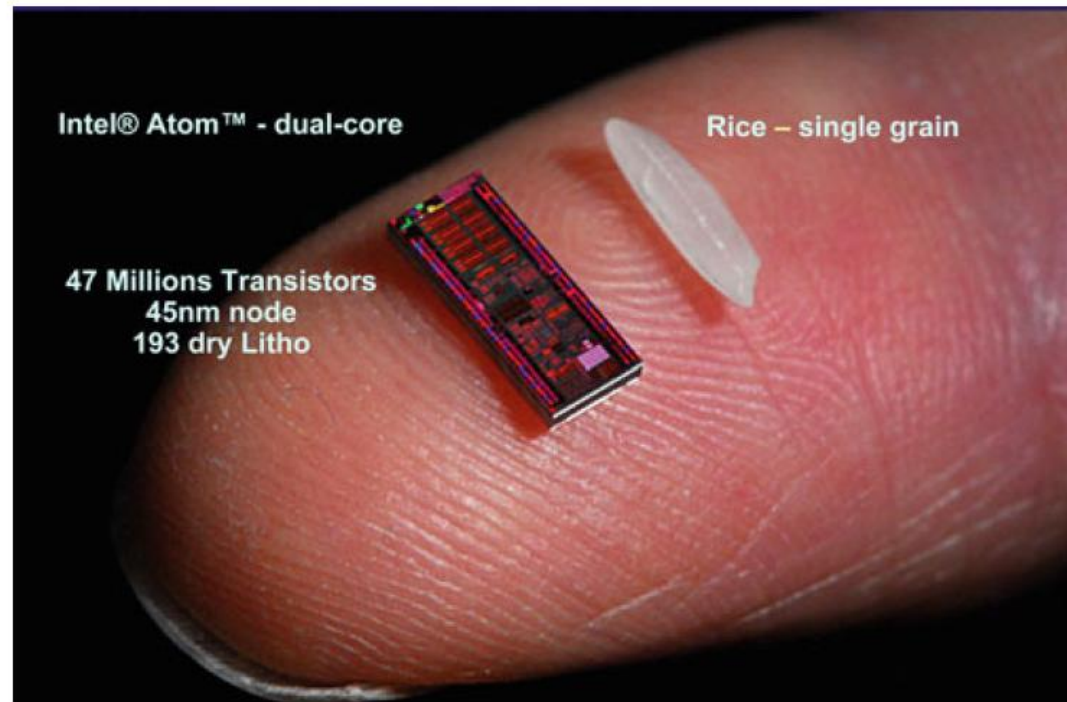


ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

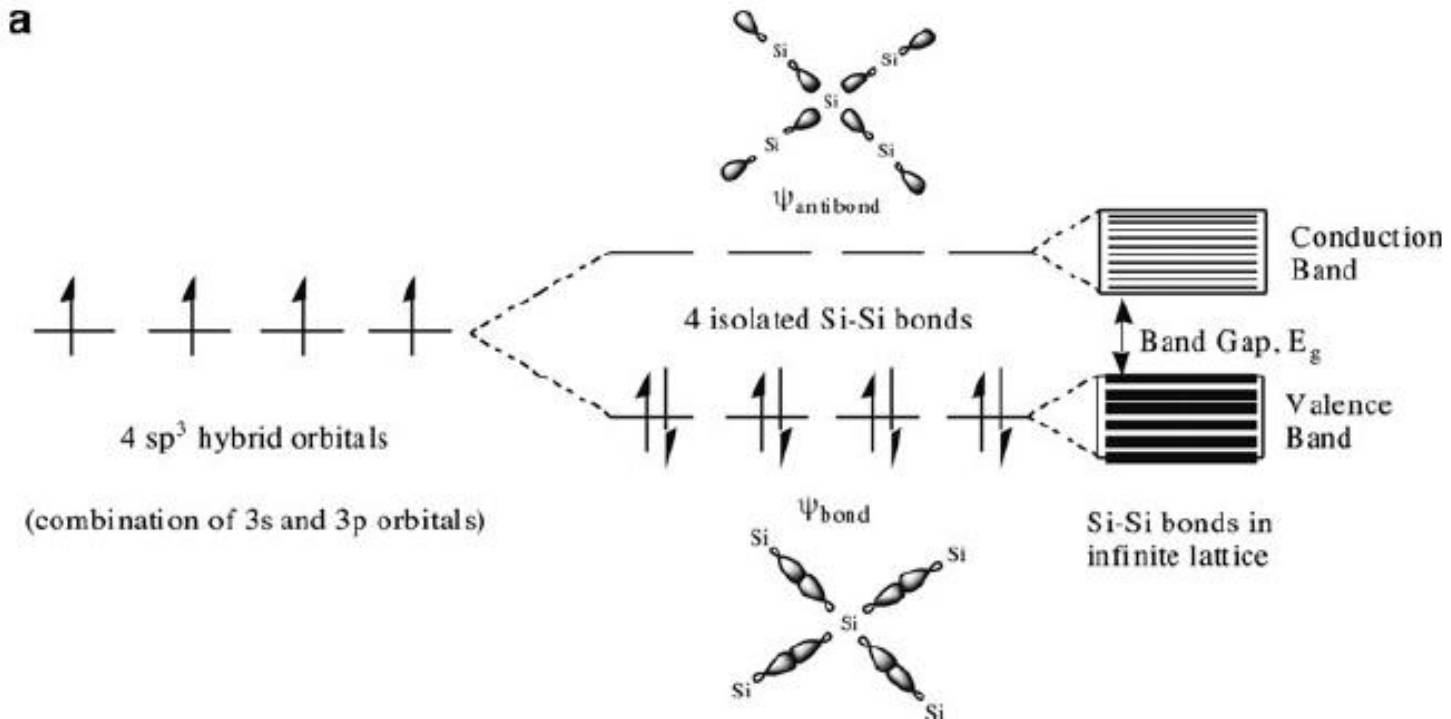
1^{ος} ημιαγωγός ως transistor ανακαλύφθηκε Bell Labs στα τέλη του 1940.

Τα σύγχρονα chips των υπολογιστών περιέχουν πάνω από 2 εκατομμύρια ξεχωριστά transistors– όλα τοποθετημένα σε μία επιφάνεια μικρότερη από ένα γραμματόσημο!



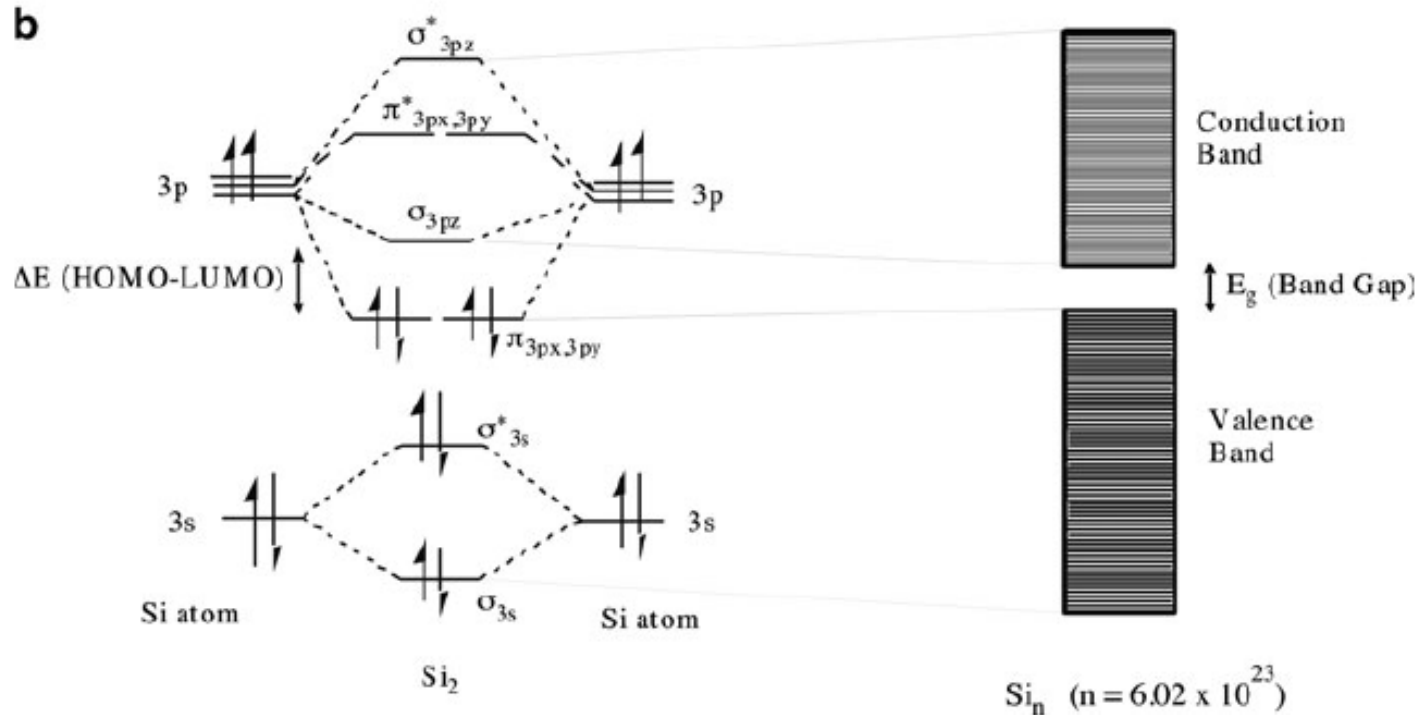
Διαστάσεις ενός διπλού επεξεργαστή της Intel Atom™ σε σχέση με έναν κόκκο ρυζιού.

Ταινίες Αγωγιμότητας



Διάγραμμα ηλεκτρονικών ταινιών Si: Οι ταινίες είναι αποτέλεσμα της αλληλοεπικάλυψης των υβριδοποιημένων τροχιακών sp^3

Ταινίες Αγωγιμότητας

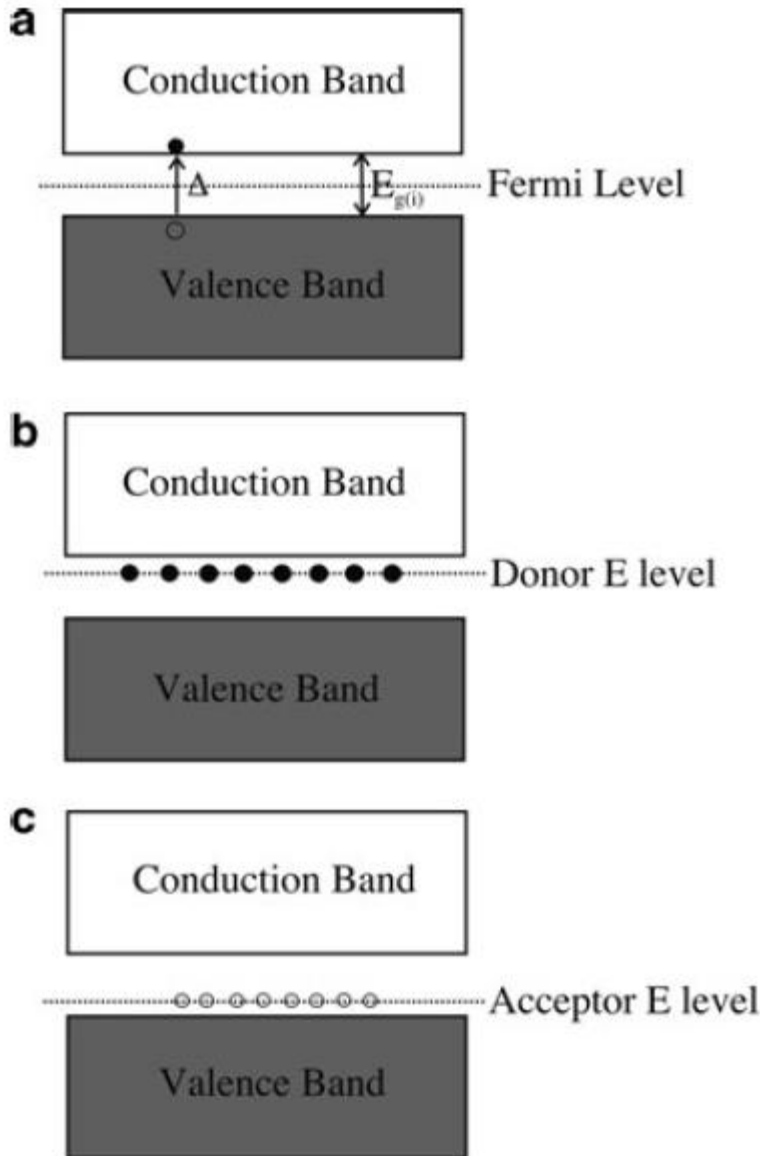


Διάγραμμα ηλεκτρονικών ταινιών Si: όπως προκύπτουν από την αλληλοεπικάλυψη των μοριακών τροχιακών

Τύποι ημιαγωγών

Δύο Τύποι ημιαγωγών.

1. Ενδογενείς (intrinsic) και 2. Εξωγενείς (extrinsic)



Διάγραμμα ταινιών για τους 2 τύπους ημιαγωγών.

(a) ενδογενής με ίσο αριθμό ελεύθερων e^- και οπών

(b) n-type ημιαγωγός εξωγενής (προσμίξεως) με μεγαλύτερο αριθμό e^-

, και

(c) p-type ημιαγωγός εξωγενής (προσμίξεως), με περίσσεια οπών.

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Ομάδας 14

Η Ομάδα 14 παρουσιάζει μια δραματική αλλαγή στην ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των στοιχείων της.

Μονωτικό C (διαμάντι) μέχρι **μεταλλικό Sn και Pb**.

Ηλεκτρονική διαμόρφωση ns^2np^2 η μεταβολή στην ηλεκτρική αγωγιμότητα σχετίζεται με την **ισχύ δεσμού μεταξύ των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος**.

Υπενθυμίζεται ότι τα άτομα, Si, Ge, Sn, Pb στο διαμάντι συνδέονται τετραεδρικώς στο κρυσταλλικό πλέγμα λόγω sp^3 υβριδισμού.

Όσο τα μεμονωμένα s και p τροχιακά του υβριδικού τροχιακού γίνονται πιο διάχυτα (π.χ., Sn, Pb), τα ηλεκτρόνια είναι λιγότερο στενά συνδεδεμένα με μεμονωμένα άτομα, και γίνονται πιο πολώσιμα.

Για τα ενδιάμεσα Si και Ge, η σύνδεση μεταξύ των επιμέρους ατόμων είναι ασθενέστερη από C, έτσι ώστε η θερμική κίνηση να σπάει δεσμούς του πλέγματος, και ηλεκτρόνια να προωθούνται στη ζώνη αγωγιμότητας με συνέπεια την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

ns^2np^2

C

Si

Ge

Sn

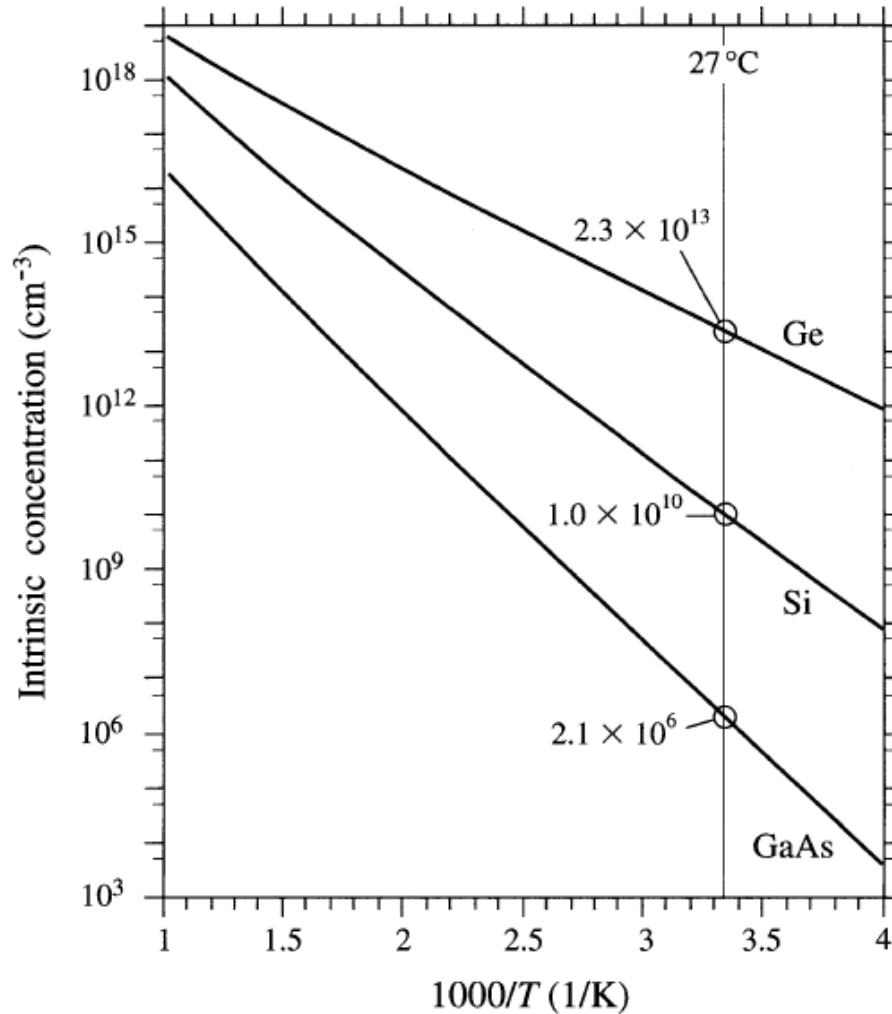
Pb

Για την ομάδα 14 :

