Ministerstwo Edukacji i Nauki

INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK

DIALOG

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
Polskiej Akademii Nauk

FOTOWOLTAIKA 2025

II KRAJOWA KONFERENCJA NAUKI I PRZEMYSŁU

Rytro, 31 maja – 3 czerwca 2021

MATERIAŁY KONFERENCYJNE

Redakcja
Kazimierz Drabczyk
Grażyna Kulesza-Matlak

Kraków 2021

INSTYTUT METALURGII
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

II Krajowa Konferencja Nauki i Przemysłu
„Fotowoltaika 2025"

MATERIAŁY KONFERENCYJNE

Rytro, 31 maja – 3 czerwca 2021 roku

redakcja
Dr hab. inż. Kazimierz Drabczyk, prof. IMIM PAN
Dr inż. Grażyna Kulesza-Matlak

Publikacja finansowana w ramach
Programu Ministerstwa Edukacji i Nauki pod nazwą „DIALOG"

Ministerstwo
Edukacji i Nauki

DIALOG

Redakcja

Dr hab. inż. Kazimierz Drabczyk, prof. IMIM PAN
Dr inż. Grażyna Kulesza-Matlak

Komitet Naukowy

Dr hab. inż. Kazimierz Drabczyk, prof. IMIM PAN – Przewodniczący
Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba, Członek Korespondent PAN
Prof. dr hab. inż. Małgorzata Jakubowska
Prof. dr hab. Marek Godlewski
Dr hab. inż. Małgorzata Pociask-Biały, prof. UR
Dr hab. inż. Paweł Karasiński, prof. PŚ
Dr hab. Marek Lipiński, prof. IMIM PAN
Dr hab. inż. Maciej Sibiński, prof. PŁ
Dr hab. inż. Krzysztof Waczyński, prof. PŚ
Dr inż. Grażyna Kulesza-Matlak
Dr inż. Wojciech Filipowski

Komitet Organizacyjny

Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba, Członek Korespondent PAN – Przewodniczący
Dr hab. inż. Kazimierz Drabczyk, prof. IMIM PAN
Dr inż. Grażyna Kulesza-Matlak
Mgr Daniel Szymonik
Mgr Artur Michałek

Patronat medialny: magazyn fotowoltaika

Copyright © Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk

ISBN: **978-83-60768-52-5**

Zdjęcie na okładce pochodzi z serwisu „Unsplash”

Skład i druk:
HIRONDELLE Andrzej Grzegorczyk

Wstęp

Rozwój fotowoltaiki w dobie zglobalizowanej gospodarki wolnorynkowej opartej na wiedzy powoduje, że przedsiębiorstwa polskiego sektora PV bardzo chętnie tworzą konsorcja naukowo-przemysłowe z jednostkami naukowymi oraz zlecają prace B+R tym podmiotom.

II Krajowa Konferencja Nauki i Przemysłu „Fotowoltaika 2025” znakomicie wychodzi naprzeciw tym potrzebom. Ma ona na celu z jednej strony przybliżenie partnerom przemysłowym potencjału i dorobku polskich jednostek naukowych w kluczowej dla OZE dziedzinie nauki, techniki i przemysłu jaką jest fotowoltaika, a z drugiej strony przedstawienie oczekiwań partnerów przemysłowych w obszarze badań naukowych oraz prac rozwojowych.

Wykłady, sesja posterowa, panele dyskusyjne, nieformalne spotkania oraz ewaluacja przeprowadzona w ramach Konferencji pozwolą w konsekwencji na opracowanie wytycznych pozwalających profilować kierunki badań naukowych oraz prac rozwojowych realizowanych przez polskie jednostki naukowe pod kątem specyficznych oczekiwań partnerów przemysłowych jako podmiotów wdrażających wyniki tych prac do produkcji przemysłowej.

Konferencja jest kolejnym wydarzeniem z cyklu organizowanych przez Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, takich jak: I i II Krajowa Konferencja Fotowoltaiki (2009 i 2011), European European Summer School of PV 2012, czy też Mirror Group Meeting PhotoVoltaic Technology Platform (2014) oraz I Krajowa Konferencja Nauki i Przemysłu (2018).

Realizacja Konferencji stanowi element Programu DIALOG finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, którego celem jest wsparcie działań służących budowaniu współpracy i trwałych relacji między podmiotami działającymi w obszarze nauki a podmiotami działającymi w sferze społeczno-gospodarczej. Jej konsekwencją będzie opracowanie i dystrybucja publikacji: „Foresight technologiczny polskiej branży PV w perspektywie do 2025 roku”.

Spis treści

Wstęp 3

Badania nad wybranymi metodami domieszkowania w technologiach wytwarzania struktur fotowoltaicznych 7

Tlenki szerokoprzerwowe dla fotowoltaiki 15

Synteza i właściwości fotokatalityczne modyfikowanych proszków TiO_2 oraz TiO_2-Ag dla fotowoltaiki 17

Warstwy dielektryczne wytwarzane metodą zol-żel do zastosowań w optoelektronice 23

Stan obecny i perspektywy rozwoju ogniw perowskitowych 31

Lekka i wydajna ładowarka słoneczna – innowacyjne rozwiązania WITI 41

Materiały kompozytowe na bazie nanocząstek metalicznych do zastosowań w przemyśle elektroenergetycznym 47

Techniki nanoszenia TiO_2 oraz TiO_2-Ag o właściwościach fotokatalitycznych na szkło zabezpieczające krzemowe ogniwa fotowoltaiczne 51

Modyfikowanie właściwości antyrefleksyjnych polietylenowych pokryć ochronnych krzemowych ogniw PV 57

Zacienienie jako krytyczny warunek dokładności modelowania wydajności konwersji energii instalacji fotowoltaicznych 65

Cienkowarstwowe ogniwa słoneczne na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi 73

Nowe luminescencyjne koncentratory energii przeznaczone do procesów hermetyzacji modułów fotowoltaicznych 77

Procedura badań ceramicznych materiałów luminescencyjnych do zastosowań w fotowoltaicznych 85

Symulator promieniowania słonecznego, analiza numeryczna i eksperymentalna 93

Nieorganiczne materiały perowskitowe i ich struktury 97

Barwnikowe ogniwo słoneczne zintegrowane z dachówką ceramiczną 101

Pochodne azaheterocykliczne – synteza i charakterystyka optyczna pod kątem zastosowania w fotowoltaice 107

Warstwy TiO_2 domieszkowane jonami wybranych lantanowców – technologia i charakteryzacja 113

Nowe związki z grupą aminową dla zastosowań w ogniwach perowskitowych 121

Wpływ podstawników alkilowych na organizację supramolekularną π-sprzężonych poliazometin, do zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych 125

Spis Autorów 131

Badania nad wybranymi metodami domieszkowania w technologiach wytwarzania struktur fotowoltaicznych

Wojciech Filipowski[1], Kazimierz Drabczyk[2], Edyta Wróbel[1], Krzysztof Waczyński[1]

1) Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice, e-mail: wfilipowski@polsl.pl
2) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Laboratorium Fotowoltaiczne, ul. Krakowska 22, 43-340 Kozy

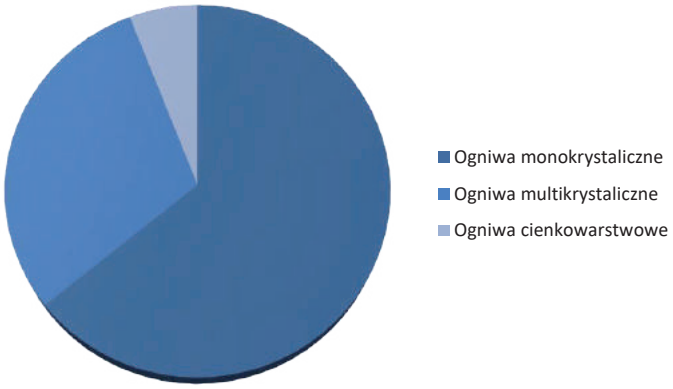
Streszczenie

W technologii wytwarzania ogniw słonecznych na bazie krzemu krystalicznego jednym z fundamentalnych procesów mających wpływ na sprawność przetwarzania energii słonecznej na energię elektryczną jest domieszkowanie dyfuzyjne. W niniejszym artykule dokonano porównania wybranych źródeł domieszek i sposobów ich nanoszenia w technologiach wytwarzania struktur fotowoltaicznych. Skoncentrowano się na źródłach domieszki fosforu w postaci ciekłej oraz w postaci pasty. Źródła te były nanoszone odpowiednio metodą spray-on oraz metodą sitodruku.

Wstęp

Proces domieszkowania dyfuzyjnego w trakcie produkcji bazujących na krzemie krystalicznym ogniw słonecznych stanowi jeden z kluczowych kroków uzyskania struktur o wysokiej sprawności konwersji fotowoltaicznej. Warto w tym miejscu wyraźnie podkreślić, że ponad 90% światowej produkcji ogniw słonecznych to ogniwa bazujące na krzemie mono- lub multi-krystalicznym [1]. Ogniwa słoneczne są elementami o bardzo dużej, sięgającej setek cm^2, powierzchni. Jednocześnie, ze względu na bardzo dużą konkurencję na globalnym rynku fotowoltaiki, konieczne jest ciągłe obniżanie kosztów produkcji. Przykładowo, dla rynku niemieckiego, w latach 1990-2019 średnia cena montowanej na dachu budynku instalacji fotowoltaicznej

o mocy z zakresu 10-100 kWp spadła o około 92%, co daje średni spadek na poziomie 8,5% rocznie [1]. Z tego względu na Wydziale Automatyki, Elektroniki i Informatyki Politechniki Śląskiej przy współpracy z Laboratorium Fotowoltaicznym Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN prowadzone są badania nad tanimi źródłami domieszek, które mogą mieć zastosowanie w produkcji ogniw fotowoltaicznych [2,3]. Warto podkreślić, że prace nad redukcją kosztów procesu domieszkowania dyfuzyjnego są w kręgu zainteresowania naukowców od wielu lat [4-9].



Rys. 1. Udział poszczególnych rodzajów ogniw słonecznych w światowej produkcji za rok 2019 [1]

Wyniki

W ramach niniejszej pracy dokonano porównania zalet i wad opracowanego ciekłego źródła domieszki fosforowej z komercyjną pastą firmy Filmtronics. Zwrócono uwagę na następujące elementy procesu technologicznego:

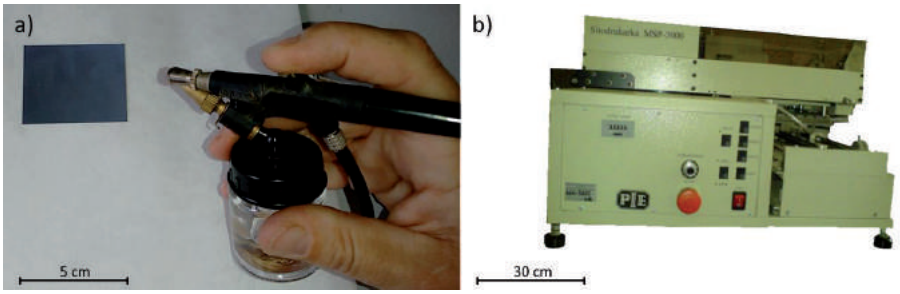
1. Metodę nanoszenia źródła domieszki.
2. Skuteczność usuwania źródła domieszki po procesie domieszkowania dyfuzyjnego.
3. Rozkład rezystancji powierzchniowej.

W ramach prowadzonych badań wykorzystano komercyjną pastę domieszkową firmy Filmtronics oraz szkliwo domieszkowe bazujące na roztworze składającym się z tetraetoksysilanu, alkoholu etylowego i wody, do którego wprowadzany jest alkoholowy roztwór kwasu ortofosforowego. Szczegółowa procedura przygotowania szkliwa domieszkowego została opisana w [2].

Proces nanoszenia opracowanego źródła domieszki odbywał się z wykorzystaniem metody spray-on. Wykorzystano do tego przedstawiony na rys. 2a pistolet natryskowy zasilany sprężonym azotem. Płytki z naniesioną warstwą szkliwa poddawano opisanej w [2]

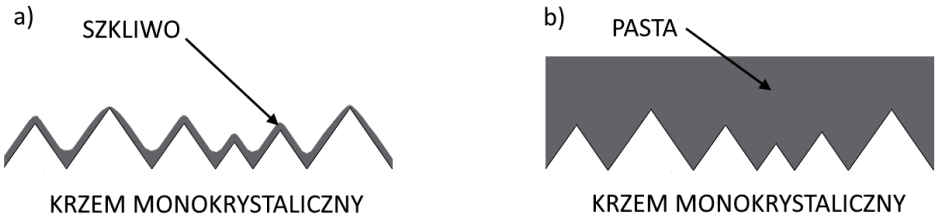
procedurze suszenia. Ze względu na właściwości higroskopijne ciekłego źródła domieszki fosforowej bezpośrednio po procesie suszenia przystępowano do procesu dyfuzji.

Komercyjną pastę domieszkową nanoszono metodą sitodruku. Wykorzystano do tego celu sitodrukarkę MSP-2000 (rys. 2b). Podczas sitodruku stosowano sita nylonowe o gęstości 180 Msh. Stosowano rakle miękkie w układzie podwójnym, jedna rakla zwilżająca i jedna rakla drukująca. Płytki po nadrukowaniu warstwy poddawano procesowi suszenia. Ponieważ pasta domieszkowa wykazuje silne właściwości higroskopijne, bezpośrednio po suszeniu przenoszono płytki do pieca oporowego, w którym prowadzono proces dyfuzji.



Rys. 2. Pistolet natryskowy (a) oraz sitodrukarka (b) wykorzystywane w procesach nanoszenia źródeł domieszki

Analiza obrazów powierzchni płytek w wykorzystaniem mikroskopu optycznego oraz elektronowego wykazała, że pasta domieszkowa szczelnie pokrywa całą powierzchnię płytki, także poddaną wcześniejszej teksturyzacji alkalicznej. W przypadku szkliwa nanoszonego metodą spray-on istnieje ryzyko nierównomiernego pokrycia powierzchni płytki, zwłaszcza teksturyzowanej alkalicznie – najwyższe „piramidy” mogą nie zostać pokryte odpowiednią ilością szkliwa. Rysunek3 przedstawia poglądowo pokrycie powierzchni płytek porównywanymi źródłami domieszek.

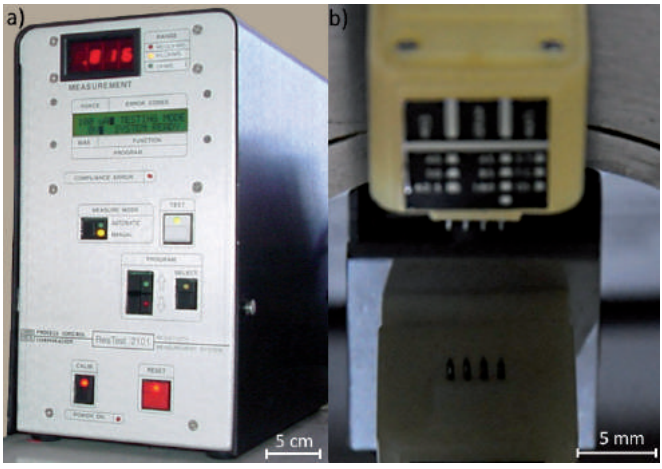


Rys. 3. Warstwa szkliwa domieszkowego (a) i warstwa pasty domieszkowej (b) na powierzchni steksturyzowanej alkalicznie płytki krzemowej

Naniesienie pasty metodą sitodruku zapewnia pełne pokrycie całej powierzchni płytki stosunkowo grubą warstwą (rys. 3b). W przypadku nanoszenia szkliwa domieszkowego metodą spray-on warstwa jest zdecydowanie cieńsza (rys. 3a). Ze względu na konsystencję szkliwa może ono gromadzić się w zagłębieniach tekstury i jednocześnie niedokładnie pokrywać jej szczyty. Rozwiązaniem tego problemu może być proces automatyzacji zapewniający równomierne pokrycie powierzchni szkliwem. Pomocne w tym mogą być charakterystyki zmienności w czasie parametrów szkliwa, takie jak gęstość i lepkość [2]. Zapewnienie równomiernego pokrycia teksturyzowanej powierzchni podłoża krzemowego wypada na korzyść pasty komercyjnej.

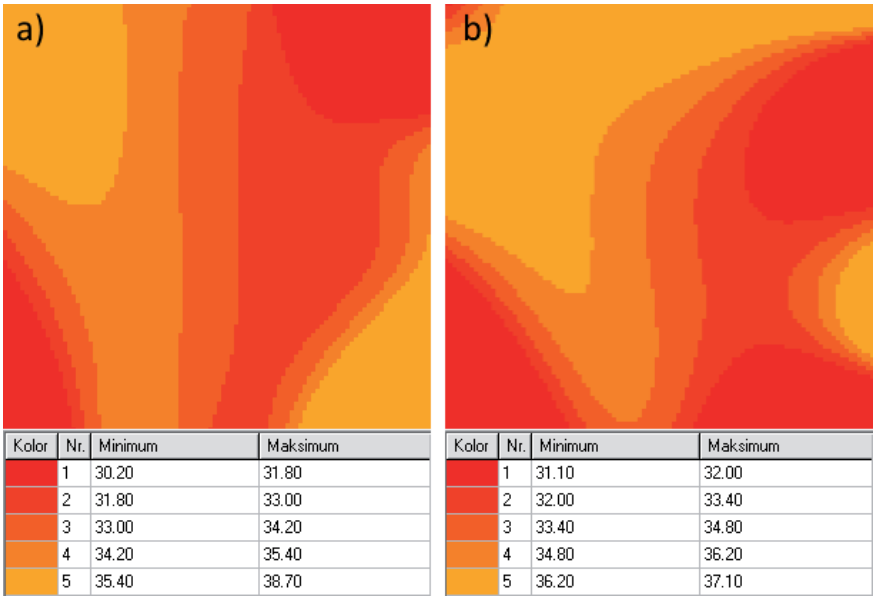
Usunięcia źródeł domieszki dokonano podczas dwuminutowej kąpieli w kwasie fluorowodorowym (HF) o stężeniu 10% i temperaturze 25°C. Następnie płytki dziesięciokrotnie płukano w kąpieli z wody dejonizowanej. Dokładna analiza zdjęć powierzchni po takim procesie wykazuje, że szkliwo domieszkowe naniesione metodą spray-on zostało dokładnie usunięte. Niestety, w przypadku źródła domieszki w postaci pasty, w zagłębieniach tekstury pozostawały niewielkie jej ilości i mimo powtarzania wyżej opisanej procedury nie dało się ich usunąć. Możliwość dokładnego usunięcia źródła domieszki po procesie dyfuzji wypada na korzyść ciekłego szkliwa domieszkowego nanoszonego metodą spray-on.

W kolejnym etapie dokonano pomiarów rezystancji powierzchniowej uzyskanych warstw dyfuzyjnych. Wykorzystano do tego system pomiarowy ResTest 2101 / ResTest 2208 (rys. 4a) wyposażony w sondę czteroostrzową (rys. 4b). Na ich podstawie sporządzono mapy rezystancji, które umieszczono na rys. 5.



Rys. 4. System pomiarowy ResTest 2101 / ResTest 2208 (a) wyposażony w sondę czteroostrzową (b)

W przypadku warstwy dyfuzyjnej uzyskanej ze szkliwa nanoszonego metodą spray-on zakres uzyskanych rezystancji wynosi od około 30 Ω/□ do blisko 39 Ω/□ i jest nieco większy niż dla warstwy uzyskanej z wykorzystaniem pasty jako źródła domieszki, gdzie zakres wynosi od około 31 Ω/□ do około 37 Ω/□. Jednorodność rezystancji w obu przypadkach jest porównywalna. W celu określenia profilu koncentracji domieszki można posłużyć się modelem dyfuzji fosforu w krzemie opisanym w [10]. Niestety, wadą szkliw nanoszonych metodą spray-on jest problem możliwości wystąpienia niepełnego pokrycia steksturyzowanej powierzchni płytki krzemowej, zwłaszcza podczas badań laboratoryjnych, gdzie tenże proces nanoszenia nie jest zautomatyzowany. W przypadku sitodruku odpowiednie skalibrowanie urządzenia pozwala na uzyskanie pełnej powtarzalności.



Kolor	Nr.	Minimum	Maksimum
	1	30.20	31.80
	2	31.80	33.00
	3	33.00	34.20
	4	34.20	35.40
	5	35.40	38.70

Kolor	Nr.	Minimum	Maksimum
	1	31.10	32.00
	2	32.00	33.40
	3	33.40	34.80
	4	34.80	36.20
	5	36.20	37.10

Rys. 5. Mapy rezystancji warstwy dyfuzyjnej uzyskanej ze szkliwa nanoszonego metodą spray (a) oraz z pasty nanoszonej metodą sitodruku (b) w trakcie procesu domieszkowania w temperaturze 880°C i czasie 10 min. Wartości rezystancji powierzchniowej wyrażone w Ω/□

Warto podkreślić, że bardzo duże znaczenie ma zapewnienie stabilnej temperatury podczas procesu domieszkowania dyfuzyjnego, gdyż nawet niewielkie jej zmiany w obrębie płytki mogą powodować bardzo duże różnice uzyskanej rezystancji powierzchniowej. Wpływ na powstanie gradientu temperatury może mieć przepływ azotu stanowiącego atmosferę ochronną.

Aplikacyjny charakter badań

Przedstawione wyniki wskazują na potencjalną możliwość prowadzenia dalszych badań w celu wykorzystania opracowanych szkliw domieszkowych w procesie wytwarzania warstwy emiterowej lub tylnej warstwy zawracającej nośniki krzemowego krystalicznego ogniwa fotowoltaicznego (w zależności od typu przewodnictwa materiału bazowego).

Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy dokonano porównania warstw dyfuzyjnych uzyskanych z wykorzystaniem dwóch różnych źródeł domieszek. Uzyskane zakresy wartości rezystancji powierzchniowej wskazują na nieco lepszą jednorodność takiej warstwy dla źródła w postaci pasty nanoszonej metodą sitodruku, jednak przewaga ta nie jest duża. Wadą pasty jest problem jej usuwania po procesie dyfuzji – niedogodność ta nie występuje w przypadku opracowanych szkliw w postaci ciekłej.

Niestety, oba przedstawione źródła domieszek nie są w stanie zapewnić takiej jednorodności uzyskiwanych warstw dyfuzyjnych jak w przypadku dyfuzji z wykorzystaniem trichlorku fosforylu ($POCl_3$).

Podziękowania

Niniejsza praca była częściowo finansowana w ramach badań statutowych Wydziału Automatyki, Elektroniki i Informatyki Politechniki Śląskiej.

Literatura

1. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE Projects GmbH, "Photovoltaics report", 2020, www.ise.fraunhofer.de, dostęp: 2021-04-14
2. Filipowski, W., Wrobel, E., Drabczyk, K., Waczynski, K., Kulesza-Matlak, G. and Lipinski, M., 2017, "Spray-on glass solution for fabrication silicon solar cell emitter layer", Microelectronics International, Vol. 34 No. 3, pp. 149-153.
3. Filipowski W., Drabczyk K., Wrobel E., Sobik P., Waczyński, K., Waczyńska-Niemiec, 2018, „Borosilicate spray-on glass solutions for fabrication silicon solar cell back surface field", Microelectronics International, Vol. 35, No. 3, pp. 172-176
4. Panek, P., Lipinski, M., Bełtowska-Lehman, E., Drabczyk, K. and Ciach, R., 2003, "Industrial technology of multicrystalline silicon solar cells", Opto-Electronics Review, Vol. 11 No. 4, pp. 269-275.
5. Panek, P., Lipinski, M., Ciach, R. and Drabczyk, K., 2003, "The infrared processing in multicrystalline silicon solar cell low-cost technology", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 76 No. 4, pp. 529-534.

6. Bouhafs, D., Moussi, A., Boumaour, M., Abaïdia, S.E.K. and Mahiou, L., 2006, “N+ silicon solar cells emitters realized using phosphoric acid as doping source in a spray process”, Thin Solid Films, Vol. 510, pp. 325-328.
7. Iyengar, V., Nayak, B.K. and Gupta, M.C., 2010, “Silicon PV devices based on a single step for doping, anti-reflection and surface passivation”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 94, pp. 2205-2211
8. Ochoa-Martınez, E., Vazquez, C. and Ramos-Barrado, J., 2014, “Study of the phosphorus emitter of Cz-Si solar cells obtained by in-line spray coating”, Solar Energy, Vol. 105, pp. 139-146
9. Yadav, A., Singh, G., Nekovei, R. and Jeyakumar, R., 2015, “c-Si solar cells formed from spin-on phosphoric acid and boric acid”, Renewable Energy, Vol. 80, pp. 80-84.
10. Filipowski, W., 2019, „Model of phosphorus diffusion in silicon for highly doped solar cell emitter layer”, Microelectronics International, Vol. 36 No. 3, pp. 104-108.

Tlenki szerokoprzerwowe dla fotowoltaiki

Marek Godlewski, Rafał Pietruszka, Aleksandra Seweryn,
Monika Ożga, Piotr Caban, Bartłomiej S. Witkowski

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska,
e-mail: godlew@ifpan.edu.pl

Streszczenie

Materiały tlenkowe, w tym cienkie warstwy wykonane metodą Osadzania Warstw Atomowych (ALD, z ang. Atomic Layer Deposition), używane są w elektronice w najnowszych generacjach układów scalonych (jako tlenki podbramkowe (np. HfO_2 w technologii krzemowej), w przezroczystej elektronice, jako elementy nowej generacji pamięci półprzewodnikowych, a także w fotowoltaice (jako przezroczyste elektrody o przewodnictwie metalicznym lub/i warstwy barierowe i warstwy anty-refleksyjne).

Wstęp

W ramach naszych prac prowadzonych w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk opracowaliśmy technologię wybranych nanostruktur tlenkowych do zastosowań w przemyśle fotowoltaicznym (FW). Nanostruktury takie mogą być stosowane w nowej generacji krzemowych [1], arsenkowych (GaAs) [2] i miedziowych (CuO) [3] ogniw słonecznych, w szczególności jako trójwymiarowe przezroczyste elektrody, ale także jako warstwy antyrefleksyjne i warstwy barierowe [4] w organicznych ogniwach FW.

