

Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια

ΠΣΚΕ «ΤΑΕDR 0537347»

Παραδοτέο 2.3

Τεχνική έκθεση ανάπτυξης εύκαμπτων Φ/Β στοιχείων από περοβσκίτες και οργανικά υλικά



Περιεχόμενα

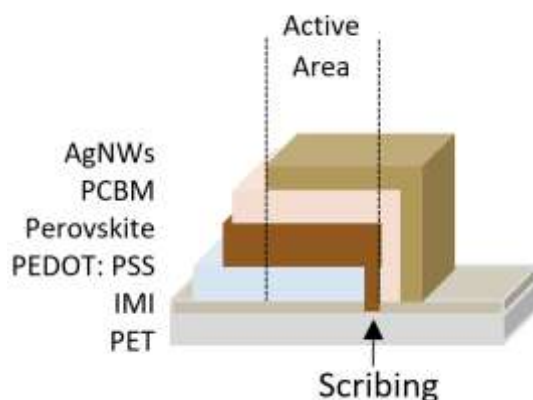
1. Εισαγωγή.....	2
1.1 Αρχιτεκτονική των Φωτοβολταϊκών Περοβσκήτη (PPVs) & Τεχνικές Ανάπτυξης.....	2
2. Μελέτη της Επίδρασης Τροποποιημένων Στρωμάτων Μεταφοράς Οπών σε Πλήρως Εκτυπωμένα Φωτοβολταϊκά Περοβσκήτη (PPVs).....	3
2.1 Ανάπτυξη Τροποποιημένων Στρωμάτων Μεταφοράς Οπών (HTLs).....	3
2.3 Μελέτη των Επιφανειακών, Ηλεκτροχημικών και Οπτοηλεκτρονικών Ιδιοτήτων των Τροποποιημένων HTLs.....	4
2.3 Ανάπτυξη Πλήρως Εκτυπωμένων Φωτοβολταϊκών Κελιών Περοβσκήτη (PPVs) με Τροποποιημένο HTL.....	9
2.4 Μελέτη Σταθερότητας Φωτοβολταϊκών Κελιών Περοβσκήτη.....	11
3. Ανάπτυξη και Μελέτη της Λειτουργίας Μεγάλης Κλίμακας Εκτυπωμένων Φωτοβολταϊκών Μονάδων (PSM) Περοβσκήτη.....	13
3.1 Ανάπτυξη Πλήρως Εκτυπωμένων Φωτοβολταϊκών Μονάδων Περοβσκήτη.....	13
3.2 Χαρακτηρισμός και Μελέτη της Λειτουργικότητας των PSM.....	14
3.3 Μελέτη της Διαπερατότητας των PSM.....	17
3.4 Επίδειξη Λειτουργικότητας Φωτοβολταϊκής Μονάδας Περοβσκήτη.....	18
4. Ανάπτυξη εύκαμπτων ηλιακών στοιχείων μικρών διαστάσεων.....	19
Συμπεράσματα.....	23
Βιβλιογραφία.....	24

1. Εισαγωγή

Στα πλαίσια της ΕΕ2 αρχικά πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη και χαρακτηρισμός τροποποιημένων στρωμάτων μεταφοράς οπών (HTLs), με στόχο την ενσωμάτωσή τους σε φωτοβολταϊκά περοβσκίτη (PPVs) και την βελτίωση της λειτουργικότητάς τους. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων φωτοβολταϊκών κελιών περοβσκίτη με την τεχνική slot-die coating και μελετήθηκε η σταθερότητα τους. Στην συνέχεια, οι διατάξεις αυτές αναπτύχθηκαν επιτυχώς σε μεγαλύτερη κλίμακα χρησιμοποιώντας την τεχνική εκτύπωσης slot-die coating, η οποία είναι συμβατή με Roll-to-Roll (R2R) διεργασίες παραγωγής φωτοβολταϊκών.

1.1 Αρχιτεκτονική των Φωτοβολταϊκών Περοβσκίτη (PPVs) & Τεχνικές Ανάπτυξης

Για την ανάπτυξη των διατάξεων χρησιμοποιήθηκαν εύκαμπτα υποστρώματα PET/IMI, τα οποία αποτελούν το ηλεκτρόδιο ανόδου. Πάνω στα υποστρώματα αυτά πραγματοποιήθηκε η εκτύπωση των στρωμάτων μεταφοράς οπών (HTL), περοβσκίτη, μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL) και τέλος το ηλεκτρόδιο καθόδου (Σχήμα 1). Ως στρώμα μεταφοράς οπών χρησιμοποιήθηκε PEDOT:PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate)], ως φωτοενεργό στρώμα ο περοβσκίτης MAPbI₃ (Methylammonium Lead Iodide) και ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων το PC₆₀BM ([6,6] phenyl-C61-butyric acid methyl ester). Τέλος, ως ηλεκτρόδιο καθόδου χρησιμοποιήθηκαν νανοϊνες αργύρου (AgNWs OET-ELD01), υλικό πνευματικά κατοχυρωμένο από την εταιρεία Organic Electronic Technologies (OET) με αριθμό πατέντας WO 2023/099926 A1.¹ Η ανάπτυξη όλων των στρωμάτων έγινε με τη χρήση της τεχνικής slot-die coating και πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η παρασκευή του διαλύματος για το στρώμα HTL πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ του περοβσκίτη και του ETL σε ατμόσφαιρα αζώτου, εντός glovebox.



Σχήμα 1. Σχηματική Αναπαράσταση Ανεστραμμένης Αρχιτεκτονικής Φωτοβολταϊκού Κελιού Περοβσκίτη.

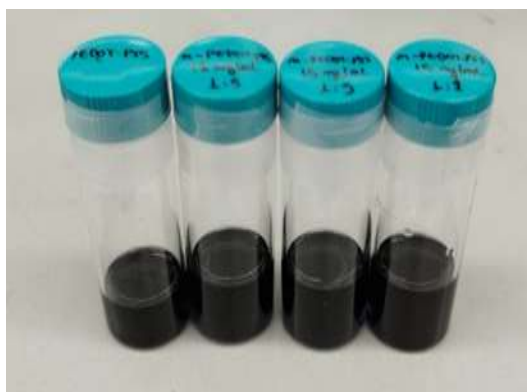
2. Μελέτη της Επίδρασης Τροποποιημένων Στρωμάτων Μεταφοράς Οπών σε Πλήρως Εκτυπωμένα Φωτοβολταϊκά Περοβσκήτη (PPVs)

2.1 Ανάπτυξη Τροποποιημένων Στρωμάτων Μεταφοράς Οπών (HTLs)