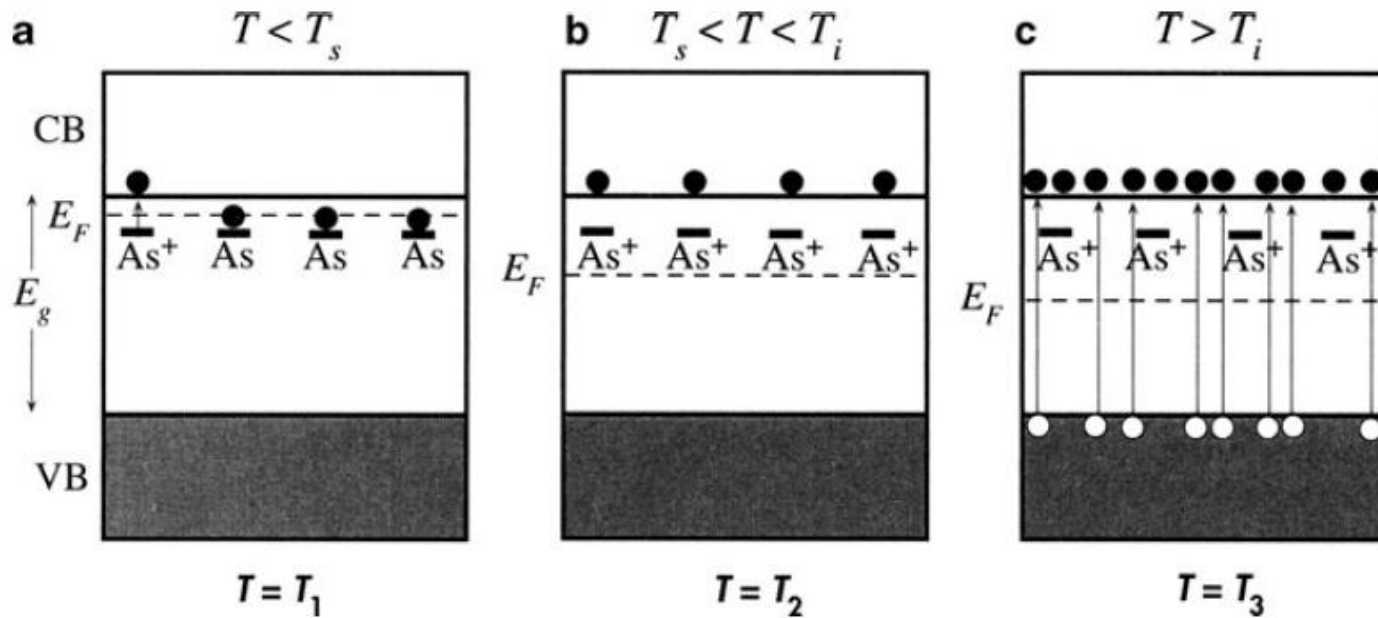
p- type: $< 4 e^-$ (B, Al) (p- type)

n-type : $>4 e^-$ (e.g., N, P) (n-type).

Εξάρτηση Αγωγιμότητας από τη Τ



Επίπεδο Fermi = f(T)



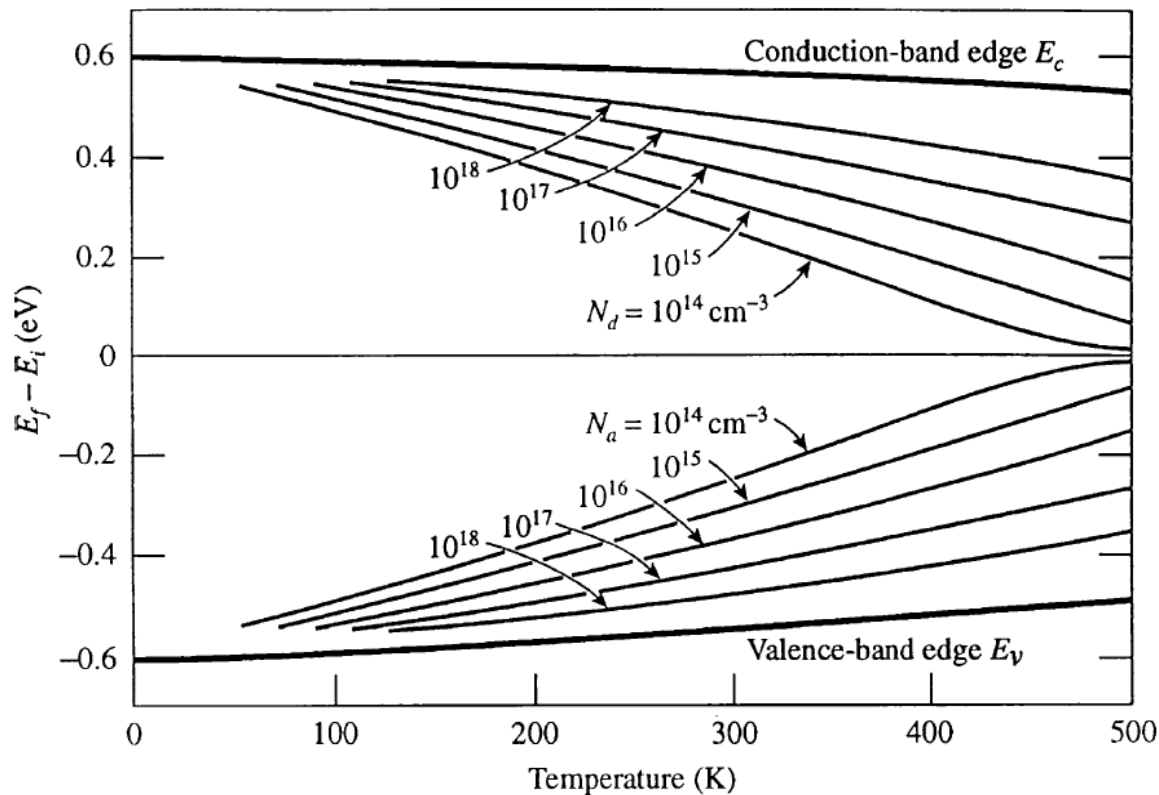
Θέση του επιπέδου Fermi (E_F) και σχετικός ιοντισμός των n-type Si με αύξηση της T .

a) Κάτω από τη θερμοκρασία κορεσμού (T_s), μόνο μερικά άτομα As dopants είναι ιοντισμένα;

b) Με αύξηση της T , περισσότερα άτομα As ιοντίζονται και

c) στη ενδογενή θερμοκρασία (T_i) έχουν ιοντιστεί όλα τα άτομα της πρόσμιξης με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας.

Επίδραση της αύξησης T στη θέση των ενεργειακών επιπέδων δότη/δέκτη εντός της ενέργεια φράγματος για διάφορες τιμές doping.



$$E_g = E_{g'} - \frac{AT^2}{B + T}$$

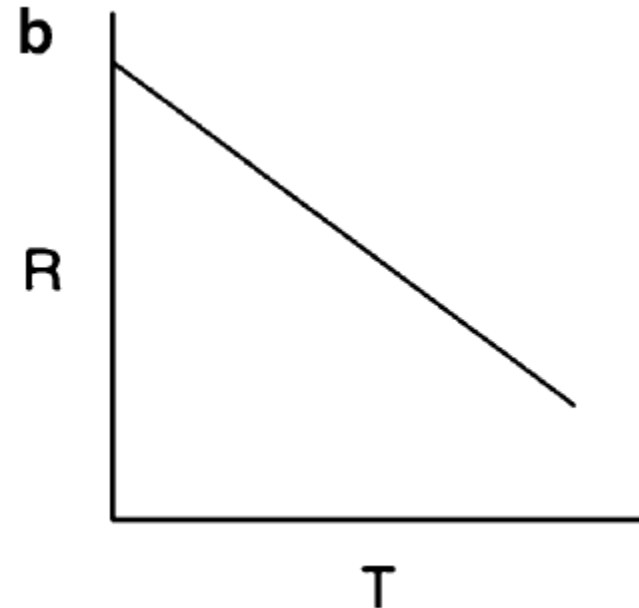
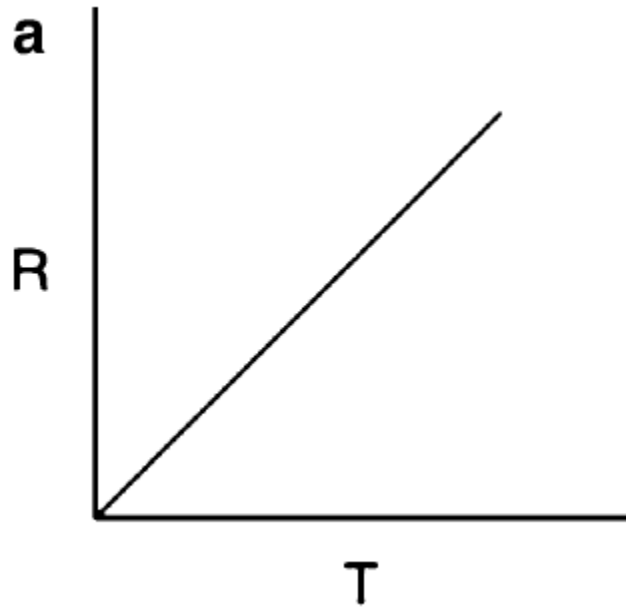
Εξίσωση Varshni

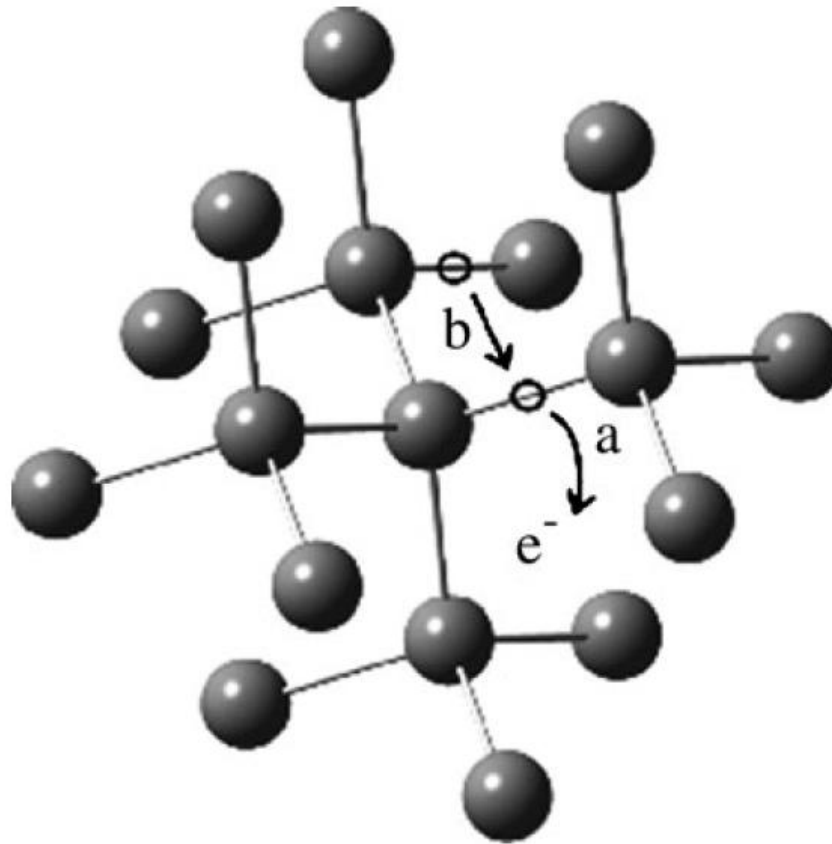
$E_{g'}$ ενέργεια φράγματος (bandgap) στους $T = 0K$
(GaAs = 1.519 eV, Si = 1.7eV);

A και B ειδικές σταθερές υλικών (π.χ., Si = 4.73×10^{-4} eV.K⁻¹, B = 636 K;

GaAs = 5.405×10^{-4} eV.K⁻¹, B = 204 K), και T = θερμοκρασία (σε K).

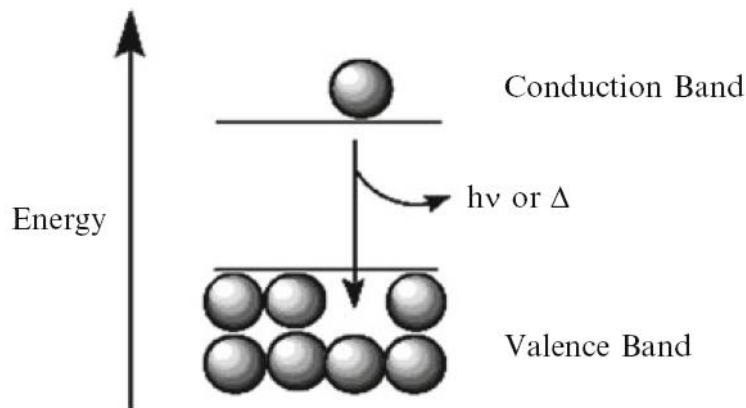
Σχέση αντίστασης θερμοκρασίας για (α) τα μέταλλα και (β) ημιαγωγούς





Απεικόνιση της δημιουργίας / μετανάστευσης των ηλεκτρονίων και των οπών που δημιουργούνται μέσω θερμόλυσης των δεσμών Si-Si .
(α) φαίνεται η απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου με ταυτόχρονο σχηματισμό μιας οπής και
(β) η μετανάστευση ενός ηλεκτρονίου από ένα κοντινό δεσμό για να γεμίσει το κενό.

Επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίων - οπών



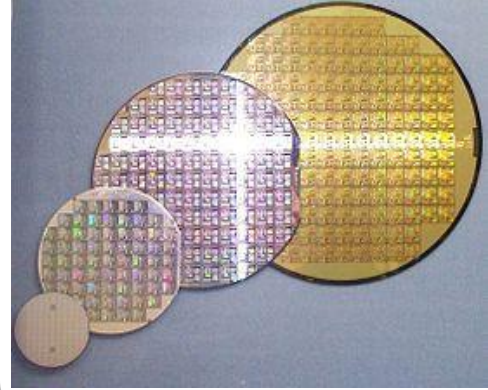
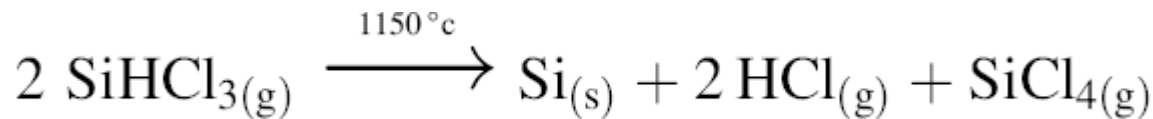
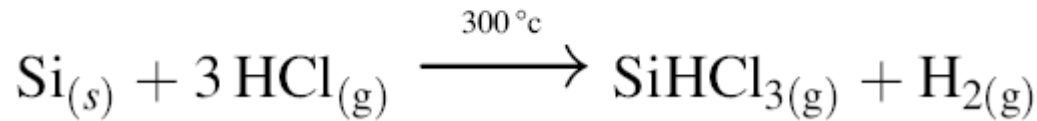
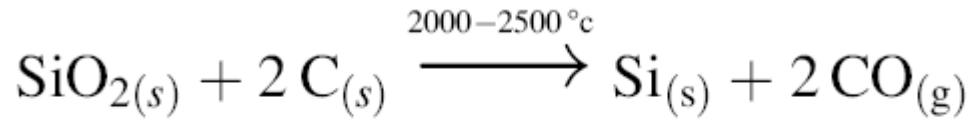
3 τύποι επανασύνδεσης

(i) Band-to-band: 1 e^- μεταπίπτει από την ταινία αγωγιμότητας σε μία οπή της ταινίας σθένους, εκπέμποντας φως μήκους κύματος αντιστρόφως ανάλογο με την ενέργεια

(ii) Trap-assisted: 1 e^- μεταπίπτει σε ένα ενεργειακό επίπεδο μέσα στο φράγμα ενέργειας το οποίο ανήκει στο άτομο πρόσμιξης ή σε δομική παραμόρφωση.

(iii) Auger recombination: όταν 1 e^- της ταινίας αγωγιμότητας και μία οπή της ταινίας σθένους επανενώνονται χωρίς εκπομπή φωτός αλλά με την ενέργεια να διώχνει 1 e^- σθένους γνωστού ως ηλεκτρόνιο Auger.

Παραγωγή wafer Si



Η πορεία αυτή αποδίδει electronic-grade polysilicon (**EG-Si**), με καθαρότητα 99.999999999%; Που σημαίνει ότι κάθε 3 εκατομμύρια άτομα στερεού μόνο το 1 είναι κάτι διαφορετικό του Si!