Wyniki

Dla opracowanej nowej architektury ogniw krzemowych uzyskaliśmy 14% wydajność konwersji światła [1], a po przeskalowaniu zarówno komory reaktora ALD, jak i układu hydrotermalnego (wykonanie matrycy nanosłupków ZnO), możliwe jest wykonywanie ogniw o standardowym rozmiarze. Najnowsze prace dotyczą dalszej modyfikacji elektrody przezroczystej, jak i metod wykonania dolnej i górnej metali-

zacji. Opracowane rozwiązania zostały zabezpieczone kilkoma patentami polskimi, jak i (pięć patentów przyznanych w roku 2020) zagranicznymi.

Problemem badanym obecnie są też stany powierzchniowe w przypadku nowej architektury ogniw typu GaAs/ZnO [2]. Opracowaliśmy także skuteczne pokrycia barierowe, co umożliwiło znaczące wydłużenie czasu pracy perowskitowych ogniw FW [4]. Zmodyfikowana została także technologia osadzania warstw ZnO w procesie ALD z wykorzystaniem ozonu jako prekursora tlenu [5].

Aplikacyjny charakter badań

Od kilku lat ukierunkowaliśmy nasze prace tak aby miały one charakter prac ściśle wdrożeniowych. W ciągu ostatnich kilku lat pracowaliśmy nad technologią przezroczystych elektrod i warstw barierowych (we współpracy z firmą Saule). W chwili obecnej kończymy realizację programu z konkursu TechMatStrateg, w którym partnerem przemysłowym jest firma ML System. W tym przypadku rozwinęliśmy technologię warstw CuO, kontynuowaliśmy prace nad nową architekturą ogniw krzemowych, jak i technologią warstw barierowych dla ogniw perowskitowych. Wkrótce rozpoczynamy realizację nowego programu wdrożeniowego dotyczącego między innymi szyb energooszczędnych. Wdrożymy tutaj technologię warstw przezroczystych na bazie ZnO.

Podziękowania

Badania współfinansowane są obecnie ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), umowa nr TECHMATSTRATEG 1/347431/14/NCBR/2018 (PV-BLJ-SC).

Literatura

1. Pietruszka, R. , Witkowski, B. S., Gieraltowska, S., Caban, P., Wachnicki, L., Zielony, E., Gwozdz, K., Bieganski, P., Placzek Popko, E., Godlewski, M., 2015, New efficient solar cells structures based on Zinc Oxide nanorods, Solar Energy Materials & Solar Cells 143, pp. 99–104.
2. Caban, P., Pietruszka, R., Kopalko, K., Witkowski, B.S., Gwozdz, K., Placzek-Popko, E., Godlewski M., 2018, ZnO/GaAs heterojunction solar cells fabricated by the ALD method, Optik – International Journal for Light and Electron Optics 157, pp. 743-749.
3. Ozga, M., Kaszewski, J., Seweryn, A., Sybilski, P., Godlewski, M., Witkowski, B.S., 2020, Ultra-fast growth of copper oxide (II) thin films using hydrothermal method, Materials Science in Semiconductor Processing 120, 105279.
4. Wincukiewicz, A., Jasinski, J.B., Tokarczyk, M., Pietruszka, R., Godlewski, M., Kaminska, M., 2021, The effects of doping and coating on degradation kinetics in perovskites, Solar Energy Materials and Solar Cells (w druku).
5. Seweryn, A., Pietruszka, R., Witkowski, B.S., Wierzbicka, A., Jakiela, R., P. Sybilski, M. Godlewski, 2019, Structural and electrical parameters of ZnO thin films grown by ALD with either water or ozone as oxygen precursors, Crystals 9, 554.

Synteza i właściwości fotokatalityczne modyfikowanych proszków TiO_2 oraz TiO_2-Ag dla fotowoltaiki

Agnieszka Gonciarz[1], Robert Pich[1], Krzysztof Artur Bogdanowicz[2], Kazimierz Drabczyk[3], Adam Januszko[1], Agnieszka Iwan[1]

1) Akademia Wojsk Lądowych im. generała Tadeusza Kościuszki, ul. Czajkowskiego 109, 51-147 Wrocław, Polska, e-mail: agnieszka.iwan@awl.edu.pl
2) Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, Polska
3) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, Polska

Streszczenie

W opisywanych badaniach zaprojektowano metody otrzymywania proszków i warstw TiO_2 bez i z Ag, jako głównego składnika warstwy samoczyszczącej w panelach fotowoltaicznych zainstalowanych na ekranach akustycznych, ułożonych wzdłuż linii kolejowych. Syntezy TiO_2 i TiO_2-Ag modyfikowano w celu znalezienia ich odpowiedniej mikrostruktury i właściwości optycznych. Wykonano 130 syntez modyfikując rodzaj i ilości prekursora oraz rozpuszczalnika, czas i środowisko reakcji oraz ilości dodanego Ag. Aktywność fotokatalityczną TiO_2 i TiO_2–Ag badano w obecności błękitu metylenowego. Wszystkie otrzymane warstwy wykazywały aktywność fotokatalityczną, jednak ich intensywność zależy od stężenia barwnika, ilości dodanego Ag i rodzaju modyfikacji TiO_2 Ag. Największą aktywność wykazały proszki TiO_2 z 1% zawartością Ag w roztworze BLUE o stężeniu 8,75 ppm. Wykazano, iż warstwy TiO_2, które posłużyły do pokrycia krzemowych ogniw fotowoltaicznych, miały marginalny wpływ na parametry fotowoltaiczne.

Wstęp

Największą zaletą TiO_2 jest fakt, że jest to najskuteczniejszy i nieszkodliwy dla środowiska fotokatalizator. Od lat jest on szeroko stosowany do fotodegradacji różnych zanieczyszczeń zarówno w powietrzu, jak i wodzie. Dlatego trwają prace nad wykorzystaniem

TiO_2 (jak również jego różnych nanokompozytów) do rozwiązywania niektórych bieżących problemów globalnych, takich jak smog, kwaśne deszcze czy nawet COVID.

Prezentowane badania realizowane były w ramach projektu mającego na celu wykorzystanie ekranów akustycznych ułożonych wzdłuż linii kolejowych, jako platformy nośnej dla modułów fotowoltaicznych. Z uwagi na dużą ilość wykorzystywanych ekranów akustycznych, zamontowanie na nich źródeł energii wydaje się mieć znaczny potencjał. Jednakże gromadzenie się kurzu na szkle (co jest istotnym problemem na trasie przejazdu pociągów) ogranicza przenikanie światła do ogniw słonecznych, a tym samym obniża sprawność ogniwa słonecznego. Zastosowanie samoczyszczącej warstwy fotokatalitycznej powinno znacząco ograniczyć to zjawisko i zwiększyć długoterminową sprawność tych ogniw. Ponadto sama warstwa samoczyszcząca na szkle nie wpływa negatywnie na obszary dźwiękochłonne. W związku z tym, jednym z celów prowadzonych badań było opracowanie metody otrzymywania proszków i warstw TiO_2 bez i ze srebrem o właściwościach fotokatalitycznych do pokrycia paneli fotowoltaicznych jako materiału o właściwościach samoczyszczących. W tym celu konieczne było otrzymanie w sposób powtarzalny niezaglomeryzowanych proszków i homogenicznych warstw, poprzez opracowanie i optymalizację parametrów i warunków syntezy TiO_2 oraz TiO_2-Ag metodą zol-żel.

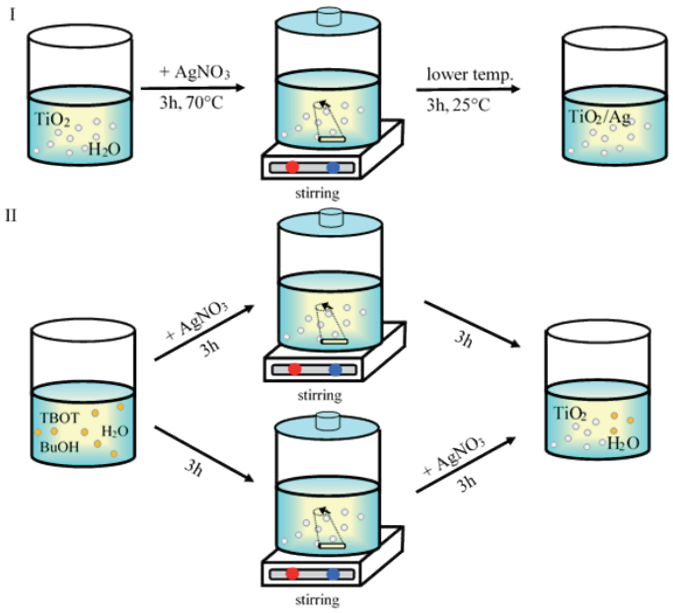
Wyniki

W przypadku proszków TiO_2 wykonano 90 syntez. Jako prekursor tytanianowy zastosowano: Titanium(IV) isopropoxide (TIPO), Titanium(IV) buthoxide (TBOT) oraz Titanium(IV) ethoxide (TE). Syntezy przeprowadzono przy użyciu mieszaniny prekursorów: TIPO/TBOT, TIPO/TE, TBOT/TE w stosunku 1:1. Jako rozpuszczalnik dla użytych prekursorów zastosowano etanol (99,8% i 96%), metanol, izopropanol lub butanol. Syntezy proszków prowadzono przy stosunkach objętościowych zastosowanych rozpuszczalników 20 lub 40 ml i ilości prekursora 5 lub 7 ml. Syntezy prowadzono w środowisku obojętnym (H_2O), zasadowym (NH_3) oraz kwaśnym (HNO_3). W zależności od warunków reakcji otrzymywano biały osad w postaci proszku, bezbarwny roztwór lub zżelowany roztwór w postaci tzw. galaretki o kolorze żółtym. Do dalszych badań wytypowano tylko proszki. Otrzymany biały osad suszono w temperaturze 500 °C w celu otrzymania TiO_2 o strukturze anatazu.

W kolejnym etapie prowadzonych prac badawczych zoptymalizowano warunki syntezy warstw TiO_2 z zolu poprzez modyfikacje rozpuszczalnika i prekursora. Jako prekursor zastosowano TBOT, TE i TIPO oraz TIPO/TBOT, TIPO/TE, TBOT/TE w stosunku 1:1. Jako rozpuszczalnik dla użytych prekursorów zastosowano etanol, metanol oraz izopropanol, zaś jako stabilizator aetyloaceton. Sumarycznie otrzymano 40

warstw na bazie powyższych prekursorów. Przeprowadzone syntezy TiO_2 pozwoliły na wytypowanie 4 proszków, które poddano modyfikacji w obecności $AgNO_3$.

Zsyntezowano proszki TiO_2 modyfikowane srebrem w różnym stosunku wagowym (0,1, 0,5, 1% wagowych). Opracowano metodę fizyczną oraz chemiczną otrzymywania TiO_2-Ag w postaci proszków. W metodzie fizycznej próbkę proszku TiO_2 (około 0,25 g) dodano do wody destylowanej (40 ml) z dodatkiem 0,1 M $AgNO_3$ i 5 ml 0,1 M HCl. Reakcję prowadzono w 70°C przez 3 godziny z mieszaniem. Po schłodzeniu do 25°C reakcję kontynuowano przez dodatkowe 3 godziny. Proszek oddzielono od roztworu przez wirowanie, a następnie zobojętniono przez przemycie wodą destylowaną. Schematycznie dwa warianty modyfikacji chemicznej przedstawiono na rys. 1. Sumarycznie otrzymano 25 proszków TiO_2 modyfikowanych srebrem.



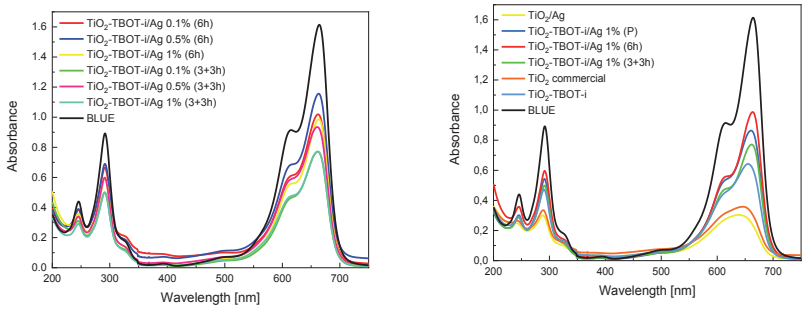
Rys. 1. Schematyczne przedstawienie dwóch wariantów modyfikacji chemicznej TiO_2 srebrem. Rysunek pochodzi z [1]

Przeprowadzono szczegółową analizę właściwości fotokatalitycznych wobec błękitu metylowego (BLUE) lub pochodnej cholesterolu (cholesteryl hemisuccinate, CHOL) dla TiO_2 bez i z Ag oraz dla TiO_2 komercyjnego (anataz, ~100 nm rozmiar ziaren). W analizie tej uwzględniono:

1) zmiany pH=6, 8 i 11,
2) rodzaj zastosowanego odczynnika organicznego (BLUE, CHOL),

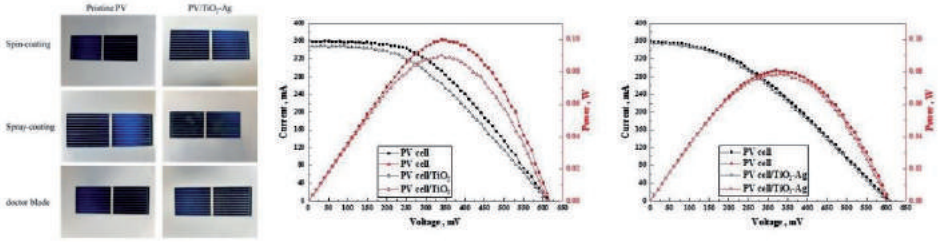
3) rodzaj proszku TiO_2 o różnych rozmiarach ziaren,
4) różne ilości Ag,
5) maksymalnie 150 minutową ekspozycję na naświetlanie za pomocą symulatora słońca z lampą ksenonową o mocy 1000 W/m^2,
6) techniki nanoszenia warstw i naświetlania lampą UV 20h.

Przykładowe widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis dla badanych proszków przedstawiono na rys. 2. Wykazano, iż intensywność efektu fotokatalitycznego zależy od ilości dodanego barwnika, ilości srebra oraz metody modyfikacji TiO_2. Szczegółowa analiza otrzymanych wyników przedstawiona jest w publikacji [1].



Rys. 2. Widma absorpcyjne UV-Vis dla TiO_2 i TiO_2 ze srebrem (modyfikacja fizyczna i chemiczna) – właściwości fotokatalityczne w obecności BLUE. Rysunki pochodzą z [1]

Finalnie naniesiono bezpośrednio na komercyjne krzemowe ogniwa słoneczne za pomocą 3 technik (spin-coating, spray-coating i doctor blade) warstwy TiO_2 i TiO_2-Ag oraz przeprowadzono pomiary fotowoltaiczne (rys. 3). Nie obserwowano istotnych różnic w wartości parametrów fotowoltaicznych ogniw bez i z naniesioną warstwą TiO_2 czy TiO_2-Ag, co jest wynikiem bardzo dobrym dla zastosowań praktycznych.



Rys. 3. Zdjęcia ogniw słonecznych z naniesioną warstwą TiO_2-Ag o rozmiarze 50 mm x 20 mm oraz przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe dla ogniw z TiO_2 i TiO_2-Ag

Aplikacyjny charakter badań

W ramach projektu BRIK finansowanego przez Narodowe Centrum Badańi Rozwoju (NCBR) oraz PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. (PKP PLK) prowadzane są badania mające na celu wykorzystanie ekranów akustycznych, ułożonych wzdłuż linii kolejowych, jako platformy nośnej dla modułów fotowoltaicznych. Pokrycie modułów PV nowymi, zaprojektowanymi warstwami zapewniającymi ich samooczyszczenie istotnie wpływa na ich wydajną pracę.

Dotychczasowa współpraca z jednostkami naukowymi

W ramach projektu BRIK współpracujemy z IMIM PAN i PWr oraz Wojskowym Instytutem Techniki Inżynieryjnej (WITI) Wrocław.

Podsumowanie

Otrzymane materiały TiO_2 oraz TiO_2-Ag wykazują właściwości fotokatalityczne, a także są mniej lub bardziej jednorodne i posiadają aglomeraty w zależności od zastosowanych warunków syntezy i sposobu modyfikacji (fizycznej lub chemicznej) TiO_2 srebrem. Zawartość srebra w TiO_2 potwierdzono na poziomie 1-10%.

Podziękowania

Przedstawione badania opracowano w ramach projektu pt. *„Samoczyszczące, wydajne panele fotowoltaiczne na podłożu elastycznym zintegrowane z ekranem akustycznym i inteligentnym systemem monitorowania"* (akronim FLEXPVSCREEN) otwartego w ramach konkursu Nr 1/4.1.1/2017 Priorytet IV Zwiększenie potencjału naukowo–badawczego Poddziałanie 4.1.1 Strategiczne programy badawcze dla gospodarki, Wspólne Przedsięwzięcie BRIK – Badania i Rozwój w Infrastrukturze Kolejowej ogłoszonego wspólnie przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) oraz PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. (PKP PLK).

Literatura

1. Gonciarz, A., Pich, R., Bogdanowicz, K.A., Drabczyk, K., Sypień, A., Major, Ł., Iwan, A., 2021, *TiO_2 and TiO_2–Ag powders and thin layer toward self-cleaning coatings for PV panel integrated with sound-absorbing screens: Technical approaches,* Journal of Power Sources Advances, 8, 100053.

Warstwy dielektryczne wytwarzane metodą zol-żel do zastosowań w optoelektronice

Paweł Karasiński

Politechnika Śląska, Katedra Optoelektroniki, ul. B. Krzywoustego 2, 44-100 Gliwice,
pawel.karasinski@polsl.pl

Streszczenie

Tematem prezentacji są warstwy ditlenków krzemu (SiO_2) i tytanu (TiO_2) oraz dwuskładnikowe warstwy SiO_x:TiO_x wytwarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating. Przedstawione zostaną podstawy technologii oraz wytwarzane struktury warstwowe do zastosowań w fotowoltaice. Zaprezentowane zostaną w tym zakresie osiągnięcia grupy badawczej autora. Z wykorzystaniem warstw SiO_2 o niskim współczynniku załamania i warstw TiO_2 o wysokim współczynniku załamania wytwarzane były zwierciadła dielektryczne i struktury antyrefleksyjne na podłożach krzemowych. Jednakże największym osiągnięciem technologicznym są opracowane homogeniczne warstwy dwuskładnikowe SiO_2:TiO_2 o skalowanym współczynniku załamania w zakresie od 1,45 do 1,95. Warstwy te są platformą materiałową, która stanowi podstawę rozwoju optyki zintegrowanej w Polsce w zakresie Vis.

Wstęp

Metoda zol-żel jest chemicznym sposobem wytwarzania materiałów z fazy ciekłej, której produktami mogą być materiały w postaci objętościowej, nanoproszków i warstw [1]. Zaletą tej metody jest możliwość wytwarzania ultra czystych materiałów o kontrolowanej strukturze, ogromna wydajność i niskie zapotrzebowanie na energię. Ponadto metoda ta nie wymaga złożonych instalacji technologicznych. W rozwój metody zol-żel jest zaangażowanych bardzo wiele grup badawczych na świecie, a jednym z ważniejszych obszarów jej zastosowań jest fotowoltaika. Pre-

zentacja dotyczy jedynie warstw i struktur warstwowych wytwarzanych metodą zol-żel, jakie zostały zrealizowane w grupie badawczej autora [2-6]. Przedstawione są podstawy metody zol-żel oraz wyniki badań w zakresie warstw ditlenków krzemu i tytanu oraz dwuskładnikowe warstwy SiO_x:TiO_y, jak również zrealizowane struktury wielowarstwowe do zastosowań w fotowoltaice. Pokazane zostanie, że dzięki właściwościom metody zol-żel w przypadku każdej z warstw można skalować jej współczynnik załamania oraz modyfikować jej właściwości hydrofobowe. Motywacją do podjęcia przedstawianych tutaj badań była potrzeba opracowania nowej platformy materiałowej dla optyki zintegrowanej [2], jednakże właściwości opracowanych warstw SiO_2 i TiO_2 wskazały na możliwość ich zastosowań w inżynierii biomedycznej [7] i w fotowoltaice [3-6].

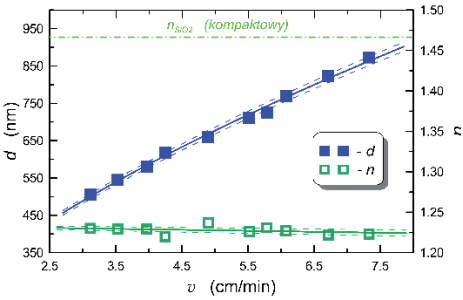
Technologia

Wytwarzane metodą zol-żel tlenki metali bądź niemetali syntezowane są z prekursorów, którymi najczęściej są ich alkoholany. W procesie hydrolizy wytwarzany jest zol, który w wyniku kondensacji przechodzi w żel. Oprócz prekursorów pozostałymi substratami reakcji jest woda i alkohol, jako czynnik homogenizujący. Reakcje hydrolizy i kondensacji kontrolowane są katalizatorami (kwas lub zasada) albo chelatami. Strukturę wytwarzanych materiałów można dodatkowo modyfikować stosując surfaktanty lub porogeny, a właściwości fizyczne można modyfikować wprowadzając do zolu odpowiednie domieszki, np. tlenki metali lub ich prekursory albo lantanowce. Metoda zol-żel względnie łatwo pozwala kształtować właściwości hydrofobowe wytwarzanych warstw.

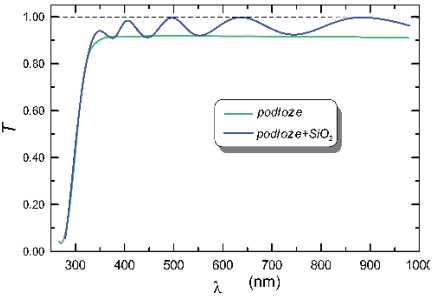
W przedstawianych badaniach prekursorem ditlenku krzemu był ortokrzemian tetraetylu ($Si(OC_2H_5)_4$, tzw. TEOS), a prekursorami ditlenku tytanu były tetraetylo-ortotytanian ($Ti(OC_2H_5)_4$, tzw. TET) lub ortotytanian tetra-n-butylu ($Ti(OC_4H_9)_4$, tzw. Ti-$(OBu)_4$). Stosowanym katalizatorem był kwas solny (HCl) a w przypadku wytwarzania warstw TiO_2 stosowano dietyloaminę, jako związek chelatujący. Warstwy wytwarzane były metodą dip-coating.

Wyniki

Metodą zol-żel i techniką dip-coating wytwarzane były warstwy SiO_2, warstwy TiO_2, struktury warstwowe złożone z warstw SiO_2 i TiO_2 oraz kompozytowe warstwy falowodowe SiO_2:TiO_2. W każdym przypadku grubość warstw kontrolowano szybkością wynurzania podłoża z zolu.

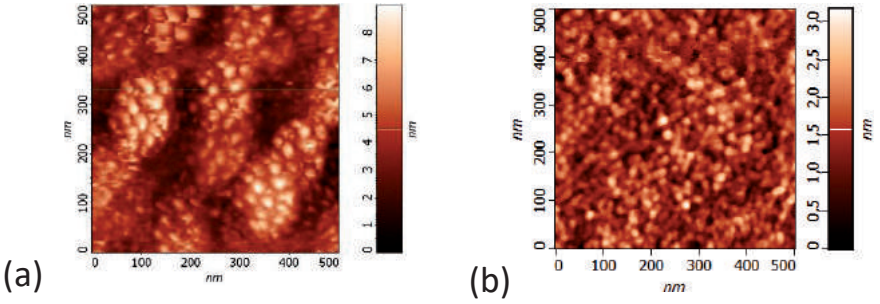


Rys. 1. Wpływ szybkości wynurzania podłoża na parametry warstwy



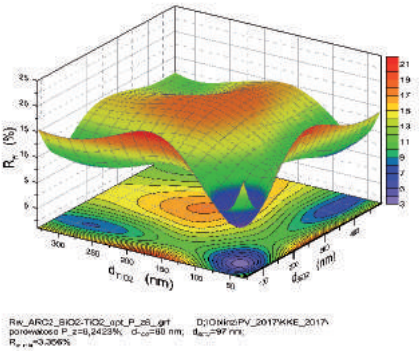
Rys. 2. Wpływ warstwy porowatej krzemionki na podłożu szklanym na transmitancję

Na rys. 1 przedstawiono wpływ szybkości *v* wynurzania podłoża z zolu na finalną grubość *d* warstwy SiO_2 i jej współczynnik załamania *n*. Jak widać, wraz ze wzrostem szybkości *v* grubość warstwy rośnie, a współczynnik załamania pozostaje niemal na niezmienionym poziomie. W tym przypadku współczynnik załamania jest znacznie poniżej współczynnika załamania krzemionki kompaktowej (~1,46), gdyż jej porowatość wynosi 50%. Warstwy takie mogą mieć praktyczne zastosowanie w strukturach antyrefleksyjnych. Gdy na podłożu szklanym znajduje się warstwa o niższym współczynniku załamania, to zmniejsza ona całkowite odbicie światła, poprawiając transmitancję. Zilustrowano to na rys.2, który przedstawia dwa przypadki transmitancji: czystego podłoża szklanego i podłoża szklanego z naniesioną warstwą porowatej krzemionki o współczynniku załamania *n*=1,22. Opracowane zostały warstwy krzemionkowe, których współczynnik załamania może być skalowany w zakresie od 1,22÷1,46 [3]. Opracowane zostały również warstwy TiO_2, których współczynnik załamania może być skalowany w zakresie 1,6÷2,3. Wytwarzane były zarówno warstwy polikrystaliczne TiO_2, jak i warstwy amorficzne TiO_2 [4]. Bardzo cenną z punktu widzenia fotowoltaiki jest możliwość skalowania współczynnika załamania TiO_2, ale również i jego szerokości optycznej przerwy zabronionej. Obie te możliwości daje metoda zol-żel. Na rys. 3 pokazane są obrazy AFM warstw TiO_2, odpowiednio polikrystalicznej i amorficznej.