Το PEDOT:PSS είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο αγώγιμο πολυμερές και εφαρμόζεται ως στρώμα μεταφοράς οπών (HTL) σε φωτοβολταϊκά περοβσκήτη ανεστραμμένης αρχιτεκτονικής. Ωστόσο, η μη ιδανική ενεργειακή ευθυγράμμιση του επιπέδου HOMO με τον περοβσκήτη MAPbI_3 οδηγεί σε ενεργειακές απώλειες. Έχει αποδειχθεί ότι αλλάζοντας την αναλογία PSS/PEDOT επηρεάζονται σημαντικά κάποιες ιδιότητες, όπως το ενεργειακό επίπεδο HOMO και η οπτική διαπερατότητα^{2,3}. Για τον λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν τροποποιημένα στρώματα HTL (m-PEDOT:PSS) μέσω της προσθήκης Sodium Polystyrene Sulfonate (NaPSS) στο εμπορικά διαθέσιμο PEDOT:PSS με στόχο τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των υμενίων και της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Αναπτύχθηκαν τρία διαφορετικά διαλύματα m-PEDOT:PSS με διαφορετικές συγκεντρώσεις NaPSS (διαλυμένο σε απιονισμένο νερό – DI) και διαφορετικές αναλογίες σε PEDOT:PSS, όπως φαίνεται στον **Πίνακας 1**.

Πίνακας 1. Διαλύματα m-PEDOT:PSS που αναπτύχθηκαν.

Υλικό	Ονομασία	Συγκέντρωση Διαλύματος NaPSS	Αναλογία Διαλυμάτων PEDOT:PSS & NaPSS
m-PEDOT:PSS 12 mg/ml 1:5	M1	12 mg/ml	1:5
m-PEDOT:PSS 15 mg/ml 1:5	M2	15 mg/ml	1:5
m-PEDOT:PSS 15 mg/ml 1:2	M3	15 mg/ml	1:2

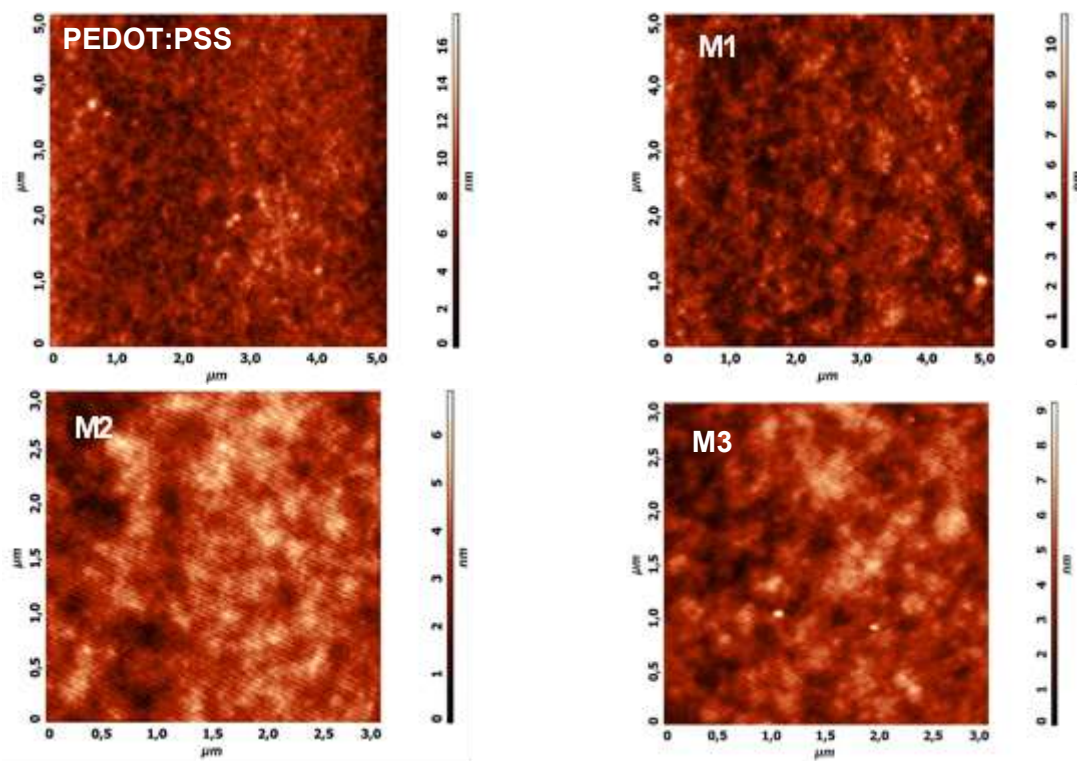


Σχήμα 2. Διαλύματα PEDOT:PSS και m-PEDOT:PSS M1, M2 και M3.

2.3 Μελέτη των Επιφανειακών, Ηλεκτροχημικών και Οπτοηλεκτρονικών Ιδιοτήτων των Τροποποιημένων HTLs

Μέσω της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) και την κατάλληλη επεξεργασία των αντίστοιχων εικόνων μπορούν να αντληθούν πληροφορίες σχετικά με την επιφανειακή μορφολογία των υμενίων και να υπολογιστεί η τραχύτητά τους. Στο Error! Reference source not found. δίνονται οι εικόνες AFM για το PEDOT:PSS (το οποίο αποτελεί το HTL αναφοράς) και τα m-PEDOT:PSS M1, M2 και M3, εκτυπωμένα με $100 \mu\text{m}$ die coating και ταχύτητα 0.5 m/min, μαζί με τον αντίστοιχο

Πίνακα 2.



Σχήμα 3. Εικόνες AFM του PEDOT:PSS και των m-PEDOT:PSS.

Πίνακας 2. Μέση και RMS τραχύτητα του PEDOT:PSS και των m-PEDOT:PSS.

