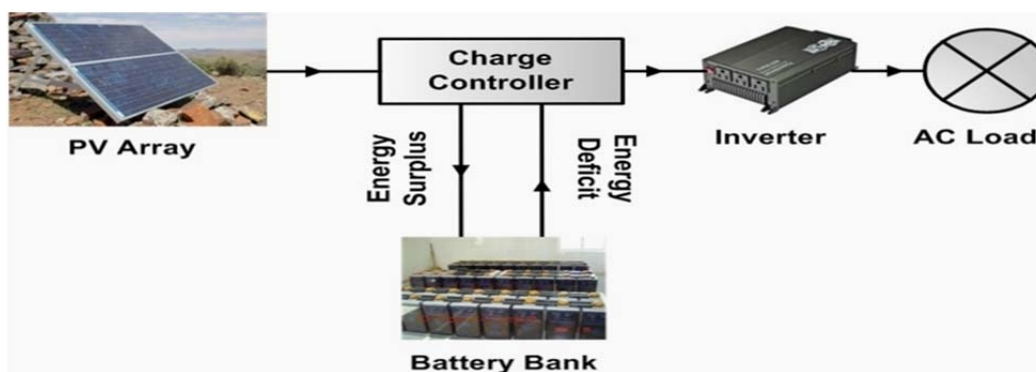
Τα αυτόνομα φ/β συστήματα (μη διασυνδεδεμένα) λειτουργούν αυτοδύναμα για την τροφοδότηση καθορισμένων καταναλώσεων μιας εγκατάστασης (συνήθως σε απομακρυσμένη περιοχή), χωρίς να συνδέονται με το κεντρικό ηλεκτρικό δίκτυο διανομής [14]. Συνήθως διαθέτουν εξοπλισμό για την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας [48].

Ένα αυτόνομο φ/β σύστημα αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα:

- Τη φωτοβολταϊκή γεννήτρια.
- Ηλεκτρικοί συσσωρευτές (μπαταρίες): οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση της περίσσειας της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να χρησιμοποιηθεί όταν η ζήτηση είναι μεγαλύτερη από την παραγωγή της φ/β γεννήτριας. Αυτό χρειάζεται επειδή τα αυτόνομα συστήματα δεν έχουν τη δυνατότητα ανταλλαγής ενέργειας από το δίκτυο.
- Ρυθμιστή φόρτισης: ο οποίος παρεμβάλλεται μεταξύ της φ/β γεννήτριας και του συσσωρευτή και αποτρέπει την υπερφόρτιση και την βαθιά εκφόρτιση της μπαταρίας. Ειδικότερα, η συσκευή αυτή μετατρέπει την ασταθή τάση (εξαιτίας των

διακυμάνσεων της ηλιακής ακτινοβολίας) που δίνει η φ/β γεννήτρια σε ευνοϊκή τάση για τη φόρτιση των συσσωρευτών. Σταθεροποιεί την τάση, έτσι ώστε εξασφαλίζονται οι βέλτιστες συνθήκες φόρτισης και μεγιστοποιείται η διαθέσιμη ενέργεια. Κατ' αυτό τον τρόπο αυξάνεται επίσης η διάρκεια ζωής της μπαταρίας. [14]

▪ Τον αντιστροφέα ή μετατροπέα τάσης (*inverter*): Ο αντιστροφέας βρίσκεται στην έξοδο του φ/β συστήματος (εικόνα 3.7-8) και μετατρέπει το συνεχές ρεύμα της φ/β γεννήτριας (*DC*) ή το συνεχές ρεύμα των συσσωρευτών σε εναλλασσόμενο (*AC*) τροφοδοτώντας τις ηλεκτρικές καταναλώσεις [14]. Οι *inverters* που χρησιμοποιούνται για αυτόνομα φ/β συστήματα δεν είναι στεγανοί και πρέπει να τοποθετούνται στο εσωτερικό, κοντά στη συστοιχία μπαταριών [48].



Εικόνα 3.7-8: Σχηματικό διάγραμμα αυτόνομου φωτοβολταϊκού συστήματος [48].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΤΥΠΟΙ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το *φωτοβολταϊκό στοιχείο* είναι η στοιχειώδης δομική μονάδα της *φωτοβολταϊκής γεννήτριας*, και κατά συνέπεια είναι το κύριο συστατικό μιας φωτοβολταϊκής εγκατάστασης. Το φ/β στοιχείο είναι η βάση της φωτοβολταϊκής μετατροπής, καθώς είναι η διάταξη η οποία απορροφά την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία και εκδηλώνει μια ηλεκτρική τάση. Με την κατάλληλη σύνδεση σε φορτίο έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. [49]

Τα *φωτοβολταϊκά στοιχεία* διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες (τύπους) ανάλογα με το υλικό από το οποίο έχουν κατασκευαστεί.

4.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου (*crystalline silicon solar cells*)

Αυτή η τεχνολογία φωτοβολταϊκών χαρακτηρίζεται ως *“πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων”* και είναι αυτά τα οποία χρησιμοποιούνται περισσότερο εμπορικά μέχρι και σήμερα [10]. Πιο συγκεκριμένα, το 90% της παγκόσμιας παραγωγής φ/β στοιχείων είναι βασισμένα στο πυρίτιο. Αυτή η κυριαρχία του πυριτίου οφείλεται στην τεράστια παγκόσμια επιστημονική και τεχνική υποδομή για το υλικό αυτό, στα σημαντικά χαρακτηριστικά του και στην αφθονία του στη γη [49]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που είναι βασισμένα στο κρυσταλλικό πυρίτιο έχουν τις υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τους άλλους τύπους φ/β της αγοράς [12].

Εντούτοις, λόγω του ότι το κρυσταλλικό πυρίτιο είναι εύθραυστο, απαιτείται ο σχηματισμός στοιχείων σχετικά μεγάλου πάχους. Αυτό σημαίνει ότι μερικά από τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται μετά την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας πρέπει να διανύσουν μεγαλύτερες αποστάσεις για να ενταχθούν στη ροή του ρεύματος. Στην περίπτωση που τα ηλεκτρόνια αποτύχουν να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας η ενέργεια που απορροφήσανε αποβάλλεται ως ανεπιθύμητη θερμότητα. [49]

Επίσης, το μεγάλο πάχος των φ/β στοιχείων κρυσταλλικού πυριτίου απαιτεί τη χρησιμοποίηση μεγάλης ποσότητας υλικών και ως εκ τούτου αυξάνεται σημαντικά το κόστος κατασκευής των φ/β. [12]

Τα φ/β στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου ονομάζονται επίσης *φωτοβολταϊκά απλών στρωμάτων ημιαγωγών (single-junction cells)*. [50]

4.1.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Monocrystalline silicon solar cells)

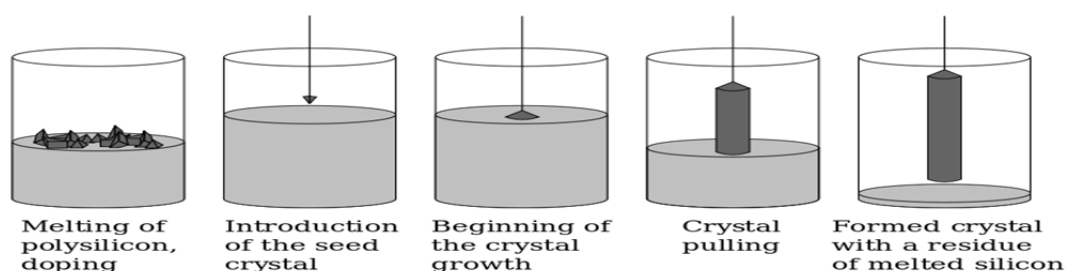
Αυτός ο τύπος φωτοβολταϊκών επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής σε σύγκριση με τους άλλους τύπους εμπορικών φ/β. Η υψηλότερη απόδοση που έχει επιτευχθεί στο εργαστήριο για μονοκρυσταλλικά φ/β πυριτίου πλησιάζει το 25%. Ωστόσο, η απόδοση των φ/β για εμπορική χρήση κυμαίνεται μεταξύ 15% και 22%. Αποτελούνται από μεγάλους κρυστάλλους όπου το πάχος του υλικού είναι σχετικά μεγάλο (wafer~300μm) και έχουν χρώμα σκούρο μπλε. [12, 23]



Εικόνα 4.1.1-1: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο από μονοκρυσταλλικό πυρίτιο [53].

Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι η μέθοδος *Czochralski (CZ)* και η μέθοδος *float-zone (FZ)*. Και με τις δύο διαδικασίες προκύπτει μια ράβδος μονοκρυσταλλικού πυριτίου η οποία έχει θερμανθεί σε πολύ υψηλή θερμοκρασία. Στη συνέχεια η ράβδος αυτή κόβεται με laser σε μικρά δισκία (wafer).

Στη μέθοδο *Czochralski (CZ)*, υψηλής καθαρότητας, ημιαγωγός πυριτίου λιώνεται σε μία χοάνη, κατασκευασμένη συνήθως από χαλαζία (οξείδιο πυριτίου SiO_2). Έπειτα, ανόθευτα άτομα υλικού πρόσμιξης όπως το βόριο ή ο φώσφορος προσθέτονται στο λιωμένο πυρίτιο σε συγκεκριμένες ποσότητες δημιουργώντας πυρίτιο με προσμίξεις, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του πυριτίου σε n-τύπου ή p-τύπου. Αυτό επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του πυριτίου. Στη συνέχεια, μια προσανατολισμένη (με ακρίβεια) ράβδος κρυστάλλου βυθίζεται στο λιωμένο πυρίτιο και τραβιέται αργά προς τα πάνω ενώ ταυτόχρονα περιστρέφεται. Με τον ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας, του ποσοστού τραβήγματος και της ταχύτητας περιστροφής, είναι δυνατόν να εξαχθεί (κατασκευαστεί) μια μεγάλη, μονοκρυσταλλική, κυλινδρική ράβδος από το τήγμα πυριτίου. [12]



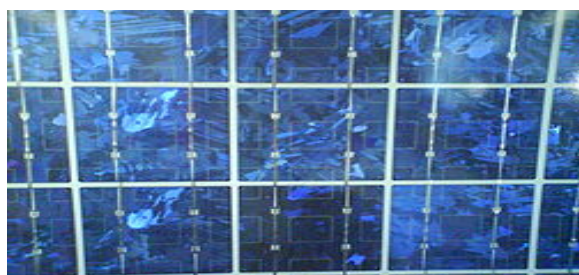
Εικόνα 4.1.1-2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας Czochralski [52].

Η μέθοδος *float-zone (FZ)* προτιμάται για την κατασκευή φ/β στοιχείων υψηλής απόδοσης επειδή έχει χαμηλότερες απώλειες επανασύνδεσης. [23]

Η διαδικασία κατασκευής των ράβδων μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι πολύπλοκη και πολύ δαπανηρή, κάτι το οποίο αυξάνει σημαντικά το κόστος παραγωγής των φ/β στοιχείων. Το σχετικά υψηλό κόστος κατασκευής των φ/β στοιχείων μονοκρυσταλλικού πυριτίου αποτελεί ένα σημαντικό μειονέκτημα για αυτά. [51]

4.1.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Polycrystalline silicon solar cells)

Τα φωτοβολταϊκά πολυκρυσταλλικού πυριτίου έχουν μικρότερο κόστος κατασκευής από αυτό των μονοκρυσταλλικών καθώς η διαδικασία κατασκευής του πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι απλούστερη και λιγότερο δαπανηρή. Ωστόσο, η απόδοση μετατροπής των πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά και άλλους τύπους φ/β στοιχείων εξαιτίας ατελειών στην κρυσταλλική δομή του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (η κρυσταλλική δομή δεν είναι η ίδια σε όλο το στερεό αλλά παίρνει διαφορετικό προσανατολισμό σε διάφορες περιοχές του στερεού) [12, 56]. Η υψηλότερη απόδοση που έχει επιτευχθεί στο εργαστήριο για πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά είναι 19.8%. Οι αποδόσεις, όμως, των εμπορικών φ/β κυμαίνονται μεταξύ 12% και 15% [23]. Το χρώμα αυτών των φωτοβολταϊκών είναι γαλάζιο [55].



Εικόνα 4.1.1-3: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο πολυκρυσταλλικού πυριτίου [53].

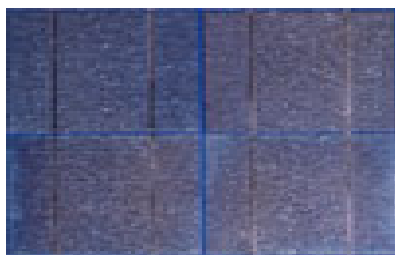
Τα πολυκρυσταλλικά φ/β κατασκευάζονται από ράβδους λιωμένου και επανακρυσταλλομένου πυριτίου [51]. Πιο συγκεκριμένα, για την παραγωγή των στοιχείων πολυκρυσταλλικού πυριτίου αρχικά το πυρίτιο λιώνει και στη συνέχεια στερεοποιείται σε κρυστάλλους με προκαθορισμένη κατεύθυνση δημιουργώντας έτσι ορθογώνιες ράβδους πολυκρυσταλλικού πυριτίου, οι οποίες στη συνέχεια κόβονται για να σχηματιστούν λεπτά δισκία (wafers) με πάχος 10-50μm από τα οποία κατασκευάζονται τα φ/β στοιχεία [12, 55]. Οι βασικότερες τεχνολογίες παραγωγής πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι: η μέθοδος απ' ευθείας στερεοποίησης DS (directional solidification), η ανάπτυξη λιωμένου πυριτίου ("χύτευση"), και η ηλεκτρομαγνητική χύτευση EMC [54].

Οι επιμέρους μονοκρυσταλλικές περιοχές μπορούν να παρατηρηθούν και οπτικά. Όσο μεγαλύτερες είναι σε έκταση οι μονοκρυσταλλικές περιοχές τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόδοση για τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία [54].

Τα φωτοβολταϊκά πολυκρυσταλλικού πυριτίου έχουν σχεδόν το διπλάσιο μερίδιο στην αγορά φωτοβολταϊκών σε σχέση με τα φ/β μονοκρυσταλλικού πυριτίου, κάτι που οφείλεται κυρίως στο χαμηλότερο κόστος κατασκευής τους. Για το έτος 2004 το μερίδιο των πολυκρυσταλλικών στην αγορά φ/β είναι 56.3%, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τα μονοκρυσταλλικά φ/β ανέρχεται στο 33.2%. [57]

4.1.3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία ταινίας πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Ribbon polycrystalline silicon solar cells)

Αυτός ο τύπος φωτοβολταϊκών στοιχείων αποτελεί μια σχετικά νέα τεχνολογία [54]. Οι ράβδοι ταινίας πολυκρυσταλλικού πυριτίου κατασκευάζονται από καλώδια (κορδέλες) υψηλής θερμοκρασίας οι οποίες τραβιούνται μέσα από μια χοάνη που περιέχει λιωμένο πυρίτιο [58]. Στη συνέχεια, οι ταινίες αυτές κόβονται σε λεπτά πλακίδια (wafers) από τα οποία παράγονται τα φ/β στοιχεία με τις παραδοσιακές μεθόδους [59].



Εικόνα 4.1.3-1: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο ταινίας πολυκρυσταλλικού πυριτίου [54].

Η διαδικασία κατασκευής των ταινιών πολυκρυσταλλικού πυριτίου χρησιμοποιεί λιγότερο πυρίτιο σε σχέση με τις μεθόδους κατασκευής μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα, έχουμε μείωση στη χρήση πυριτίου ως και 50%.

Ωστόσο, η διαδικασία κατασκευής των πολυκρυσταλλικών ταινιών πυριτίου, όσον αφορά τη θερμότητα που καταναλώνεται, είναι πολύ αναποτελεσματική. Έτσι λοιπόν, κατά την διαδικασία αυτή απαιτείται η δαπάνη μεγάλων ποσών ενέργειας, η οποία τελικά αντισταθμίζει την εξοικονόμηση λόγω της μειωμένης χρήσης πυριτίου. Ως εκ τούτου, η παραγωγή φ/β στοιχείων ταινίας πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι σχετικά ακριβή και για αυτό το λόγο δεν έχουν σημαντικό μερίδιο στην αγορά φωτοβολταϊκών. [59]

Η απόδοση αυτού του τύπου φ/β στοιχείων είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη των μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών φ/β. Για τα φ/β στοιχεία

του εμπορίου η απόδοση είναι μεταξύ 12% και 13%, ενώ στα εργαστήρια έχουν επιτευχθεί αποδόσεις μέχρι και 18.3%. [54, 59]

4.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων (thin-film solar cells)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων (thin film cells) χαρακτηρίζονται ως “*δευτέρα γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων*” [10]. Τα φ/β στοιχεία αυτού του τύπου ονομάζονται επίσης φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών επιστρώσεων ή λεπτών μεμβρανών. Τα φ/β στοιχεία λεπτών υμενίων (thin films solar cells) αναπτύχθηκαν ως μία λύση για τη μείωση του κατασκευαστικού κόστους των φ/β στοιχείων [15].

Σε σύγκριση με τα ηλιακά στοιχεία που κατασκευάζονται από κρυσταλλικό πυρίτιο, η τεχνολογία λεπτών υμενίων (thin film) είναι λιγότερο ακριβή καθώς χρησιμοποιεί λιγότερα υλικά και πιο απλές διαδικασίες κατασκευής [12]. Επίσης, εξαιτίας της χρήσης λιγότερων υλικών, τα ηλιακά στοιχεία που παράγονται από αυτή την τεχνολογία είναι πολύ λεπτού πάχους. Πιο συγκεκριμένα, το πάχος αυτών των στοιχείων είναι 35-260 nm. [60]

Το έτος 2007 τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων αποτελούσαν το 5-8% της φωτοβολταϊκής αγοράς, το έτος 2010 αποτελούσαν το 10-13%, ενώ το μερίδιό τους στην παγκόσμια φ/β αγορά συνεχώς αυξάνεται. [12, 15]

Αυτή η τεχνολογία φωτοβολταϊκών στοιχείων βασίζεται στην εισαγωγή (εναπόθεση) πολύ λεπτών στρωμάτων (πάχους 1-2nm) από ημιαγωγικά υλικά πάνω σε ένα χαμηλού κόστους υπόστρωμα. Το υπόστρωμα μπορεί να είναι από γυαλί, λεπτό φύλλο μετάλλου, πλαστικό, κτλ. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία thin film ονομάζονται επίσης συχνά και *φωτοβολταϊκά πολλαπλών στρωμάτων ημιαγωγών (multi-junction cells)*. [10, 15]

Ωστόσο, η χαμηλού κόστους μέθοδος κατασκευής των φ/β στοιχείων λεπτών υμενίων (thin films) οδηγεί σε χαμηλές αποδόσεις μετατροπής. Τα συνηθισμένα thin films φ/β στοιχεία, με ελάχιστες εξαιρέσεις, έχουν απόδοση λιγότερη από 10%. Οι χαμηλές αποδόσεις μετατροπής αποτελούν το κύριο μειονέκτημα αυτού του τύπου ηλιακών στοιχείων. [10, 15]

Τα κύρια υλικά ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων λεπτών υμενίων είναι: το *άμορφο πυρίτιο (a-Si)*, το *τελουριούχο κάδμιο (CdTe)*, ο *δισεληνοϊνδιούχος χαλκός (CIS)* (ή με προσθήκη γαλλίου CIGS) και το *αρσενικούχο γάλλιο (GaAs)*. [54]

4.2.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (amorphous silicon solar cells, a-Si)

Το άμορφο πυρίτιο είναι μία μη-κρυσταλλική μορφή πυριτίου και έχει 40 φορές μεγαλύτερο βαθμό απορρόφησης του φωτός σε σύγκριση με το μονοκρυσταλλικό

πυρίτιο [61]. Τα άτομα του άμορφου πυριτίου είναι διατεταγμένα με τυχαίο τρόπο [54]. Δηλαδή, τα άτομα βρίσκονται σε τυχαίες αποστάσεις μεταξύ τους και οι γωνίες των ομοιοπολικών δεσμών τους δεν είναι συγκεκριμένες [64].

Η τυχαία κατανομή των ατόμων επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού, δίνοντας έτσι στο υλικό υψηλό ενεργειακό διάκενο, του οποίου η τιμή είναι 1.7 eV, σε σχέση με το κρυσταλλικό πυρίτιο που έχει 1.1 eV. Το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο επιτρέπει στα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου να απορροφούν το ορατό μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας πιο αποτελεσματικά από το υπέρυθρο. [62,63]

Ωστόσο, η άμορφη μορφή του πυριτίου και οι ατέλειες των δεσμών του έχουν αρνητικές επιπτώσεις στις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του. Για τη βελτίωση της ποιότητας του υλικού και την ενίσχυση της σταθερότητας του γίνεται προσθήκη ατόμων υδρογόνου. Έτσι τελικά το άμορφο πυρίτιο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι ένα κράμα πυριτίου με υδρογόνο. [64]

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (a-Si) αποτελούν μία από τις πρώτες τεχνολογίες λεπτών υμενίων που αναπτύχθηκαν και είναι τα πιο γνωστά φ/β στοιχεία αυτής της τεχνολογίας [12,61]. Οι αποδόσεις των εμπορικών φ/β στοιχείων άμορφου πυριτίου είναι από 6 ως 8%, ενώ στο εργαστήριο έχει επιτευχθεί απόδοση ως και 14%. Το πάχος του άμορφου πυριτίου είναι 1μm ενώ το υπόστρωμα υποστήριξης στο οποίο γίνεται η εναπόθεση των λεπτών στρωμάτων πυριτίου (a-Si) έχει πάχος 1-3mm. [54]

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (a-Si) είναι το γεγονός ότι δεν επηρεάζονται από τις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, πλεονεκτεί στην αξιοποίηση της απόδοσης του σε σχέση με τα κρυσταλλικά φ/β , όταν υπάρχει διάχυτη ακτινοβολία (συνθήκες συννεφιάς). [54]

Το κυριότερο μειονέκτημα, όμως, αυτού του τύπου φ/β στοιχείων (a-Si) είναι η χαμηλή τους ενεργειακή πυκνότητα, κάτι που σημαίνει ότι για να παράγουμε την ίδια ενέργεια χρειαζόμαστε σχεδόν διπλάσια επιφάνεια σε σχέση με τα κρυσταλλικά φ/β στοιχεία. [54]



Εικόνα 4.2.1-1: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο άμορφου πυριτίου [54].

4.2.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία τελουριούχου καδμίου (cadmium telluride solar cells, CdTe)

Το τελουριούχο κάδμιο (CdTe) είναι γνωστό ότι έχει το ιδανικό ενεργειακό διάκενο (1.45 eV), το οποίο είναι πολύ κοντά στο ηλιακό φάσμα κάτι που του δίνει σοβαρά πλεονεκτήματα όπως τη δυνατότητα να απορροφά το 99% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Το τελουριούχο κάδμιο αναγνωρίζεται ως ένα πολλά υποσχόμενο ημιαγωγικό υλικό για την παραγωγή φ/β στοιχείων λεπτών υμενίων. Οι σύγχρονες τεχνικές όμως μας προσφέρουν αποδόσεις μετατροπής μέχρι 9% για τα φ/β του εμπορίου. Στο εργαστήριο έχουν κατασκευαστεί φ/β στοιχεία με απόδοση που φθάνει ως και 16%. [12,54,63]

Το τελουριούχο κάδμιο (CdTe), σε αντίθεση με τις υπόλοιπες τεχνολογίες λεπτών υμενίων, είναι πιο εύκολο να εναποτεθεί πάνω στο υπόστρωμα και περισσότερο κατάλληλο για μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις [63]. Η τεχνολογία αυτή είναι η κυρίαρχη για φ/β στοιχεία λεπτών υμενίων και κατέχει μερίδιο περίπου 6% της παγκόσμιας αγοράς φ/β [12,15]. Στην τεχνολογία αυτή, το τελουριούχο κάδμιο (CdTe) συνήθως συνδυάζεται με θειούχο κάδμιο (CdS) για το σχηματισμό στρωμάτων διαφορετικών υλικών [15].

Το κύριο μειονέκτημα της τεχνολογίας CdTe, όμως, είναι η τοξικότητα του καδμίου (Cd) και τα περιβαλλοντικά θέματα που προκύπτουν από τη χρήση του. Λόγω της τοξικότητας του καδμίου οι εταιρείες που κατασκευάζουν φ/β έχουν αρχίσει να δημιουργούν κέντρα ανακύκλωσης φ/β πλαισίων. Ωστόσο, υπάρχουν έντονοι προβληματισμοί για το αν δικαιολογείται η χρήση τέτοιων φ/β έναντι άλλων λιγότερο προβληματικών τεχνολογιών. [65] Επίσης, η έλλειψη του τελλουρίου (Te) αποτελεί ένα ακόμα σημαντικό πρόβλημα για τη συγκεκριμένη τεχνολογία [54].



Εικόνα 4.2.2-1: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο τελουριούχου καδμίου [54].

4.2.3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία δησεληνοϊνδιούχου χαλκού (copper indium diselenide solar cells, CuInSe₂ ή CIS)

Ο δησεληνοϊνδιούχος χαλκός (CIS) έχει εξαιρετική απορροφητικότητα στο προσπίπτων φως [54]. Ειδικότερα, ο CIS μπορεί να απορροφά περισσότερο από το

90% της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Το πάχος των στρωμάτων του CIS που χρησιμοποιούνται είναι μόλις 2-3μm, [66] ενώ ικανοποιητικές αποδόσεις επιτυγχάνονται επίσης με πάχος υλικού (στρώμα επίστρωσης) 1μm [67].

Η εναπόθεση των CIS στρωμάτων μπορεί να γίνει είτε απευθείας, για παράδειγμα με θερμική συν-εξάτμιση των στοιχείων, είτε έμμεσα, με την εναπόθεση πρώτα των απλών βασικών στρωμάτων τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν σε ένα επόμενο στάδιο επεξεργασίας για το σχηματισμό του μίγματος ημιαγωγού. Η επεξεργασία και οι διαδικασίες εναπόθεσης του CIS πάνω στο υπόστρωμα είναι περισσότερο απαιτητικές και πολύπλοκες από τις αντίστοιχες διαδικασίες που απαιτούνταν για το τελουριούχο κάδμιο (CdTe). [65]

Για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του δησεληνοϊνδιούχου χαλκού (CIS) και την αύξηση της απόδοσης μετατροπής των φ/β στοιχείων γίνεται πρόσμιξη με γάλλιο (*Ga*) (αντικαθιστώντας το *ίνδιο In*) ή με θείο (*S*) (αντικαθιστώντας το *σελήνιο Se*). Με την πρόσμιξη γαλλίου προκύπτει το υλικό $Cu(In,Ga)Se_2$ (*copper indium gallium diselenide*), ενώ με την πρόσμιξη θείου προκύπτει το υλικό $CuIn(S,Se)_2$. Με τις παραπάνω προσμίξεις αυξάνεται το ενεργειακό διάκενο του υλικού. [15,64,65] Πιο συγκεκριμένα, το ενεργειακό διάκενο του δησεληνοϊνδιούχου χαλκού ($CuInSe_2$) είναι 1.0 eV το οποίο αυξάνεται σημαντικά όταν προστίθεται το γάλλιο (*Ga*) [68]. Επίσης, το άμεσο διάκενο του υλικού μπορεί να φτάσει ως και 1.68 eV με την πρόσμιξη του θείου (*S*) [12].

Η τεχνολογία δησεληνοϊνδιούχου χαλκού (CIS) επιτυγχάνει σχετικά μεγάλες αποδόσεις μετατροπής. Εργαστηριακά έχει επιτευχθεί απόδοση μέχρι και 19.9% [69]. Ωστόσο, οι καλύτερες αποδόσεις μετατροπής για τα εμπορικά φ/β αυτής της τεχνολογίας κυμαίνονται μεταξύ 11% και 13% [70], οι οποίες βέβαια είναι και οι μεγαλύτερες αποδόσεις για φ/β λεπτών υμενίων με αξιόλογη πρακτική εφαρμογή και σημαντικό μερίδιο στην αγορά.

Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα για αυτή την τεχνολογία φ/β στοιχείων είναι η έλλειψη του *ίνδιου* [63]. Το υψηλό κόστος και η περιορισμένη ποσότητα του *ίνδιου* επιφέρουν ανησυχίες για την μακροχρόνια χρήση της τεχνολογίας CIS/CIGS [15].



Εικόνα 4.2.3-1: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο δησεληνοϊνδιούχου χαλκού [54].

4.2.4. Φωτοβολταϊκά στοιχεία αρσενικούχου γαλλίου (gallium arsenide solar cells, GaAs)

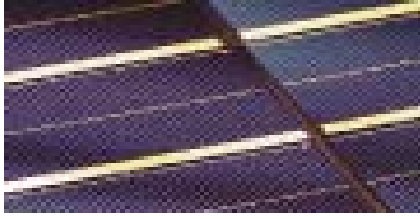
Το ημιαγωγό αυτό υλικό είναι μίγμα δύο στοιχείων: του γαλλίου (*Ga*) και του αρσενικού (*As*) [61]. Το γάλλιο (*Ga*), το οποίο είναι ένα παραπροϊόν της ρευστοποίησης άλλων μετάλλων όπως το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος, είναι πιο σπάνιο ακόμα και από τον χρυσό. Το αρσενικό (*As*) δεν είναι σπάνιο αλλά έχει το μειονέκτημα ότι είναι δηλητηριώδες. [54] Το αρσενικούχο γάλλιο (*GaAs*) έχει μία κρυσταλλική δομή παρόμοια με αυτή του πυριτίου. [61]

Οι ημιαγωγοί από αρσενικούχο γάλλιο (*GaAs*) έχουν το ιδανικό ενεργειακό διάκενο των 1.43 eV [71]. Ως εκ τούτου, το (*GaAs*) έχει υψηλό επίπεδο απορροφητικότητας της ηλιακής ακτινοβολίας [61]. Πιο συγκεκριμένα, για την απορρόφηση της ίδιας ποσότητας ηλιακού φωτός, το αρσενικούχο γάλλιο (*GaAs*) απαιτεί ένα στρώμα πάχους λίγων μόνο μικρόμετρων (μm), ενώ το κρυσταλλικό πυρίτιο απαιτεί ένα δισκίο πάχους περίπου 200-300 μm [61].

Αυτό το σημαντικό πλεονέκτημα της μεγάλης απορροφητικότητας του *GaAs* το καθιστά το κύριο υλικό για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων υψηλών αποδόσεων μετατροπής [71]. Η τεχνολογία αρσενικούχου γαλλίου (*GaAs*) επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής μεταξύ όλων των τύπων ϕ/β στοιχείων λεπτών υμενίων [54]. Ειδικότερα, με χρήση *GaAs* σε απλές ενώσεις (single junction) έχει κατασκευαστεί ϕ/β στοιχείο με απόδοση πάνω από 25% [71], ενώ με τη χρήση πολλαπλών συνενώσεων (multi junction) έχει επιτευχθεί απόδοση ως και 29% [54].

Τα ϕ/β στοιχεία από *GaAs* είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που ενθαρρύνει τη χρήση τους σε εφαρμογές συγκεντρωτικών συστημάτων (solar concentrators). Επίσης, τα ϕ/β στοιχεία *GaAs* έχουν το πλεονέκτημα ότι αντέχουν σε πολύ υψηλές ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας, γεγονός που σε συνδυασμό με τις πολύ υψηλές αποδόσεις τους τα καθιστά ιδανική επιλογή για χρήση σε διαστημικές εφαρμογές. [54]

Το μεγαλύτερο όμως μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας ϕ/β στοιχείων είναι το υπερβολικό κόστος του μονοκρυσταλλικού υποστρώματος στο οποίο εναποτίθεται το *GaAs* [61]. Λόγω του παραπάνω προβλήματος, σε συνδυασμό με τα ακριβά υλικά (*Ga*) και τις ακριβείς διαδικασίες κατασκευής, τα ϕ/β αρσενικούχου γαλλίου (*GaAs*) δεν συγκεντρώνουν σημαντικό μερίδιο στην παγκόσμια αγορά ϕ/β [72].

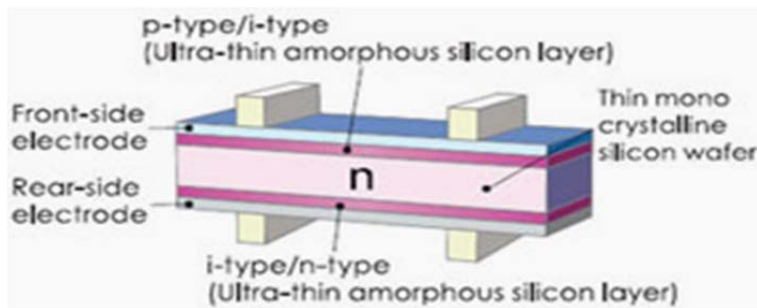


Εικόνα 4.2.4-1: Φωτοβολταϊκό πλαίσιο αρσενικούχου γαλλίου [54].

4.3. Υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία (hybrid solar cells)

Τα υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία αναπτύχθηκαν για την επίτευξη μεγαλύτερων αποδόσεων μετατροπής αναλογικά με το κόστος κατασκευής τους [73], και έχουν λάβει σημαντικό μερίδιο της αγοράς φ/β τα τελευταία χρόνια [74]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτά αποτελούνται από στρώσεις υλικών διαφόρων τεχνολογιών [54].

Γενικά, η ιδέα της υβριδικής τεχνολογίας βασίζεται στο συνδυασμό κρυσταλλικού πυριτίου με μη-κρυσταλλικό πυρίτιο [75]. Ειδικότερα, τα πιο γνωστά εμπορικά υβριδικά φ/β στοιχεία αποτελούνται από δύο στρώσεις άμορφου πυριτίου a-Si (πάνω και κάτω) ενώ ενδιάμεσα υπάρχει μία στρώση μονοκρυσταλλικού πυριτίου c-Si (Εικόνα 4.3-1) [54].



Εικόνα 4.3-1: Υβριδικό φωτοβολταϊκό στοιχείο [74].

Μία από τις μεγαλύτερες εταιρείες κατασκευής φ/β στοιχείων από την Ιαπωνία, έχει αναπτύξει ένα υβριδικό φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση μετατροπής 21%. Το φ/β αυτό ονομάζεται HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-film). Η βάση αυτού του φ/β στοιχείου είναι ένα δισκίο (wafer) n-τύπου πυριτίου CZ (μέθοδος παραγωγής Czochralski) το οποίο λειτουργεί ως απορροφητής φωτός. Η εταιρεία αυτή στοχεύει να παράγει το συγκεκριμένο φ/β και για εμπορικές εφαρμογές. [12]

Το μεγάλο πλεονέκτημα της υβριδικής τεχνολογίας είναι ο υψηλός βαθμός απόδοσης του φ/β πλαισίου που φτάνει σε εμπορικές εφαρμογές στο 17.2% και το οποίο σημαίνει ότι χρειαζόμαστε μικρότερη επιφάνεια για να έχουμε την ίδια

εγκατεστημένη ισχύ. Τα αντίστοιχα εμπορικά φ/β στοιχεία έχουν απόδοση 19.7%. Άλλα πλεονεκτήματα για τα υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι η υψηλή τους απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και η μεγάλη απόδοση στην διαχεόμενη ακτινοβολία. Ωστόσο, τα υβριδικά φ/β είναι κάπως ακριβότερα σε σχέση με τα συμβατικά φ/β. [54]

4.4. Νέες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών στοιχείων

Η αυξανόμενη ζήτηση για ηλιακή ενέργεια έχει οδηγήσει στη χρηματοδότηση της έρευνας για νέους τύπους φωτοβολταϊκών στοιχείων ώστε να μειωθούν τα εμπόδια της αποδοτικότητας και του κόστους κατασκευής [58]. Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς και διάφορα εργαστήρια στον κόσμο παρουσιάζουν συνεχώς νέες τεχνολογίες φ/β στοιχείων με σκοπό να αυξηθεί ο λόγος της αποδοτικότητας προς το κόστος (απόδοση / κόστος) των νέων φ/β [54]. Για το σκοπό αυτό αναπτύσσονται και χρησιμοποιούνται νέα υλικά κατασκευής [10].

Οι τεχνολογίες φωτοβολταϊκών στοιχείων που ξεχωρίζουν και μελλοντικά πιθανώς να γίνει ευρεία η χρήση τους είναι:

- Οργανικά και πολυμερή φωτοβολταϊκά στοιχεία.
- Νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία. [54]

Τα παραπάνω φ/β αντιπροσωπεύουν την *“τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων”* και βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο και σε φάση εργαστηριακών δοκιμών [10,12]. Ωστόσο, οι τεχνολογίες αυτές αναπτύσσονται συνεχώς και γίνονται προσπάθειες για την μαζική παραγωγή νέων τύπων φ/β στοιχείων. Η εμπορική αξιοποίηση αυτών των καινοτόμων φωτοβολταϊκών τεχνολογιών ενδέχεται να αρχίσει να διαφοροποιεί και να αναδιαμορφώνει την παγκόσμια αγορά φωτοβολταϊκών στο μέλλον [58]. Τέλος, η ανάπτυξη νέων και περισσότερο αποτελεσματικών τεχνολογιών είναι πιθανόν να οδηγήσει σε μεγαλύτερη διείσδυση των φωτοβολταϊκών διατάξεων στην παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [76,83].

4.4.1. Οργανικά και πολυμερή φωτοβολταϊκά στοιχεία (organic and polymer solar cells)

Τα οργανικά και πολυμερή φ/β στοιχεία είναι μία νέα τεχνολογία φωτοβολταϊκών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αυτού του τύπου τα φ/β (όπως επίσης και τα νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία) αποτελούν την *“τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων”* και βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο. Ουσιαστικά, η τεχνολογία αυτή προκύπτει από την τεχνολογία λεπτών υμενίων (ή

λεπτών επιστρώσεων) με χρησιμοποίηση οργανικών ημιαγωγών (συζυγή πολυμερή) ως υλικό κατασκευής. [12]

Τα συζυγή πολυμερή (οργανικοί ημιαγωγοί) συνδυάζουν τις κλασσικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός κλασσικού ημιαγωγού με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς. Οι σχετικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (οργανικά/πολυμερή φ/β) αναπτύσσονται συνήθως από διάλυμα με διάφορες απλές διαδικασίες και τεχνικές εναπόθεσης όπως με σταγόνες (drop casting), με φυγοκέντριση (spin-coating) και με εκτύπωση (printing), τεχνικές που δεν απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες (οι τεχνικές αυτές λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου). [83]

Πιο συγκεκριμένα, αυτού του τύπου τα φ/β στοιχεία κατασκευάζονται από την εναπόθεση λεπτών στρωμάτων (πάχους περίπου 100nm) από υλικά όπως:

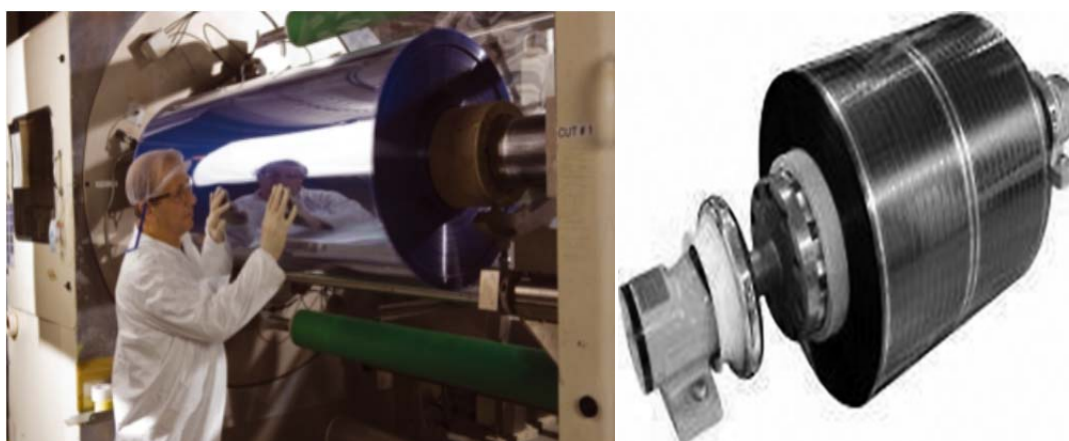
- πολυμερή και ενώσεις μικρών μορίων π.χ. pentacene (διβενζο-ανθρακένιο: πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας με μοριακό τύπο $C_{22}H_{14}$ [77,78])
- polyphenylene vinylene (πολυφαινυλένιο βινυλένιο: αγωγίμο πολυμερές με μοριακό τύπο C_8H_6 [79])
- copper phthalocyanine (φθαλοκυανίνης χαλκός: μία μπλέ ή πράσινη χρωστική ουσία [80])
- φουρελένια άνθρακα (είναι ανθρακικές δομές, η πιο γνωστή είναι το C_{60} που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα [81]). [63]

Η κύρια διαφορά των οργανικών από τα ανόργανα στοιχεία είναι ότι στα πρώτα η απορρόφηση φωτός δεν δημιουργεί ελεύθερους φορείς φορτίου αλλά δεσμευμένους, με το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου να είναι γνωστό ως εξιτόνιο [83]. Πιο συγκεκριμένα, στα κλασσικά ανόργανα στοιχεία, οι ασθενείς δεσμοί των ηλεκτρικών φορέων (ηλεκτρόνια και οπές) δημιουργούνται από την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Στους οργανικούς ημιαγωγούς, οι αντίθετα φορτισμένοι φορείς δεν αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους, καθώς το διηλεκτρικό φαινόμενο δεν είναι τόσο ισχυρό. Αυτό οδηγεί σε μεγάλη αλληλεπίδραση των θετικών και αρνητικών φορέων που παράγονται από την απορρόφηση φωτός. Μία ακόμα σημαντική διαφορά μεταξύ οργανικών και ανόργανων φ/β στοιχείων είναι ότι οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι άμορφοι και ως εκ τούτου η μετάδοση του φορτίου είναι πιο δύσκολη σε σχέση με τους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς. [84].

Μολονότι τα οργανικά και πολυμερή φ/β στοιχεία επιτυγχάνουν πολύ χαμηλές αποδόσεις μετατροπής, οι οποίες είναι περίπου 4-5%, τα σημαντικά πλεονεκτήματα τους δημιουργούν μεγάλο ενδιαφέρον για αυτή την τεχνολογία [64]. Τα κύρια

πλεονεκτήματα είναι η μηχανική ευκαμψία τους, η διαθεσιμότητα και το χαμηλό κόστος των οργανικών υλικών, το ελαφρύ τους βάρος, η φιλικότητα προς το περιβάλλον [64,82] και, τέλος, οι απλές και χαμηλού κόστους διαδικασίες κατασκευής [63].

Επιπλέον, στα οργανικά/πολυμερή φωτοβολταϊκά το γυάλινο υπόστρωμα μπορεί να αντικατασταθεί με ένα εύκαμπτο πλαστικό υπόστρωμα δημιουργώντας έτσι *εύκαμπτα* φωτοβολταϊκά πλαίσια [83], τα οποία μπορούν να διατεθούν κατά παραγγελία σε υποστρώματα οποιουδήποτε σχήματος [84]. Η κατασκευή των σχετικών φωτοβολταϊκών διατάξεων μπορεί να γίνει και μέσω συνεχούς διαδικασίας τύπου roll-to-roll, η οποία επιτρέπει μεγαλύτερη, οικονομικότερη και μαζικότερη παραγωγή, αφού επιτρέπει την ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων με την κίνηση του υποστρώματος από περιστρεφόμενα ρολά (Εικόνα 4.4.1-1) [83].



Εικόνα 4.4.1-1: Κατασκευή οργανικών/πολυμερών φωτοβολταϊκών μέσω διαδικασίας τύπου roll-to-roll [83,84].

Τα εύκαμπτα φ/β αναμένεται να διευρύνουν σημαντικά το πλήθος των εφαρμογών της ηλιακής ενέργειας και των φ/β πλαισίων [58]. Η ευκαμψία τους, το πολύ ελαφρύ τους βάρος και η μεγάλη τους αντοχή σε θραύση ή κρούση τα καθιστά ιδανικά για τοποθέτηση σε διαφόρων ειδών επιφάνειες, διάφορες συσκευές και ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές [83,84].



Εικόνα 4.4.1-2: Οργανικό φωτοβολταϊκό στοιχείο [83].