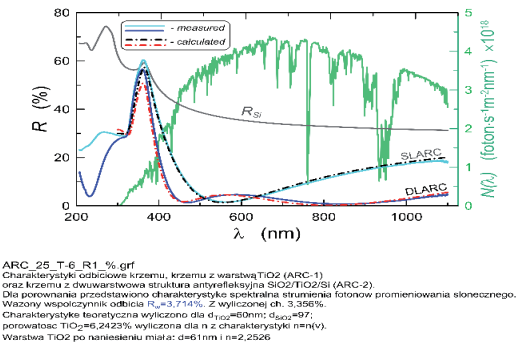


Rys. 3 Obrazy AFM warstwy TiO_2 (a) polikrystalicznej i (b) amorficznej [4]

Z zastosowaniem warstwy SiO_2 o niskim współczynniku załamania i warstw TiO_2 o wysokim współczynniku załamania wytwarzane były struktury antyrefleksyjne [5] i zwierciadła dielektryczne [6]. W ostatnim czasie rozpoczęte zostały badania nad opracowaniem technologii wytwarzania elektrod transparentnych na bazie warstw TiO_2.

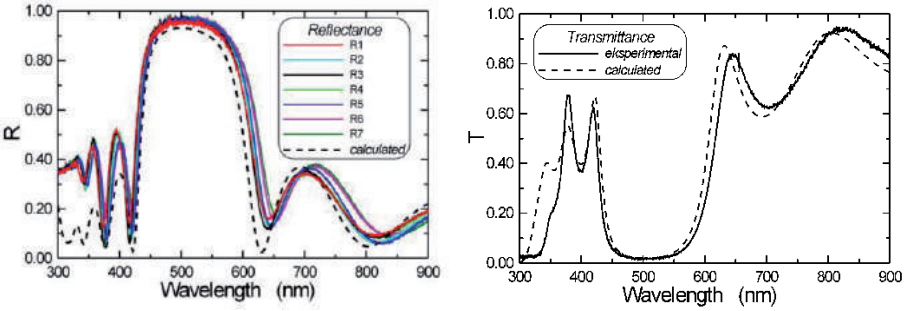


Rys. 4 Zależność ważonego współczynnika odbicia od grubości warstw SiO_2 i TiO_2 w strukturze $SiO_2/TiO_2/Si$ [5]



Rys. 5. Porównanie charakterystyk rzeczywistych struktur z charakterystykami projektowanymi [5]

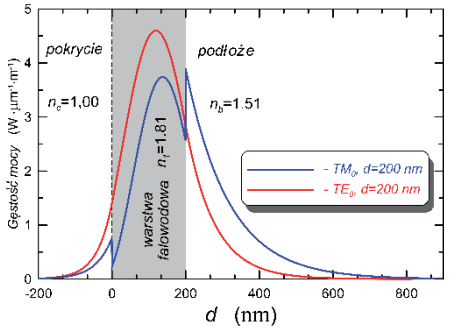
Rysunek 4 przedstawia wyliczony wpływ grubości warstw SiO_2 i TiO_2 na ważony współczynnik odbicia fotonów R_w od struktury $SiO_2/TiO_2/Si$. Obliczenia wykonano dla zakresu spektralnego 300¸1100 nm. Dane te zostały wykorzystane do zaprojektowania dwuwarstwowej struktury antyrefleksyjnej na podłożu krzemowym. Natomiast na rys. 5 przedstawiono porównanie wyliczonych optymalnych charakterystyk odbiciowych z charakterystykami struktur wykonanych. Jak widać charakterystyki odbiciowe zrealizowanych struktur nieznacznie różnią się od charakterystyk zaprojektowanych struktur. Warstwy składowe struktur rzeczywistych wykonane zostały metodą zol-żel i techniką dip-coating. Ważony współczynnik odbicia fotonów R_w od podłoża krzemowego wynosi ~36%, natomiast po naniesieniu warstwy ditlenku tytanu o optymalnym współczynniku załamania 1,94 współczynnik R_w maleje niemal czterokrotnie. Przy zastosowaniu dwuwarstwowej struktury antyrefleksyjnej osiągnięto dalsze obniżenie współczynnika R_w, do poziomu 3,4%. Tym razem zastosowano warstwę ditlenku tytanu o wyższym współczynniku załamania 2,22. Dla każdego z tych dwóch przypadków opracowana została metoda wytwarzania warstw ditlenku tytanu o pożądanych współczynnikach załamania.



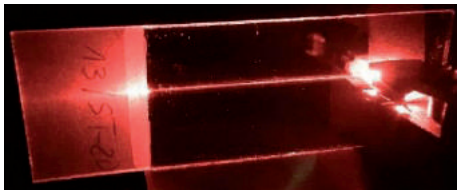
(a) (b)

Rys. 6. Charakterystyki odbiciowe (a) i transmisyjne (b) zwierciadeł dielektrycznych [6]

Charakterystyki odbiciowe siedmiu wykonanych zwierciadeł dielektrycznych przedstawione są na rys. 6a. Widoczny jest niewielki rozrzut pomiędzy tymi charakterystykami eksperymentalnymi, co świadczy o dużej powtarzalności zastosowanych procedur technologicznych. Linią przerywaną wykreślona została wyliczona charakterystyka. Maksymalne odbicie tych zwierciadeł dielektrycznych projektowane było na długość fali 500 nm. Maksymalne odbicie dla wykonanych struktur wynosiło 97% a szerokości połówkowe głównych pików odbiciowych wynosiły ~200 nm. W wyniku zmiany kąta oświetlenia struktury zwierciadła dielektrycznego następuje przesunięcie charakterystyk widmowych w kierunku fal krótszych, co pozwala na pewną unifikację stosowanych rozwiązań. Na rys. 6b przedstawiono charakterystykę transmisyjną wyliczoną i zmierzoną dla jednego z wykonanych zwierciadeł dielektrycznych. Ich zgodność można uznać za zadawalającą. Takie zwierciadła dielektryczne mogą być zastosowane w koncentratorach energii słonecznej w systemach fotowoltaicznych. Wówczas na strukturę fotowoltaiczną może być kierowane jedynie promieniowanie z zakresu spektralnego, który jest w nim najbardziej efektywnie przetwarzane na energię elektryczną. W ten sposób można ograniczyć niekorzystne zjawisko nagrzewania fotoogniwa.



Rys. 7 Rozkład gęstości mocy w strukturze światłowodowej. λ=632,8 nm



Rys. 8 Obraz pobudzonego światłowodu planarnego

Bardzo trudnym zagadnieniem technologicznym jest opracowanie technologii wytwarzania warstw dwuskładnikowych SiO_2:TiO_2 do zastosowań jako warstwy falowodowe. Najpoważniejszym problemem technologicznym jest tutaj zagadnienie opracowania homogenicznego zolu. Tytan jest znacznie bardziej reaktywny od krzemu i wykazuje tendencje do tworzenia odseparowanej fazy. Podczas wygrzewania w warstwach wytwarzanych z niehomogenicznego zolu powstają znaczne naprężenia w wyniku czego warstwy pękają i ulegają delaminacji. Wysoki współczynnik załamania (wyższy od podłoża) i odpowiednia grubość nie są kryteriami wystarczającymi, aby warstwy mogły być stosowane jako warstwy falowodowe. Oprócz tego muszą one koniecznie posiadać niskie straty optyczne, co jest najtrudniejszym do spełnienia wymaganiem. Grubości warstw falowodowych są na poziomie ułamka długości fali. W takich przypadkach, gdy wprowadzić do nich światło to na powierzchniach granicznych warstwy falowodowej, jak i w ich objętościach występują wysokie gęstości mocy, co zilustrowano na rys. 7. Charakterystyki te odpowiadają mocy jednostkowej na jednostkę długości światłowodu na kierunku poprzecznym. Duża część prowadzonej mocy jest zlokalizowana w pobliżu warstw granicznych, co wpływa na wysoki poziom strat rozproszeniowych na nierównościach tych powierzchni. Obniżenie tych strat jest możliwe tylko dzięki zastosowaniu bardzo gładkich podłoży i osiąganiu wysokich gładkości powierzchni warstw falowodowych. W praktyce, aby w jednomodowych warstwach falowodowych o współczynnikach załamania n~1,8 osiągać straty optyczne na poziomie ~0,2 dB/cm wymagane są gładkości powierzchni (ang. *root mean square roughnes*) na poziomie 0,2 nm. Takie wymagania są niemożliwe do osiągnięcia w warstwach polikrystalicznych. Na rys. 8 przedstawiony jest obraz pobudzonego światłowodu planarnego (n=1,81) z użyciem sprzęgacza pryzmatycznego i wykorzystaniem efekty tunelowania optycznego. Widoczna jest smuga rozpraszanego światła, której natężenie nieznacznie maleje, co świadczy o niskich stratach optycznych. Bazując na założeniu, że w każdym punkcie natężenie światła rozpraszanego jest proporcjonalne do natężenia światła, które do tego punktu dotarło, z rozkładu natężenia światła wzdłuż smugi wyznaczany jest współczynnik tłumienia. Jest to tzw. metoda smugowa wyznaczania strat optycznych. Najniższe straty optyczne wyznaczone metodą smugową dla opracowanych warstw falowodowych o współczynniku załamania n=1,81 wynosiły 0,15 dB/cm i były niezmiennew przeciągu 13-tu lat.

Również w przypadku kompozytowych warstw falowodowych SiO_2:TiO_2 istnieje możliwość skalowania współczynnika załamania. W tym przypadku założony współczynnik załamania otrzymuje się projektując odpowiednią zawartość TiO_2. Dotychczas opracowano warstwy falowodowe o skalowanych współczynnikach załamania z zakresu od 1,62 do 1,95.

Aplikacyjny charakter badań

Głównym celem badań, których wyniki zostały przedstawione powyżej było opracowanie warstw i struktur fotonicznych do zastosowań w optoelektronice. Ze względu na złożoność tematyki badawczej istnieje duże zróżnicowanie poziomu rozwoju gotowości technologicznej poszczególnych rozwiązań. Najbardziej zaawansowane pod tym względem są struktury antyrefleksyjne i zwierciadła dielektryczne, które zostały pomyślnie zweryfikowane w warunkach laboratoryjnych, co upoważnia do przypisania im IV-tego poziomu gotowości technologicznej. Innymi potencjalnymi zastosowaniami opracowanych warstw mogą być modyfikacje powierzchni materiałów w celu ich ochrony antykorozyjnej bądź nadania im odpowiednich właściwości hydrofobowych, samoczyszczących bądź fotokatalitycznych. Opracowane kompozytowe warstwy falowodowe są platformą materiałową dla aktualnie rozwijanej w Polsce optyki zintegrowanej w zakresie Vis. Traktując światłowody kompozytowe SiO_2:TiO_2 jako produkt rynkowy można im przypisać poziom VI TRL.

Podsumowanie

W prezentacji przedstawione zostały wyniki badań nad wytwarzaniem warstw metodą zol-żel i techniką dip-coating. Przedstawione zostały warstwy SiO_2 i TiO_2 oraz kompozytowe warstwy SiO_2:TiO_2 do zastosowań w optoelektronice. Wykorzystując właściwości metody zol-żel zmieniano strukturę wytwarzanych warstwy SiO_2 i TiO_2, co pozwoliło na skalowanie ich współczynników załamania. Warstwy SiO_2 i TiO_2 zastosowane zostały w strukturach antyrefleksyjnych na podłożach krzemowych i w strukturach fotonicznych zwierciadeł dielektrycznych. Struktury te mogą znaleźć zastosowanie w fotowoltaice. Aktualnie prowadzone są badania nad opracowaniem struktur antyrefleksyjnych na podłożach szklanych o silnych właściwościach hydrofobowych, też do zastosowań fotowoltaicznych. Opracowane warstwy falowodowe o wysokim współczynniku załamania i niskich stratach optycznych są platformą materiałową na bazie której rozwijana jest optyka zintegrowana w Polsce na zakres spektralny Vis.

Podziękowania

Przedstawione wyniki są efektem zrealizowanego projektu badawczego DEC-2011/03/B/ST/0358 z Narodowego Centrum Nauki oraz aktualnie realizowanych projektów: DEC-2017/25/B/ST7/02232 (NCN) i projektu POIR.04.04-00-00-14D6/18-00 z FNP w ramach programu TEAM-NET.

Literatura

1. Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, CA, USA.
2. Karasiński, P., *Sol-gel derived optical waveguide films: technological platform for development of planar evanescent wave sensors*, 2015, Proc. SPIE 9816, 98160D-1 – 98160D-8
3. Karasiński, P., Jaglarz, J., Reben, M., Skoczek, E., Mazur, J., *Porous silica xerogel films as antireflective coatings. Fabrication and characterization*, 2011, Opt. Mater., 33(12), pp. 1989-1994.
4. Gondek, E., Karasiński, P., Drewniak, S., *Nano-quantum size effect in sol-gel derived mesoporous titania layers deposited on soda-lime glass substrate*, 2014, Phys. E, Low-Dimens. Syst. Nanostruct., 62, pp. 128-135.
5. Skolik, M., Domanowska, A., Karasiński, P., Gondek, E., Michalewicz, A., 2019, *Double layer sol-gel derived antireflective coatings on silicon – design, optical and Auger Electron Spectroscopy characterization*, 2019, Mat. Lett., 251, pp. 210-213.
6. Gondek, E., Karasiński, P., *High reflectance materials for photovoltaics applications: analysis and modelling*, 2013, J. Mater. Sci., Mater. Electron. 24(8), pp. 2934-2943.
7. Walke, W., Basiaga, M., Paszenda, Z., Marciniak, J., Karasiński, P., *Physicochemical properties of a Ti67 alloy after EO and steam sterilization*, 2016, Mater. Technol., 50(3), pp. 323-329.

Stan obecny i perspektywy rozwoju ogniw perowskitowych

Marek Lipiński

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk 30-059 Kraków,
ul. Reymonta 25, m.lipinski@imim.pl

Streszczenie

Wykorzystanie energii słonecznej do produkcji energii elektrycznej na wielką skalę jest wielkim wyzwaniem przed którym stoi współczesny świat. Udział fotowoltaiki w wytwarzaniu energii elektrycznej jest coraz większy. Polska w ostatnich latach należy do krajów czołowych w Europie pod względem ilości instalowanych systemów PV.

Pomimo dużego rozwoju instalacji PV na świecie i w Polsce minie jeszcze trochę czasu, zanim udział PV w wytwarzaniu energii elektrycznej będzie porównywalny z produkcją opartą na konwencjonalnych źródłach. Będzie to możliwe jeśli cena ogniw PV znacznie zostanie zmniejszona, a ich sprawność jeszcze bardziej wzrośnie. Dlatego też prowadzi się intensywne badania nad opracowaniem technologii tanich ogniw słonecznych i równocześnie o dużej sprawności. W ostatnim dziesięcioleciu przełomową technologią fotowolotaiczną jest technologia ogniw oparta na perowskitach halogenkowych. Ostatnie rekordowe sprawności to 25,5% dla jednozłączowego ogniwa perowskitowego i 29,5% dla ogniwa tandemowego składającego się z ogniwa perowskitowego i krzemowego. Biorąc pod uwagę, że do wytwarzania ogniw perowskitowych stosuje się tanie, niskotemperaturowe technologie wykorzystujące techniki drukowania lub natrysku, ogniwa te mogą być konkurencyjne dla ogniw krzemowych. Trzeba również wziąć pod uwagę, że do tego typu ogniw wykorzystuje się materiały występujące obficie na Ziemi, co jest warunkiem koniecznym dla produkcji w wielkiej skali modułów PV, które będą miały duży udział w produkcji energii elektrycznej na świecie. Technologia ta posiada jednak jedną wadę, która uniemożliwia jeszcze jej stosowanie w produkcji. Wadą tą jest niska stabilność

w porównaniu ze stabilnością ogniw opartych na krzemie i innych materiałach nieorganicznych. Prowadzone w wielu laboratoriach na świecie badania są skoncentrowane głównie na problemie poprawy stabilności ogniw perowskitowych. Uzyskany postęp w tym kierunku pozwala sądzić, że jest to tylko kwestia czasu, kiedy zostaną opracowane ogniwa o dużej stabilności porównywalnej do technologii krzemowej. Kilka firm na świecie rozpoczyna już produkcje pilotażowe ogniw perowskitowych i ogniw tandemowych opartych na krzemie i perowskicie.

Wstęp

Cała produkcja PV oparta jest na krzemie. Pomimo, że cena ogniw krzemowych uległa znacznemu obniżeniu w przeciągu ostatnich lat, to jednak nie należy się spodziewać by cena ta ulegała dalszej obniżce. Krzem jest materiałem prawie idealnym dla zastosowania do produkcji ogniw PV.Jego zaletą jest to że występuje obficie na Ziemi, jest nietoksyczny, jest stabilny, co zapewnia, że moduły PV mogą pracować przez co najmniej 25 lat bez praktycznie żadnych zmian. Jego przerwa energetyczna jest zbliżona do wartości optymalnej co zapewnia wysoką sprawność i jego technologia jest dobrze opanowana między innym dlatego, że jest używany w elektronice. Opracowana technologia ogniw tzw. PERC jest obecnie najczęściej stosowana w produkcji ogniw o wysokiej sprawności (>20%) [1]. Krzem stosowany w fotowoltaice w postaci mono – lub multikrystalicznej jest jednak materiałem, którego produkcja wymaga stosowania wysokich, co ma istotny wpływ na jego cenę. Również procesy technologiczne stosowane w produkcji ogniw przeprowadza się w wysokich temperaturach, co ma istotny wpływ na jego cenę. Dlatego też badania nad nowymi materiałami dla fotowoltaiki są skoncentrowane na materiałach nie wymagających wysokich temperatur. Wśród tych materiałów największa uwaga skupiona jest na perowskitach halogenkowych

Ogniwa perowskitowe zaliczane są do grupy ogniw cienkowarstwowych, w których absorberem jest perowskit ołowiowy-halogenkowy. Najczęściej stosowany perowskit $MAPbI_3$ ($MA=NH_3CH_3$) jest stabilny strukturalnie i mogłoby się wydawać, że będzie materiałem, który będzie stosowany w produkcji. Jednakże kation MA ulega sublimacji w temperaturze 85°C, w wyniku czego perowskit ten ulega rozkładowi w tej temperaturze [2]. Ponieważ warunkiem koniecznym jaki muszą spełniać moduły PV jest ich trwałość w czasie wygrzewania w temperaturze > 85°C, perowskit ten nie nadaje się do tego celu. Ponadto bardzo łatwo ulega degradacji pod wpływem niewielkiej ilości wody [3,4]. Dlatego też poszukiwano innych perowskitów, które by były bardziej stabilne. Przede wszystkim poszukiwania były skoncentrowane na nowym kationie, który mógłby zastąpić MA. Są to kationy typu FA (kation formami-

dyniowy $HC(NH_2)_2^+$ i Cs, które są bardziej odporne termicznie. Innym również bardzo perspektywicznym perowskitem mieszanym jest wykorzystanie dużego kationu guanidyniowego ($C(NH_2)_3^+$, (GA)) obok kationu MA [5-7]. W pracy [5] zostało pokazane, że w perowskicie $MA_{1-x}GA_xPbI_3$ ($0 < x < 0.25$) kationy GA znajdują się w położeniach węzłowych tworząc perowskit 3D ze zwiększoną termiczną i środowiskową stabilnością. W pracy [6] zostało pokazane ponadto, że dodatek kationów GA pasywuje granice ziaren, co zwiększa długość drogi dyfuzji nośników ładunku elektrycznego.

Perowskity wykorzystujące powyższe kationy nie są jednak stabilne strukturalnie, ze względu na ich rozmiar np. kation FA jest zbyt duży, natomiast kation Cs zbyt mały. Rozwiązaniem było zastąpienie jednego kationu przez zbiór kilku kationów tak dobranych by współczynnik tolerancji *Goldschmidta* t spełniał $0,8 < t < 1,0$. Poprzez dobór odpowiedniego składu perowskitu mieszanego, można sterować wielkością tego współczynnika by uzyskać perowskityo zwiększonej stabilności strukturalnej. W perowskitach mieszanych o zwiększonej stabilności strukturalnej kation MA lub FA jest zastępowany przez zespół kationów z dodatkiem Cs, który spełnia rolę stabilizatora. Mogą to być np. kombinacje Cs/MA, Cs/FA, Cs/MA/FA [5-6, 8-10]. Perowskity z taką grupą kationów mają nieoczekiwane własności. Są bardziej powtarzalne i termicznie stabilne w porównaniu do perowskitu z MA i MA/FA [11]. Wszystkie wymienione kationy wbudowywały się w sieć perowskitu 3D. Jeśli jednak zostaną użyte duże kationy alkiloamoniowe R np. fenyloetyloamoniowy ($C_8H_9NH_3$) PEA lub n-butylammonium BA ($C_4H_9NH_3$) powstają warstwowe perowskity 2D o ogólnym wzorze $R_2(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (n=1, 2, 3, 4, …), gdzie n jest to liczba warstw (struktura Ruddlesden-Popper), które charakteryzują się dużą stabilnością i odpornością na oddziaływanie H_2O. Zostało pokazane, że jeśli w strukturze perowskitu 3D umieści się na granicach ziaren lub na granicy perowskit/HTM struktury quasi-2D, uzyskuje się perowskity o dużej stabilności i równocześnie dzięki pasywacji wysokie sprawności [12,13].

Na stabilność ogniwa mają również wpływ wszystkie inne warstwy wchodzące w skład ogniwa perowskitowego: warstwa ETL, HTL i elektrody. Warstwą ETL najczęściej jest TiO_2, która powoduje degradację perowskitu pod wpływem promieniowania UV. Warstwa HTL, która najczęściej jest wykonana ze Spiro-OMeTAD domieszkowane litem, jest higroskopijna i powoduje degradację perowskitu pod wpływem wilgoci. Z kolei elektroda tylna wykonana jest ze złota, które dyfunduje w głąb przez HTL do perowskitu pogarszając jego właściwości elektryczne. W pracy [10] zademonstrowano ogniwo perowskitowe o sprawności ponad 18% i stabilności >1000 godzin. W ogniwie tym użyto mieszanego perowskitu $(FA_{0.79}MA_{0.16}Cs_{0.05})_{0.97}Pb(I_{0.84}Br_{0.16})_{2.97}$, TiO_2 zostało zastąpione przez SnO_2, Spiro-OMeTAD przez nowy materiał organiczny nazwany przez autorów EH44, natomiast elektrodę Au przez MoO_x/Al. Ogniwa te bez zabezpieczenia (*kapsulacji*) miały sprawność 94% początkowej

wartości po 1000 godz. pracy w temperaturze ok. 30°C i wilgotności 15% i ciągłym oświetleniu o mocy 1000 W/m^2.

Wszystkie ogniwa wytwarzane obecnie posiadają strukturę tzw. mezoskopową lub planarną. W strukturze mezoskopowej perowskit wypełnia pory mezoporowatej warstwy tlenku tytanu TiO_2, która spełnia rolę szkieletu. Część perowskitu przykrywa warstwę TiO_2 tworząc tzw. warstwę przykrywającą („*capping layer*"). Natomiast w strukturze planarnej nie ma szkieletowej warstwy porowatej. We wszystkich tych strukturach najczęściej podłożem jest szkło pokryte warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO – z j. ang. *Fluorine-doped Tin Oxide*), na której wytworzona jest cienka warstwa blokująca przepływ dziur i transportująca elektrony (ETL -z j. ang. *Electron Transport Layer*) utworzona ze zwartej warstwy TiO_2. Trzeba tu nadmienić, że istnieją różne rodzaje ogniw planarnych, oprócz tej przedstawionej powyżej, struktura może być odwrotna, w której warstwa transportująca dziury (HTL z j. ang. *Hole Transport Layer*) zamieniona jest z warstwą ETL.

Opracowanie taniej metody wytwarzania struktur planarnych jest szczególnie istotne dla wykorzystania w przyszłej produkcji, ze względu na uproszczony proces wytwarzania ogniw bez konieczności nanoszenia mezoporowatej warstwy TiO_2, którą łatwiej można zaadaptować do procesu produkcyjnego. Dużym osiągnięciem była metoda opracowana przez KRICT znana pod nazwą inżynieria rozpuszczalnika (z j. ang. *solvent engineering*) [14].

Metoda ta opiera się na właściwości wytwarzania przez roztwór DMSO w GBL kompleksu z PbI_2, który opóźnia bezpośrednią reakcję MAI i PbI_2. W czasie osadzania bardzo ważne jest zamrożenie pośredniej fazy PbI_2-DMSO-MAI. W tym celu jest ona skrapiana przeciw-rozpuszczalnikami takim jak toluen lub eter, które mieszają się z DMSO i GBL bez rozpuszczania PbI_2 i MAI. Faza pośrednia PbI_2-DMSO-MAI tworzy cienką warstwę, która jest zamieniana w jednorodną, gęstą warstwę perowskitową przez usunięcie DMSO w czasie wygrzewania w temperaturze 100°C. Metoda oparta na inżynierii rozpuszczalnika została użyta do wysokosprawnych (> 20%) ogniw perowskitowych. W pracy [15] przy użyciu tej metody wytworzono ogniwa z perowskitem mieszanym: $Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{(100-x)}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$, w którym zamiast jednego kationu MA występuje zbiór trzech kationów Cs/MA/FA ze sprawnością powyżej 21% dla struktury mezoskopowej. Użycie trzech kationów spowodowało zwiększenie stabilności strukturalnej perowskitu dzięki dopasowaniu *współczynnika Goldschmidta* do optymalnej wartości. Metoda ta jakkolwiek pozwala na uzyskiwanie wysokich sprawności ogniw w oparciu o perowskit $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$, jak i perowskity mieszane, to jednak jest ona mało powtarzalna. Wynika prawdopodobnie to stąd, że toluen może wypłukiwać nie tylko GBL, ale i także DMSO, w wyniku czego może być niezwykle trudno wytworzyć jednorodną fazę pośrednią PbI_2-DMSO-MAI.