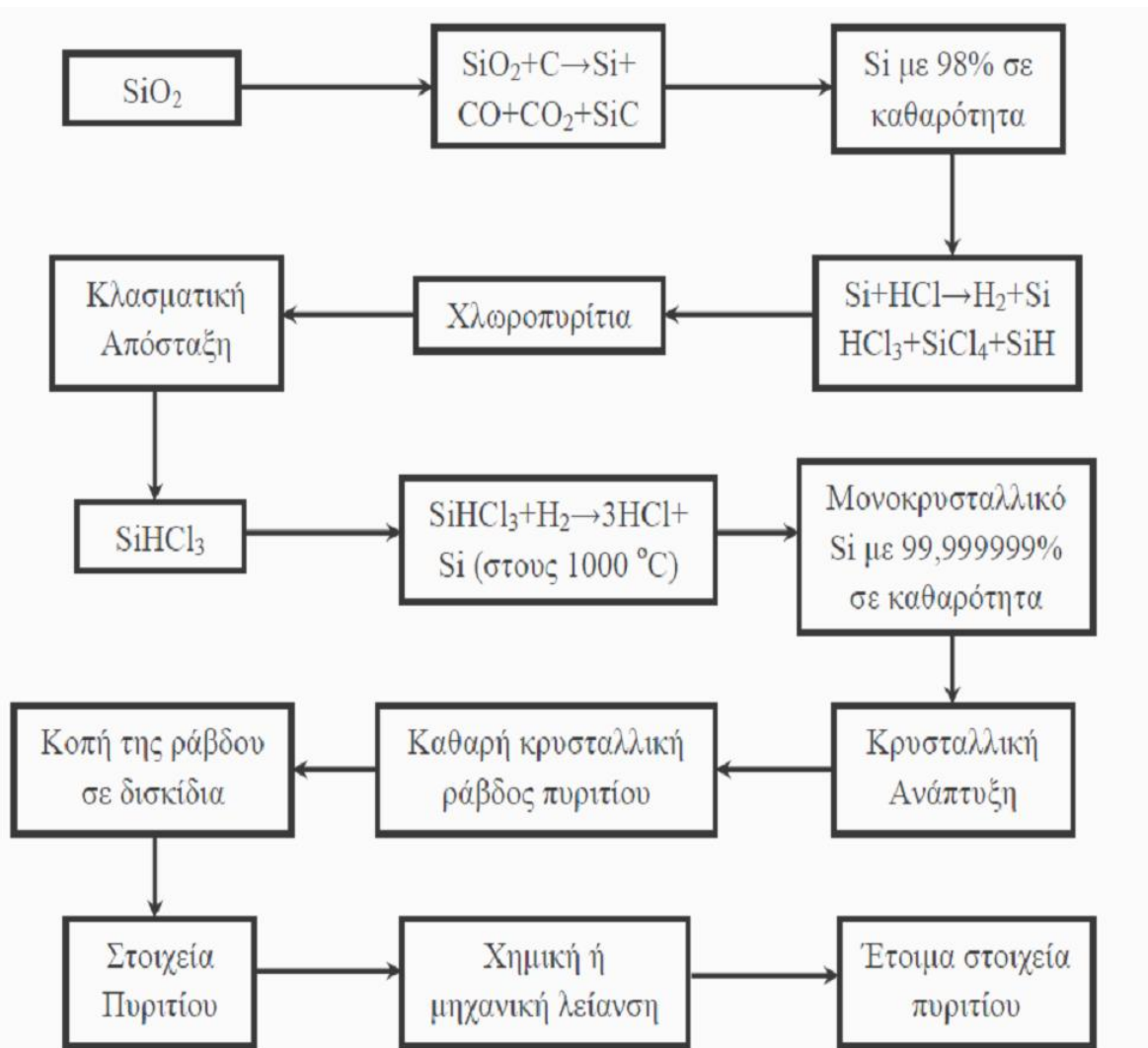
Κάθε έτος ~ **100,000–200,000 mt EG-Si** παρασκευάζονται στο κόσμο με όλο και αυξανόμενο αριθμό εφαρμογών.

Παρότι η καθαρότητα του EG-Si είναι κατάλληλη για ηλεκτρονικές εφαρμογές, η πολυκρυσταλλική δομή του (polysilicon) πρέπει να μετατραπεί σε ένα **απλό κρύσταλλο**.

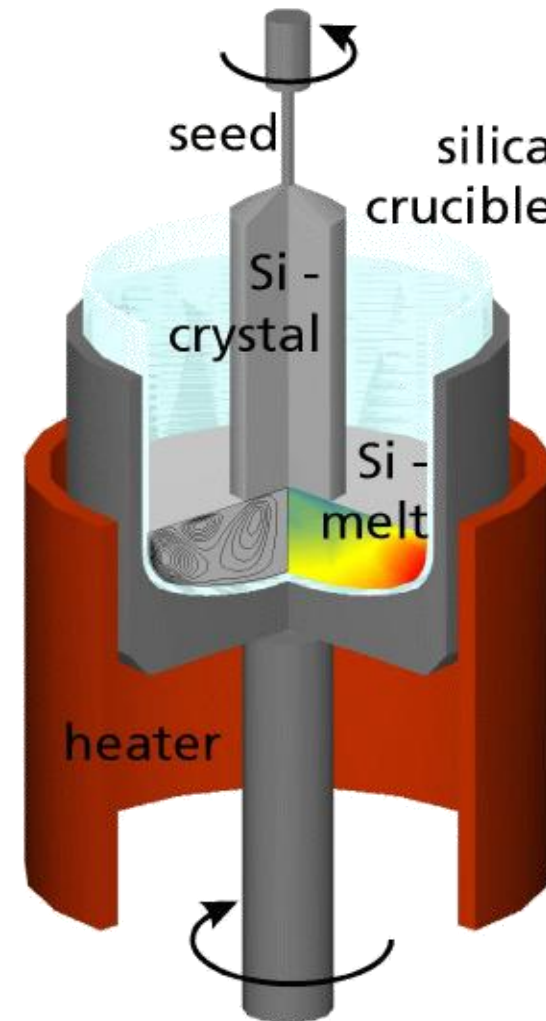
Δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται για αυτό:

η **Czochralski** και **ζώνη επίπλευσης**

A. ΤΥΠΟΙ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Si “ΜΕΓΑΛΟΥ ΠΑΧΟΥΣ”

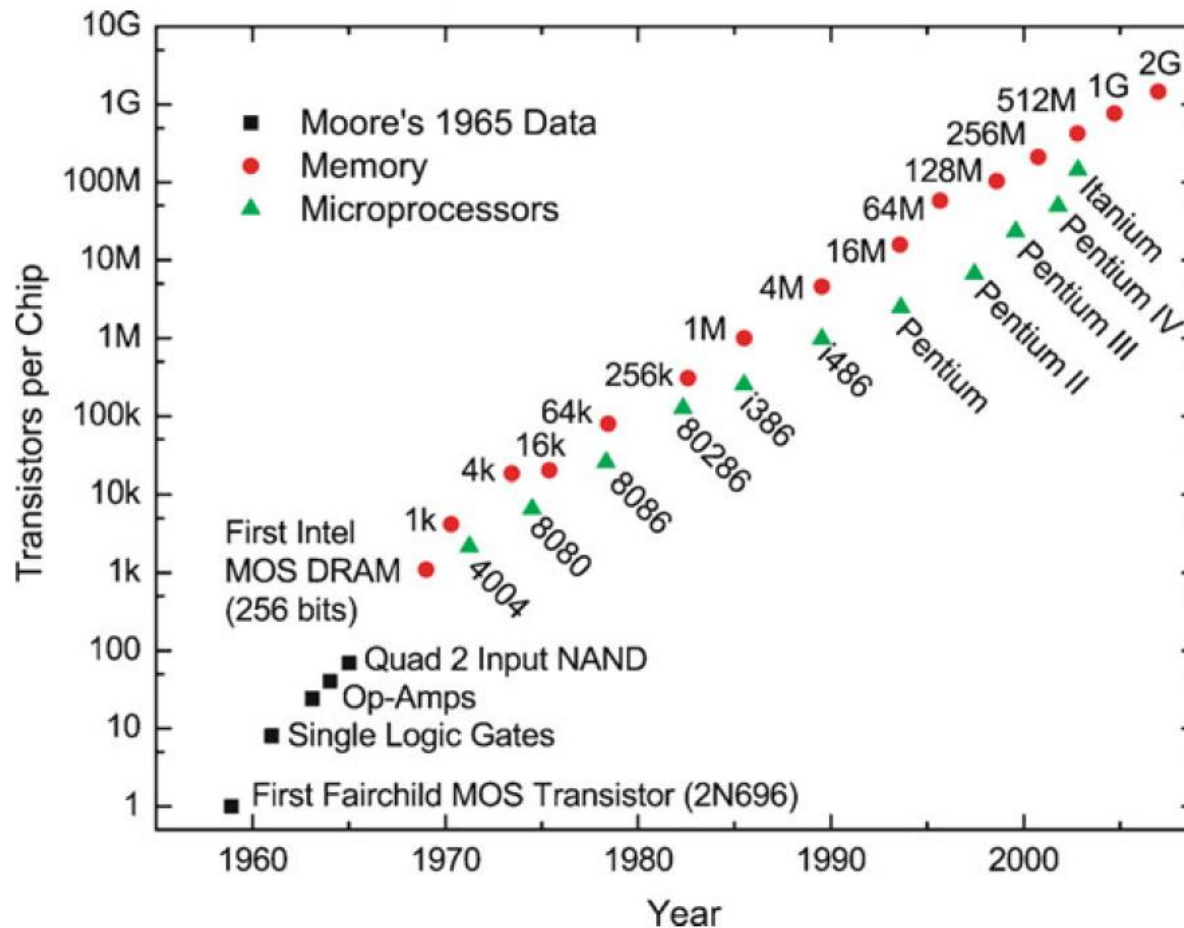


Δομικό διάγραμμα της διαδικασίας παρασκευής ενός στοιχείου μονοκρυσταλλικού πυριτίου



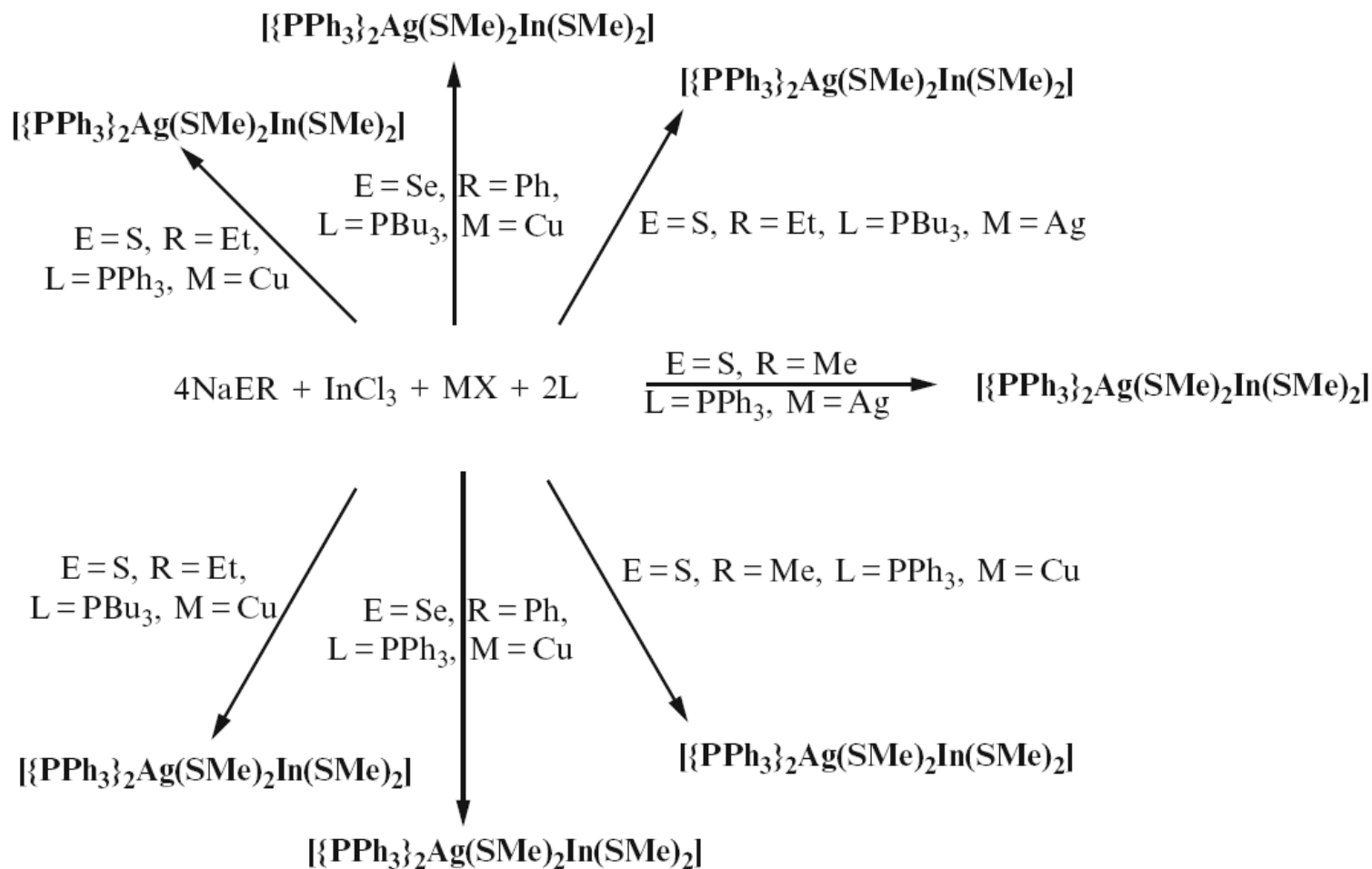
Μέθοδος CZ (Czochralski)

Ο αριθμός των transistors που υπάρχουν σε μία μνήμη ή επεξεργαστή σύμφωνα με το νόμο του Moore.



Walters, R. J. *Silicon Nanocrystals for Silicon Nanophotonics*, Ph.D. thesis, California Institute of Technology, 2007.

Συνθετική Πορεία για το σχεδιασμό ενός απλού προδρόμου



Δίοδοι εκπομπής φωτός LIGHT-EMITTING DIODES (LED)

Εκτός από το Si υπάρχουν και άλλοι ημιαγωγοί όπως gallium arsenide (GaAs)

Δίοδοι εκπομπής φωτός (LED).

(a) Απλή δομή πολλαπλών στρώσεων p- και n-τύπου, και
(b) μία διπλή ετεροδομή με διάγραμμα των ταινιών που αποτυπώνει την εκπομπή φωτός από την περιοχή p-type λόγω του περιορισμού μεταξύ των ευρέους φράγματος εξωτερικών επιστρώσεων.

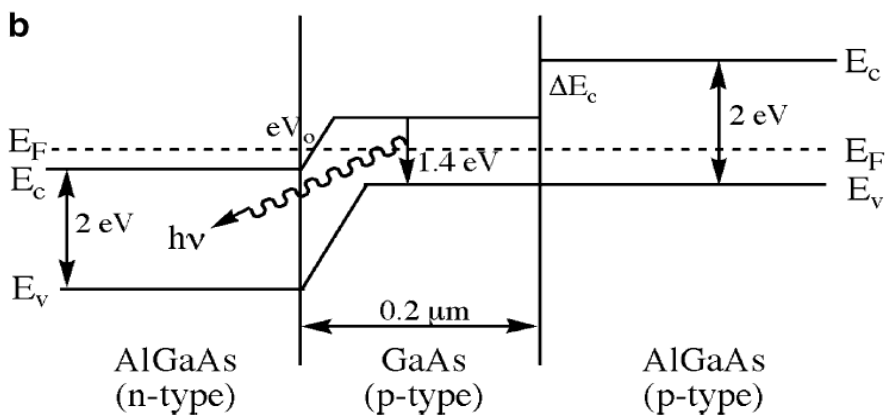
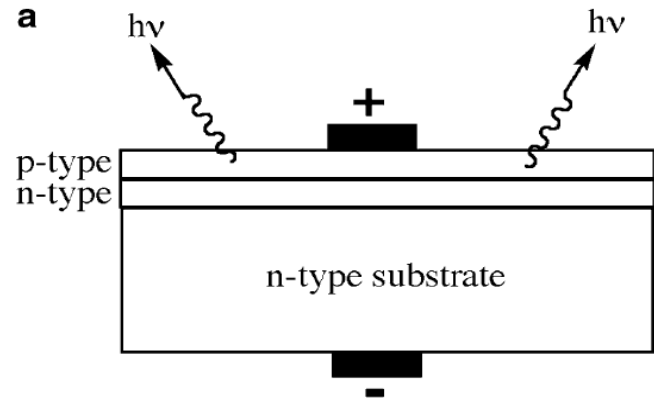
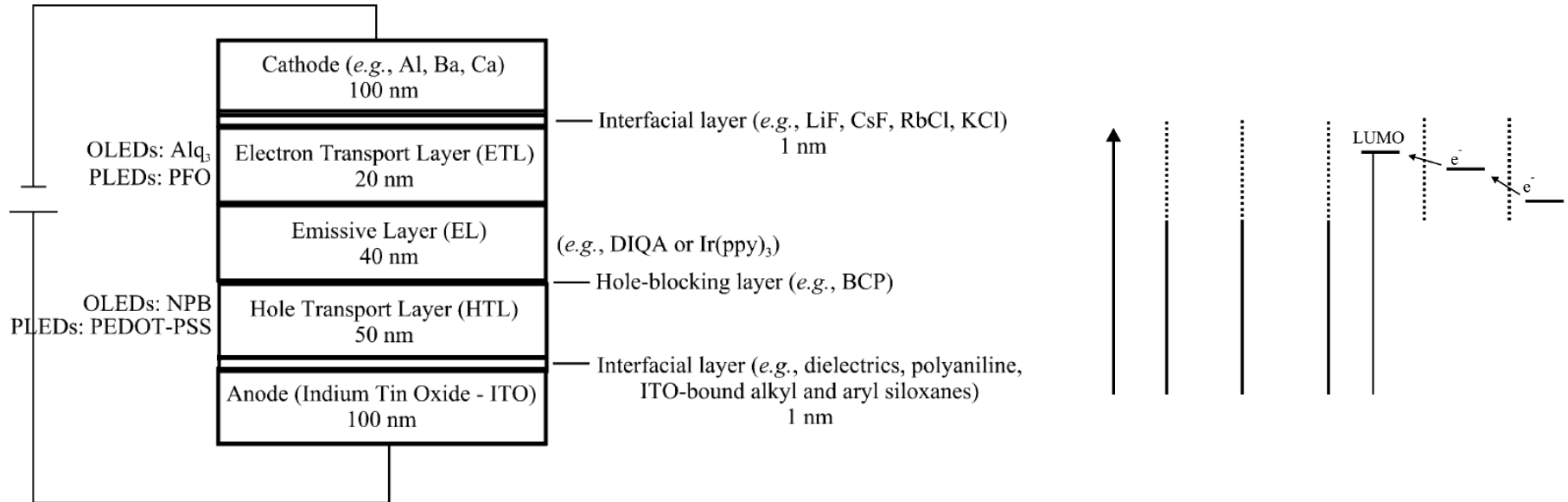