Ωστόσο, οι χαμηλές αποδόσεις μετατροπής των οργανικών φωτοβολταϊκών αποτελούν ένα σημαντικό εμπόδιο για την εμπορική ανάπτυξη αυτών των φ/β. Η μη

αξιόλογη απόδοση στα οργανικών φ/β προέρχεται από τη χαμηλή απορρόφηση των πολυμερών στο κόκκινο του ηλιακού φάσματος αλλά και τη σχετικά φτωγή ικανότητα τους να δημιουργούν φορτία και να τα μετακινήσουν στα ηλεκτρόδια. [83]

Για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις, όπως για παράδειγμα, η ανάπτυξη νέων συζυγών πολυμερών με μεγαλύτερου εύρους ζώνη απορρόφησης, ή η ενσωμάτωση μέσα στο πολυμερές ενός επιπλέον υλικού (ανόργανου ή οργανικού) με διαφορετική ζώνη απορρόφησης, το οποίο μπορεί να υποδέχεται και να μεταφέρει ηλεκτρόνια. [23,83]

Όπως θα δούμε αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο, τα επιπλέον υλικά που ενσωματώνονται, μέχρι σήμερα, μέσα στο πολυμερές και τα οποία συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων, είναι κυρίως ανόργανα υλικά που αναπτύσσονται με νανοδομές (ανόργανες νανοδομές). Έτσι λοιπόν, οι έρευνες την περίοδο αυτή εστιάζονται στην ανάπτυξη των *οργανικών νανο-φωτοβολταϊκών*, με δυνατότητα για υψηλότερες αποδόσεις μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. [83]

4.4.2. Νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία (nanophotovoltaic cells)

Τα *νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία* είναι μία εξαιρετικά νέα τεχνολογία φωτοβολταϊκών, η οποία βρίσκεται ακόμα σε ερευνητική φάση και σε στάδιο εργαστηριακών δοκιμών. Τα νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, χαρακτηρίζονται ως *“τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων”* και χρησιμοποιούν ως υλικό κατασκευής διάφορα είδη *νανοδομών*. Δηλαδή, αυτά τα φ/β στοιχεία κατασκευάζονται από υλικά *νανοκλίμακας (νανοϋλικά)*. [10,12,88]

Η εφαρμογή *νανοϋλικών* στα φ/β στοιχεία είναι δυνατόν να μειώσει διάφορους περιορισμούς και εμπόδια που εμφανιζόντουσαν στις προηγούμενες τεχνολογίες φ/β [10], και να βελτιώσει σημαντικά τη σχέση αποδοτικότητας-κόστους [10,23]. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής, μπορεί να επιταχύνει τη διεξόδυση των *φωτοβολταϊκών διατάξεων* στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [88].

Οι εξαιρετικές οπτικές, ηλεκτρικές, και χημικές ιδιότητες των *νανοϋλικών* οδηγούν σε μεγαλύτερη απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και βελτιώνουν σημαντικά την απόδοση μετατροπής των ηλιακών στοιχείων [23,85]. Πιο συγκεκριμένα, τα *υλικά νανοκλίμακας* έχουν την δυνατότητα να ελέγχουν το ενεργειακό διάκενο ζώνης, βελτιώνοντας έτσι τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του φ/β

στοιχείου. Επίσης, τα υλικά νανοδομών ενισχύουν το μήκος της αποτελεσματικής οπτικής διαδρομής των φωτονίων και μειώνουν σημαντικά την πιθανότητα επανένωσης (ανασυνδυασμού) των ελεύθερων φορέων. [10,90]



Εικόνα 4.4.2-1: Ειδικό φασματοσκόπιο για το χαρακτηρισμό του εύρους φάσματος απορρόφησης σε φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοδομών [90].

Τα περισσότερα υποσχόμενα πεδία εφαρμογών του τομέα της ενεργειακής μετατροπής εστιάζουν κυρίως στην ηλιακή ενέργεια, και κατ' επέκταση στα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Έτσι λοιπόν, η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας σε φ/β αποκτά ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς φαίνεται ικανή να επιτύχει μελλοντικά υψηλές αποδόσεις μετατροπής (ως και 40-45% για ορισμένες νανοδομές στο σύντομο μέλλον - ως και 87% θεωρητική μέγιστη απόδοση) και χαμηλό κόστος κατασκευής (λιγότερο από 1 \$/kWh – μείωση κόστους ως και 30%). [10,58,63,86,87]

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα εφαρμογής της νανοτεχνολογίας σε φ/β στοιχεία είναι [12]:

- Ενισχύονται οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού.
- Μειώνεται η ποσότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται [88].
- Επιτυγχάνεται χαμηλότερο κόστος κατασκευής [88].
- Προκύπτουν κατασκευές πιο ελαφριές σε βάρος.
- Επιτυγχάνονται καλές ηλεκτρικές αποδόσεις.



Εικόνα 4.4.2-2: Διαδικασία εισαγωγής νανοδομών σε φωτοβολταϊκό στοιχείο [90].

Για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων χρησιμοποιούνται διάφορων ειδών νανοϋλικά, κάθε ένα από τα οποία έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Έτσι λοιπόν προκύπτει μία μεγάλη ποικιλία νανοφωτοβολταϊκών ανάλογα με τη νανοδομή που χρησιμοποιείται ως υλικό κατασκευής.

Κάθε τύπος φωτοβολταϊκού στοιχείου που βασίζεται στην νανοτεχνολογία, αντιμετωπίζεται με ξεχωριστό τρόπο ως προς την διαδικασία κατασκευής, έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά και προσπαθεί με διαφορετικούς τρόπους να αυξήσει το λόγο απόδοσης / κόστους. Επίσης, κάθε τύπος νανοφωτοβολταϊκού έχει κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, και διαφορετικές πιθανές εφαρμογές. [15,23]

Τα περισσότερα γνωστά νανοφωτοβολταϊκά είναι τα παρακάτω [12,15,23,88]:

- Quantum dot solar cells – QDSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων/τελειών)
- Dye-sensitized solar cells – DSSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες)
- Carbon nanotubes-based solar cells – CNT : (φωτοβολταϊκά στοιχεία βασισμένα σε νανοσωλήνες άνθρακα)
- Quantum well solar cells – QWSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών πηγαδιών)
- Hot carrier solar cells – HCSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία θερμών φορέων)
- Nanowire solar cells : (φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοκαλωδίων)
- Organic solar cells : (οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία)
- Solar Rectennas – Solar Nanoantennas : (ανορθωτικές κεραίες ενεργειακής μετατροπής).



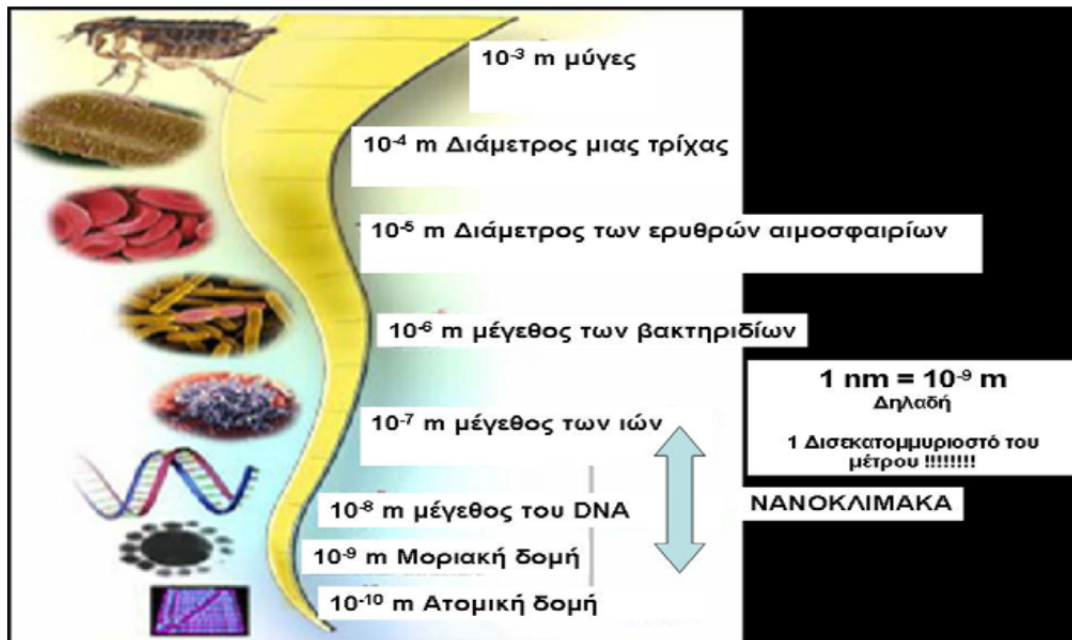
Εικόνα 4.4.2-3: Διαδικασία κατασκευής νανο-φωτοβολταϊκού στοιχείου [89].

Ωστόσο, η εφαρμογή των διάφορων νανοτεχνολογιών για την κατασκευή ενός φ/β στοιχείου αποτελεί μια πραγματική πρόκληση [85], η οποία έχει δημιουργήσει ένα μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον [15]. Η αποδοτικότητα, το κόστος κατασκευής και η αξιοπιστία είναι οι κύριοι παράγοντες προκειμένου ένα φ/β στοιχείο να αποκτήσει σημαντικό μερίδιο στην αγορά φωτοβολταϊκών [58].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

5.1. Νανοεπιστήμη και νανοτεχνολογία

Το πρόθεμα “νάνο” (“nano”) που συναντάται στις παραπάνω ορολογίες προέρχεται από την ελληνική λέξη “νάνος” και συνδέεται με διαστάσεις της τάξης μεγέθους του ενός δισεκατομμυριοστού του μέτρου (10^{-9} m), που επιστημονικά αναφέρεται ως νανόμετρο (nanometer, σύμβολο nm). Οι διαστάσεις της τάξης μεγέθους του νανόμετρου αναφέρονται στην κλίμακα των ατόμων, των μορίων και των μοριακών δομών (νανοκλίμακα). Για να αντιληφθούμε καλύτερα τι μεγέθη αντιπροσωπεύουν αυτές οι διαστάσεις, αξίζει να αναφερθεί ότι μια ανθρώπινη τρίχα έχει πάχος περίπου ίσο με 100,000 nm. [91,92,101]



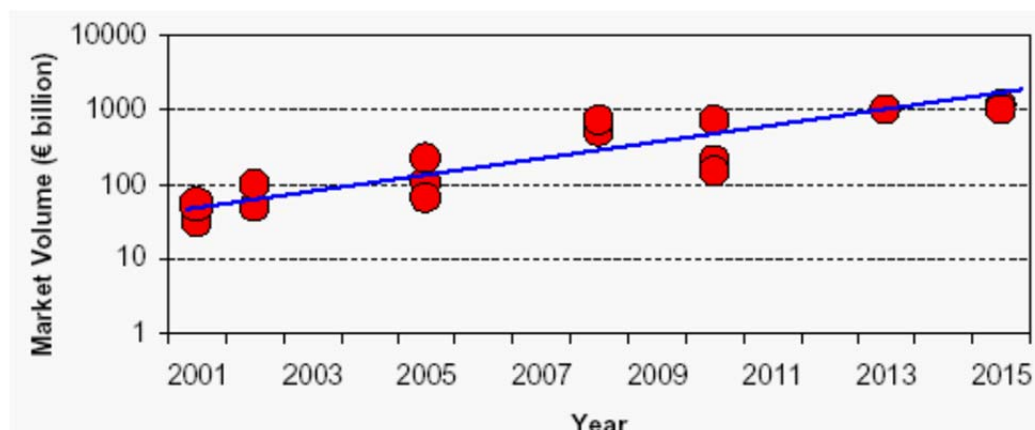
Εικόνα 5.1-1: Η νανοκλίμακα σε αντιδιαστολή με μεγέθη άλλης κλίμακας [92].

Η νανοεπιστήμη (nanoscience) και η νανοτεχνολογία (nanotechnology) ασχολούνται με υλικά και δομές που έχουν διαστάσεις νανοκλίμακας [93].

Ο όρος νανοεπιστήμη (nanoscience), αναφέρεται στις επιστημονικές αρχές και σε νέες ιδιότητες που μπορούμε να κατανοήσουμε και να γνωρίσουμε σε βάθος εργαζόμενοι στο πεδίο της νανοκλίμακας [92]. Πιο συγκεκριμένα, η νανοεπιστήμη είναι η διερεύνηση, η κατανόηση, η μελέτη των αλληλεπιδράσεων, η παρατήρηση, η μέτρηση και ο έλεγχος της ύλης σε κλίμακα ατόμων, μορίων και μοριακών δομών [94,101]. Οι ιδιότητες και οι λειτουργίες των υλικών στο πεδίο της νανοκλίμακας διαφέρουν σημαντικά από αυτές σε μία μεγαλύτερη μακροσκοπική κλίμακα λόγω του μεγέθους τους [91,101]. Τέτοιες καινοτόμες ιδιότητες μπορούμε εν συνεχεία να

τις εκμεταλλευόμαστε, με σκοπό την ανάπτυξη υλικών με νέα και βελτιωμένα χαρακτηριστικά, νέων διατάξεων, συστημάτων και συσκευών καθώς και την ανάπτυξη εφαρμογών τους [91,92].

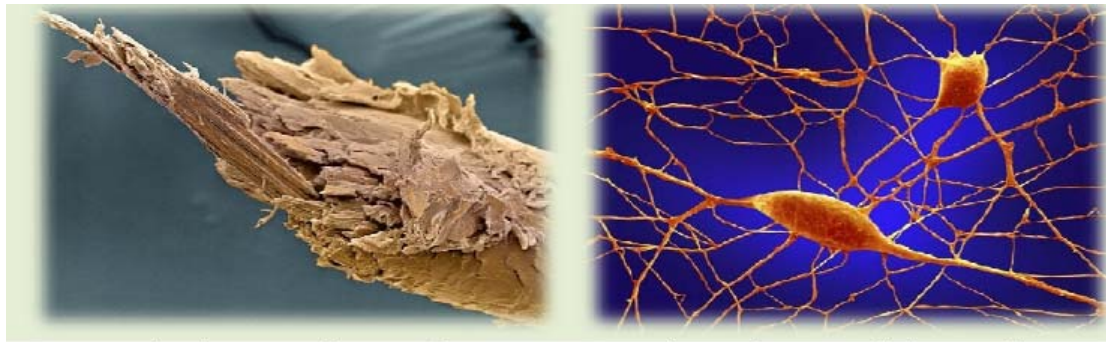
Η *νανοεπιστήμη (nanoscience)* μπορεί ουσιαστικά να εισχωρεί σε όλους τους τομείς της τεχνολογίας. Η ίδια η φύση της *νανοεπιστήμης* συμβάλλει στην προσέγγιση διάφορων πεδίων της επιστήμης, και οδηγεί συνεχώς σε καινοτομίες που συμβάλλουν στην αντιμετώπιση πολλών προβλημάτων με τα οποία βρίσκεται σήμερα αντιμέτωπη η επιστημονική κοινότητα. [92]



Εικόνα 5.1-2: Η εξέλιξη της αγοράς προϊόντων που χρησιμοποιούν *νανοτεχνολογία* [94].

Νανοτεχνολογία (nanotechnology) είναι κάθε τεχνολογία η οποία χρησιμοποιεί φαινόμενα και δομές που συμβαίνουν στη *νανομετρική κλίμακα* [95]. Πιο συγκεκριμένα, η *νανοτεχνολογία (nanotechnology)* εστιάζει στο σχεδιασμό και στη δημιουργία λειτουργικών υλικών, δομών, διατάξεων, συσκευών και συστημάτων με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος στη *νανοκλίμακα* [96].

Ο όρος "*νανοτεχνολογία (nanotechnology)*" χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Norio Taniguchi το 1974, ενώ έγινε ευρέως γνωστός από τον K. Eric Drexler στα μέσα της δεκαετίας του 1980' στο βιβλίο του "*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*". Στην εξέλιξη της *νανοτεχνολογίας*, τα επόμενα χρόνια, βοήθησε σημαντικά η εφεύρεση της μεθόδου "*Σαρωτικής Μικροσκοπίας Σήραγγας-Scanning Tunneling Microscopy - (STM)*", με την οποία κατέστη δυνατή, το 1989, η οπτική παρακολούθηση και ο χειρισμός των ανεξάρτητων ατόμων και δεσμών ενός υλικού σε μοριακή κλίμακα. Στις αρχές της δεκαετίας του 2000, ο τομέας της *νανοτεχνολογίας* άρχισε να συγκεντρώνει αυξημένο επιστημονικό, πολιτικό και εμπορικό ενδιαφέρον, το οποίο οδήγησε σε σημαντική πρόοδο αλλά και σε διαμάχες. [97]



Σπασμένη άκρη ανθρώπινης τρίχας.

Νευρώνες-κύτταρα Purkinje εγκεφάλου.

Εικόνα 5.1-3: Εικόνες Σαρωτικής Μικροσκοπίας Σήραγγας (STM) [100].

Η *νανοτεχνολογία (nanotechnology)* είναι επίσης ένα σύνολο μεθόδων, τεχνικών και εργαλείων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υλικών, δομών, διατάξεων και λειτουργικών συστημάτων από διάφορα άτομα και μόρια [94,98]. Τα υλικά και οι δομές με τα οποία ασχολείται ο τομέας αυτής της τεχνολογίας έχουν συνήθως διαστάσεις από 1 ως 100 nm. Σε αυτές τις νανομετρικές διαστάσεις (νανοκλίμακα), τα υλικά και τα συστήματα επιδεικνύουν εξαιρετικά βελτιωμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες. [96] Τα μικρότερα, ελαφρύτερα, ταχύτερα, μεγαλύτερης αντοχής, αποδοτικότερα και καλύτερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας υλικά (νανοϋλικά) που προσφέρει η νανοτεχνολογία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και να δώσουν λύσεις σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς [86,96,99].



Εικόνα 5.1-4: Τομείς εφαρμογής νανοϋλικών [100].

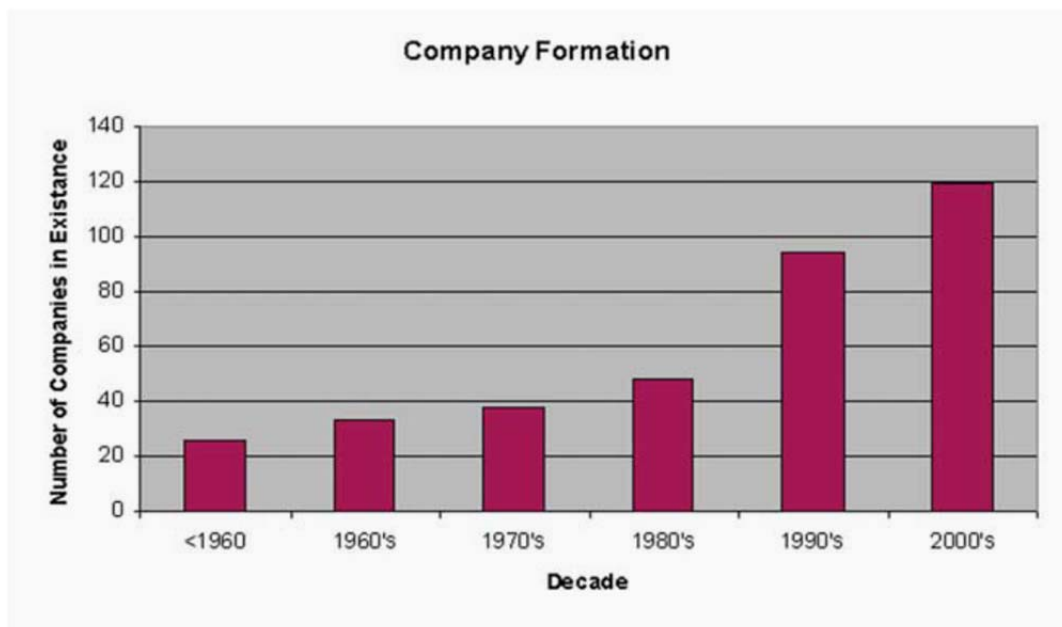
Οι κυριότεροι τομείς στους οποίους εκτείνονται η *νανοεπιστήμη (nanoscience)* και η *νανοτεχνολογία (nanotechnology)* τα τελευταία χρόνια είναι:

η ηλεκτρονική, η μηχανική, η επιστήμη των υλικών, η πληροφορική, η μετάδοση πληροφοριών, οι τηλεπικοινωνίες, η ενέργεια, η βιομηχανία, οι μεταφορές, η εξερεύνηση του διαστήματος, το περιβάλλον, η φυσική, η βιολογία, η χημεία, η φαρμακευτική, η ιατρική, κ.α. [86,94]

5.2. Νανοδομές και νανοϋλικά

Γενικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι τα νανοϋλικά γεφυρώνουν τις νανοεπιστήμες και τη νανοτεχνολογία [101].

Τα *νανοϋλικά (nanomaterials)* είναι χημικές ουσίες ή υλικά τα οποία κατασκευάζονται και χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρή κλίμακα (νανοκλίμακα) [102]. Ειδικότερα, τα *νανοϋλικά* είναι υλικά με μια χαρακτηριστική κλίμακα μήκους, μικρότερη των 100 nm και που μπορεί να είναι η διάμετρος σωματιδίου, το μέγεθος κόκκου, το πάχος στρώματος, το πάχος μιας αγώγιμης γραμμής ή ενός καλωδίου [101]. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα νανοϋλικά λόγω των πολύ μικρών διαστάσεων τους παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά (π.χ. αυξημένη αντοχή, ελαφρύτερο βάρος, βελτιωμένη φυσική και χημική συμπεριφορά, αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, κ.α.) [101,102].

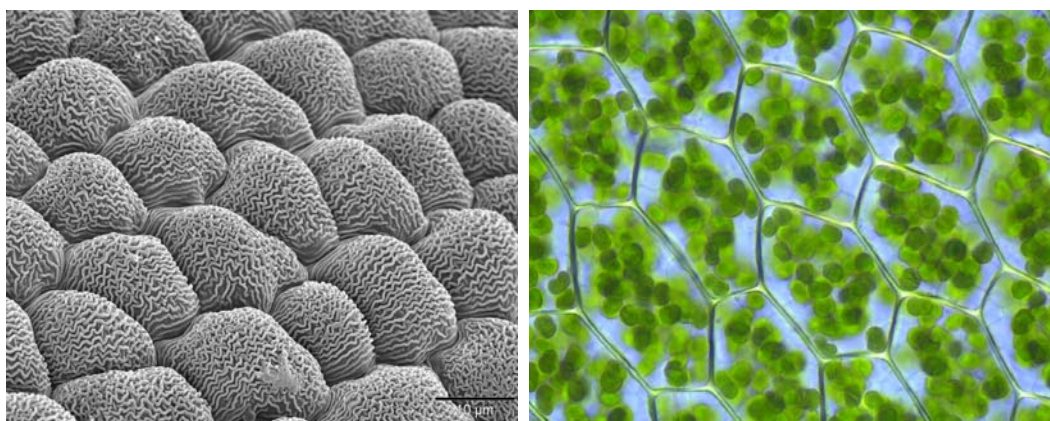


Εικόνα 5.2-1: Αριθμός εταιρειών που αναπτύσσουν νανοϋλικά [105].

Ο συνδυασμός των νανοϋλικών με την πραγματοποίηση διάφορων διεργασιών στη νανοκλίμακα δημιουργεί μεγαλύτερες και πιο σύνθετες δομές με νέα μοριακή οργάνωση, οι οποίες ονομάζονται *νανοδομές*. Οι νανοδομές έχουν χαρακτηριστικά νανοκλίμακας (μέγεθος, μορφή, ιδιότητες) και προσφέρουν μοναδική λειτουργικότητα για χρήση σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι *νανοδομές* (όπως και τα νανοϋλικά) εμφανίζουν καινοτόμες φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες και λειτουργίες. [101]

Σκοπός των νανοεπιστημών και της νανοτεχνολογίας αποτελεί η κατανόηση των ιδιοτήτων των νανοδομών που θα οδηγήσει στην αποτελεσματική και αποδοτική σύνθεση νέων δομών. [101]

Η νανοεπιστήμη και η νανοτεχνολογία είναι σχετικά νέες έννοιες, καθώς η δημιουργία και η ανάπτυξη αυτών των κλάδων συμβαίνει κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Ωστόσο, η νανοτεχνολογία δεν είναι εντελώς νέο πεδίο καθώς συναντάται ακόμα και στο φυσικό κόσμο. Στη φύση υπάρχουν διάφορες δομές και διεργασίες στην μικρο- και νανο- κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα, διάφορα στοιχειώδη σωματίδια της ύλης (άτομα, μόρια) αυτοοργανώνονται για το σχηματισμό πιο σύνθετων δομών. Οι σύνθετες αυτές δομές (π.χ. η χλωροφύλλη στα κύτταρα των φυτών) επιτελούν διάφορες φυσικοχημικές διαδικασίες. Η επιστημονική κοινότητα που ασχολείται με τις νανοεπιστήμες, τη νανοτεχνολογία και τα νανοϋλικά μελετάει, και προσπαθεί να κατανοήσει τις διεργασίες και τις δομές του φυσικού κόσμου που συμβαίνουν στη νανοκλίμακα, ώστε να τις μιμηθεί για την παραγωγή αποτελεσματικών νανοδιατάξεων και νανοσυσκευών. [101]



Εικόνα 5.2-2: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο – Νανοδομές σε κύτταρο φυτού [103,104].

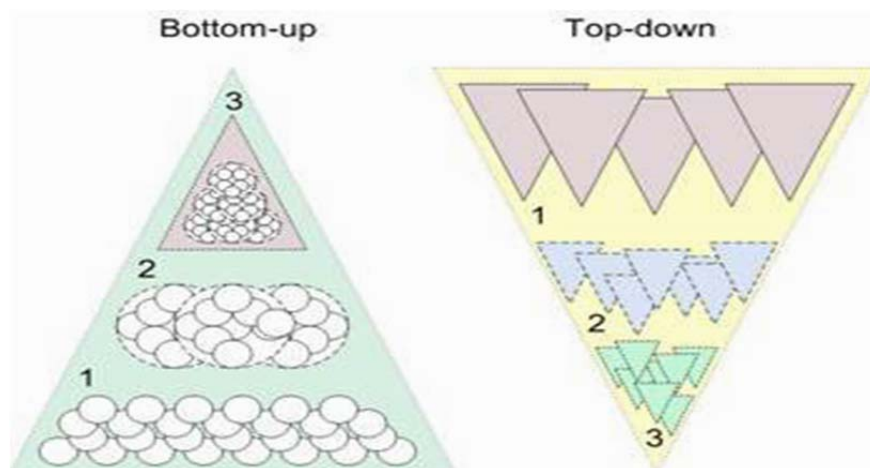
5.3. Μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών

Γενικά, τα άτομα και τα μόρια αποτελούν τα θεμελιώδη συστατικά της ύλης, ο συνδυασμός των οποίων δημιουργεί διάφορες ενώσεις, υλικά και πιο σύνθετες δομές [101].

Στην νανοτεχνολογία υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι (τεχνικές) διαθέσιμες για την παραγωγή υλικών, δομών, διατάξεων, συστημάτων και συσκευών στη νανοκλίμακα [101,106].

Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται “*top down approach* (από πάνω προς τα κάτω)”. Σε αυτή τη μέθοδο, η διαδικασία ξεκινάει από ένα υλικό με μεγάλες διαστάσεις το οποίο στη συνέχεια σπάει σε μικρότερες δομές χρησιμοποιώντας μηχανική, χημική ή κάποια άλλη μορφή ενέργειας. [106]

Η δεύτερη μέθοδος ονομάζεται “*bottom up approach* (από κάτω προς τα πάνω)”. Σε αυτή τη μέθοδο, σε αντίθεση με την προηγούμενη, η διαδικασία ξεκινάει από μικρότερες δομές οι οποίες συνδυάζονται μέσω χημικών αντιδράσεων για τη δημιουργία μιας μεγαλύτερης και πιο σύνθετης δομής. [106]



Εικόνα 5.3-1: Σχηματική αναπαράσταση των τεχνικών bottom-up και top-down [107].

Και οι δύο αυτές τεχνικές μπορούν να πραγματοποιηθούν σε αέρια, υγρή, οριακά ρευστή ή στερεή φάση, ή ακόμα και στο κενό. Οι περισσότεροι από τους κατασκευαστές ενδιαφέρονται για την ικανότητα να ελέγχουν το μέγεθος, το σχήμα και τη σύνθεση της δομής που κατασκευάζεται. [106]

5.3.1. Τεχνική Top-down (Top-down approach)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η τεχνική *top-down* επιδιώκει τη δημιουργία νανοδομών από μεγαλύτερου μεγέθους υλικά τα οποία κατακερματίζονται σε μικρότερες δομές με την εφαρμογή διάφορων διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές

πραγματοποιούνται σε ένα περιβάλλον αδρανής ατμόσφαιρας ή στο κενό. [106,108]

Οι πιο συνηθισμένες διαδικασίες (διεργασίες) που χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή των μικρότερων νανοδομών είναι [106,108]:

- Η ιοντική λείανση (ion milling):

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής χρησιμοποιείται ένα πλάσμα για να αφαιρέσει υλικό από την επιφάνεια του επιθυμητού υλικού και στη συνέχεια να το εναποθέσει πάνω στο υπόστρωμα για την κατασκευή της νανοδομής. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε έναν κυκλικό θάλαμο κενού, μέσα στον οποίο είναι ενσωματωμένο το υπόστρωμα. Το υπόστρωμα (το οποίο συνήθως είναι γειωμένο) είναι ηλεκτρικά απομονωμένο από τον υπόλοιπο θάλαμο. [108]

Το πλάσμα δημιουργείται σε ένα θάλαμο χαμηλής πίεσης από ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, καθώς το ταλαντευόμενο πεδίο ιονίζει τα άτομα του αερίου αφαιρώντας τα ηλεκτρόνια από γύρω του και δημιουργώντας έτσι το πλάσμα. Σε κάθε κύκλο του πεδίου τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται ηλεκτρικά χτυπώντας τόσο στο επάνω και στο κάτω μέρος του θαλάμου (τα οποία απορροφώνται λόγω της γείωσης) αλλά και στο υπόστρωμα. Λόγω της πρόσκρουσης πάνω στο υπόστρωμα δημιουργείται σε αυτό μεγάλο αρνητικό πεδίο ενώ το πλάσμα από μόνο του έχει ένα μικρό θετικό φορτίο. Εξαιτίας της παραπάνω μεγάλης διαφοράς στα φορτία τα θετικά ιόντα του πλάσματος συγκρούονται με την επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι πραγματοποιείται η εγχάραξη του υποστρώματος και η δημιουργία της επιθυμητής νανοδομής. [108]

- Η λιθογραφία (lithography):

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής πάνω σε ένα υπόστρωμα τοποθετείται ένα υμένιο με την χημική ένωση από την οποία επιθυμούμε να προέλθει η νανοδομή. Επί του υμενίου εφαρμόζεται ένα φωτοευαίσθητο πολυμερές και πάνω σε αυτό τοποθετούμε μια μάσκα διαφανών και αδιαφανών μερών. Έπειτα, πάνω από τη μάσκα ρίχνουμε φως ώστε να γίνει η απεικόνιση της επιθυμητής νανοδομής πάνω στο υμένιο. Το υμένιο προστατεύεται από το πολυμερές που έχει απομείνει πάνω από κάποια σημεία του. Στη συνέχεια χύνουμε οξύ προκαλώντας διάβρωση στο υπόλοιπο τμήμα του υμενίου το οποίο δεν είναι προστατευμένο. Τέλος, χρησιμοποιώντας ακετόνη διαλύουμε και το προστατευτικό κάλυμμα του πολυμερούς αφήνοντας τελικά πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος μόνο την επιθυμητή νανοδομή. [108]

- Η τεχνική της ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion):

Κατά τη διαδικασία της *ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion)* παρέχεται ένα πολύ υψηλό ρεύμα, για πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, μέσω λεπτών μεταλλικών καλωδίων, σε ένα αδρανές ή ενεργό αέριο, έτσι ώστε να επιτευχθούν εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες. Το καλώδιο μετατρέπεται σε κατάσταση πλάσματος (ιονίζονται τα άτομα του), το οποίο συγκρατείται και συμπιέζεται από το πολύ ισχυρό πεδίο που παράγεται κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης. Τα πολύ υψηλά ρεύματα θερμαίνουν το καλώδιο στους 20.000-30.000 βαθμούς, και σε αυτές τις θερμοκρασίες η αντίσταση του μετάλλου γίνεται πρακτικά άπειρη, τερματίζοντας τη ροή του ρεύματος. Σε αυτό το σημείο το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο εξαφανίζεται και το υπέρθερμο μεταλλικό πλάσμα επεκτείνεται με υπερηχητική ταχύτητα δημιουργώντας ωστικό κύμα στο ιονισμένο αέριο που περιβάλλει το καλώδιο. Ο εξαιρετικά ταχύς βαθμός ψύξης (10^6 ως 10^8 βαθμούς/δευτερόλεπτο) παρέχει τέλειες συνθήκες για την σταθεροποίηση των διάφορων μετασταθών νανοδομών. [106]

Η διαδικασία της *ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion)* του καλωδίου παράγει μεταλλικές ουσίες μεγέθους περίπου 100 νανομέτρων, οι οποίες έχουν βελτιωμένη χημική και μηχανική συμπεριφορά σε σύγκριση με άλλες ουσίες. [106]

- Η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering):

Όταν μια στερεή επιφάνεια (υλικό-στόχος) ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (ιόντα), τότε το στερεό υλικό "διαβρώνεται" και απομακρύνονται τα επιφανειακά άτομα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται "sputtering". Αυτό συμβαίνει μόνο όταν η κινητική ενέργεια των εισερχόμενων σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερη από τις συμβατικές θερμικές ενέργειες ($>>1\text{eV}$). Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται συχνά για εναπόθεση λεπτών υμενίων, εγχάραξη υποστρωμάτων, και κατ' επέκταση για την κατασκευή νανοδομών. [101,119]

Η επίδραση των ιόντων (ενεργητικά σωματίδια) σε μια επιφάνεια οδηγεί στην απομάκρυνση επιφανειακών ατόμων σαν αποτέλεσμα της μεταφοράς ορμής από τα εισερχόμενα σωματίδια. Σε αντίθεση με πολλές άλλες τεχνικές αέριας φάσης, σε αυτή τη μέθοδο δεν υπάρχει τήξη του υλικού. Η τεχνική *sputtering* πραγματοποιείται με χαμηλή πίεση σε ένα ψυχρό υπόστρωμα. [106]

Οι τεχνικές *sputtering* είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης λεπτών υμενίων σε υποστρώματα. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. [101]

- Η τεχνική της υπερήχησης (sonication):

Υπερήχηση είναι η διαδικασία της εφαρμογής ηχητικής ενέργειας για την ανάδευση σωματιδίων σε ένα δείγμα, για διάφορους σκοπούς. Συνήθως χρησιμοποιούνται υπέρηχες συχνότητες (>20kHz) και η μέθοδος χαρακτηρίζεται και ως κατεργασία υπερήχων. Η διαδικασία της υπερήχησης (sonication) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή διάφορων νανοδομών, όπως επίσης και για την ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων στα υγρά. [120]

- Η μηχανική ανάδευση (mechanical milling):

Η τεχνική της μηχανικής ανάδευσης (*mechanical milling*) χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση μιας ποικιλίας νανοϋλικών και πιο σύνθετων νανοδομών. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, μίγματα από στοιχειώδεις ή σύνθετες (κραματοποιημένες) ουσίες αναμιγνύονται σε μια αδρανή ατμόσφαιρα. [106,121]

Το αντικείμενο της μηχανικής ανάδευσης είναι η μείωση του μεγέθους των παραγόμενων δομών και η ανάμειξη διάφορων υλικών σε νέες φάσεις. Ειδικότερα, η "*mechanical milling*" είναι μια τεχνική στην οποία διάφορες στοιχειώδεις ουσίες αναμιγνύονται σε αδρανή ατμόσφαιρα για το σχηματισμό ενός μίγματος ουσιών με την ίδια σύσταση όπως τα αρχικά συστατικά. Η πλαστική παραμόρφωση (*plastic deformation*), η κρύο-ηλεκτροσυγκόλληση (*cold-welding*) και η διάσπαση (*fracture*) είναι καθοριστικοί παράγοντες στην τεχνική αυτή, καθώς η παραμόρφωση οδηγεί σε μεταβολή της μορφής των ουσιών, η κρύο-ηλεκτροσυγκόλληση σε μια αύξηση του μεγέθους των δομών και η διάσπαση οδηγεί στη μείωση του μεγέθους των παραγόμενων δομών με αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτών διασκορπισμένων κραματοποιημένων δομών σε μαλακά πλέγματα. Χρησιμοποιώντας τη διαδικασία "*mechanical milling*" κατασκευάζεται μια ποικιλία από διάφορες σύνθετες νανοδομές σε πολύ υψηλή απόδοση. [121]

Οι τεχνικές της μηχανικής ανάδευσης είναι οι πιο οικονομικές μέθοδοι για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων νανοδομημένων υλικών (παραγωγή νανοδομών μεγάλης κλίμακας). [121]

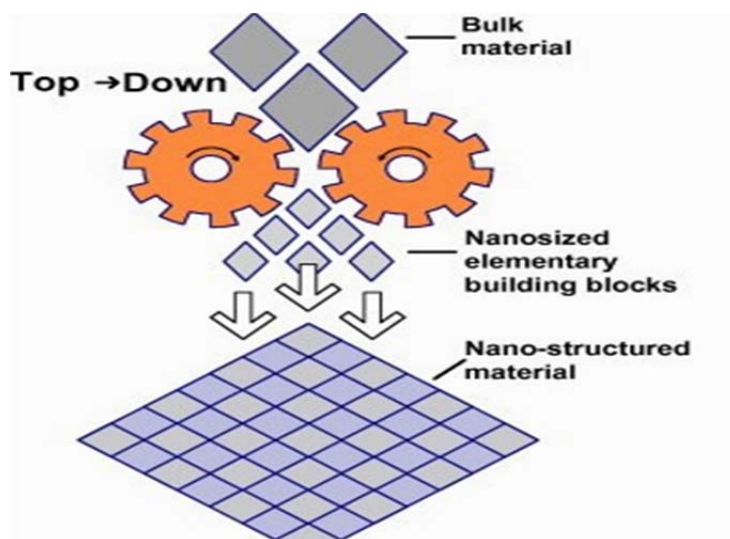
- Η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation):

Με τη μέθοδο *laser-ablation* μπορεί να κατασκευαστεί μια μεγάλη ποικιλία νανοδομημένων υλικών. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, μια παλμική φωτεινή ακτινοβολία από μια δέσμη laser προσπίπτει σε μια στερεή (ή πιο σπάνια υγρή) επιφάνεια, η οποία βρίσκεται σε ένα θάλαμο κενού. Λόγω της απορροφούμενης ενέργειας του laser, το υλικό-στόχος θερμαίνεται και "εξατμίζεται" (αποσπάται) από αυτό μια ποσότητα από ενεργητικά άτομα. Στη συνέχεια, ένα υπόστρωμα, το οποίο τοποθετείται για να προσελκύσει τα

αποσπασμένα άτομα του υλικού, θα υποδεχτεί τα ενεργητικά σωματίδια που κινούνται προς τα πάνω. Η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την εναπόθεση λεπτού υμενίου στο υπόστρωμα και την δημιουργία σε αυτό της επιθυμητής νανοδομής. [106,122]

Η μέθοδος *laser-ablation* συγκεντρώνει διάφορα πλεονεκτήματα στην κατασκευή νανοϋλικών και νανοδομών, όπως:

α) οι κατασκευαστικές παράμετροι μπορούν εύκολα να μεταβληθούν σε ένα μεγάλο εύρος, β) οι νανοδομές παράγονται φυσικά μέσω μιας αιωρούμενης ποσότητας ατόμων, με αποτέλεσμα ο ρυθμός παραγωγής να είναι σχετικά υψηλός, γ) πρακτικά, όλα τα υλικά μπορούν να εναποτεθούν σε ένα υπόστρωμα μέσω της τεχνικής *laser-ablation*. [106]



Εικόνα 5.3.1-1: Σχηματική απεικόνιση της "top-down" διαδικασίας στη νανοτεχνολογία [118].

Γενικά στις top-down τεχνικές δημιουργείται μια γενική εικόνα του συστήματος, καθορίζοντας, αλλά όχι αναλύοντας σε βάθος, το κάθε επίπεδο υποσυστημάτων [108]. Αμέσως μετά το τέλος των διεργασιών οι νανοδομές που δημιουργήθηκαν είναι πολύ ενεργές και μπορούν εύκολα να σχηματίσουν συσσωματώματα. Αν υπάρχει στο χώρο των διεργασιών ένα ενεργό αέριο τότε αυτό μπορεί να οδηγήσει σε συνέχιση των αντιδράσεων. Για την αποφυγή επιπλέον αντιδράσεων μεταξύ των δομών ή αντιδράσεων των δομών με το περιβάλλον, επικαλύπτονται οι δομές με κάποιο κατάλληλο υλικό. [106]

5.3.2. Τεχνική Bottom-up (Bottom-up approach)

Η τεχνική *bottom-up*, σε αντίθεση με την προηγούμενη τεχνική, επιδιώκει τη δημιουργία νανοδομών από μικρότερου μεγέθους υλικά τα οποία συνδυάζονται μέσω διάφορων χημικών διεργασιών (διαδικασιών) για την κατασκευή μιας μεγαλύτερης και πιο πολύπλοκης δομής [106]. Στις μεθόδους bottom-up, η

βαρύτητα γίνεται λιγότερο σημαντική ενώ σημαντική συνεισφορά έχουν πλέον οι δυνάμεις van der Waals και η επιφανειακή τάση (= τα νανοϋλικά θεωρούνται ότι βρίσκονται στην *επιφανειακή κατάσταση*, όπου και παρατηρείται αλλαγή των ιδιοτήτων τους). [101]

Οι χημικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των μεγαλύτερων νανοδομών βασίζονται στη μετατροπή διαλυμάτων και οι πιο συνηθισμένες είναι [106]:

- Η τεχνική της κολλοειδούς γέλης (sol-gel processing):

Η τεχνική αυτή διαφέρει από τις υπόλοιπες χημικές διαδικασίες καθώς είναι μια διαδικασία χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτό καθιστά την τεχνική αυτή λιγότερο δαπανηρή και περισσότερο ευέλικτη. [106] Η τεχνική sol-gel αποτελεί έναν χημικό τρόπο σύνθεσης κεραμικών και γυαλιών που περιέχουν ένα ή πολλά χημικά στοιχεία [101]. Η μέθοδος sol-gel είναι μια βιομηχανική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την παραγωγή κολλοειδών νανοδομών από ένα υγρό διάλυμα [106], και θεωρείται η καταλληλότερη τεχνική για την κατασκευή υλικών και δομών στη νανοκλίμακα [101].

- Η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD):

Η τεχνική CVD χρησιμοποιείται εκτενώς για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων για εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική και την προστασία βιομηχανικών εργαλείων από φθορά [101]. Επίσης, η CVD είναι μια χημική διαδικασία η οποία χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει υψηλής καθαρότητας και υψηλών επιδόσεων στερεά υλικά [108].

Ειδικότερα, κατά τη διαδικασία αυτή, μέσα σε ένα θάλαμο κενού τοποθετείται ένα υπόστρωμα επί του οποίου επιθυμούμε να εναποτεθούν οι ατμοί που θα μας δώσουνε την επιθυμητή νανοδομή. Με μια πηγή χορηγούμε θερμότητα στο συγκεκριμένο υπόστρωμα, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του και βοηθώντας το έτσι λειτουργώντας ως καταλύτης (διαδικασία γνωστή και ως πυρόλυση) να επικολληθούν πάνω του τα μικροσκοπικά σωματίδια τα οποία διοχετεύονται μέσω των ατμών. Ανάλογα με τη δομή που θέλουμε να φτιάξουμε χορηγούμε κατάλληλα αέρια μέσα στο θάλαμο τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και το προϊόν της αντίδρασης εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα. [108]

Η υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος αφ' ενός μεν καταλύει την αντίδραση και αφ' ετέρου αυξάνει την κινητικότητα των ατόμων που προσροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος (adatoms), βελτιώνοντας τις δομικές ιδιότητες της αναπτυσσόμενης δομής [101]. Τα νανοϋλικά τα οποία παράγονται ευρέως με την μέθοδο CVD είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) [106].