Podobną metodą, która jest bardziej powtarzalna, polega na wytworzeniu fazy pośredniej PbI_2-MAI-DMSO poprzez zastosowanie metody „*Lewis base adduct*" PbI_2. W metodzie tej PbI_2 jest rozpuszczone w DMF, w którym rozpuszczono DMSO i MAI w stosunku molowym 1:1. Do wypłukiwania DMF używa się eter dietylowy. Warstwa naniesiona przy użyciu wirówki z tak przygotowanego roztworu jest przeźroczysta. Po wygrzaniu w temperaturze tylko 65°C zamienia się w czarną warstwę perowskitu. Uzyskane sprawności na bazie otrzymanego perowskitu $MAPbI_3$ miały średnią wartość 18,3%, natomiast najwyższa wartość PCE wynosiła 19,7%.

Powyższe metody stosowane są w laboratorium przy użyciu wirówki. Pozwalają na wytworzenie ogniw o dużych sprawnościach (>20%) ale na małej powierzchni (<1 cm^2). Nie są to więc metody, które można adaptować do produkcji przemysłowej.

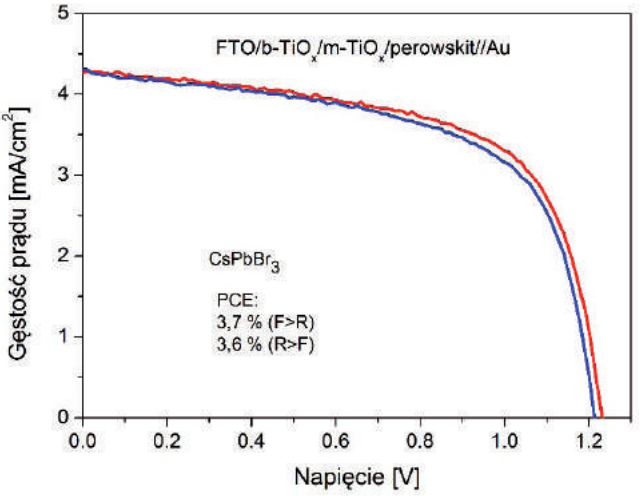
Najbardziej perspektywiczne są metody drukowania. Firma *Saule Technologies* opracowała w zespole Olgi Malinkiewicz innowacyjną technologię *druku atramentowego z użyciem drukarek typu ink-jet*. Techniką tą wytwarza się ogniwa na elastycznych podłożach. Niestandardową metodę opracował Dr inż. Daniel Prochowicz z zespołu prof. Janusza Lewińskiego z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (IChF PAN) oraz *Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej* (WCh PW). Metoda ta polega na wytworzeniu perowskitów poprzez ucieranie proszków w wyniku reakcji *mechanochemicznych*. Metoda ta jest przyjazna dla środowiska, szybka i nadaje się do produkcji przemysłowej. Materiał została przetestowany w znanym zespole prof. Michaela Grätzela z *EPFL* w Szwajcarii. Okazało się, że metodą ta nadaje się do wytworzenia perowskitów o mieszanym składzie. Dodatek dużego kationu guanidyniowego przy użyciu metody *mechanochemicznej* pozwoliło na uzyskanie zwiększenia sprawności z 18% na 19% [7].

Wyniki

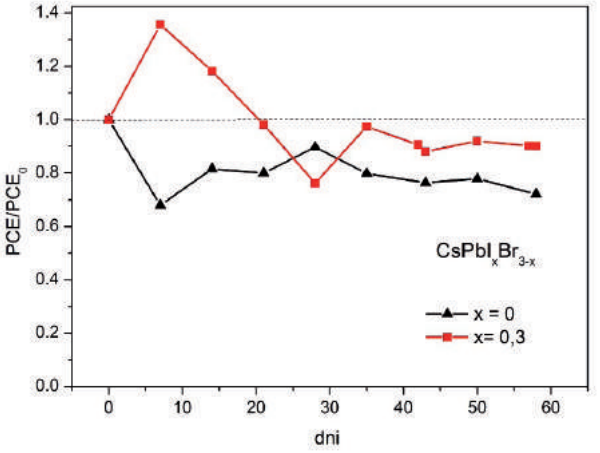
W LF IMIM PAN opracowuje się ogniwa na bazie perowskitów organiczno-nieorganicznych oraz perowskitów nieorganicznych. Perowskity organiczno-nieorganiczne mają można przedstawić wzorem $(K)PbBr_{3-x}I_x$ gdzie K oznacza mieszaninę kationów MA = $CH_3NH_3^+$, FA = $CH_3(NH_2)_2^+$, GA= $C(NH_2)_3^+$.

Celem prac jest opracowanie technologii wytwarzania ogniw perowskitowych o dużej sprawności i równocześnie o podwyższonej stabilności. Oprócz perowskitów opracowywane są we współpracy z Uniwersytetem Śląskim nowe rodzaje materiałów transportujących dziury (HTM), które mogłyby zastąpić tradycyjnie używany materiał Spiro-MeOTad. Wytwarzane ogniwa mają budowę: szkło/FTO/b-TiO_x/m-TiO_x/perowskit/Spiro-MeOTad/Au. Perowskit nanoszony jest jednostopniowo przy użyciu wirówki z użyciem przeciw-rozpuszczalnika.

Niezależnie prowadzone są prace nad ogniwami z perowskitami nieorganicznymi $CsPbBr_xI_{3-x}$. Materiały te mają większą przerwę energetyczną od perowskitów organiczno-nieorganicznych, nie uzyskuje się więc tak dużych sprawności jak dla perowskitów organiczno-nieorganicznych ale są za to bardziej trwałe (rys .1) Wykonane ogniwa w LF nie wykazywały żadnego obniżenia sprawności po upływie dwóch miesięcy (rys .2).

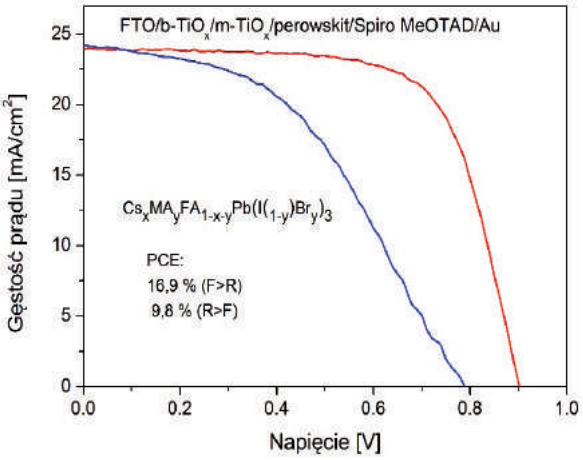


Rys. 1. Charakterystyki ogniw perowskitowych. Sprawności ogniw dla obu kierunków skanowania dla: perowskitu nieorganicznego $CsPbBr_3$ – 3,7% (reverse) i 3,6% (forward). Pomiar: prędkość skanowania: 200 mV/s



Rys .2. Zmiana sprawności ogniw (PCE/PCE_0) w stosunku do początkowej wartości PCE_0 w czasie 60 dni dla perowskitu nieorganicznego $CsPbI_xBr_{3-x}$.

Na rys. 3 przedstawione zostały wybrane charakterystyki ogniw perowskitowych z mieszanym składem $Cs_xMA_yFA_{1-x-y}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$. Na uwagę zwraca duża histereza charakterystyki dla perowskitów organiczno-nieorganicznych i znikomo mała dla ogniw bazujących na perowskitach nieorganicznych (rys. 1).



Rys. 3. Charakterystyki ogniw perowskitowych. Sprawności ogniw dla obu kierunków skanowania dla: perowskitu mieszanego $Cs_xMA_yFA_{1-x-y}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ – 16,9% (reverse) i 9,8% (forward). Pomiar : v skanowania 1 V/s, oświetlenie 10 s przed pomiarem bez użycia maski

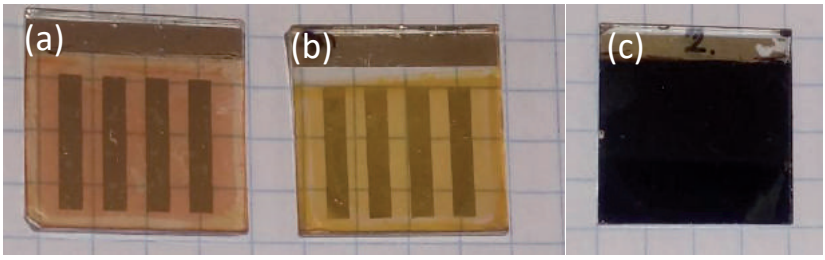
W Tab. 1. Przedstawione zostały parametry ogniwa z mieszanym składem $Cs_xMA_{y-}FA_{1-x-y}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ zmierzone po upływie 76 dni. Pomiar przeprowadzono w takich samych warunkach prędkość: skanowania v = 1V/s, 10s oświetlenie przed pomiarem, bez użycia maski.

Tab.1. Parametry ogniwa z perowskitem z mieszanym składem $Cs_xMA_yFA_{1-x-y}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ zmierzone po wytworzeniu (charakterystyka na rys. 5) i po upływie 76 dni. Pomiar w takich samych warunkach: prędkość skanowania v = 1V/s, 10s oświetlenie przed pomiarem.

Liczba dni	Kierunek skanowania	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF -	PCE [%]	$PCE_{śr}$ [%]	histereza
0	R	23,9	0,90	0,69	16,9	13,3	0,4
0	F	24,1	0,79	0,45	9,8		
76	R	23,5	0,96	0,69	17,7	10,0	0,9
76	F	15,1	0,62	0,22	2,4		

Z tabeli 1 wynika, że badane ogniwo z perowskitem o mieszanym składzie (bez hermetyzacji) ulega szybkiej destrukcji. Średnia wartość sprawności zmierzona dla dwu kierunków skanowania zmniejszyła się z 13,3% do wartości 10,0%. Widać również, że dla skanowania *reverse* (R) parametry uległy poprawie natomiast dla kierunku skanowania *forward* (F) parametry uległy bardzo dużemu pogorszeniu. Nastąpił również wzrost histerezy (Histerezę określono jako $(PCE_R\text{-}PCE_F)/PCE_R$ gdzie przez PCE_F i PCE_R oznaczono sprawności dla skanowania w kierunku *reverse* i *forward* odpowiednio.

Na rys. 4 przedstawiono fotografie ogniw perowskitowych wykonanych w LF IMIM PAN: półprzeźroczyste ogniwa oparte na perowskicie nieorganicznym $CsPbBr_xI_{3-x}$ i „czarne" wykonane z halogenkowego perowskitu metalo-organicznego.



Rys. 4. Półprzeźroczyste ogniwa perowskitowe $CsPbBr_xI_{3-x}$, $CsPbBr_3$ (a,b) i nieprzeźroczyste ogniwo z halogenkowego perowskitu metalo-organicznego $Cs_xMA_yFA_{1-x-y}Pb(I_{(1-y)}Br_y)_3$ (c)

Aplikacyjny charakter badań

Badania prowadzone w LF IMIM PAN są obecnie na poziomie badań podstawowych. W następnym etapie planuje się prowadzenie badań rozwojowych, których celem będzie opracowanie technologii, która będzie mogła być wdrożona do produkcji. Potencjalne obszary aplikacyjne są podobne jakie mają obecnie produkowane moduły PV np. do instalacji na dachach budynków. Dużym obszarem zastosowań mogą być ponadto ładowarki do zasilania urządzeń elektronicznych małej mocy.

Dotychczasowa współpraca z jednostkami naukowymi

Badania nad ogniwami perowskitowymi prowadzone są we współpracy z Instytutem Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Podsumowanie

Ogniwa perowskitowe należą do najbardziej dynamicznie rozwijanych technologii fotowoltaicznych. W ostatnich latach nastąpił wielki postęp w opracowaniu tanich, wysokostabilnych ogniw perowskitowych. Wiele laboratoriów uzyskało poziom technologii umożliwiający przejście od badań laboratoryjnych do produkcji na małą skalę. W Polsce znana firma *Saule Technologies* zbudowała pilotażową linię produkcyjną. Inna znana firma *Oxford PV* buduje fabrykę tandemowych ogniw perowskit/krzem. W Polsce prowadzone są intensywne badania w kilku ośrodkach naukowych, które we współpracy ze znanymi ośrodkami zagranicznymi mają duży wkład w rozwój technologii ogniw perowskitowych. Badania w LF IMIM PAN prowadzone w ramach projektu OPUS i w ramach prac statutowych ukierunkowane są na badania podstawowe nad opracowaniem nowych materiałów perowskitowych i materiałów HTM, które w przyszłości będą mogły być wykorzystane do produkcji tanich, wysokowydajnych i stabilnych ogniw perowskitowych.

Podziękowania

Prace realizowana w ramach projektu nr. 2018/31/B/ST8/03294 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki pracy statutowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Podziękowania dla dra inż. Zbigniewa Starowicza i dra Andrzeja Sławka za wytworzenie i zbadanie ogniw perowskitowych.

Literatura

1. Green, M.A., Dunlop, E., Hohl-Ebinger, J., et al. Solar cell efficiency tables (Version 56). Prog Photovolt Res Appl. 2020; 28, pp. 629-638
2. Conings, B., Drijkoningen, J., Gauquelin, N., Babayigit, A., D'Haen, J., D'Olieslaeger, L., Ethirajan, A., Verbeeck, J., Manca, J., Mosconi, E., Angelis F.D. and Boyen, H.-G., 2015, Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite, Adv. Energy Mater., 5(15), 1500477.
3. Frost, J.M., Butler, K.T., Brivio, F., Hendon, C.H. , Van Schilfgaarde M. and Walsh, A., 2014, Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells, Nano Lett., 14, 2584–2590
4. Christians , J. A., Miranda Herrera , P. A., Kamat, P.V., 2015, Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of CH3NH3PbI3 perovskite upon controlled exposure to humidified Air, J. Am. Chem. Soc., 137, pp. 1530-1538.
5. Jodlowski, D., Roldán-Carmona, C., Grancini, G., Salado, M., Ralaiarisoa, M., Ahmad, S., Koch, N., Camacho, L., de Miguel, G.,. Nazeeruddin, M.K., 2017, Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells, Nature Energy, 2 ,972 DOI: 10.1038/s41560-017-0054-3.

6. De Marco, N., Zhou, H., Chen, Qi, Sun, P. , Liu, Z., Meng, L. , Yao, E.-P. , Liu, Y., Schiffer, A. and Yang, Y., 2016, Guanidinium: a route to enhanced carrier lifetime and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells, Nano Lett., 16, pp. 1009–1016.
7. Kubicki, D., Prochowicz, D., Hofstetter, A., Saski, M., Yadav, P., Bi, D., Pellet, N. , Lewinski, J., Zakeeruddin, S.M. , Grätzel, M. and Emsley L., 2018, Formation of stable mixed guanidinium–methylammonium phases with exceptionally long carrier lifetimes for high-efficiency lead iodide-based perovskite photovoltaics, J. Am. Chem. Soc., 140, pp. 3345–3351.
8. Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.P.,. Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency, Energy Environ. Sci. 9, pp. 1989–1997.
9. Saliba, M., Matsui, T. , Domanski, K., Seo, J-Y., Ummadisingu, A.,. Zakeeruddin, S.M., Correa-Baena, J.-P., Tress, W. R., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016, Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance, Science, 354, pp. 206-209.
10. Christians, J.A., Schulz, P., Tinkham, J.S., Schloemer, T.H., Harvey, S.P., de Villers, B.J.T., Sellinger, A., Berry J.J. and Luther, J.M., 2018, Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability, Nature energy, 3, pp. 68–74.
11. Lee, M M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. and Snaith, H.J., 2012, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, Science, 338, pp. 643–647.
12. Wang, Z., Lin, Q.,. Chmiel, F.P, Sakai, N. , Herz L.M. and Snaith, H. J. , 2017, Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites, Nature Energy, 2, 17135.
13. Cho, K. T. , Grancini, G., Lee, Y., Oveisi, E. , Ryu, J. , Almora, O. , Tschumi, M., Schouwink , P. A., Seo, G., Heo, S., Park, J., Jang, J., Paek, S., Garcia-Belmonte, G., Nazeeruddin, M.K, 2018, Selective growth of layered perovskite for stable and efficient photovoltaics, Energy & Environmental Science, 11, pp. 952-959.
14. Jeon, N. J., Noh, J. H. Kim, Y. C., Yang, W. S. and Seok, S. I. ,2014, Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells, Nature Materials, 13, pp. 897-903.
15. Ahn, N., Son, D.-Y., Jang, I.-H., Kang, S. M., Choi, M., Park, N.-G., 2015, Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via lewis base adduct of lead(ii) iodide, J. Am. Chem. Soc., 137, pp. 8696-8699.

Lekka i wydajna ładowarka słoneczna – innowacyjne rozwiązania WITI

Stanisław Maleczek[1], Krzysztof Bogdanowicz[1], Wojciech Malicki[1], Kazimierz Drabczyk[2], Bartosz Hamankiewicz[3], Andrzej Czerwiński[3]

1) Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej, Wrocław
ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, maleczek@witi.wroc.pl
2) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, PAN, Kraków
ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków
3) Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Streszczenie

Praca stanowi opis realizowanego projektu pt. „Wydajne i lekkie układy zasilające złożone z ogniwa słonecznego i baterii litowo-jonowej oraz ogniwa słonecznego i superkondensatora, przeznaczone do zastosowań specjalnych” (Nr TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018). Jednym z celów projektu było skonstruowanie innowacyjnej ładowarki słonecznej w oparciu o ogniwa krzemowe i akumulator litowo-jonowy. W ramach realizowanych zadań w WITI wykonano i przebadano dwa prototypy ładowarek wyposażone w:

- komercyjny „pryzmatyczny” akumulator litowy,
- akumulator litowy „guzikowy”produkcji Uniwersytetu Warszawskiego.

W trakcie realizowanych prac wykonano poligonowy przyrząd do pomiaru natężenia oświetlenia, który umożliwiał łatwy i szybki pomiar, zapewniając jednocześnie wystarczającą dokładność pomiarów, a także mikroprocesorowy rejestrator oparty na platformie ARDUINO.

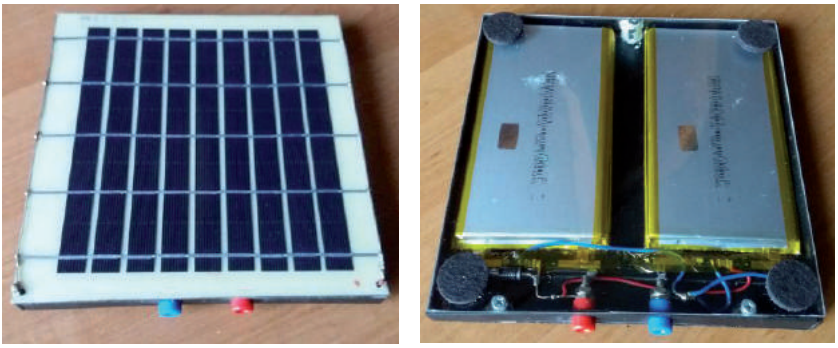
Wstęp

Praca przedstawia wybrane zagadnienia z obszaru odnawialnych źródeł energii i magazynów energii w aspekcie wykonania demonstratora ładowarki słonecznej

[1]. Ładowarka służy magazynowaniu energii światła słonecznego z możliwością wykorzystania jej przy braku oświetlenia [2]. Jest przeznaczona dla użytkowników urządzeń elektronicznych, takich jak telefony komórkowe i tablety, oraz dla zastosowań specjalnych: nawigacji satelitarnej, noktowizorów i dalmierzy laserowych.

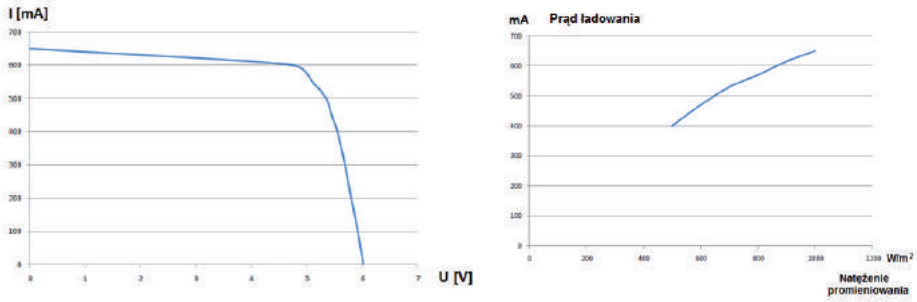
Wyniki

W pierwszym etapie wykonano prototyp ładowarki na bazie 2 sztuk komercyjnych akumulatorów litowych o pojemności 10 Ah i nominalnym napięciu 3,7 V oraz modułu fotowoltaicznego produkcji IMIM PAN o parametrach: U_{oc} = 6,02 V, I_{sc} = 650 mA (rys. 1).



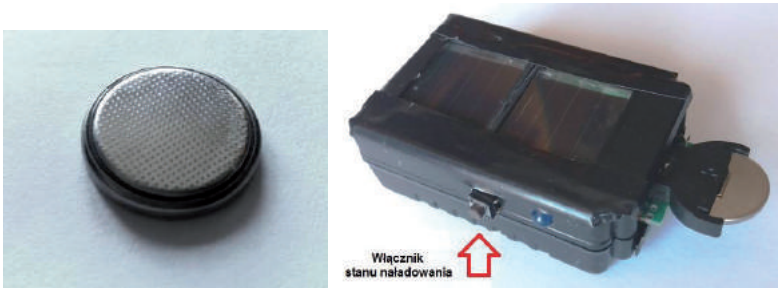
Rys. 1.Prototyp wersji pierwszej ładowarki słonecznej

Zabezpieczenie przed rozładowaniem akumulatora stanowi dioda Schottky’ego



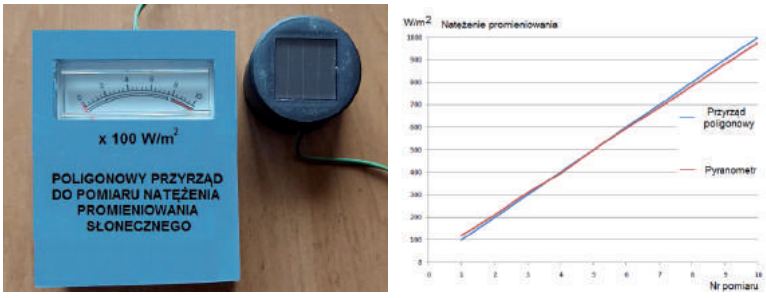
Rys. 2 Charakterystyki: prądowo- napięciowa modułu PV oraz prądu ładowania akumulatora (pierwsza wersja ładowarki)

W drugim etapie wykonano prototyp na bazie akumulatorka litowego wykonanego przez Uniwersytet Warszawski Wydział Chemii o pojemności 1,65 mAh i nominalnym napięciu 3,7 V oraz 2 szt. komercyjnych modułów fotowoltaicznych o parametrach: Uoc = 2,5 V, Isc = 16mA (rys. 3).



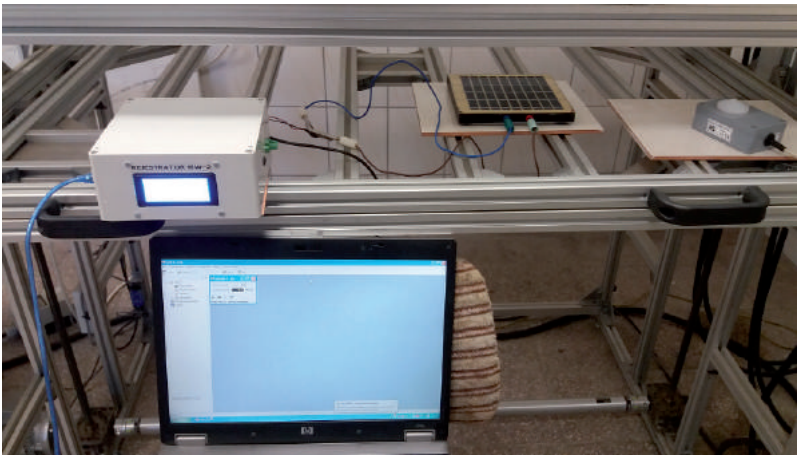
Rys. 3. Akumulator wykonany przez Uniwersytet Warszawski oraz prototyp demonstratora układu mikromoduł fotowoltaiczny – akumulator litowy

W ramach realizacji projektu oprócz prac projektowo – badawczych skupiono się również na ważnym zagadnieniu związanym z pomiarami wielkości elektrycznych oraz natężenia promieniowania słonecznego. Zaproponowano alternatywne rozwiązanie w stosunku do laboratoryjnego pyranometru tzn. poligonowy przyrząd do pomiaru natężenia promieniowania słonecznego, a także wykonano mikroprocesorowe stanowisko pomiarowego (rejestrator IWR 2) umożliwiające między innymi pomiar prądu i napięcia.



Rys. 4. Widok zmontowanego przyrządu oraz wykres dokładności skalowania

Na wykresie (rys. 4) przedstawiono dokładność skalowania w najbardziej użytecznym zakresie natężenia oświetlenia tzn. od 100 W/m^2 do 1000 W/m^2.



Rys. 5. Stanowisko pomiarowe wykorzystujące mikroprocesorowy rejestrator IWR-2

Mikroprocesorowy rejestrator IRW-2 został wykonany na bazie platformy ARDUINO i współpracuje z komputerem osobistym umożliwiając bezpośredni odczyt danych i tworzenie wykresów.

Wnioski i podsumowanie

Wykonane prace w pełni potwierdzają możliwość współpracy akumulatora litowego z modułem fotowoltaicznym. Wykonane prototypy demonstratorów stanowią innowacyjną bazę do realizacji w przyszłości komercyjnych rozwiązań. Natomiast przeprowadzone badania wykazują zasadność wykonania poligonowego przyrządu do pomiaru natężenia promieniowania słonecznego. Dokładność pomiaru ze względu na odczyt analogowy (magnetoelektryczny przyrząd wskazówkowy) wynosi ok. 5%, co jest w pełni wystarczające dla szybkich pomiarów poligonowych. Mikroprocesorowy rejestrator IRW-2 pełni funkcję uzupełniającą w stosunku do laboratoryjnego komercyjnego oprzyrządowania i znakomicie przyspiesza proces badawczy.