Table 4.6. Comparison of the Observed Colors of LEDs

Observed color	Wavelength of emission (nm)	Semiconductor
(Infrared)	880	GaAlAs/GaAs
Red	660	GaAlAs/GaAlAs
Red	633	AlGaInP
Orange	612	AlGaInP
Orange	605	GaAsP/GaP
Yellow	585	GaAsP/GaP
Green	555	GaP
Blue	470	GaN/SiC
Ultraviolet	395	InGaN/SiC
White	–	InGaN/SiC

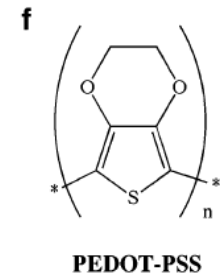
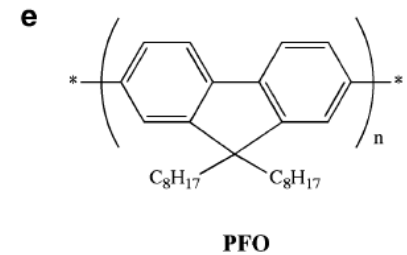
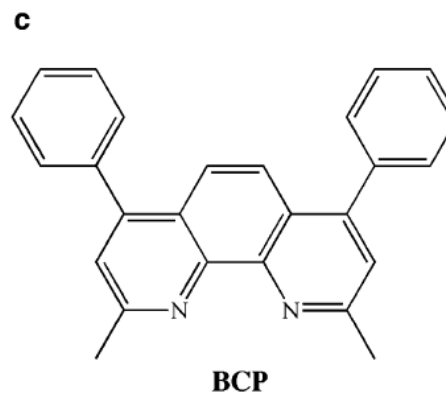
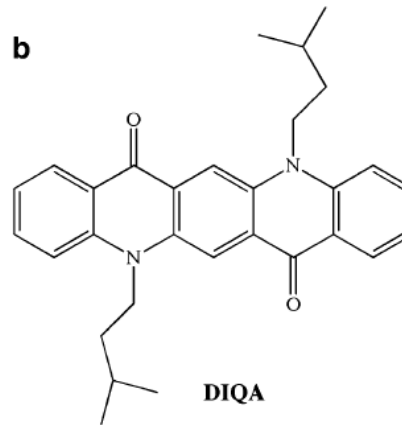
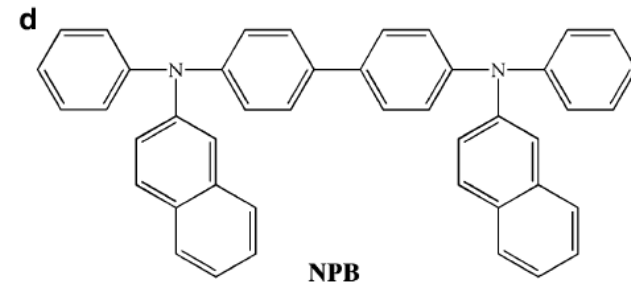
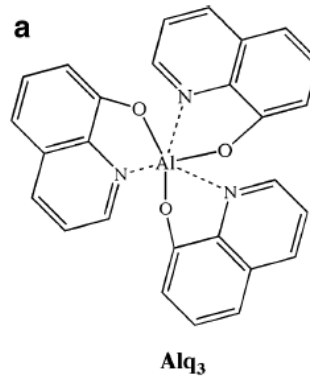
Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs).

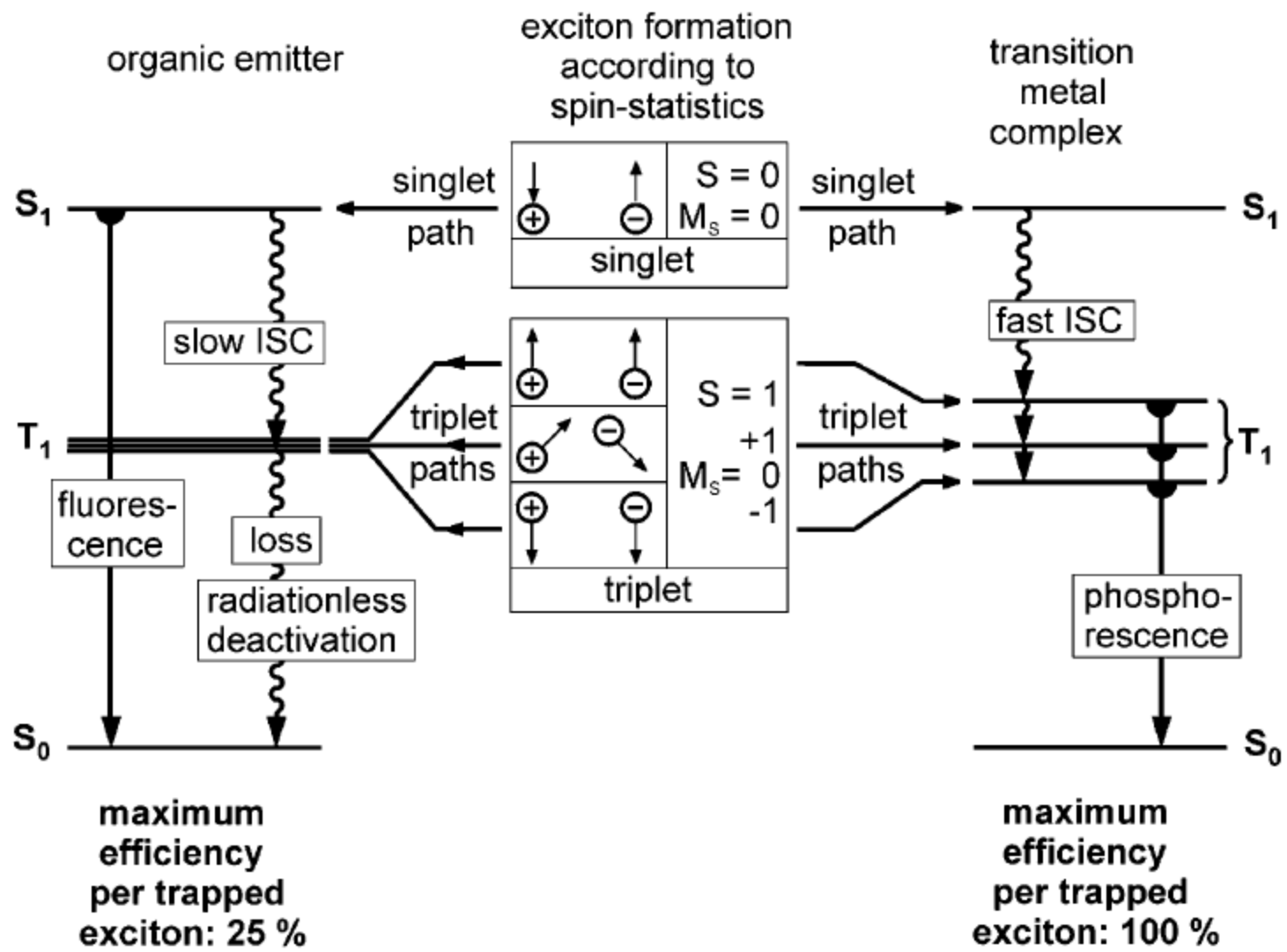


Πολυστρωματικές δομές των OLEDs/PLEDs. Τα σχετικά ενεργειακά επίπεδα των ξεχωριστών στρωμάτων. Το φως εκπέμπεται ως αποτέλεσμα της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου οπής.

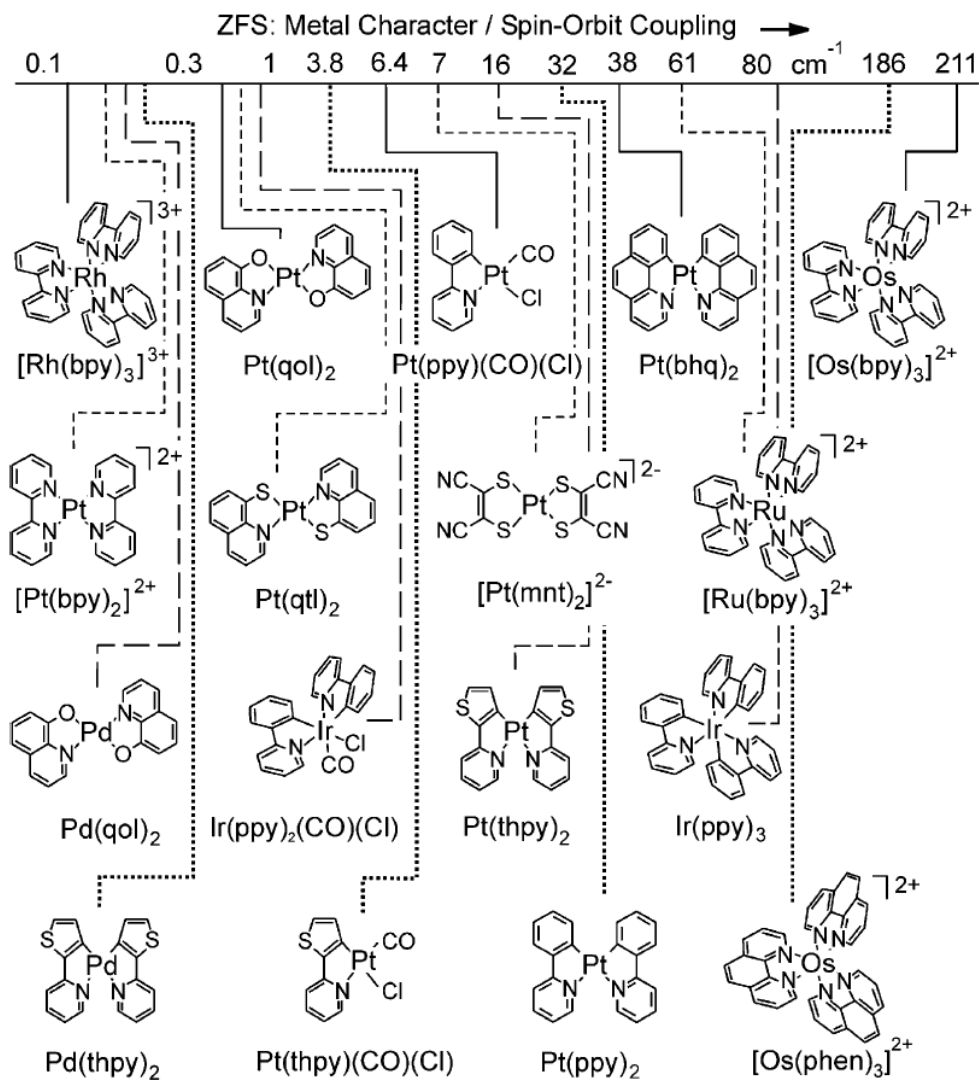
ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΣΥΝΗΘΩΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΩΝ OLED/PLED ΥΛΙΚΩΝ.

- (a) Alq₃ (tris(quinoxalinato)Al (III)) ως μεταφορέας e⁻
- (b) DIQA (diisoamylquinacridone) ως ουσία εκπομπής φωτός
- (c) BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ως ουσία παγίδευσης οπής/exciton/hole blocking agent
- (d) NPB (1,4-bis(1-naphthylphenyl amino)biphenyl);
- (e) PFO (9,9-dioctylfluorene) ως πολυμερές που εκπέμπει φως στα PLEDs;
- (f) PEDOT-PSS (poly-3,4-ethylenedioxythiophene-polystyrene sulfonate) ως μεταφορέας οπών στα PLEDs.



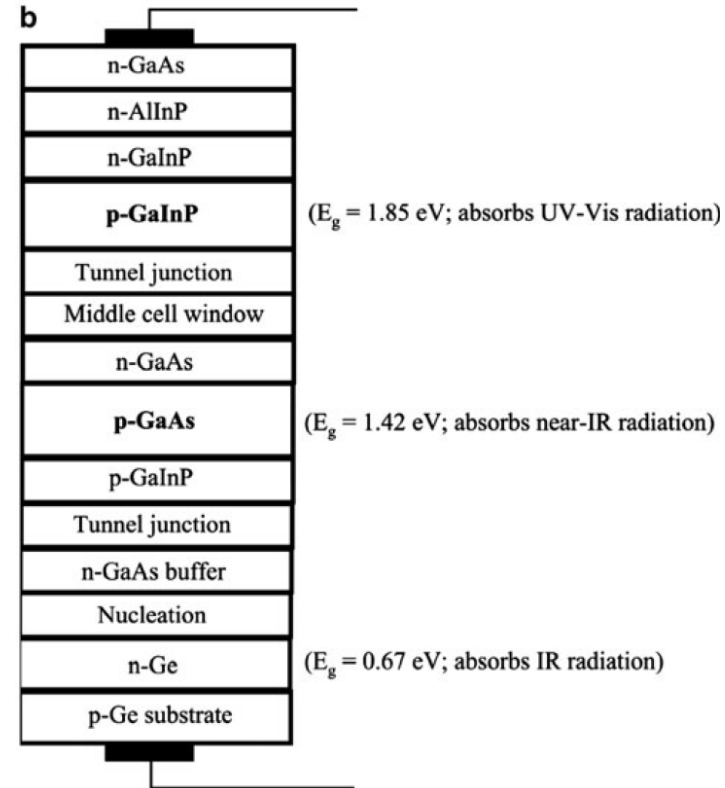
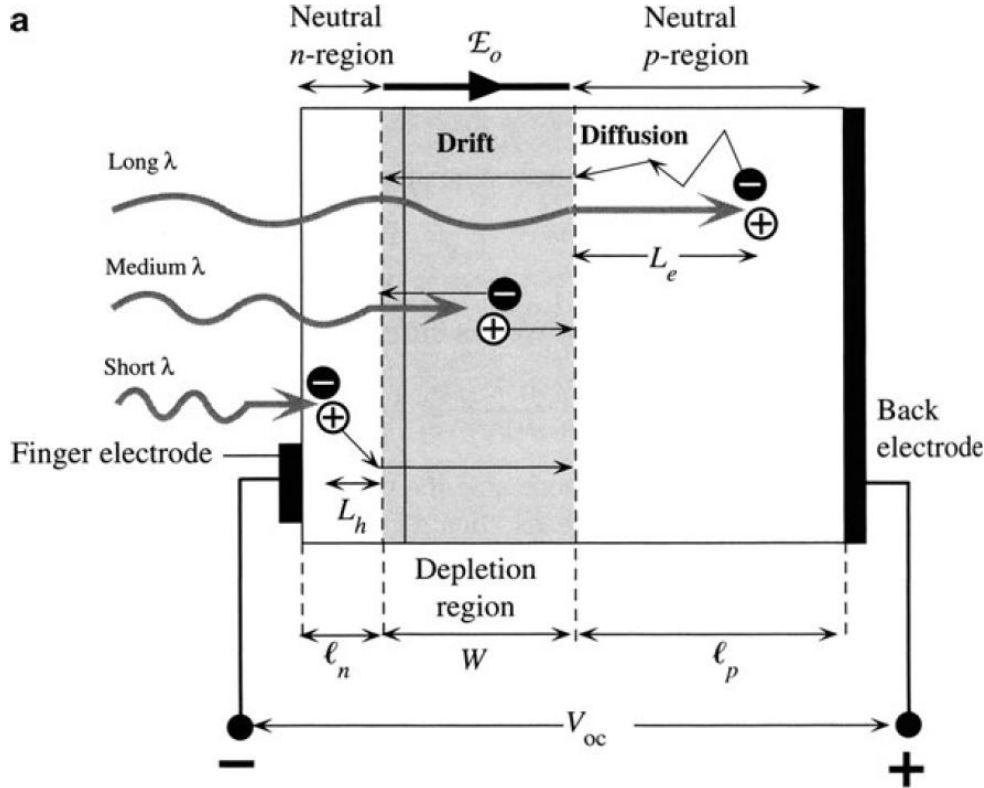


Οργανομεταλλικά Σύμπλοκα και οι σχετικές τους τιμές spin-orbit coupling ανάλογες της χρησιμοποίησής τους σε φωσφορίζοντα OLEDs



Απουσία εκπομπού, η ενέργεια τριπλής διέγερσης μετατρέπεται σε θερμότητα χάνοντας το 75% της κβαντικής απόδοσης

Φωτοβολταϊκά



Σχηματική Αναπαράσταση Φωτοβολταϊκού (a) απλού και (b) σύνθετου

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

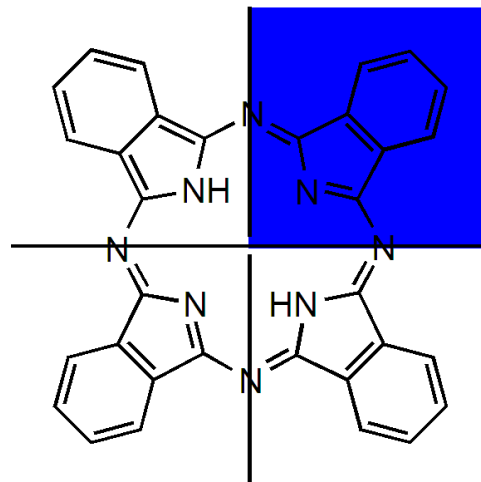
- Το 1839 αναγνωρίζεται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο από τον Γάλλο φυσικό *Edmond Becquerel*
- Το 1883 δημιουργείται για πρώτη φορά ηλιακή κυψέλη από τον Αμερικάνο εφευρέτη *Charles Fritts*
- Ο Ρώσος φυσικός *Aleksandr Stoletov* το 1888 βασιζόμενος στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο του *Hertz* (1887) κατασκευάζει την φωτοηλεκτρική κυψελίδα
- Το 1905 ο *Albert Einstein* εξηγεί το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Το 1946 ο Αμερικανός μηχανικός *Russell Ohl* κατασκευάζει το σύγχρονο φωτοβολταϊκό όπου εισήγαγε την έννοια του ημιαγωγού
- Οι *Charin, Fuller και Pearson* παρασκεύασαν το πρώτο ηλιακό κελί, με απόδοση 6% το 1954
- Εκτοξεύεται από τις ΗΠΑ το 1958 ο πρώτος δορυφόρος με φωτοβολταϊκό σύστημα, ο *Vanguard I* ενώ το 1964 εκτοξεύεται το διαστημόπλοιο *Nimbus* εξοπλισμένο με φωτοβολταϊκά

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

- Η παγκόσμια παραγωγή από φωτοβολταϊκά ξεπερνάει τα 500 kW το 1977
- Το πρώτο σύστημα για οικισμό εγκαθίσταται το 1979 από ερευνητικό κέντρο της NASA
- Το 1983 η παγκόσμια παραγωγή ξεπερνάει τα 21,3 MW και οι πωλήσεις τα 250 εκατ. δολάρια.
- Το 1985 κατασκευάζεται από τον καθηγητή M. Grätzel και την εργαστηριακή του ομάδα η πρώτη ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα
- Το 2004 η παγκόσμια παραγωγή ξεπερνάει τα 1200 MW
- Στα τέλη του 2011 κατασκευάζεται το μεγαλύτερο πάρκο φωτοβολταϊκών στην Ευρώπη στην Ουκρανία ισχύος 100 MW
- Σήμερα, το μεγαλύτερο ηλιακό πάρκο βρίσκεται στην Ινδία στην περιοχή Gujarat με παραγωγή στα 214 MW .