- Η μοριακή επίταξη δεσμών (molecular beam epitaxy, MBE):

Η μοριακή επίταξη δεσμών χρησιμοποιείται για την επιταξιακή ανάπτυξη λεπτών κρυσταλλικών υμενίων στην καθαρή επιφάνεια θερμαινόμενου μονοκρυσταλλικού υποστρώματος υπό συνθήκες υπερ-υψηλού κενού. [101]

Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής ένα υπόστρωμα, επί του οποίου επιθυμούμε να σχηματιστεί η νανοδομή, τοποθετείται μέσα σε ένα θάλαμο κενού. Στη συνέχεια, τοποθετούμε τα χημικά στοιχεία-βασικά συστατικά της νανοδομής σε σωλήνες οι οποίοι βρίσκονται απέναντι από το υπόστρωμα. Έπειτα, οι σωλήνες θερμαίνονται και τα χημικά στοιχεία κατευθύνονται προς το υπόστρωμα όπου αντιδρούν με αυτό σχηματίζοντας την επιθυμητή νανοδομή. Για να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη εναπόθεση σωματιδίων επί του υποστρώματος τοποθετείται στη βάση του ένας μηχανισμός περιστροφής. [108]

- Η διαδικασία της αυτοδιάταξης (self-assembly):

Στη διαδικασία αυτή τα μόρια συγκεντρώνονται από μόνα τους χωρίς συγκεκριμένη διαχείριση από κάποιον εξωτερικό παράγοντα με στόχο να δημιουργήσουν μια δομή με το κατάλληλο σχήμα αλλά και λειτουργικότητα, χρησιμοποιώντας χημικές τεχνικές αυτό-οργάνωσης. Πιο απλά, στην διαδικασία της αυτοδιάταξης τα μόρια συγχωνεύονται χωρίς κάποια καθοδήγηση για την κατασκευή διάφορων νανοδομών. [106,108]

Έτσι λοιπόν, υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία υλικών, τα μόρια των οποίων έχουν την ικανότητα να αυτό-οργανώνονται, να αυτό-επουλώνονται και να αυτό-αντιγράφονται μέσω της μοριακής νανοτεχνολογίας. Τα μόρια αυτά διατάσσονται μαζί σε τέλεια διάταξη χωρίς κάποια προφανή κινητήρια δύναμη. [106] Ειδικότερα, στην αυτοδιάταξη, το μεμονωμένο συστατικό περιέχει από μόνο του αρκετή πληροφορία ώστε να χτίσει από μόνο του ένα πρότυπο για μια δομή που συντίθεται από πολλαπλές ίδιες μονάδες [108]. Η νανοβιοτεχνολογία προσπαθεί να μιμηθεί τις βιολογικές διαδικασίες και να αναπτύξει τέτοια υλικά για χρήση σε τεχνολογικές εφαρμογές [106].

Οι νανοδομές που παράγονται μέσω της αυτοδιάταξης (self-assembly) είναι περισσότερο θερμοδυναμικά σταθερές και λιγότερο ελαττωματικές από αυτές που παράγονται με άλλες μεθόδους [108].

- Η τεχνική του θερμικού ψεκασμού (plasma spraying synthesis or flame spraying synthesis):

Οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού (thermal spraying) είναι μέθοδοι εναπόθεσης στις οποίες λιωμένα (ή θερμά) υλικά ψεκάζονται πάνω σε μια επιφάνεια (π.χ.

υπόστρωμα). Τα υλικά αυτά θερμαίνονται με ηλεκτρικά μέσα (plasma) ή χημικά μέσα (flame). Οι τεχνικές αυτές δημιουργούν επικαλύψεις μεγάλου πάχους σε μεγάλες περιοχές σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές εναπόθεσης. Τα διαθέσιμα υλικά για τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού είναι μέταλλα, κράματα, κεραμικά, πολυμερή και μίγματα. [109]

- Η ατομική ή μοριακή συμπύκνωση (atomic or molecular condensation):

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή νανοδομών (νανοσωματιδίων πιο συγκεκριμένα) που περιέχουν μέταλλα. Ένα υλικό μεγάλου μεγέθους θερμαίνεται στο κενό για να παράγει μια ροή από εξατμισμένο και υγροποιημένο υλικό, το οποίο κατευθύνεται σε ένα θάλαμο που περιέχει αδρανές ή ενεργό αέριο ατμόσφαιρας. Η απότομη ψύξη των ατόμων του μετάλλου εξαιτίας των συγκρούσεων τους με τα μόρια του αερίου έχει ως αποτέλεσμα τη συμπύκνωση και το σχηματισμό των νανοδομών (νανοσωματιδίων). [106]

Αν χρησιμοποιηθεί στο θάλαμο είναι ενεργό αέριο όπως το οξυγόνο τότε παράγονται νανοσωματίδια οξειδίου του μετάλλου. Ωστόσο, το αέριο που χρησιμοποιείται στο θάλαμο, σε αυτή τη μέθοδο, είναι συνήθως αδρανές, πίεσης τόσο υψηλής ώστε να προωθεί το σχηματισμό σωματιδίων, αλλά και τόσο χαμηλής ώστε να επιτρέπει την παραγωγή σφαιρικών σωματιδίων. [106]

- Η τεχνική των υπερκρίσιμων ρευστών (supercritical fluid synthesis):

Γενικά, ένα υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical fluid) είναι μία ουσία με θερμοκρασία και πίεση παραπάνω από το κρίσιμο σημείο, όπου δεν υπάρχουν οι διακριτές φάσεις του υγρού και του αερίου. Επίσης, μικρές αλλαγές στην πίεση ή στη θερμοκρασία γύρω από το κρίσιμο σημείο έχουν ως αποτέλεσμα μεγάλες αλλαγές στην πυκνότητα, βελτιώνοντας έτσι πολλές από τις ιδιότητες του ρευστού. Τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι κατάλληλα ως υποκατάστατα των οργανικών διαλυτών σε μια σειρά από βιομηχανικές και εργαστηριακές διαδικασίες. [111]

Οι τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούν υπερκρίσιμα ρευστά είναι πολύ σημαντικές για τη δημιουργία νανοδομών. Σε αυτές τις τεχνικές χρησιμοποιούνται οι ιδιότητες ενός υπερκρίσιμου ρευστού (το ρευστό οδηγείται σε μία οριακή κατάσταση ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία και την πίεση του) για το σχηματισμό νανοδομών μέσω της ραγδαίας εξάπλωσης ενός διαλύματος σε οριακή κατάσταση. [106]

Γενικά, τα υπερκρίσιμα ρευστά παρέχουν διάφορους τρόπους για την κατασκευή δομών στη νανοκλίμακα, υπερβαίνοντας το σημείο κορεσμού ενός διαλύματος μέσω αραιώσης, αποσυμπίεσης ή ενός συνδυασμού αυτών. Αυτές οι διαδικασίες συμβαίνουν πολύ πιο γρήγορα στα υπερκρίσιμα ρευστά από ότι στα υγρά με αποτέλεσμα τον σχηματισμό δομών πολύ μικρών διαστάσεων. [111]

- Η τεχνική της πυρόλυσης laser (laser pyrolysis):

Η τεχνική της πυρόλυσης laser χρησιμοποιείται επιτυχώς για την κατασκευή δομών στη νανοκλίμακα όπως μέταλλα, απλά και σύνθετα οξείδια μετάλλων, καρβίδια (ένωση άνθρακα με ένα λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο), νιτρίδια, σπάνια νοθευμένα οξείδια και πολλαπλών στοιχείων υαλικά μεταξύ άλλων. Η μέθοδος αυτή παράγει νανοδομές πολύ υψηλής ποιότητας με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. [112]

Η τεχνική *laser pyrolysis* είναι μια διαδικασία αέριας φάσης για τη σύνθεση δομών στη νανοκλίμακα [112]. Η βασική ιδέα έχει ως εξής: ακτινοβολία φωτός (με μήκος κύματος 10.6 μm) προερχόμενη από ένα συνεχόμενο κύμα διοξειδίου του άνθρακα laser απορροφάται από ένα υλικό το οποίο βρίσκεται μέσα σε μια ροή ενός μίγματος αερίων. Η απορροφούμενη ενέργεια στη συνέχεια μεταφέρεται σε μόρια του αερίου τα οποία δε έχουν διεγερθεί από την προσφερόμενη ακτινοβολία. [113] Η ενέργεια του laser υποκινεί και διατηρεί μια χημική αντίδραση. Πάνω από μια ορισμένη πίεση και ισχύ του laser, επιτυγχάνεται μια κρίσιμη συγκέντρωση πυρήνων στη ζώνη αντιδράσεως, η οποία οδηγεί σε ομογενής πυρηνοποίηση των σωματιδίων τα οποία μετακινούνται σε ένα φίλτρο μέσω ενός αδρανούς αερίου. [114] Ο σχηματισμός νανοδομών ξεκινάει όταν επιτυγχάνεται στη φάση των αερίων ένας επαρκής βαθμός υπερκορεσμού των συμπυκνωμένων προϊόντων [115].

Οι νανοδομές που κατασκευάζονται με τη μέθοδο laser pyrolysis έχουν μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 10-200nm και χρησιμοποιούνται σε μια σειρά από εφαρμογές. Ειδικότερα, χρησιμοποιούνται ως φώσφορος για εφαρμογές φωτισμού στέρεας κατάστασης, για υψηλού-δείκτη διάθλασης νόθευση σε οπτικά πολυμερή μίγματα, για θερμοχρωμικά υλικά, για υλικά καθόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και σε εφαρμογές φωτονικής [112,113]

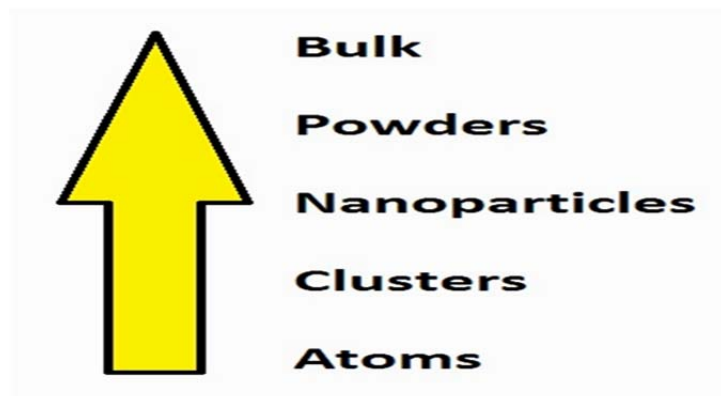
- Η τεχνική Spinning:

Μια αναδυόμενη τεχνολογία για την κατασκευή λεπτών πολυμερών ινών βασίζεται στην αρχή της περιστρεφόμενης (spinning) αραίωσης πολυμερών διαλυμάτων σε ηλεκτρικό πεδίο υψηλής τάσης. Η ηλεκτρονική περιστροφή (electro spinning) είναι μια διαδικασία με την οποία αιωρούμενα σταγονίδια πολυμερούς φορτίζονται με χιλιάδες volts. Σε μια χαρακτηριστική τιμή της τάσης τα σταγονίδια σχηματίζουν έναν κώνο Taylor (όταν ένας μικρός όγκος από ηλεκτρικά αγώγιμο υγρό εκτίθεται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, το σχήμα του υγρού αρχίζει να παραμορφώνεται λόγω της επιφανειακής τάσης, και όσο αυξάνεται η τάση το υγρό παίρνει ένα κωνικό σχήμα), και ένας λεπτός (συνήθως στη μικρο-ή νανο-κλίμακα) πίδακας (όταν η τάση κατωφλιού φτάσει κάποια συγκεκριμένη τιμή τότε αντιστρέφεται η άκρη του κώνου και παράγεται ένας πίδακας υγρού) από

πολυμερές ελευθερώνεται από την επιφάνεια λόγω των ισχυρών δυνάμεων που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση ενός εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου με το ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται από τον πίδακα. Έτσι παράγεται μια δεσμίδα από πολυμερής ίνες. [106,116]

- Η χρήση φορμών-περιγραμμάτων (use of templates):

Κάθε υλικό που περιέχει μόνιμους πόρους ή κενά μεγέθους νανοκλίμακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φόρμα-περίγραμμα για το σχηματισμό νανοδομών. Παραδείγματα από τέτοιες φόρμες περιλαμβάνουν πόρους αλουμινίου, ζεόλιθοι (πορώδες υλικά με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα [117]), συμπολυμερή δύο συστάδων, δενδριμερή, πρωτεΐνες, και άλλα μόρια. Το περίγραμμα δεν χρειάζεται να είναι αντικείμενο τριών διαστάσεων. Τεχνικά περιγράμματα μπορούν να κατασκευαστούν σε μια επίπεδη επιφάνεια ή στη διαχωριστική επιφάνεια υγρού-αερίου σχηματίζοντας με αυτό-διάταξη απλά στρώματα. [106]



Εικόνα 5.3.2-1: Η πορεία μιας bottom-up διαδικασίας από τα άτομα μέχρι τις μεγάλες νανοδομές [110].

Γενικά, για τον έλεγχο του σχηματισμού και της ανάπτυξης των νανοδομών, με τη τεχνική bottom-up, είναι διαθέσιμες δύο διαφορετικές μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται “arrested precipitation” και αφορά είτε την εξάντληση ενός από τα αντιδρώντα στοιχεία είτε την εισαγωγή ενός χημικού στοιχείου το οποίο θα εμποδίσει τη συνέχιση των αντιδράσεων. Η δεύτερη μέθοδος βασίζεται στο φυσικό περιορισμό του μεγέθους ανάπτυξης των μεμονωμένων νανοδομών χρησιμοποιώντας διάφορα περιγράμματα. [106]

5.4. Ιδιότητες των νανοδομών

Οι πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων, υποσχόμενων τεχνολογιών σύνθεσης και επεξεργασίας, οι οποίες παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής μιας μεγάλης ποικιλίας νανοϋλικών με ελεγχόμενες ιδιότητες [123]. Ένα μεγάλο εύρος από νέες, πρωτότυπες ιδιότητες μπορούν επιλεκτικά να προσαρμοστούν σε δομές της νανοκλίμακας,

συμπεριλαμβανομένων των θερμικών, ηλεκτρικών, οπτικών, μηχανικών και μαγνητικών ιδιοτήτων [106].

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες των μεγαλύτερων και πιο συμπαγή υλικών. Οι νανοδομές που κατασκευάζονται έχουν νέες και ξεχωριστές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. [106,108]

Αυτές οι εξαιρετικές και καινοτόμες ιδιότητες των νανοδομών οφείλονται κυρίως [106]:

α) στα *κβαντικά φαινόμενα* που εμφανίζονται και κυριαρχούν στα επίπεδα της νανοκλίμακας, και

β) στην *εξαιρετικά μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο* σε σχέση με τα συμπαγή υλικά μεγαλύτερης κλίμακας, και κατ' επέκταση στο υψηλό ποσοστό ατόμων/μορίων που βρίσκονται στις ενεργές συνοριακές επιφάνειες. Η αύξηση της *αναλογίας επιφάνειας προς όγκο* οδηγεί στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας των δομών. [106]

Μια μεγάλη ποικιλία από νέες και βελτιωμένες ιδιότητες υλικών μπορούν επιλεκτικά να προσαρμοστούν σε δομές που κατασκευάζονται σε διαστάσεις νανοκλίμακας (νανοδομές), όπως [106]:

- Θερμικές ιδιότητες:

Πρόσφατες έρευνες σε πειράματα έχουν δείξει ότι συγκεκριμένα νανοϋλικά έχουν μοναδικές και πρωτότυπες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με αντίστοιχα μακροσκοπικά συμπαγή υλικά. Πιο συγκεκριμένα, καθώς οι διαστάσεις των υλικών μικραίνουν προς τη νανοκλίμακα, το μέγεθος των νανοϋλικών είναι συγκρίσιμο με το μήκος κύματος και τη μέση ελεύθερη διαδρομή των φωτονίων, έτσι ώστε η μεταφορά των φωτονίων μέσα στα υλικά αλλάζει σημαντικά εξαιτίας του περιορισμού των φωτονίων και της κβαντοποίησης της μεταφοράς αυτών, οδηγώντας σε τροποποιημένες θερμικές ιδιότητες. [123]

Όλα τα σώματα, για παράδειγμα, που αποτελούνται από στοιχειώδη σωματίδια, χαρακτηρίζονται από μια θερμοκρασία "τήξης". Καθώς όμως μειώνουμε το μέγεθος αυτών των σωμάτων, προσεγγίζοντας τις νανοδομές, παύουν πλέον να ισχύουν οι κανόνες της φυσικής που ίσχυαν και η θερμοκρασία του σημείου τήξεως ακολουθεί μια φθίνουσα πορεία παράλληλα με τη μείωση του μεγέθους των σωμάτων. Αυτό εξηγείται καθώς μειώνονται και χαλαρώνουν οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων/μορίων του σωματιδίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity) του σώματος. [108]

Η ιδιαίτερη δομή των νανοϋλικών επηρεάζει επίσης τις θερμικές ιδιότητες [123]. Για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) έχουν πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα σε αξονικές διευθύνσεις εξαιτίας της κυλινδρικής δομής τους, αφήνοντας μεγάλη ανισοτροπία στη μεταφορά θερμότητας στα υλικά [124]. Οι διεπιφάνειες (εσωτερικές-συνοριακές επιφάνειες) είναι επίσης πολύ σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τις θερμικές ιδιότητες ενός νανοϋλικού. Ειδικότερα, οι δομές νανοϋλικών με υψηλή πυκνότητα διεπιφανειών μειώνουν τη θερμική αγωγιμότητα των υλικών [125].

Τέλος, τα κβαντικά φαινόμενα που επικρατούν στα υλικά της νανοκλίμακας επηρεάζουν σημαντικά την *ειδική θερμότητα (specific heat)* των νανοδομών [126].

- Ηλεκτρικές ιδιότητες:

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού οφείλονται στην κίνηση των ηλεκτρονίων και στις οπές που αφήνουν ελεύθερες. Αυτές οι ιδιότητες βασίζονται στη χημική και φυσική δομή του υλικού. Στα υλικά νανοκλίμακας εμφανίζονται μερικές ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες. [127]

Οι μικρές διαστάσεις και τα κβαντικά φαινόμενα που επικρατούν στη νανοκλίμακα καθορίζουν εν μέρει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοϋλικών και νανοδιατάξεων επηρεάζοντας σημαντικά το ενεργειακό χάσμα, την πυκνότητα των ελεύθερων φορέων, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων, την ηλεκτρική αντίσταση και την κατανάλωση ενέργειας. [101,106,108]

Για παράδειγμα, σε διάφορα κεραμικά και μαγνητικά νανοςύνθετα υλικά επιτυγχάνεται η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενώ σε διάφορες μεταλλικές νανοδομές αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση τους [106]. Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής τους (διαδικασία "rolled-up") μπορούν να συμπεριφέρονται είτε ως αγωγοί είτε ως ημιαγωγοί ανάλογα με την τιμή του ενεργειακού χάσματος που επιτυγχάνεται [127]. Ακόμα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες μιας διάταξης μπορούν να ελεγχθούν μέσω των μεμονομένων ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων (νανοδομές μηδενικών διαστάσεων). Η χημική φύση των νανοσωματιδίων και το μέγεθος τους καθορίζουν το ιοντικό δυναμικό και την έλξη ηλεκτρονίων. [101]

- Μαγνητικές ιδιότητες:

Η μελέτη των μαγνητικών νανοδομών είναι ένας συνεχώς ανερχόμενος τομέας έρευνας και ανάπτυξης με απώτερο σκοπό τον έλεγχο της δομής των υλικών στο μέγεθος της νανοκλίμακας. Στην ουσία, η προσπέλαση στη νανοκλίμακα, αποτελεί μία νέα διάσταση όπου οι ιδιότητες των μαγνητικών υλικών όπως η μαγνητική

ροπή, η μαγνήτιση και η μαγνητική ανισοτροπία διαφέρουν σημαντικά από τις ίδιες ιδιότητες που θα είχε ένα συμπαγές κοινό κομμάτι μαγνήτη. [128]

Η μεγάλη αναλογία επιφανειακής περιοχής προς τον όγκο στα νανοδομημένα υλικά, οδηγεί στο σχηματισμό διαφορετικών μαγνητικών δεσμών μεταξύ των γειτονικών ατόμων του υλικού οδηγώντας σε τροποποιημένες μαγνητικές ιδιότητες. Τα μαγνητικά υλικά νανοκλίμακας χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών. [129]

Επίσης, οι μικρές διαστάσεις που επικρατούν στη νανοκλίμακα επηρεάζουν σημαντικά τη μαγνητική επιδεκτικότητα (*magnetic susceptibility*) και την μαγνητοαντίσταση (*magneto-resistance*) των νανομαγνητικών υλικών [101]. Η μαγνητική επιδεκτικότητα εκφράζει το βαθμό ικανότητας ενός υλικού να μαγνητιστεί [130], ενώ η μαγνητοαντίσταση είναι η ιδιότητα ενός υλικού να μεταβάλλει την τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης του όταν εφαρμόζεται σε αυτό ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο [131].

Τέλος, οι πολύ μικρές νανοδομές (νανοσωματίδια) που είναι κατασκευασμένες από σιδηρομαγνητικό ή σιδηριμαγνητικό υλικό εμφανίζουν μια μοναδική ιδιότητα που ονομάζεται υπερπαραμαγνητισμός (*superparamagnetism*) [132]. Ο υπερπαραμαγνητισμός είναι μια μορφή μαγνητισμού η οποία εμφανίζεται σε ορισμένες νανοδομές υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Ειδικότερα, σε αυτές τις νανοδομές, οι μαγνητικές ροπές αρχικά είναι τυχαία προσανατολισμένες στο χώρο με συνέπεια η καθαρή μαγνητική ροπή του υλικού να είναι μηδενική. Η παρουσία εξωτερικού πεδίου προκαλεί μερικό προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών προς την κατεύθυνση του, και έτσι προκαλείται μαγνήτιση του υλικού. Στον υπερπαραμαγνητισμό η μαγνητική επιδεκτικότητα (*magnetic susceptibility*) είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι στον παραμαγνητισμό. [133,134]

- Μηχανικές ιδιότητες:

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών συγκεντρώνουν ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον [135]. Γενικά, οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών βελτιώνονται με τη μείωση του μεγέθους τους καθώς το μικρό μέγεθος εξαλείφει από τα υλικά ατέλειες της εσωτερικής δομής τους όπως εξαρθρώσεις, προσμίξεις ιζηματοποιήσεων, κτλ. [137].

Τα κύρια μηχανικά χαρακτηριστικά των νανοϋλικών και των νανοδομών που τροποποιούνται, σε σχέση με τα συμπαγή υλικά, εξαιτίας των μικρών διαστάσεων που επικρατούν στη νανοκλίμακα είναι: η σκληρότητα (*hardness*), η αντοχή (*strength*), η ανθεκτικότητα (*toughness*), η δυνατότητα εύκολης επεξεργασίας (*ductility*), η δυνατότητα μορφοποίησης και σχηματοποίησης (*plasticity*), ο εφελκυσμός (*tensile*), η ελαστικότητα (*elasticity*), η δυνατότητα παραγωγής όμοιου

αντίγραφου (*twinning*), η ευκαμψία (*flexibility*) και το βάρος (*weight*) [101,106,136,142].

Για παράδειγμα, σε διάφορα μέταλλα και κράματα (μέταλλα με προσμίξεις) βελτιώνεται η σκληρότητα και η ανθεκτικότητα τους, ενώ διάφορες κεραμικές νανοδομές γίνονται περισσότερο εύπλαστες και παραμορφώνονται πιο εύκολα [106]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes*) είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί κατά μήκος του άξονα τους και για αυτό βρίσκουν εφαρμογή στην ενίσχυση άλλων υλικών [101]. Επίσης, οι νανοδομές αυτές έχουν μια μοναδική αντοχή και πολύ ελαφρύ βάρος, καθώς είναι 100 φορές πιο ισχυροί από ότι το ατσάλι και 6 φορές πιο ελαφροί από αυτό [127].

- Οπτικές ιδιότητες:

Η μείωση του μεγέθους των υλικών έχει επίσης σημαντικές επιδράσεις στις οπτικές ιδιότητες αυτών [137]. Οι οπτικές ιδιότητες είναι ανάμεσα στις πιο συναρπαστικές και χρήσιμες ιδιότητες των νανοϋλικών και έχουν μελετηθεί εκτενώς χρησιμοποιώντας μια ποικιλία οπτικών φασματοσκοπικών τεχνικών. Επίσης, οι ιδιότητες αυτές είναι στενά συνδεδεμένες με τα άλλα είδη ιδιοτήτων (π.χ. ηλεκτρικές, μαγνητικές και θερμικές) και με λειτουργίες οι οποίες είναι θεμελιώδους σημασίας σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως η μετατροπή ενέργειας, η χημική ανάλυση, η βιοϊατρική, η ανίχνευση ακτινοβολίας, κ.α. [138]

Οι οπτικές ιδιότητες των νανοϋλικών σχετίζονται κυρίως με: την *εκπομπή* και την *απορρόφηση φωτός* (*optical emission and adsorption*) [129], την *διαφάνεια* (*transparency*) [139], τη *μετάδοση* [101], την *αντανάκλαση* [101], τη *μεταβολή του φάσματος απορρόφησης* [106], η *φωτοφωταυγεία* (*photoluminescence*) [136], το *χρώμα* των υλικών (*color*) [129], τον *πλασμονικό συντονισμό* (*surface plasmon resonance*) [140,141], την *ηλεκτροφωταυγεία* (*electroluminescence*) [129], τη *φωτοαγωγιμότητα* (*photoconductivity*) [129], την *κβαντική απόδοση* (*quantum efficiency*) [106], κ.α.

- Χημικές ιδιότητες:

Οι χημικές ιδιότητες των νανοϋλικών και των νανοδομών χαρακτηρίζονται επίσης και ως *καταλυτικές* ιδιότητες καθώς σχετίζονται άμεσα με την επιτάχυνση και ενίσχυση διάφορων χημικών αντιδράσεων (χημική κατάλυση αντιδράσεων). Η αύξηση της αναλογίας *επιφάνειας προς όγκο* που παρατηρείται στα νανοϋλικά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας, η οποία οδηγεί σε τροποποιημένες και βελτιωμένες χημικές ιδιότητες. [106,143]

Πιο συγκεκριμένα, τα άτομα των νανοϋλικών έχουν μεγαλύτερη ενέργεια κατά μέσο όρο σε σχέση με τα άτομα των συμπαγών υλικών, εξαιτίας του μεγαλύτερου

ποσοστού επιφανειακών ατόμων. Η αυξημένη ενέργεια των επιφανειακών ατόμων σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι διάφορες αντιδράσεις συντελούνται σε αυτές τις συνοριακές επιφάνειες, οδηγούν σε σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες. [106,144]

Οι κύριες χημικές ιδιότητες που επηρεάζονται με τη μείωση του μεγέθους των υλικών είναι: η καταλυτική απόδοση (*catalytic efficiency*), η φωτοκαταλυτική δράση (*photocatalysis*) και η εκπομπή ηλεκτρονίων λόγω απορρόφησης φωτονίων (*photoemission*). Τέλος, οι μικρές διαστάσεις αποτρέπουν διάφορα ελαττώματα και ιζηματοποιήσεις στις επιφάνειες που επηρεάζουν τη φύση των χημικών δεσμών. [106,129,140,144]

5.5. Κατηγορίες νανοϋλικών

Όλα τα συνηθισμένα υλικά όπως τα μεταλλικά, τα ημιαγώγιμα, τα γυάλινα, τα κεραμικά ή τα πολυμερή μπορούν να κατασκευαστούν σε διαστάσεις νανοκλίμακας. Το φάσμα των νανοϋλικών εκτείνεται από ανόργανα ή οργανικά, κρυσταλλικά ή άμορφα σωματίδια, τα οποία μπορούν να βρεθούν σε απλά σωματίδια, μίγματα, κόκκους ή διασκορπισμένα σε πλέγμα, πάνω σε κολλοειδή, αιωρούμενα και εύθραστα, νανοστρώματα και -υμένα, μέχρι και την τάξη των φουλερενίων και των παραγώγων τους. Επίσης, υπερμοριακές δομές όπως τα δενδριμερή, τα μικκύλια και τα λιποσώματα ανήκουν και αυτά στο πεδίο των νανοϋλικών. [106]

Γενικά, υπάρχουν διάφοροι παράμετροι για την ταξινόμηση των νανοϋλικών. Οι κυριότεροι παράμετροι για την κατηγοριοποίηση των νανοϋλικών και των νανοδομών είναι: οι διαστάσεις τους, η χημική σύνθεση τους και οι διαδικασίες κατασκευής τους. [106]

1) Κατηγοριοποίηση με κριτήριο τις διαστάσεις τους:

Γενικά, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, νανοϋλικό είναι ένα υλικό του οποίου μία ή περισσότερες διαστάσεις έχουν μέγεθος μεταξύ 1 ως 100nm [101]. Αν επιλεγεί ως παράμετρος προσδιορισμού του νανοϋλικού οι διαστάσεις του, δηλαδή πιο συγκεκριμένα ο αριθμός των διαστάσεων του που έχουν μέγεθος μικρότερο των 100nm, τότε προκύπτει η κατηγοριοποίηση [101]:

- *Νανοϋλικά μηδενικών διαστάσεων.*

Τα υλικά αυτά έχουν τρεις (3) διαστάσεις μικρότερες των 100nm και περιλαμβάνουν: νανοσωματίδια (*nanoparticles*), κβαντικές κουκίδες (*quantum*

dots), κοίλες σφαίρες (hollow spheres), νανοκόκκοι (nanograins), νανοκάψουλες (nanocapsules), φουλερένια (fullerenes), κολοειδή νανοσωματίδια (colloidal nanoparticles), νανοπορώδες πυρίτιο (nanoporous silicon), κτλ. [106,129]

- *Μονοδιάστατα νανοϋλικά.*

Τα υλικά αυτά έχουν δύο (2) διαστάσεις μικρότερες των 100nm και περιλαμβάνουν: νανοκαλώδια (nanowires), νανοσωλήνες (nanotubes), ίνες (fibers), nanoplatelets, νανοράβδοι (nanorods), νανοςύρματα (nanofilaments), κτλ. [106,129]

- *Διδιάστατα νανοϋλικά.*

Τα υλικά αυτά έχουν μια (1) διάσταση μικρότερη των 100nm και περιλαμβάνουν: λεπτά υμένια (films), επικαλύψεις (coatings), πολλαπλά στρώματα (multilayers), κβαντικά πηγάδια (quantum wells), υπερ-πλέγματα (super lattices), νανοδίσκοι (nanodiscs), κτλ. [106,129]

2) Κατηγοριοποίηση με κριτήριο τη χημική σύνθεση τους:

Ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση τα νανοϋλικά διακρίνονται σε:

- *Απλής-φάσης στερεά (single-phase solids)*, στα οποία ανήκουν: τα κρυσταλλικά, άμορφα σωματίδια και τα στρώματα (nanolayers), κτλ. [106]
- *Πολλαπλών-φάσεων στερεά (multi-phase solids)*, τα οποία περιλαμβάνουν: τα σύνθετα πλέγματα (matrix composites), τα επικαλυμμένα νανοσωματίδια (coated nanoparticles), κτλ. [106]
- *Πολλαπλών-φάσεων συστήματα (multi-phase systems)*, στα οποία συγκαταλέγονται: τα κολλοειδή νανοϋλικά (colloids), αεροπηκτώματα (aerogels), κολλοειδή υγρά κατασκευασμένα από σιδηρομαγνητικά νανοϋλικά (ferrofluids), κτλ. [106]

3) Κατηγοριοποίηση με κριτήριο την διαδικασία κατασκευής τους:

Αν επιλεχθεί σαν κριτήριο προσδιορισμού του νανοϋλικού η διαδικασία κατασκευής του, τότε προκύπτει η κατηγοριοποίηση:

- *Νανοϋλικά που κατασκευάζονται με μεθόδους αέριας φάσης (gas phase reaction or gas-phase synthesis methods)* [106].

Μερικές μέθοδοι σύνθεσης αέριας φάσης (gas phase reaction) είναι: η τεχνική της πυρόλυσης φλόγας (flame pyrolysis), η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering), η τεχνική της πυρόλυσης laser (laser pyrolysis), η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation), η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD), η τεχνική της ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion), η ατομική ή μοριακή συμπύκνωση (atomic or molecular condensation), διάφορες τεχνικές πλάσματος (plasma synthesis techniques), κτλ. [101,106,108,112,145]

Ένα πλεονεκτήματα των διαδικασιών αέριας φάσης είναι η κατασκευή υλικών υψηλής καθαρότητας, ενώ ένα μειονέκτημα είναι η δυσκολία στην παραγωγή πολυσύνθετων υλικών. [145]

- Νανοϋλικά που κατασκευάζονται με μεθόδους υγρής φάσης (*liquid phase reaction or liquid-phase synthesis methods*) [106,148].

Οι διαδικασίες σύνθεσης υγρής φάσης συνεπάγονται την εκτέλεση διάφορων υγρών χημικών διεργασιών [146], είναι σχετικά φθηνές, προσφέρουν καλύτερες αποδόσεις παραγωγής προϊόντων καθώς και ευκολία στην κατεργασία επιφανειών [148].

Μερικές μέθοδοι σύνθεσης υγρής φάσης είναι: η τεχνική της κολλοειδούς γέλης (sol-gel processing), η χρήση φορμών-περιγραμμάτων (use of templates), η υδροθερμική επεξεργασία (hydrothermal processing), η σύνθεση με μικροκύματα (microwave synthesis), η χημική συγκαταβύθιση (co-precipitation), η μέθοδος δύο φάσεων (microemulsion), κτλ. [106,147,148]

- Νανοϋλικά που κατασκευάζονται με μεθόδους στερεάς κατάστασης ή μηχανικές διεργασίες/διαδικασίες (*solid state methods or mechanical processes/ procedures*) [101,106,149].

Οι μηχανικές μέθοδοι εφαρμόζονται κυρίως για την παραγωγή μεταλλικών και κεραμικών νανοϋλικών, καθώς και νανοϋλικών που βασίζονται στον άνθρακα [149,150]. Αυτές οι τεχνολογίες σύνθεσης υλικών παρέχουν πολύ υψηλό ρυθμό/βαθμό παραγωγής και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανική παραγωγή [149].

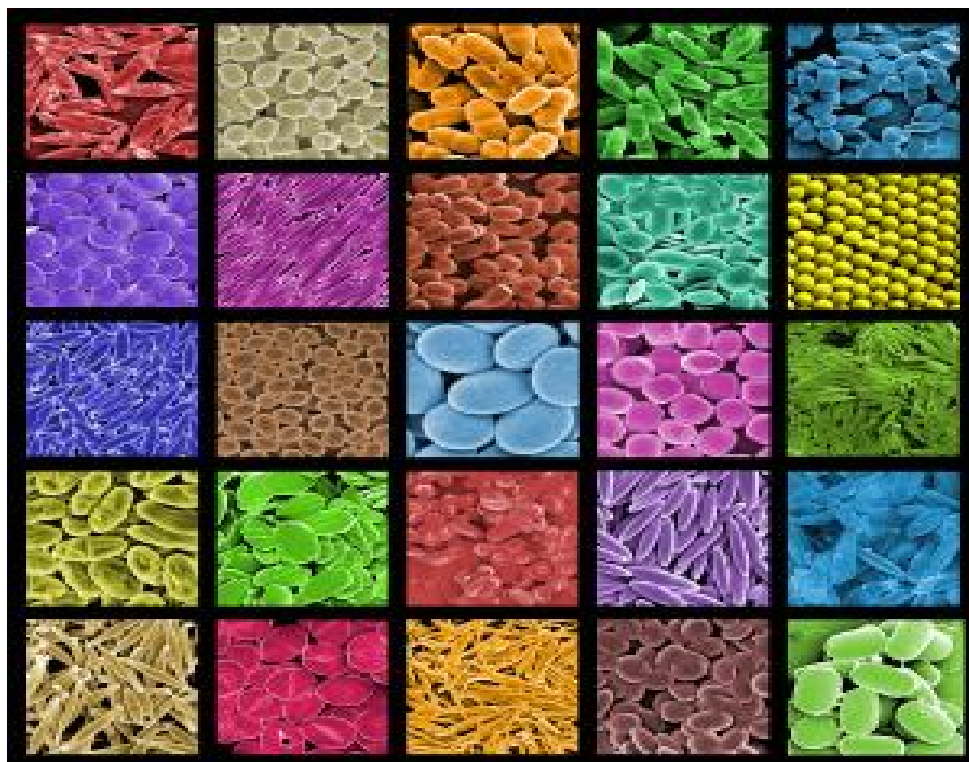
Μερικές μηχανικές διεργασίες/διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νανοϋλικών είναι: η τεχνική της μηχανικής ανάδευσης (mechanical milling), η άκαμπτη πλαστική παραμόρφωση (severe plastic deformation), η μέθοδος της μηχανικής λείανσης (mechanical grinding), οι mechanical alloying τεχνικές, κτλ. [101,106,149]

Γενικά, οι κύριες κατηγορίες (τύποι) των δομών νανοκλίμακας (νανοδομημένα υλικά) μπορούν να συνοψισθούν ως εξής [106]:

5.5.1. Νανοςωματίδια (nanoparticles)

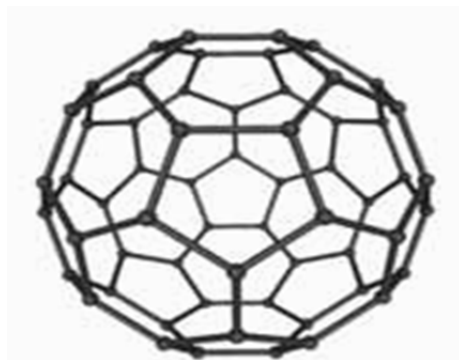
Τα νανοςωματίδια συγκροτούνται από μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες άτομα ή μόρια, και μπορούν να έχουν μια ποικιλία στο μέγεθος και στη μορφολογία τους [106]. Το μέγεθος τους είναι περίπου 100nm, ενώ μπορεί να φτάσει ως και τα 500nm. Όπως έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα, εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους παρουσιάζουν νέες και βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες [101]. Μερικά είδη νανοςωματιδίων είναι ήδη διαθέσιμα εμπορικά με τη μορφή ξηρής σκόνης ή υγρών αιωρημάτων, και τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή περιβλημάτων, συστατικών ή συσκευών όπου μπορεί να διατηρείται η νανοδομή των αρχικών σωματιδίων. [106]

Άλλοι σημαντικοί τύποι νανοςωματιδίων που βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή είναι οι *νανόσκονες μεταλλικών οξειδίων* (όπως για παράδειγμα του πυριτίου, του τιτανίου, του αλουμινίου ή του σιδήρου), *μίγματα ημιαγωγών υλικών* (π.χ. τελουριούχο κάδμιο ή αρσενικούχο γάλλιο), *μέταλλα* (κυρίως πολύτιμα μέταλλα όπως ο άργυρος και ο χρυσός) και διάφορα *κράματα*. [106] Τα *φουλερένια (fullerenes)* και τα *δενδριμερή (dendrimers)* είναι μόρια που κατατάσσονται και αυτά στα νανοϋλικά, και ειδικότερα στην κατηγορία των νανοςωματιδίων [100,106]



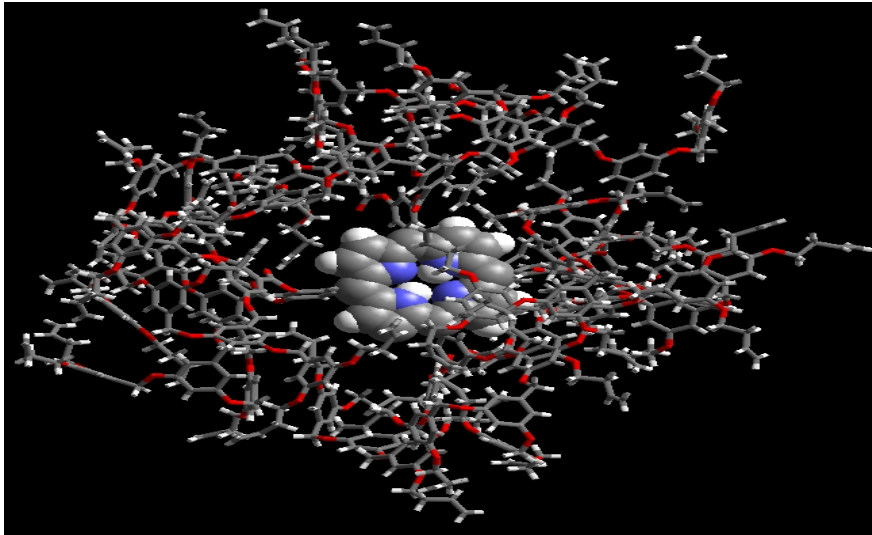
Εικόνα 5.5.1-1: Νανοςωματίδια διαφορετικών σχημάτων και μεγεθών [159].

Τα *φουλερένια* (*fullerenes*) αποτελούν μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, και είναι η τρίτη πιο γνωστή μορφή καθαρού άνθρακα, μετά τον γραφίτη και τον αδάμαντα. Είναι κλειστές, κοίλες, αρωματικές ενώσεις που αποτελούνται από άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα (από 32 ως 600) κατανεμημένων έτσι ώστε να σχηματίζουν πενταγωνικές και εξαγωνικές έδρες. [151] Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι αυτό το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C₆₀) (Εικόνα 5.5.1-1)[152]. Το σχήμα τους μπορεί να είναι σφαιρικό ή ελλειψοειδές [153], και η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 0.7 και 1.5 nm [152]. Τα φουλερένια αποτελούν νανοδομές με ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά εμφανίζοντας 3 είδη αξόνων συμμετρίας και 15 διαφορετικά επίπεδα συμμετρίας. Τα φουλερένια εντός των οποίων έχουν ενσωματωθεί άτομα ή μόρια ονομάζονται ενδοεδρικά (π.χ. μεταλλοφουλερένια στα οποία έχει ενσωματωθεί μέταλλο). [151] Τέλος, τα φουλερένια μπορούν να έχουν και κυλινδρικό σχήμα σχηματίζοντας τους νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι όμως δεν ανήκουν στην κατηγορία των νανοσωματιδίων [153].



Εικόνα 5.5.1-2: Η δομή του φουλερενίου C₆₀ [151].

Τα *δενδριμερή* (*dendrimers*) είναι μεγάλα και σύνθετα μακρομόρια, με διαστάσεις νανοκλίμακας και πολύ καλά καθορισμένες χημικές δομές [154,155]. Τα μόρια αυτά είναι επαναλαμβανόμενες διακλαδισμένες δομές με μια σφαιρική (συνήθως) τρισδιάστατη μορφολογία [156]. Τα δενδριμερή αποτελούνται από τρία κύρια συστατικά: τον κύριο πυρήνα, μια εσωτερική δενδριτική δομή (τις διακλαδώσεις) και μια εξωτερική επιφάνεια με λειτουργικές μονάδες (τις τερματικές μονάδες) [154,155]. Οι διάφοροι συνδυασμοί αυτών των συστατικών παράγουν προϊόντα διαφόρων σχημάτων και μεγεθών, με ενισχυμένους εσωτερικούς πυρήνες τα οποία είναι ιδανικά για εφαρμογές τόσο στις βιολογικές επιστήμες όσο και στις επιστήμες υλικών [155]. Τα δενδριμερή χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στην φαρμακευτική/ιατρική που χρησιμοποιούνται ως “ειδικοί μεταφορείς φαρμάκων (*drug carriers*)”, δηλαδή ως ουσίες οι οποίες ενισχύουν τη συγκέντρωση ενός φαρμάκου στο σημείο του οργανισμού που αποτελεί το στόχο δράσης του φαρμάκου, βελτιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητά του [106,157].



Εικόνα 5.5.1-3: Η μοριακή δομή του δενδρομερούς [158].

Στις διάφορες μεθόδους-διεργασίες-τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοσωματιδίων περιλαμβάνονται [101]:

- Η τεχνική της μηχανικής ανάδευσης (mechanical milling).
- Η μέθοδος της μηχανικής λείανσης (mechanical grinding).
- Οι mechanical alloying τεχνικές.
- Η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering).
- Η τεχνική της θερμικής εξαέρωσης (thermal evaporation).
- Η ατομική ή μοριακή συμπύκνωση σε αδρανές αέριο (atomic or molecular, inert gas condensation) [106,149].
- Η διαδικασία της μοριακής αυτοδιάταξης (molecular self-assembly) [149].
- Η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation).
- Η τεχνική της πυρόλυσης φλόγας (flame pyrolysis).
- Η τεχνική της ηλεκτρικής έκρηξης (electro-explosion).
- Οι τεχνικές πλάσματος (plasma synthesis techniques). [101]

5.5.2. Νανοκαλώδια και νανοσωλήνες (nanowires and nanotubes)

Τα νανοκαλώδια και οι νανοσωλήνες είναι γραμμικές νανοδομές, οι οποίες μπορούν να κατασκευαστούν από διάφορα υλικά, όπως μεταλλικά, υλικά ημιαγωγών ή υλικά από άνθρακα, με μια ποικιλία τεχνικών και μεθόδων σύνθεσης [106]. Τα νανοκαλώδια και οι νανοσωλήνες είναι υλικά δύο διαστάσεων τα οποία οδηγούν σε μονοδιάστατες νανοδομές [15].