Aplikacyjny charakter badań

Wykonane demonstratory ładowarek słonecznych oraz oprzyrządowanie mogą stanowić wyjściowy punkt do ewentualnej produkcji przemysłowej przedstawionych w referacie rozwiązań. Klasyfikując TRL można ocenić poziom technologiczny na VI, ponieważ dokonano demonstracji prototypu systemui technologii w warunkach zbliżonych do rzeczywistych.

Podziękowania

Podziękowania dla Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) za wsparcie finansowe projektu „Wydajne i lekkie układy zasilające złożone z ogniwa słonecznego i baterii litowo-jonowej oraz ogniwa słonecznego i superkondensatora przeznaczone do zastosowań specjalnych” otrzymane w ramach Strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Nowoczesne technologie materiałowe”.

(Nr TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018).

Literatura

1. Maleczek, S., Drabczyk, K., Bogdanowicz K.A., Iwan A., Engineering Concept of Energy Storage Systems Based on New Type of Silicon Photovoltaic Module and Lithium Ion Batteries, Energies,13,2020, 3701; doi:10.3390/en13143701.
2. Schmidt, D., Hager, M.D., Schubert, U.S., PhotoRechargeable Electric Energy Storage Systems, Advanced Energy Materials 6,2016, 1500369.

Materiały kompozytowe na bazie nanocząstek metalicznych do zastosowań w przemyśle elektroenergetycznym

Anna Pajor-Świerzy[1], Radosław Pawłowski[2], Krzysztof Szczepanowicz[1]

1) Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, ncpajor@cyf-kr.edu.pl
2) Helioenergia sp. z o.o., Rybnicka 68, 44-238 Czerwionka-Leszczyny, radek.pawlowski@helioenergia.com

Streszczenie

Ze względu na największą przewodność elektryczną oraz termiczną, najczęściej stosowanym materiałem do wytwarzania powłok chroniących styki elektroenergetyczne było srebro Wadą tego rozwiązania są stosunkowo wysokie koszty materiału, wysoki współczynnik tarcia oraz znaczna plastyczność takich powłok. Powłoki srebrne łatwo ulegają uszkodzeniom oraz odkształceniom, które prowadzą do ubytków w warstwach, korozji podłoża i destrukcji styków. W związku z tym, celem przeprowadzonych badań było otrzymanie nowego produktu w postaci tuszów lub past, przede wszystkim na bazie nanocząstek niklu, bardziej atrakcyjnych zarówno pod względem ceny (nikiel jest znacznie tańszy niż srebro), jak i czasu eksploatacji (nikiel charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi niż srebro). Otrzymane nanomateriały wykorzystano do wytworzenia powłok przewodzących, chroniących styki elektroenergetyczne przy użyciu innowacyjnej metody termicznego spiekania, która w porównaniu z dotychczas stosowaną metodą galwanizacji, generuje znacznie mniej szkodliwych substancji dla zdrowia człowieka oraz środowiska.

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zużycia energii elektrycznej, zwłaszcza na obszarach o dużym zagęszczeniu ludności, wiąże się to z ryzykiem

przeciążenia sieci elektroenergetycznej, co wymusza zwiększanie wydajności działania linii wysokiego napięcia.

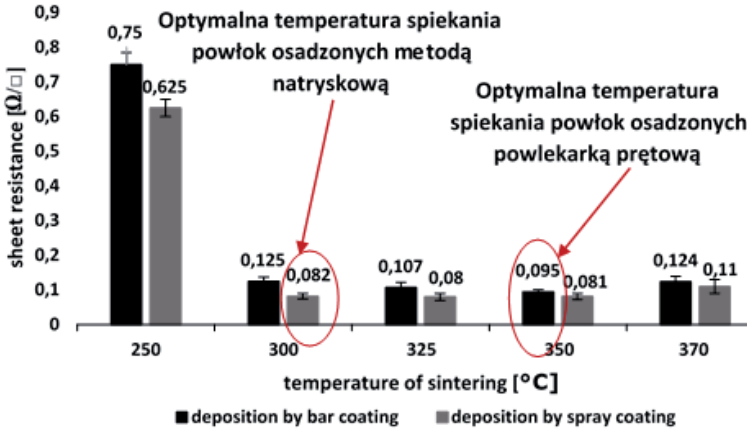
W związku z tym elementy linii wysokiego napięcia takie jak m.in. styki, zaangażowane w proces transmisji i dystrybucji energii, muszą pracować w bardziej surowych warunkach (wyższa temperatura, obciążenia, itp.). W szczególności na sprawne działanie styków wpływa ich rezystancja. Jeżeli jest zbyt wysoka oraz niestabilna w czasie może prowadzić do przegrzewania styku i jego skróconego czasu eksploatacji [1,2]. Jednym ze sposobów zapobiegania wzrostowi rezystancji styku jest ochrona ich powierzchni przed tworzeniem się warstwy pasywacyjnej tlenku oraz uszkodzeniami mechanicznymi. W związku z tym, głównym celem przeprowadzonych badań było otrzymanie nowego produktu w postaci tuszów lub past na bazie nanocząstek metalicznych (np. typu „core-shell") oraz ich wykorzystanie do wytworzenia powłok przewodzących do ochrony styków elektroenergetycznych.

Wyniki

Jednorodne, zapewniające dobre przewodnictwo, powłoki na podłożach metalicznych (aluminium), wytworzono poprzez zoptymalizowanie właściwości tuszów/past (na bazie nanocząstek „core-shell" nikiel-srebro) poprzez dobranie zarówno rodzaju jak i stężenia czynnika zwilżającego lub/i polimeru. Umożliwiło to ich efektywne osadzanie przy użyciu dwóch różnych metod: powlekania prętowego oraz natryskowego. Powłoki metaliczne, o optymalnych właściwościach zwilżających, dla metody powlekania prętowego, uzyskano dla tuszu zmodyfikowanego przy użyciu Surfynolu PSA 336 (0,015%) oraz PVP MW 360000 (1%).

W przypadku metody natryskowej, jednorodne pokrycia na aluminiowych substratach otrzymano dla tuszu zawierającego polimer PVP o stężeniu 0,5%

Otrzymane powłoki, poddano procesowi spiekania termicznego, który umożliwił przekształcenie nieprzewodzącej powłoki w warstwę o niskiej wartości rezystancji. W trakcie spiekania warstw, stabilizator pokrywający powierzchnię nanocząstek ulega desorpcji, co umożliwia ich koalescencję i łączenie w zwarte, przewodzące struktury. Warunki procesu spiekania zostały zoptymalizowane odnośnie temperatury, w celu otrzymania warstw o wysokiej wartości przewodnictwa. W związku z tym proces ten przeprowadzono w zakresie temperatur 250-370°C przez czas 30 min. Najniższe wartości oporu (rys. 1) uzyskano po procesie spiekania w temperaturze 300°C powłok otrzymanych przy użyciu metody natryskowej oraz 350°C dla powłok osadzonych za pomocą powlekarki prętowej.



Rys. 1. Wpływ temperatury spiekania powłok na bazie nanocząstek Ni-Ag osadzonych przy użyciu metody natryskowej oraz powlekarki ręcznej

Aplikacyjny charakter badań

Dla większości komponentów potwierdzono analitycznie i eksperymentalnie krytyczne funkcje/rozwiązania, takie jak np. syntezę nanocząstek core-shell nikiel-srebro, właściwości przewodzące powłok na bazie wspomnianych nanocząstek. Niemniej jednak nowatorskie połączenie elementów technologicznych oraz dostosowanie komponentów pod wybrane zagadnienia, wymaga przeprowadzenia badań analitycznych i laboratoryjnych, mających na celu potwierdzenie badań naukowych wybranych elementów technologii. Elementy naszej technologii otrzymywania powłok chroniących styki elektroenergetyczne nie są jeszcze zintegrowane w całość z tego powodu wybrano III poziom gotowości technologicznej.

Podsumowanie

Podsumowując, uzyskane wynik są obiecujące odnośnie wytwarzania powłok przewodzących na powierzchniach styków elektroenergetycznych, w celu ich ochrony przed uszkodzeniami mechanicznymi lub działaniem szkodliwych czynników atmosferycznych. Uważamy, iż otrzymane tusze na bazie cząstek typu „core-shell” mają duży potencjał aplikacyjny w przemyśle elektroenergetycznym, zarówno pod względem ich właściwości, jak i możliwości obniżenia kosztów produkcji zarówno ochronnych warstw jak i różnego rodzaju ścieżek i urządzeń elektronicznych.

Podziękowania

Przeprowadzone badania były finansowane w ramach Projektu Rozwojowego IKiFP PAN oraz Homing FNP (Homing/2016-3/28).

Literatura

1. Capelli, F., Riba, J.R., Gonzalez, D., 2016, Thermal behavior of energy-efficient substation connectors, 10th International Conference on Compatibility, Power Electronics and Power Engineering (CPE-POWERENG).
2. Braunovic, M., Konchits, V., Myshkin, N., 2007, Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology, CRC Press, pp. 209-230.

Techniki nanoszenia TiO_2 oraz TiO_2-Ag o właściwościach fotokatalitycznych na szkło zabezpieczające krzemowe ogniwa fotowoltaiczne

Robert Pich[1], Agnieszka Gonciarz[1], Krzysztof Artur Bogdanowicz[2], Kazimierz Drabczyk[3], Adam Januszko[1], Agnieszka Iwan[1]

1) Akademia Wojsk Lądowych imienia generała Tadeusza Kościuszki, ul. Czajkowskiego 109, 51-147 Wrocław, Polska, e-mail: agnieszka.iwan@awl.edu.pl
2) Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, Polska
3) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, Polska

Streszczenie

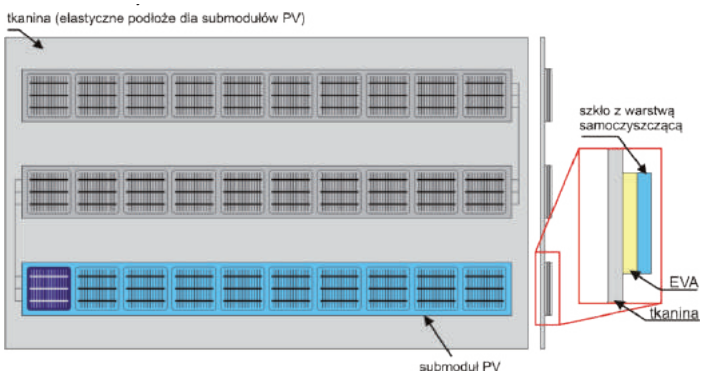
Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu zastosowanej techniki nanoszenia warstw o właściwościach fotokatalitycznych i samoczyszczących na bazie TiO_2 i TiO_2-Ag na wybrane właściwości fotowoltaiczne i optyczne. Warstwy nanoszono na podłoża szklane zabezpieczające krzemowe ogniwa słoneczne poprzez zastosowanie techniki nanoszenia wirowego (spin-coating), listwy rozwijającej (doctor-blade) oraz natrysku (spray-coating).

Wstęp

Największą zaletą powłok bazujących na TiO_2 jest fakt, że jest to najskuteczniejszy i nieszkodliwy dla środowiska fotokatalizator. Zastosowanie powłok TiO_2 na panelach fotowoltaicznych jest propozycją rozwiązania istotnego problemu zapewnienia maksymalnej wydajności paneli poprzez utrzymanie ich w czystości dzięki zachodzącym na ich powierzchni procesom fotodegradacji różnych zanieczyszczeń.

Prezentowane badania realizowane były w ramach projektu mającego na celu wykorzystanie ekranów akustycznych, ułożonych wzdłuż linii kolejowych, jako platformy nośnej dla modułów fotowoltaicznych. Z uwagi na dużą ilość wykorzystywanych ekranów akustycznych, zamontowanie na nich źródeł energii wydaje się mieć

znaczny potencjał. Jednakże gromadzenie się kurzu i innych zanieczyszczeń na szkle zabezpieczającym ogniwa fotowoltaiczne ogranicza przenikanie światła do tych ogniw, a tym samym obniża sprawność procesu konwersji energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Zastosowanie samoczyszczącej warstwy fotokatalitycznej powinno znacząco ograniczyć to zjawisko i zwiększyć długoterminową sprawność ogniw. Ponadto sama warstwa samoczyszcząca na szkle nie wpływa negatywnie na obszary dźwiękochłonne. W związku z tym, jednym z celów prowadzonych badań było opracowanie metody nanoszenia proszków i warstw TiO_2 bez i z srebrem na podłoże szklane, które stanowi zewnętrzną warstwę zabezpieczającą komercyjnym panelu fotowoltaicznym. Problemem, który starano się rozwiązać było przejście ze skali laboratoryjnej do skali technicznej. Zaprojektowano i skonstruowano krzemowy moduł fotowoltaiczny z warstwą TiO_2 naniesioną na taflę szklaną, jak schematycznie przedstawiono na rysunku 1.

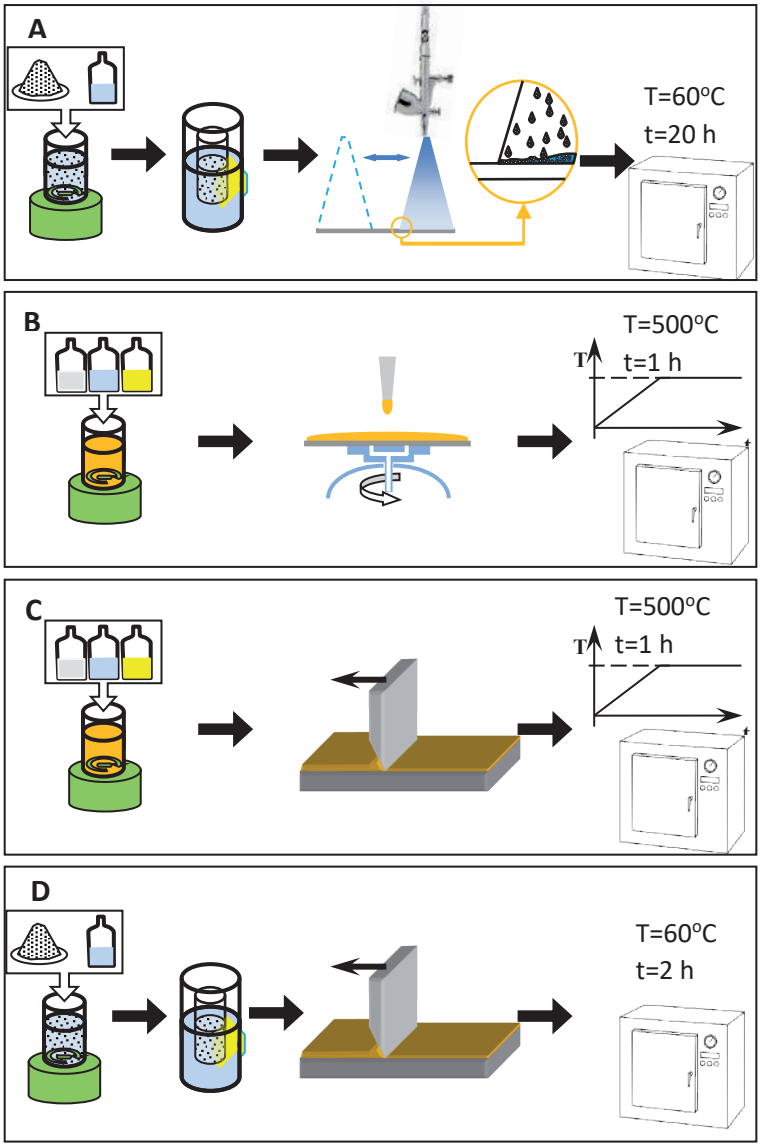


Rys. 1. Schematyczne przedstawienie krzemowego modułu fotowoltaicznego z warstwą samoczyszczącą. Rysunek pochodzi z [1]

Wyniki

Przeprowadzone badania obejmują optymalizację parametrów techniki nanoszenia warstw na podłoża szklane bez i z warstwą ochronną na bazie TiO_2. Powłoki nanoszono na podłoże szklane trzema technikami wykorzystując TiO_2 w postaci proszków oraz zolu. W przypadku nanoszenia proszku zastosowanie znalazła technika spray coating oraz doctor blade. Natomiast zole nanoszono głównie techniką spin-coating i doctor blade. Technika spray-coating nie sprawdziła się w przypadku zoli ze względu na bardzo szybkie odparowywanie rozpuszczalnika ze strumienia aerozolu zanim doszło do depozycji na podłożu szklanym. Skutkowało to bardzo słabą adhezją TiO_2 do podłoża. Na rys. 2 przedstawiono zastosowane warianty na-

noszenia proszków i warstw TiO_2. Tworzone były także powłoki TiO_2 zawierające domieszki srebra w stężeniach wagowych 0,1, 0,5 oraz 1%. Sposób ich nanoszenia był analogiczny do technik opisanych poniżej.



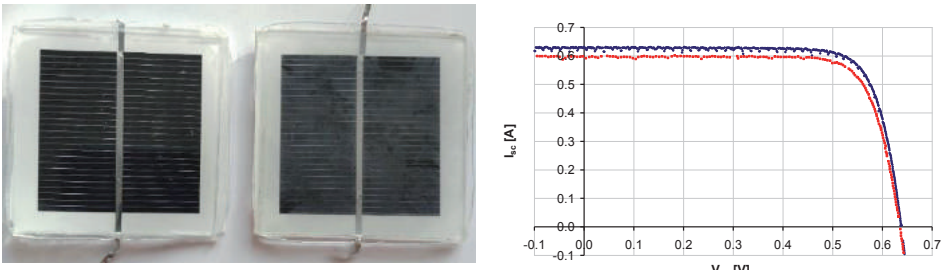
Rys. 2. Schematyczne przedstawienie wariantów nanoszenia proszków i warstw TiO_2: A – spray-coating, B – spin coating, C – doctor blade (zol), D – doctor blade (proszek). Rysunek pochodzi z [1]

Wszystkie warstwy bez względu na technikę otrzymywania zostały poddane analizie z wykorzystaniem mikroskopu metalograficznego. Zaobserwowano, w zależności od zastosowanej techniki i modyfikacji parametrów technicznych nanoszonych warstw, tworzenie się powłok jednorodnych, bez mikropęknięć lub z pęknięciami, które jak wynika z dalszych przeprowadzonych badań nie miały istotnego wpływu na paramenty użytkowe otrzymanych powłok.

Przeprowadzono także badania starzeniowe warstw otrzymanych techniką spin-coating. Badania polegały na umieszczeniu płytki szklanej z naniesioną powłoką w zlewce z wodą zdemineralizowaną przez 7 dni, w temperaturze pokojowej, przy stałym mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego. Analizę próbek dokonano porównując pod mikroskopem obszary przed i po badaniu. Analiza zdjęć oraz badania absorpcyjne w zakresie UV-Vis wody przed i po przeprowadzonym procesie starzenia wykazały jednoznacznie odporność otrzymanych warstw na bazie TiO_2 na wymywanie.

Ostatecznym testem określenia przydatności otrzymanych warstw były badania ich właściwości fotokatalitycznych wobec błękitu metylowego (BLUE) dla TiO_2 bez i z Ag . W analizie wykorzystano tylko powłoki otrzymane techniką spin-coatin. Szklane płytki zanurzono w roztworze BLUE o stężeniu 8,75 ppm i pozostawiono na 120. minut naświetlania za pomocą symulatora słońca z lampą ksenonową o mocy 1000 W/m^2. Po tym czasie przeprowadzono analizę widma UV-Vis roztworu BLUE. Intensywność widma dla BLUE spadła poniżej poziomu 50%, co jednoznacznie potwierdza fotokatalityczne właściwości otrzymanych powłok.

Finalnym krokiem prowadzonych badań było określenie wpływu wytworzonych powłok na parametry elektryczne krzemowych ogniw fotowoltaicznych zalaminowanych w układzie ze szkłem zabezpieczającym. W pierwszym etapie prowadzonych badań naniesiono bezpośrednio na szkło zabezpieczające ogniwa za pomocą 3 technik (spin-coating, spray-coating i doctor blade) warstwy TiO_2 i TiO_2-Ag oraz przeprowadzono pomiary parametrów elektrycznych tych ogniw. Nie obserwowano istotnych różnic w wartości parametrów elektrycznych ogniw bez i z naniesioną warstwą TiO_2 czy TiO_2-Ag, co jest wynikiem bardzo dobrym w aspekcie przyszłych zastosowań praktycznych. W drugim etapie prowadzonych badań naniesiono warstwy TiO_2 na wytworzone w IMIM PAN krzemowe ogniwa słoneczne (rys. 3).



Rys. 3. Zdjęcia krzemowych ogniw słonecznych zalaminowanych w układzie ze szkłem zabezpieczającym bez (lewa strona, krzywa niebieska) i z warstwą TiO_2 (prawa strona, krzywa czerwona) oraz przykładowe krzywe prądowo-napięciowe. Rysunek pochodzi z [1]

Aplikacyjny charakter badań

W ramach projektu BRIK finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) oraz PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. (PKP PLK) prowadzane są badania mające na celu wykorzystanie ekranów akustycznych, ułożonych wzdłuż linii kolejowych, jako platformy nośnej dla modułów fotowoltaicznych. Pokrycie modułów PV nowymi, zaprojektowanymi warstwami zapewniającymi ich samooczyszczenie istotnie wpływa na ich wydajną pracę.

Dotychczasowa współpraca z jednostkami naukowymi

W ramach projektu BRIK współpracujemy z IMIM PAN i PWr oraz Wojskowym Instytutem Techniki Inżynieryjnej (WITI) Wrocław.

Podsumowanie

Podsumowując, wszystkie zastosowane techniki nanoszenia warstw posiadają ograniczenia co do ich przemysłowego zastosowania. Najbardziej obiecującą z zastosowanych do badań technik jest technika spin-coating. Jej jedyną wadą jest wysoka temperatura wygrzewania powłoki po jej naniesieniu w celu otrzymania TiO_2 o strukturze anatazu. Niestety, niektóre elementy gotowego panelu nie są odporne na tak wysoką temperaturę. Jednym z rozwiązań jest modyfikacja technologii produkcji i pokrywanie zewnętrznej warstwy panelu przed jego ostatecznym montażem. Wytworzone krzemowe ogniwa słoneczne zabezpieczone szkłem z warstwą samoczyszczącą wykazują parametry elektryczne tylko nieco niższe od tych na których warstwy nie nałożono.

Podziękowania

Przedstawione badania opracowano w ramach projektu pt. *„Samoczyszczące, wydajne panele fotowoltaiczne na podłożu elastycznym zintegrowane z ekranem akustycznym i inteligentnym systemem monitorowania"* (akronim FLEXPVSCREEN) otwartego w ramach konkursu Nr 1/4.1.1/2017 Priorytet IV Zwiększenie potencjału naukowo–badawczego Poddziałanie 4.1.1 Strategiczne programy badawcze dla gospodarki, Wspólne Przedsięwzięcie BRIK – Badania i Rozwój w Infrastrukturze Kolejowej ogłoszonego wspólnie przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) oraz PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. (PKP PLK).

Literatura

1. Gonciarz, A., Pich, R., Bogdanowicz, K.A., Drabczyk, K., Sypien, A., Major, Ł., Iwan, A., 2021, *TiO_2 and TiO_2–Ag powders and thin layer toward self-cleaning coatings for PV panel integrated with sound-absorbing screens: Technical approaches,* Journal of Power Sources Advances, 8, 100053.

Modyfikowanie właściwości antyrefleksyjnych polietylenowych pokryć ochronnych krzemowych ogniw PV

Małgorzata Pociask-Biały

Uniwersytet Rzeszowski/ Instytut Nauk Fizycznych, ul. Pigonia 1, bud. A0/B1, 35-959 Rzeszów, e-mail: pociask@ur.edu.pl

Streszczenie

Celem prezentowanych badań było wytworzenie wielowarstwowej polietylenowej powłoki ochronnej dla krzemowych ogniw fotowoltaicznych o grubości < 500mm. Sprawność fotokonwersji takiej powłoki, która była pokryciem dla krzemowego krystalicznego ogniwa PV, wyznaczono za pomocą symulatora promieniowania słonecznego. Założony cel został osiągnięty, tj. dwie warstwy folii o grubości 12mm nałożone na szkło akrylowe o grubości 1,5mm, pomiędzy którymi zamknięto pęcherzyki powietrza o rozmiarach średnio od około 80mm do około 800mm, spełniające rolę soczewek skupiających promieniowanie elektromagnetyczne wykazują wzmocnienie prądowe rzędu 4%.

Wstęp

Wzorcem pokrycia ochronnego badanych polietylenowych powłok były nisko żelazowe szkła nanostrukturyzowane metodą trawienia chemicznego produkowane przez firmę D.A. Glass S.A. Właściwości polepszania wydajności energetycznej elementów fotowoltaicznych pokrytych takim szkłem, szczególnie w zakresie 700-800nm, przy kącie naświetlania 70-80 stopni są rzędu 4%, co D.A. Glass potwierdziła testami przeprowadzonymi w Instytucie Fraunhofera. Badania przeprowadzone w Pracowni Odnawialnych Źródeł Energii potwierdziły wzrost efektywności energetycznej tego typu szkieł o 2% przy normalnym kącie naświetlania elementów fotowoltaicznych [1].

Badania przeprowadzone w tej pracy wykazały, że wyselekcjonowane szkła o transmisyjności powyżej 90% wraz z nałożonymi na nie warstwami cienkiej polietylenowej folii wykazujące transmisyjność powyżej 85%, spełniają warunek wzmocnienia promieniowania słonecznego i mogą być alternatywą dla wspomnianego wyżej nanostrukturyzowanego szkła nisko żelazowego. Efekt nanostrukturyzowania polietylenowych powłok będących przedmiotem badań osiągnięty został poprzez wytworzenie struktury wielu skupiających miniosoczewek powietrznych oraz mikrozmarszczeń zamkniętych pomiędzy wieloma warstwami folii polietylenowej tworzącej wraz ze szkłem pokrycie ochronne.