➔ Υβριδικές οργανικές-οργανικές και ανόργανες-οργανικές ετεροδομές (*thermal evaporation technique*)

- ❖ Δυνατότητα ελέγχου και αλλαγής των ηλεκτρικών ιδιοτήτων χάρη στην ποικιλία δομών των οργανικών υλικών
- ❖ Χαμηλό κόστος παραγωγής
- ❖ Τα ενεργειακά επίπεδα των οργανικών μορίων μπορούν εύκολα να αλλάξουν τροποποιώντας καταλλήλως τον υποκαταστάτη
- ❖ Πχ. αντικατάσταση των περιφερειακών $-H$ με $-Cl$ ή F στο μόριο της φθαλοκυανίνης μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της E_i σε 1 eV



➔ *Dye Sensitizers*

- ❖ Επεκτείνουν την φωτοευαισθησία σε ευρύτερη περιοχή φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας (μεγαλύτερα λ)
- ❖ Χαμηλό κόστος
- ❖ Μεγάλη αποδοτικότητα

➔ Ως ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται οξείδια μετάλλων:

TiO_2 (3-3,2 eV), ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5

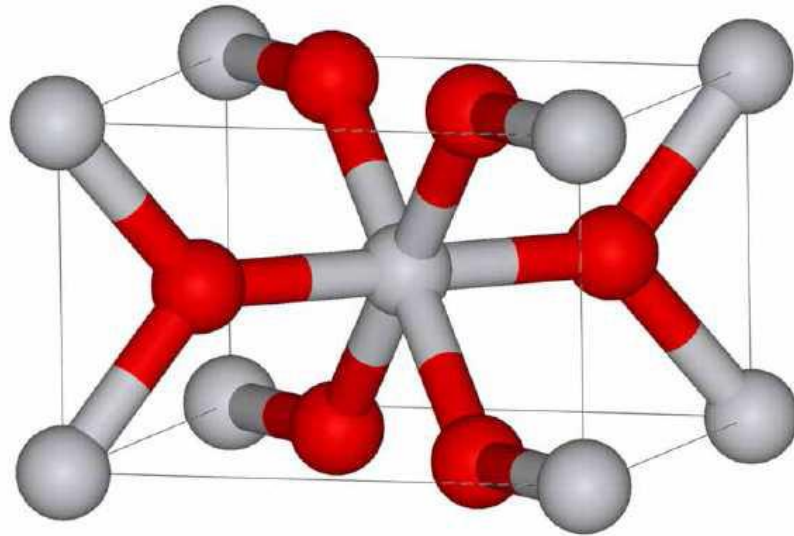
- ❖ Σταθερά στο φως
- ❖ Μεγάλη εσωτερική επιφάνεια
- ❖ Μεγάλο ενεργειακό διάκενο απορροφούν στο υπεριώδες
- ❖ Χαμηλή απόδοση

TiO_2 : {
-Φθηνό
-Άφθονο
-Μη τοξικό

ΗΜΙΑΓΩΓΟΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ-TiO₂

- Το TiO₂ είναι :
 - σκόνη λευκού χρώματος
 - χημικά αδρανής
 - μη τοξική
 - φιλική προς το περιβάλλον
 - εύκολα παρασκευάσιμη
 - χαμηλό κόστος
- Τα χαρακτηριστικά αυτά το καθιστούν τον πιο σημαντικό ημιαγωγό
- Η κύρια χρήση του είναι ως λευκή χρωστική

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ & ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ TiO_2



Ti^{+4}

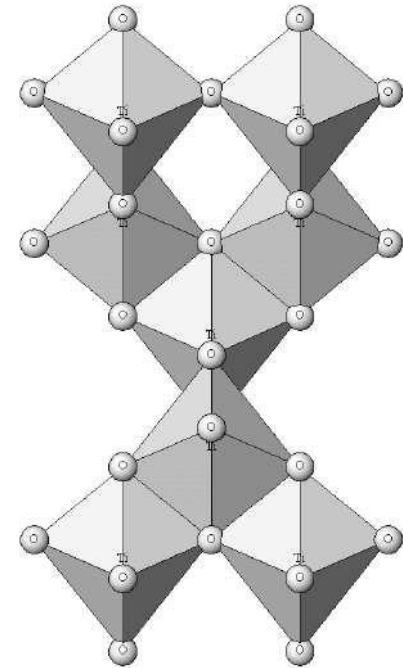
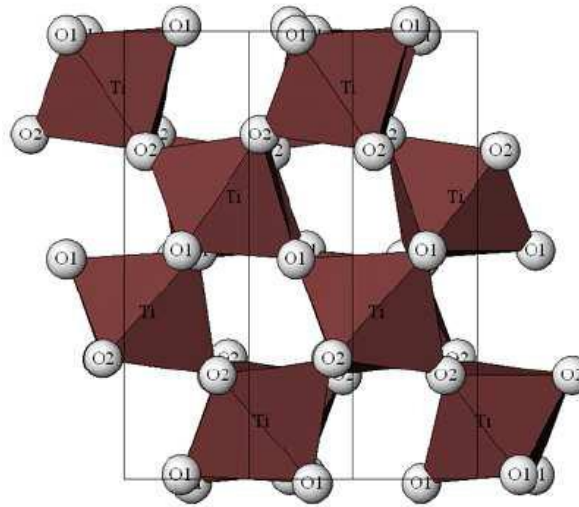
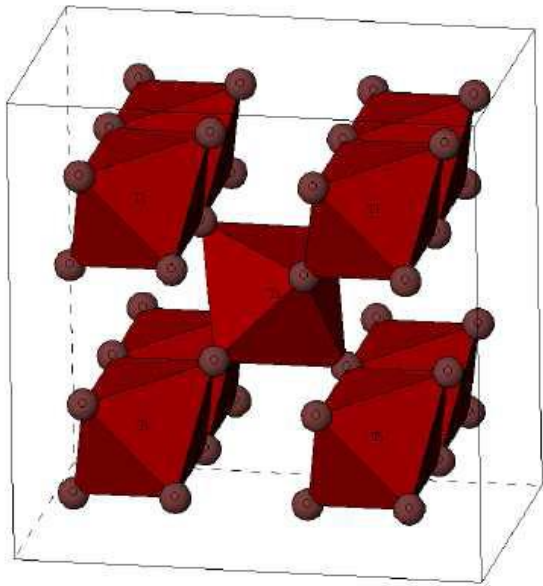
Δομή του TiO_2 . Οι σφαίρες με γκρι χρώμα απεικονίζουν τα άτομα του τιτανίου, ενώ οι σφαίρες με κόκκινο χρώμα τα άτομα του οξυγόνου.

Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του τιτανίου είναι τύπου AmXr

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ & ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών στο φυσικό TiO_2 :

- Ανατάση (anatase type): είναι περισσότερο σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ρουτίλιο (rutile type): είναι σταθερό σε πιο υψηλές θερμοκρασίες για αυτό το λόγο μερικές φορές βρίσκεται σε πυριγενείς βράχους.
- Μπρουκίτης (brookite type): υπάρχει μόνο σε ορυκτά



Η κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου

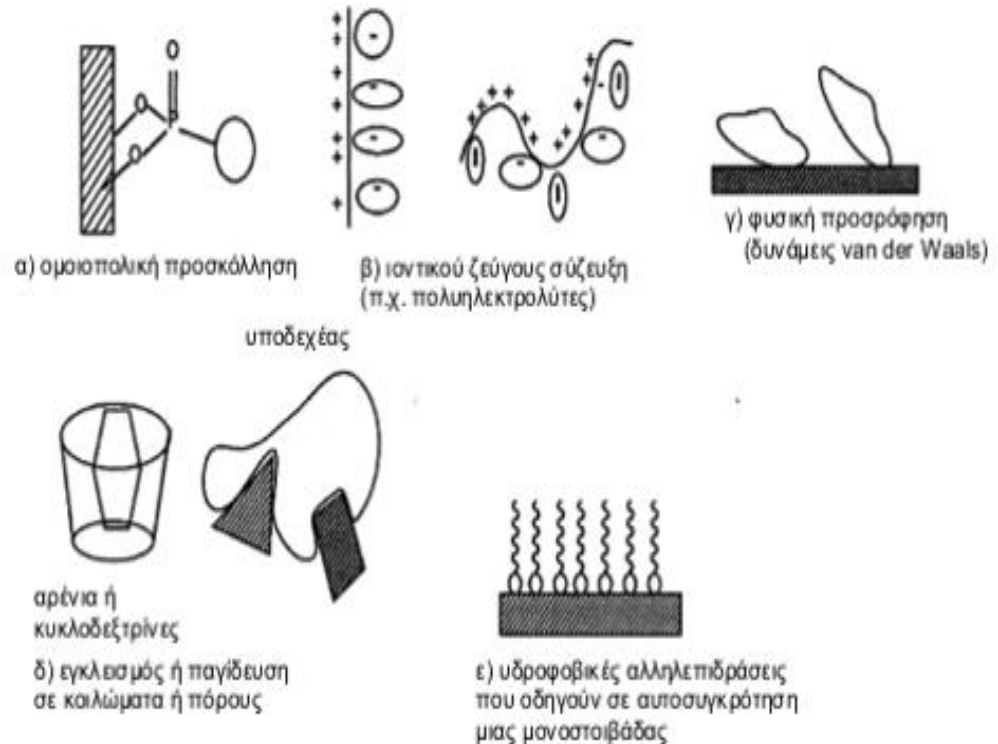
δομή του μπρουκίτη

δομή της ανατάσης

- Η δομή του TiO_2 προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου και τα 3d του τιτανίου
- Είναι ημιαγωγός τύπου-n
 - φορείς ρεύματος είναι τα e^-
- Άτομα Ti στο κρυσταλλικό πλέγμα αντικαθίστανται από O - πλεόνασμα e^-
- Δημιουργείται ενεργειακό επίπεδο (1-1,4 eV) που βρίσκεται κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας
- Το TiO_2 έχει ενεργειακό χάσμα 3-3,2 eV ενώ η ενέργεια Fermi είναι 1,6 eV

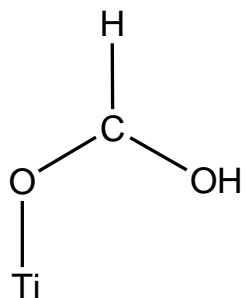
ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ

- Ομοιοπολική προσκόλληση απευθείας με συνδεδεμένες ομάδες ή συνδεδετικά μέσα.
- Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, με ιονταλλαγή, ιοντικό ζεύγος ή αλληλεπίδραση δότη-δέκτη.
- Δεσμοί υδρογόνου.
- Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε αυτοσυγκρότηση λιπαρών οξέων μεγάλης αλυσίδας.
- Δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται κατά την φυσική ρόφηση των μορίων σε στερεές επιφάνειες.
- Φυσική παγίδευση μέσα στους πόρους ή τις κοιλότητες των υποδοχέων, π.χ. δεξτρίνες.