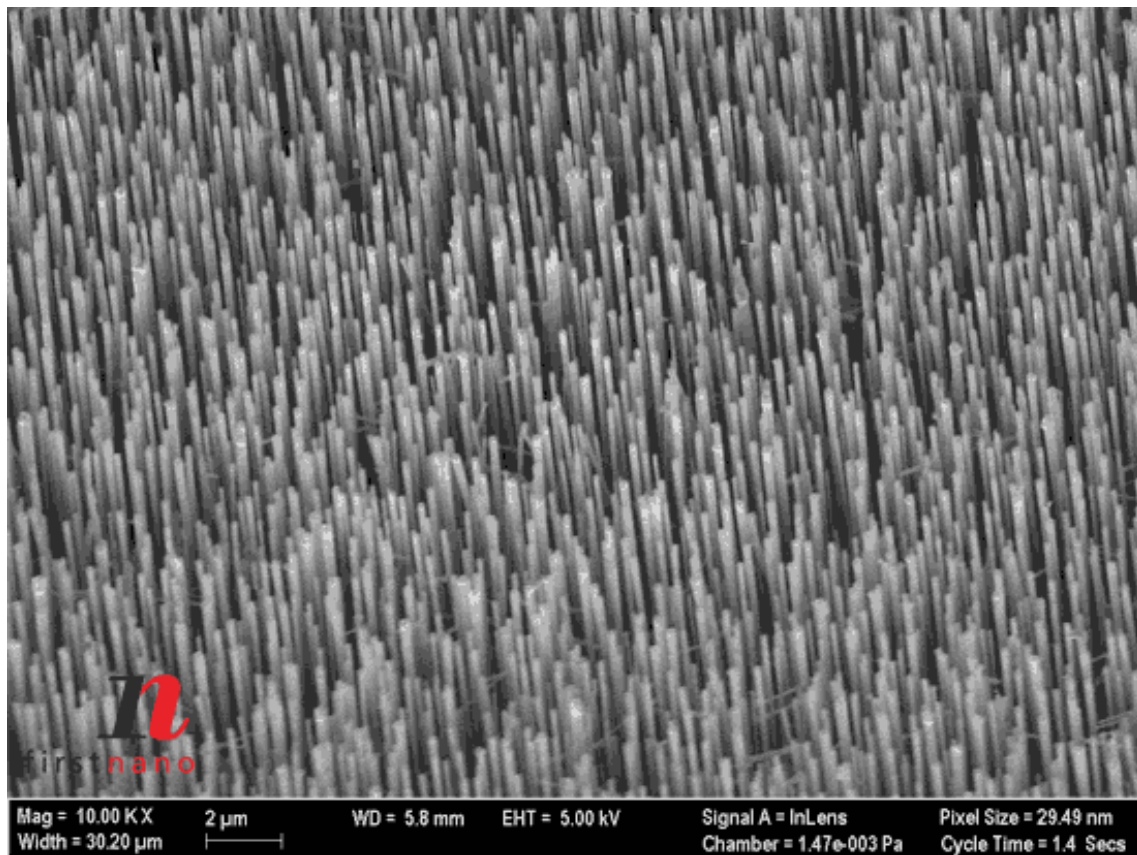
Τα νανοκαλώδια (*nanowires, NW*) είναι επιμήκης στέρεες νανοδομές [15]. Ειδικότερα, ένα νανοκαλώδιο είναι ένα κυλινδρικό στερεό καλώδιο με διάμετρο από 10 ως 100 nm και μήκος διαστάσεων μικροκλίμακας το οποίο μπορεί να παραχθεί από ένα εύρος υλικών όπως πυρίτιο, νιτρίδια γαλλίου, γερμάνιο, μέταλλα, οξειδία, κ.α. Η δομή του μπορεί να είναι κρυσταλλική, πολυκρυσταλλική ή σχεδόν άμορφη. Τα νανοκαλώδια γενικά αναπτύσσονται σε τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο είναι προσανατολισμένο γύρω από το καλώδιο. [101]

Τα νανοκαλώδια μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες μεθόδους, τεχνικές και διαδικασίες, μεταξύ των οποίων είναι [15,101]:

- Η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD) [15,101].
- Η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation) [15].
- Η διαδικασία της μοριακής αυτοδιάταξης (molecular self-assembly) [101,149].
- Η μοριακή επίταξη δεσμών (molecular beam epitaxy, MBE) [101].
- Η χρήση φορμών-περιγραμμάτων (use of templates) [101].
- Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης (electrochemical deposition) [15,101].

Τα νανοκαλώδια (*nanowires*) έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στην ηλεκτρονική για την κατασκευή των τρανζίστορς. Χρησιμοποιούνται επίσης για την κατασκευή βιολογικών και χημικών αισθητήρων, διόδων εκπομπής φωτός, λέιζερ, μαγνητικών μέσων αποθήκευσης, θερμοηλεκτρικών μονάδων, καθώς και σε διάφορες δομικές εφαρμογές. [15]

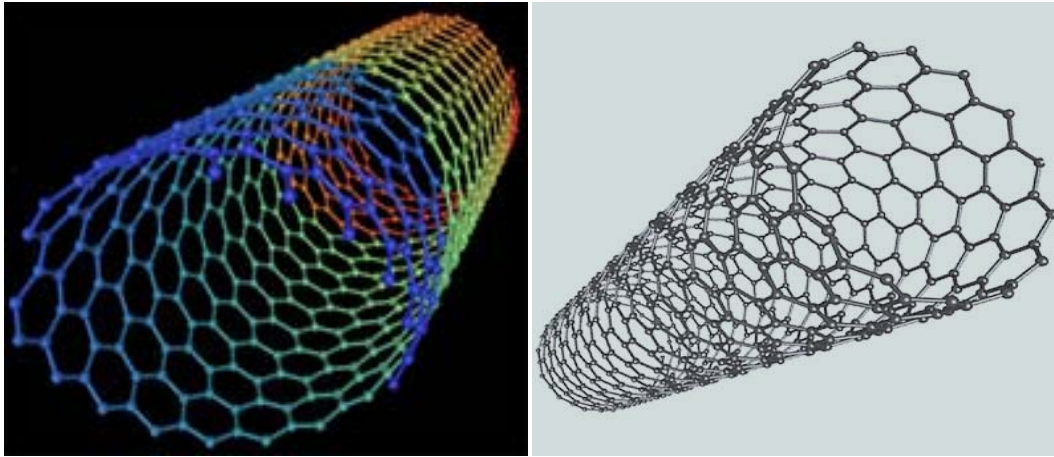
Μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή των νανοκαλωδίων είναι η χρήση τους σαν υλικό κατασκευής φωτοβολταϊκών για την αποδοτικότερη εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας [160]. Τα νανοκαλώδια συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον στο χώρο των φωτοβολταϊκών εξαιτίας κυρίως της ικανότητας τους να απορροφούν περισσότερο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας σε σχέση με τα παραδοσιακά υλικά ημιαγωγών. Επίσης, τα φωτοβολταϊκά που κατασκευάζονται με νανοκαλώδια χρησιμοποιούν λιγότερα υλικά. [161]



Εικόνα 5.5.2-1: Νανοκαλώδια (nanowires) πυριτίου (Si) κάθετα ευθυγραμμισμένα [162].

Οι νανοσωλήνες (*nanotubes*) είναι μοριακοί σωλήνες από κάποιο υλικό και μορφολογικά μπορούν να θεωρηθούν ως φύλλα ατόμων του συγκεκριμένου υλικού που διπλώνουν σε μια μορφή σαν κλωβός. Ειδικότερα, πρόκειται για νανοδομές κυλινδρικού σχήματος. Οι νανοσωλήνες είχαν αρχίσει να παρασκευάζονται με διάφορες τεχνικές, συνθήκες και υλικά από τη δεκαετία του '70. Ωστόσο, το έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για αυτές τις νανοδομές ξεκίνησε το 1985 με την σύνθεση των φουλερενίων (αλλοτροπική μορφή άνθρακα), και πιο συγκεκριμένα των φουλερενίων κυλινδρικού σχήματος από τα οποία προέκυψαν οι νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes*). [151]

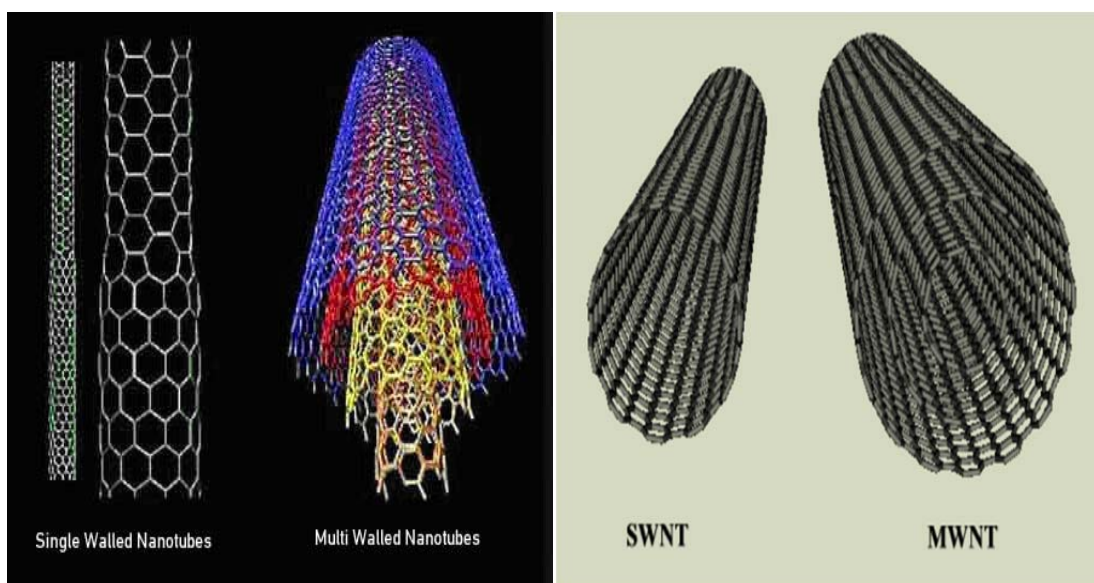
Οι νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes*) αποτελούν μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα και σχηματίζονται από ομόκεντρα κυλινδρικά φύλλα γραφίτη, τα οποία κλείνουν στα άκρα με εξαγωνικούς, πενταμελείς ή επταμελείς δακτυλίους [101,151]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τις πιο σημαντικές γραμμικές νανοδομές και αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών στη νανο-ηλεκτρονική, καθώς επίσης και ως υλικά πλήρωσης (*fillers*) για νανوسύνθετα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες [106]. Οι σπουδαίες και καινοτόμες φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων οφείλονται στη σωληνοειδή τους δομή [163].



Εικόνα 5.5.2-2: Το εξαγωνικό κυλινδρικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα [164,165].

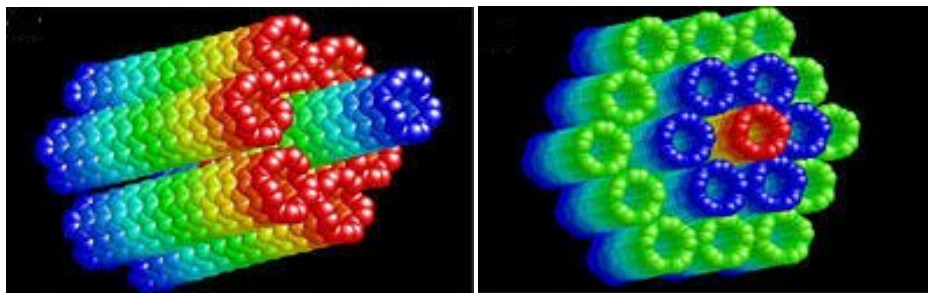
Υπάρχουν δύο τύποι νανοσωλήνων [85]:

- Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος ή *μονοφλοιϊκοί σωλήνες* (*single-walled carbon nanotubes*, SWNTs), οι οποίοι αποτελούνται από ένα μονό στρώμα γραφίτη τυλιγμένο σε κυλινδρικό σωλήνα [85,101]. Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες αποτελούν σημαντική ποικιλία νανοσωλήνων άνθρακα, επειδή εμφανίζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες που δεν εμφανίζουν οι πολυφλοιϊκοί σωλήνες [151].
- Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ή *πολυφλοιϊκοί* (*multi-walled carbon nanotubes*, MWNTs), οι οποίοι αποτελούνται από μια συστοιχία από ομόκεντρα κυλινδρικά στρώματα γραφίτη που συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals [85,101,151]. Στους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες οι εσωτερικοί σωλήνες έχουν διάμετρο της τάξης μερικών nm, ενώ οι εξωτερικοί μπορούν να έχουν πολλαπλάσια διάμετρο [151].



Εικόνα 5.5.2-3: Μονοφλοιϊκοί (SWNTs) – Πολυφλοιϊκοί (MWNTs) νανοσωλήνες άνθρακα [166,167].

Η ομαδοποίηση μερικών νανοσωλήνων παράγει τις λεγόμενες *συστοιχίες νανοσωλήνων (nanotubes bundles)* [101].



Εικόνα 5.5.2-4: Συστοιχία νανοσωλήνων (*nanotubes bundles*) [168].

Οι τεχνικές/μέθοδοι με τις οποίες μπορούν να κατασκευαστούν οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι:

- Η *εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (electric-arc discharge technique)* [101].

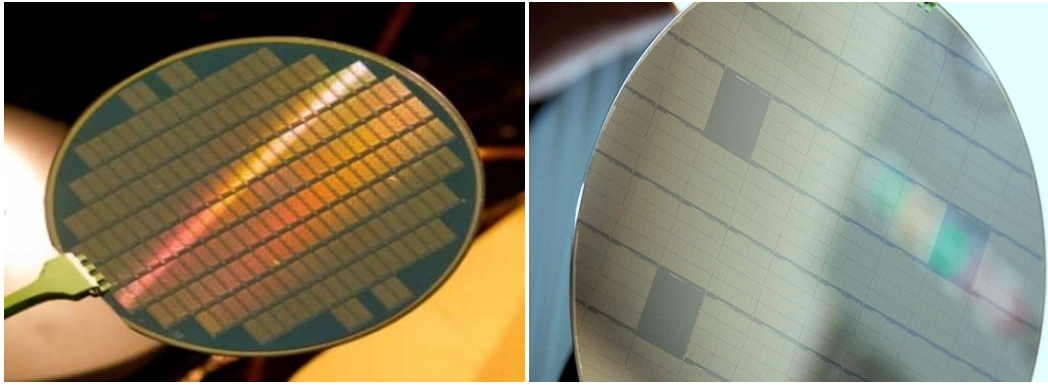
Η μέθοδος αυτή, η οποία παράγει τους καλύτερης ποιότητας νανοσωλήνες, περιλαμβάνει τη διέλευση ρεύματος περίπου 50 A σε μια ακίδα γραφίτη σε ατμόσφαιρα ηλίου ή υδρογόνου. Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που προκαλούνται από την εκκένωση, προκαλείται εξάτμιση του γραφίτη, μέρος του οποίου συμπυκνώνεται στα τοιχώματα του δοχείου αντίδρασης. Το ίζημα αυτό δημιουργεί τους νανοσωλήνες άνθρακα. [151]

- Η *καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD)* [101].

Στην μέθοδο αυτή, αέριες ενώσεις του άνθρακα διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών (Fe, Co, Ni) υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στη αέρια φάση [101]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναπτύσσονται στα άκρα του μεταλλικού καταλύτη καθώς ο άνθρακας μεταφέρεται στα άκρα των καταλυτικών μεταλλικών μορίων όπου μορφοποιούνται οι νανοσωλήνες. Με τη μέθοδο CVD είναι εφικτή η παραγωγή νανοσωλήνων σε μεγαλύτερη κλίμακα. [151]

- Η *φωτοδιάσπαση γραφίτη με τη χρήση λέιζερ (laser ablation)* [101].

Σε αυτή την τεχνική, ένα κομμάτι άνθρακα εξατμίζεται με ακτινοβολία από laser σε υψηλή θερμοκρασία και αδρανή ατμόσφαιρα. Οι παραγόμενοι νανοσωλήνες με αυτή τη μέθοδο έχουν μικρή διασπορά ως προς τη διάμετρο. [101]



Εικόνα 5.5.2-5: Ηλεκτρονικό δισκίο (wafer) με μικροεπεξεργαστές κατασκευασμένους από νανοσωλήνες άνθρακα [169,170].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα εφαρμογών, όπως για παράδειγμα: στον τομέα της ηλεκτρονικής για την παραγωγή νέας τεχνολογίας τρανζίστορ, στην κατασκευή αισθητήρων, στο πεδίο των ηλεκτρονικών ραδιοσυχνότητας, στη χρήση νανοσωλήνων σαν νέους υπεραγωγούς, στη χρήση CNTs για την αποθήκευση υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε χαμηλές πιέσεις, σε διάφορες ιατρικές και θεραπευτικές εφαρμογές, κτλ. [15,101]

Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων [63]. Ειδικότερα, έχει βρεθεί ότι ύστερα από μια συγκεκριμένη επεξεργασία οι νανοσωλήνες έχουν την ιδιότητα να παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα με βάση το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο [15,85].

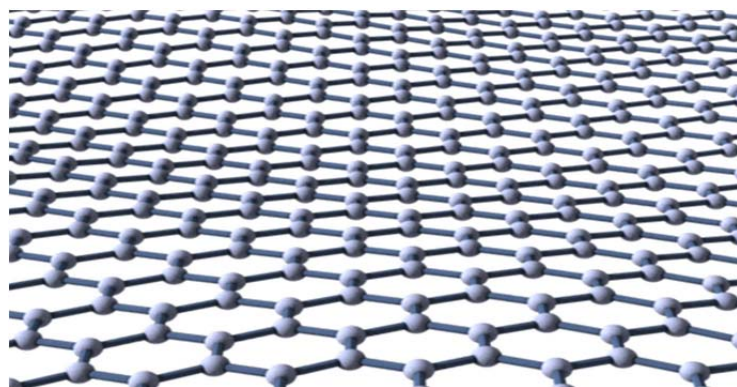
5.5.3. Νανοστρώματα (nanolayers)

Τα νανοστρώματα (nanolayers) είναι υλικά μίας διάστασης (δηλ. έχουν 1 διάσταση μικρότερη των 100 nm) και οδηγούν σε διδιάστατες νανοδομές. Αυτού του είδους οι νανοδομές είναι στρώματα (layers), μεμβράνες (membranes) ή λεπτά υμένια (thin films) στην επιφάνεια ενός στερεού ή ενός υγρού. [171]

Τα νανοστρώματα (nanolayers) αποτελούν ένα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και σημασίας κομμάτι/τμήμα της νανοτεχνολογίας. Μέσω της νανομηχανικής στις επιφάνειες και στα στρώματα μπορεί να επιτευχθεί μια τεράστια ποικιλία λειτουργικών χαρακτηριστικών και νέων φυσικών ιδιοτήτων. Επίσης, ο σχεδιασμός των επιφανειών και των στρωμάτων στη νανοκλίμακα είναι πολλές φορές απαραίτητος για την βελτιστοποίηση των διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών και για τη διατήρηση των επιθυμητών, ειδικών ιδιοτήτων τους. [106]

Το πολύ λεπτό πάχος των νανοστρωμάτων προσδίδει σε αυτά μερικές νέες και βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητες. Οι περισσότερο αξιοπρόσεκτες ιδιότητες των νανοστρωμάτων είναι [101,106,172]:

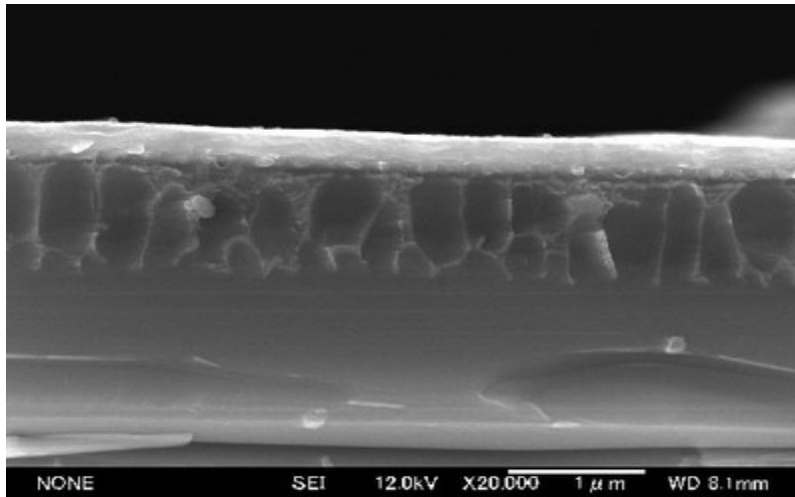
- οι μηχανικές ιδιότητες: όπως η σκληρότητα (hardness), η αντοχή στα γδαρσίματα (scratch-resistance), η τριβή (tribology), κτλ. [106]
- οι οπτικές ιδιότητες: όπως η αντανάκλαση (reflection), η δυνατότητα ανάπτυξης φωτοχρωματικών και ηλεκτροχρωματικών επιφανειών, η απορρόφηση (absorption), η μετάδοση (transmission), η διάθλαση (refraction), κτλ. [106,172]
- οι θερμικές και χημικές ιδιότητες: όπως η θερμική αντίσταση (thermal resistance), η θερμική μόνωση (thermal insulation), η αντοχή στη διάβρωση (corrosion resistance), κτλ. [106]
- οι ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες: όπως τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά (dielectric), η μαγνητική αντίσταση (magneto-resistance), κτλ. [106]
- οι βιολογικές ιδιότητες: όπως η βιοσυμβατότητα (biocompatibility), αντι-μολυσματικά χαρακτηριστικά (anti-infective), κτλ. [106]



Εικόνα 5.5.3-1: Νανόστρωμα από γραφένιο (άνθρακα) [174].

Στις μεθόδους και τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοστρωμάτων περιλαμβάνονται:

- Η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD) [172].
- Η μοριακή επίταξη δεσμών (molecular beam epitaxy, MBE) [171,172].
- Η εμφύτευση ιόντων (ion implantation): πρόκειται για μια διαδικασία κατά την οποία επιταχυνόμενα (από ηλεκτρικό πεδίο) ιόντα ή μόρια προσπίπτουν στην επιφάνεια ενός υποστρώματος και εμφυτεύονται κάτω από την επιφάνεια του στερεού [172,173].
- Η τεχνική της εξάχνωσης με λέιζερ (laser evaporation) [171].
- Η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (laser-ablation), κτλ. [172].

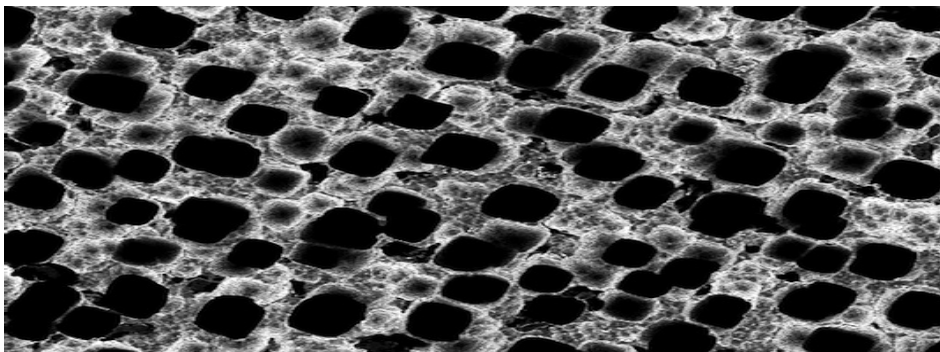


Εικόνα 5.5.3-2: Νανόστρωμα από ανόργανο υλικό [174].

Τα νανοστρώματα βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στον τομέα της ηλεκτρονικής και χρησιμοποιούνται σε πολύ διαδεδομένες εφαρμογές. Επίσης, ερευνάται η χρήση νανοστρωμάτων για την παραγωγή φωτοβολταϊκών στοιχείων καθώς απαιτούνται υλικά με καλύτερη οπτική διαφάνεια και μικρότερη ωμική αντίσταση, αλλά και φθηνότερες διαδικασίες κατασκευής. Η ανάπτυξη φ/β στοιχείων με νανοστρώματα μπορεί να αυξήσει την απόδοση μετατροπής και να μειώσει το κόστος κατασκευής τους. [172]

5.5.4. Νανοπόροι (nanopores)

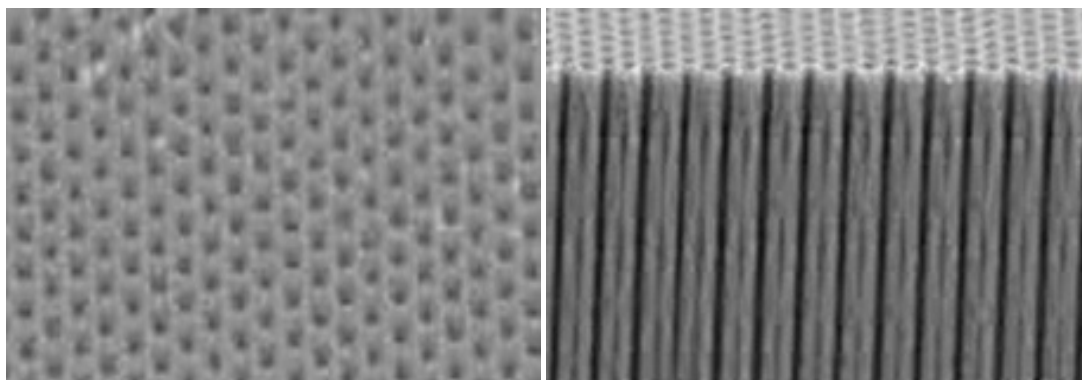
Οι *νανοπόροι (nanopores)* μπορούν να χαρακτηριστούν ως μικροσκοπικές οπές (μεγέθους νανοκλίμακας) πάνω σε μια λεπτή μεμβράνη. Οι νανοπόροι μπορούν να εξαχθούν από φυσικούς οργανισμούς ή να κατασκευαστούν μέσω της νανοτεχνολογίας. [175] Οι κυριότεροι νανοπόροι που παράγονται είναι οι *βιολογικοί νανοπόροι* ή *νανοπόροι πρωτεϊνών (biological or protein nanopores)*, οι οποίοι σχηματίζονται από την ενσωμάτωση πρωτεϊνικών πόρων σε μεμβράνες λιπιδίων, και οι *νανοπόροι στέρεας-φάσης (solid-state nanopores)*, οι οποίοι σχηματίζονται σε μεμβράνες σύνθετων υλικών όπως το νιτρίδιο πυριτίου, το διοξείδιο αργιλίου/πυριτίου ή το γραφένιο [101,176,177].



Εικόνα 5.5.4-1: Νανοπόροι σε μεμβράνη-δισκίο πυριτίου [178].

Οι νανοπόροι αποτελούν μια καινοτόμα κατηγορία νανο-αισθητήρων από μόρια και ιόντα και βρίσκουν πιθανές εφαρμογές σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας [175,176]. Τα υλικά που εμπεριέχουν νανοπόρους συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους που αφορούν κυρίως τη θερμική μόνωση και την ελεγχόμενη διαδικασία διαχωρισμού και απελευθέρωσης του υλικού. Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης ως πλέγματα και υλικά πλήρωσης σε χημικές εφαρμογές ενισχύοντας την κατάλυση αντιδράσεων. [106]

Οι νανοπόροι εφαρμόζονται σε διάφορες επιστήμες, όπως για παράδειγμα στη βιολογία, στην ιατρική, στη χημεία, στη μηχανική, στη φυσική, στην ηλεκτρονική, κτλ. [175,181] Πιο συγκεκριμένα, ένα ευρύ πεδίο πιθανών εφαρμογών των υλικών αυτών περιλαμβάνει την κατάλυση, τη θερμική μόνωση, την κατασκευή ηλεκτροδίων, την κατασκευή περιβαλλοντικών φίλτρων και μεμβρανών αλλά και την δημιουργία φορέων φαρμάκου στοχευμένης δράσης [106]. Ωστόσο, μια από τις πιο υποσχόμενες εφαρμογές των νανοπόρων είναι η ανίχνευση και η ανάλυση των βιομορίων [180].

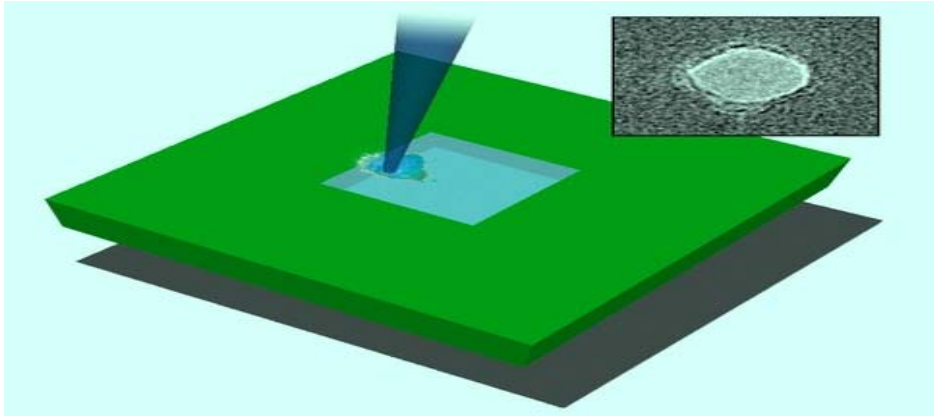


Εικόνα 5.5.4-2: Πλέγμα νανοπόρων από οξείδιο του αργιλίου ενσωματωμένο σε υπόστρωμα πυριτίου [179].

Οι κυριότερες τεχνικές και μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νανοπόρων, δηλαδή για την δημιουργία και ενσωμάτωση νανοπόρων πάνω σε μια λεπτή μεμβράνη ή υπόστρωμα, είναι:

- Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam lithography) [181].
- Η τεχνική της ανισοτροπικής εγχάραξης (anisotropic etching) [176].
- Η ενεργή εγχάραξη ιόντων (reactive ion etching, RIE) [101,180].
- Η υγρή χημική εγχάραξη (wet chemical etching) [180].
- Η ελεγχόμενη ανάδευση ιοντικών δεσμών (focused ion beam milling, FIB milling) [181].

- Η εναπόθεση δέσμης ιόντων (ion-beam-induced deposition, IBID): πρόκειται για μια νέα τεχνική η οποία συνδυάζει τη διαδικασία της ιοντοβολής (sputtering) με τη διαδικασία της εναπόθεσης (deposition) [181].
- Η ελεγχόμενη εγχάραξη δέσμης ηλεκτρονίων (focused electron-beam-induced etching, FEBIE) [180].

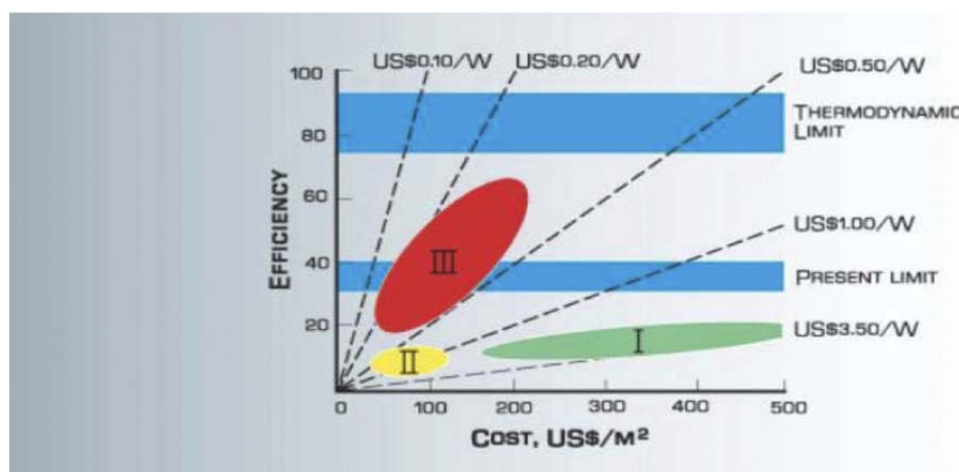


Εικόνα 5.5.4-3: Κατασκευή “solid-state” νανοπόρων με την τεχνική “focused ion beam milling” [182].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΝΑΝΟΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα *νανοφωτοβολταϊκά* (*nanophotovoltaics*) αποτελούν μια νέα, ελπιδοφόρα τεχνολογία για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων και αντιπροσωπεύουν την “*τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών στοιχείων* (*third generation photovoltaic cells*)”. Τα νανοφωτοβολταϊκά χρησιμοποιούν ως υλικό κατασκευής διάφορα νανοϋλικά (*nanomaterials*) αξιοποιώντας τις εξαιρετικές και βελτιωμένες ιδιότητες αυτών των υλικών.

Οι μέτριες αποδόσεις και το υψηλό κόστος κατασκευής των φ/β στοιχείων που παράγονται με τις ως τώρα υπάρχουσες τεχνολογίες καθιστούν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ηλιακά στοιχεία μη ανταγωνιστική και αποτελούν ένα μεγάλο εμπόδιο για την περαιτέρω διεξόδυση των φωτοβολταϊκών μονάδων στην παραγωγή ενέργειας [184]. Η νανοτεχνολογία και η χρήση νανοϋλικών παρέχουν μεγάλες δυνατότητες για τη μείωση του κόστους και την αύξηση της απόδοσης μετατροπής των φ/β στοιχείων [183], καθιστώντας τα νανοφωτοβολταϊκά το μέλλον των ηλιακών στοιχείων [185].

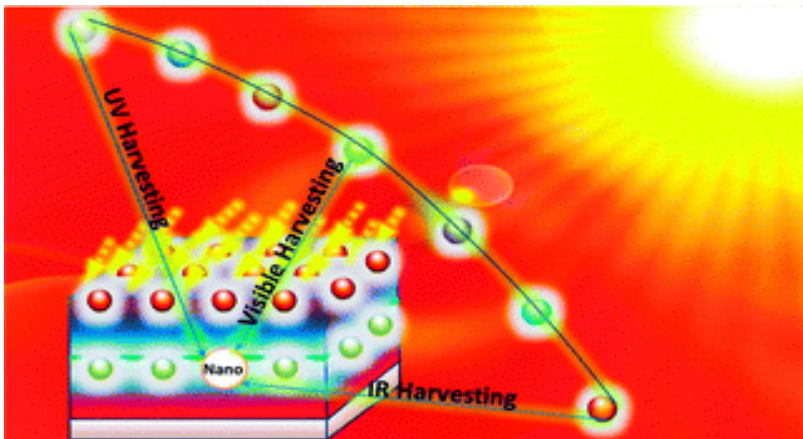


Εικόνα 6-1: Διάγραμμα της απόδοσης των φωτοβολταϊκών στοιχείων σε συνάρτηση με το κόστος κατασκευής κάθε μονάδας. Παρουσιάζεται η υπάρχουσα κατάσταση για τις τρεις γενιές της φ/β τεχνολογίας: πρώτη γενιά (I)-φ/β στοιχεία κρυσταλλικού πυριτίου, δεύτερη γενιά (II)-φ/β στοιχεία λεπτών υμενίων, τρίτη γενιά (III)-νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία [15,188].

Έτσι λοιπόν, η ανάπτυξη αυτής της νέας τεχνολογίας των νανοφωτοβολταϊκών είναι πιθανόν να αυξήσει μελλοντικά την οικονομική ανταγωνιστικότητα των φωτοβολταϊκών σε σχέση με τους παραδοσιακούς τρόπους παραγωγής ενέργειας και ως εκ τούτου να οδηγήσει σε μεγαλύτερη συμμετοχή των φωτοβολταϊκών στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας, στη μεγαλύτερη προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), στη μείωση της εξάρτησης από τα ιδιαίτερα ρυπογόνα ορυκτά καύσιμα, στην ενίσχυση της βιώσιμης οικονομικής ανάπτυξης, στην προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας. [10,58,87,184]

Η χρησιμοποίηση της νανοτεχνολογίας και των νανοϋλικών στην κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων επιφέρει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- Μειώνεται το κόστος κατασκευής λόγω των πιο απλών και φθηνότερων τεχνικών που χρησιμοποιούνται. Ειδικότερα, για την κατασκευή των νανοφωτοβολταϊκών χρησιμοποιούνται μέθοδοι χαμηλής θερμοκρασίας, σε αντίθεση με τα φ/β στοιχεία από κρυσταλλικά ημιαγωγικά υλικά που παράγονται με διαδικασίες υψηλότερης θερμοκρασίας. [186]
- Μειώνεται το κόστος κατασκευής λόγω της χρησιμοποίησης λιγότερων υλικών [88].
- Μειώνεται το κόστος εγκατάστασης των αντίστοιχων φωτοβολταϊκών πλαισίων λόγω των ελαφρύτερων, μικρότερων και πιο εύκαμπτων διατάξεων που τοποθετούνται πιο εύκολα [186].
- Αυξάνεται η απόδοση της ηλεκτρικής μετατροπής. Πιο συγκεκριμένα, τα νανοϋλικά μπορούν και επηρεάζουν την τιμή του ενεργειακού διακένου ζώνης. Έτσι λοιπόν, απορροφούνται περισσότερα φωτόνια από το ηλιακό στοιχείο (αφού τώρα είναι περισσότερα αυτά που έχουν την απαιτούμενη ενέργεια) και συνεπώς οδηγούμαστε σε μεγαλύτερη απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και αυξημένη αποδοτικότητα. [10,85]



Εικόνα 6-2: Απορρόφηση υπεριώδους (UV), ορατής και υπέρυθρης (IR) ακτινοβολίας από υλικό που χρησιμοποιεί νανοδομές [187].

Ανάλογα με τις νανοδομές και τα νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των φ/β στοιχείων προκύπτουν διάφορα είδη νανοφωτοβολταϊκών. Κάθε τύπος νανοφωτοβολταϊκού στοιχείου έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες, διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, διαφορετικές πιθανές εφαρμογές και κατασκευάζεται με διαφορετικές διαδικασίες και μεθόδους. [15,23]

Τα πιο γνωστά και σημαντικά *νανοφωτοβολταϊκά (nanophotovoltaics)*, τα οποία θα παρουσιαστούν αναλυτικά στη συνέχεια του κεφαλαίου, είναι τα παρακάτω [12,15,23,88]:

- Quantum dot solar cells – QDSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων/τελειών)
- Dye-sensitized solar cells – DSSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες)
- Carbon nanotubes-based solar cells – CNT : (φωτοβολταϊκά στοιχεία βασισμένα σε νανοσωλήνες άνθρακα)
- Quantum well solar cells – QWSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών πηγαδιών)
- Hot carrier solar cells – HCSCs : (φωτοβολταϊκά στοιχεία θερμών φορέων)
- Nanowire solar cells : (φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοκαλωδίων)
- Organic solar cells : (οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία)
- Solar Rectennas – Solar Nanoantennas : (ανορθωτικές κεραίες ενεργειακής μετατροπής).

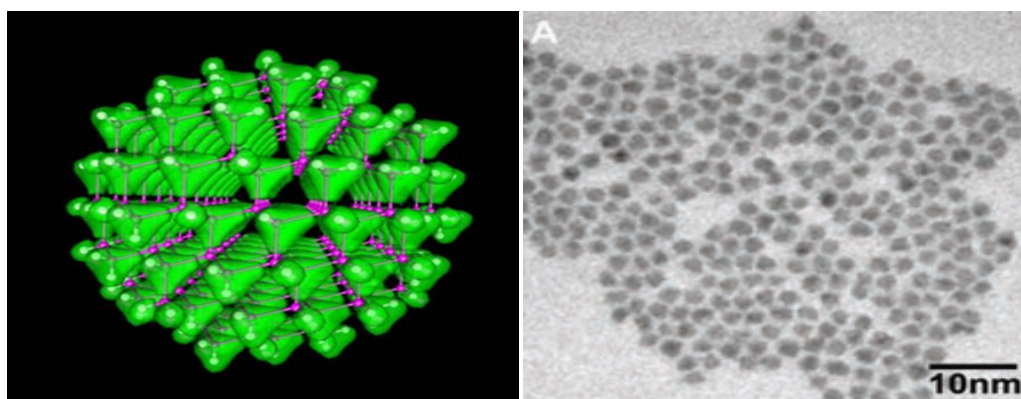
Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας και των διάφορων νανοδομών στην κατασκευή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου έχει συγκεντρώσει ένα μεγάλο επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον [15,85]. Η απόδοση μετατροπής, το κόστος κατασκευής και ο χρόνος λειτουργίας είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες για την επικράτηση ενός φ/β στοιχείου στην αγορά των φωτοβολταϊκών [58,94].

6.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων/τελειών (quantum dot solar cells, QDSCs)

Οι κβαντικές κουκίδες ή κβαντικές τελείες (*quantum dots, QDs*) είναι κρυσταλλικοί ημιαγωγοί σε διαστάσεις νανοκλίμακας οι οποίοι μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες τεχνικές και μπορούν να αποκτήσουν μια ποικιλία από διαφορετικές μορφές [23,85]. Τα πιο συνηθισμένα ημιαγωγά υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι κβαντικές κουκίδες είναι το σεληνιούχο κάδμιο (CdSe), ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe), το τελουριούχο κάδμιο (CdTe), το θειούχο κάδμιο (CdS), το αρσενικούχο ίνδιο (InAs), το φωσφορούχο ίνδιο (InP), ο σεληνιούχος μόλυβδος (PbSe), όπως επίσης και το πυρίτιο (Si) ή το γερμάνιο (Ge) [15,127,189,194,195,200]. Οι κβαντικές κουκίδες (QDs) είναι ένα νανοϋλικό μηδενικών διαστάσεων, δηλαδή έχουν τρεις διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων [106]. Η χρήση quantum dots για την κατασκευή ηλιακών στοιχείων

αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα τεχνολογία για την αύξηση της απόδοσης μετατροπής των φωτοβολταϊκών στοιχείων της τρίτης γενιάς [189,190].

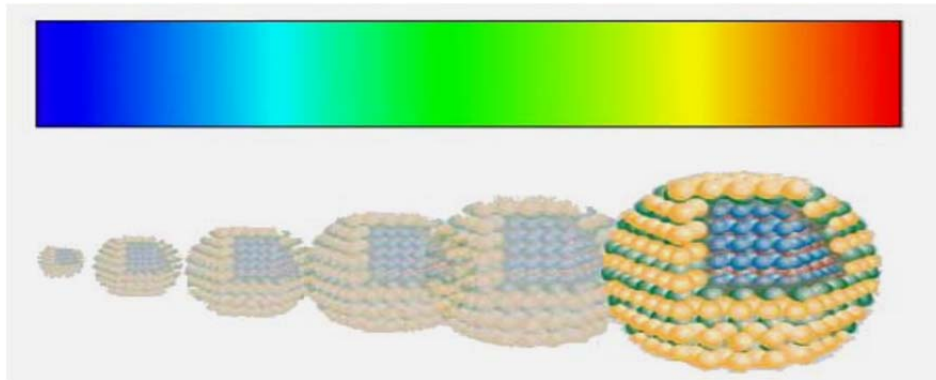
Οι κβαντικές κουκίδες (*quantum dots*) μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες απλές και φθηνές διαδικασίες στις οποίες περιλαμβάνονται η λιθογραφία (*lithography*), η τεχνική της ιοντοβολής (*sputtering*), η τεχνική της αποκόλλησης με λέιζερ (*laser-ablation*), η μέθοδος της κolloειδούς γέλης (*sol-gel processing*) [58], κτλ. [172]



Εικόνα 6.1-1: Αναπαράσταση κβαντικής κουκίδας – Εικόνα με μικροσκόπιο (κβαντικές κουκίδες αρσενικούχου ιωδίου) [196,197].

Το κύριο πλεονέκτημα των κβαντικών κουκίδων (*quantum dots*) είναι η ικανότητα τους να ελέγχουν τα ενεργειακά επίπεδα του διάκενου ζώνης (και συνεπώς την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας) μέσω της επιλογής του μεγέθους τους [12,23,63]. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση κβαντικών κουκίδων δίνει τη δυνατότητα στα ηλιακά κύτταρα να απορροφούν μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος, επιτρέποντάς τους να εκμεταλλεύονται και την υπέρυθη ακτινοβολία [191,192]. Αυτό το ταίριασμα των ενεργειακών επιπέδων του δότη (ηλιακή ακτινοβολία) και του δέκτη (υλικά απορρόφησης) είναι καθοριστικής σημασίας για το σχεδιασμό αποδοτικών φωτοβολταϊκών συσκευών [190].