Potwierdzono tezę, że przepuszczalność światła takich powłok dorównuje przepuszczalności dobrych jakościowo szkieł solarnych, wynoszącej 85-90%. Polietylenowe wielowarstwowe pokrycie stanowi alternatywę dla ciężkich szkieł z warstwami antyrefleksyjnymi stale stosowanych w produkcji krzemowych modułów PV.

Wyniki

Zbadano szkła nisko żelazowe łatwo dostępne na krajowym rynku, zakupione u jednego sprzedawcy: e-oprawa.pl pod kątem stosowania ich jako pokrycia wzmacniające sygnał prądowy chronionych przez nie krzemowych elementów PV. Pomiary transmisyjności wykonano na symulatorze promieniowania słonecznego klasy AAA+ Quick Sun QS130CA (Endeas Oy, Finlandia) [2] do cechowania krzemowych ogniw PV. Sprawność fotokonwersji wyznaczono na podstawie analizy zmiany prądu zwarciowego I_{SC} ogniwa przysłoniętego pokryciem względem prądu zwarciowego odsłoniętego ogniwa krzemowego. Do pomiarów wykorzystano wzorcowe krzemowe krystaliczne ogniwo TSec 4.4W 3bb o wymiarach 15,6cmx15,6cm, certyfikowane w Instytucie Fraunhofera. Parametry ogniwa TSec 4.4W 3bb: prąd zwarciowy I_{SC}= 9,01903 A, maksymalny prąd I_{MAX} =8,46612 A, napięcie otwartego obwodu U_{OC}=0,639647 V, napięcie maksymalne U_{MAX}= 0,5355 V, punkt maksymalnej mocy MPP=4,5336 W, współczynnik wypełnienia FF=78,5857%, efektywność energetyczna (sprawność) ogniwa h=18,6292%.

Zbadano 10 wyselekcjonowanych próbek typowego szkła w dwóch grupach: I) szkła o wymiarach 10cm x 10cm: 2 szt. szkła float o grubości 2mm, 2 szt. szkła float o grubości 4mm, 2 szt. szkła szklarniowego o grubości 4mm, 1 szt. szkła optiwhite; II) szkła o wymiarach 15cm x 15cm: 1 szt. szkła akrylowego o grubości 1,5mm, 1szt. szkła zwykłego o grubości 4mm i 1 szt. szkła szklarniowego o grubości 4mm.

Usprawniono badania dużej liczby próbek i opracowano algorytm obliczania wzmocnienia prądowego I_{SC} dla pokryć o powierzchni równej lub większej od powierzchni przysłanianego ogniwa krzemowego lub dużo mniejszej. Sprawność foto-

konwersji określana jest, zgodnie z prawem Lamberta-Beera, jako względna zmiana prądu zwarciowego I_{SC} (najważniejszego parametru ogniwa fotowoltaicznego) po przejściu światła przez pokrycie ochronne do wartości I_{SC} rejestrowanego dla ogniwa nieprzysłanianego.

W wyniku wyznaczenia transmisyjności i odbicia na spektrometrze oraz symulatorze promieniowania słonecznego QS130CA dla wszystkich 10-ciu próbek szkła, dla którego producenci deklarowali wysoką sprawność fotokonwersji powyżej 85%, wytypowano trzy próbki szkła o transmisyjności bliskiej lub większej niż 90% (tj. 88%-94,3%). Są to trzy wyselekcjonowane próbki: szkło float o grubości 2mm (Z), szkło optiwhite o grubości 4mm (O) i szkło akrylowe, tzw. pleksi o grubości 1,5mm (PG). Pozostałe próbki: szkło float o grubości 4mm oraz szkło szklarniowe wykazały sprawność fotokonwersji poniżej 85%. Wyznaczone dla tych próbek metodą elektryczną transmisyjności wynoszą odpowiednio: T_Z=89,6%, T_O=90,0%, T_{PG}=92,5%.

Pomiary obarczone są błędem systematycznym wynikającym z tego, że układ szkło-folie polietylenowe oparty jest na grzbietach szyb zbierających sygnał prądowy z busbarów krzemowego ogniwa. W symulatorze promieniowania słonecznego do testowania krzemowych ogniw krystalicznych QS130CA klasy AAA+ jest to dystans 30mm.

Nie uwzględniano również w obliczeniach rozpraszania promieniowania elektromagnetycznego na bus barach, ani na krawędziach szkieł o powierzchni mniejszej niż powierzchnia krzemowego ogniwa.

Za pomocą spektrometru ze sferą całkującą w Pracowni Odnawialnych Źródeł Energii wyznaczono transmisyjność wyselekcjonowanych próbek szkła: T_Z=90,4%, T_O=94,3%, T_{PG}=92,5%, dla długości fali świetlnej równej 549,2nm (żółta barwa, środek zakresu widzialnego promieniowania elektromagnetycznego). Jako źródło światła zastosowano żarówkę próżniową o mocy 40W. Dokładności transmisyjności nie przekraczają 0,2%.

Określono parametry optyczne i elektryczne optymalnego układu laboratoryjnego: ogniwo fotowoltaiczne – szkło z wielowarstwowym pokryciem z cienkiej folii polietylenowej. Sprawność fotokonwersji rośnie dla układu o grubości polietylenowej warstwy równej dwóm nałożonym warstwom o grubości 24mm, powyżej tej grubości maleje. Sprawność fotokonwersji powłoki zależy od jej grubości i ilości nałożonych warstw oraz od jakości samej folii polietylenowej. Na każdą z próbek nakładano kolejno 2, 4, 6, warstw o grubości 9mm, 12mm, 23mm.

Folie nakładano ręcznie, tak by nie pojawiały się ślady napięcia materiału w postaci zmarszczeń. Wykonano 57 modeli pokryć z warstwami folii polietylenowej o różnej ilości (2÷6) i grubości warstw (od dwóch warstw o grubości 9um, tzn. 18mm aż do czterech warstw o grubości 23mm, tzn. 92mm) wykonanych na szkłach o wymiarach 10x10cm i 15x15cm.

Każdy układ przygotowywano od nowa 3 lub 4-krotnie. Sukcesywnie charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa krzemowego przysłoniętego układem szkło – wielowarstwowe folie polietylenowe. Charakterystyki prądowo-napięciowe dla krzemowego ogniwa przysłanianego wytworzoną powłoką uśredniano, następnie wykonywano obliczenia sprawności fotokonwersji układów szkło-wielowarstwy folii polietylenowej.

Wyznaczono sprawność fotokonwersji układów szkło-warstwy folii polietylenowej. Wskazano układy folii z każdą wyselekcjonowaną próbką szkła, które wykazały tę samą sprawność fotokonwersji – układy te zostały zidentyfikowane jako *„pokrycie względne"* PW, względem którego obliczono wartość wzmocnienia prądowego dla pozostałych analizowanych wielowarstw folii nałożonych na szkło. Uśrednione wyniki dla kilku wytworzonych dla każdego układu warstw, łącznie 57 modeli laboratoryjnych wielowarstwowego pokrycia przedstawiono w Tab. 1.

Tabela 1. Sprawność fotokonwersji szkła float, optiwhite i akrylowego z odpowiednią ilością warstw folii polietylenowej wyznaczona za pomocą symulatora promieniowania słonecznego QS130CA

Obiekt, dla którego wyznaczono sprawność fotokonwersji promieniowania elektro-magnetycznego	I_{SC} ±0,0005, A	I_{SC} rzecz (S szkła) ±0,0005, A	Sprawność fotokonwersji,%	$I_{SC\ gain}$, względem dwóch warstw folii o grubości 9mm nałożonych na dany rodzaj szkła,%
Ogniwo c_Si	9,0190			
szkło float (Z); 2mm, 10cm x 10cm	8,6340	3,3209	89,61	
wraz z 2x9mm	8,4917	3,1786	85,77	PW
wraz z 4x9mm	8,3656	3,0525	82,37	
wraz z 6x9mm	8,1033	2,7902	75,29	
wraz z 2x12mm	8,4937	3,1805	85,82	0,06
wraz z 4x12mm	8,2426	2,9295	79,05	
S szkła / S ogniwa	0,4109	S szkła, m^2	0,01	
S odsłoniętego ogniwa / S ogniwa	0,5891	S ogniwa, m^2	0,02434	
I_{SC} odsłoniętej części ogniwa	5,3131			
I_{SC} części ogniwa przysłoniętego szkłem	3,7059			

Obiekt, dla którego wyznaczono sprawność fotokonwersji promieniowania elektro-magnetycznego	I_{SC} ±0,0005, A	I_{SC} rzecz (S szkła) ±0,0005, A	Sprawność fotokonwersji,%	$I_{SC\ gain}$, względem dwóch warstw folii o grubości 9µm nałożonych na dany rodzaj szkła,%
Ogniwo c_Si	9,0190			
szkło optiwhite (O); 4mm, 10cm x 10cm	8,6483	3,3351	89,99	
wraz z 2x9mm	8,4909	3,1778	85,75	PW
wraz z 4x9mm	8,2787	2,9656	80,02	
wraz z 6x9mm	7,8965	2,5834	69,71	
wraz z 2x12mm	8,4664	3,1533	85,82	0,09
wraz z 4x12mm	8,2679	2,9295	79,05	
wraz z 2x23mm	8,2352	2,9220	78,85	
wraz z 4x23mm	7,9551	2,6420	71,29	
S szkła / S ogniwa	0,4109	S szkła, m^2	0,01	
S odsłoniętego ogniwa / S ogniwa	0,5891	S ogniwa, m^2	0,02434	
I_{SC} odsłoniętej części ogniwa	5,3131			
I_{SC} części ogniwa przysłoniętego szkłem	3,7059			
szkło akrylowe (PG); 1,5mm, 16cmx16cm	8,3438		92,51	
wraz z 2x9mm	7,7911		86,38	PW
wraz z 4x9mm	7,1909		79,73	
wraz z 6x9mm	6,7526		74,87	
wraz z 2x12mm	8,1063		89,88	**4,05**
wraz z 4x12mm	7,8953		87,54	1,34
wraz z 2x23mm	7,9313		87,94	1,80
wraz z 4x23mm	7,0493		78,16	

Pokryciem względnym PW dla poszczególnych grup szkieł i folii nakładanych na szkła był układ szkło wraz z dwiema warstwami folii o grubości 9mm. Jednakowe właściwości transmisyjne tego układu szkieł z dwiema warstwami folii o grubości 9mm pozwoliły uznać, że można go traktować jak rodzaj niestrukturyzowanego pokrycia ochronnego.

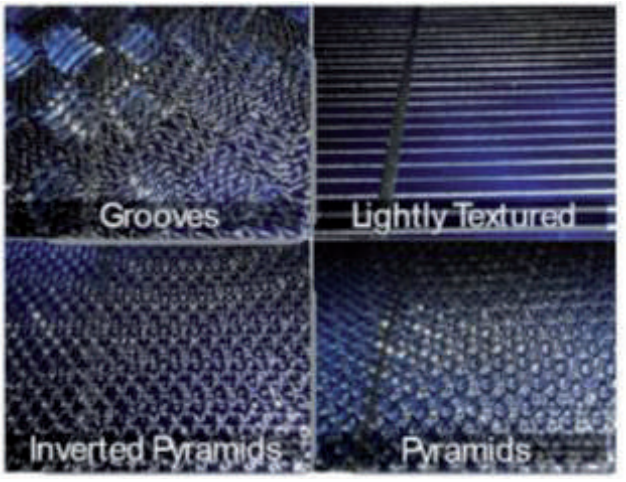
Na podstawie analizy danych umieszczonych w Tabeli 1 można stwierdzić, że wzmocnienie prądowe względem pokrycia względnego wykazują:

1. szkło akrylowe o grubości 1,5mm z dwiema warstwami folii o grubości 12mm – 4,05%,
2. szkło akrylowe z dwiema warstwami folii o grubości 23mm – 1,8%, oraz
3. szkło akrylowe z czterema warstwami folii o grubości 12mm – 1,34%.

Szkło float o grubości 2mm z dwiema warstwami folii o grubości 12mm wykazało wzmocnienie prądowe równe jedynie 0,06%. Żaden z układów szkła optiwhite nie wykazał wzmocnienia prądowego względem pokrycia względnego. Brak danych w ostatniej kolumnie Tabeli 1 świadczy o tym, że układ nie wykazuje zauważalnego wzmocnienia prądowego.

Wnioski

Układ szkło arylowe z dwiema warstwami folii polietylenowej o grubości 12mm jest najefektywniejszym modelem laboratoryjnym polietylenowej powłoki ochronnej badanej tu zaprezentowanej. Grubość takiego układu szkło-dwie warstwy folii o grubości 24mm to 1,524mm, grubość aktywnej warstwy to 24mm – tu jednak trzeba zaznaczyć, że grubość takiego układu z zamkniętymi pomiędzy warstwami soczewkami powietrznymi jest większa i wynosi 1,528mm, d_d=0,002mm (grubość laboratoryjnego modelu polietylenowej powłoki ochronnej wyznaczono za pomocą mikroskopu optycznego (mikroskop pomocniczy do lutowania kontaktów prądowych elementów fotowoltaicznych, powiększenie x50).

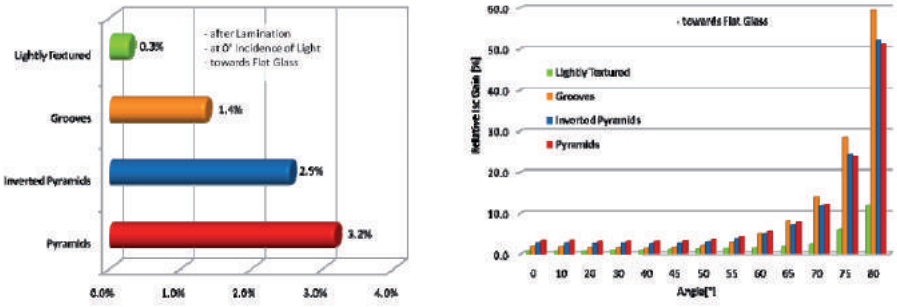


Rys. 1. Szkła z warstwami antyrefleksyjnymi badanymi przez autorów pracy [3]

Podczas nakładania i lekkiego napinania folii (wyłącznie w celu dobrego przylegania do gładkiej nie strukturyzowanej powierzchni szkła) tworzą się pęcherzyki powietrza o średnicy rzędu 20-70 mm, oraz mikro i makro zmarszczenia (rozmiary „zmarszczeń" sięgają kilku milimetrów długości, 100-400mm szerokości i 20-100mm wysokości), które przypominają strukturę GROOVES pokazaną na rys. 1. Rozmiar mikrozmarszczeń zamkniętych pomiędzy szkłem i folią wyznaczono za pomocą mikroskopu optycznego z powiększeniem x200. Struktura warstwy antyrefleksyjnej mikrostrukturyzowanej trawieniem chemicznym wytwarzana przez D.A. Glass [3] również przypomina tę dla szkła GROOVES [4]. Podobieństwo to jest szczególnie widoczne w przypadku skrzyżnego nakładania kolejnych warstw względem poprzedniej.

Struktura typu Grooves jest efektywna dla katów padania promieniowania słonecznego z przedziału 50-80 wykazując wzmocnienie prądowe rzędu nawet blisko 60% [4] (patrz rys. 3). Badania prowadzone obecnie rozwijane są w tym kierunku. Analizowane są właściwości antyrefleksyjne wielowarstw polietylenowej powłoki w przypadku nieparzystej ilości warstw cienkiej polietylenowej folii nakładanej na szkło.

Uzyskane w zaprezentowanych badaniach rezultaty wskazują na wysoką i porównywalną wartość wzmocnienia prądowego dla układów szkło-dwie warstwy folii polietylenowej o grubości 12mm równą 4% względem szkła nisko żelazowego o wzmocnieniu prądowym rzędu 2% [1], a dla kątów padania promieniowania elektromagnetycznego z przedziału 70-80° na ogniwo krzemowe z analizowanym w badaniach laboratoryjnym modelem pokrycia z wieloma warstwami polietylenowymi spodziewać należy się z pewnością dużo większego wzmocnienia prądowego $I_{SC\ gain}$.



Rys. 2. Wzmocnienie prądowe dla normalnego do powierzchni ogniwa kąta padania promieniowania świetlnego – lewa strona rysunku, oraz dla narastających kątów padania promieniowania świetlnego wykazywane przez poszczególne struktury warstw antyrefleksyjnych pokazanych na Rysunku 1, badane przez autorów pracy [4]

Aplikacyjny charakter badań

Zaprezentowane badania znajdują się na poziomie TRL4. Obecnie rozszerzono zakres badań pod kątem systematycznego opracowania jakości wytwarzanych w warunkach laboratoryjnych powłok, starzenia tych powłok w warunkach naturalnych w czasie do 500 godzin. Pracownia Odnawialnych Źródeł Energii planuje w ciągu kilku najbliższych miesięcy wytworzyć prototyp pokrycia na poziomie TRL6, a następnie we współpracy z potencjalnymi inwestorami opracować technologię wytwarzania trwałego pokrycia o stabilnych parametrach.

Podsumowanie

Wynikiem zaprezentowanych tu badań jest laboratoryjny model nowej powłoki ochronnej do zastosowań w przemyśle fotowoltaicznym PV: szkło akrylowe o grubości 1,5mm wraz z dwiema warstwami folii polietylenowej o grubości 12mm o wzmocnieniu prądowym $I_{SC\ gain}$ równym 4,05%. Powłoka ta jest alternatywą dla szkła nisko żelazowego nanostrukturyzowanego chemicznie produkowanego przez D.A. Glass o wzmocnieniu prądowym równym rzędu nawet 6% dla kątów padania promieniowania słonecznego z przedziału 60-80° [3], a równego 2% dla kąta normalnego do powierzchni krzemowego ogniwa pokrytego szkłem z chemicznie nanostrukturyzowaną warstwą antyrefleksyjną wykazanego w pracy [1].

Ograniczeniem dla polietylenowych powłok jest to, że doskonała sprawność fotokonwersji badanego szkła akrylowego w całym widzialnym zakresie promieniowania słonecznego jest ustalona i równa 92,5%, natomiast w zakresie bliskiej i dalekiej podczerwieni szkło akrylowe kumuluje energię cieplną, co w układach fotowoltaicznych nie jest pożądane.

Podziękowania

Prace badawcze zrealizowano w ramach indywidualnego grantu dyrektora Instytutu Nauk Fizycznych Kolegium Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Rzeszowskiego INF/GDINF-4/2020 „Polietylenowe pokrycie ochronne krzemowych ogniw fotowoltaicznych o cechach szkła niskożelazowego z warstwą antyrefleksyjną".

Literatura

1. Pociask-Bialy, M., Mynbaev, K. D., Kaczmarzyk, M., 2018, *Light trapping by chemically micro-textured glass for crystalline silicon solar cells*, Opto-Electronics Review 2018, 26, 4, pp. 307-311.
2. www.endeas.fi, witryna producenta symulatorów promieniowania słonecznego, dostęp 29.03.2021.
3. www.daglass.pl, witryna producenta szkieł m.in. antyrefleksyjnych dla zastosowań w PV, dostęp 29.03.2021.
4. Jaus, J., Duell, M., Eckert, J., Adurodija, F.O., Li B., Mickiewicz R.A., Doble D.M., 2010, *Approaches to improving energy yield from PV modules*, Proceedings of SPIE 7773, pp. 7730S.

Zacienienie jako krytyczny warunek dokładności modelowania wydajności konwersji energii instalacji fotowoltaicznych

Małgorzata Rudnicka, Ewa Klugmann-Radziemska

Katedra Konwersji i Magazynowania Energii, Wydział Chemiczny,
Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
malgorzata.rudnicka@pg.edu.pl
ewa.klugmann-radziemska@pg.edu.pl

Streszczenie

Akumulacja osadu na powierzchni instalacji fotowoltaicznej (PV) prowadzi do spadku współczynnika przepuszczalności zewnętrznej warstwy szklanej, co skutkuje zmniejszeniem ilości promieniowania słonecznego docierającego do ogniw fotowoltaicznych. Jednym z proponowanych sposobów zmniejszenia wpływu osadu na pracę modułów PV jest pokrycie ich powierzchni dodatkową warstwą utrudniającą przywieranie molekuł. Podczas badania powłok hydrofobowych dostępnych na rynku zauważono, iż wszystkie one powodują spadek natężenia oświetlenia przenikającego przez szklaną powierzchnię w porównaniu z płytką niezawierającą żadnego pokrycia hydrofobowego. Niezwykle ważnym jest więc opracowanie odpowiedniego pokrycia, które wykazuje dużą transparentność. Przedstawione wyniki badań obejmują analizę wybranych powłok hydrofobowych dostępnych na rynku pod kątem zmiany przejrzystości szklanej powierzchni, na którą zostały naniesione.

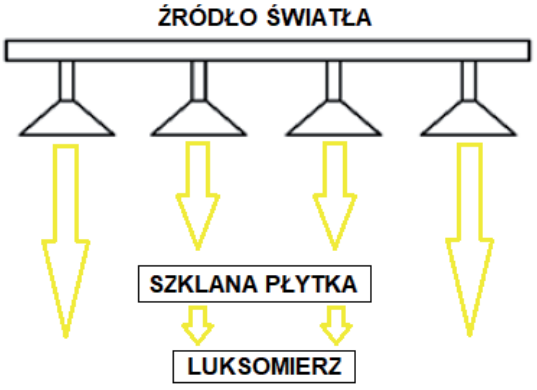
Wstęp

Szkło jest powszechnie stosowanym materiałem podczas produkcji modułów PV, chroniącym je przed zawilgoceniem, opadami, wiatrem, czy też burzami piaskowymi. Jednocześnie jest to również element, na którym zbiera się osad, a przez zmniejszoną transmitancję szklanej powłoki do ogniw słonecznych dociera mniejsza ilość promieniowania słonecznego. W rezultacie maleje energia, jaką można uzyskać z modułu. Koniecznym jest więc regularne czyszczenie instalacji PV, jednakże tradycyjne metody mechanicznego usuwania osadu są czasochłonne i generują duże koszty.

Lepszym podejściem jest więc zastosowanie dodatkowego pokrycie szklanej powierzchni modułu powłokami hydrofilowymi lub antypyłowymi o hydrofobowych właściwościach, które zmniejszają przyczepność kurzu do powierzchni modułu. Przykładowo, straty energii w odniesieniu do energii generowanej przez moduł wyczyszczony wynoszą odpowiednio 2,5% i 3,3% dla modułu z warstwą antypyłową i bez niej [1]. Problem zmniejszenia transmitancji powierzchni napotykany został przez grupy zespoły badawcze Hee oraz Jesus [2,3]. Doniesienia z tego obszaru badań raportowane przez Quan i Zhang[4], wskazują na korzystny wpływ powłok wzbogaconych o nanocząstki krzemu na transmitancję szklanej powierzchni. Jest to więc obiecujący kierunek dalszych badań pod kątem minimalizacji wpływu osadu na uzyski energetyczne instalacji PV.

Wyniki

Przeprowadzono pomiar natężenia oświetlenia dla dziewięciu płytek szklanych, z czego pierwsza z nich nie posiadała dodatkowej warstwy, a pozostałe osiem pokryto hydrofobowymi powłokami dostępnymi na rynku. W tym celu oczyszczono powierzchnię każdej płytki alkoholem izopropylowym, a następnie naniesiono 2 milimetrową warstwę płynnego preparatu i równomiernie roztarto ją po całej powierzchni. W tabeli 1 ujęto kolejno użyte szklane płytki wraz z odpowiadającymi nazwami zastosowanych powłok oraz producentów tych preparatów. Pomiar natężenia oświetlenia wykonano przy pomocy luksomierza Abatronic o numerze katalogowym AB-8809A i przebiegał on według schematu przedstawionego na rys. 1. Dokładną specyfikację techniczną tego urządzenia umieszczono w tabeli 2.