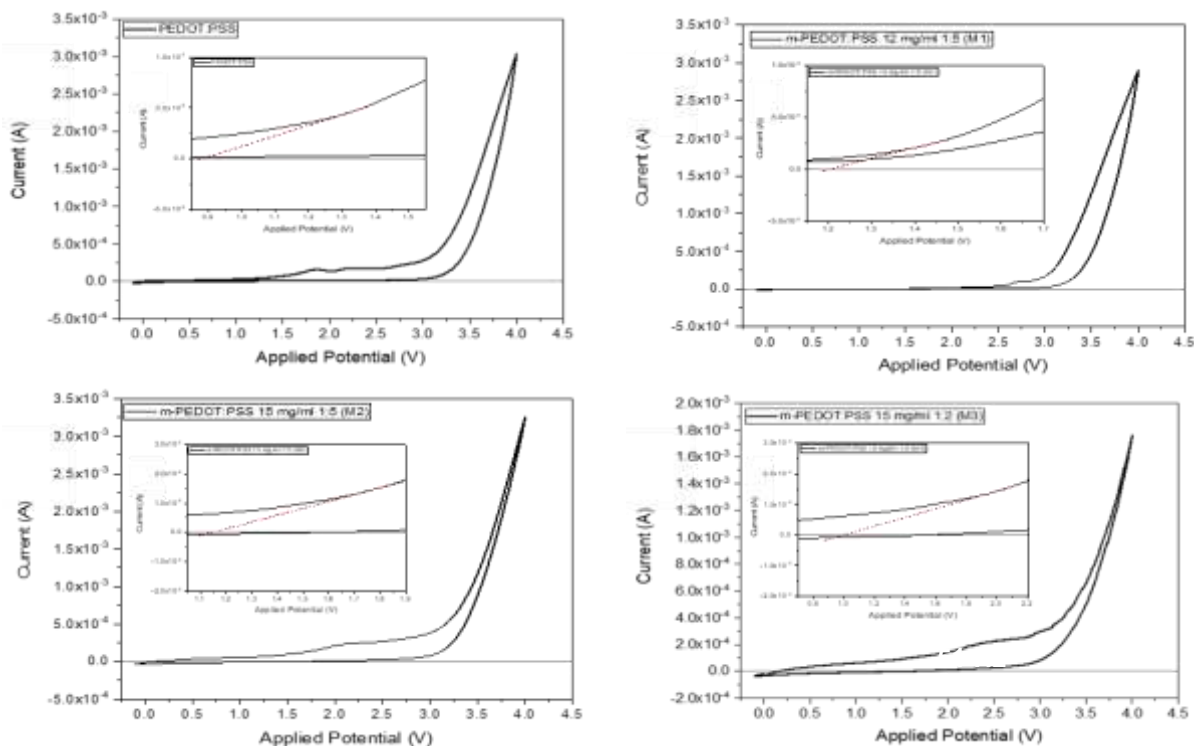
Υλικό	Μέση Τραχύτητα (nm)	RMS Τραχύτητα (nm)
PEDOT:PSS	1.73	2.17
m-PEDOT:PSS M1	1.11	1.39
m-PEDOT:PSS M2	0.95	1.17
m-PEDOT:PSS M3	1.18	1.5

Τα υλικά m-PEDOT:PSS εμφάνισαν μικρότερη τραχύτητα από το PEDOT:PSS, δηλαδή σχημάτισαν πιο ομοιόμορφα και λεία υμένα, με αποτέλεσμα η ανάπτυξη του περοβσκήτη πάνω σε αυτά να είναι πιο ομοιογενής και υψηλής ποιότητας.^{4,5}

Ο υπολογισμός των ενεργειακών επιπέδων των Υψηλότερων Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών (HOMO) των τεσσάρων υλικών HTL πραγματοποιήθηκε μέσω της Κυκλικής Βολταμμετρίας (CV). Το ενεργειακό επίπεδο HOMO ενός υλικού υπολογίζεται σύμφωνα με την εμπειρική σχέση:

$$HOMO (eV) = -(E_{ox}^{onset} - E_{1/2FC}) - 4.8 \quad (1)$$

Το δυναμικό έναρξης της οξείδωσης (E_{ox}^{onset}) του κάθε υλικού προκύπτει από το αντίστοιχο βολταμογράφημα και συγκεκριμένα από την καμπύλη οξείδωσης, φέροντας τις κατάλληλες επαπτόμενες κοντά στην περιοχή της πρώτης σημαντικής αύξησης του καταγραφόμενου ρεύματος κατά τη διαδικασία της οξείδωσης.⁶



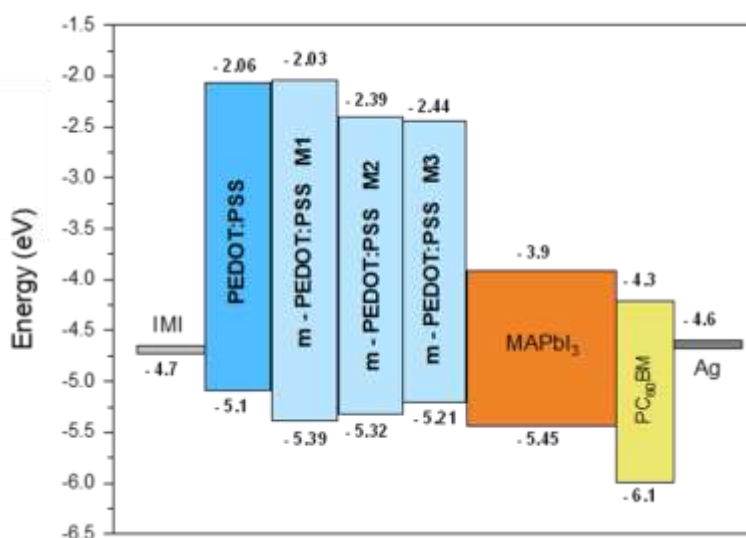
Σχήμα 4. Καμπύλες οξείδωσης και υπολογισμός του E_{ox}^{onset} (ένθετο) του PEDOT:PSS και των m-PEDOT:PSS.

Από τις παραπάνω καμπύλες οξείδωσης του PEDOT:PSS και των τριών m-PEDOT:PSS, υπολογίστηκαν τα αντίστοιχα E_{ox}^{onset} . Σύμφωνα όμως με την Σχέση 1, προκειμένου να υπολογιστεί το ενεργειακό επίπεδο HOMO κάθε υλικού πρέπει να υπολογιστεί η τιμή του δυναμικού του Φερροκενίου ($E_{1/2FC}$) σύμφωνα με την σχέση:

Πίνακας 4. Οπτικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη HTLs.