Ειδικότερα, οι μικρότερες κβαντικές κουκίδες (τελείες) έχουν μεγάλο ενεργειακό διάκενο ζώνης και συνεπώς απορροφούν φωτόνια υψηλής συχνότητας, δηλαδή τα μικρού μήκους κύματος φωτόνια του ηλιακού φάσματος (εικόνα 6.1-2), προκαλώντας υψηλή τάση στην έξοδο. Αντίθετα, οι μεγαλύτερες κβαντικές κουκίδες έχουν χαμηλό ενεργειακό διάκενο ζώνης και ως εκ τούτου μπορούν και απορροφούν ακόμα και φωτόνια χαμηλότερης συχνότητας, δηλαδή τα μεγάλου μήκους κύματος φωτόνια συμπεριλαμβανομένης της υπέρυθρης ακτινοβολίας (εικόνα 6.1-2), προκαλώντας υψηλότερο ρεύμα στην έξοδο και μικρότερη τάση. [63,85,189]

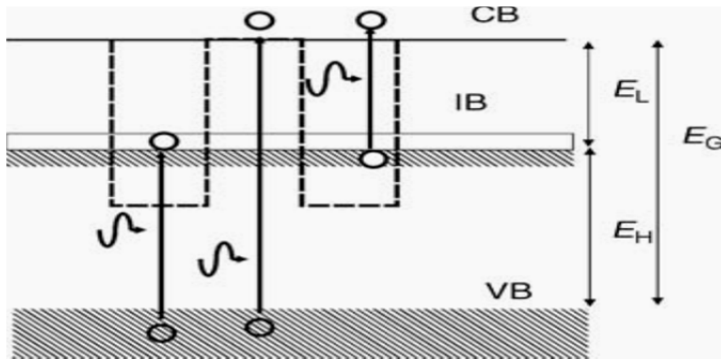


Εικόνα 6.1-2: Η συσχέτιση του μεγέθους της κβαντικής κουκίδας (QD) με την απορρόφηση του ηλιακού φάσματος [189].

Για την αύξηση της απόδοσης μετατροπής των φωτοβολταϊκών στοιχείων τρίτης γενιάς με χρήση κβαντικών κουκίδων/τελειών (*quantum dots*) εφαρμόζονται δύο προσεγγίσεις με βάση τις οποίες κατασκευάζονται δύο διαφορετικές δομές φωτοβολταϊκών στοιχείων που βασίζονται στις κβαντικές κουκίδες (*quantum dots solar cells, QDSCs*). Έτσι λοιπόν προκύπτουν: (1) τα φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων ενδιάμεσης ζώνης (*quantum dot intermediate band solar cells*), και (2) τα φωτοβολταϊκά στοιχεία δημιουργίας πολλαπλών εξιτονίων (*multiple-exciton generation solar cells*). [15,193]

- Φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων ενδιάμεσης ζώνης (*quantum dot intermediate band solar cells*).

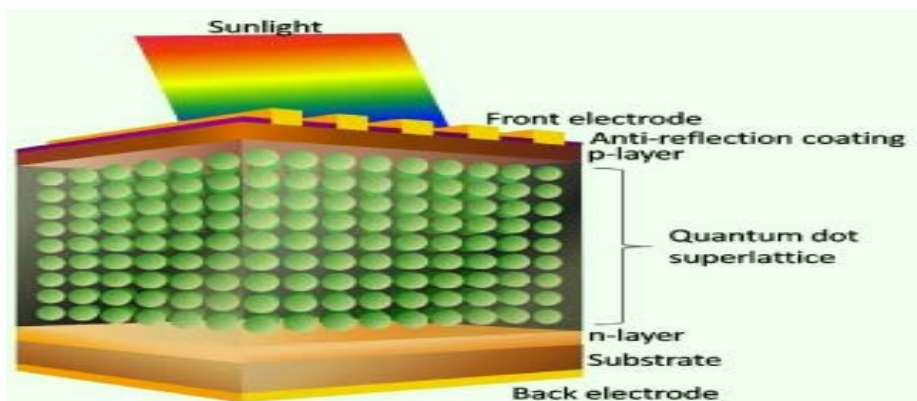
Όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο, η λειτουργία ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου βασίζεται στην επαφή p-n, δηλαδή στην στενή επαφή ενός κομματιού ημιαγωγού τύπου p (φορείς πλειονότητας οι οπές) με ένα κομμάτι ημιαγωγού τύπου n (φορείς πλειονότητας τα ηλεκτρόνια) [14]. Για την κατασκευή ενός ηλιακού στοιχείου ενδιάμεσης ζώνης (*intermediate band solar cell, IBSC*) παρεμβάλλεται ένα υλικό ενδιάμεσης ζώνης (*intermediate band (IB) material*) ανάμεσα στα συμβατικά ημιαγωγά υλικά p και n τύπου. [198] Το ενδιάμεσο αυτό υλικό που χρησιμοποιείται έχει μια ενδιάμεση ενεργειακή ζώνη (IB) ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) και στη ζώνη σθένους (VB) του συμβατικού ημιαγωγού υλικού (συνήθως αρσενικούχο γάλλιο GaAs) (εικόνα 6.1-3) [193].



Εικόνα 6.1-3: Η δομή ενός υλικού ενδιάμεσης ζώνης (IB) όπου φαίνονται οι δυνατές οπτικές μεταβάσεις [193].

Με την ενδιάμεση αυτή ζώνη τα φ/β στοιχεία (IBSCs) καταφέρνουν να απορροφούν και να χρησιμοποιούν ακόμα και φωτόνια με χαμηλότερη ενέργεια από αυτή του ενεργειακού διακένου του ημιαγωγού υλικού [193]. Αυτό συμβαίνει επειδή τα φωτόνια με χαμηλή ενέργεια μπορούν πλέον να απορροφηθούν και να συνεισφέρουν στη μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους (VB) στην ενδιάμεση ζώνη (IB) και στη συνέχεια από την ενδιάμεση ζώνη (IB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) [193,198].

Οι κβαντικές κουκίδες/τελείες (*quantum dots*) θεωρούνται ένα κατάλληλο υλικό για την παραγωγή του υλικού ενδιάμεσης ζώνης (intermediate band material). Τοποθετούνται σε σειρές τρισδιάστατων συστοιχιών (υπερπλέγμα), οδηγώντας έτσι στα φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών κουκίδων ενδιάμεσης ζώνης (QD-IBSCs). [23,198]



Εικόνα 6.1-4: Η σχηματική δομή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου κβαντικών κουκίδων ενδιάμεσης ζώνης [199].

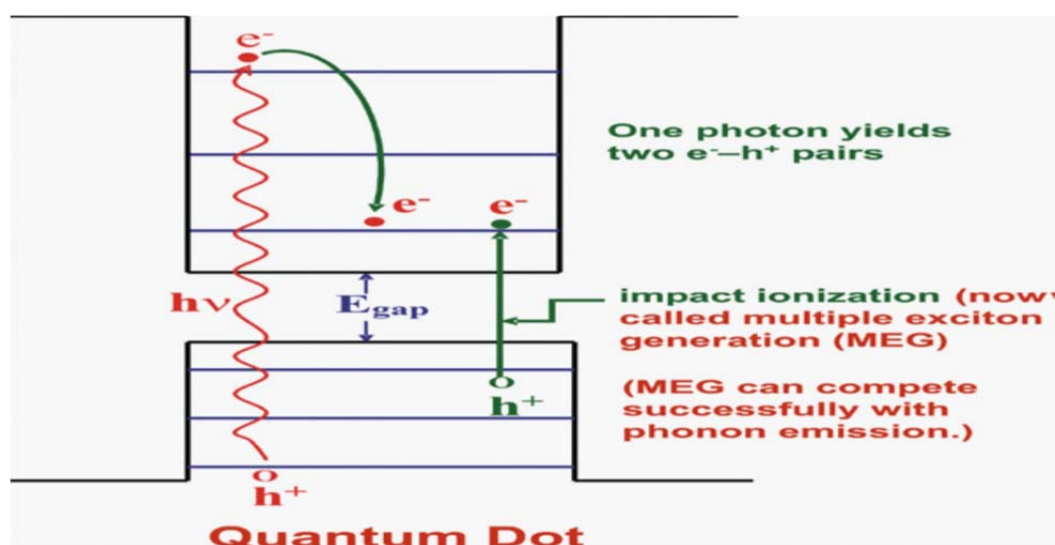
- Φωτοβολταϊκά στοιχεία δημιουργίας πολλαπλών εξιτονίων (*multiple-exciton generation solar cells*).

Αρχικά, θυμίζουμε ότι το εξιτόνιο είναι το συζευγμένο ζεύγος (μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης) ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής [201]. Η δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων (*multiple-exciton generation, MEG*) συνιστά το

φαινόμενο κατά το οποίο η απορρόφηση ενός φωτονίου (με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο) από ένα ημιαγωγό υλικό δημιουργεί περισσότερα από ένα εξιτόνια (διεγερμένα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής).

Η δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων είναι ήδη γνωστή στα συμπαγή συμβατικά ημιαγωγά υλικά, από τα οποία κατασκευάζονται οι προηγούμενες γενιές φωτοβολταϊκών στοιχείων, από τη δεκαετία του 1960' όπου είχε παρατηρηθεί το φαινόμενο αυτό στο γερμάνιο (Ge). Στα συμπαγή υλικά το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ακριβέστερα *επίδραση ιονισμού (impact ionization)*. Ωστόσο, σε αυτά τα υλικά το φαινόμενο έχει πολύ χαμηλή απόδοση και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σημαντική αύξηση των αποδόσεων μετατροπής των φ/β στοιχείων. [15,202] Ειδικότερα, στα συμβατικά υλικά τα περισσότερα απορροφούμενα φωτόνια δημιουργούν ένα μόνο εξιτόνιο καθώς η επιπλέον ενέργεια του φωτονίου, σε σχέση με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, χάνεται ως θερμότητα μέσω της σκέδασης των ηλεκτρονίων-φωτονίων και της επακόλουθης εκπομπής φωτονίων [203].

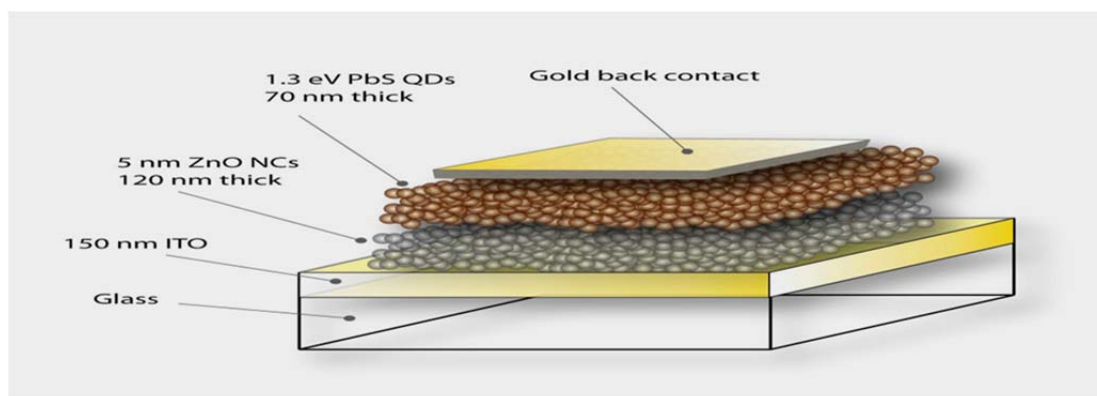
Αντίθετα, στις *κβαντικές κουκίδες/τελείες (quantum dots)* λόγω των διακριτών ενεργειακών καταστάσεων, έχει υπολογιστεί σύμφωνα με τη θεωρία πεδίου, αυξημένη πιθανότητα το πλεόνασμα ενέργειας να διεγείρει ένα ακόμα εξιτόνιο (και κατ' επέκταση ηλεκτρόνιο). Πιο συγκεκριμένα, κάθε φωτόνιο που απορροφάται από τις ημιαγωγικές κβαντικές τελείες μπορεί να δημιουργήσει μέχρι και επτά εξιτόνια ή αλλιώς επτά ελεύθερα ηλεκτρόνια (κατά μέσο όρο κάθε απορροφούμενο φωτόνιο παράγει τρία ελεύθερα ηλεκτρόνια) τα οποία μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας. [15,85,201] Έτσι λοιπόν, αποφεύγονται οι θερμικές απώλειες που παράγονται από την απορρόφηση φωτονίων υψηλής ενέργειας και ως εκ τούτου αυξάνεται σημαντικά η απόδοση μετατροπής [193].



Εικόνα 6.1-5: Δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων (MEG) στις κβαντικές τελείες [204].

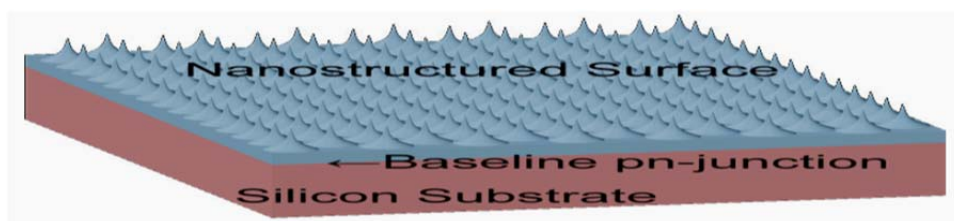
Για την εκμετάλλευση του φαινομένου της δημιουργίας πολλαπλών εξιτονίων (MEG), οι κβαντικές τελείες συγκροτούνται σε μία σειρά από τρισδιάστατες (3-D) συστοιχίες για την επίτευξη ισχυρών ηλεκτρονικών δεσμών μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, τα εξιτόνια (ο συνδυασμός ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής [83,106]) έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής για την συλλογή και την μεταφορά ελεύθερων φορέων στη ζώνη αγωγιμότητας, και κατ' επέκταση την παραγωγή ηλεκτρισμού σε υψηλότερη τάση. [85]

Η πιο γνωστή κατασκευή *φωτοβολταϊκού στοιχείου με χρήση κβαντικών κουκίδων (QDSCs)* το οποίο βασίζεται στη *δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων (MEG)* είναι εκείνο στο οποίο χρησιμοποιούνται δύο τρισδιάστατες (3-D) συστοιχίες-πλέγματα κβαντικών τελειών (QDs) που τοποθετούνται σε στενή επαφή για τη δημιουργία μιας ένωσης p-n. Πιο συγκεκριμένα, ένας νανοκρυσταλλικός ημιαγωγός τύπου p (πλέγμα QDs τύπου p, π.χ. PbSe QDs [190]) έρχεται σε στενή επαφή με έναν νανοκρυσταλλικό ημιαγωγό τύπου n (πλέγμα QDs τύπου n, π.χ. ZnO QDs), (εικόνα 6.1-6). [205,206]



Εικόνα 6.1-6: Φωτοβολταϊκό στοιχείο κβαντικών κουκίδων (QDSCs) με PbS/ZnO ένωση p-n [206].

Εναλλακτικά, η ένωση p-n του ηλιακού στοιχείου μπορεί να αποτελείται από μία συστοιχία-πλέγμα κβαντικών τελειών (QDs) και μία μεμβράνη από συμβατικό ημιαγωγό υλικό που βρίσκονται σε στενή επαφή. Για παράδειγμα, ένας νανοκρυσταλλικός ημιαγωγός τύπου p (πλέγμα QDs τύπου p, π.χ. PbSe ή PbS QDs) τοποθετείται σε στενή επαφή πάνω από υπόστρωμα πυριτίου τύπου n και σχηματίζεται ένα υβριδικό φωτοβολταϊκό στοιχείο κβαντικών κουκίδων (hybrid QDSCs), (εικόνα 6.1-7). [202]



Εικόνα 6.1-7: Υβριδικό MEG/πυριτίου ηλιακό στοιχείο-Υβριδικό φ/β στοιχείο κβαντικών τελειών (QDs) [202].

Συμπερασματικά, η χρήση κβαντικών κουκίδων (*quantum dots*) στα φωτοβολταϊκά στοιχεία μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση μετατροπής μέσω δύο κυρίων επιδράσεων: (1) της παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων (και ελεύθερων ηλεκτρονίων) από την απορρόφηση ενός φωτονίου με την απαιτούμενη ενέργεια, (2) της δυνατότητας μεταβολής του ενεργειακού διακένου ζώνης που έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση περισσότερων φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας (ηλιακού φάσματος). [189,193] Προς το παρόν βέβαια, η διαθέσιμη τεχνολογία κβαντικών κουκίδων δεν επιτυγχάνει καλύτερες αποδόσεις από τα παραδοσιακά ηλιακά στοιχεία [189]. Οι επιστήμονες, όμως, προβλέπουν την επίτευξη αποδόσεων ως και 42% στο σύντομο μέλλον [58], αλλά και τη δυνατότητα αύξησης των αποδόσεων ως και 66% με τη χρήση των QDs [194].

6.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες (dye-sensitized solar cells, DSSCs)

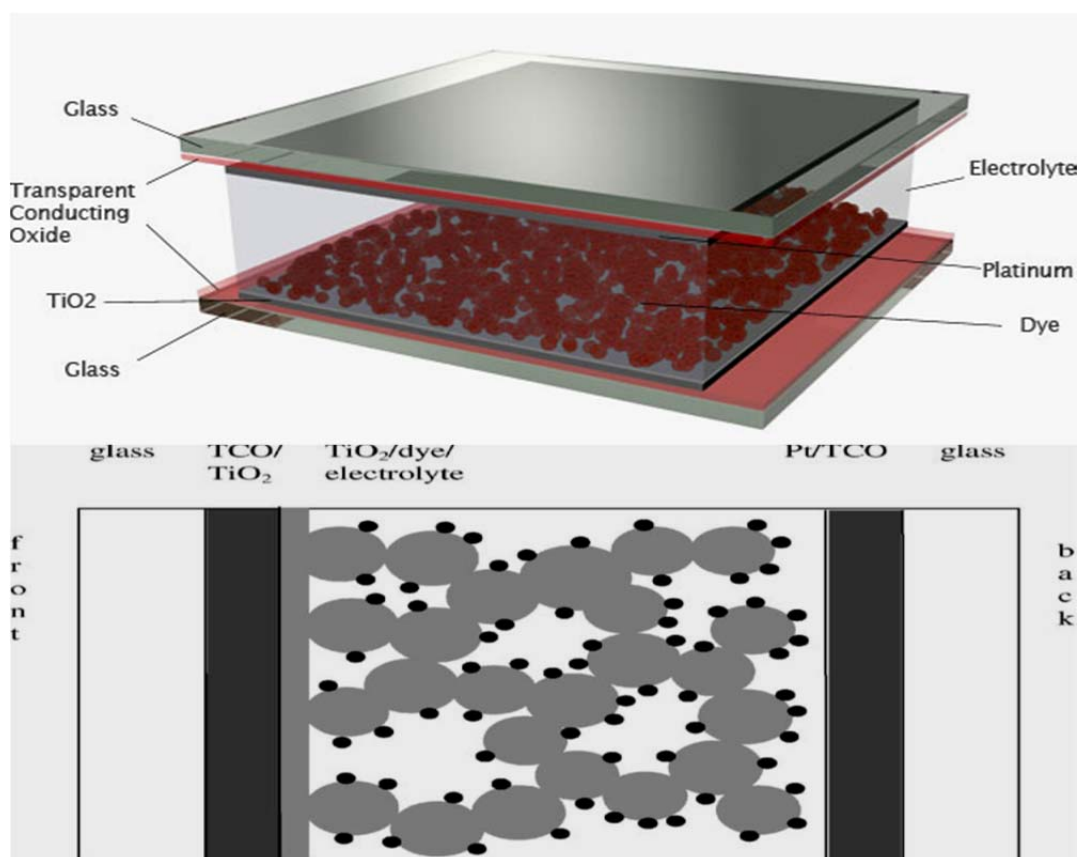
Η ευαισθητοποίηση των ημιαγωγών υλικών (μεγάλου ενεργειακού διάκενου, π.χ. οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO) με χρωστικές ουσίες ανακαλύφθηκε το 1968 (Gerischer και Tributsch), και το 1976 (Tsubomura) χρησιμοποιήθηκαν ευαισθητοποιημένες ημιαγωγικές επιφάνειες ως φωτοηλεκτρόδια σε ηλιακά στοιχεία με απόδοση μετατροπής 1% [23,207]. Το 1978 (Deb) αναφέρθηκε για πρώτη φορά η χρήση σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες, τα οποία σχηματίζουν ένα λεπτό υμένιο/λεπτή μεμβράνη (thin film) [23]. Τελικά, η βασική ιδέα που επικράτησε για την κατασκευή φ/β στοιχείων (DSSCs) είναι η χρήση ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών υλικών μεγάλου ενεργειακού διάκενου (π.χ. ZnO, TiO₂, Nb₂O₅) “βυθισμένα” σε ηλεκτρολύτη [208,212].

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) είναι το καταλληλότερο υλικό για την κατασκευή φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (DSSCs) λόγω κυρίως της ιδιότητας της επιφάνειάς του, να αντιστέκεται στη συνεχή μεταφορά ηλεκτρονίων λόγω απορρόφησης φωτονίων από το υπεριώδες φάσμα. Έτσι λοιπόν, με την ενσωμάτωση χρωστικών ουσιών στην επιφάνεια των μορίων TiO₂ επηρεάζεται το φάσμα απορρόφησης του φ/β στοιχείου (διευρύνεται), κάτι το οποίο καθορίζει την απόδοση μετατροπής. [208,239] Κάποια επιπλέον πλεονεκτήματα του (TiO₂) είναι το χαμηλό κόστος και η μεγάλη διαθεσιμότητα του υλικού, η υψηλή σταθερότητα του, το ευνοϊκό ενεργειακό διάκενο του, όπως επίσης ότι πρόκειται για ένα μη-τοξικό (φιλικό στο περιβάλλον) και βιοσυμβατό υλικό. [209,237,239]

Το πιο σημαντικό επίτευγμα στην εξέλιξη των *φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (dye-sensitized solar cells, DSSCs)* πραγματοποιήθηκε το 1991 από τους Gratzel και O' Regan, οι οποίοι κατασκεύασαν ένα φ/β στοιχείο με σχετικά υψηλή απόδοση (7.1% [209,211]) και ουσιαστικά καθιέρωσαν την έννοια των

φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (*dye-sensitized solar cells, DSSCs*) τα οποία πήραν την ονομασία “*Gratzel στοιχεία*” [23,210]. Σε αυτά τα “*dye-sensitized solar cells*” χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ευαισθητοποιημένα στην επιφάνειά τους με κατάλληλη και αποτελεσματική χρωστική ουσία. Η χρωστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν το “σταθερό ρουθίνιο (*Ru*) 11”. [63] Εξαιτίας της χρήσης των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων TiO_2 , τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται και ως “*νανοκρυσταλλικά φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία (nanocrystalline dye-sensitized solar cells)*”[211].

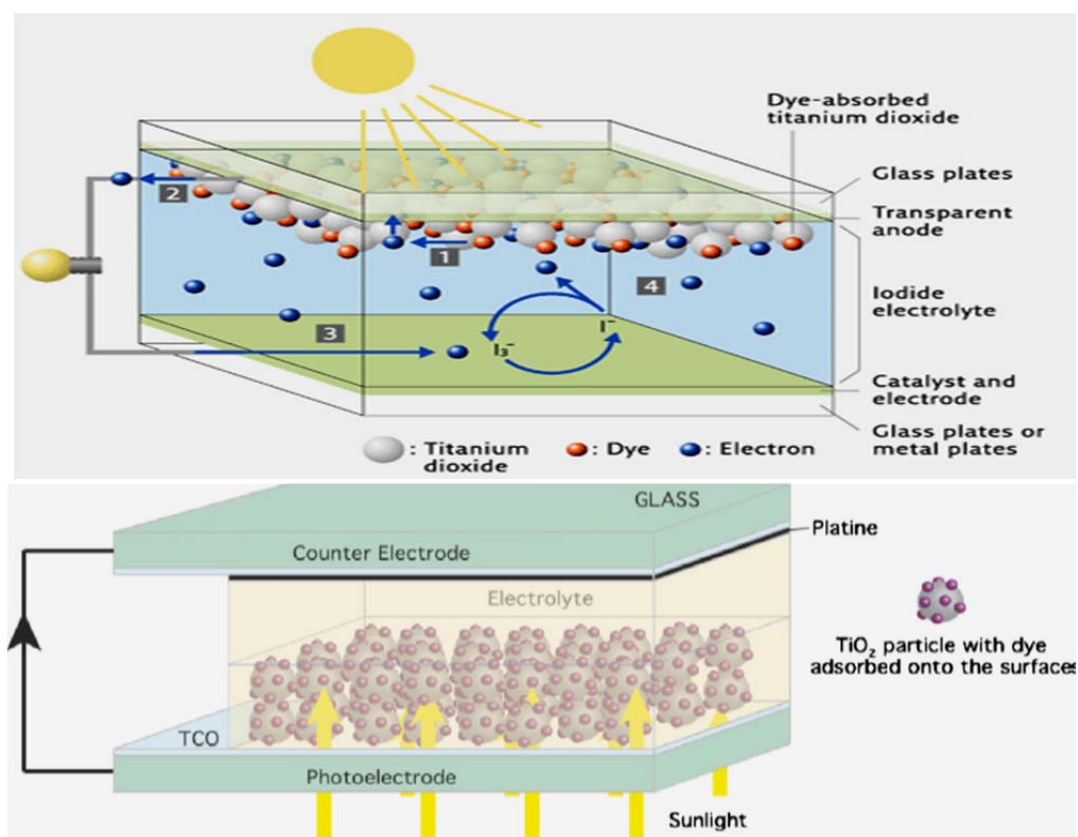
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα ευαισθητοποιημένα νανοσωματίδια TiO_2 σχηματίζουν λεπτά υμένια (*thin films*). Αυτά τα υμένια (μεμβράνες) τοποθετούνται ανάμεσα σε δύο *TCO* ηλεκτρόδια από γυαλί (*transparent conductive oxide glass*). Ένα διαφανές αγώγιμο ηλεκτρόδιο που συμπεριφέρεται ως άνοδος (φωτοηλεκτρόδιο, *transparent anode*), και ένα ηλεκτρόδιο καλυμμένο από λευκόχρυσο (*platinum, Pt*) που συμπεριφέρεται ως καταλυτικός αγωγός (αντιηλεκτρόδιο, κάθοδος, *catalyst and electrode*). Και τα δύο ηλεκτρόδια στηρίζονται σε γυάλινα (ή μεταλλικά) υποστρώματα. Ανάμεσα στο λεπτό υμένιο και στο ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου τοποθετείται ένας ηλεκτρολύτης για τη μεταφορά των φορέων (εικόνα 6.2-1). [10,64]



Εικόνα 6.2-1: Η δομή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ευαισθητοποιημένο με χρωστικές ουσίες (*dye-sensitized solar cell*) [64,214].

Στα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία, η απορρόφηση των φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας (τα οποία οδηγούν στην παραγωγή εξιτονίων και συνεπώς ελεύθερων ηλεκτρονίων-οπών) και η μεταφορά των ελεύθερων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) στα ηλεκτρόδια συμβαίνουν στο ίδιο υλικό, δηλαδή στον ημιαγωγό από το οποίο κατασκευάζεται η φ/β συσκευή. Ως εκ τούτου, το υλικό αυτό πρέπει να συγκεντρώνει καλές ιδιότητες τόσο στην απορρόφηση φωτός όσο και στη μεταφορά των φορέων, κάτι το οποίο είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Αντίθετα, η τεχνολογία των *φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων* (*dye-sensitized solar cells*) ξεχωρίζει τις δύο αυτές διαδικασίες, καθώς η απορρόφηση φωτός και η παραγωγή των ελεύθερων φορέων πραγματοποιείται στα μόρια των χρωστικών ουσιών (*dye molecules*) που βρίσκονται στις επιφάνειες των ευαισθητοποιημένων νανοσωματιδίων TiO_2 , ενώ η μεταφορά των ελεύθερων φορέων πραγματοποιείται μέσω του ημιαγωγού/νανοσωματίδια (μεταφορά ηλεκτρονίων προς το φωτοηλεκτρόδιο) και του ηλεκτρολύτη (μεταφορά οπών προς το αντιηλεκτρόδιο Pt) (εικόνα 6.2-3). [207,215]

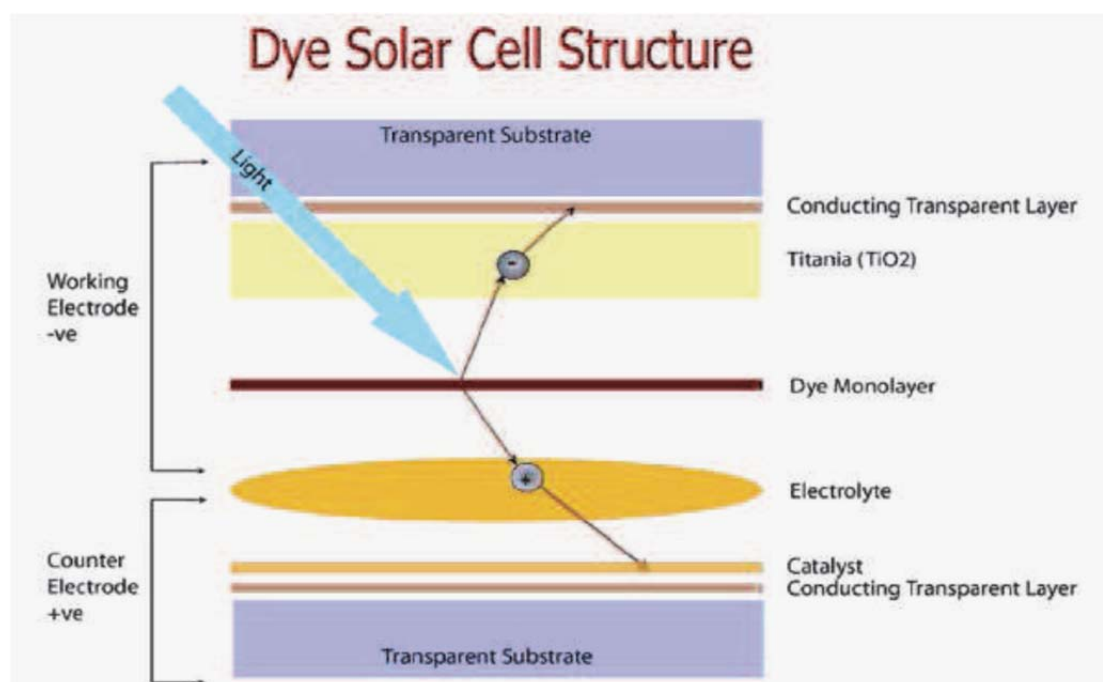
Συνεπώς, η απορρόφηση του ηλιακού φάσματος στο φ/β στοιχείου μπορεί να βελτιστοποιηθεί μέσω της κατάλληλης επιλογής της χρωστικής ουσίας ξεχωριστά, και η μεταφορά των φορέων μπορεί να βελτιωθεί ανάλογα με τη σύνθεση του ημιαγωγού και του ηλεκτρολύτη [207].



Εικόνα 6.2-2: Η δομή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου ευαισθητοποιημένο με χρωστικές ουσίες (*dye-sensitized solar cell*) και η μεταφορά φορέων [207,213].

Η απόδοση των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (DSSCs) εξαρτάται κυρίως από την *χρωστική ουσία* που χρησιμοποιείται για την ευαισθητοποίηση των ημιαγωγών, το *ενεργειακό διάκενο* των ημιαγωγικών υλικών και το είδος του *ηλεκτρολύτη*. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση μετατροπής αυξάνεται με την επιλογή κατάλληλης χρωστικής ουσίας (π.χ. ρουθίνιο Ru) και με την χρησιμοποίηση ημιαγωγών μεγάλου ενεργειακού διακένου (π.χ. TiO₂, ZnO, Nb₂O₅). [208]

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνταν ευρέως στα *dye-sensitized solar cells* ήταν *υγρές (liquid)* μορφής, λόγω της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητάς τους και της υψηλής απόδοσης ενεργειακής μετατροπής σε σχέση με άλλα είδη ηλεκτρολυτών [216,217]. Τα φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία που βασίζονται σε υγρούς ηλεκτρολύτες έχουν φτάσει αποδόσεις ως και 10% [23]. Ωστόσο, η διαρροή και η εξάτμιση του υγρού ηλεκτρολύτη δημιουργεί δυσκολίες στο σφράγισμα και στη μακροπρόθεσμη φωτοχημική σταθερότητα της φ/β συσκευής [23,216]. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα έχουν αρχίσει ήδη και χρησιμοποιούνται πηκτοί (gel) ηλεκτρολύτες, ηλεκτρολύτες στέρεας (solid) φάσης, ιοντικοί υγροί (ionic liquid) ηλεκτρολύτες ή οργανικοί ημιαγωγοί τύπου-p ως ηλεκτρολύτες [23,64,216].



Εικόνα 6.2-3: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας και της μεταφοράς των ελεύθερων φορέων σε ένα φωτοευαισθητοποιημένο ηλιακό στοιχείο (dye-sensitized solar cell) [218].

Γενικά, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία βασίζονται στο διαχωρισμό φορέων στη διεπιφάνεια δύο υλικών. Στα συμβατικά φ/β στοιχεία ο διαχωρισμός αυτός συμβαίνει στην ένωση p-n η οποία σχηματίζεται από τη στενή επαφή ενός ημιαγωγικού υλικού τύπου p με ένα ημιαγωγικό υλικό τύπου n. Στα φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία (*dye-sensitized solar cells*) δεν χρησιμοποιείται η ένωση p-n και ο διαχωρισμός των φορέων (εξιτονίων)

πραγματοποιείται στο σημείο διεπαφής (διεπιφάνειες) μεταξύ των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων TiO_2 και των μορίων των χρωστικών ουσιών. [219]

Προς το παρόν, τα *φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία* (*dye-sensitized solar cells, DSSCs*) επιδεικνύουν αποδόσεις μετατροπής ακόμα και μεγαλύτερες του 11% και ως εκ τούτου η τεχνολογία αυτή έχει αρχίσει να είναι σε θέση να ανταγωνιστεί τις συμβατικές τεχνολογίες φ/β στοιχείων [211]. Τα πλεονεκτήματα των *DSSCs* είναι η υψηλή απόδοση μετατροπής, οι απλές και φθηνές διαδικασίες κατασκευής τους, οι χαμηλές θερμοκρασίες τεχνικές κατασκευής που χρησιμοποιούνται, το χαμηλό κόστος παραγωγής των ευαισθητοποιημένων υλικών, η δυνατότητα σχεδιασμού σε εύκαμπτα μεταλλικά φύλλα [208,216]. Τα ελκυστικά αυτά πλεονεκτήματα έχουν δημιουργήσει ένα μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον για αυτή την τεχνολογία κατά την τελευταία δεκαετία και έχουν ανοίξει το δρόμο για την είσοδο τους στην παγκόσμια αγορά φωτοβολταϊκών τα επόμενα χρόνια [209,216].

Τα *DSSCs* θεωρούνται ως η περισσότερο υποσχόμενη εναλλακτική τεχνολογία σε σχέση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία [220]. Για παράδειγμα, η απόδοση μετατροπής των *DSSCs* είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη των φ/β στοιχείων λεπτών υμενίων που χρησιμοποιούν άμορφο πυρίτιο (~10%), με τη διαφορά ότι τα *DSSCs* μπορούν να κατασκευαστούν με πολύ χαμηλότερο κόστος [23]. Ειδικότερα, κατά την κατασκευή ενός *dye-sensitized* ηλιακού στοιχείου καταναλώνεται 40% λιγότερη ενέργεια σε σχέση με την κατασκευή ενός φ/β στοιχείου άμορφου πυριτίου (a-Si). Τέλος, οι χαμηλού κόστους διαδικασίες κατασκευής και τα φθηνά υλικά που χρησιμοποιούνται, μπορούν να επιτύχουν κόστος κατασκευής μικρότερο του 1\$/pW (peak Watt= κόστος κατασκευής ενός ή περισσότερων (των απαιτούμενων δηλαδή) φ/β στοιχείων για την παραγωγή 1W όταν δέχεται ακτινοβολία πυκνότητας $1\text{kW}/\text{m}^2$). [218]

Ωστόσο, η μη-διατεταγμένη δομή μεταξύ των νανοσωματιδίων τιτανίου (TiO_2) οδηγεί σε αυξημένη διασκόρπιση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και συνεπώς μειώνει την κινητικότητα των ηλεκτρονίων. Αυτή η δυσκολία στη μεταφορά ηλεκτρονίων αποτελεί έναν περιοριστικό παράγοντα για την κατασκευή φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (*dye-sensitized solar cells*) με υψηλότερες αποδόσεις. Για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων μετατροπής, τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες τιτανίου (*nanotubes TiO_2*) στη θέση των νανοσωματιδίων TiO_2 , και πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται διατεταγμένες συστοιχίες νανοσωλήνων TiO_2 . [238] Η επιμήκης μορφολογία και η διατεταγμένη/σταθερή δομή αυτών των νανοσωλήνων παρέχει ιδανικές και άμεσες διαδρομές για την κίνηση των ηλεκτρονίων. Ως εκ τούτου, βελτιώνεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων προς το φωτοηλεκτρόδιο, με

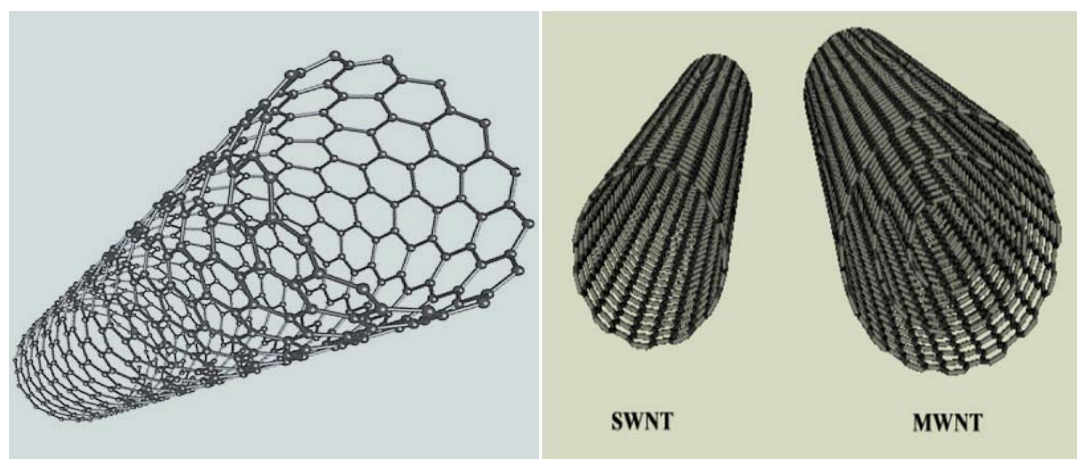
αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις. [238,240] Η τεχνολογία αυτή θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω στην υποενότητα 6.3.2.

6.3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοσωλήνων (nanotube solar cells, NSCs)

6.3.1. Φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotube solar cells, CNSCs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes, CNT*) είναι υλικά δύο διαστάσεων τα οποία οδηγούν σε μονοδιάστατες νανοδομές [15]. Όπως έχει αναφερθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes, CNT*) αποτελούν μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα και πρόκειται ουσιαστικά για φουλερένια κυλινδρικού σχήματος. Σχηματίζονται από εξαγωνικά πλέγματα άνθρακα (γραφίτη συγκεκριμένα) τα οποία διπλώνουν σε μία μορφή σαν κλωβός (εικόνα 6.3.1-1). [85,101,151]

Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι είτε μεταλλικοί ή ημιαγωγικοί και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες [63]: (1) στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος ή *μονοφλοιϊκούς σωλήνες (single-walled carbon nanotubes, SWNTs)*, οι οποίοι αποτελούνται από ένα μονό στρώμα γραφίτη τυλιγμένο σε κυλινδρικό σωλήνα και (2) στους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ή *πολυφλοιϊκούς (multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)*, οι οποίοι αποτελούνται από μια συστοιχία από ομόκεντρα κυλινδρικά στρώματα γραφίτη που συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals. [85,101,151]



Εικόνα 6.3.1-1: Το εξαγωνικό κυλινδρικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα (αριστερά) [165], Μονοφλοιϊκοί (SWNTs) – Πολυφλοιϊκοί (MWNTs) νανοσωλήνες άνθρακα (δεξιά) [167].

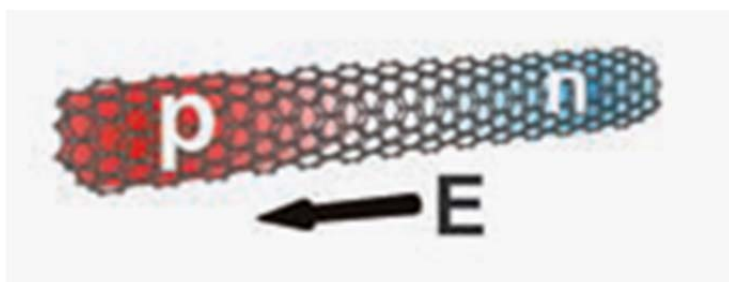
Οι νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes, CNTs*) μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως υλικά κατασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων

λόγω των εξαιρετικών και μοναδικών ιδιοτήτων τους (μηχανικών, οπτικών, καταλυτικών, ηλεκτρονικών, ηλεκτρικών) [63,221], οι οποίες οφείλονται στη σωληνοειδή/κυλινδρική νανοκλίμακας δομή τους [163,222].

- Μία δομή φωτοβολταϊκών στοιχείων που βασίζεται στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι αυτή που κατασκευάστηκε από τους επιστήμονες του “Cornell University” και ονομάζεται φωτοδίοδος (*photodiode*). Πρόκειται για ένα απλό φωτοβολταϊκό στοιχείο που σχηματίζεται από έναν ανεξάρτητο νανοσωλήνα άνθρακα ο οποίος αντικαθιστά το παραδοσιακό πυρίτιο. [224]

Σε αυτή τη φωτοβολταϊκή τεχνολογία οι νανοσωλήνες άνθρακα επικαλύπτονται από συγκεκριμένα p-τύπου και n-τύπου ημιαγωγικά υλικά, σχηματίζοντας έτσι μία ιδανική ένωση p-n [15,63]. Αυτό οφείλεται στους ομοιόμορφους δεσμούς άνθρακα στη δομή του γραφίτη των νανοσωλήνων που αποτρέπουν την εμφάνιση ανεπιθύμητων επιφανειακών καταστάσεων οι οποίες εμποδίζουν τη διέγερση των ηλεκτρονίων προς τη ζώνη αγωγιμότητας [15,223]. Η ένωση p-n που δημιουργείται στο νανοσωλήνα παράγει πολλαπλά ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών) τα οποία στη συνέχεια με την απορρόφηση φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας μετατρέπονται σε φορείς φορτίου (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές). [225,226]

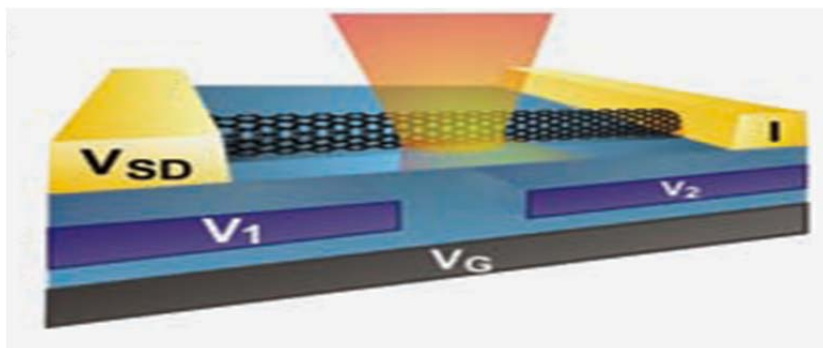
Όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 3, οι φορείς αυτοί (εφόσον δεν επανασυνδεθούν με φορείς αντίθετου προσήμου) μπορούν να βρεθούν στη περιοχή της ένωσης p-n οπότε θα δεχθούν την επίδραση του ενσωματωμένου (εσωτερικού) ηλεκτροστατικού πεδίου (εικόνα 6.3.1-2). Έτσι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου n (εμπρός ηλεκτρόδιο) και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου p (πίσω ηλεκτρόδιο), δημιουργώντας έτσι μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων της διόδου p-n του νανοσωλήνα (φωτοδίοδος) (εικόνα 6.3.1-2). Η εκδήλωση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στα δύο άκρα του νανοσωλήνα αποτελεί μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος. [14] Η μεθοδογία αυτή (ένωση p-n από νανοσωλήνες) ενισχύει και αυξάνει τη διαθέσιμη επιφανειακή περιοχή στην οποία παράγεται ο ηλεκτρισμός [63].



Εικόνα 6.3.1-2: Η ένωση p-n ενός νανοσωλήνα άνθρακα και το ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο E [225].