Rys. 1. Schemat pomiaru natężenia oświetlenia po przejściu przez płytki z różnymi powłokami hydrofobowymi oraz przez płytkę bez powłoki wykonany luksomierzem [5]

Tabela 1. Powłoki hydrofobowe użyte w badaniach [5]

l.p.	Powłoka	Opis powłoki	Producent
1	Brak	–	–
2	Nano Window	Przeznaczenie na podłoże: szklane Trwałość: do 1 roku Cena 100 ml: 27,5 PLN	Hadwao Nanotechnologia
3	Nano Window Plus	Przeznaczenie na podłoże: szklane Trwałość: do 3 lat Cena 100 ml: 42,5 PLN	Hadwao Nanotechnologia
4	Nano Solar	Przeznaczenie na podłoże: szklane w modułach PV i kolektorach Trwałość: do 1 roku Cena 100 ml: 34,5 PLN	Hadwao Nanotechnologia
5	Nanocape Solar	Przeznaczenie na podłoże: szklane w modułach PV i kolektorach Trwałość: brak danych Cena 100 ml: 35 PLN	Nanosolution
6	Eco nano impregnat do paneli słonecznych	Przeznaczenie na podłoże: szklane w modułach PV i kolektorach; fotowoltaiczne dachówki Trwałość: do 1 roku, maksymalnie 3 lat Cena 100 ml: 104 PLN	H2O Nanotechnology
7	Nanostone Home Panel PV	Przeznaczenie na podłoże: szklane w modułach PV i kolektorach Trwałość: do 2 lat Cena 100 ml: 119 PLN	P&K J. Marciniak P. Bzukała
8	Nanostone Home Windows	Przeznaczenie na podłoże: szklane Trwałość: do 3 lat Cena 100 ml: 99 PLN	P&K J. Marciniak P. Bzukała
9	Nanostone Home Shower	Przeznaczenie na podłoże: szklane, ceramiczne Trwałość: do 2 lat Cena 100 ml: 99 PLN	P&K J. Marciniak P. Bzukała

Tabela 2. Dane techniczne miernika firmy Abatronic o numerze katalogowym AB-8809A [5]

Zakres pomiarów	400,0 lux – 400,0 klux
	400,0 fc – 40,0 kfc
Dokładność pomiaru	Poniżej 10 klux: ± 5% wartości pomiaru ± 10 cyfr
	Powyżej 10 klux: ± 10% wartości pomiaru ± 10 cyfr
Powtarzalność	± 3%
Częstotliwość próbkowania	1,5 razy/sek dla analogowego histogramu
	1,5 razy/sek na cyfrowym wyświetlaczu
Fotodetektor	Jedna krzemowa fotodioda oraz filtr wrażliwości widmowej
Temperatura operacyjna	0°C – +40°C
Wilgotność funkcjonowania	0% – 80% wilgotności względnej
Wymiary fotodetektora	115 mm x 60 mm x 20 mm
Wymiary miernika	170 mm x 80 mm x40 mm
Waga	390 g

W pierwszym etapie doświadczenia dokonano analizy transparentności powierzchni wszystkich szklanych płytek. Natężenie oświetlenia po przejściu przez szklaną płytkę przedstawiono jako wartość znormalizowaną względem natężenia zmierzonego na hali laboratoryjnej, obliczoną na podstawie równania (1).

$$L_N = \frac{L}{L^C_{MAX}} \quad (1)$$

gdzie:

L_N – znormalizowane natężenie oświetlenia w odniesieniu do pomiaru szklanej płytki bez powłoki [-],

L – natężenie oświetlenia szklanej płytki [lx],

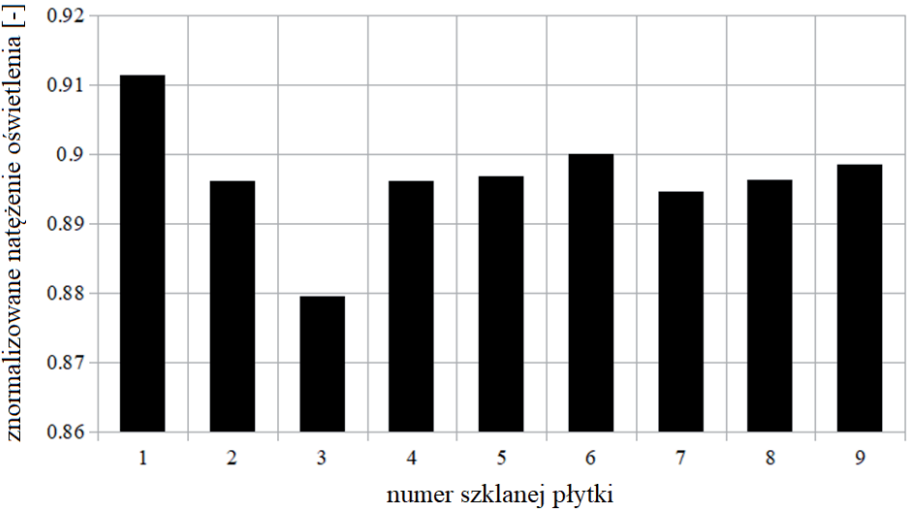
L^C_{MAX} – natężenie oświetlenia zmierzone na hali laboratoryjnej [lx].

Następnie zmierzono natężenie oświetlenia po naniesieniu na płytki osadu zebranego z różnych lokalizacji (Tabela 3), oraz o zmiennej gęstości powierzchniowej—4.3, 8.5, 12.8, i 21.4 g/m^2. Osad 1 pochodzi z dróg na kampusie Politechniki Gdańskiej, w okolicy budynków Wydziału Chemicznego. Jego ziarna różnią się rozmiarami – wyróżnić można dwie frakcję, mniejszą o średnicy 0,2 mm, i większą około 0,45 mm. Próbki z okolic mola oraz pętli tramwajowej przy plaży w dzielnicy Brzeźno w Gdańsku oznaczono odpowiednio jako – osad 2 i 3. Wykazują one znacznie bardziej jednolite rozmiary ziaren, bowiem dla osadu 2 mieszczą się w granicach 0,23–0,36 mm, zaś dla osadu 3 jest to przedział 0,.22–0,33 mm.

Tabela 3. Numeracja próbek osadu [5]

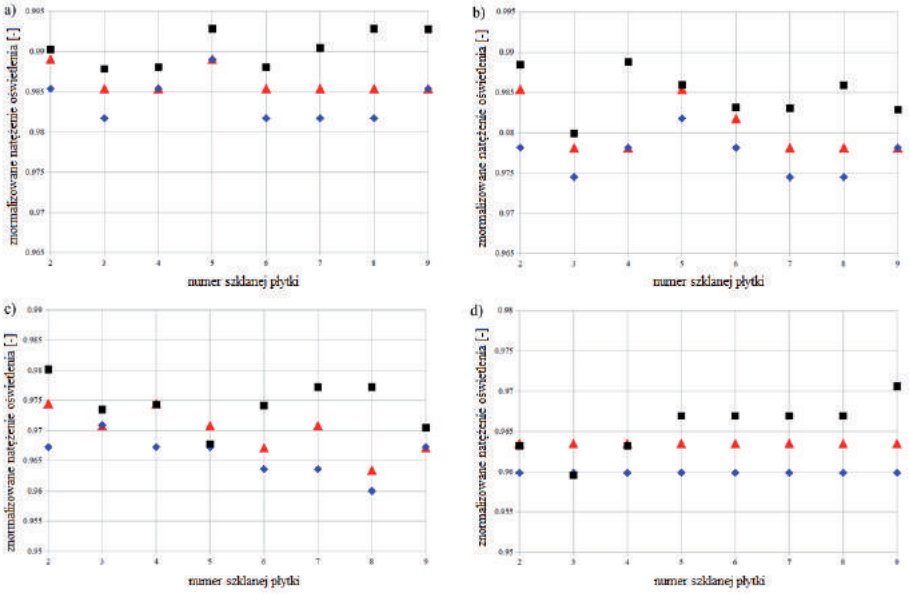
Osad	Opis miejsca zebrania próbki	Współrzędne geograficzne
1	Drogi otaczające budynku Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej	54°37″ N 18°62″ E
2	Molo na plaży w dzielnicy Brzeźno w Gdańsku	54°41″ N 18°64″ E
3	Pętla tramwajowa przy plaży w dzielnicy Brzeźno w Gdańsku	54°41″ N 18°62″ E

Wykres zaprezentowany na rys. 2 przestawia natężenie oświetlenia czystych płytek szklanych pokrytych różnymi powłokami hydrofobowymi oraz jednej płytki bez powłoki. Początkowa wartość iluminacji na hali laboratoryjnej oscylowała w granicach 330 lx. Należy zauważyć, że dla wszystkich próbek wystąpił około 10% spadek intensywności przenikającego przez nie promieniowania słonecznego, niezależnie od występującego pokrycia, lub jego braku. Wiąże się to z ograniczeniem przezroczystości samego szkła. Spośród wszystkich preparatów powłoka na płytce oznaczonej numerem 6 cechuje się najmniejszym spadkiem transparentności w porównaniu z innymi płytkami z naniesionym pokryciem, jednakże jest to nieznaczna rozbieżność, która nie przekracza 1%. W związku z tym można stwierdzić, że zastosowanie pokrycia hydrofobowego prowadzi do minimalnego ograniczenia ilości światła przenikającego szklaną powierzchnię, przez co jest to obiecujący materiał do zastosowań w fotowoltaice.



Rys. 2. Znormalizowana wartość natężenia oświetlenia dla wszystkich dziewięciu płytek liczona względem wartości początkowej natężenia oświetlenia 330 lx [5]

Wyniki analizy z wykorzystaniem trzech typów kurzu oraz czterech różnych gęstości powierzchniowych zebrano na rys. 3. Normalizacja została wykonana w odniesieniu do czystej płytki oznaczonej numerem 1, a więc bez uprzedniego pokrycia materiałem hydrofobowym. Każde zanieczyszczenie powierzchni wiąże się z redukcją transparentności pokrycia szklanego. Dla mniejszych gęstości powierzchniowych można jednakże zauważyć różnicę w stopniu ograniczenia przezroczystości trzech różnych osadów.



Rys. 3. Znormalizowana wartość natężenia oświetlenia dla ośmiu z powłoką hydrofobową, zanieczyszczonych osadem 1 (■), 2 (♦), i 3 (▲) o zmiennej gęstości powierzchniowej: a) 4,3 g/m², b) 8,5 g/m², c) 12,8 g/m², d) 17,1 g/m² [5]

Aplikacyjny charakter badań

Badania mają na celu zaproponowanie powłoki antypyłowej dedykowanej do zastosowań w fotowoltaice. Badania podstawowe pozwoliły określić kierunek działań – synteza wysoce transparentnej powłoki o odpowiednio prostym sposobie aplikacji dla potencjalnych nabywców. Aktualnie została nawiązana współpraca z lokalnym przedsiębiorstwem, które jest zainteresowane przeprowadzeniem testów i wdrożeniem opracowanej technologii na nowo otwartej linii produkcyjnej.

Podsumowanie

Osadzanie zanieczyszczeń zależy od szeregu czynników, między innymi kąta nachylenia modułu do podłoża, wilgotności powietrza, opadów atmosferycznych, siły oraz kierunku wiatru, tekstury powierzchni szklanej, wielkości molekuł kurzu oraz jego składu chemicznego. Instalacje PV należy rozważać w kontekście ich położenia, a więc szerokości geograficznej oraz rejonu usytuowania. W związku z tym również wpływ zanieczyszczeń będzie silnie zależał od umiejscowienia modułów PV, bowiem większy kąt nachylenia utrudnia osadzanie się cząstek kurzu. Dlatego też instalacje zaprojektowane dla większych szerokości geograficznych, jak również zintegrowane z budynkiem w płaszczyźnie pionowej doświadczą mniejszego spadku generowanej mocy oraz sprawności, niż te usytuowane w rejonach małych szerokości geograficznych. Utrudnione przywieranie molekuł kurzu do powierzchni występuje także w trakcie silnych opadów deszczu lub przy niskiej wilgotności powietrza. W zależności od otoczenia zmianie ulega także skład drobin kurzu. Mniejsze cząstki mają bardziej negatywny wpływ na uzyski energetyczne pracującego modułu PV, ponieważ są w stanie szczelniej pokryć jego powierzchnię. Oprócz tego w osadzie znajdować się mogą też śladowe ilości produktów spalania, pochodzących z transportu lub przemysłu zlokalizowanego w pobliżu instalacji PV. Jednym z proponowanych sposobów zmniejszenia wpływu osadu na pracę modułów PV jest pokrycie ich powierzchni dodatkową warstwą utrudniającą przywieranie molekuł. Podczas badania powłok hydrofobowych dostępnych na rynku zauważono, iż wszystkie powodują około 1 – 2% spadek natężenia oświetlenia, jakie przenika przez szklaną powierzchnię w porównaniu z płytką niezawierającą żadnego pokrycia hydrofobowego. Kolejnym krokiem pracy badawczej będzie więc synteza oraz aplikacja powłoki antypyłowej dla zastosowań w fotowoltaice.

Literatura

1. Piliougine, M. et al., 2013, *Comparative analysis of energy produced by photovoltaic modules with anti-soiling coated surface in arid climates*, Applied Energy, 112, pp. 626-634.
2. Hee, J. Y. et al., 2012, *The effect of dust on transmission and self-cleaning property of solar panels*, Energy Procedia, 15, pp. 421-427.
3. Jesus, M. A. M. et al., 2018, *Anti-soiling coatings for solar cell cover glass: climate and surface properties influence*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 195, pp. 517-523.
4. Quan, Y. Y., Zhang, L. Z., 2017, *Experimental investigation of the anti-dust effect of transparent hydrophobic coatings applied for solar cell covering glass*, Solar Energy Materials & Cells, 160, pp. 382-389.
5. Rudnicka, M., Klugmann-Radziemska, E., 2021, *Soiling Effect Mitigation Obtained by Applying Transparent Thin-Films on Solar Panels: Comparison of Different Types of Coatings*, Materials, 14, pp. 964.

Cienkowarstwowe ogniwa słoneczne na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi

Paulina Sawicka-Chudy[1], Grzegorz Wisz[1], Marian Cholewa[1], Maciej Sibiński[2]

1) Uniwersytet Rzeszowski, ul. Pigonia 1, 35-959 Rzeszów, psawicka@ur.edu.pl, gwisz@ur.edu.pl, cholewa@ur.edu.pl
2) Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 211/215, 90-924 Łódź, maciej.sibinski@p.lodz.pl

Streszczenie

W 2017 roku w Instytucie Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego rozpoczęto prace eksperymentalne poświęcone technologii cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi. Do wytwarzania struktur wykorzystuje się metodę reaktywnego stałoprądowego rozpylania magnetronowego, z wykorzystaniem aparatury PVD, znajdującej się w Pracowni Technologii Pokryć Ochronnych. W opisie przedstawiono kolejne etapy pracy nad strukturami PV. Były to: szczegółowa analiza dostępnej literatury, symulacje komputerowe pracy ogniw, wytworzenie pojedynczych warstw tlenku tytanu i tlenku miedzi oraz struktur fotowoltaicznych, a finalnie przeprowadzenie dokładnych badań i analiz na otrzymanych próbkach.

Wstęp

Ze względu na ciągły postęp technologiczny i techniczny (szczególnie obserwowany w ostatniej dekadzie) zapotrzebowanie na energię elektryczną stale rośnie. Obecnie głównym źródłem energii są paliwa kopalne, jednak ich spalanie przyczynia się do degradacji środowiska naturalnego. Ponadto dostęp do nowo odkrywanych złóż, staje się coraz trudniejszy. Dlatego zwrócenie się w kierunku „zielonej energii” jest niezbędne dla nas i naszej planety. Uważa się, że technologia fotowoltaiczna jest całkowicie czysta ekologicznie i ogólnie dostępna. Obecnie fotowoltaika komercyjna została zdominowana poprzez ogniwa krzemowe. Jednak wymagają one dobrej jakości materiału półprzewodnikowego, a uzyskanie warstw jest kosz-

towne, co ostatecznie wpływa na wysoką cenę paneli. Dlatego w ostatnich latach naukowcy zwracają szczególną uwagę na cienkowarstwowe przyrządy PV. Znacząca redukcja wykorzystania materiału, przekłada się na mniejszą masę paneli i niższe nakłady energetyczne w czasie ich produkcji, a co za tym idzie, cena takich modułów jest niższa. Podjęty przez nas problem obejmuje badania naukowe ogniw na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi, mogące stanowić obiecujące rozwiązanie do wytwarzania tanich i konkurencyjnych ogniw PV.

Wyniki

Pierwszym etapem pracy była analiza literatury, która pozwoliła na określenie dokonań i porównanie obecnego stanu wiedzy na temat ogniw na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi. Kilka przykładów uzyskanych sprawności tych ogniw przedstawiono w tabeli 1. Przegląd wszystkich wytworzonych przyrządów na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi do celów fotowoltaicznych, metod ich produkcji, zastosowanych kontaktów, a także uzyskane wyniki parametrów ogniw znajdują się w artykule [1].

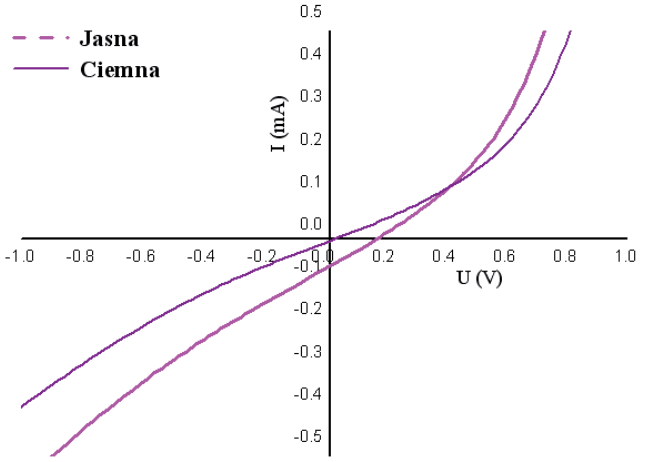
Tabela 1. Wybrane sprawności ogniw na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi [1-5]

Metoda produkcji	Sprawność [%]	Źródło
Nakładanie natryskowe, galwanizacja	1,62	[2]
Cu_2O – elektrodepozycja, TiO_2 – rozpylanie magnetronowe	0,15	[3]
Cu_2O – elektrodepozycja, TiO_2 – metoda hydrotermiczna	1,25	[4]
Metoda chemiczna	0,0005	[5]

W drugim kroku przeprowadzono symulacje komputerowe pracy ogniw TiO_2/Cu_2O oraz TiO_2/CuO przy pomocy programu SCAPS (ang. *Solar Cell Capacitance Program*) [6]. Zweryfikowano potencjał tych struktur PV i porównano wyniki z danymi literaturowymi. Wyliczona sprawność dla struktur idealnych wyniosła: ~22,4% dla TiO_2/CuO oraz ~13,7% dla TiO_2/Cu_2O. Szczegółowe analizy znajdują się w pracach [7-9].

Następnie w oparciu o przeprowadzone analizy teoretyczne opracowano parametry procesowe aparatury PVD i wytworzono serię warstw tlenku tytanu, tlenku miedzi i struktury fotowoltaiczne oraz wykonano szczegółowe badania strukturalne, optyczne i elektryczne, których wyniki znajdują się w pracach [10-13]. Do wytwarzania próbek wykorzystywano metodę reaktywnego stałoprądowego rozpylania magnetronowego. Rozpylanie magnetronowe to technika charakteryzująca się względną prostotą i powtarzalnością procesu oraz niskim kosztem wytwarzania warstw. W 2019 roku otrzymano pierwsze działające ogniwa TiO_2/CuO. Maksymalna wartość sprawności wynosiła η=0,24% [14]. Na rys. 1. przedstawiono przykładową

charakterystykę J-V. Niestety otrzymana sprawność naszych przyrządów PV jest wciąż za niska, aby mogły zastąpić technologię krzemową. Dlatego prowadzone są kolejne modyfikacje ogniw TiO_2/CuO oraz parametrów procesowych pojedynczych warstw.



Rys. 1. Charakterystyka J-V.

Aplikacyjny charakter badań

Światowa energetyka wymaga modernizacji i wprowadzenia nowoczesnych technologii np. wysokosprawnych i tanich paneli fotowoltaicznych. Opracowanie optymalnej technologii cienkowarstwowych ogniw na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi jest gwarantem obniżenia kosztów wytwarzania przyrządów PV, a dzięki małej wadze i elastyczności urządzeń istnieje możliwość integracji paneli z przedmiotami codziennego użytku.

Podsumowanie

Cienkowarstwowe ogniwa słoneczne na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi stanowią obiecujące rozwiązanie technologiczne. W swoich pracach skupiamy się na następujących elementach: szczegółowej analizie dostępnej literatury, teoretycznym modelowaniu ogniw, a finalnie na badaniach wytwarzanych próbek. Konieczna jest jednak optymalizacja sposobu nakładania warstw oraz *postprocessingu*, która pozwoli na osiągnięcie akceptowalnych komercyjnie parametrów ogniw. Wierzymy, że uda nam się osiągnąć sprawność porównywalną do dostępnych ogniw krzemowych.

Literatura

1. Sawicka-Chudy, P., Sibiński, M., Rybak-Wilusz, E., Cholewa, M., Wisz, G., Yavorskyi, R., Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin film solar cells, AIP Advances 10, 2020, pp. 010701-1-15.
2. Rokhmat, M., Wibowo, E., Sutisna, Khairurrijal, Abdullah, M., Performance Improvement of TiO_2/CuO Solar Cell by Growing Copper Particle Using Fix Current Electroplating Method, Procedia Engineering 2017, 170, pp. 72–77.
3. Hussain, S., Cao, Ch., Usman, Z., Chena, Z., Nabi, G., Khan, W.S., Ali, Z., Butt, F.K., Mahmood, T., Fabrication and Photovoltaic Characteristics of Cu_2O/TiO_2 Thin Film Heterojunction Solar Cell, Thin Solid Films 2012, 522(1), pp. 430–434.
4. Luo, Y., Wang, L., Zou, Y., Sheng, X., Chang, L., Yang, D., Electrochemically Deposited Cu_2O on TiO_2 Nanorod Arrays for Photovoltaic Application, Electrochemical and Solid- State Letters 2012, 15(2), pp. H34–H36.
5. Zainun, A.R., Tomoya, S., Noorb, U.M., Rusop, M., Masaya, I., New Approach for Generating Cu_2O/TiO_2 Composite Films for Solar Cell Applications, Materials Letters 2012, 66(1), pp. 254–256.
6. Niemegeers, S. Gillis, M. Burgelman, A User Program for Realistic Simulation of Polycrystalline Heterojunction Solar Cells: SCAPS-1D. Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, JRC, European Commission, 1998, pp. 672–675.
7. Sawicka-Chudy, P., Starowicz, Z., Wisz, G., Yavorskyi, R., Zapukhlyak, Z., Bester, M., Głowa, Ł., Sibiński, M., Cholewa, M., Simulation of TiO_2/CuO solar cells with SCAPS-1D software, Materials Research Express 6, 2019, pp. 1–10
8. Sawicka-Chudy, P., Wisz, G., Górny, Sz., Głowa, Ł., Sibiński, M., Cholewa, M., Potera, P., Numerical Simulation and Analysis of Experimental TiO_2/Cu_2O Thin Film for Photovoltaic Structures , Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics 2018, 13(5), pp. 715–721.
9. Sawicka-Chudy, P., Sibiński, M., Wisz, G., Rybak-Wilusz, E., Cholewa, M., Numerical Analysis and Optimization of Cu_2O/TiO_2, CuO/TiO_2, Nanostructures PV Using SCAPS, Journal of Physics: Conference Series 1033, conference 1, pp. 1–10, 2018.
10. Sawicka-Chudy, P., Sibiński, M., Pawełek, R., Wisz, G., Cieniek, B., Potera, P., Szczepan, P., Adamiak, S., Cholewa, M., Głowa, Ł., Characteristics of TiO_2, Cu_2O, and TiO2/Cu_2O thin films for application in PV devices, AIP Advances 9(5), 2019, pp. 055206-1–12.
11. Sawicka-Chudy, P., Wisz, G., Głowa, Ł., Sibiński, M., Potera, P., Cholewa, M., Wielgosz, M., Górny, Sz., Optical and structural properties of TiO_2 as intermediate buffer layer prepared by DC reactive magnetron sputtering for solar cells, Optik – International Journal for Light and Electron Optics 181, 2019, pp. 1122–1129.
12. Sawicka-Chudy, P., Wisz, G., Sibiński, M., Cholewa, M., Potera, P., Głowa, Ł., Pawełek, R., Optical and structural properties of Cu_2O thin film as active layer in solar cells prepared by DC reactive magnetron sputtering, Archives of Metallurgy and Materials 64, 2019, pp. 243–250.
13. Wisz, G., Sawicka-Chudy, P., Potera, P., Sibiński, M., Yavorskyi, R., Głowa, Ł., Cieniek, B., Cholewa, M., Morphology, Composition, Structure and Optical Properties of Thermal Annealed Cu_2O Thin Films Prepared by Reactive DC Sputtering Method, Molecular Crystals and Liquid Crystals 2018, 672(1), pp. 81–91.
14. Sawicka-Chudy, P., Wisz, G., Sibiński, M., Starowicz, Z., Głowa, Ł., Szczerba, M., Cholewa, M., Performance improvement of TiO_2/CuO by increasing oxygen flow rates and substrate temperature using DC reactive magnetron sputtering method, Optik – International Journal for Light and Electron 206, 2020, 164297, pp. 1-8.

Nowe luminescencyjne koncentratory energii przeznaczone do procesów hermetyzacji modułów fotowoltaicznych

Piotr Sobik[1,2], Olgierd Jeremiasz[1,2], Grażyna Kulesza-Matlak[2], Kazimierz Drabczyk[2]

1) Helioenergia sp. z o.o., ul. Rybnicka 68, 44-238 Czerwionka-Leszczyny,
piotr.sobik@helioenergia.com
2) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN,
ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Streszczenie

Przedstawiona praca skupia się na badaniu Luminescencyjnych Koncentratorów Energii ze szczególnym uwzględnieniem ich aplikacyjnego charakteru. W pracy tej weryfikowano możliwość wytwarzania koncentratora w trakcie hermetyzacji modułu fotowoltaicznego dzięki czemu możliwa byłaby implementacja rozwiązania w istniejących liniach produkcyjnych.

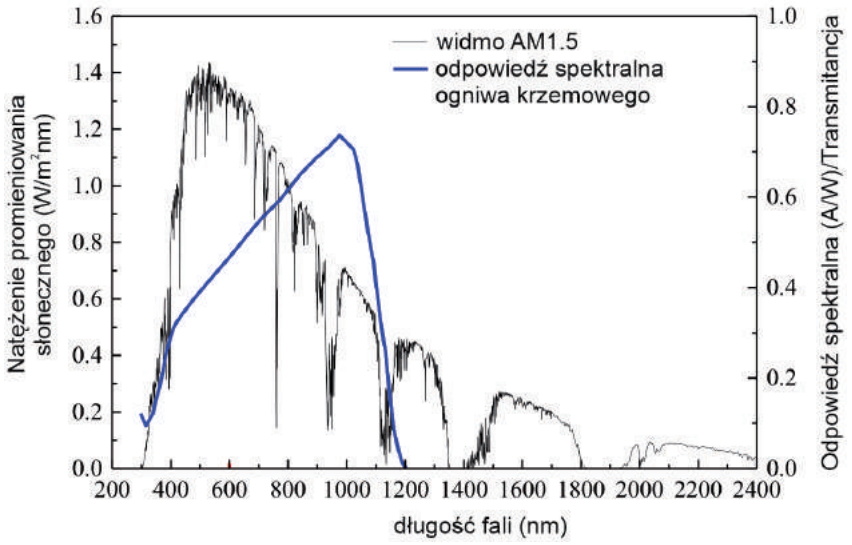
Badania dotyczące charakterystyki materiałów i parametrów wytworzonych w ten sposób modułów fotowoltaicznych zostały zrealizowane w Laboratorium Fotowoltaicznym Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie. Prace związane z modyfikacją materiałów i przygotowaniem modułów fotowoltaicznych prowadzono w laboratorium firmy Helioenergia sp. z o.o. Przedstawione wyniki są częścią pracy doktorskiej pt. „Nowe luminescencyjne koncentratory energii przeznaczone do procesów hermetyzacji modułów fotowoltaicznych” realizowanej w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Doktorat wdrożeniowy”.