Υλικό	HOMO (eV)	E _g (eV)	LUMO (eV)
PEDOT:PSS	- 5.10	3.04	- 2.06
m-PEDOT:PSS M1	- 5.39	3.36	- 2.03
m-PEDOT:PSS M2	- 5.32	2.93	- 2.39
m-PEDOT:PSS M3	- 5.21	2.77	- 2.44

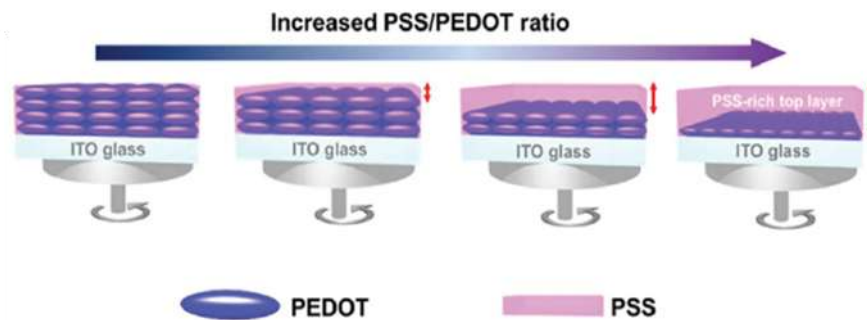
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η τιμή του LUMO για το PEDOT:PSS είναι περίπου στα -2.2 με -2.3 eV, ενώ το ενεργειακό χάσμα παίρνει τιμές κοντά στα 2.85 eV, επιβεβαιώνοντας την αξιοπιστία των παραπάνω αποτελεσμάτων.^{5,9} Επομένως, γνωρίζοντας τα ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO, καθώς και το ενεργειακό χάσμα κάθε HTL υλικού που μελετήθηκε, σχηματίζεται το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα της ανεστραμμένης PPV διάταξης που μελετήθηκε, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 7**.^{4,7, 10}



Σχήμα 7. Ενεργειακό διάγραμμα της φωτοβολταϊκής διάταξης με δομή περοβσκίτη που μελετήθηκε.

Τα τροποποιημένα στρώματα μεταφοράς οπών m-PEDOT:PSS εμφανίζουν χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα HOMO, τα οποία ευθυγραμμίζονται καλύτερα με το επίπεδο HOMO του περοβσκίτη από ότι το PEDOT:PSS.

Το γεγονός αυτό συνδέεται άμεσα με την προσθήκη του NaPSS στο PEDOT:PSS, καθώς προσθέτοντας περισσότερο PSS στο PEDOT:PSS (εδώ με την μορφή του NaPSS), συμβαίνει ένας κάθετος διαχωρισμός φάσης (Vertical Phase Separation), όπου το πλεόνασμα του PSS συγκεντρώνεται στην επάνω επιφάνεια και το PEDOT βρίσκεται χαμηλότερα στο υμένιο.



Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση της μεταβαλλόμενης μορφολογίας λεπτών υμενίων PEDOT:PSS, αυξάνοντας τον λόγο PSS/PEDOT.

Όσο προτίθεται μονωτικό PSS, τόσο λιγότεροι διαθέσιμοι φορείς φορτίου υπάρχουν στην επιφάνεια, γεγονός που αυξάνει την ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός από αυτούς από το υλικό. Συνεπώς, τα m-PEDOT:PSS υλικά εμφανίζουν χαμηλότερο (βαθύτερο) ενεργειακό επίπεδο HOMO, το οποίο πλησιάζει περισσότερο αυτό του περοβσκίτη. Ωστόσο αξίζει να αναφερθεί πως η συγκέντρωση του μονωτικού PSS στην επιφάνεια του m-PEDOT:PSS δεν μειώνει την αγωγιμότητα του υμενίου, αντιθέτως ενισχύει σε μικρό βαθμό την σύνδεση μεταξύ των αλυσίδων PEDOT και PSS, οδηγώντας σε μια πιο συνεκτική δομή, αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα του υμενίου.^{4,11}

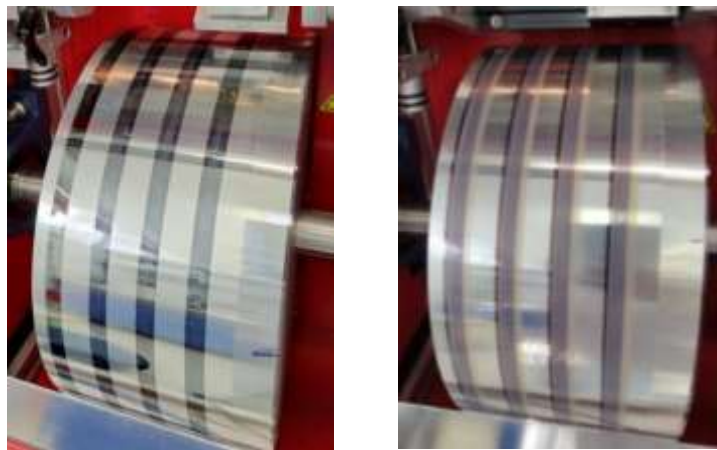
2.3 Ανάπτυξη Πλήρως Εκτυπωμένων Φωτοβολταϊκών Κελιών Περοβσκίτη (PPVs) με Τροποποιημένο HTL

Στη συνέχεια ακολούθησε ανάπτυξη πλήρως εκτυπωμένων φωτοβολταϊκών κελιών περοβσκίτη (PPVs) με τροποποιημένο HTL. Χρησιμοποιήθηκε η αρχιτεκτονική ανεστραμμένης δομής (p-i-n): **PET / IMI / HTL / MAPbI₃ / PC₆₀BM / AgNWs OET-ELD01**, η οποία είναι συμβατή με Roll-to-Roll (R2R) διεργασίες παραγωγής φωτοβολταϊκών σε ευρεία κλίμακα. Σε αυτή την περίπτωση, ως HTL χρησιμοποιείται το PEDOT:PSS (στρώμα αναφοράς) ή το m-PEDOT:PSS. Οι διατάξεις αυτές εκτυπώθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος με την τεχνική slot-die coating στην διάταξη FOM Mini Roll Coater του Εργαστηρίου Νανοτεχνολογίας LTFN του ΑΠΘ. Κατά την εκτύπωση του στρώματος του περοβσκίτη χρησιμοποιήθηκε ροή αζώτου για την εξασφάλιση της πολύ καλής κρυσταλλικότητας του περοβσκίτη, ενώ στην διάταξη χρησιμοποιείται επιπλέον ένα drybox για τον έλεγχο της υγρασίας σε χαμηλά επίπεδα.