Πιο συγκεκριμένα, για την κατασκευή της φωτοβολταϊκής συσκευής οι επιστήμονες χρησιμοποίησαν ένα νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος (*single-walled carbon nanotube*) μήκους 3-4μm με διάμετρο από 1.5 ως 3.6nm [226]. Ο νανοσωλήνας ενώνεται με δύο ηλεκτρόδια, τα V1 και V2 (ηλεκτρικές θύρες) (εικόνα 6.3.1-3). Ειδικότερα, στο ένα άκρο του έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο V1 το οποίο κατασκευάζεται από παλλάδιο Pd (p-τύπου) και στο άλλο άκρο του έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο V2 το οποίο κατασκευάζεται από σκάνδιο Sc (n-τύπου). [225,227] Μέσω των ηλεκτροδίων V1 και V2 εφαρμόζεται ένα ενσωματωμένο ηλεκτροστατικό πεδίο (τάσεις αντίθετης πολικότητας σε κάθε ηλεκτρόδιο) κατά μήκος του νανοσωλήνα, με αποτέλεσμα ο νανοσωλήνας να συμπεριφέρεται ως φωτοδίοδος ένωσης p-n [225,226,227].

Η διάταξη του νανοσωλήνα με τα ηλεκτρόδια V1 και V2 τοποθετείται (κατά τα γνωστά) ανάμεσα σε δύο μεταλλικές επαφές/ηλεκτρόδια. Το εμπρός ηλεκτρόδιο / άνοδος από όπου εισέρχεται η ηλιακή ακτινοβολία και το πίσω ηλεκτρόδιο / κάθοδος ή αλλιώς συνολικό ηλεκτρόδιο (global, Vg) (εικόνα 6.3.1-3) [224,225]. Τα ηλεκτρόδια αυτά (όπως και σε όλα τα φ/β στοιχεία) γεφυρώνουν τη σύνδεση μεταξύ του υλικού κατασκευής και του εξωτερικού φορτίου [228]. Συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια και οι οπές που διαχωρίζονται λόγω της εφαρμογής του ενσωματωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου κατευθύνονται και συλλέγονται από αυτά τα ηλεκτρόδια της συσκευής [225,227].



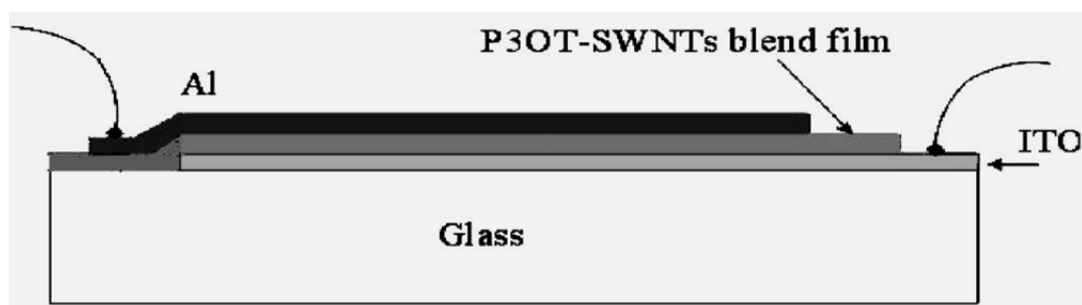
Εικόνα 6.3.1-3: Σχηματική απεικόνιση ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου (φωτοδίοδος) που χρησιμοποιεί έναν ανεξάρτητο νανοσωλήνα άνθρακα ένωσης p-n (στο σχήμα δεν παρουσιάζεται το εμπρός ηλεκτρόδιο) [225].

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα τα δύο ηλεκτρόδια (V1,V2) του ενσωματωμένου εσωτερικού πεδίου και το πίσω ηλεκτρόδιο της συσκευής (Vg) είναι τοποθετημένα σε ένα μονωμένο υπόστρωμα [226].

- Μία πιο πρόσφατη δομή φωτοβολταϊκών στοιχείων που βασίζεται στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι αυτή στην οποία οι νανοσωλήνες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του διάφανου εμπρός ηλεκτροδίου της φ/β συσκευής (άνοδος). Η διαδικασία που ακολουθείται είναι παρόμοια με αυτήν των

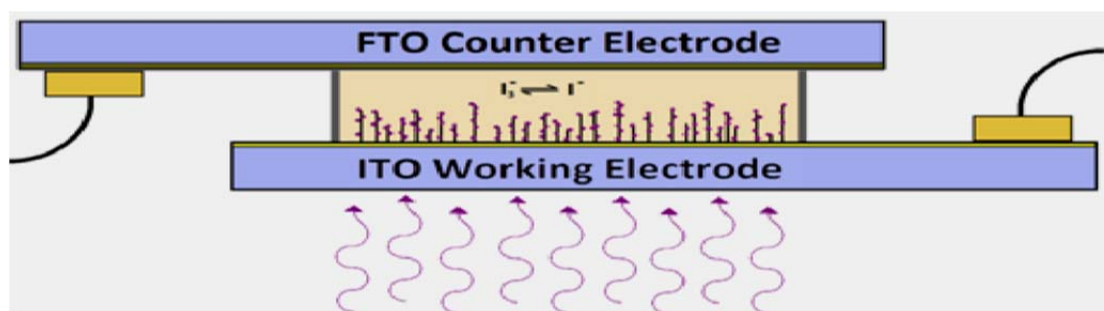
φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (dye-sensitized solar cells) καθώς οι νανοσωλήνες, που ευαισθητοποιούνται με χρωστικές ουσίες, εναπόθετονται σε ένα λεπτό υμένιο (thin film) το οποίο χρησιμεύει στην κατασκευή του διάφανου αγώγιμου ηλεκτροδίου της ανόδου (φωτοηλεκτρόδιο) [85,222,229]. Τα φ/β στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται και ως *φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes based dye-sensitized solar cells)*.

Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (*single-walled carbon nanotubes*) στους οποίους έχει γίνει προσθήκη πολυμερών υλικών (π.χ. 3-octylthiophene, P3OT) στην επιφάνειά τους (πολυμερείς νανοσωλήνες άνθρακα). Οι νανοσωλήνες αυτοί ευαισθητοποιούνται με χρωστικές ουσίες (dyes). Η πιο συνηθισμένη χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται είναι η φθαλοκυανίνη νατρίου (*sodium phthalocyanine, NaPc*) λόγω της εξαιρετικής φωτοαγωγιμότητας και χημικής σταθερότητας της. [231,234] Το κράμα των νανοσωλήνων με το πολυμερές και τη χρωστική ουσία εναποτίθεται σε ένα λεπτό υμένιο (thin film) το οποίο τοποθετείται ανάμεσα σε ένα γυάλινο αγώγιμο ηλεκτρόδιο (άνοδος) κατασκευασμένο από οξείδιο ινδίου κασσιτέρου (*indium tin oxide, ITO*) και σε ένα ηλεκτρόδιο (κάθοδος) κατασκευασμένο από αργίλιο/αλουμίνιο (*aluminum, Al*) (εικόνα 6.3.1-4) [85,229,230].



Εικόνα 6.3.1-4: Η κατασκευαστική δομή ενός “carbon nanotubes dye-sensitized solar cell” στο οποίο δεν φαίνεται ο ηλεκτρολύτης [231].

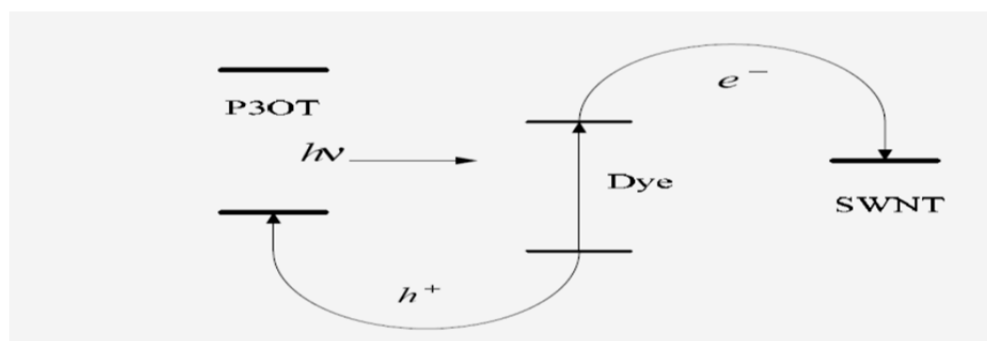
Ανάμεσα στο λεπτό υμένιο των νανοσωλήνων άνθρακα και στο ηλεκτρόδιο αργιλίου τοποθετείται ένας ηλεκτρολύτης (εικόνα 6.3.1-5) [230,233]. Και τα δύο ηλεκτρόδια στηρίζονται σε γυάλινα (ή μεταλλικά) υποστρώματα. [229,231,232]



Εικόνα 6.3.1-5: Σχηματική απεικόνιση του φωτοηλεκτροδίου (working electrode) ενός “carbon nanotubes dye-sensitized solar cell” στο οποίο φαίνεται και ο ηλεκτρολύτης [230].

Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και η παραγωγή των ελεύθερων φορέων φορτίου (όπως συμβαίνει και στα συνηθισμένα dye-sensitized solar cells) πραγματοποιείται στα μόρια της χρωστικής ουσίας (NaPc). Ειδικότερα, χρωστική ουσία (dye-NaPc) συμπεριφέρεται ως ο ευαισθητοποιητής, ο οποίος μεταφέρει ηλεκτρόνια στους νανοσωλήνες (οδηγώντας σε αρνητικά φορτισμένους νανοσωλήνες) και οπές στο πολυμερές υλικό (εικόνα 6.3.1-6). Δηλαδή, οι νανοσωλήνες συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων και το πολυμερές ως δότης ηλεκτρονίων. Η μεταφορά των φορέων φορτίου στα ηλεκτρόδια πραγματοποιείται μέσω του πολυμερούς για τις οπές και μέσω των νανοσωλήνων για τα ηλεκτρόνια. [85,234]

Οι νανοσωλήνες παρέχουν υψηλό ηλεκτρικό πεδίο στις διεπιφάνειες μεταξύ νανοσωλήνα και πολυμερούς το οποίο ενισχύει τον διαχωρισμό των εξιτονίων (αποδέσμευση ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών). Με την ενσωμάτωση NaPc-φωτοευαισθητοποιημένων πολυμερών νανοσωλήνων σε φ/β στοιχεία αυξάνεται σημαντικά η ηλιακή απορρόφηση του ενεργού στρώματος (κυρίως στην υπεριώδη και κόκκινη περιοχή), οδηγώντας σε πολύ υψηλότερο ρεύμα βραχυκύκλωσης. [85,234]

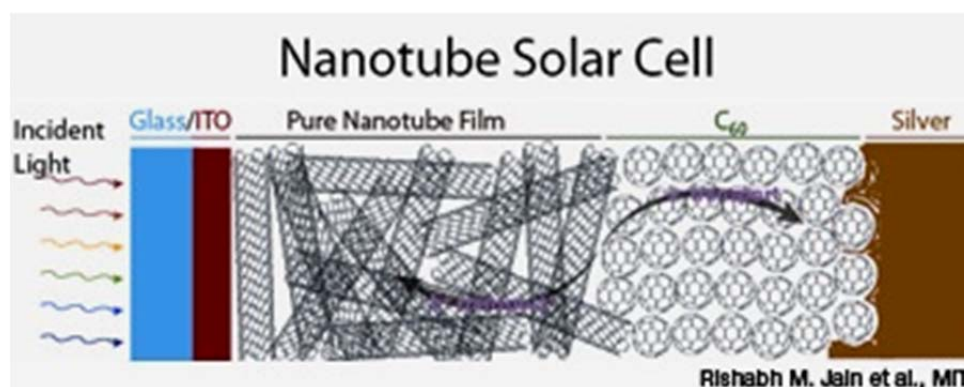


Εικόνα 6.3.1-6: Η ευαισθητοποίηση ενός ηλιακού στοιχείου πολυμερούς νανοσωλήνα μέσω του διαχωρισμού των φορέων φορτίου από τη χρωστική ουσία στο πολυμερές (οπές) και στους νανοσωλήνες (ηλεκτρόδια) [234].

Ωστόσο, η τάση ανοικτοκύκλωσης μίας φ/β συσκευής που χρησιμοποιεί ευαισθητοποιημένους νανοσωλήνες είναι 0.55V, η οποία είναι κατά 0.2V μικρότερη από μία συσκευή που χρησιμοποιεί αμιγής (non-sensitized) νανοσωλήνες, όπως επίσης και ο συντελεστής πλήρωσης των ευαισθητοποιημένων φ/β συσκευών ο οποίος είναι και αυτός μικρότερος [234]. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι ότι για την επίτευξη μιας ικανοποιητικής τιμής αγωγιμότητας απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωλήνων σε σχέση με τα φ/β στοιχεία που χρησιμοποιούν μη-ευαισθητοποιημένους (αμιγής) νανοσωλήνες [85].

Οι αποδόσεις μετατροπής που έχουν επιτευχθεί με βάση την παραπάνω τεχνολογία είναι μέχρι τώρα μεταξύ 3-4%, οι οποίες είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες που επιτυγχάνουν οι συμβατικές τεχνολογίες φωτοβολταϊκών [63,229].

• Για την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης μετατροπής των φωτοβολταϊκών στοιχείων που βασίζονται στους νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται μία νέα διάταξη φ/β συσκευής. Η διάταξη αυτή χρησιμοποιεί πολυμερείς νανοσωλήνες (μη-ευαισθητοποιημένους) οι οποίοι συνήθως είναι πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes). Το εμπρός ηλεκτρόδιο (*working electrode*) αποτελείται από ένα γυάλινο υπόστρωμα πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί ένα στρώμα από οξείδιο ινδίου κασσιτέρου (*indium tin oxide, ITO*) το οποίο βρίσκεται σε στενή επαφή με ένα λεπτό υμένιο (thin film πάχους 100nm) από νανοσωλήνες (εικόνα 6.3.1-7). Το πίσω ηλεκτρόδιο (*counter electrode*) κατασκευάζεται από αργίλιο (Al) ή λευκόχρυσο (Pt) και στηρίζεται και αυτό σε ένα γυάλινο (ή μεταλλικό) υπόστρωμα. Ανάμεσα στη λεπτή μεμβράνη των νανοσωλήνων και στο πίσω ηλεκτρόδιο τοποθετείται ένα στρώμα από μόρια σφαιρικών φουλερενίων (C_{60}) (εικόνα 6.3.1-7). [85,235,236]



Εικόνα 6.3.1-7: Η δομή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου που βασίζεται σε ένα στρώμα από πολυμερείς νανοσωλήνες και σε ένα στρώμα από μόρια φουλερενίων [235].

Η στενή επαφή του λεπτού υμένιου νανοσωλήνων με το στρώμα των φουλερενίων συνιστά μία ένωση p-n. Πιο συγκεκριμένα, η λεπτή μεμβράνη νανοσωλήνων συμπεριφέρεται ως υλικό p-τύπου, δηλαδή έχει πλεόνασμα οπών και μέσω αυτής μεταφέρονται οι οπές προς το εμπρός ηλεκτρόδιο (άνοδος). Από την άλλη, το στρώμα μορίων C_{60} συμπεριφέρεται ως υλικό n-τύπου, δηλαδή έχει πλεόνασμα ηλεκτρονίων και μέσω αυτού μεταφέρονται τα ηλεκτρόνια προς το πίσω ηλεκτρόδιο (κάθοδος). [85,235,236]

Με τη χρήση της παραπάνω τεχνολογίας (πολυμερών νανοσωλήνων/φουλερενίων) αυξάνεται τόσο η τάση ανοικτοκύκλωσης όσο και το ρεύμα βραχυκυκλώσεως σε σχέση με τις φ/β συσκευές (πολυμερών/φουλερενίων) που δεν χρησιμοποιούν νανοσωλήνες [236]. Επίσης, τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που χρησιμοποιούν νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes) φαίνεται να μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις μετατροπής περίπου 7% [85].

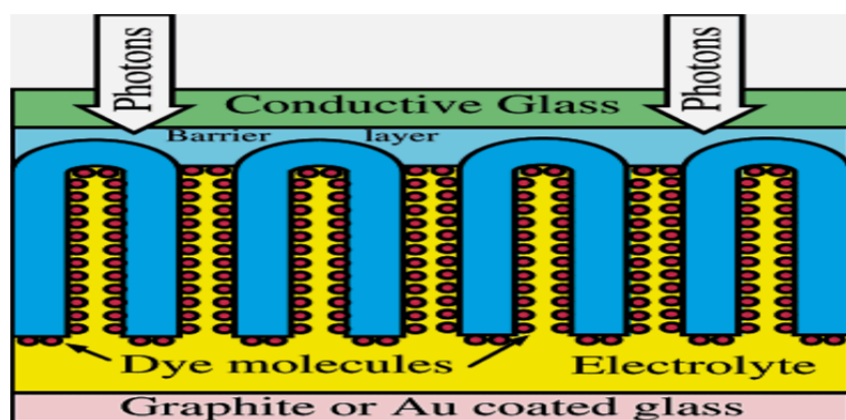
- Οι *νανοσωλήνες άνθρακα* μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης και για την κατασκευή του *πίσω ηλεκτροδίου (counter electrode)* μίας φωτοβολταϊκής συσκευής. Το πιο συνηθισμένο ημιαγωγικό υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του πίσω ηλεκτροδίου (καθόδου) μίας φ/β διάταξης είναι ο λευκόχρυσος (Pt). [241,242] Λόγω των καλών καταλυτικών ιδιοτήτων και της υψηλής αγωγιμότητας του ημιαγωγού αυτού, τα φ/β στοιχεία που κατασκευάζονται από λευκόχρυσο (Pt) επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις [241]. Ωστόσο, η κατασκευή ενός ηλεκτροδίου από λευκόχρυσο είναι αρκετά δαπανηρή και αυξάνει σημαντικά το κόστος του φ/β στοιχείου, αποτρέποντας έτσι τη χρήση τέτοιων φ/β στοιχείων σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές [222,241]. Για την κατασκευή φθηνών, ελαφρών και εύκαμπτων πίσω ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται *νανοσωλήνες άνθρακα*, και περισσότερο οι *νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes)* [222].

6.3.2. Φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοσωλήνων τιτανίου (titanium nanotube solar cells, Ti NSCs)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοσωλήνων τιτανίου ανήκουν στην κατηγορία των *φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (dye-sensitized solar cells)*. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂ nanotubes) οι οποίες έχουν ευαισθητοποιηθεί με κατάλληλες χρωστικές ουσίες για τη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης. [237,238] Οι πιο συνηθισμένες χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι οι φθαλοκυανίνες μετάλλων (π.χ. φθαλοκυανίνη κοβάλτιου, CoPc) λόγω της διευρυμένης ζώνης απορρόφησης φωτονίων, της εξαιρετικής χημικής και θερμικής σταθερότητας τους, και επειδή έχουν τις κατάλληλες ιδιότητες οξειδοαναγωγής για την ευαισθητοποίηση ημιαγωγών μεγάλου ενεργειακού διακένου (π.χ. TiO₂) [237].

Πιο συγκεκριμένα, η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών αυτών χρησιμοποιεί διατεταγμένες συστοιχίες από νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) οι οποίες εναποθέτονται σε ένα πολύ λεπτό υμένιο (thin film). Το λεπτό υμένιο των νανοσωλήνων επικαλύπτει ένα γυάλινο υπόστρωμα, κατασκευασμένο από οξείδιο κασσίτερου με προσμίξεις ιόντων φθορίου (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO), και έτσι προκύπτει το εμπρός ηλεκτρόδιο/φωτοηλεκτρόδιο (*φωτοάνοδος*). [237,238] Η δομή αυτών των φωτοβολταϊκών στοιχείων (εικόνα 6.3.2-1) είναι η ίδια με των “κλασικών” φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (dye-sensitized solar cells) που περιγράψαμε στην ενότητα 6.2., με τη διαφορά ότι στη θέση των νανοσωματιδίων τιτανίου (TiO₂) χρησιμοποιούνται οι διατεταγμένες συστοιχίες νανοσωλήνων τιτανίου (TiO₂) [85].

Το πίσω ηλεκτρόδιο (κάθοδος) αποτελείται από ένα γυάλινο υπόστρωμα το οποίο έχει επικαλυφθεί από γραφίτη ή λευκόχρυσο (Pt), και ανάμεσα σε αυτό και στους νανοσωλήνες παρεμβάλλεται ένας ηλεκτρολύτης (εικ. 6.3.2-1). [238]



Εικόνα 6.3.2-1: Η δομή ενός φωτοευαισθητοποιημένου ηλιακού στοιχείου (dye-sensitized solar cell) που βασίζεται σε διατεταγμένες συστοιχίες νανοσωλήνων τιτανίου (TiO_2) [238].

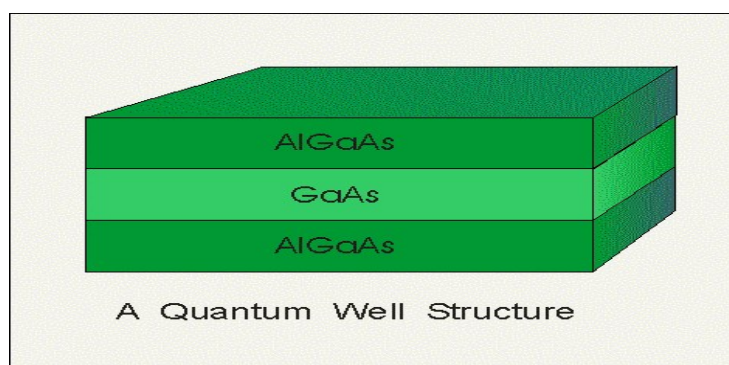
Τα φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία (dye-sensitized solar cells) που χρησιμοποιούν νανοσωλήνες τιτανίου (titania nanotubes) επιτυγχάνουν υψηλότερες αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας από αυτά που χρησιμοποιούν νανοσωματίδια τιτανίου (titania nanoparticles). Αυτό οφείλεται στην εξαιρετική ικανότητα μεταφοράς ελεύθερων φορέων (ηλεκτρονίων) των νανοσωλήνων και στις αξιοσημείωτες φωτο-καταλυτικές ιδιότητες τους. Οι νανοσωλήνες τιτανίου (TiO_2) αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την κατασκευή ηλεκτροδίων (φωτοηλεκτροδίων) καθώς επιτυγχάνουν αξιοσημείωτες αποδόσεις ως και πέντε φορές υψηλότερες σε σχέση με τα “τυπικά” φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία που χρησιμοποιούν νανοσωματίδια TiO_2 . Διάφορα πειράματα έχουν δείξει ότι με τη χρήση συστοιχιών από νανοσωλήνες τιτανίου είναι πιθανό να επιτευχθούν αποδόσεις φωτομετατροπής ως και 31% με μία αύξηση του μήκους των νανοσωλήνων. [85,237,238]

6.4. Φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών πηγαδιών (quantum well solar cells)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία κβαντικών πηγαδιών (quantum well solar cells) αποτελούν τα υψηλότερης απόδοσης φωτοβολταϊκά στοιχεία νανοδομών που έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα [243]. Αυτός ο τύπος φ/β στοιχείων βασίζεται στα πηγάδια δυναμικού (κβαντικά πηγάδια – quantum wells) τα οποία δημιουργούνται από μία ένωση p-i-n ημιαγωγών υλικών [244,245]. Η ένωση p-i-n σχηματίζεται όταν ανάμεσα σε ένα p-τύπου και σε ένα n-τύπου ημιαγωγικό υλικό ενσωματώνεται ένα ενδιάμεσο (intrinsic-“i”) στρώμα ενός ημιαγωγού υλικού με διαφορετικό ενεργειακό διάκενο [246].

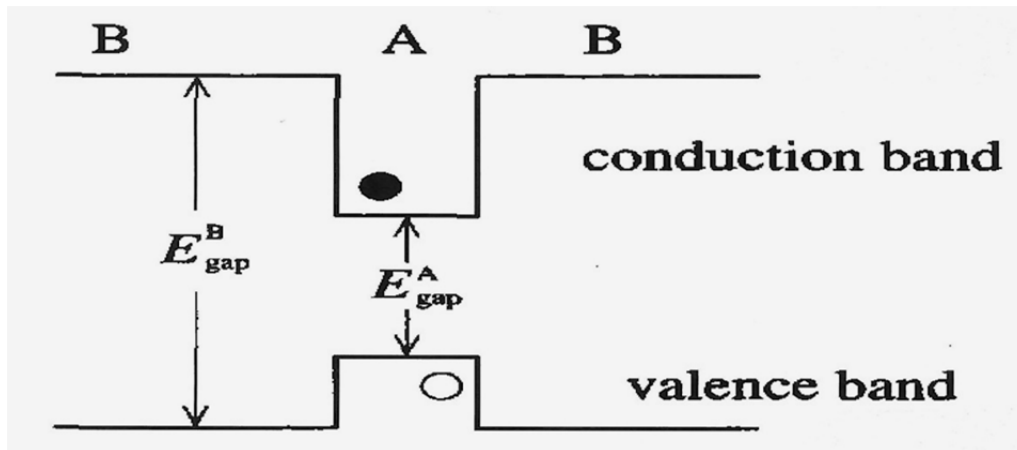
Πιο συγκεκριμένα, η δομή *p-i-n* που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων κβαντικών πηγαδιών αποτελείται από δύο στρώματα ημιαγωγού υλικού μεγάλου ενεργειακού διακένου, ανάμεσα στα οποία ενσωματώνεται ένα ενδιάμεσο πολύ λεπτό στρώμα από κάποιο ημιαγωγό υλικό μικρότερου ενεργειακού διακένου [244,245]. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή των στρωμάτων αυτών είναι ενώσεις στοιχείων από τις στήλες III-V (A) του περιοδικού πίνακα, με πιο συνηθισμένα το αρσενικούχο γάλλιο (*GaAs*) και παράγωγα κράματα όπως το αρσενικούχο γάλλιο-αργίλιο (*AlGaAs*) και το αρσενικούχο γάλλιο-ίνδιο (*InGaAs*) [15].

Η πιο συνηθισμένη δομή που παράγει κβαντικό πηγάδι είναι αυτή στην οποία ένα στρώμα από αρσενικούχο γάλλιο (*GaAs*) ενσωματώνεται ανάμεσα σε δύο στρώματα από αρσενικούχο γάλλιο-αργίλιο (*AlGaAs*) (εικόνα 6.4-1) [244,247]. Το πάνω στρώμα *AlGaAs* νοθεύεται (doping) κατάλληλα και αναπτύσσεται ως υλικό τύπου *n*, ενώ το κάτω στρώμα νοθεύεται (doping) και αναπτύσσεται ως υλικό τύπου *p* [249].



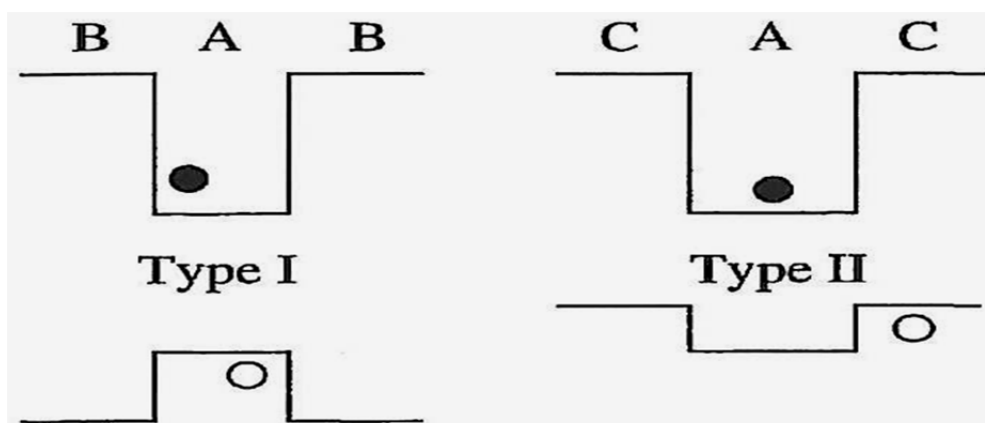
Εικόνα 6.4-1: Η *p-i-n* ένωση της δομής του κβαντικού πηγαδιού [248].

Το ενεργειακό διάκενο ενός υλικού (όπως έχει αναφερθεί ήδη σε προηγούμενα κεφάλαια αναλυτικά) αντιπροσωπεύει την διαφορά ενεργειακού επιπέδου μεταξύ της ζώνης σθένους (valence band–VB) και της ζώνης αγωγιμότητας (conduction band–CB). Το ενεργειακό διάκενο (χάσμα) $E_{g,B}$ του *AlGaAs* είναι περίπου 1.92 eV ανάλογα με την ακριβή σύσταση (*x*) των χημικών στοιχείων ($Al_xGa_{1-x}As$), ενώ το ενεργειακό διάκενο $E_{g,A}$ του *GaAs* είναι 1.42 eV [249,252]. Έτσι λοιπόν, οι ετεροεπαφές μεταξύ του ημιαγωγού με το μικρότερο και το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα δημιουργούν ένα πηγάδι δυναμικού, ύψους *V* (εικόνα 6.4-2), το οποίο περιορίζει τα ηλεκτρόνια και τις οπές στη περιοχή του υλικού με το μικρότερο ενεργειακό διάκενο (χάσμα). Το ύψος *V* του πηγαδιού καθορίζεται από τη διαφορά που σχηματίζουν οι ζώνες αγωγιμότητας των δύο ημιαγωγών. [252]



Εικόνα 6.4-2: Απεικόνιση του μονοδιάστατου δυναμικού στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) και στη ζώνη σθένους (valence band) για ένα τυπικό απλό κβαντικό πηγάδι (single quantum well) [253].

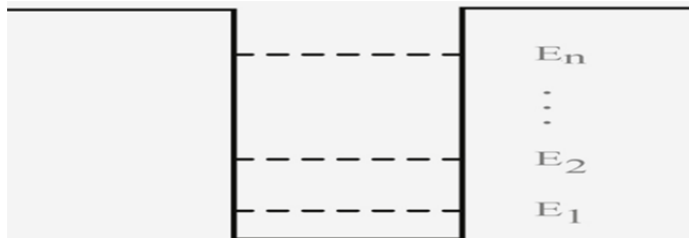
Γενικά, ανάλογα με τα ημιαγωγά υλικά που χρησιμοποιούνται προκύπτουν δύο τύποι κβαντικών πηγαδιών. Στα κβαντικά πηγάδια *τύπου-I*, το ενεργειακό χάσμα του ενδιάμεσου υλικού της δομής (A) βρίσκεται ανάμεσα στο ενεργειακό χάσμα του συμπαγούς υλικού της δομής (B) το οποίο είναι επιπλέον και πιο διευρυμένο (εικόνα 6.4-3). Σαν αποτέλεσμα, οι φορείς (ηλεκτρόνια και οπές) που παγιδεύονται μέσα στην κβαντική δομή περιορίζονται σε κβαντικά πηγάδια του ίδιου υλικού. Αντίθετα, στα κβαντικά πηγάδια *τύπου-II*, η ζώνη σθένους του ενδιάμεσου υλικού (A) βρίσκεται σε πιο χαμηλό ενεργειακό επίπεδο από ότι η ζώνη σθένους του συμπαγούς υλικού (C) (εικόνα 6.4-3), και ως εκ τούτου τα ηλεκτρόνια και οι οπές περιορίζονται σε στρώματα διαφορετικών υλικών. Ο τύπος της κβαντικής δομής εξαρτάται από τα ενεργειακά διάκενα (ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας) των ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται. Ωστόσο, η πιο συνηθισμένη κβαντική δομή είναι η πρώτη (τύπου-I) η οποία κατασκευάζεται από *AlGaAs/GaAs* και χρησιμοποιείται για την κατασκευή φ/β στοιχείων. [252,253]



Εικόνα 6.4-3: Το δυναμικό στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους για ένα τυπικό απλό κβαντικό πηγάδι τύπου-I (αριστερά) και τύπου-II (δεξιά) [253].

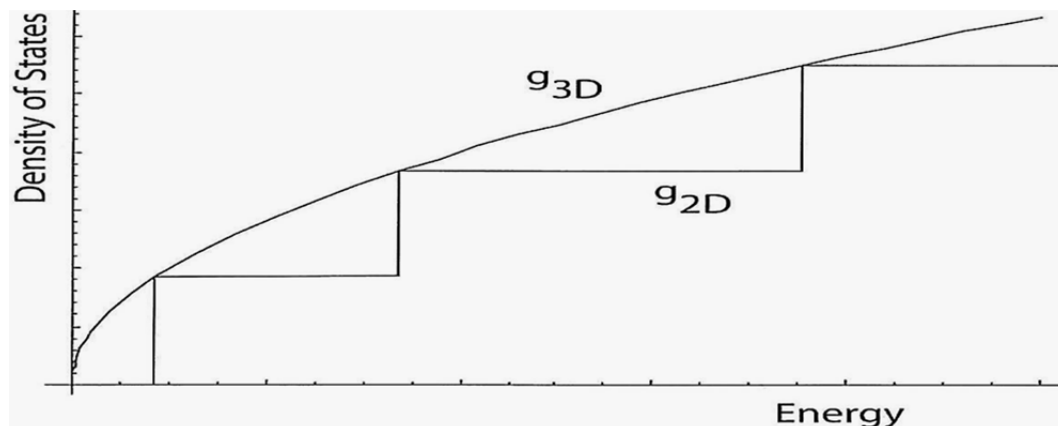
Το πάχος του κβαντικού πηγαδιού (ενδιάμεσο στρώμα GaAs) πρέπει να είναι εξαιρετικά λεπτό, σε διαστάσεις νανοκλίμακας, για να συμβαίνουν τα κβαντικά φαινόμενα μέσω της παγίδευσης των ηλεκτρονίων και των οπών [243,244]. Ο περιορισμός της κίνησης των σωματιδίων (φορέων) του κβαντικού πηγαδιού θεωρούμε ότι ισχύει σε μία μόνο διάσταση (αυτή κατά την οποία αναπτύσσονται οι ημιαγωγοί), ενώ στις άλλες δύο διαστάσεις η κίνηση είναι ελεύθερη [247].

Λόγω των νανομετρικών διαστάσεων, στο κβαντικό πηγάδι (active layer) κυριαρχούν διάφοροι κβαντικοί μηχανισμοί. Ως αποτέλεσμα, τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων μέσα στο πηγάδι δυναμικού ($E < V$) είναι κβαντισμένα, δηλαδή η ζώνη αγωγιμότητας του κβαντικού πηγαδιού έχει διακριτές ενεργειακές καταστάσεις (εικόνα 6.4-4). Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόνια στα κβαντικά πηγάδια έχουν μία πυκνότητα καταστάσεων ενέργειας με διακριτά βήματα στην περιορισμένη διάσταση (έστω άξονας z), ενώ για τις άλλες δύο διαστάσεις τα ενεργειακά φάσματα είναι συνεχή. [243,252]



Εικόνα 6.4-4: Οι διακριτές (κβαντισμένες) ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων ενός κβαντικού πηγαδιού [254].

Αντίθετα, τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων έξω από το πηγάδι δυναμικού ($E > V$) δεν είναι κβαντισμένα για καμία διάσταση. Δηλαδή, τα ενεργειακά φάσματα των ηλεκτρονίων είναι συνεχή και στις τρεις διαστάσεις (εικόνα 6.4-5). Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων είναι επίσης συνεχείς στις ζώνες αγωγιμότητας των συμπαγών υλικών (bulk materials) (εικόνα 6.4-5). [243,252]



Εικόνα 6.4-5: Απεικόνιση της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων ενός συμπαγούς ημιαγωγού υλικού g_{3D} (συνεχές φάσμα και στις 3 διαστάσεις) σε σχέση με μία δομή κβαντικού πηγαδιού g_{2D} (συνεχές φάσμα μόνο στις 2 διαστάσεις) [243].

- Για τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που χρησιμοποιούν κβαντικά πηγάδια (*quantum wells*) ισχύουν τα παρακάτω:

- Όταν στο φωτοβολταϊκό στοιχείο κβαντικών πηγαδιών (*quantum well solar cell*) προσπίπτουν φωτόνια της ηλιακής ακτινοβολίας με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο ($E_{g,B}$) του συμπαγούς υλικού (*AlGaAs*-εξωτερικά στρώματα) τότε το φ/β συμπεριφέρεται σαν ένα συμβατικό στοιχείο. Δηλαδή, απορροφά τα φωτόνια αυτά η ενέργεια των οποίων διεγείρει τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους (και των δύο υλικών) προς τη ζώνη αγωγιμότητας (του συμπαγούς υλικού). Τα ηλεκτρόνια αυτά κινούνται ελεύθερα και παράγουν φωτορεύμα προς τα ηλεκτρόδια της διάταξης. [250]

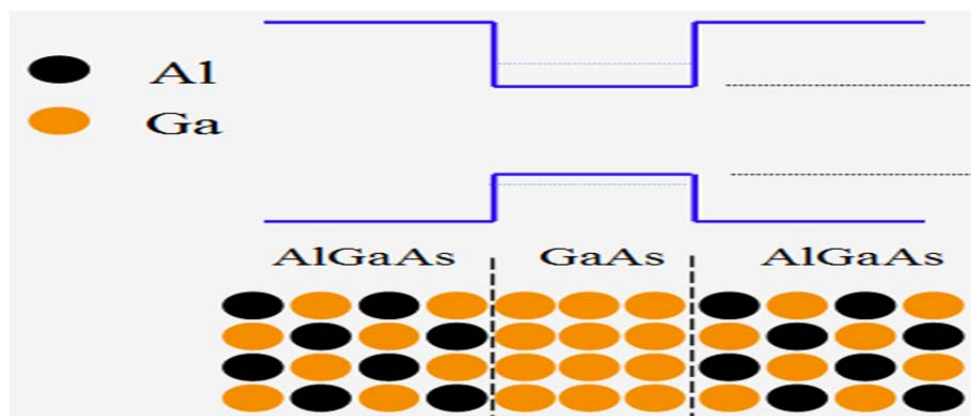
- Ωστόσο, η ύπαρξη του κβαντικού πηγαδιού (πηγάδι δυναμικού) στο υλικό της ενδιάμεσης ζώνης (*GaAs*-ενεργό στρώμα) διευρύνει το φάσμα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς μπορούν να απορροφηθούν και φωτόνια με ενέργεια μικρότερη του ενεργειακού χάσματος ($E_{g,B}$) του συμπαγούς υλικού (*AlGaAs*) αλλά μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ($E_{g,A}$) του ενδιάμεσου υλικού (*GaAs*) [250,251]. Η ενέργεια αυτή των φωτονίων διεγείρει ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας του κβαντικού πηγαδιού τα οποία εγκλωβίζονται στο πηγάδι δυναμικού σε κάποια διακριτή ενεργειακή κατάσταση (εικόνα 6.4-2). [243,250,251] Οι οπές που σχηματίζονται από τη διέγερση των ηλεκτρονίων περιορίζονται από τη ζώνη σθένους του κβαντικού πηγαδιού (εικόνα 6.4-2). [253]

Για να συνεισφέρουν οι φορείς αυτοί (που έχουν εγκλωβιστεί στο πηγάδι δυναμικού) στην παραγωγή φωτορεύματος πρέπει να διαφύγουν από το κβαντικό πηγάδι προς τη ζώνη αγωγιμότητας του συμπαγούς υλικού [243,250,251]. Αυτό μπορεί να συμβεί με τη απορρόφηση της απαιτούμενης ενέργειας για την μετάβαση μέσω διάφορων θερμικών διαδικασιών [243]. Αυτό μπορεί να γίνει για παράδειγμα με την απορρόφηση κάποιων νέων φωτονίων μικρής ενέργειας. Βέβαια, τις περισσότερες φορές η απαιτούμενη θερμική ενέργεια για την “απόδραση” των φορέων από το κβαντικό πηγάδι παρέχεται απλά από το περιβάλλον ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου [243,251]. Επίσης, υπάρχει μία μικρή πιθανότητα κάποιο ηλεκτρόνιο να ξεφύγει από το πηγάδι με το κβαντικό φαινόμενο σήραγγος (*quantum tunnelling*) ακόμα και αν δεν έχει την αρκετή απαιτούμενη ενέργεια [243,255].

- Έτσι λοιπόν, με την ύπαρξη κβαντικών πηγαδιών σε φ/β στοιχεία μπορούν και αξιοποιούνται περισσότερα φωτόνια της ηλιακής ακτινοβολίας αφού μπορούν και απορροφούνται ακόμη και φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας τα οποία δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τα συμπαγή υλικά [244,251]. Τα φωτόνια χαμηλής

ενέργειας όταν δεν απορροφούνται προκαλούν απλώς θερμικές απώλειες χωρίς να συνεισφέρουν στη διέγερση ηλεκτρονίων και στη δημιουργία φωτορεύματος. Με τη χρήση κβαντικών πηγαδιών διερύνεται το φάσμα απορρόφησης των στοιχείων και δημιουργούνται περισσότεροι φορείς φορτίου (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) οι οποίοι παράγουν αυξημένο ρεύμα εξόδου [250,251].

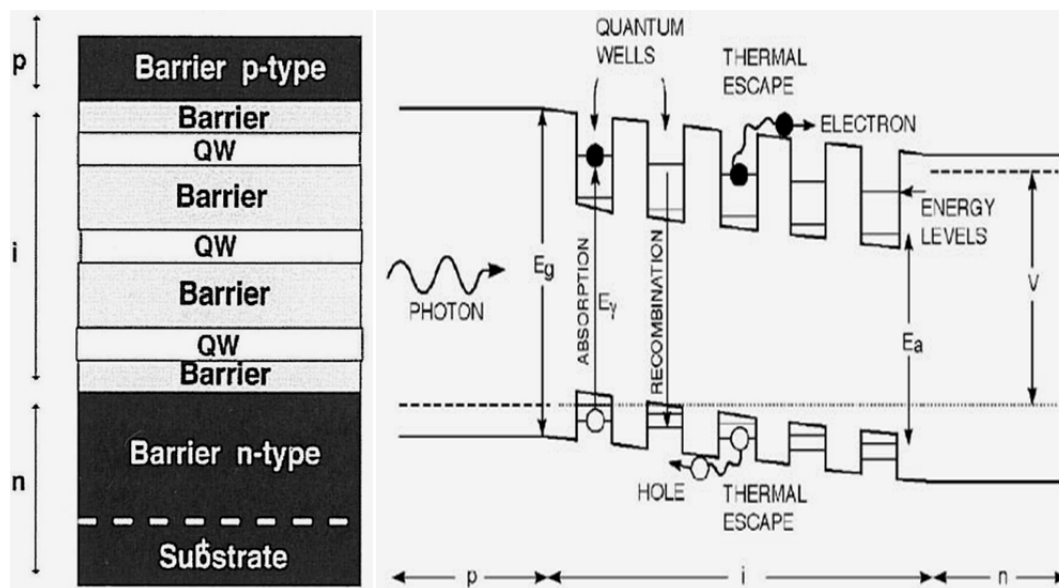
Πιο συγκεκριμένα, το συμπαγές υλικό (AlGaAs) είναι υπεύθυνο περισσότερο για την απορρόφηση φωτονίων με μήκος κύματος μέχρι 700nm, ενώ η απορρόφηση φωτονίων με μεγαλύτερο μήκος κύματος (και συνεπώς μικρότερη συχνότητα και μικρότερη ενέργεια) οφείλεται στο κβαντικό πηγάδι (GaAs) [250,251].



Εικόνα 6.4-6: Αναπαράσταση της δομής του απλού κβαντικού πηγαδιού που σχηματίζεται από δύο ετεροενώσεις AlGaAs / GaAs [256].

- Η πιο συνηθισμένη δομή κβαντικών πηγαδιών που χρησιμοποιείται για την αύξηση της απόδοσης μετατροπής των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι εκείνη που περιέχει περισσότερα από ένα πηγάδια δυναμικού και ονομάζεται δομή πολλαπλών κβαντικών πηγαδιών (*multi-quantum well structure, MQW*) [243,250]. Η δομή αυτή περιλαμβάνει μία ένωση ημιαγωγών p-i-n, όπου στο ενδιάμεσο στρώμα (i-περιοχή) αναπτύσσονται ετεροενώσεις ημιαγωγών (περισσότερες από δύο) και κατ' επέκταση σχηματίζονται πολλαπλά κβαντικά πηγάδια. Οι ετεροενώσεις αυτές αποτελούνται από την εναλλαγή στρωμάτων κάποιου συμπαγούς ημιαγωγού (*barrier*) και πολύ λεπτών (μεγέθους νανοκλίμακας) στρωμάτων από κάποιο ημιαγωγικό υλικό (*QW*) μικρότερου ενεργειακού χάσματος (εικόνα 6.4-7). [243]

Τα πιο συνηθισμένα ημιαγωγά υλικά (χημικές ενώσεις) που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ετεροενώσεων και τη δημιουργία πολλαπλών κβαντικών πηγαδιών είναι τα *GaAsP* (*barrier*) / *InGaAs* (*QW*) [243], τα *AlGaAs* (*barrier*) / *GaAs* (*QW*) [251], τα *InP* (*barrier*) / *InGaAs* (*QW*) [250], *InP* / *InAsP* [243], *InGaN* / *GaN* [257] και Al_xGaAs / Al_yGaAs [244].