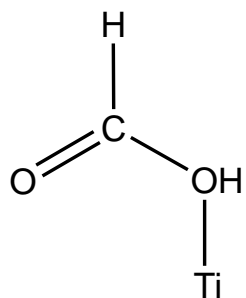


ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ

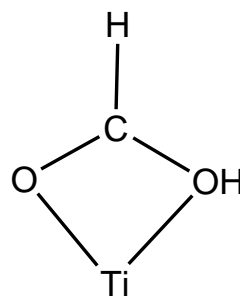
Μοριακή προσρόφηση



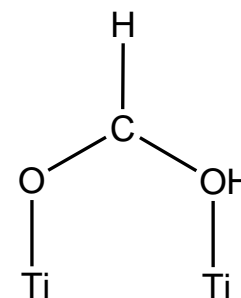
MHa
Μονοσχιδής
μέσω CO



MHb
Μονοσχιδής μέσω
OH

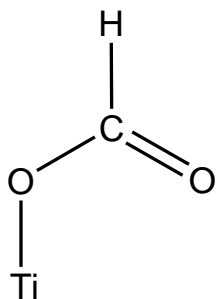


BH
Δισχιδής
χειλικός

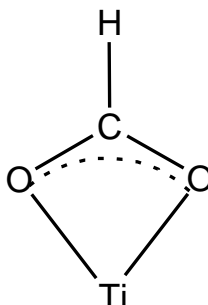


BBH
Δισχιδής
γεφυρωτός

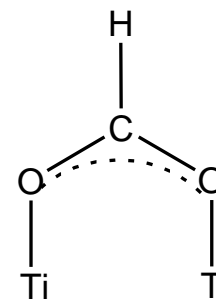
Προσρόφηση μέσω διάστασης



M(H)
Μονοσχιδής εστερικού
τύπου



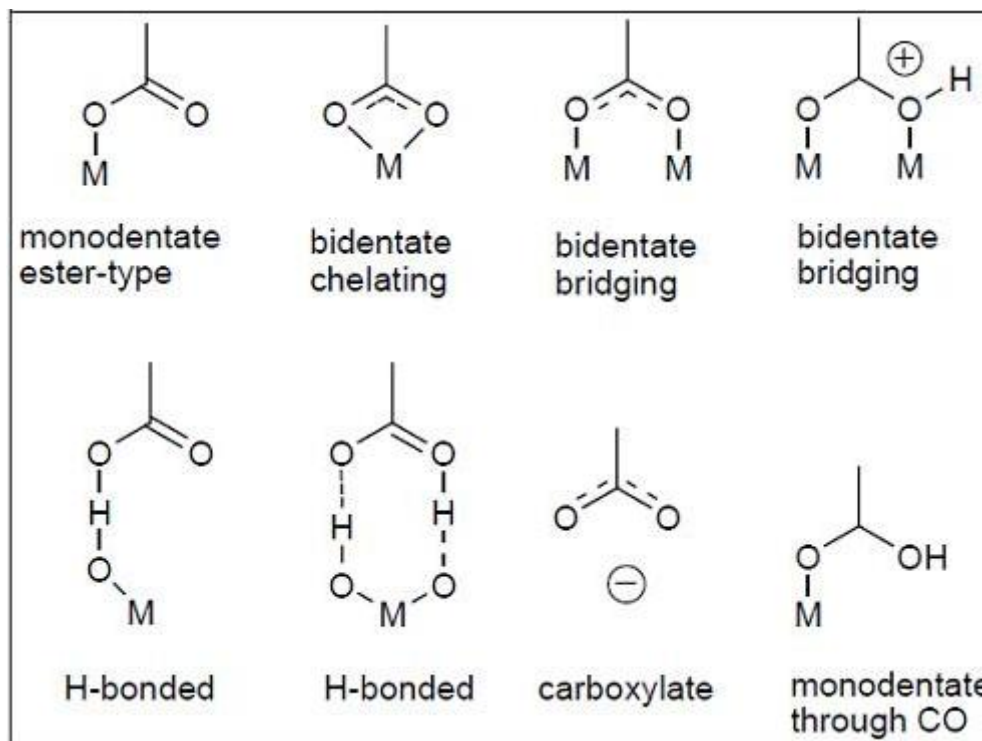
B(H)
Δισχιδής χειλικός



BB(H)
Δισχιδής γεφυρωτός

Πλεονεκτήματα καρβοξυλικής Σύνδεσης

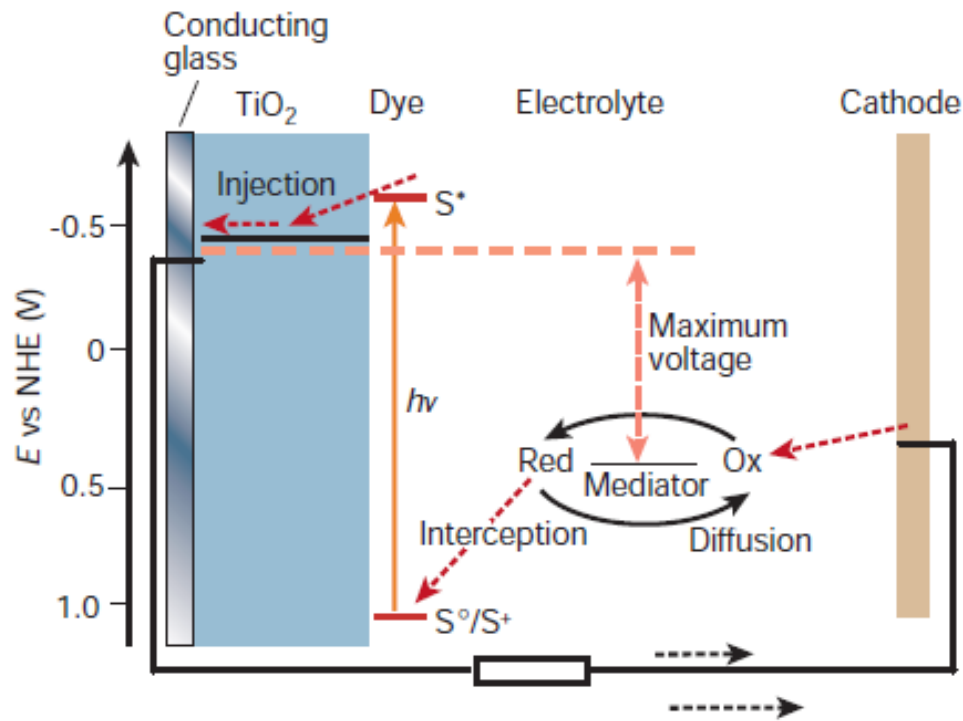
- ❖ **-C-O-Ti:** Ο δεσμός αυτός βελτιώνει την σύζευξη e^- μεταξύ των π^* και των τροχιακών του Ti.
Τα π τροχιακά των -COOH αυξάνουν τον απεντοπισμό των π^* τροχιακών της $\text{bi}ry \rightarrow$ η ενέργειά τους πέφτει \rightarrow απορροφά προς την κόκκινη περιοχή
- ❖ **-COOH:** έχουν μεγαλύτερο δυναμικό 0.85V vs 0.18V



ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

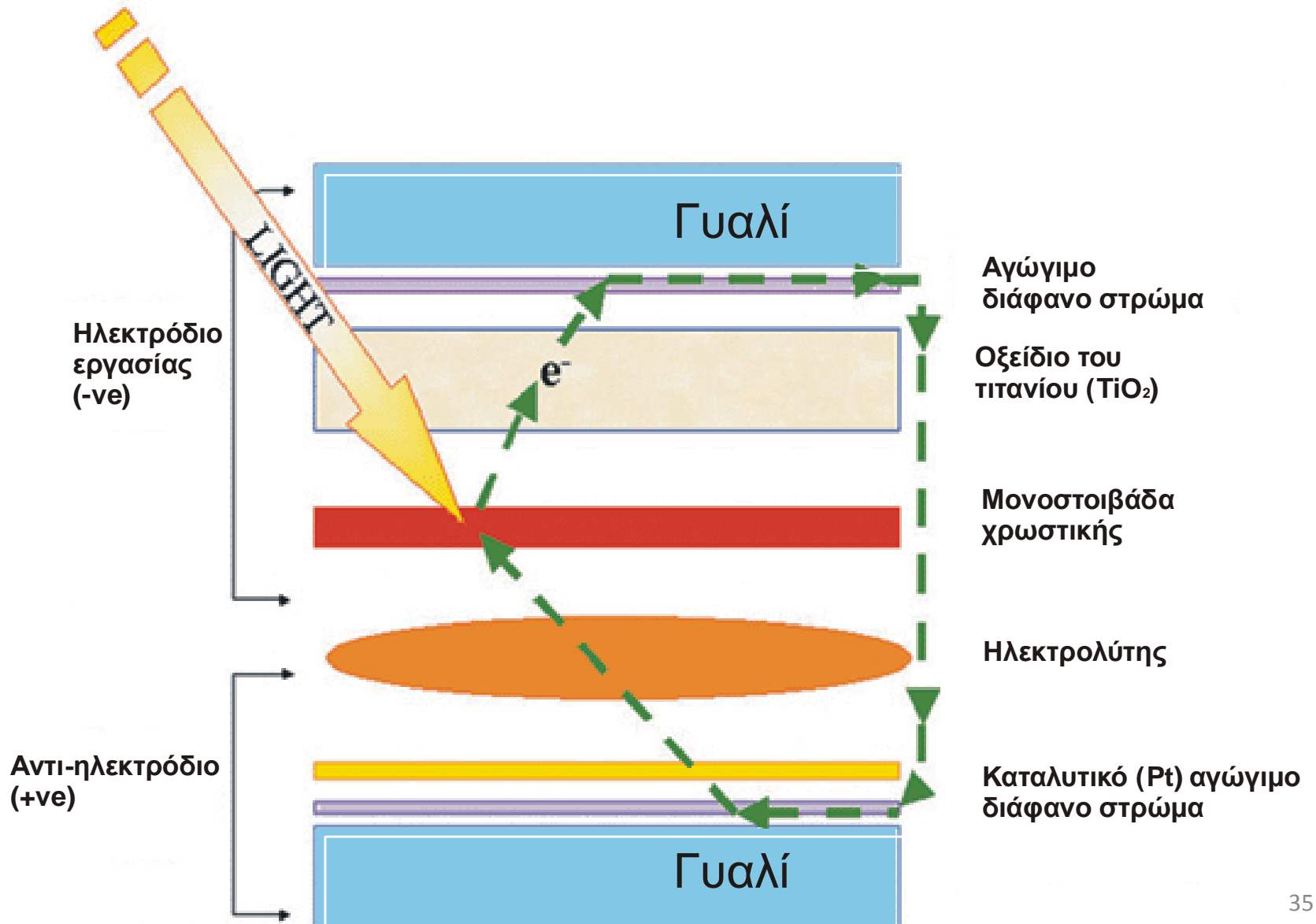
Δεν έχουμε κλασική *p-n junction (solid-state junction device)*,
αλλά διεπιφάνεια **ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη!**

Brattain, Garret } Ηλεκτροχημικές και φωτοηλεκτροχημικές μελέτες
Gerischerwho }

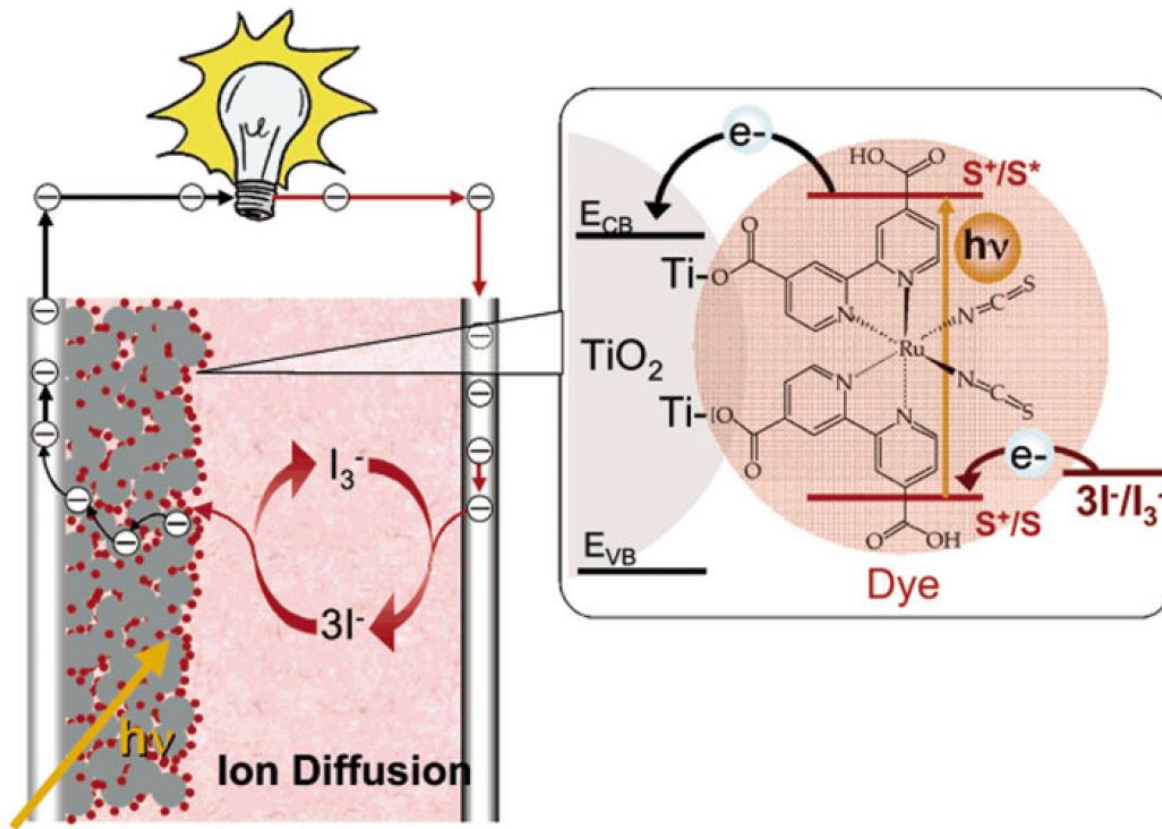


Λειτουργία Φ/B με ευαισθητοποιητή

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΙΑΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ



Σχηματική αναπαράσταση ενός Φωτοευαισθητοποιημένου Φωτοβολταϊκού



Μεγίστη απόδοση DSCs
~11%;

Οξειδοαναγωγικό ζεύγος $I^3^- / 3I^-$
(0.536 V).

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ

- Ικανή συγκέντρωση ώστε να αναγεννά την οξειδωμένη μορφή της χρωστικής
- Δεν πρέπει να παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση στο ορατό
- Να έχει όσο το δυνατό πιο θετική τιμή
- Συνηθισμένος ηλεκτρολύτης είναι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I^{3-}
- αναγεννά την χρωστική σε ns
- επιδεικνύει κατάλληλο ηλ. δυναμικό
- η αναγωγή του I^{3-} είναι εξαιρετικά γρήγορη
- μειονεκτήματα του ότι συμμετέχει σε μη επιθυμητές παράπλευρες αντιδράσεις

ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Στερεοί ηλεκτρολύτες με χαμηλή πτητικότητα και αυξημένη σταθερότητα

 4 κατηγορίες τέτοιων ηλεκτρολυτών :

1. Ενώσεις πολυμερούς άλατος

άλατα Li (LiI, LiClO₄)

2. πολυμερικοί-gel ηλεκτρολύτες

ηλεκτρολυτικό διάλυμα μέσα σε πολυμερική μήτρα

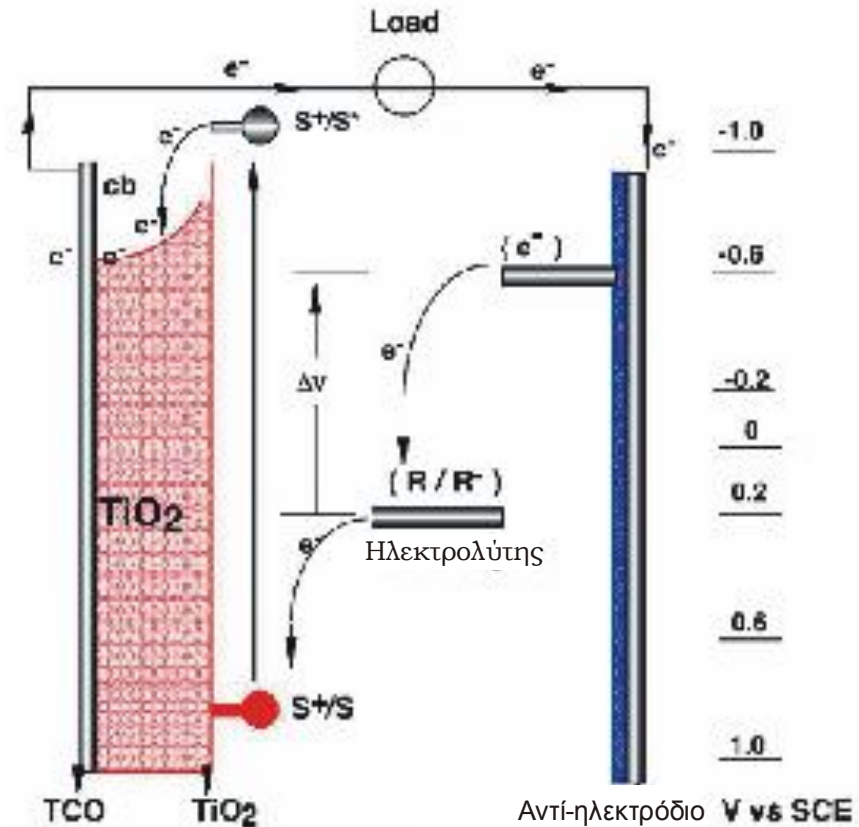
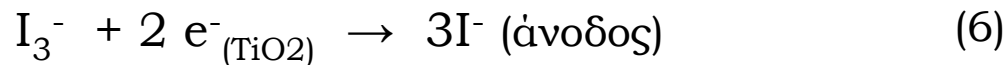
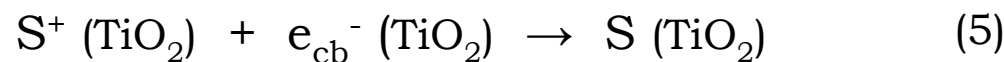
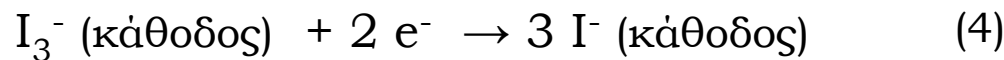
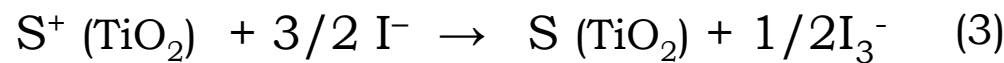
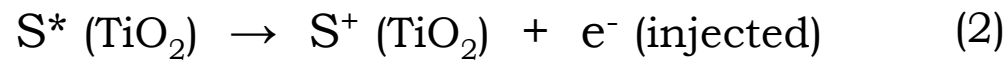
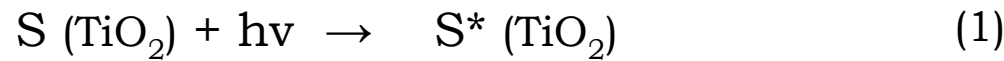
3. Πλαστικοποιημένοι πολυμερικοί-gel ηλεκτρολύτες

κλασικοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες με προσθήκη μικρών πολικών μορίων

4. Σύνθετοι ηλεκτρολύτες

εισαγωγή ανόργανων υλικών σε πολυμερικό ηλεκτρολύτη

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΙΑΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ



(4,5) μείωση της απόδοσης

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

1. Φωτοδιέγερση της χρωστικής

- Απορρόφηση φωτονίου από φωτοευαίσθητο μόριο
- Μεταφορά ενός e^- από το HOMO στο LUMO τροχιακό
- Έγχυση του e^- στην ζώνη αγωγιμότητας-οξείδωση της χρωστικής

2. Αναγέννηση χρωστικής

- Τα ιωδιούχα ιόντα δρουν ως δότες ηλεκτρονίων
- Η γρήγορη αναγέννηση της αποτρέπει επανασύνδεση του e^- με την οξειδωμένη χρωστική

3. Αναγέννηση I^- και κλείσιμο του κυκλώματος

- Η αναγέννηση συντελείται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο
- Τα e^- φτάνουν δια μέσου εξωτερικού κυκλώματος