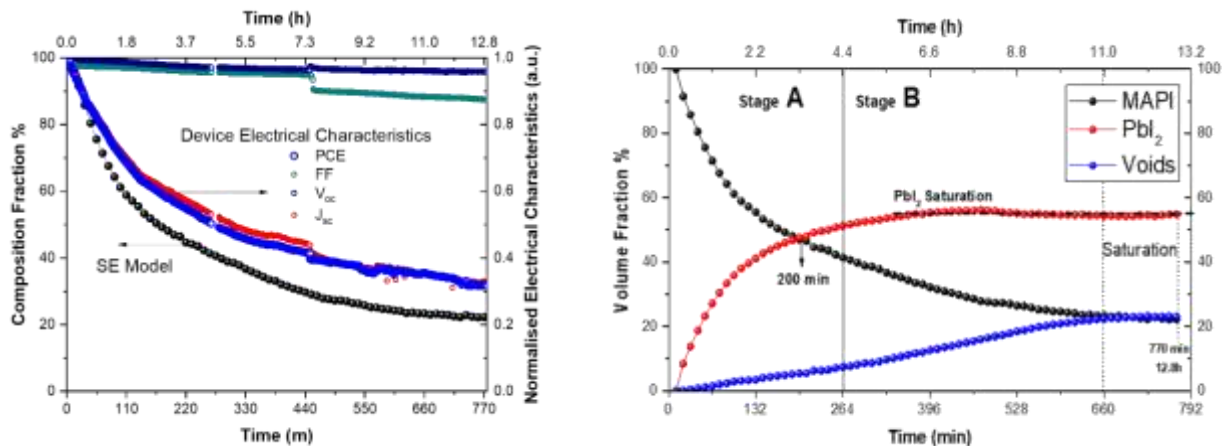
Σχήμα 9. FOM Mini Roll Coater μαζί με drybox.

Από την μελέτη των ιδιοτήτων που πραγματοποιήθηκε στα υλικά m-PEDOT:PSS M1, M2 και M3, προέκυψε ότι το πιο υποσχόμενο ως στρώμα μεταφοράς οπών σε PPVs είναι το M1. Επομένως, αναπτύχθηκαν φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκίτη, όπου ως HTL χρησιμοποιήθηκε το PEDOT:PSS και το m-PEDOT:PSS M1, ενώ τα υπόλοιπα στρώματα παρέμειναν τα ίδια.



Σχήμα 10. Εκτυπωμένα στρώματα PET/IMI/HTL/MAPbI₃ (αριστερά) και PET/IMI/HTL/MAPbI₃/PC₆₀BM/Ag NWs (δεξιά). Ως HTL, η πρώτη λωρίδα είναι PEDOT:PSS, ενώ οι υπόλοιπες είναι m-PEDOT:PSS M1.

Η μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων αυτών των PPVs έγινε μέσω του Solar Simulator σε περιβάλλον αζώτου μέσα σε glovebox και τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού συνοψίζονται στον Πίνακα 5.



Σχήμα 12. Αποτελέσματα ανάλυσης επιφανειακής σύστασης υμενίου MAPbI₃ κατά την έκθεση του σε αέρα και φως σε σχέση με τον χρόνο.

Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανής η παραβολική μορφή μείωσης της απόδοσης των φωτοβολταϊκών κελιών συναρτήσει με το χρόνο. Αυτή η παραβολική μορφή έχει αναλυθεί σε προηγούμενη μελέτη¹⁸ και παρουσιάζεται στο **Σχήμα 12**. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη των ποσοστών των φάσεων MAPI, PbI₂ και voids σε έκθεση υμενίου MAPbI₃ σε υγρασία και φως. Οι μετρήσεις ελήφθησαν μέσω φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας, In-Situ και Real-time SE. Η μελέτη του εκφυλισμού υμενίων MAPI πραγματοποιήθηκε σε εκτυπωμένο PPV που αποτελείται από την δομή λεπτών υμενίων PET/ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃. Πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές μετρήσεις σε ένα εύρος 13 ωρών με χρονική διάρκεια μεταξύ των μετρήσεων τα 11min, στο ενεργειακό εύρος 0.6-6.5eV. Η υγρασία κυμάνθηκε στο εύρος 40-45% RH και δεν υπήρχε εξωτερικός φωτισμός πέρα από το ίχνος της πηγής φωτός Xenon του ελλειψόμετρου.

Από τα αποτελέσματα και την ανάλυση των μετρήσεων είναι εμφανές ότι αρχικά παρατηρείται παραβολική αύξηση ως προς τον χρόνο, του ποσοστού της φάσης PbI₂ και αντίστοιχη μείωση αυτού του MAPbI₃. Σε αυτό το στάδιο οι αλλαγές μπορούν να ερμηνευτούν ως την επιφανειακή επέκταση των φάσεων PbI₂ και με ταυτόχρονη εξάτμιση του οργανικού μέρους MA. Παράλληλα, παρατηρείται γραμμική αύξηση των κενών το οποίο αποδίδεται στο γεγονός ότι οι δομές PbI₂ καταλαμβάνουν μικρότερο όγκο, λόγω του κατά 33% μικρότερου μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας από αυτής του MAPI. Στα 200min αλλάζει η κυρίαρχη φάση από MAPI σε PbI₂. Η δυναμική εξέλιξη φτάνει σε κατάσταση κόρου για την σύσταση PbI₂ στα ~350min, ενώ για το σύνολο των τριών φάσεων, μετά τα 660min. Στο τελικό στάδιο υπάρχουν ακόμα ίχνη MAPI το οποίο αποδίδεται σε φάσεις που βρίσκονται βαθύτερα στο υμένιο και δεν έρχονται σε επαφή με το οξυγόνο, καθώς καλύπτονται και απομονώνονται από επιφανειακή λεπτή στρώση PbI₂.

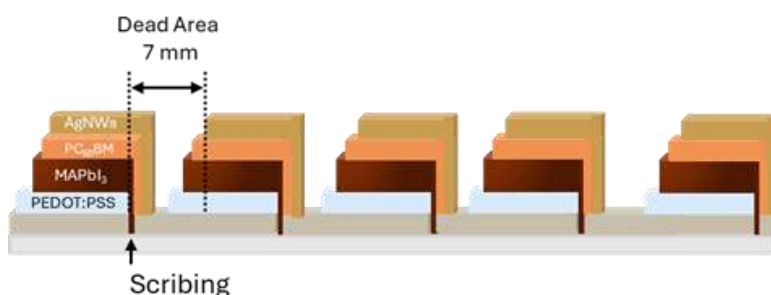
3. Ανάπτυξη και Μελέτη της Λειτουργίας Μεγάλης Κλίμακας Εκτυπωμένων Φωτοβολταϊκών Μονάδων (PSM) Περοβσκίτη

3.1 Ανάπτυξη Πλήρως Εκτυπωμένων Φωτοβολταϊκών Μονάδων Περοβσκίτη

Έχοντας αναπτύξει επιτυχώς πλήρως εκτυπωμένες φωτοβολταϊκές διατάξεις περοβσκίτη σε μικρή κλίμακα, το επόμενο βήμα ήταν η ανάπτυξη πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων ηλιακών μονάδων περοβσκίτη (Perovskite Solar Module - PSM) σε μεγάλη κλίμακα. Αυτή η μετάβαση σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση της συμβατότητας των υλικών και των διεργασιών με τεχνικές συνεχούς εκτύπωσης, όπως η Roll-to-Roll (R2R), οι οποίες αποτελούν το κύριο μονοπάτι προς βιομηχανική παραγωγή υψηλής ταχύτητας και χαμηλού κόστους.