Εικόνα 6.4-7: Αναπαράσταση των p-i-n στρωμάτων σε μία δομή πολλαπλών κβαντικών πηγαδιών (αριστερά) – σχηματική απεικόνιση των ενεργειακών ζωνών ενός ηλιακού στοιχείου πολλαπλών κβαντικών πηγαδιών (M-QWSC) [243,251].

Συμπερασματικά, ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο κβαντικών πηγαδιών (*quantum well solar cell*) προκύπτει από την κατασκευή μίας δομής (ένωσης) p-i-n. Η δομή αυτή αποτελείται από δύο συμπαγή ημιαγωγικά υλικά p- και n-τύπου (όπως στα συμβατικά φ/β στοιχεία ένωσης p-n) ανάμεσα στα οποία ενσωματώνεται ένα πολύ λεπτό ενδιάμεσο στρώμα (ενδιάμεση περιοχή 'i'). Στην i-περιοχή αναπτύσσονται τα πηγάδια δυναμικού τα οποία διευρύνουν το φάσμα απορρόφησης του ηλιακού στοιχείου καθώς μπορούν και απορροφούν φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος (δηλαδή χαμηλότερης ενέργειας – ενέργειας μικρότερης του ενεργειακού διακένου του συμπαγούς υλικού). [251] Η i-περιοχή αποτελείται (1) είτε από ένα πολύ λεπτό στρώμα από κάποιο υλικό μικρότερου ενεργειακού διακένου (από το συμπαγές υλικό) στην περίπτωση του απλού κβαντικού πηγαδιού (*single quantum well*), (2) είτε από πολλά λεπτά στρώματα τοποθετημένα ανάμεσα σε κάποιο συμπαγές υλικό μεγαλύτερου ενεργειακού χάσματος στην περίπτωση των πολλαπλών κβαντικών πηγαδιών (*multiple quantum wells*) (εικόνα 6.4-7). [243,253]

Η τάση εξόδου των φωτοβολταϊκών στοιχείων κβαντικών πηγαδιών είναι σχεδόν σταθερή (ή και ελαφρώς μειωμένη) σε σχέση με τα συμβατικά φ/β στοιχεία [244,251]. Ειδικότερα, η τάση εξόδου κυμαίνεται ανάμεσα σε αυτή ενός συμβατικού φ/β στοιχείου ένωσης p-n κατασκευασμένο από το ενδιάμεσο υλικό του κβαντικού πηγαδιού και ενός συμβατικού φ/β κατασκευασμένο από το αντίστοιχο συμπαγές υλικό [250]. Ωστόσο, το ρεύμα εξόδου (ή ρεύμα βραχυκύκλωσης) είναι αυξημένο σε σχέση με τα συμβατικά φ/β στοιχεία ομοενώσεων του συμπαγούς υλικού λόγω της απορρόφησης περισσότερων φωτονίων. Η αύξηση του φωτορεύματος αποτελεί το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της

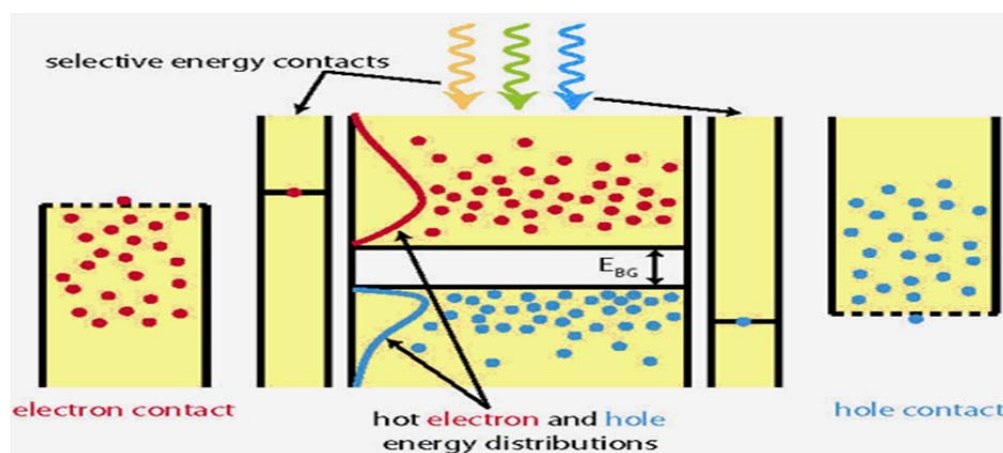
χρήσης κβαντικών πηγαδιών σε ηλιακά στοιχεία και βελτιώνει σημαντικά την απόδοση μετατροπής. [244,251,258]

6.5. Φωτοβολταϊκά στοιχεία θερμών φορέων (hot carrier solar cells)

Η τεχνολογία των *φωτοβολταϊκών στοιχείων θερμών φορέων (hot carrier solar cells)* αποτελεί τη μεγαλύτερη πρόκληση για την κατασκευή φωτοβολταϊκών συσκευών καθώς χρησιμοποιεί *επαφές συγκεκριμένης ενέργειας (energy selective contacts, ESC)* για την μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρισμό ελαχιστοποιώντας την απώλεια ενέργειας (παραγωγή θερμότητας) που σχετίζεται με την απορρόφηση ηλιακών φωτονίων υψηλής ενέργειας. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αυτής της τεχνολογίας επιτυγχάνουν εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις μετατροπής. [12,85,259]

Γενικά, η απορρόφηση φωτονίων υψηλότερης ενέργειας από το ενεργειακό διάκενο (E_{BG}) του ενεργού ημιαγωγικού φωτοβολταϊκού υλικού δημιουργεί φορείς (ηλεκτρόνια και οπές) με περίσσεια κινητικής ενέργειας [12,260]. Αυτή η επιπλέον ενέργεια των φωτοπαραγόμενων φορέων στα ηλιακά στοιχεία συνήθως χάνεται ως θερμότητα (*thermalisation*) όταν αυτοί οι θερμοί φορείς έρχονται σε επαφή με του κρύους φορείς στα μεταλλικά ηλεκτρόδια της διάταξης [261,264].

Η βασική ιδέα της κατασκευής *φ/β στοιχείων θερμών φορέων (hot carrier solar cells)* είναι η τοποθέτηση ειδικών μεμβρανών (*energy selective contacts*) ανάμεσα στο ενεργό φ/β υλικό (*absorber*) και στα μεταλλικά ηλεκτρόδια (electron - hole contacts) [262]. Οι επαφές αυτές (*energy selective contacts, ESC*) συμπεριφέρονται ως φίλτρα ενέργειας αφήνοντας να περάσουν προς τα ηλεκτρόδια μόνο οι φορείς με ενέργεια εντός ενός πολύ στενού εύρους (εικόνα 6.5-1). Οι φορείς που έχουν διαφορετική ενέργεια αντανακλάνε πίσω στο ενεργό υλικό (*absorber*). Συνεπώς, από την επιπλέον κινητική ενέργεια των θερμών φορέων χάνεται μόνο ένα μικρό μέρος κατά την επαφή τους με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια. [261]



Εικόνα 6.5-1: Σχηματική απεικόνιση και διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου θερμών φορέων (hot carrier solar cell) [263].

Τα φ/β στοιχεία θερμών φορέων (*hot carrier solar cells*) σχεδιάζονται έτσι ώστε να μπορούν να συλλέγουν τους φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές) προτού αυτοί χάσουν την περίσσεια της κινητικής τους ενέργειας (*thermalisation*) λόγω της ψύξης τους [264].

Η κατασκευή αυτή απαιτεί:

- (1) Την επιλογή του κατάλληλου ενεργού φ/β υλικού (*absorber*) το οποίο να μπορεί να καθυστερήσει σημαντικά την χρονική διάρκεια της ψύξης (*thermalisation*) των φωτοδιεγερμένων θερμών φορέων, από μερικά πικοδευτερόλεπτα (*picoseconds*) που είναι για τους περισσότερους ημιαγωγούς σε μερικά νανοδευτερόλεπτα (*nanoseconds*). [261,264]
- (2) Την τοποθέτηση των *επαφών συγκεκριμένης ενέργειας* (*energy selective contacts, ESC*) έτσι ώστε η συλλογή των φορέων να γίνεται για ένα περιορισμένο φάσμα ενέργειας. Ως εκ τούτου, οι κρύοι φορείς των εξωτερικών μεταλλικών επαφών δεν ψύχουν τους διεγερμένους θερμούς φορείς. [264]

Με συμπαγή ημιαγωγά υλικά είναι δύσκολο να επιτευχθούν μεγάλες χρονικές διάρκειες ψύξης καθώς σε αυτά τα υλικά οι φορείς χάνουν την ενέργεια τους πολύ σύντομα. Για αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες δομές νανοκλίμακας (π.χ. κβαντικά πηγάδια, κβαντικές τελείες) στις οποίες η απώλεια ενέργειας συμβαίνει με πιο αργό ρυθμό. [260] Επίσης, και για την κατασκευή των *επαφών συγκεκριμένης ενέργειας* (*energy selective contacts, ESC*) χρησιμοποιούνται συχνά διάφορες δομές κβαντικών τελειών [261,264].

Τα φ/β στοιχεία θερμών φορέων (*HC solar cells*) αποτελούν μία ελπιδοφόρα τεχνολογία η οποία επιτυγχάνει εξαιρετικά βελτιωμένες αποδόσεις μετατροπής λόγω του περιορισμού των απωλειών θερμότητας [261,264]. Η απόδοση αυτών των φ/β στοιχείων φτάνει ως και 66%, η οποία είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των υπάρχουσών φωτοβολταϊκών που βασίζονται στο πυρίτιο. Ωστόσο, μέχρι σήμερα, εξαιτίας της έλλειψης κατάλληλων υλικών για μία σημαντική μείωση του ρυθμού ψύξης των φορέων, τα *HC ηλιακά στοιχεία* δεν έχουν αποκτήσει εμπορική εφαρμογή αλλά παραμένουν ως μία πειραματική τεχνολογία. [12]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ

7.1. Επιπτώσεις των νανοϋλικών στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον

Η ολοένα αυξανόμενη χρήση των νανοϋλικών σε διάφορα εμπορικά προϊόντα, διάφορες συσκευές και σε μία ποικιλία τεχνολογικών εφαρμογών (π.χ. ενεργειακές εφαρμογές) έχει αρχίσει να προξενεί έντονο ενδιαφέρον και προβληματισμό σχετικά με τις αρνητικές επιπτώσεις των υλικών αυτών στο περιβάλλον και στην υγεία [265]. Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα και πληροφορίες σχετικά με τη συγκέντρωση των νανοϋλικών στο περιβάλλον και ως εκ τούτου είναι δύσκολη η ακριβής κατανόηση και πρόβλεψη των αρνητικών επιδράσεων τους [265,267]. Ωστόσο, κάποιες πρόσφατες επιστημονικές έρευνες έχουν προσπαθήσει να αξιολογήσουν τις πιθανές επιπτώσεις και τους κινδύνους των παραγόμενων νανοϋλικών στο περιβάλλον και στον άνθρωπο [267,268].

Τα νανοϋλικά είναι πιο τοξικά από τα αντίστοιχα συμπαγή υλικά, κάτι το οποίο οφείλεται στα νανοκλίμακας χαρακτηριστικά τους, και ειδικότερα στη μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια τους [58,265].

- Η *επιβάρυνση του περιβάλλοντος* που οφείλεται στη νανοτεχνολογία και στα νανοϋλικά προέρχεται από την κατασκευή, τη λειτουργία και την απόρριψη των διάφορων νανοδομημένων συσκευών. Κατά τις παραπάνω λειτουργίες, διάφορα τοξικά νανοσωματίδια ή νανοϋλικά (αλλά και συμπαγή υλικά) συσσωρεύονται στο έδαφος, διοχετεύονται στα ύδατα (υδροφόρος ορίζοντας) και διαχέονται στην ατμόσφαιρα, ρυπαίνοντας έτσι το περιβάλλον και βλάπτοντας τα έμβια συστήματα. [269] Εξαιτίας των δεδομένων εκείνων που δείχνουν αυξημένη τοξικότητα ορισμένων νανοϋλικών, διάφοροι επιστημονικοί οργανισμοί έχουν προτείνει τα υλικά αυτά να μεταχειρίζονται σαν νέα χημικά συστατικά και να αποφεύγεται η διοχέτευση τους στο περιβάλλον [270].

- Όσον αφορά τις *επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία*, διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η μακροχρόνια έκθεση σε ορισμένα νανοϋλικά μπορεί να προκαλέσει διάφορα προβλήματα υγείας. Η είσοδος των νανοϋλικών στο ανθρώπινο σώμα μπορεί να γίνει μέσω της εισπνοής, της κατάποσης ή μέσω της επαφής με το δέρμα. Τα πιο τοξικά νανοϋλικά έχει βρεθεί ότι είναι οι *νανοσωλήνες άνθρακα* και τα *νανοσωματίδια τιτανίου (TiO₂ nanoparticles)*. Οι *νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes)* εισέρχονται στον οργανισμό μέσω της εισπνοής, απορροφούνται από τον πνεύμονα και προκαλούν φλεγμονή, ίνωση και άλλες τοξικές επιδράσεις. Μέσω

του αγγειακού συστήματος μπορούν να προσβάλλουν και άλλα όργανα (π.χ. εγκέφαλος και ήπαρ). Τα *νανοσωματίδια τιτανίου* (*TiO₂ nanoparticles*) εισέρχονται στο σώμα κυρίως μέσω της κατάποσης (στόμα) και της εισπνοής, και έχουν συνδεθεί περισσότερο με τη νόσο του Crohn. Μέσω του αίματος και του λεμφικού συστήματος μπορούν να μεταφερθούν και να προσεγγίσουν το ήπαρ και τη σπλήνα. [271]

Συμπερασματικά, λόγω της ραγδαίας προόδου στο πεδίο της νανοτεχνολογίας, τα νανοϋλικά θα χρησιμοποιούνται όλο και πιο πολύ, τόσο στην καθημερινή ζωή όσο και σε μεγαλύτερες τεχνολογικές εφαρμογές. Η εξέλιξη αυτή καθιστά επιτακτικό τον έλεγχο και την αποφυγή της χρήσης πιθανών τοξικών νανοϋλικών. Ως εκ τούτου, χρειάζεται να γνωρίζουμε τα πιθανά τοξικά υλικά και τους μηχανισμούς με τους οποίους τα υλικά αυτά επηρεάζουν αρνητικά το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Έτσι, θα μπορούν να χρησιμοποιούνται με ασφάλεια τα νανοϋλικά, τα οποία θα διασφαλίζουν τη βιώσιμη ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας καθώς θα αξιοποιούνται τα μεγάλα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας αυτής. [271]

7.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των νανοφωτοβολταϊκών

Τα *νανοφωτοβολταϊκά στοιχεία* (*nanophotovoltaics*) αποτελούν μία αναδυόμενη τεχνολογία, η οποία συνεχώς εξελίσσεται και αναμένεται να οδηγήσει στη μεγαλύτερη διείσδυση των φωτοβολταϊκών διατάξεων στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αύξηση της συμμετοχής των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) στην παραγωγή ηλεκτρισμού είναι απαραίτητη για την αντιμετώπιση διάφορων ενεργειακών προβλημάτων αλλά και για τη προστασία του περιβάλλοντος. Ωστόσο, μερικές από τις τεχνολογίες των νανοφωτοβολταϊκών στοιχείων ίσως δημιουργούν σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη διάρκεια του *κύκλου ζωής* τους (*life cycle*), παρόλο που κατά τη χρήση τους έχουν πολλά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα. [58,272]

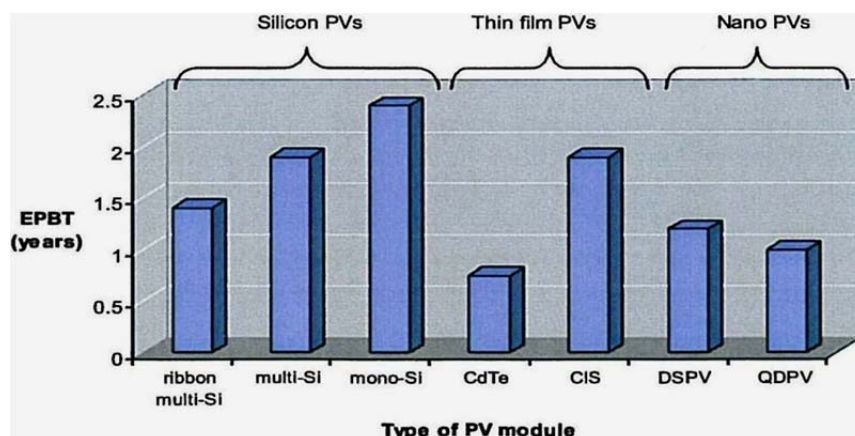
Η μέθοδος που επιλέγεται συνήθως για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μίας τεχνολογίας φ/β στοιχείων είναι η *αξιολόγηση κύκλου ζωής* (*Life Cycle Assessment, LCA*). Η τεχνική *LCA* μελετάει τα στάδια της κατασκευής των πρώτων υλών (νανοϋλικά, γυάλινα υποστρώματα, πλαίσια), της συναρμολόγησης της φωτοβολταϊκής συσκευής και της χρήσης (λειτουργίας) του φωτοβολταϊκού συστήματος. [58,273] Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επιφέρουν τις αρνητικές επιπτώσεις στα παραπάνω στάδια είναι η απαιτούμενη *ενέργεια* (κυρίως ορυκτά καύσιμα) που καταναλώνεται, τα *υλικά* (νανοδομημένα και συμπαγή) που χρησιμοποιούνται και τα επικίνδυνα *απόβλητα* που δημιουργούνται κατά τις διαδικασίες αυτές [58,272,278].

Παρακάτω θα ασχοληθούμε με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των δύο πιο συνηθισμένων και γνωστών νανοφωτοβολταϊκών, των *φωτοβολταϊκών στοιχείων κβαντικών κουκίδων (quantum dot solar cells)* και των *νανοκρυσταλλικών φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών στοιχείων (nanocrystalline dye-sensitized solar cells)*. Για το σκοπό αυτό θα χρησιμοποιηθούν οι εξής παράμετροι και περιβαλλοντικοί δείκτες: ο χρόνος ενεργειακής απόσβεσης (*EPBT*), το δυναμικό παγκόσμιας υπερθέρμανσης (*GWP*), οι εκπομπές βαρέων μετάλλων, και οι εκπομπές οξειδίων του θείου (*SOx*) και του αζώτου (*NOx*). Για να γίνει περισσότερο κατανοητή η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των νανοφωτοβολταϊκών, οι παραπάνω παράμετροι θα παρουσιαστούν συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές για άλλους τύπους φωτοβολταϊκών στοιχείων αλλά και για άλλες πηγές ενέργειας, τόσο ανανεώσιμες όσο και μη-ανανεώσιμες. [58]

- Ο χρόνος ενεργειακής απόσβεσης (Energy PayBack Time, EPBT) δείχνει το χρόνο στον οποίο η ενέργεια που έχει χρησιμοποιηθεί στον κύκλο ζωής του φωτοβολταϊκού συστήματος (*E_{input}*) αντισταθμίζεται με την ηλεκτρική ενέργεια που έχει παραχθεί από τη φ/β διάταξη αυτή (*E_{output}*) [274]. Ο δείκτης *EPBT* ορίζεται ως:

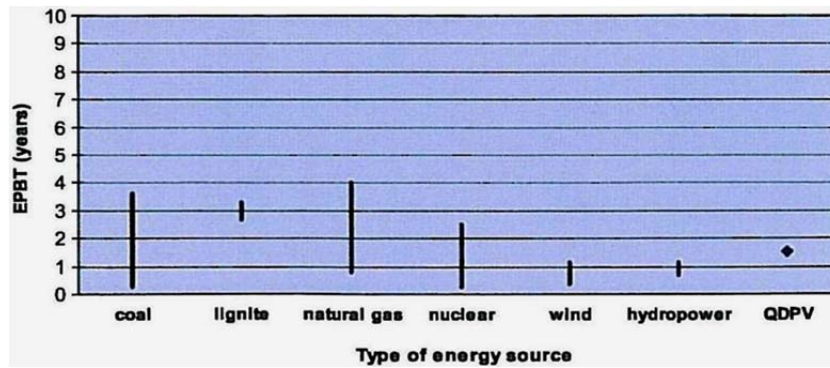
$$EPBT = E_{input} / (E_{output}/year) \quad [274],$$

και δίνει μία εικόνα της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται για την κατασκευή και τη λειτουργία της μονάδας σε σχέση με την ενέργεια που θα παράγει.



Εικόνα 7.2-1: Σύγκριση του χρόνου ενεργειακής απόσβεσης (Energy PayBack Time, EPBT) για διάφορους τύπους φωτοβολταϊκών πλαισίων [58].

Όπως παρατηρούμε στο παραπάνω διάγραμμα (εικόνα 7.2-1) οι δείκτες *EPBT* είναι μικρότεροι για τα νανοφωτοβολταϊκά σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους φ/β (εκτός μόνο από τα φ/β τελουριούχου καδμίου *CdTe*) [58].



Εικόνα 7.2-2: Σύγκριση του χρόνου ενεργειακής απόσβεσης (EPBT) των φωτοβολταϊκών κβαντικών κουκίδων (QDPVs) με άλλους τύπους ενεργειακών πηγών [58].

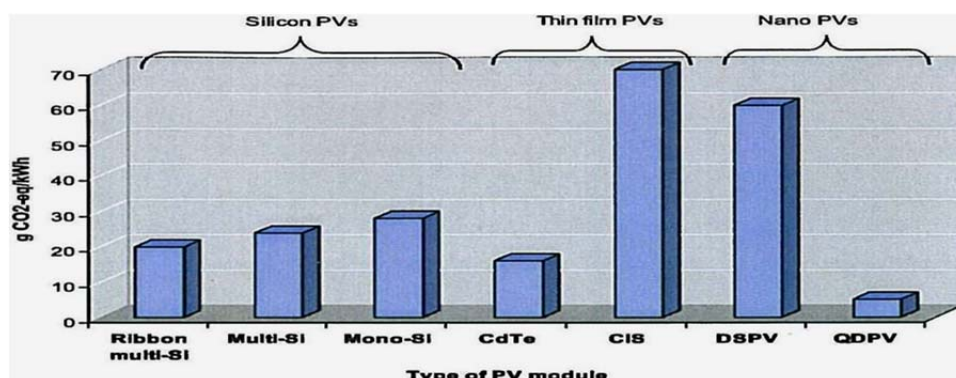
Στην εικόνα 7.2-2 όπου γίνεται η σύγκριση με τις άλλες πηγές ενέργειας ο δείκτης EPBT των QDPVs είναι μεγαλύτερος από ότι στη εικόνα 7.2-1 όπου η σύγκριση γίνεται μεταξύ διάφορων τύπων φ/β. Αυτό συμβαίνει επειδή στην σύγκριση με τις άλλες πηγές (εικόνα 7.2-2), στην ενέργεια που καταναλώνεται συμπεριλαμβάνεται και η ενέργεια για το σχηματισμό του πλαισίου από τα φ/β στοιχεία, καθώς και οι ενεργειακές απαιτήσεις για την ευστάθεια του συστήματος (*Balance of the System, BOS*) και τη σύνδεση στο δίκτυο. [58]

Οι αποδόσεις μετατροπής των φωτοβολταϊκών παίζουν προφανώς πολύ σημαντικό ρόλο στην παραπάνω αξιολόγηση. Επειδή όμως οι τεχνολογίες των νανοφωτοβολταϊκών συνεχώς εξελίσσονται και δεν είναι εύκολο να προβλεφθούν οι αποδόσεις που θα φθάσουν μελλοντικά, για την αξιολόγηση χρησιμοποιήθηκαν ενδεικτικά οι αποδόσεις 14% για τα QDPVs και 12% για τα DSPVs. [58]

- Το δυναμικό παγκόσμιας υπερθέρμανσης (*global warning potential, GWP*) είναι ένας δείκτης που καθορίζει την πιθανή συνεισφορά των χημικών ενώσεων στην παγκόσμια υπερθέρμανση. Δηλαδή, ο δείκτης αυτός εκτιμάει ποσοτικά τη συμμετοχή των διάφορων αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το κυριότερο αέριο που προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) το οποίο παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. [276] Ως αποτέλεσμα, όλα τα πιθανά αέρια του θερμοκηπίου υπολογίζονται σαν ισοδύναμη ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) χρησιμοποιώντας το δυναμικό παγκόσμιας υπερθέρμανσης (*GWP*). [276,277]

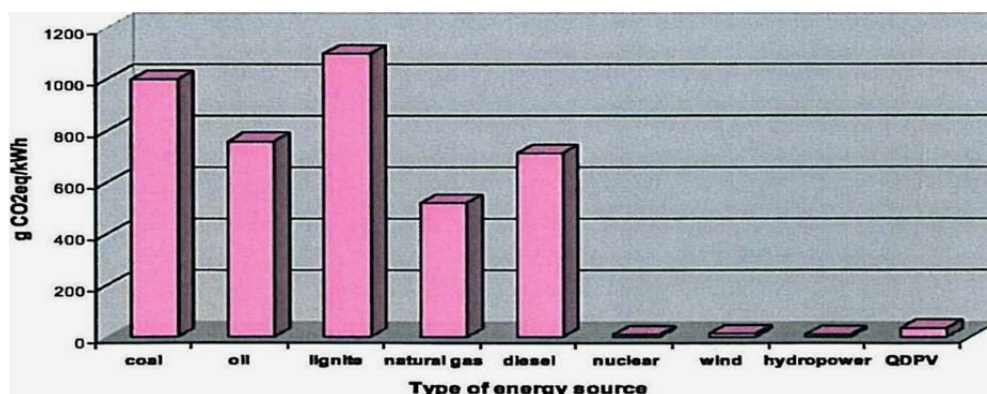
Στον κύκλο ζωής (*life cycle*) των φωτοβολταϊκών οι επικίνδυνες εκπομπές αερίων παράγονται στο στάδιο της κατασκευής των υλικών και των μονάδων (π.χ. χημικές διεργασίες, καύση ορυκτών καυσίμων, κατανάλωση ηλεκτρισμού). Ωστόσο, οι εκπομπές αυτές είναι ελάχιστες καθώς η κατασκευή των φωτοβολταϊκών απαιτεί μικρή ποσότητα ενέργειας. [275] Μεταξύ των διάφορων φ/β τεχνολογιών, τα πλαίσια με τις υψηλότερες εκπομπές CO_2 είναι τα DSPVs (ευαίσθητοποιημένα με

χρωστικές ουσίες) και τα CIS (δισεληνοϊνδιούχου χαλκού), ενώ τις λιγότερες εκπομπές έχουν τα πλαίσια QDPVs (κβαντικών τελειών) και τα CdTe (τελουριούχου καδμίου) (εικόνα 7.2-3) [58].



Εικόνα 7.2-3: Σύγκριση του δυναμικού παγκόσμιας υπερθέρμανσης (global warming potential, GWP) για διάφορους τύπους φωτοβολταϊκών πλαισίων [58].

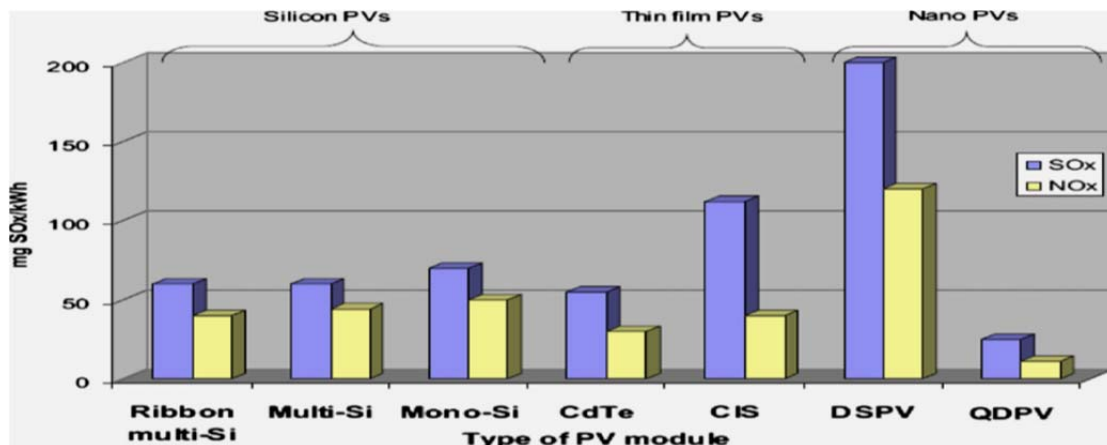
Αντιθέτως, η παραγωγή ενέργειας με τις συμβατικές τεχνολογίες ελευθερώνει μεγάλες ποσότητες CO₂ στο περιβάλλον λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων. Οι εκπομπές των συμβατικών πηγών ενέργειας είναι πολύ υψηλότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των διάφορων φωτοβολταϊκών τεχνολογιών (εικόνα 7.2-4). [275]



Εικόνα 7.2-4: Σύγκριση του δυναμικού παγκόσμιας υπερθέρμανσης (GWP) των φωτοβολταϊκών κβαντικών κουκιδών (QDPVs) με άλλους τύπους ενεργειακών πηγών [58].

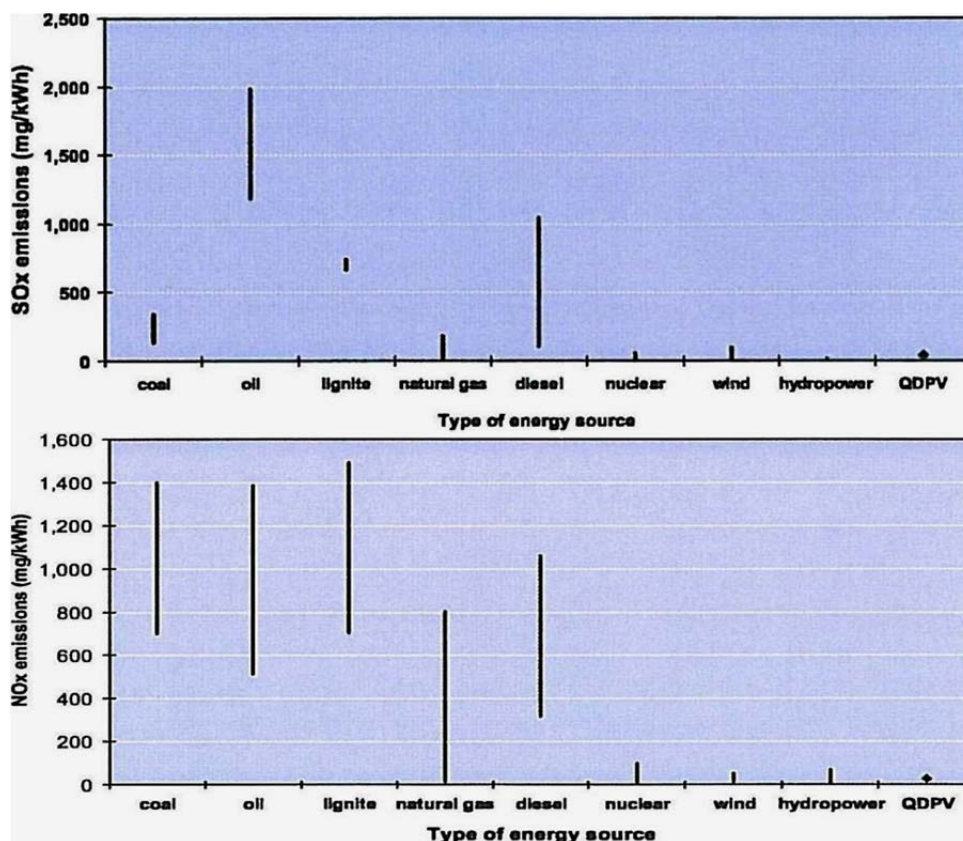
- Το δυναμικό οξίνισης (acidification potential) είναι ένας δείκτης που σχετίζεται με την συγκέντρωση ισχυρών οξέων στην ατμόσφαιρα, τα οποία επηρεάζουν το νερό και το έδαφος μέσω της όξινης βροχής. Οι κύριοι αέριοι ρύποι που προκαλούν την οξίνιση (ελάττωση Ph) είναι τα οξείδια του θείου (SO_x) και του αζώτου (NO_x).

Ανάμεσα στις διάφορες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες τα πλαίσια με τις χαμηλότερες εκπομπές των παραπάνω οξειδίων είναι τα QDPVs (κβαντικών τελειών), ενώ τις υψηλότερες εκπομπές έχουν τα πλαίσια DSPVs (ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες) και τα CIS (δισεληνοϊνδιούχου χαλκού) (εικόνα 7.2-5). [58]



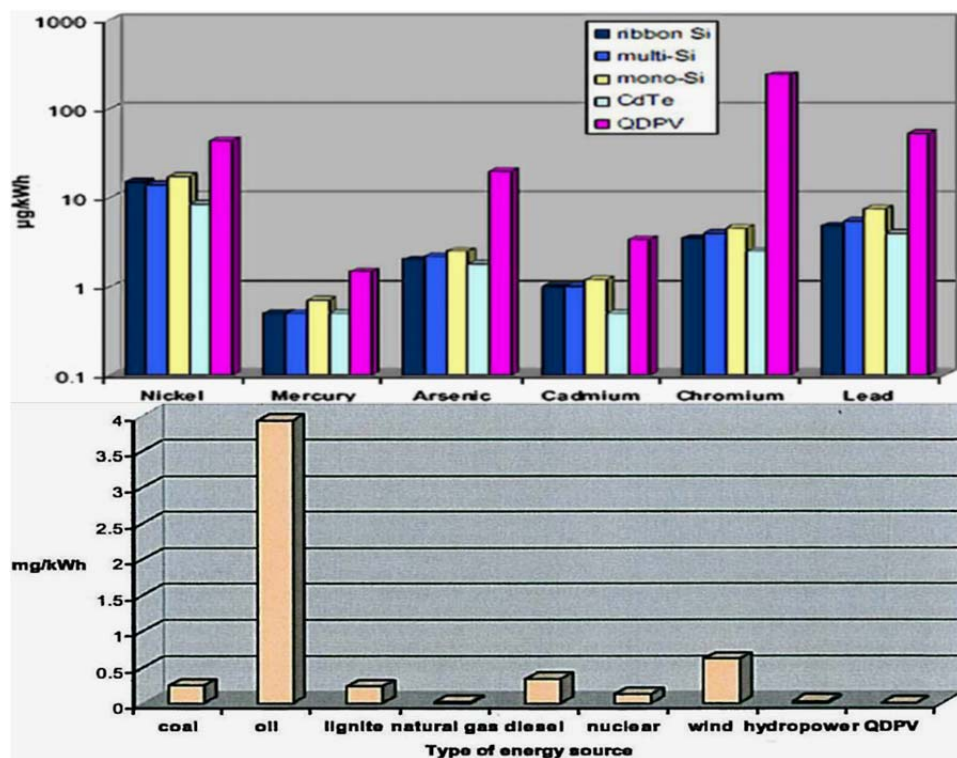
Εικόνα 7.2-5: Σύγκριση των εκπομπών οξειδίων του θείου (SOx) και οξειδίων του αζώτου (NOx) για διάφορους τύπους φωτοβολταϊκών πλαισίων [58].

Συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνολογίες ορυκτών καυσίμων, τα φωτοβολταϊκά έχουν πολύ χαμηλότερες εκπομπές οξειδίων. Μόνο τα πυρηνικά, οι αιολικοί και οι υδροηλεκτρικοί σταθμοί έχουν χαμηλότερες εκπομπές από τα φ/β (εικόνα 7.2-6). [58]



Εικόνα 7.2-6: Σύγκριση των εκπομπών οξειδίων του θείου (SOx) και οξειδίων του αζώτου των φ/β κβαντικών κουκίδων (QDPVs) με άλλους τύπους πηγών ενέργειας [58].

- Όσον αφορά τις εκπομπές βαρέων μετάλλων (heavy metal emissions) τα QDPVs (φ/β πλαίσια κβαντικών τελειών) ελευθερώνουν κατά την κατασκευή τους τη μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με τους άλλους τύπους φωτοβολταϊκών (εικόνα 7.2-7, πάνω). Ωστόσο, τα QDs φωτοβολταϊκά πλαίσια (όπως και όλοι οι τύποι φ/β) έχουν τις λιγότερες εκπομπές βαρέων μετάλλων ανάμεσα σε όλους τους άλλους τύπους ενεργειακών πηγών (εικόνα 7.2-7, κάτω). [58]



Εικόνα 7.2-7: Σύγκριση των εκπομπών βαρέων μετάλλων για διάφορους τύπους φωτοβολταϊκών πλαισίων (πάνω) – Σύγκριση των συνολικών εκπομπών βαρέων μετάλλων των QDPVs με άλλους τύπους πηγών ενέργειας (κάτω) [58].

► Συμπερασματικά, οι φωτοβολταϊκές τεχνολογίες έχουν προφανή περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έναντι των συμβατικών τεχνολογιών. Το βασικό χαρακτηριστικό των φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι ότι κατά τη λειτουργία τους δεν παράγουν επικίνδυνα αέρια (π.χ. τοξικά αέρια, αέρια του θερμοκηπίου, βαρέα μέταλλα). [279] Ωστόσο, διάφορα τοξικά αέρια και βαρέα μέταλλα ελευθερώνονται κατά την κατασκευή των φωτοβολταϊκών, είτε άμεσα από την κατεργασία των υλικών και τις διαδικασίες κατασκευής, είτε έμμεσα από την παραγωγή της ενέργειας που τελικά χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια κατασκευής των φωτοβολταϊκών συστημάτων [280]. Βέβαια, οι εκπομπές επικίνδυνων αερίων από τις φωτοβολταϊκές τεχνολογίες είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των συμβατικών τεχνολογιών τις οποίες τα φωτοβολταϊκά μπορούν να αντικαταστήσουν [275].

Ανάμεσα στους διάφορους τύπους φωτοβολταϊκών πλαισίων, τα QDPVs (φ/β κβαντικών τελειών) είναι τα λιγότερο βλαβερά για το περιβάλλον (εκτός μόνο από τις εκπομπές βαρέων μετάλλων) και έχουν χρόνο ενεργειακής απόσβεσης (EPBT) συγκρίσιμο με τις συμβατικές πηγές ενέργειας [58]. Τα DSPVs (νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες) έχουν επίσης μικρό χρόνο ενεργειακής απόσβεσης (EPBT) αλλά αποδεικνύονται ότι έχουν τις περισσότερες εκπομπές επικίνδυνων αερίων [58], κάτι το οποίο οφείλεται στις υψηλές απαιτήσεις ενέργειας και υλικών κατά την κατασκευή των νανοσωματιδίων τιτανίου (TiO_2) τα οποία χρησιμοποιούνται σε αυτή τη φ/β τεχνολογία [272].

Εδώ, πρέπει να σημειωθεί ότι στις περισσότερες LCA αναλύσεις νανοφωτοβολταϊκών δεν περιλαμβάνεται το στάδιο/φάση του τέλους του κύκλου ζωής (*End-of-Life*) της συσκευής λόγω έλλειψης δεδομένων, παρόλο που η συμμετοχή της φάσης αυτής είναι απαραίτητη για μία ολοκληρωμένη σύγκριση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μεταξύ των διάφορων τύπων φωτοβολταϊκών [58]. Στο στάδιο αυτό (*End-of-Life*), οι φ/β συσκευές αποτελούν πλέον απόβλητα και αποσυναρμολογούνται με σκοπό την ανακύκλωση τους (*recycling*) [272,280]. Η ανακύκλωση είναι πολύ σημαντική καθώς μπορεί να μειώσει την περιβαλλοντική επιβάρυνση της αρχικής φ/β συσκευής, παρόλο που για την αποδόμηση της καταναλώνεται κάποια ποσότητα ενέργειας. [272] Τα μεταλλικά μέρη ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου μπορούν και ανακυκλώνονται με επιτυχία, όπως επίσης και τα παραδοσιακά υλικά (π.χ. κρυσταλλικό πυρίτιο). Αντίθετα, στα νανοδομημένα υλικά η ανακύκλωση είναι χαμηλή καθώς για τα περισσότερα από αυτά δεν υπάρχει κάποια αποδοτική διαδικασία. [272,281]

Αξίζει βέβαια να αναφερθεί ότι για τις τεχνολογίες των νανοφωτοβολταϊκών, σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνολογίες φωτοβολταϊκών (κρυσταλλικού πυριτίου, λεπτών υμενίων) που συμμετέχουν στην ανάλυση, υπάρχει διαφορετική τεχνολογική γνώση. Πιο συγκεκριμένα, οι παραδοσιακές τεχνολογίες είναι σχετικά ώριμες και περισσότερο εξελιγμένες καθώς πολλές από αυτές δοκιμάζονται ήδη από τη δεκαετία του 1950. Αντίθετα, οι τεχνολογίες των νανοφωτοβολταϊκών είναι σχετικά νέες καθώς άρχισαν να δοκιμάζονται μόλις από τις αρχές της δεκαετίας του 1990. Τα νανοφωτοβολταϊκά είναι μία αναδυόμενη τεχνολογία η οποία συνεχώς εξελίσσεται και αναπτύσσεται σε εργαστηριακές δοκιμές. Έτσι λοιπόν, υπάρχει η προοπτική για περαιτέρω βελτίωση των αποδόσεων μετατροπής και για ανάπτυξη νέων, λιγότερο ενεργοβόρων τεχνικών κατασκευής. [58,272]

Τελικά, η βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδρασης των νανοφωτοβολταϊκών διατάξεων μπορεί να συμβεί με τους παρακάτω τρόπους:

- Με την αύξηση της απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια.
- Με τη χρήση τεχνικών και μεθόδων κατασκευής χαμηλότερης ενέργειας.
- Με την ελαχιστοποίηση της ποσότητας των υλικών που χρησιμοποιούνται.
- Με τον κατάλληλο σχεδιασμό που μεγιστοποιεί τις δυνατότητες ανακύκλωσης της συσκευής. [278]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση για ηλεκτρική ενέργεια και η εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων δείχνουν την ανάγκη για ανάπτυξη αξιόπιστων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Ανάμεσα στις διάφορες τεχνολογίες που είναι διαθέσιμες σήμερα, τα φωτοβολταϊκά θεωρούνται ότι αποτελούν μία από τις πιο καθαρές για την επίτευξη αυτών των στόχων. Οι σημερινές διαθέσιμες εμπορικά φωτοβολταϊκές τεχνολογίες δεν μπορούν να επιτύχουν ανταγωνιστικό κόστος και να συναγωνιστούν τις υπόλοιπες πηγές ενέργειας για εφαρμογή σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή ηλεκτρισμού. Αυτό οφείλεται στη σχετικά χαμηλή απόδοση μετατροπής και στο υψηλό κόστος κατασκευής των υπάρχουσων φωτοβολταϊκών πλαισίων. Έτσι λοιπόν, μέχρι σήμερα, η συμμετοχή των φωτοβολταϊκών συστημάτων στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ μικρή.

Η χαμηλή απόδοση μετατροπής των συμβατικών φ/β στοιχείων οφείλεται κυρίως στην περιορισμένη ικανότητα απορρόφησης φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, αν το φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας έχει ενέργεια μικρότερη του ενεργειακού διάκενου του υλικού απορρόφησης, τότε το φωτόνιο δεν μπορεί να απορροφηθεί. Αν η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του υλικού, τότε το φωτόνιο απορροφάται αλλά η επιπλέον ενέργεια χάνεται ως θερμότητα. Το υψηλό κόστος κατασκευής των συμβατικών φ/β στοιχείων οφείλεται κατά βάση στις ακριβές και ενεργοβόρες μεθόδους κατασκευής τους, και στη χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων υλικών πρώτης ύλης.

Τα πιθανά πλεονεκτήματα της νανοτεχνολογίας και η χρησιμοποίηση νανοϋλικών στις φωτοβολταϊκές συσκευές ίσως δώσουν την ευκαιρία για παραγωγή φθηνότερων και αποτελεσματικότερων ηλιακών στοιχείων.