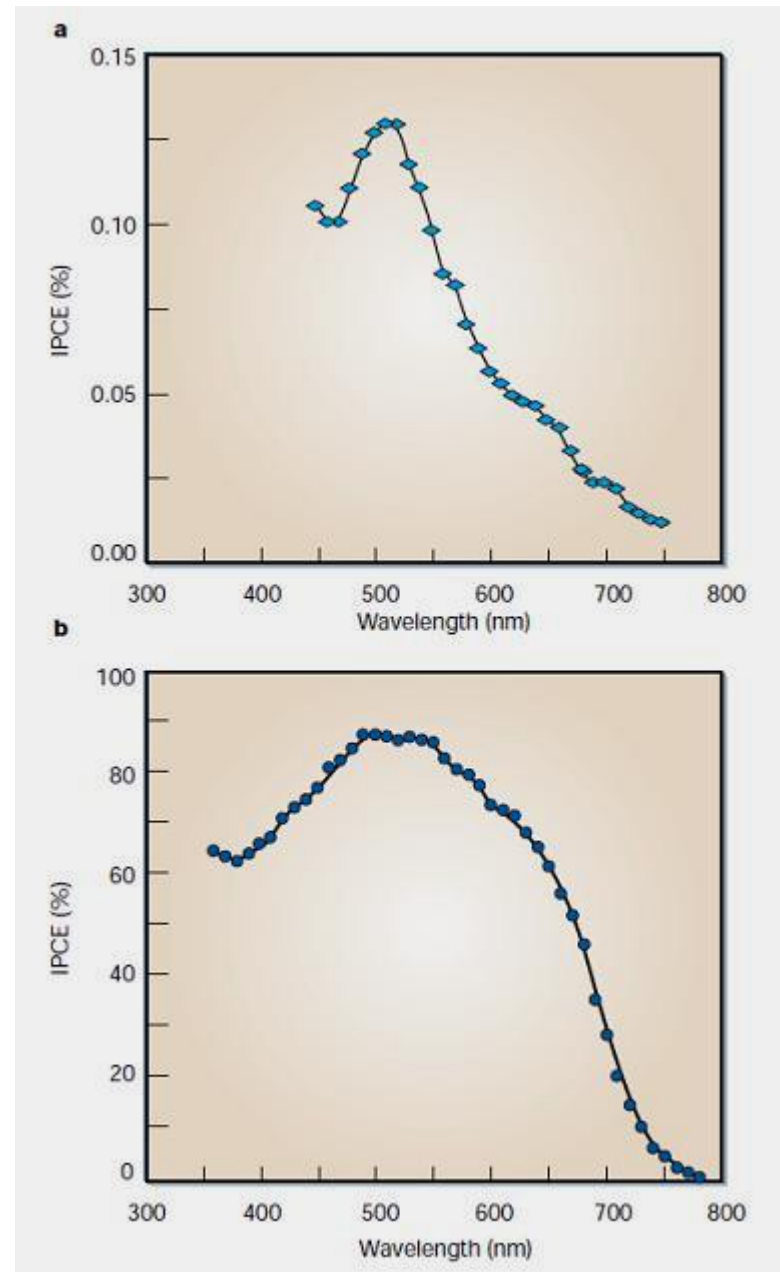
ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΕΣ

- (i) Πρέπει να μπορεί να συλλέγει όλο το ορατό φως και να μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρόνια.**
- (ii) Πρέπει να μπορεί να προσδένεται σταθερά πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να διαχέει ηλεκτρόνια στην αγώγιμη στιβάδα του με μια ενιαία κβαντική απόδοση.**
- (iii) Για να επιτύχει υψηλή κβαντική απόδοση στη μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεγερμένη κατάσταση, η χρωστική πρέπει να συνδέεται στενά με την επιφάνεια του ημιαγωγού και το δυναμικό οξείδωσης της διεγερμένης κατάστασης της να βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα από την αγώγιμη στιβάδα του ημιαγωγού.**
- (iv) Πρέπει να παρουσιάζει μεγάλο χρόνο ημιζωής.**
- (v) Η θεμελιώδης κατάσταση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να μπορεί να αναγεννηθεί γρήγορα μέσω των ηλεκτρονίων που της δίνει ο ηλεκτρολύτης.**
- (vi) Πρέπει να είναι αρκετά σταθερή ώστε να μπορεί να διατηρηθεί το λιγότερο 10^8 οξειδοαναγωγικούς κύκλους κάτω από φωτισμό, που αντιστοιχεί σε 20 χρόνια έκθεση στον ήλιο.**

NANOCRYSTALLINE EFFECT IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

a. Flat single-crystal (TiO_2)

- ❖ IPCE = 0,15%
- ❖ Μεγίστη απορρόφηση 530nm



b. Nanocrystalline film (TiO_2)

- ❖ IPCE = 88% !!! (600 φορές περισσότερο)
- ❖ I_{ph} : 10^3 - 10^4 μεγαλύτερο!!!

ΑΠΟΔΟΣΗ

➔ Η απόδοση (η) μια ηλιακής κυψέλης με ευαισθητοποιητή (*dye-sensitized solar cell*) καθορίζεται από:

1. Την πυκνότητα ρεύματος (i_{ph})
2. Την τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc})
3. Τον συντελεστή πλήρωσης του στοιχείου (ff)
4. Την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (I_s)

$$N_{global} = i_{ph} V_{oc} (ff/I_s)$$

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

- Σύμφωνα με τον νόμο του Fick η πυκνότητα του ρεύματος δίνεται από την σχέση

- $$J = -qD \frac{dn_p(x)}{dx}$$

- Η φωτοτάση ανοιχτού κυκλώματος

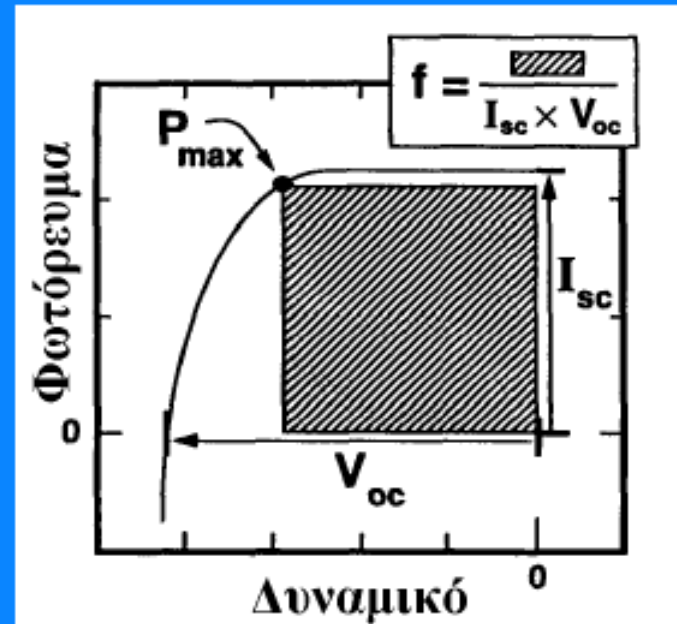
- $$V_{oc} = \frac{\gamma kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right)$$

- Ο παράγοντας πλήρωσης FF

- $$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

- Η ολική απόδοση ενεργειακής μετατροπής

- $$\eta = \frac{P_{max}}{P_s} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_s}$$



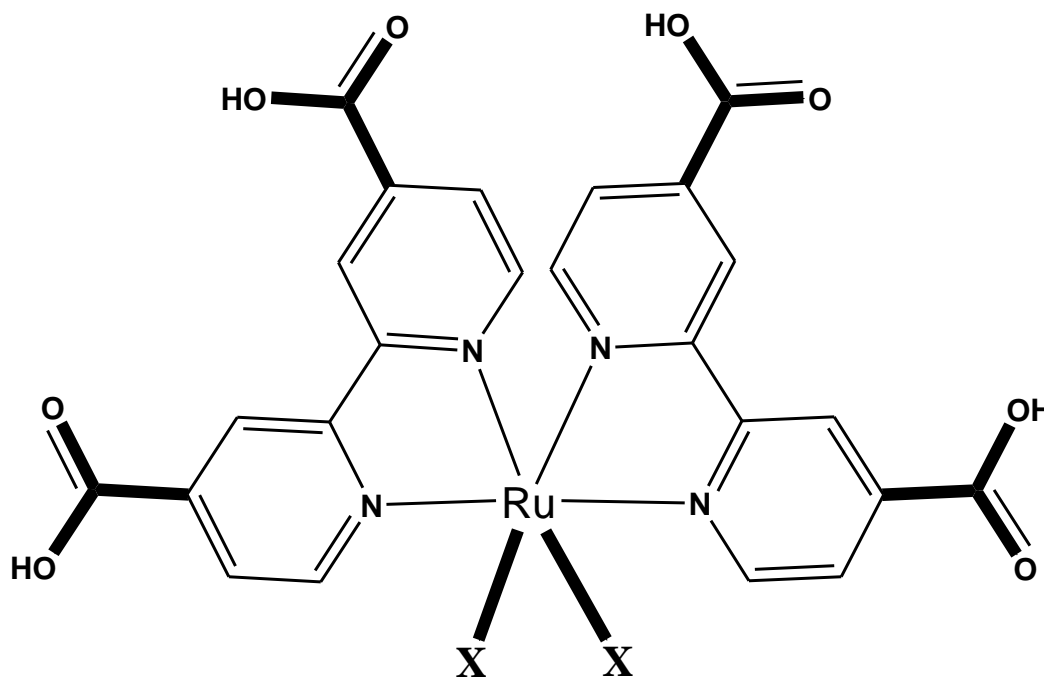
- Το προσπίπτον φωτόνιο προς τη μετατροπή σε ρεύμα **IPCE**. Το μέγεθος αυτό απεικονίζει το ρυθμό των ηλεκτρονίων που συγκεντρώνονται ως προς τα προσπίπτοντα φωτόνια (εκφρασμένο ως συνάρτηση του μήκους κύματος διέγερσης)
- Το φωτορεύμα βραχυκυκλώματος J_{sc} , το οποίο αποτελεί τη πυκνότητα φωτορεύματος ανά τετραγωνικό εκατοστό που λαμβάνεται όταν η κυψελίδα βραχυκυκλωθεί
- Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος V_{oc} , το οποίο αντιστοιχεί στο δυναμικό της κυψελίδας όταν δεν διέρχεται ρεύμα
- Ο παράγοντας συμπλήρωσης (fill factor-**FF**) , ο οποίος ορίζεται ως ο ρυθμός της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύς που παράγεται από την κυψελίδα διαιρεμένης με το V_{oc} και το J_{sc} .
- Η συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος (η), η οποία αντιπροσωπεύει το ρυθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από την κυψελίδα και τη ροή του προσπίπτοντος φωτός

Φωτοευαίσθητοποιημένες Κυψέλες Καυσίμου (DNSC)

Τα σύμπλοκα του Ru: Έντονη (MLCT) μετάπτωση που απορροφά στα (~450-550 nm)

cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)Ru(II)

X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, H₂O, CN⁻, NCS⁻

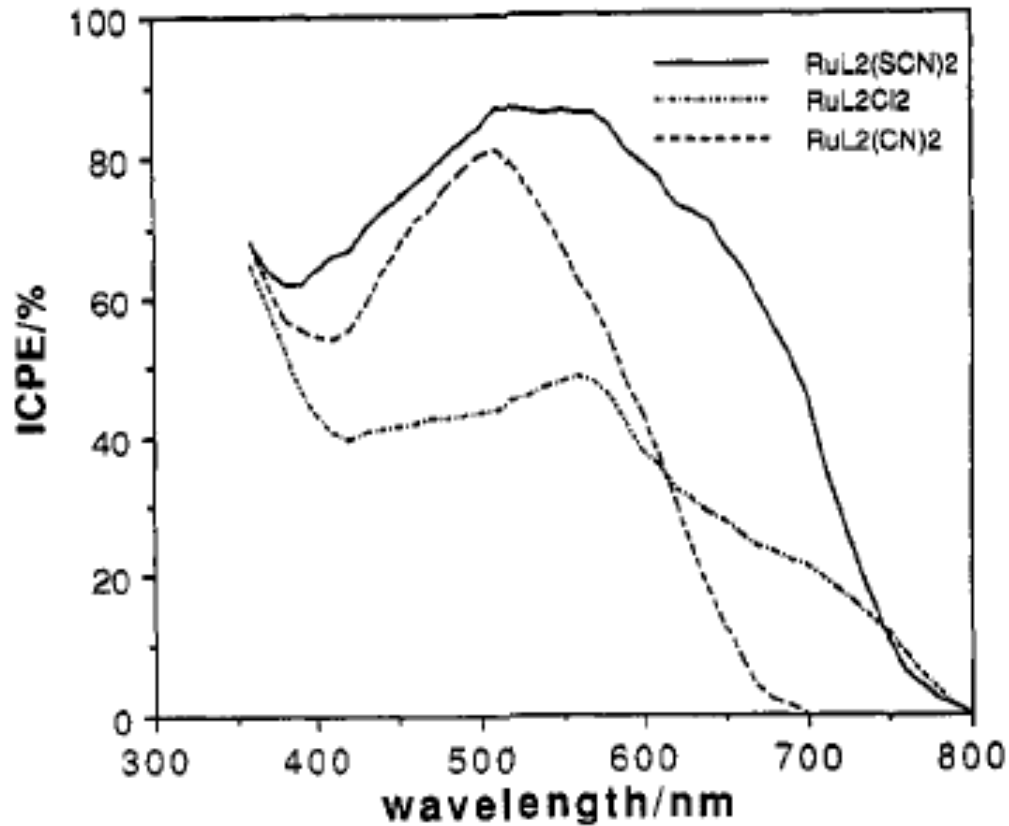


N3

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ Χ

- ➔ Τα CN & SCN έχουν υψηλότερα δυναμικά οξειδοαναγωγής λόγω της π-οπισθοσύνδεσης ($T_{2g} \rightarrow \pi^*$)
- ➔ CN vs NCS:
CN απορροφούν περισσότερο προς την μπλε περιοχή σε σχέση με τα SCN διότι τα ιόντα CN^- είναι καλύτεροι π-δέκτες \rightarrow Υψηλότερο δυναμικό ($RuL_2(NCS)_2$ είναι μετατοπισμένο προς το κόκκινο **41** nm σε σχέση με το σύμπλοκο του $RuL_2(CN)_2$)
- ➔ Τα cis-διαλόγιο και cis-διϋδατο ($X = Cl^-, Br^-, I^-, \text{ and } H_2O$) σύμπλοκα δεν εμφανίζουν εκπομπή σε θερμοκρασία δωματίου (πολύ μικρός χρόνος ζωής των διεγερμένων καταστάσεων)
- ➔ Για τα cis-διαλόγιο σύμπλοκα δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές για το $E_{1/2} = \mathbf{0.56V}$ παρόλο που απ' τη σ-δοτική τους ικανότητα αναμενόταν μικρότερη τιμή δυναμικού για το χλωροϋποκατεστημένο παράγωγο έναντι αυτού με I^-

ΣΥΓΚΡΙΣΗ $[RuL_2(SCN)_2]$, $[RuL_2Cl_2]$, $[RuL_2(CN)_2]$



-NCS
N3
Απόδοση: 10%

$IPCE_{(N3)} = 80\%$ από 480-600nm
 $= 85-90\%$ από 510-570nm

RuL₂(SCN)₂ ή N3 : ο καλύτερος φωτοευαισθητοποιητής

➔ cis-di(thiocyanato)-bis(2,2-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II)

- ❖ Ικανότητα να απορροφά μεγάλο εύρος της ηλιακής ακτινοβολίας
- ❖ Μεγάλος χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης
- ❖ -COOH:
- ❖ Καλύτερη προσρόφηση στην επιφάνεια του TiO₂ film
- ❖ Ηλεκτρονιακή σύζευξη μεταξύ της διεγερμένης κατάστασης & της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού

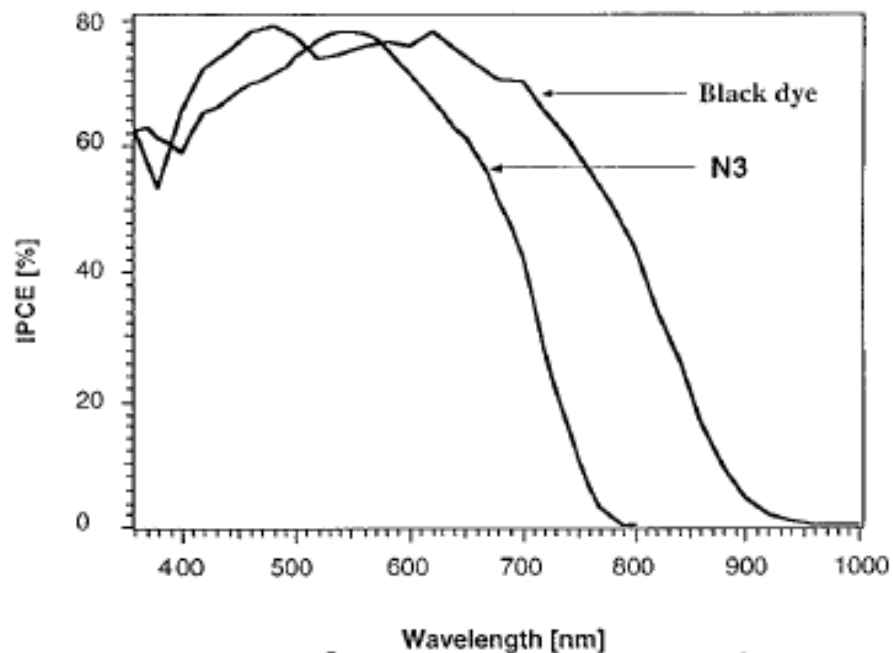
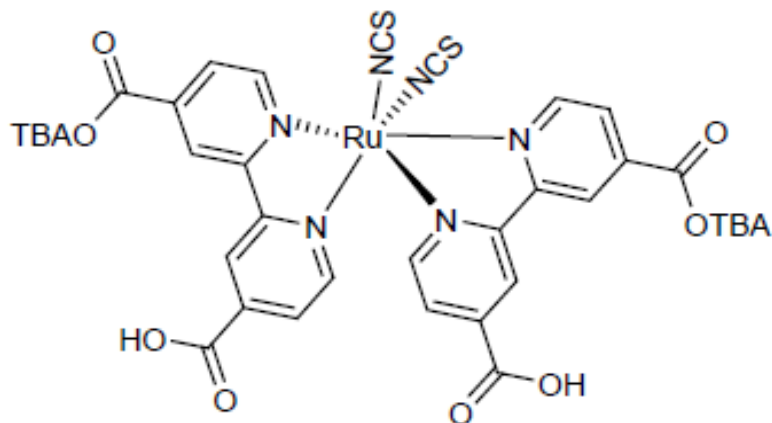


ΓΡΗΓΟΡΗ παροχή του e⁻ από το διεγερμένο σύμπλοκο στη ζώνη αγωγιμότητας!!!