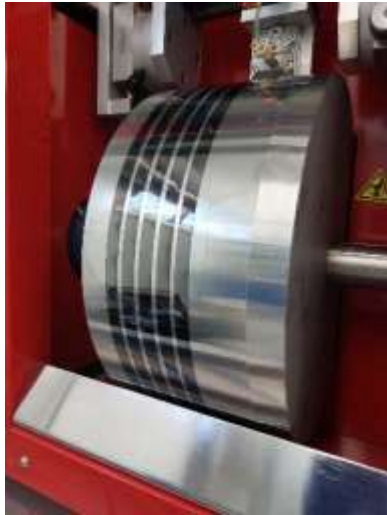
Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκε επιτυχώς σε μεγάλη κλίμακα η κατασκευή ηλιακών μονάδων περοβσκίτη σε εύκαμπτο υπόστρωμα PET. Για την εκτύπωση των υμενίων περοβσκίτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική εκτύπωσης slot-die coating, η οποία είναι συμβατή με την εκτύπωση σε μεγάλη κλίμακα Roll-to-Roll (R2R). Η εκτύπωση των επιμέρους στρωμάτων που αποτελούν τη δομή ήταν επιτυχής με αποτέλεσμα τα PSM να είναι λειτουργικά.

Η δομή του PSM παρουσιάζεται στο ακόλουθο **Σχήμα 13**.



Σχήμα 13. Η αρχιτεκτονική δομή του module περοβσκίτη.

Παρακάτω στο **Σχήμα 14** παρουσιάζονται οι εικόνες εκτύπωσης slot-die coating.



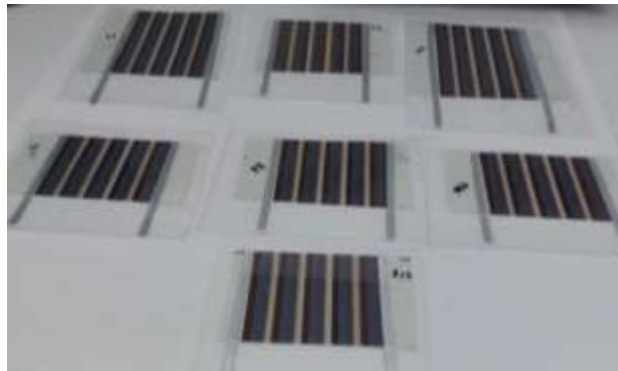
(α)



(β)

Σχήμα 14. α) Slot-die εκτυπωμένα στρώματα με δομή PET/IMI/PEDOT:PSS/MAPbI₃, β) Slot-die εκτυπωμένα στρώματα με δομή PET/IMI/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PC₆₀BM/AgNWs

Μετά τη διαδικασία εκτύπωσης, το υπόστρωμα κόβεται σε κατάλληλα τμήματα για να προκύψουν PSM διαφορετικού μήκους. Οι προκύπτουσες φωτοβολταϊκές μονάδες (**Σχήμα 15**), είχαν ενεργό επιφάνεια 25 cm², 32 cm² και 46 cm².



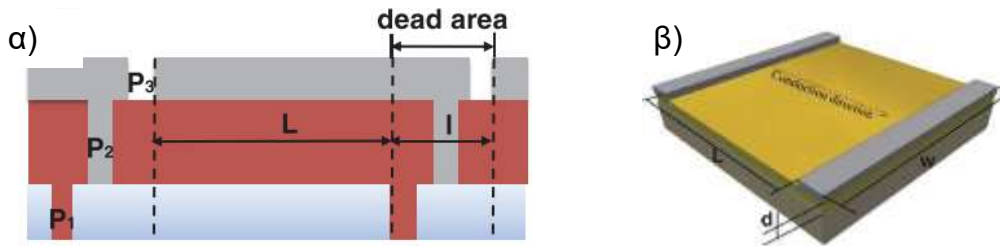
Σχήμα 15. Φωτοβολταϊκές μονάδες περοβσκίτη διαφορετικών ενεργών επιφανειών.

3.2 Χαρακτηρισμός και Μελέτη της Λειτουργικότητας των PSM

Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των βελτιστοποιημένων μονάδων περοβσκίτη αποτελούν κρίσιμη πτυχή της αξιολόγησης της απόδοσης και της λειτουργικότητας των μονάδων. Για αυτό κρίθηκε απαραίτητο μετά την κατασκευή των πλήρως εκτυπωμένων φωτοβολταϊκών μονάδων περοβσκίτη να ακολουθήσει ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των μονάδων. Για την μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε ένας solar simulator της

Όσον αφορά τις γεωμετρικές απώλειες, το τμήμα που συνδέει τα μεμονωμένα υπο-κελιά της μονάδας μεταξύ τους, δεν συμβάλλει στην παραγωγή φωτορεύματος. Αυτό οδηγεί στην έννοια του γεωμετρικού συντελεστή πλήρωσης (GFF), ο οποίος είναι ο λόγος της ενεργού επιφάνειας προς τη συνολική επιφάνεια και ορίζεται για τη μέτρηση των απωλειών PCE από τα γεωμετρικά μοτίβα. Έτσι, ο λόγος της ενεργού επιφάνειας προς τη συνολική επιφάνεια της μονάδας ορίζεται ως ο γεωμετρικός συντελεστής πλήρωσης GFF (geometric fill factor): ^{14, 15}

$$GFF = \frac{\text{Active area}}{\text{Total Area}} = \frac{n \cdot w \cdot L}{n \cdot w \cdot (L+l)} = \frac{L}{L+l} \quad (3)$$



Σχήμα 17. α) ηλεκτρικές απώλειες λόγω των αντιστάσεων των PSC, β) γεωμετρικές απώλειες λόγω της dead area.

Ιδανικά, το GFF θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο για να μειωθούν οι γεωμετρικές απώλειες της ηλιακής μονάδας. Η σχέση μεταξύ της απόδοσης μετατροπής ισχύος της μονάδας και των μεμονωμένων κυττάρων είναι: ¹⁵

$$PCE_{\text{module}} = PCE_{\text{cell}} \cdot GFF \quad (4)$$

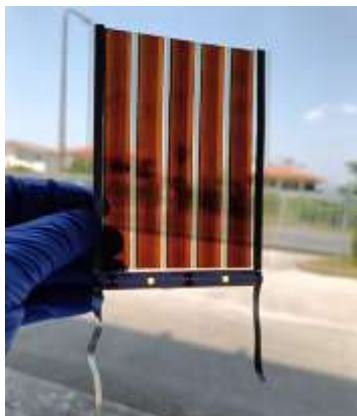
Στη συγκεκριμένη διάταξη υπολογίστηκε ο GFF = 46%.