Η αύξηση της απόδοσης μετατροπής μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους. Ο ένας τρόπος είναι με τη χρήση νανοϋλικών που αυξάνουν το φάσμα απορρόφησης, καθώς πλέον μπορούν να απορροφηθούν ακόμα και φωτόνια με ενέργεια μικρότερη του ενεργειακού χάσματος. Ο δεύτερος τρόπος είναι με την εφαρμογή κατάλληλων νανοδομών, οι οποίες αποτρέπουν τις απώλειες θερμότητας από την επιπλέον κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ενέργεια η οποία έχει προέλθει από την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού διάκενου. Μέχρι σήμερα βέβαια δεν έχουν καταφέρει να κατασκευαστούν νανοφωτοβολταϊκά με αρκετά υψηλές αποδόσεις. Η μείωση του κατασκευαστικού κόστους είναι η πιο υποσχόμενη εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στα ηλιακά στοιχεία. Η μείωση αυτή επέρχεται είτε από τις απλούστερες και φθηνότερες τεχνικές κατασκευής που χρησιμοποιούνται, είτε από την χρησιμοποίηση λιγότερων απαιτούμενων υλικών σαν πρώτες ύλες.

Κλείνοντας, η τεχνολογία των νανοφωτοβολταϊκών διατάξεων παρέχει σημαντικές δυνατότητες για αύξηση του λόγου της απόδοσης προς το κόστος των ηλιακών στοιχείων. Η εξέλιξη αυτή θα κάνει καθιστήσει τα φωτοβολταϊκά συστήματα περισσότερο ανταγωνιστικά σε σχέση τις συμβατικές πηγές ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η μεγαλύτερη διείσδυση των φωτοβολταϊκών στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας θα επιφέρει διάφορες θετικές επιδράσεις στην κοινωνία, στο περιβάλλον και στην οικονομία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Εκπαιδευτικό πρόγραμμα για την ενέργεια,
<http://www.cie.org.cy/sxoliko.html#main1>
- [2] ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας),
http://www.cres.gr/kape/energeia_politis/energeia_politis.htm
- [3] Σύγχρονες ενεργειακές προκλήσεις,<http://www.cie.org.cy/sxoliko.html#menu1-2-4>
- [4] Ιστορία της τεχνολογίας : Ηλεκτρική ενέργεια,
<http://sfrang.com/historia/selida604.htm#1>
- [5] Περιβάλλον και διαχείριση ενέργειας, <http://www.allaboutenergy.gr>
- [6] Μαρία Λοϊζίδου-Μαλαμή, “Ενεργειακές προοπτικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής”, Τομέας Χημικών Επιστημών, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Fossil_fuel
- [8] Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση ορυκτών καυσίμων
https://docs.google.com/presentation/d/1csnBmTOg9DVnKNJ-XSxbfBR7lSk0W1rN4GdDQZTfh_U/edit?pli=1#slide=id.p5
- [9] Greenhouse Gases, Climate Change, and Energy,
<http://www.eia.gov/oiaf/1605/ggcebro/chapter1.html>
- [10] E. Serrano, G. Rus, J. G.-Martinez, Nanotechnology for sustainable energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2373-2384
- [11] Νίκος Μαμάσης, Ιωάννης Στεφανάκος, Εισαγωγή στην Ενεργειακή Τεχνολογία : Ορυκτά καύσιμα και ενέργεια, Τομέας Υδατικών Πόρων – ΕΜΠ Αθήνα 2011
- [12] V.V. Tyagi, Nurul A.A. Rahim, N.A. Rahim, Jeyraj A./L. Selvaraj, Progress in Solar PV technology: Research and achievement, Renewable and Sustainable Energy Reviews 20 (2013) 443-461
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_energy
- [14] Κωνσταντίνος Καγκαράκης, Καθηγητής Ε.Μ.Πολυτεχνείου, “Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία” .
- [15] Loucas Tsakalagos, “Nanostructures for photovoltaics”, Materials Science and Engineering R 62 (2008) 175-189
- [16] European Photovoltaic Industry Association, Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017, <http://www.epia.org/news/publications>

- [17] <http://www.selasenergy.gr/history.php>
- [18] http://en.wikipedia.org/wiki/Willoughby_Smith
- [19] http://en.wikipedia.org/wiki/Charles_Fritts
- [20] http://en.wikipedia.org/wiki/Albert_Einstein
- [21] http://en.wikipedia.org/wiki/Russel_Ohl
- [22] M. J. Morris, Semiconductor theory 2003 – The Science Campus, http://www.science-campus.com/engineering/electronics/semiconductor_theory/semiconductor_1.html
- [23] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, Solar Energy 85 (2011) 1580-1608
- [24] Παπαδοπούλου Φωτεινή, “Δίοδος PN, διπολικό τρανζίστορ, FET, SCR, TRIAC, εφαρμογές”, <http://13epal-esp-thess.thess.sch.gr/info-pn1.htm>
- [25] <http://en.wikipedia.org/wiki/Diode>
- [26] Αναλογικά Ηλεκτρονικά, Κεφάλαιο 3^ο: Κρυσταλλοδιόδοι, Αμπατζόγλου Γιάννης, Ηλεκτρονικός Μηχανικός, καθηγητής ΠΕ17
- [27] Αρχές Ηλεκτρονικών Στοιχείων, Διοδική Επαφή p-n, Δρ. Σταύρος Σταυρινίδης, Required Text “Microelectronic Devices, Keith Leaver (3rd Chapter)
- [28] Σταμάτης Δ. Περδίοις, “Φωτοβολταϊκές Εγκαταστάσεις”, ΤΕΚΔΟΤΙΚΗ, Αθήνα (2007)
- [29] Ι.Ε. Φραγκιαδάκης, “Φωτοβολταϊκά Συστήματα”, ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη (2004)
- [30] <http://www.buildnet.gr>
- [31] <http://www.selasenergy.gr/fundamentals.php>
- [32] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sun>
- [33] <http://users.forthnet.gr/ath/papsomad/fwtoboltaika.html>
- [34] Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής αλλαγής (Υ.Π.Ε.Κ.Α.), Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Τεχνική οδηγία / Τ.Ο.Τ.Ε.Ε. 20701-3/2010, Κλιματικά Δεδομένα Ελληνικών Περιοχών, Ά έκδοση, Αθήνα (Ιούλιος 2010)
- [35] Δημήτρης Αλ. Κατσαπρακάκης, Ηλιακή ενέργεια: Ηλιακή γεωμετρία, Εργαστήριο Αιολικής Ενέργειας Τ.Ε.Ι. Κρήτης
- [36] http://imarinakiss.webs.com/solar_geometry.pdf
- [37] Δρ. Μάρθα Λαζαρίδου-Αθανασιάδου, Ηλιακή ακτινοβολία, ΤΕΙ Καβάλας, Τμήμα Δασοπονίας και Διαχείριση Φυσικού Περιβάλλοντος

- [38] http://www.geo.auth.gr/431/th/Lesson02_Radiation.pdf
- [39] Balachander.K Department of EEE, Karpagam University, Coimbatore, “Modelling and simulation of PV module for different irradiation levels”, Balachander.K et al./Elixir Electrical Engineering 43 (2012) 6798-6802
- [40] http://en.wikipedia.org/wiki/Theory_of_solar_cell
- [41] <http://www.novel-es.gr/content.aspx?cid=334&aid=495>
- [42] Φωτοβολταϊκά – ΒΙΚΙΠΑΙΔΕΙΑ,
<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CF%84%CE%B1%CF%8A%CE%BA%CE%AC>
- [43] <http://diadrastiko.blogspot.gr/2012/07/90-watt.html>
- [44] Yaw-Juen Wang, and Po-chun Hsu, “Analysis of Partially Shaded PV Modules Using Piecewise Linear Parallel Branches Model”, World Academy of Science, Engineering and Technology 60 (2009)
- [45] <http://greenenergyplus.blogspot.com>
- [46] Φωτοβολταϊκά, Ένας πρακτικός τεχνικός οδηγός, Σύνδεσμος εταιριών φωτοβολταϊκών, Ιανουάριος 2011,
http://www.helapco.gr/ims/file/oikiaka/pv_guide_jan11.pdf
- [47] <http://vivliothmyy.ee.auth.gr/799/>
- [48] Σεμινάριο για μηχανικούς, ΤΕΕ Δυτικής Ελλάδας, 9,10,11 Φεβρουαρίου 2009, Φωτοβολταϊκά συστήματα: 1.Διασυνδεδεμένα με το δίκτυο, 2.Αυτόνομα, Εισηγητής Σταύρος Λαζάρου, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [49] <http://www.safetyengineer.gr/photovoltaics/?lang=el>
- [50] http://www.microsun.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=54&Itemid=62&lang=el
- [51] http://emora.gr/?page_id=49
- [52] http://en.wikipedia.org/wiki/Czochralski_process
- [53] http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CF%84%CE%B1%CF%8A%CE%BA%CF%8C_%CF%83%CF%8D%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BC%CE%B1
- [54] http://www.selasenergy.gr/fv_systems.php
- [55] <http://www.anp.gr/category/58/%CF%86%CE%B2-%CE%BC%CE%B5-%CE%B1%CF%80%CE%BB%CE%B1-%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%B9%CE%B1.html>

- [56] <http://gproject.gr/el/pv%20poly.htm>
- [57] ΚΑΠΕ-Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, “Η τρέχουσα κατάσταση στην αγορά Φωτοβολταϊκών Συστημάτων και Διασπαρμένη παραγωγή μέσω εγκαταστάσεων σε κτίρια” - Μάιος 2005 – Δρ. Ευστάθιος Τσελεπής, Τμήμα Φωτοβολταϊκών Συστημάτων ΚΑΠΕ
- [58] Hatice Sengul, Thomas L.Theis, “An environmental impact assessment of quantum dot photovoltaics (QDPV) from raw material acquisition through use”, Journal of Cleaner Production 19 (2011) 21-31
- [59] http://en.wikipedia.org/wiki/String_ribbon
- [60] Vrieling JAM, Tiggelaar RM, Gardeniers JGE, Lefferts L., Applicability of X-ray fluorescence spectroscopy as method to determine thickness and composition of stacks of metal thin films: a comparison with imaging and profilometry. Thin Solid Films 2012;520: 1740-4
- [61] Olivia Mah, “Fundamentals of Photovoltaic Materials”, National Solar Power Research Institute, Inc., (1998), <http://userwww.sfsu.edu/ciotola/solar/pv.pdf>
- [62] Boutchich M, Alvarez J, Diouf D, Cabarrocas PRi, Liao M, Masataka I, et al., “Amorphous silicon diamond based heterojunctions with high rectification ratio”. Journal of Non-Crystalline Solids 2012 Article in Press
- [63] L.El Chaar, L.A. lamont, N.El Zein, “Review of photovoltaic technologies”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 2165-2175
- [64] Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock, “Photovoltaic materials, history, status and outlook”, Materials Science and Engineering R40 (2003) 1-46
- [65] Armin G. Aberle, “Thin-film solar cells”, Thin Solid Films 517 (2009) 4706-4710
- [66] M.V. Yakushev, A.V. Mudry, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, V.B. Zalesski, Y. Feofanov, R.W. Martin, Thin Solid Films 451-452 (2004) 133.
- [67] K. Ramanathan, R. Noufi, B. To, D.L. Young, R. Bhattacharya, M.A. Contreras, R.G. Dhere, G. Teeter, in: Proceedings of the IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, vol. 1, 2006, p. 380.
- [68] A. Luque, S. Hegedus (Eds.), Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, UK, 2003.
- [69] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Prog. Photovolt. 16 (2008) 61-67
- [70] M. Powalla, D. Bonnet, Advances in OptoElectronics, vol.2007, 2007, doi: 10.1155/2007/97545, article ID 97545, 6 pages
- [71] S.K. Deb, “Thin-Film Solar Cells: An overview”, National Renewable Energy Laboratory Golden, CO 80401-3393 USA, WREC 1996

- [72] “Thin Film Solar Cells (A Status Review)”, Prof K L Chopra, Former Director, IIT Kharagpur, Founder, Thin Film Laboratory, IIT Delhi and Microscience Laboratory, IIT Kharagpur
- [73] Wu L, Tian W, Jiang X. “Silicon-based solar cell system with a hybrid PV module”, Solar Energy Materials & Solar Cells 2005; 87 : 637-45
- [74] <http://www.mp-energy.gr/category/58/φβ-με-απλα-λογια.html>
- [75] Itoh M, Takahashi H, Fujii T, Takakura H, Hamakawa Y, Matsumoto Y. “Evaluation of electric energy performance by democratic module PV system field test”, Solar Energy Materials and Solar cells 2001; 67 : 435-40
- [76] Bhubaneswari Parida, S. Iniyar, Ranko Goic. “A review of solar photovoltaic technologies”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 1625-1636
- [77] http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_benzopyrene.htm
- [78] <http://en.wikipedia.org/wiki/Pentacene>
- [79] [http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(p-phenylene_vinylene\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(p-phenylene_vinylene))
- [80] http://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine_Green_G
- [81] <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%BF%CF%85%CE%BB%CE%B5%CF%81%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF>
- [82] Gorter T, Reinders AHME. “A comparison of 15 polymers for application in photovoltaic modules in PV-powered boats”, Applied Energy 2012; 92 : 286-97
- [83] Δρ. Εμμανουήλ Κουδουμά, Δρ. Εμμανουήλ Κυμάκη, “Οργανικά Φωτοβολταϊκά”, Τμήμα Ηλεκτρολογίας & Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Λέιζερ, ΤΕΙ Κρήτης
- [84] Mario Pagliaro Dr., Rosaria Ciriminna Dr., Giovanni Palmisano, “Flexible Solar Cells”, ChemSusChem Volume 1, Issue 11, pages 880-891, 2008, DOI: 10.1002/cssc.200800127
- [85] T. K. Manna and S. M. Mahajan, “Nanotechnology in the Development of Photovoltaic Cells”, Center for Energy Systems Research, Electrical and Computer Engineering, Tennessee Tech University, Cookeville TN 38505, USA, (2007).
- [86] <http://www.nano.gov/you/nanotechnology-benefits>
- [87] K. Nith Nihar, S.R.M. university, Dept. of E.C.E., Chennai. A. PhaniBhushan, Intell Engineering College, Dept. of E.C.E., Anantapur. “Nano Structured Multi Junction devices for future photovoltaics”.
- [88] Nano: the next big thing in solar, <http://www.cleanenergyauthority.com/solar-energy-news/nano-solar-panels/>

- [89] Where nano meets solar (30 April 2013),
<http://www.solarcurator.com/2013/04/30/where-nano-meets-solar>
- [90] Matthias Zilk, Institute of Applied Physics, “Nanophotovoltaics and Photon Management”, <http://www.iap.uni-jena.de/Nano+Optics/Research/Nanophotovoltaics+and+photon+management.html>
- [91] nanoScience Instruments, <http://www.nanoscience.com/education/overview.html>
- [92] “Εισαγωγή στην Μικρο και Νανο Ηλεκτρονική: Εφαρμογές στα Υπολογιστικά Συστήματα”, Νίκος Κονοφάος, Επίκουρος Καθηγητής στην Σχολή Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Αιγαίου.
- [93] T. Braun, A. Schubert, S. Zsindely, “Nanoscience and Nanotechnology on the balance”, Scientometrics Vol.38, No.2 (1997) 321-325
- [94] Στ. Λογοθετίδης, “Νανοτεχνολογία και Ενεργειακές Εφαρμογές”, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- [95] Nanotechnology in Agricultural Development in the ACP Region,
<http://www.nanotechobserver.com/daily.digest/nanotechnology%20in%20food%20industry/2010-04-20/Nanotechnology%20in%20Agricultural%20Development%20the%20ACP%20Region/34596.html>
- [96] University of Twente, Nanotechnology,
<http://www.utwente.nl/master/nanotechnology/?gclid=CLm57ZDUtrkCFYtY3godsIEAdA>
- [97] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>
- [98] Center for Responsible Nanotechnology, <http://crnano.org/whatis.htm>
- [99] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Κοινωνική Έρευνα, “Νανοτεχνολογία: Καινοτομίες για τον αυριανό κόσμο”, Νανοτεχνολογίες και Νανοεπιστήμες, Πολυλειτουργικά υλικά βασισμένα στη γνώση, και νέες μέθοδοι παραγωγής και νέα εξαρτήματα.
- [100] Κ. Α. Χαριτίδης, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Τομέας ΙΙΙ: Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών, “Νανοδομές και Νανοϋλικά”,
http://mycourses.ntua.gr/course_description/index.php?cidReq=CHEM1005
- [101] Κ. Α. Χαριτίδης, Καθηγητής, “Νανοδομές & Νανοϋλικά: Παρουσιάσεις – Τεχνικές Ανάπτυξης & Χαρακτηρισμού Νανοϋλικών”, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Τομέας ΙΙΙ: Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών.
http://mycourses.ntua.gr/courses/CHEM1005/document/%D0%E1%F1%EF%F5%F3%E9%DC%F3%E5%E9%F2_pdf/Presentation_N%26N.pdf
- [102] European Commission – Environment – Nanomaterials,
<http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech>
- [103] <http://www.nanowerk.com/news/newsid=14162.php>

- [104] <http://earthsky.org/human-world/nate-lewis-on-artificial-photosynthesis>
- [105] Michael J. Pitkethly, "Nanomaterials – the driving force", ISSN:13697021, Elsevier Ltd 2004.
- [106] Wolfgang Luther (ed.), Technological Analysis, "Industrial application of nanomaterials – chances and risks", Published by: Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH.
- [107] <http://www.ibm.com/developerworks/rational/library/jun07/temnenco>
- [108] Νίκος Κονοφάος, Επίκουρος Καθηγητής, "Νανοτεχνολογία & Βιοηλεκτρονική Ι", Μέρος Α, Νανοτεχνολογία, Σάμος 2011.
- [109] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_spraying
- [110] <http://libraryadventures.com/2012/10/19/wophys12>
- [111] http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid
- [112] S. Chiruvolu, W. Li, M. Ng, K. Du, N. K. Ting, W. E. McGovern, N. Kambe, R. Mosso, K. Drain, "Laser pyrolysis – a platform technology to produce nanoscale materials for a range of product applications", NanoGram Corporation, 2911 Zanker Road, San Jose CA 95134.
- [113] <http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-42/issue-12/world-news/optical-materials-laser-pyrolysis-produces-photonic-nanomaterials.html>
- [114] http://www.icmm.csic.es/csc/?page_id=174
- [115] <http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/EAI/anno-2011/n.%204-5%202011%20Luglio-ottobre2011/Bacteria-endosymbionts-a-source-of-innovation-in-biotechnology-for-vector-borne-diseases-control%20>
- [116] http://en.wikipedia.org/wiki/Taylor_cone
- [117] <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2012/03/blog-post.html>
- [118] Konstantin Sobolev, Miguel Ferrada Gutierrez, "How nanotechnology can change the concrete world: Part 1", American Ceramic Society Bulletin, Vol.84, No.10 (2005) 14-17
- [119] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sputtering>
- [120] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sonication>
- [121] Thakur Prasad Yadav, Ram Manohar Yadav, Dinesh Pratap Singh, "Mechanical Milling: a Top Down Approach for the synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites", Nanoscience and Nanotechnology 2012, 2(3) : 22-48
- [122] http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_ablation

- [123] Bahjat B. Kadhim, "Ablation characteristics of carbon nanotubes reinforced novolac resin nanocomposites: Experimental and simulation approach", (2010), Department of Physics, College of Science, The University of Mustansiriya, Iraq.
- [124] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications", Berlin: Springer, 2001, http://books.google.gr/books?id=dkvDhZJnafgC&printsec=frontcover&hl=el&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- [125] R.M. Costescu, D.G. Cahill, F.H. Fabreguette, Z.A. Sechrist, S.M. George, "Ultra-Low Thermal Conductivity in W/Al₂O₃ Nanolaminates", Science (2004), Vol.303, no.5660, pp.989-990, <https://www.sciencemag.org/content/303/5660/989.full>
- [126] Brent Augustine, "Nanomaterials", <http://www.tahan.com/charlie/nanosociety/course201/nanos/BA.pdf>
- [127] Luisa Filipponi, Duncan Sutherland, "Chapter 5: Overview of Nanomaterials – Module 1: Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies", Interdisciplinary Nanoscience Centre (iNANO), Aarhus University, Denmark (2010).
- [128] Νικολάου Πέτρος, "Μαγνητισμός στη Νανοκλίμακα", Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή θετικών επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Εφαρμοσμένος Μαγνητισμός, Επιβλ. Καθηγητής: Μ. Αγγελακέρης.
- [129] Nanomaterials and its properties (2012), <http://shellzero.wordpress.com/2012/05/14/nano-materials-and-its-properties>
- [130] Η Μαγνητική Μέθοδος, <http://users.uoa.gr/~jalexopoulos/geomagnetismos.pdf>
- [131] <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistance>
- [132] Κομνηνακίδης Βαγγέλης, "Μαγνητισμός στη Νανοκλίμακα", Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή θετικών επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Εφαρμοσμένος Μαγνητισμός (2009). <http://magnmat.physics.auth.gr/documents/kominakidis.pdf>
- [133] <http://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Superparamagnetism.html>
- [134] Ι. Ρουμελιώτης, Ι. Τσαλαμέγκας, "Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία – Τόμος Β' – Στατικά και Μόνιμα Πεδία", Εκδόσεις Τζιόλα (2011).
- [135] P. Lamy-Bracq, J.-P. Guillemin, "Mechanical behavior of nanomaterials for energetic compounds", http://www.academia.edu/183798/MECHANICAL_BEHAVIOUR_OF_NANOMATERIALS_FOR_ENERGETIC_COMPOUNDS
- [136] Chapter 3: Properties and Characterization of Nanoparticles, <http://www.cheric.org/jpage/e/ipdata/2005/04/file/e200504-103.pdf>
- [137] Guozhong Cao, Ying Wang, "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", World Scientific, 2nd Edition (2011),

http://www.google.gr/books?hl=el&lr=&id=HRvNTjo4tZQC&oi=fnd&pg=PR5&ots=01sp4JaQ5X&sig=AH8ULPp7JTtzcTT0j4QSRudJOs&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

[138] Jin Zhong Zhang, "Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials", World Scientific, <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/7093>

[139] <http://www.winnerscience.com/nanotechnology-2/optical-properties-of-nanomaterials>

[140] Εργαστήριο Νανοϋλικών και Βιοϋλικών, ETY-443, Διάλεξη 1, <http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY443/ParousiasiSpanakis.pdf>

[141] A. Credi, "Preparation and properties of nanomaterials", LS-FCM Universita di Bologna.

[142] Claude Templier, Ali-Reza Akbari, Liudvikas Pranevicius, "Nanomaterials".

[143] <http://www.nanoconsulting.de/englisch/properties.html>

[144] <http://www.winnerscience.com/nanotechnology-2/chemical-properties-of-nanomaterials>

[145] Hendrik K. Kammler, Lutz Madler, Sotiris E. Pratsinis, "Flame Synthesis of Nanoparticles", Chem.Eng. Technol. 24 (2001) 6.

[146] Rene Overney / UW, "Nanotechnologies and Nanoparticle Synthesis", NME 498A / A 2010

[147] Jimmy C. Yu, "Nanoparticle Synthesis", Department of Chemistry Environmental Science Programme, The Chinese University of Hong Kong.

[148] Aryn S. Teja, Pei-Yoong Koh, "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) 22-45.

[149] Techniques for synthesis of nanomaterials (II), Lecture 12, MTX9100 Nanomaterials, http://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture12_Synthesis2.pdf

[150] Christina Raab, Myrtil Simko, Ulrich Fiedeler, Michael Nentwich, Andre Gazso, "Production of nanoparticles and nanomaterials", Institute of Technology Assessment of the Austrian Academy of Sciences, nano-trust dossiers, No. 006en, February 2011.

[151] Ευγενία Μπαμπαβέα, Σοφία-Ίρις Μπιμπλή, Άννα Τσαντίλη-Κακουλίδου, "Νανοϋλικά: Φουλερένια και Νανοσωλήνες Άνθρακα. Δομή, Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες – Βιολογικές και Θεραπευτικές Εφαρμογές", Φαρμακευτική 21, Ι, 10-21, 2008 (Αθήνα).

[152] <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%BF%CF%85%CE%BB%CE%B5%CF%81%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF>

- [153] <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>
- [154] Paul Holister, Cristina Roman Vas, Tim Harper, “Dendrimers”, Cientifica, Technology White Papers nr. 6 (October 2003).
- [155] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=16375655>
- [156] <http://en.wikipedia.org/wiki/Dendrimer>
- [157] http://en.wikipedia.org/wiki/Drug_carrier
- [158] <http://www.foresight.org/Conferences/MNT7/Papers/Cagin3>
- [159] <http://www.sciencedaily.com/releases/2007/07/070709171558.htm>
- [160] <http://www.econews.gr/2013/01/23/nanokalodia-iliaki-energeia-94882>
- [161] Yu-Heng Lee, Lan Fu, Zhe Li, Steffen Breuer, Patrick Parkinson, Hoe Tan, Chennupati Jagadish, “Nanowire solar cells for next-generation photovoltaics”, SPIE, Newsroom 10.1117/2.1201308.005048
- [162] <http://www.firstnano.com/applications/sinanowire/5>
- [163] <http://reocities.com/grphysics/fullerene.html>
- [164] http://www.medgadget.com/2008/08/carbon_nanotubes_for_chemotherapy_delivery.html
- [165] <http://eletimes.com/scientists-discover-new-uses-for-carbon-nanotubes>
- [166] http://woomyoung.co.kr/product_view.html?code=10200000&uid=5762
- [167] <http://itech.dickinson.edu/chemistry/?cat=74>
- [168] <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=25525>
- [169] <http://www.universityherald.com/articles/4672/20130926/stanford-engineers-build-first-basic-computer-using-carbon-nanotubes.htm>
- [170] <http://www.itproportal.com/2013/09/26/impossibly-thin-carbon-nanotubes-to-replace-silicon-and-save-moores-law/>
- [171] Goodilin Evgeny A., Shlyakhtin Oleg A., “Nanolayer”, Glossary of Nanotechnology and related Terms, <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1361>
- [172] W.R. Fahrner, “Nanotechnology and Nanoelectronics: Materials, Devices, Measurement Techniques”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005.
- [173] Ε.Κ. Παλούρα, “Τεχνολογία λεπτών υμενίων: Εφαρμογές – Εμφύτευση ιόντων”, Ιούλιος 2008.

- [174] <http://www.lamp-project.eu/Edu/what-is-nanotechnology>
- [175] <http://www.thenanoporesite.com>
- [176] A.J. Storm, J.H. Chen, X.S. Ling, H.W. Zandbergen, C. Dekker, "Fabrication of solid-state nanopores with single-nanometre precision", *Nature Materials* 2, 537-540 (2003), <http://www.nature.com/nmat/journal/v2/n8/abs/nmat941.html>
- [177] <https://www.nanoporetech.com/technology/introduction-to-nanopore-sensing/introduction-to-nanopore-sensing>
- [178] <http://inhabitat.com/silicon-nanopores-could-increase-lithium-ion-battery-capacity-by-10x/>
- [179] <http://enableipc.com/ao.htm>
- [180] M. Yemini, B. Halad, Y. Liebes, A. Goldner, N. Ashkenasy, "The controlled fabrication of nanopores by focused electron-beam-included etching", *Nanotechnology* 20 (2009) 245302.
- [181] P. Chen, M-Y. Wu, H.W.M. Salemink, P.F.A. Alkemade, "Fast single-step fabrication of nanopores", *Nanotechnology* 20 (2009) 015302.
- [182] <http://research.uncg.edu/spotlight/innovation-in-nanotechnology-ultrafocused-ion-beam-milling-of-solid-state-nanopores>
- [183] Sophia Fantechi, Ph.D., "Photovoltaics and nanotechnology: from innovation to industry", European Commission, The European Photovoltaics Clusters.
- [184] Mike Priaulx, "Solar Cells and Nanotechnology", Science and Technology Studies, C.Tahan, University of Wisconsin-Madison.
- [185] Chien-Hung Lin, Wei-Ting Yeh, Jiun-Haw Lee, Ji-Lin Shen, Li-Chyong Chen, nd Kuei-Hsien Chen, "Nano-photovoltaics", National Taiwan University.
- [186] Nanotechnology in Solar Cells, <http://www.understandingnano.com/solarcells.html>
- [187] Guanying Chen, Janqwon Seo, Chunhui Yang, Paras N.Prasad, "Nanotechnology and nanomaterials for photovoltaics", *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 8304-8338.
- [188] Martin A. Green, "Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion", Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [189] Dr.V.K.Sethi, Dr.Mukesh Pandey, Ms.Priti Shukla, "Use of Nanotechnology in Solar PV Cell", *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol.2, No.2, April 2011.
- [190] Saim Emin, Surya P.Singh, Liyuan Han, Norifusa Satoh, Ashraful Islam, "Colloidal quantum dot solar cells", *Solar Energy* 85 (2011) 1264-1282.
- [191] <http://www.econews.gr/2012/08/01/kvantikes-koukides-fotovoltaika>

- [192] http://greenenergyplus.blogspot.gr/2012/01/blog-post_756.html
- [193] Antonio Luque, Antonio Marti, Arthur J.Nozik, "Solar Cells Based on Quantum Dots: Multiple Exciton Generation and Intermediate Bands", Mrs Bulletin, Volume 32, March 2007.
- [194] Valerie Ding, "Rapid Optimization of Quantum Dot Solar Cells Using a Novel Rating System Integrating Quantum Mechanical Modeling and Solar Absorption Algorithm", 2013.
- [195] J.M.Martinez-Duart, R.J.Martin-Palma, F.Agullo-Rueda, "Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics", Elsevier (2006).
- [196] <http://fgamedia.org/faculty/rdcormia/NANO/nanostructures/qdots.htm>
- [197] <http://www.technologyreview.com/news/423528/quantum-dots-as-solar-cells>
- [198] A.Marti, N.Lopez, E.Antolin, E.Canovas, C.Stanley, C.Farmer, L.Cuadra, A.Luque, "Novel semiconductor solar cell structures: The quantum dot intermediate band solar cell", Thin Solid Films 511-512 (2006) 638-644.
- [199] http://www.ee.t.u-tokyo.ac.jp/gcoe/webmart_en/2009/09/research-on-future-generation.shtml
- [200] Haftom Mesfin Gebreselassie, R.B. Sharma, "Multiple exciton generation solar cells using CdSe quantum dots", International Journal of Engineering and Technology (IJEST), Vol.3, No.3, March 2011, 2073-2078.
- [201] Κοψάλης Γιάννης, "Σεμινάριο Φυσικής: Βελτίωση απόδοσης φωτοβολταϊκών στοιχείων με τη δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων", ΕΜΠ, Επιβλέπων Καθηγητής: Ράπτης Γιάννης.
- [202] Sean Jacobs, Michael Levy, Elton Marchera, Christiana B.Honsberg, "Silicon multiple exciton generation junction hybrid solar cell", Department of Electrical and Computer Engineering, University of Delaware.
- [203] A.J. Nozik, "Quantum dot solar cells", Physica E 14 (2002) 115-120.
- [204] Arthur J. Nozik, "Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots", Chemical Physics Letters 457 (2008) 3-11.
- [205] M.C.Beard, J.M.Luther, M.C.Hanna, A.G.Midgett, A.J.Nozik, "Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics: Quantum Dots, Multiple Exciton Generation, and Third Generation Solar Cells", National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, and University of Colorado Department of Chemistry and Biochemistry Boulder, CO.
- [206] Arthur J. Nozik, "Nanostructures for Photovoltaics (and Solar Fuels)", NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference, December 5, 2011 - National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, and University of Colorado Department of Chemistry and Biochemistry Boulder, CO.

- [207] Md.K.Nazeeruddin, Etienne Baranoff, Michael Gratzel, "Dye-sensitized solar cells: A brief overview", Solar Energy 85 (2011) 1172-1178.
- [208] Riyaz Ahmad Mohamed Ali, Nafarizal Nayan, "Fabrication and analysis of dye-sensitized solar cell using natural dye extracted from dragon fruit", International Journal of Integrated Engineering (Issue on Electrical and Electronic Engineering).
- [209] Michael Gratzel, "Dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003) 145-153.
- [210] Jenna Eddy, Dan Sanow, Michael Carver, Julie Dahl, "Dye-Sensitized Solar Cell Module: Using organic dyes to generate electricity from light".
- [211] Laurence M. Peter, "Dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (2007) 2630-2642.
- [212] M.A. Green, "Photovoltaics: technology overview", Energy Policy 28 (2000) 989-998.
- [213] <http://www.nissha.com/english/crd/eneleaf/mechanism.html>
- [214] <http://inhabitat.com/solarprint-develops-ready-to-print-solar-cells>
- [215] Dr. Wolfgang Luther, "Application of Nanotechnologies in the Energy Sector", Volume 9 of the series Aktionslinie Hessen-Nanotech of the Hessian Ministry of Economy, Transport, Urban and Regional Development (2008).
- [216] Hongli An, Bofei Xue, Dongmei Li, Hong Li, Qingbo Meng, Lin Guo, Liquan Chen, "Environmentally friendly Lil/ethanol based gel electrolyte for dye-sensitized solar cells", Electrochemistry Communications 8 (2006) 170-172.
- [217] Hongli A, Bofei X, Dongmei L, Quingbo M, Lin G. *Progress in Natural Science*. 16 (2006) 679-683.
- [218] Prof. Leonid A.Kosyachenko, "Solar Cells – Dye-Sensitized Devices", (2011), Chapter 6: "Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design" - Yang Jiao, Fan Zhang, Sheng Meng – Beijing National Laboratory for condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing China.
- [219] Mary D. Archer, Arthur J. Nozik, "Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion", Series on Photoconversion of Solar Energy – Vol.3, (2008), Imperial College Press.
- [220] N.-G. Park, G. Schlichthorl, J. van de Lagemaat, H.M. Cheong, A. Mascarenhas, A.J. Frank, "Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Structural and Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Electrodes Formed from the Hydrolysis of TiCl₄", J. Phys. Chem. B, Vol.103, No.17, (1999), 3308-3314.
- [221] R.P. Raffaele, B.J. Landi, J.D. Harris, S.G. Bailey, A.F. Hepp, "Carbon nanotubes for power applications", Materials Science and Engineering B 116 (2005) 233-243.

[222] Hongwei Zhu, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Dehai Wu, "Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (2009) 1461-1470.

[223] Δρ. Μ. Χανιάς, "Σημειώσεις στην Τεχνολογία Υλικών και Εξαρτημάτων", (2004), ΤΕΙ Χαλκίδος, ΣΤΕΦ, Γενικό Τμήμα Θετικών Επιστημών.

[224] Anne Ju, "Carbon nanotubes could make efficient solar cells", Cornell University (2009), <https://www.news.cornell.edu/stories/2009/09/carbon-nanotubes-could-make-efficient-solar-cells>

[225] Nathaniel M.Gabor, Zhaohui Zhong, Ken Bosnick, Jiwoong Park, Paul L.McEuen, "Extremely Efficient Multiple Electron-Hole Pair Generation in Carbon Nanotube Photodiodes", Science Vol.325 (2009) 1367-1371.

[226] Nanotubes set to shine for solar energy (2009), <http://physicsworld.com/cws/article/news/2009/sep/10/nanotubes-set-to-shine-for-solar-energy>

[227] Qingsheng Zeng, Sheng Wang, Leijing Yang, Zhenxing Wang, Tian Pei, Zhiyong Zhang, Lian-Mao Peng, Weiwei Zhou, Jie Liu, Weiya Zhou, Sishen Xie, "Carbon nanotube arrays based high-performance infrared photodetector", Optical Materials Express Vol.2, No.6, (2012), 839-848.

[228] Photovoltaic Electrical Contact and Cell Coating Basics (2013), <http://energy.gov/eere/energybasics/articles/photovoltaic-electrical-contact-and-cell-coating-basics>

[229] Michael W.Rowell, Mark A.Topinka, Michael D.McGehee, Hans-Jurgen, Gilles Dennler, Niyazi Serdar Sariciftci, Liangbing, George Gruner, "Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes", Applied Physics Letters 88, 233506 (2006).

[230] Daniel D.Tune, Christopher T.Gibson, Jamie S.Quinton, Amanda V.Ellis, Joseph G. Shapter, "Single Walled Carbon Nanotube Array as Working Electrode for Dye Solar Cells", Centre for Nanoscale Science and Technology School of Chemical and Physical Sciences, Flinders University, Benford Park, South Australia, (2010).

[231] E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, "Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices", Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 1, 7 January 2002.

[232] Yiyu Feng, Xiaohui Ju, Wei Feng, Hongbo Zhang, Yingwen Cheng, Jie Liu, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, Katsumi Yoshino, "Organic solar cells using few-walled carbon nanotubes electrode controlled by the balance between sheet resistance and the transparency", Applied Physics Letters 94, 123302 (2009).

[233] David Ruth, Mike Williams, "Nanotube electrodes improve solar cells", 17 April 2012, <http://news.rice.edu/2012/04/17/nanotube-electrodes-improve-solar-cells>

- [234] E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, "Photovoltaic cells based on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotubes in a polymer matrix", Solar Energy Materials & Solar Cells 80 (2003) 465-472.
- [235] Patricia Daukantas, "Nanotubes Soak Up the Near-Infrared Sun", http://www.osa-opn.org/home/newsroom/2012/june/nanotubes_soak_up_the_near-infrared_sun/#.UqHKpTX8LIU
- [236] Basudev Pradhan, Sudip K.Batabyal, Amlan J.Pal, "Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices", Applied Physics Letters 88, 093106 (2006).
- [237] Nada F.Atta, Hatem M.A.Amin, Mohamed W.Khalil, Ahmed Gatal, "Nanotube Arrays as Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells Using Metal Phthalocyanine Dyes", International Journal of Electrochemical Science, 6 (2011) 3316-3332.
- [238] Gopal K.Mor, Karthik Shankar, Maggie Paulose, Oomman K.Varghese, Craig A.Grimes, "Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells", Nano Letters Vol.6, No.2, (2006) 215-218.
- [239] J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, "Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties", International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2609-2629.
- [240] Dmitry V. Bavykin, Frank C. Walsh, "Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications", European Journal of Inorganic Chemistry (2009), 977-997.
- [241] Benhu Fan, Xiaoguang Mei, Kuan Sun, Jianyong Ouyang, "Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells", Applied Physics Letters 93, 143103 (2008).
- [242] Easwaramoorthi Ramasamy, Won Jae Lee, Dong Yoon Lee, Jae Sung Song, "Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide (I₃⁻) reduction in dye-sensitized solar cells", Electrochemistry Communications 10 (2008) 1087-1089.
- [243] D. Yogi Goswami, "Advances in Solar Energy – An Annual Review of Research and Development", Volume 17, American Solar Energy Society, 2007.
- [244] S.J. Lade, A. Zahedi, "A revised ideal model for AlGaAs/GaAs quantum well solar cells", Microelectronics Journal 35 (2004) 401-410.
- [245] J.P. Connolly, I.M. Ballard, K.W.J. Barnham, D.B. Bushnell, T.N.D. Tibbits, J.S. Roberts, "Efficiency limits of quantum well solar cells".
- [246] http://en.wikipedia.org/wiki/PIN_diode
- [247] http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_well
- [248] <http://quantum-algorithms.com/waveeng.html>

[249]

<http://www.cdeep.iitb.ac.in/nptel/Electrical%20&%20Comm%20Engg/Optical%20Communication/DKG/led/led.html>

[250] Keith Barnham, Ian Ballard, Jenny Barnes, James Connolly, Paul Griffin, Benjamin Klufftinger, Jenny Nelson, Ernest Tsui, Alexander Zachariou, “Quantum well solar cells”, Applied Surface Science 113/114 (1997)722-733.

[251] K.W.J. Barnham, I. Ballard, J.P. Connolly, N.J. Ekins-Daukes, B.G. Klufftinger, J. Nelson, C. Rohr, “Quantum well solar cells”, Physica E 14 (2002) 27-36.

[252] Φουντουλάκης Αντώνιος, “Επεξεργασία και Μεταφορά Πληροφορίας σε Νανοδομές με Εφαρμογές σε Κβαντικούς Υπολογιστές και σε Οπτικές Επικοινωνίες”, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα 2009.

[253] Paul Harrison, “Quantum Wells, Wires and Dots – Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures”, Second Edition, Wiley-Interscience (2005).

[254] <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article937>

[255] <http://physics4u.wordpress.com/2012/02/24/%CF%8C-%CF%8C-%CE%AE>

[256] <http://www.intenseco.com/technology>

[257] Yu-Lin Tsai, Chien-Chung Lin, Hau-Vei Han, Chun-Kai Chang, Hsin-Chu Chen, Kuo-Ju Chen, Wei-Chi Lai, Jin-Kong Sheu, Fang-I Lai, Peichen Yu, Hao-Chung Kuo, “Improving efficiency of InGaN/GaN multiple quantum well solar cells using CdS quantum dots and distributed Bragg reflectors”, Solar Energy Materials & Solar Cells 117 (2013) 531-536.

[258] Urs Aeberhard, “A Microscopic Theory of Quantum Well Photovoltaics”, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (2008).

[259] D. Konig, K. Casalenuovo, Y. Takeda, G. Conibeer, J.F. Guillemoles, R. Patterson, L.M. Huang, M.A. Green, “Hot carrier solar cells: Principles, materials and design”, Physica E 42 (2010) 2862-2866.

[260] Mark C. Hanna, Zhenghao Lu, Arthur J. Nozik, “Hot Carrier Solar Cells”, AIP Conference Proceedings 404 (1997) 309-316.

[261] Santosh K. Shrestha, Pasquale Aliberti, Gavin J. Conibeer, “Energy selective contacts for hot carrier solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 1546-1550.

[262] Daniel J. Farrell, “Research interests – Hot carrier solar cells”,
<http://daniel.farrell.name/research>

[263] <http://www.stanford.edu/group/gcep/cgi-bin/gcep-research/all/hot-carrier-solar-cell-implementation-of-the-ultimate-photovoltaic-converter>

[264] C.S. Solanki, G. Beaucarne, “Advanced solar cell concepts”, Energy for Sustainable Development, Volume 11, No. 3, 17-23, September 2007.

- [265] Vicki L. Colvin, "The potential environmental impact of engineered nanomaterials", Nature Biotechnology, Volume 21, number 10, 1166-1170, October 2003.
- [266] S.J. Klaine, P.J.J. Alvarez, G.E. Batley, T.F. Fernandes, R.D. Handy, D.Y. Lyon, S. Mahendra, M.J. McLaughlin, J.R. Lead, "Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects", Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 27, No. 9, pp. 1825-1851 (2008).
- [267] Kevin L. Dreher, "Health and Environmental Impact of Nanotechnology: Toxicological Assessment of Manufactured Nanoparticles", Toxicological Sciences 77, 3-5 (2004).
- [268] Danail Hristozov, Jurgen Ertel, "Nanotechnology and Sustainability: Benefits and Risks of Nanotechnology for Environmental Sustainability", Forum der Forschung, N. 22 (2009) 161-168.
- [269] http://en.wikipedia.org/wiki/Environmental_impact_of_nanotechnology
- [270] Πασχαλίδης Γιώργος, "Νανοτεχνολογία: Πρόκληση ή απειλή", Εργαστήριο Υγιεινής και Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Ιατρικής Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης, Δεκέμβριος 2008.
- [271] T.D. Tetley, "Health effects of nanomaterials", Biochemical Society Transactions (2007) Volume 35, 527-531, part 3.
- [272] L. Reijnders, "Design issues for improved environmental performance of dye-sensitized and organic nanoparticulate solar cells", Journal of Production 18 (2010) 307-312.
- [273] U. Desideri, F. Zepparelli, V. Morettini, E. Garroni, "Comparative analysis of concentrating solar power and photovoltaic technologies: Technical and environmental evaluations", Applied Energy 102 (2013) 765-784.
- [274] Mariska de Wild-Scholten, "Energy payback times of PV modules and systems", Energy research Center of the Netherlands (2009).
- [275] Vasilis M. Fthenakis, Hyung Chul Kim, Erik Alsema, "Emissions of Photovoltaic Life Cycles", Environmental Science & Technology, Vol.42, No.6, (2008), 2168-2174.
- [276] James M. Calm, David A. Didion, "Trade-Offs in Refrigerant Selections: Past, Present, and Future", American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (1997).
- [277] Masakazu Ito (2011). Life Cycle Assessment of Pv systems, Crystalline Silicon – Properties and Uses, Prof. Sukumar Basu (Ed.), ISBN: 978-953-307-587-7, InTech.
- [278] Helena Greijer, Lennart Karlson, Sten-Eric Lindquist, Anders Hagfeldt, "Environmental aspects of electricity generation from a nanocrystalline dye sensitized solar cell system", Renewable Energy 23 (2001) 27-39.

[279] V.M. Fthenakis (2003). Overview of Potential Hazards, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, T. Markvart (Ed.), L. Castaner (Ed.), ISBN: 1-856-17390-9.

[280] V.M. Fthenakis, H.C. Kim, "Photovoltaics: Life-cycle analyses", Solar Energy 85 (2011) 1609-1628.

[281] Roland Hischer, Tobias Walser, "Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps", Science of the Total Environment 425 (2012) 271-282.