Απόδοση: 10%
(πολύ κοντά με τα συμβατικά, βασιζόμενα σε Si
Φ/B!!!)

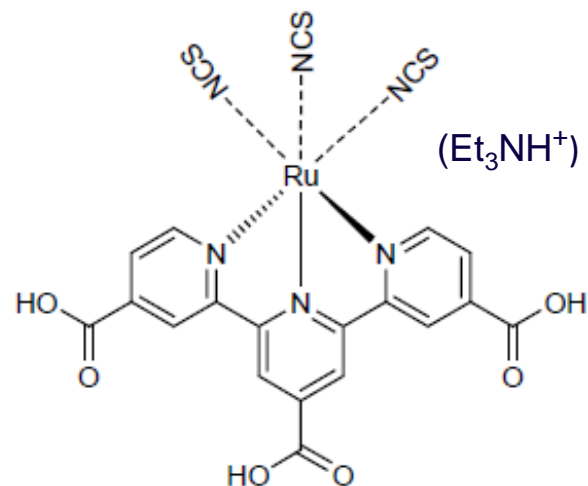
N719

H⁺ στην επιφάνεια του ημιαγωγού μειώνουν την E_f (πιο θετικό δυναμικό TiO₂) ενισχύει το i_{ph} αλλά ελαττώνει το U_{oc}
η=10% (AM 1.5)



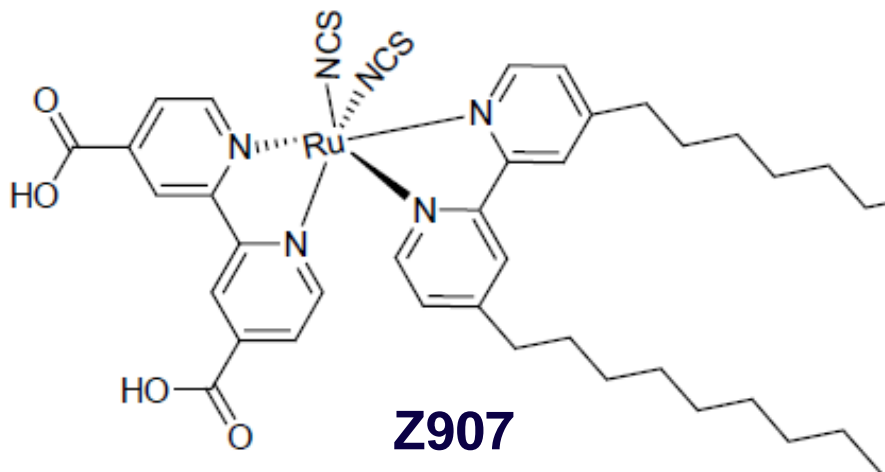
“BLACK-DYE”

Απορρόφηση στην near-IR περιοχή
η=10,4% (AM 1.5)

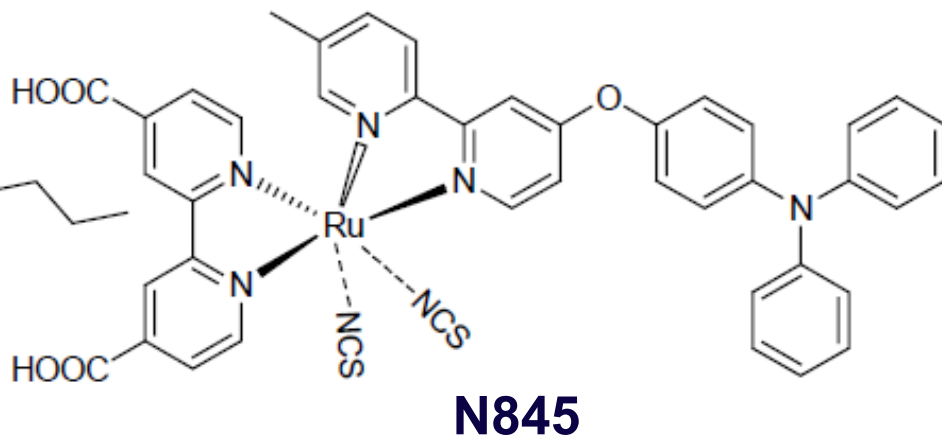


- ✓ Μειονέκτημα είναι ότι με την πάροδο του χρόνου σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με αποτέλεσμα να συσσωματώνονται μόρια χρωστικής
- ✓ Θερμικά ασταθής

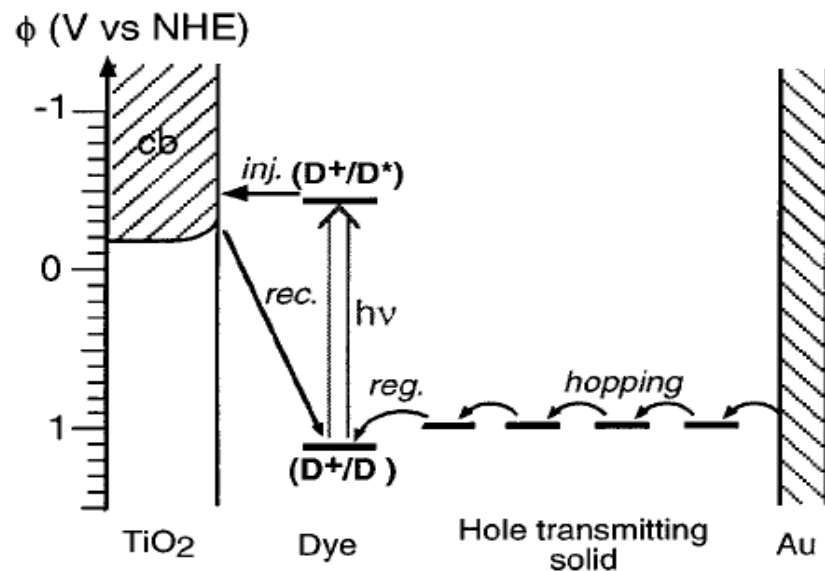
ΑΜΦΙΦΙΛΙΚΑ ΕΤΕΡΟΛΗΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ



ΣΤΕΡΕΟ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΟΠΗΣ



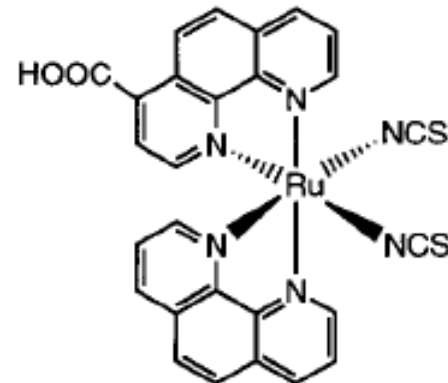
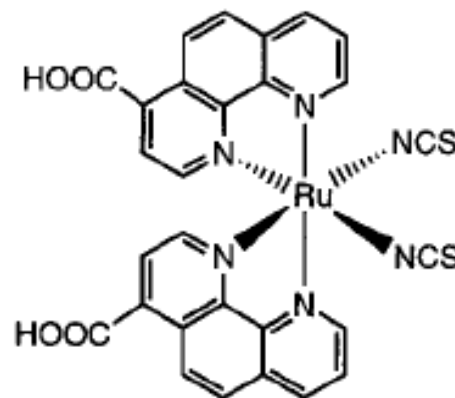
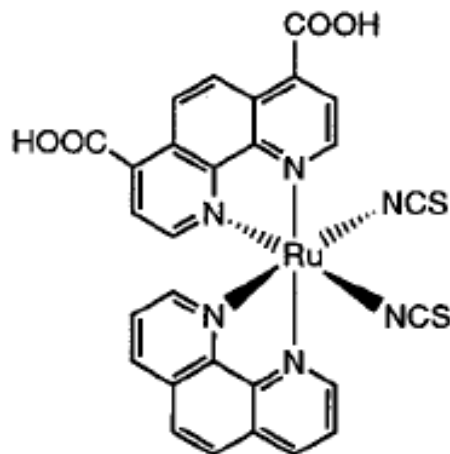
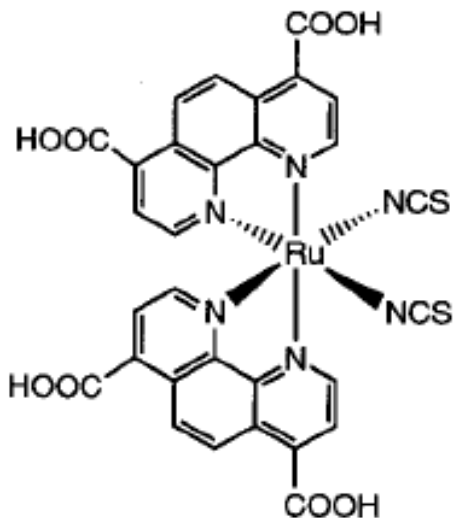
- ❖ Απωθούνται τα μόρια H_2O
- ❖ $pK_{a(a.h.c)} > pK_{a_{N3}}$ ισχυροποιεί το δεσμό στην επιφάνεια του TiO_2
- ❖ $E_{OX(a.h.c)} > E_{N3}$
- ❖ Μεγαλύτερη σταθερότητα



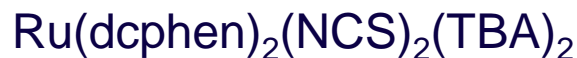
**Ελάττωση φαινομένου
επανασύνδεσης e^- -οπής**

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ Ru(II) ΜΕ ΦΑΙΝΑΝΘΡΟΛΙΝΗ

➔ cis-bis(4,7-dicarboxy-1,10-phenanthroline)dithiocyanato ruthenium(II)
(Ru(dcphen)₂(NCS)₂)



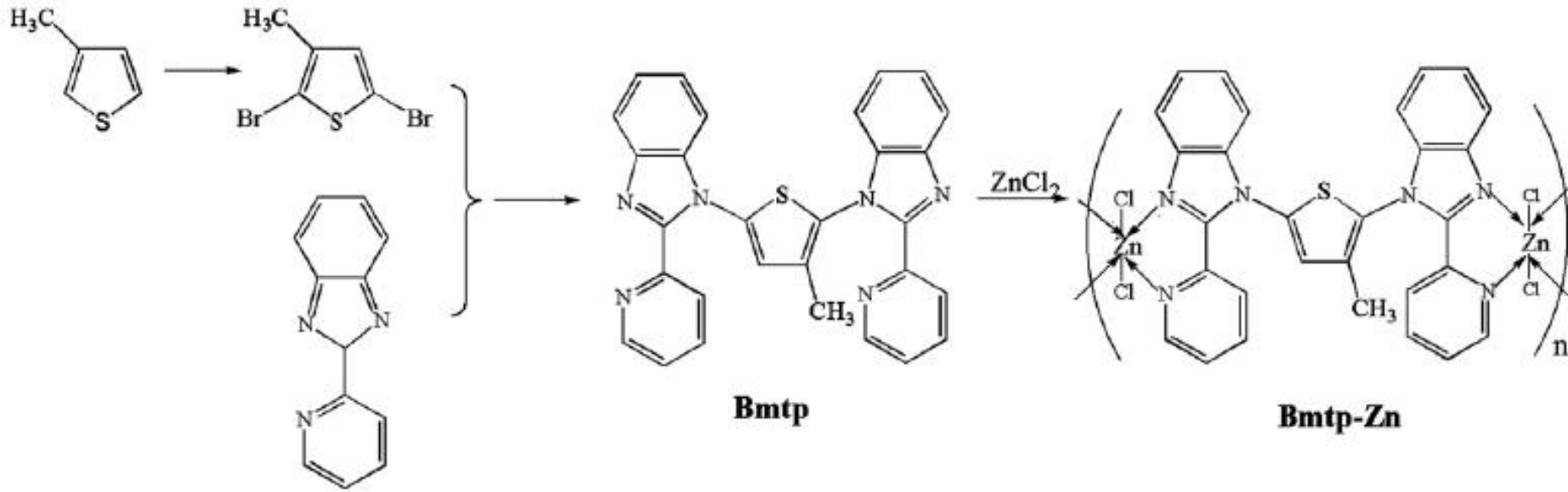
Το δι-υποκατεστημένα με -COOH
παράγωγα → παροχή του e!!!



$$N = 6.6\% \text{ (AM 1.5)}$$

ΣΥΜΠΛΟΚΟ ΤΟΥ Zn(II)

➔ Πολυμερικά μεταλλικά σύμπλοκα

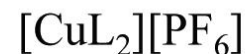
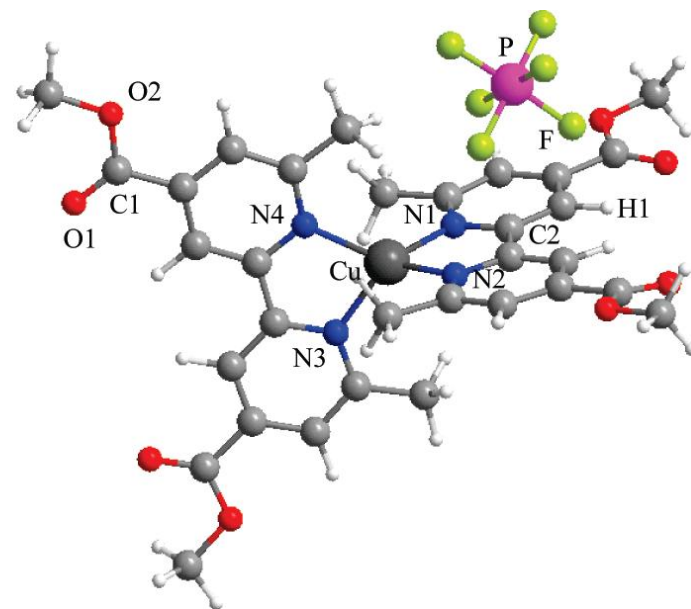
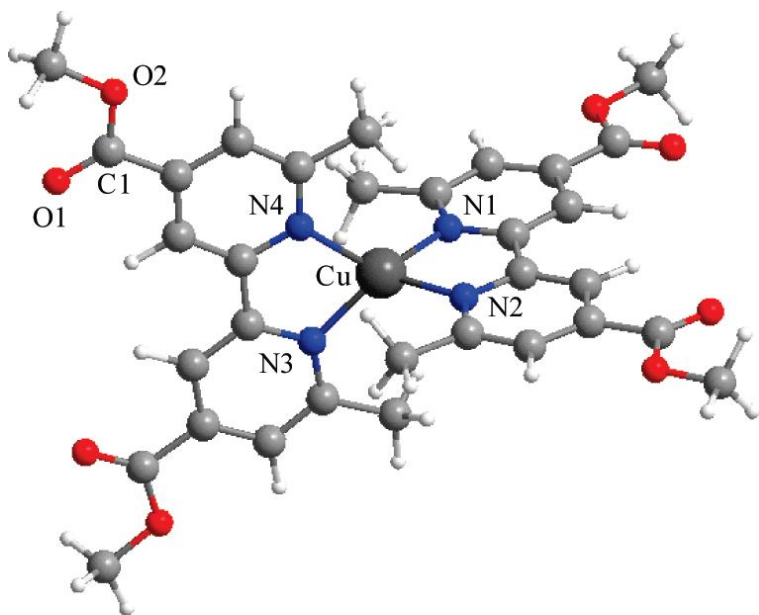


Bmtp: [2-(2-pyridyl)benzimidazolyl]-3-methylthiophene

MLCT

$n = 1.88$ (AM 1.5)

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ Cu



L: 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dimethylformate

400-600 nm (MLCT) μεταπτώσεις
Πιο ευαίσθητα σε μεγαλύτερα λ

n~2.5% (AM1.5)

Cu^{2+} , Mg^{2+} και Zn^{2+} με χλωροφύλλες $\rightarrow n =$
2.6 % Πρόβλημα σταθερότητας!!!

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ “DYE”

- ❖ Απορρόφηση στην near-IR περιοχή
- ❖ Βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων ευαισθητοποιητών (lower recombination)
 - Μεγαλύτερες αποδόσεις (15%)

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- ❖ Δεν προκαλούνται ρύποι από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
- ❖ Ανανεώσιμη κι ελεύθερα διαθέσιμη ενεργειακή πηγή
- ❖ Αθόρυβη λειτουργία
- ❖ Σχεδόν μηδενικές απαιτήσεις συντήρησης
- ❖ Μεγάλη διάρκεια ζωής (20-30 χρόνια λειτουργίας)
- ❖ Δυνατότητα μελλοντικής επέκτασης
- ❖ Εγκατάσταση πάνω σε ήδη υπάρχουσες κατασκευές (στέγες, προσόψεις κτηρίων)
- ❖ Ευελιξία στις εφαρμογές
- ❖ Αντοχή σε ακραίες καιρικές συνθήκες
- ❖ Ηλιακές κυψέλες: πτητικοί /τοξικοί διαλύτες (μη σταθερό σύστημα)
- ❖ Ηλιακές κυψέλες: ηλεκτρολύτης /σταθερότητα/αντιστρεπτότητα

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- ❖ Μεγάλο κόστος παρασκευής των Φ/Β στοιχείων
- ❖ Ετεροχρονισμός μεταξύ παραγωγής και ζήτησης ενέργειας
- ❖ Κάλυψη μεγάλης επιφάνειας εδάφους για την εγκατάστασή τους

- ❖ Η παροχή ενέργειας από τον ήλιο είναι $3 \cdot 10^{24}$ J το χρόνο →
10.000 περισσότερη από τις ενεργειακές ανάγκες όλου του πλανήτη →
0.1% της επιφάνειας της γης με Φ/Β (n=10%)