Επιπλέον, υπάρχουν και ηλεκτρικές απώλειες. Οι ηλεκτρικές απώλειες οφείλονται κυρίως στην αντίσταση των ηλεκτροδίων (R_s), αλλά και λόγω της αντίστασης των ηλεκτρικών επαφών των "διασυνδέσεων" (R_{int}). Στην πράξη, η τάση που μπορεί να παρέχει μία μεμονωμένη ηλιακή κυψέλη δεν επαρκεί για τη λειτουργία των περισσότερων ηλεκτρονικών συστημάτων. Για τον λόγο αυτό, πολλές επιμέρους ηλιακές κυψέλες συνδέονται σε σειρά, σχηματίζοντας ένα φωτοβολταϊκό module, με στόχο την επίτευξη υψηλότερης και λειτουργικά αξιοποιήσιμης τάσης. Για να επιτευχθεί μια υψηλότερη τάση, πολλές μεμονωμένες ηλιακές κυψέλες συνδέονται σε σειρά οι οποίες αποτελούν το module. Έτσι, αυξάνεται η εσωτερική αντίσταση (R_i), από τις μεμονωμένες κυψέλες, όσο και η αντίσταση διασύνδεσης (R_{int}) μεταξύ των μεμονωμένων κυψελών που υπάρχουν σε τέτοιες μονάδες.

Τέλος υπάρχουν και άλλες επιπρόσθετες απώλειες. Για παράδειγμα, καθώς η ενεργή επιφάνεια αυξάνεται, οι ατέλειες του υμενίου αυξάνονται πολλαπλάσιες φορές στο φωτοενεργό στρώμα, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε διαρροή ρεύματος. Ως εκ τούτου, απαιτείται η αποτελεσματική μείωση των ατελειών στο φωτοενεργό στρώμα για τη βελτίωση του PCE των PSM μεγάλης επιφάνειας.

Οι παραπάνω απώλειες που σχολιάστηκαν οφείλονται κυρίως στη μείωση του J_{sc} και του FF των διατάξεων, χωρίς να επηρεάζουν το V_{oc} σε μεγάλο βαθμό σύμφωνα με την βιβλιογραφία ¹⁶.

κατάφερε να τροφοδοτήσει επιτυχώς την ταινία LED υπό φωτισμό ηλιακής ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας ότι η παραγόμενη ισχύς είναι επαρκής. Το πείραμα αυτό λειτουργεί ως ένδειξη της πρακτικής αξιοποίησης των πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων μονάδων περοβσκήτη, αναδεικνύοντας τις δυνατότητές τους για μελλοντικές εφαρμογές σε φορητά, εύκαμπτα ή χαμηλής ισχύος συστήματα.



Σχήμα 20. Λειτουργική επίδειξη πλήρως εκτυπωμένης εύκαμπτης μονάδας περοβσκήτη (PSM), η οποία τροφοδοτεί ταινία LED υπό φυσικό φωτισμό στο συνέδριο NANOTECHNOLOGY 2025, Porto Palace Hotel, Θεσσαλονίκη, 05-12/7/2025.

4. Ανάπτυξη εύκαμπτων ηλιακών στοιχείων μικρών διαστάσεων

Η ερευνητική προσπάθεια επεκτάθηκε στην **YE2.3 « Δημιουργία εύκαμπτων Φ/Β τρίτης γενιάς»**, με σκοπό τη μεταφορά της τεχνολογίας των περοβσκιτικών κυψελίδων σε εύκαμπτα και ελαφριά υποστρώματα. Για τον σκοπό αυτό, το Πα.Πελ. ανέπτυξε εύκαμπτα ηλιακά στοιχεία μικρών διαστάσεων (<1 cm²), αξιοποιώντας τεχνολογίες φιλικές προς την ευελιξία και τη φορητότητα.

Η δομή των ηλιακών στοιχείων αφορά στην αρχιτεκτονική που ενσωματώνει το ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας. Ως επιφανειακά αγώγιμο υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο, όπου στη μία επιφάνεια έχει αποθεθεί οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (ITO PEN), ενώ ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε το SnO₂. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, με σκοπό την περαιτέρω αύξηση της απόδοσης των υλικών κυττάρων, η επιφάνεια του υλικού μεταφοράς ηλεκτρονίων τροποποιήθηκε με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) συγκέντρωσης 10 mM. Το προαναφερόμενο διάλυμα αποτέθηκε στο στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων με τη μέθοδο spin-coating, ενώ ακολούθησε θερμική κατεργασία του ηλεκτροδίου στους 100°C.

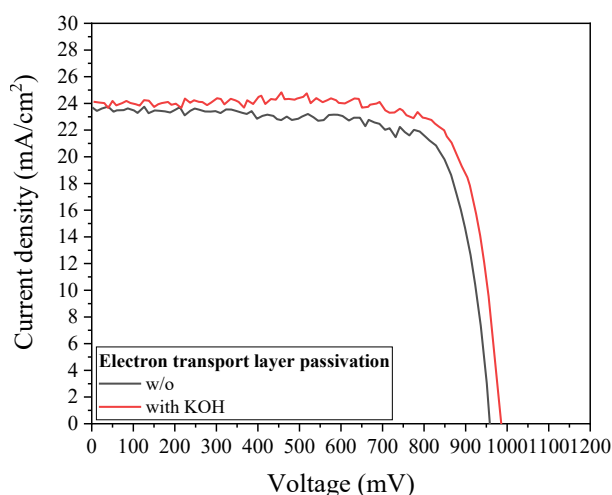
Επιπλέον, στο πλαίσιο της **YE2.3 «Εύκαμπτα ΦΒ τρίτης γενιάς»**, αναπτύχθηκαν αποδοτικά περοβσκιτικά ηλιακά στοιχεία σε πλαστικά εύκαμπτα υποστρώματα, αξιοποιώντας τη μέθοδο spin-coating. Για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας απόθεσης, χρησιμοποιήθηκε επιλεγμένη ομάδα πρωτοταγών και δευτεροταγών μονοϋδρικών αλκοολών ως αντι-διαλύτες (antisolvents), ενώ όλες οι διεργασίες πραγματοποιήθηκαν σε αμιγώς περιβαλλοντικές συνθήκες. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι κυψελίδες που

19

κατασκευάστηκαν αξιολογήθηκαν ως προς τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους μέσω μετρήσεων πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την κατασκευή και αξιολόγηση των εύκαμπτων περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων, στο πλαίσιο της **ΥΕ2.3** με τίτλο «**Δημιουργία εύκαμπτων Φ/Β τρίτης γενιάς**».

Στο **Σχήμα 21** παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J-V των εύκαμπτων ηλιακών στοιχείων που κατασκευάστηκαν με τη χρήση SnO₂ ως υλικού μεταφοράς ηλεκτρονίων, με και χωρίς την επιφανειακή τους τροποποίηση με KOH, ενώ έγινε χρήση και στρώματος μεταφοράς οπών (εμβαδόν ενεργού επιφάνειας ≈ 0.1 cm²). Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών στοιχείων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7**.



Σχήμα 21. Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V των εύκαμπτων περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων που κατασκευάστηκαν με και χωρίς επιφανειακή τροποποίηση του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Πίνακας 7. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των εύκαμπτων περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων που κατασκευάστηκαν με και χωρίς επιφανειακή τροποποίηση του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων.

solar cell type	electron transport layer passivation	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)
1	w/o	23.7	958	0.76	17.25
2	with KOH	24.0	986	0.79	18.69

επιβεβαιώνοντας ότι η σταθερότητα παραμένει κρίσιμος παράγοντας για την περαιτέρω αξιοποίηση των διατάξεων. Ο οπτικός χαρακτηρισμός των πλήρως εκτυπωμένων φωτοβολταϊκών μονάδων περοβσκίτη (PSM) έδειξε μέγιστη διαπερατότητα ~23% στα 700 nm και μέση ορατή διαπερατότητα (AVT) 4.7%, υποδεικνύοντας μειωμένη αλλά υπαρκτή ημιδιαφάνεια με δυνατότητες αξιοποίησης σε διάφορες εφαρμογές, όπως σε BIPVs. Η μελέτη της διαπερατότητας σε συνδυασμό με τη φωτοπική απόκριση του ανθρώπινου ματιού επιβεβαιώνει την καταλληλότητα των φωτοβολταϊκών μονάδων περοβσκίτη για εφαρμογές όπου απαιτείται ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας και διέλευση ορατού φωτός. Η επιτυχής επίδειξη της λειτουργικότητας των μονάδων μέσω άμεσης τροφοδότησης μιας ταινίας LED χαμηλής κατανάλωσης, υπό φυσικό φωτισμό, επιβεβαίωσε την πρακτική βιωσιμότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής των πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων PSMs σε πραγματικές συνθήκες.

Βιβλιογραφία

- [1] S. Logothetidis, A. Galatsopoulos, and E. Mekeridis, "Printed transparent electrode using silver nanowires and metal oxide nanoparticles blend for fully printed electronic devices," WO 2023/099926 A1, Jun. 08, 2023 [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/WO2023099926A1/en>
- [2] X. Fan *et al.*, "PEDOT:PSS materials for optoelectronics, thermoelectrics, and flexible and stretchable electronics," Aug. 18, 2023, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d3ta03213b.
- [3] E. A. Erazo, D. Castillo-Bendeck, P. Ortiz, and M. T. Cortés, "NaCl doped electrochemical PEDOT:PSS layers for inverted perovskite solar cells with enhanced stability," *Synth Met*, no. 257, 2019.
- [4] W. Kim *et al.*, "Thermodynamically self-organized hole transport layers for high-efficiency inverted-planar perovskite solar cells," *Nanoscale*, vol. 9, no. 34, pp. 12677–12683, Sep. 2017, doi: 10.1039/c7nr03265j.
- [5] B. Jewłoszewicz, K. A. Bogdanowicz, W. Przybył, A. Iwan, and I. Plebankiewicz, "PEDOT: sPSS in water and toluene for organic devices-technical approach," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, Mar. 2020, doi: 10.3390/polym12030565.
- [6] M. Soltani, R. Minakar, H. R. Memarian, and H. Sabzyan, "Cyclic Voltammetric Study of 3,5-Diaryl-1-phenyl-2-pyrazolines," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, no. 13, pp. 2820–2830, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpca.9b00642.
- [7] C. Zuo and L. Ding, "Modified PEDOT Layer Makes a 1.52 V Voc for Perovskite/PCBM Solar Cells," *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 2, Jan. 2017, doi: 10.1002/aenm.201601193.
- [8] S. Logothetidis and A. Laskarakis, "Nanostructured Materials and Their Applications," in *NanoScience and Technology*, vol. 59, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-22227-6.
- [9] D. Tselekidou *et al.*, "Solution-processable red phosphorescent OLEDs based on Ir(dmpq)₂(acac) doped in small molecules as emitting layer," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 163, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.mssp.2023.107546.
- [10] Y. Park and B. Park, "Interfacial energy band bending and carrier trapping at the vacuum-deposited MAPbI₃ perovskite/gate dielectric interface," *Results Phys*, vol. 11, pp. 302–305, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.08.043.
- [11] J. S. Yeo *et al.*, "Significant vertical phase separation in solvent-vapor-annealed poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) composite films leading to better conductivity

- and work function for high-performance indium tin oxide-free optoelectronics,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 5, pp. 2551–2560, May 2012, doi: 10.1021/am300231v.
- [12] T. W. Lee and Y. Chung, “Control of the surface composition of a conducting-polymer complex film to tune the work function,” *Adv Funct Mater*, vol. 18, no. 15, pp. 2246–2252, Aug. 2008, doi: 10.1002/adfm.200700766.
- [13] C. Zuo, D. Vak, D. Angmo, L. Ding, and M. Gao, “One-step roll-to-roll air processed high efficiency perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 46, pp. 185–192, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.01.037.
- [14] G. Wang, M. A. Adil, J. Zhang, and Z. Wei, “Large-Area Organic Solar Cells: Material Requirements, Modular Designs, and Printing Methods,” Nov. 01, 2019, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201805089.
- [15] Shannon Geoff and Hypsh Steven, “Femtosecond lasers improve processing of metal, plastic parts, <https://www.assemblymag.com/articles/93059-femtosecond-lasers-improve-processing-of-metal-plastic-parts>.”
- [16] G. Wang, M. A. Adil, J. Zhang, and Z. Wei, “Large-Area Organic Solar Cells: Material Requirements, Modular Designs, and Printing Methods,” Nov. 01, 2019, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201805089.
- [17] C. Yang, D. Liu, M. Bates, M. C. Barr, and R. R. Lunt, “How to Accurately Report Transparent Solar Cells,” Aug. 21, 2019, *Cell Press*. doi: 10.1016/j.joule.2019.06.005.
- [18] A. Zachariadis, “Growth and real-time study of thin films of inorganic and organic materials for use in organic electronic devices”, 2024.