Wstęp

W położeniu geograficznym, w którym znajduje się Polska nawet 60% pierwotnego promieniowania ulega rozproszeniu w drodze przez atmosferę. Ponadto większość fotonów po tym przejściu charakteryzuje się przesunięciem widma w stronę światła niebieskiego [1]. Atrakcyjnym rozwiązaniem może być koncentrator oparty na efekcie luminescencyjnym zwanym Luminescencyjnym Koncentratorem Ener-

gi (LSC – ang. *Luminescent Solar Concentrator*). Koncentrator taki jest jednocześnie przedstawicielem grupy LCPV – fotowoltaiki niskoskoncentrowanej (ang. *Low Concentrated Photovoltaics*). W rozwiązaniu tym fotony padające pod różnym kątem są absorbowane przez barwnik fluoroscencyjny zamknięty w matrycy szklanej lub polimerowej. Następnie są one emitowane i zgodnie z efektem światłowodowym odbijają się wielokrotnie od powierzchni wewnętrznej koncentratora aż dotrą do połączonego optycznie z koncentratorem ogniwa fotowoltaicznego [2,3,4].

Zestawiając ze sobą jednocześnie widmo słoneczne AM1.5 wraz z odpowiedzią spektralną ogniwa słonecznego na bazie Si zauważyć można, że ogniwo ma mniejszą zdolność do absorbcji w zakresie ultrafioletu i widzialnych fal krótszych, w które bogate jest światło słoneczne. Z drugiej strony ogniwo wykazuje większą odpowiedź dla fal w zakresie NIR, których jednocześnie mniej dociera do ziemi. Porównanie takie przedstawiono na rys. 1 [5]. Z powyższego wynika, że Luminescencyjny Koncentrator Słoneczny powinien charakteryzować się między innymi silną absorpcją promieniowania w zakresie długości fal do 950 nm i maksimum emisji ~1000 nm.



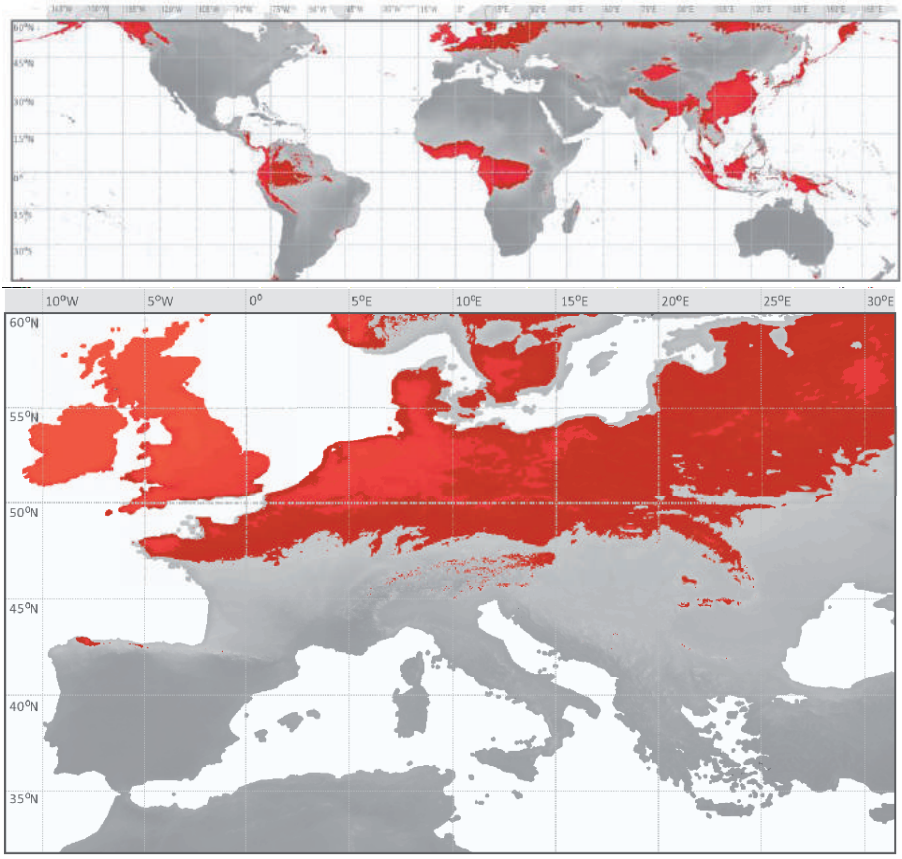
Rys. 1. Spektrum światła słonecznego AM1.5 i odpowiedź spektralna ogniwa krzemowego [5]

Proste systemy koncentracji stosowane w LCPV charakteryzują się niskim kosztem przez, co z powodzeniem mogą być stosowane z tradycyjnymi ogniwami krzemowymi [6]. Wzajemna synergia kosztów ogniwa i systemu optycznego doprowadza ostatecznie do zmniejszenia istotnego z punktu widzenia ekonomii instalacji kosztu za 1Wp opisywanych przez wskaźnik Levelized Cost of Energy (LCOE). Jednakże projektowanie i optymalizacja systemu koncentratorowego w dalszym ciągu pozostaje

złożonym problemem, co wynika z konieczności dopasowania wielu komponentów takich, jak ogniwo słoneczne, optyka układu, system śledzący, ewentualny chłodzący.

Wyniki

W pierwszym etapie prac zweryfikowano potencjał stosowania Luminescencyjnych Koncentratorów Energii w zależności od udziału promieniowania rozproszonego w promieniowaniu całkowitym docierającym do modułu PV. W celu zaprezentowania obszarów świata, w których promieniowanie rozproszone w ujęciu rocznym przekracza promieniowanie bezpośrednie opracowano skrypt bazujący na udostępnionych przez Global Solar Atlas plikach geotiff [7]. Dla każdego punktu na mapie obliczono stosunek składowej promieniowania rozproszonego do promieniowania całkowitego. Uzyskane w ten sposób dane posłużyły do wykonania nowych map jak przedstawiono na rys. 2.

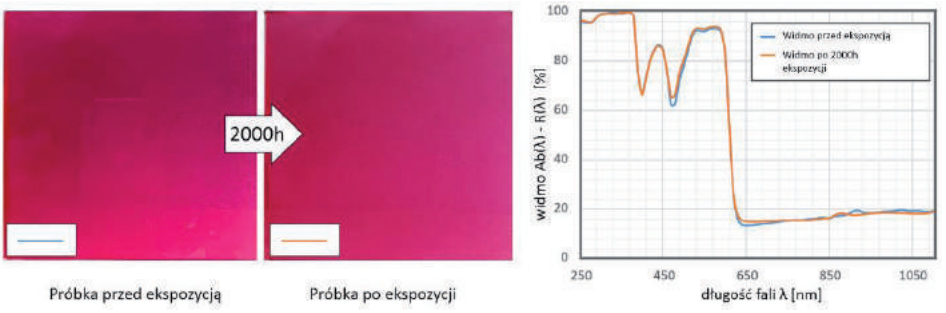


Rys. 2. Mapy przedstawiające stosunek promieniowania rozproszonego do bezpośredniego. Na czerwono zaznaczono obszary gdzie promieniowanie rozproszone przewyższa te bezpośrednie

Zgodnie z przedstawionymi danymi kraje znajdujące się na terenie północnej Europie, w tym Polska całą swoją powierzchnią, w ujęciu rocznym w większym stopniu oświetlane są promieniowaniem rozproszonym, niż bezpośrednim. Podobnie prezentują się kraje w obszarze równikowym, co może być związane z dużym zachmurzeniem i parowaniem lasów tropikalnych. Bardzo dużym obszarem o ponad 50% udziale promieniowania rozproszonego są również Chiny, Japonia i Nowa Zelandia.

Biorąc pod uwagę potencjał geograficzny dla proponowanego rozwiązania prace skupiały się na osiągnięciu fotostabilnego koncentratora światła. W tym celu modyfikowano folie do laminacji przez wprowadzenie do nich luminoforu organicznego zapewniającego konwersję światła słonecznego do długości fal absorbowanych przez złącze krzemowego ogniwa słonecznego. Uzyskane folie do laminacji były następnie używane w typowym procesie hermetyzacji modułów fotowoltaicznych.

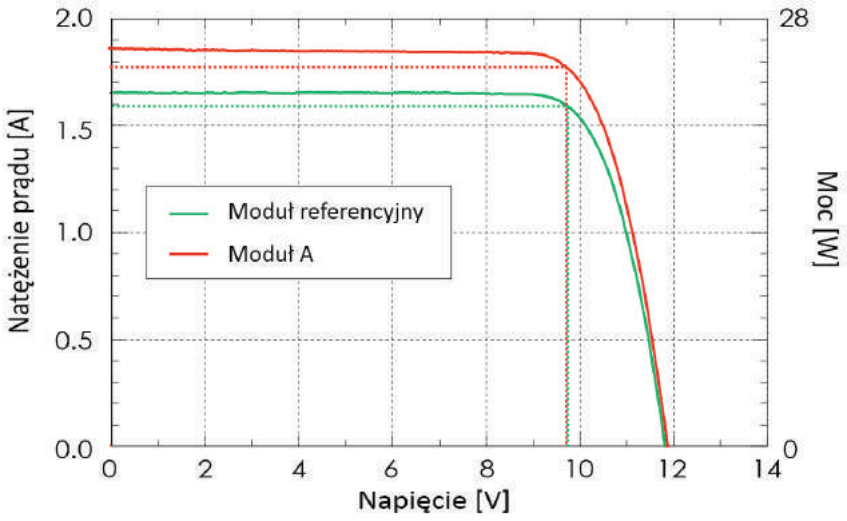
Badanie odporności na promieniowanie przeprowadzano każdorazowo na 3 identycznych próbkach o wymiarach 100 mm x 100 mm i laminowanych w układzie 44.6. Taki system oznacza, że próbka składała się z warstw: 4 mm szkła, trzech podwójnie laminowanych arkuszy folii i ponownie 4 mm szkła. Środkowy arkusz folii został zmodyfikowany przez wprowadzenie luminoforu. Laminowane próbki umieszczono następnie na ramie w odległości 1100 mm od źródła promieniowania i równolegle do niej. Oświetlacz składał się z 16 lamp rozmieszczonych w 4 rzędach i 4 kolumnach w ciągu ok. 1m2 w odstępach co 250 mm. Źródłem promieniowania były lampy rtęciowe z włóknem wolframowym firmy Osram (Ultra Vitalux) o mocy 300 W i widmie promieniowania symulującym promieniowanie słoneczne. Źródło światła wynikało ze wskazań normy EN ISO 12543-4: 2011 [8]. Próbki wystawiano na działanie światła lampy przez 2000 godzin w temperaturze 45°C. Po 1000 h źródło światła zostało wymienione ze względu na jego ograniczoną żywotność. Próbki, po ekspozycji zostały następnie zbadane pod kątem spektrum absorpcji-odbicia i wynik ten porównano z wynikami pomiarów wykonanych przed ekspozycją. Na rysunku 3 przedstawiono przykładową próbkę wraz z jej spektrum przed i po ekspozycji.



Rys. 3. Próbka przed i po ekspozycji na symulowane światło słoneczne: porównanie wizualne (po lewej), porównanie spektrów (po prawej)

Z uzyskanych w ten sposób danych wynika, że możliwe jest uzyskanie fotostabilnego koncentratora: po upływie 2000 godzin nie odnotowano istotnej zmiany w spektrum absorpcji i odbicia.

W celu zbadania wpływu koncentratora na ogniwa słoneczne przygotowano dwa moduły fotowoltaiczne z użyciem modyfikowanej formy. Ponadto przygotowano referencyjny moduł bez modyfikacji. Wszystkie moduły zostały następnie sparametryzowane przy pomocy symulatora światła słonecznego Quick Sun 820A firmy Endeas, a wyniki przeanalizowano za pomocą oprogramowania QuickSun Solar Simulator. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane dla modułu z modyfikacją i bez niej.



Rys. 4. Charakterystyka prądowo-napięciowa modułów z LSC i modułu bez modyfikacji

Przedstawione charakterystyki potwierdzają wzrost sprawności modułu powodowany użyciem modyfikowanej foli do laminacji. W tabeli 1. Zaprezentowano kluczowe parametry elektryczne badanych modułów.

Tabela 1. Parametry elektryczne modułów z LSC i modułu bez modyfikacji

	P_{mpp} (W)	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	V_{mpp} (V)	I_{mpp} (A)	Module Eff (%)	F.F (%)
Moduł referencyjny	15,49	11,82	1,654	9,74	1,591	4,15	79,21
Moduł A	17,27	11,91	1,859	9,74	1,773	4,63	77,98
Moduł B	17,49	11,90	1,864	9,76	1,792	4,71	78,87

Moduły fotowoltaiczne wykonane ze zmodyfikowanej folii do laminacji wykazały wzrost sprawności o 0,48% i 0,56%. Obserwowana zmiana wynikała głównie z zwiększenia ilości światła docierającego do ogniw, co w module realizowane było za pomocą LSC. Efekt ten przejawiał się zwiększeniem prądu I_{sc} *i* I_{mpp} Należy zauważyć, że problem optymalizacji wydajności koncentracji LSC za pomocą koncentracji barwników nie był tematem niniejszej pracy i będzie to zadanie realizowane przez jednostki wdrażające wyniki do swoich przedsiębiorstw. Folia laminowana zastosowana jako matryca LSC wykazała duży potencjał użyteczności. Wynika to z prostoty wdrożenia rozwiązania w typowym procesie produkcji modułów fotowoltaicznych.

Aplikacyjny charakter badań

Prezentowana praca jest częścią rozprawy doktorskiej zrealizowanej w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy" Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Projekt ten dofinansowany został ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Zgodnie z wytycznymi programu wyniki prac wykazywać miały wysoki potencjał aplikacyjny. Wyniki te są obecnie w praktyce wdrażane przez firmę Helioenergia sp. z o.o.

Dotychczasowa współpraca z jednostkami naukowymi

Firma Helioenergia sp. z o.o. swoje badania prowadzi w ramach szerokiej współpracy z jednostkami naukowymi takimi jak: Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Instytut Fizyki PAN, Instytut Metali Nieżelaznych, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Krakowski Instytut Technologiczny, Państwowy Zakład Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy, Akademia Górniczo-Hutnicza, Politechnika Śląska, Politechnika Warszawska czy Uniwersytet Rolniczy w Krakowie. Firma realizuje w ramach konsorcjów dofinansowywane projekty B+R, jak i projekty własne.

Podsumowanie

Z przeprowadzonych prac wynika, że istnieje możliwość wykonania trwałego, funkcjonalnego i fotostabilnego Luminescencyjnego Koncentratora Energii w typowym procesie laminowania modułów fotowoltaicznych poprzez uprzednią modyfikację folii do laminacji. Proces produkcji LSC jest w pełni zgodny z procesem produkcji modułów PV i nie wymaga modyfikacji oryginalnej linii produkcyjnej modułów.

Podziękowania

Przedstawione prace realizowane były w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Doktorat wdrożeniowy".

Literatura

1. Klugman, E., Klugman-Radziemska, E., 2005. *Ogniwa i moduły fotowoltaiczne*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, pp. 142-143
2. Goldschmidt, J.C., Peters, M., Bosch, A., Helmers, H., Dimroth, F., Glunz, S.W., Willeke, G., 2009. *Increasing the efficiency of fluorescent concentrator systems*, Solar Energy Materials & Solar Cells 93, pp. 176–182.
3. Wittwer, V., et al., 1981. *Theory of fluorescent planar concentrators and experimental results*, J. Lumin. 24/25, pp. 873–876.
4. Verbunt, P. P. C., Kaiser, A., Hermans, K., Bastiaansen, C. W. M., Broer, D. J., Debije M.G., 2009. *Controlling Light Emission in Luminescent Solar Concentrators Through Use of Dye Molecules Aligned in a Planar Manner by Liquid Crystals*. Advanced Functional Materials, 19(17), pp. 2714–2719.
5. Ni, J., Li, J., An, W., & Zhu, T., 2018. *Performance analysis of nanofluid-based spectral splitting PV/T system in combined heating and power application.* Applied Thermal Engineering, 129, pp. 1160–1170.
6. Kurtz, S., 2012. *Opportunities and Challenges for Development of a Mature Concentrating Photovoltaic Power Industry*, Technical Report NREL/TP-5200-43208
7. World Bank, 2017. *New World Bank Tool Helps Map Solar Potential*, World Bank press release,
8. ISO, 2011. *ISO 12543-4:2011: Glass in building – Laminated glass and laminated safety glass – Part 4: Test methods for durability*, ICS : 81.040.20 Glass in building, Edition 2.

Procedura badań ceramicznych materiałów luminescencyjnych do zastosowań w fotowoltaicznych

Piotr Sobik[1,2], Grażyna Kulesza-Matlak[2], Olgierd Jeremiasz[1,2], Anna Sypień[2], Kazimierz Drabczyk[2]

1) Helioenergia sp. z o.o., ul. Rybnicka 68, 44-238 Czerwionka-Leszczyny, piotr.sobik@helioenergia.com
2) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN, ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Streszczenie

Przedstawiona praca skupia się na badaniu materiałów ceramicznych o właściwościach fotoluminescencyjnych. Materiały takie ze względu na swoje unikatowe właściwości mogą być potencjalnie stosowane w modułach fotowoltaicznych jako centra konwersji promieniowania słonecznego w kierunku fal o długościach lepiej dopasowanych do spektrum absorpcji złącza krzemowego ogniwa słonecznego.

Badania dotyczące charakterystyki materiałów i parametrów wytworzonych w ten sposób modułów fotowoltaicznych zostały zrealizowane w Laboratorium Fotowoltaicznym Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie. Prace związane z syntezą i obróbką materiału ceramicznego prowadzono w laboratorium firmy Helioenergia sp. z o.o.

Wstęp

Luminescencyjne koncentratory słoneczne to obiecująca technologia półprzezroczystych systemów oszklenia PV, które można zintegrować z architekturą budynku. Nowe materiały luminescencyjne zwiększyły wydajność LSC do tego stopnia, że mogą one zostać skomercjalizowane w najbliższej przyszłości. Materiały te zapewniają zwiększenie promieniowania docierającego do ogniwa poprzez absorp-

cję światła i następnie jego emisję w stronę ogniwa słonecznego. W konsekwencji większa moc modułu wynika ze zwiększonego prądu na dodatkowo oświetlonym ogniwie. Jednocześnie jeżeli zostanie zapewniona niska cena materiału luminescencyjnego możliwe będzie uzyskanie modułu charakteryzującego się niższym parametrem LCOE (*Levelized Cost of Energy*), co będzie przekładało się na większą wydajność ekonomiczną takiego rozwiązania.

Jednym z obiecujących i tanich luminoforów jest czterokrzemian wapnia i miedzi, $CaCuSi_4O_{10}$ znany również jako błękit egipski i występujący naturalnie w postaci minerału miedzianowego [1]. Jako materiał ozdobny był produkowany już w starożytnym Egipcie 3 tysiące lat p.n.e. [2]. Błękit egipski pozostaje luminoforem, który wykazuje najwyższą wydajność kwantową w widmie NIR (800-1100 nm) [3]. Przesunięcie Stokesa dla tego materiału osiąga 280 nm, co minimalizuje zjawisko ponownej absorpcji. Ponieważ silikonowe ogniwo słoneczne wykazuje zdolność pochłaniania promieniowania w zakresie NIR dla długości fal około 1000 nm, a samo widmo słoneczne po przejściu przez atmosferę jest ubogie w fotony o takiej długości fali, materiał ten jest odpowiednim kandydatem na luminofor wspomagający pracę ogniwa fotowoltaicznego. Jednocześnie zastosowanie materiału tego wymaga jego dodatkowej obróbki taka by uzyskany proszek mógł być zastosowany jako baza emalii, past, farb, lakierów czy tuszy.

Procedura

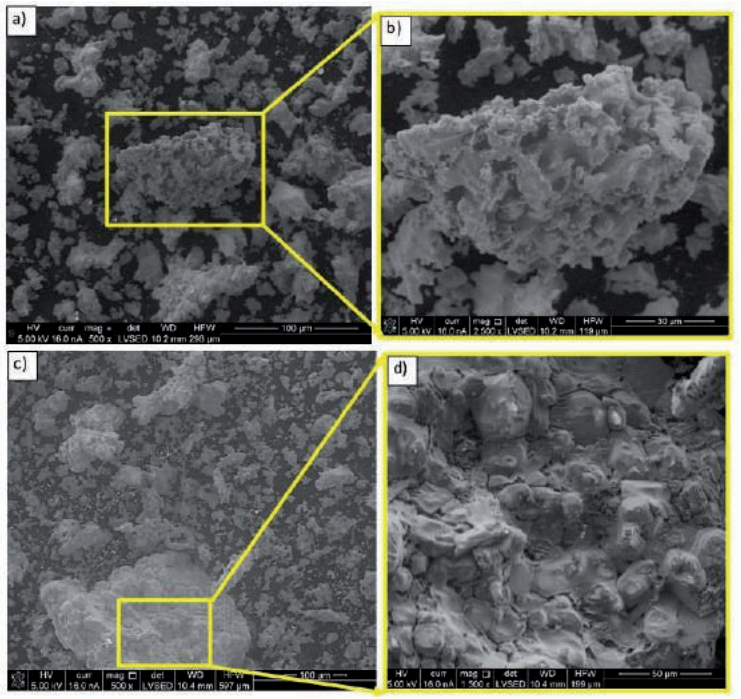
W celu weryfikacji wpływu parametrów syntezy, jej skali oraz następujących obróbek takich jak mielenie czy walcowanie materiał w postaci ceramicznego proszku badany był przy użyciu: (a) skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), (b) obrazowania techniką fotoluminescencji w zakresie NIR (PL), (d) pomiaru charakterystyki prądowo-napięciowej modułu z koncentratorem.

Skaningowa mikroskopia elektronowa

Badania mikrostrukturalne prowadzono przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta 3D FEGSEM wyposażonego w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii EDAX Apollo. Dla wszystkich dostarczonych proszków przeprowadzono badania mikrostrukturalne oraz jakościowe analizy składu chemicznego.

Obserwacje prowadzono wykorzystując obrazy elektronów wstecznych (SE), przy napięciu przyspieszającym 5 kV, w trybie zmiennej próżni. Na rysunku 1 przedstawiono obrazy badanego proszku.Badane proszki cechowały się nieregularnymi

strukturami, o zróżnicowanej geometrii. Bardzo drobne cząstki tworzyły duże, zbite aglomeraty. Przy większym powiększeniu (> 1 500x) obserwowano globularną strukturę z bardzo drobnymi, kulistymi ziarnami badanych proszków (rys. 1 d).



Rys. 1. Mikrofotografia SEM przedstawiająca globularną mikrostrukturę proszku $CaCuSi_4O_{10}$ wykonana przy powiększeniu od 500 do 2 500x

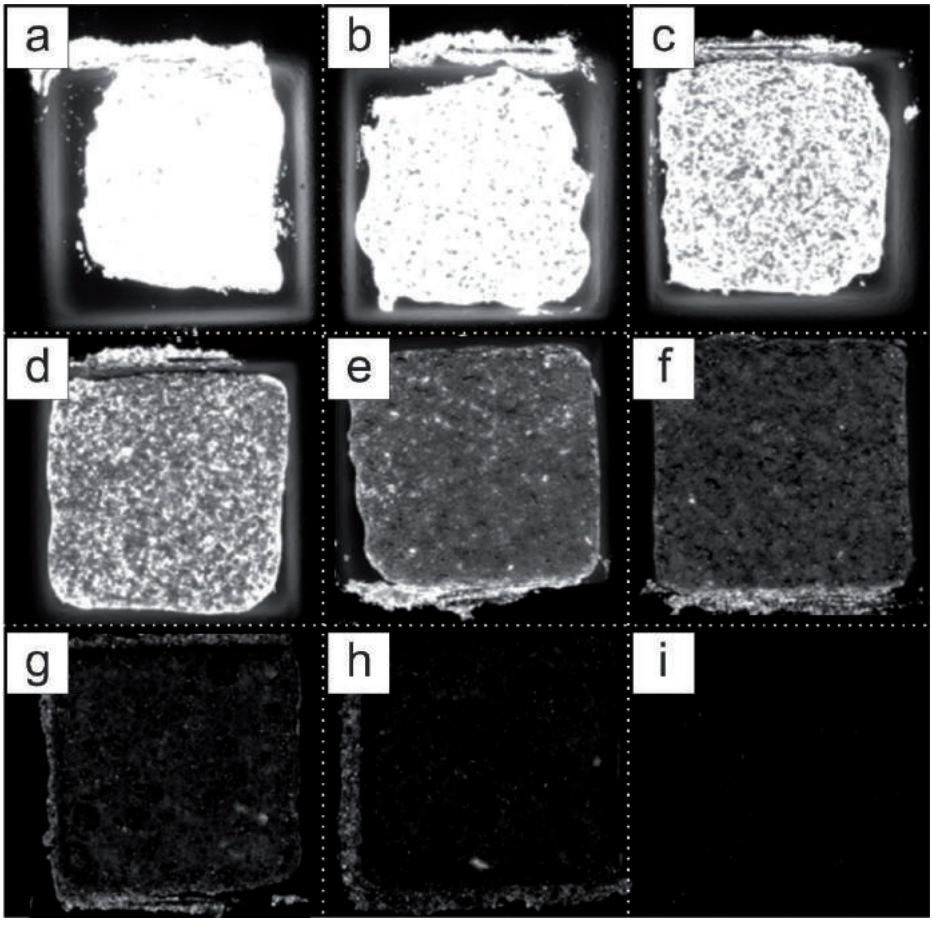
Analizę składu chemicznego wykonano metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego stosując procedurę korekcyjną ZAF, dla której granica wykrywalności wynosi > 0,1 wag.%. Zarejestrowano widma rentgenowskie (mikroanaliza jakościowa) z charakterystycznych punktów zlokalizowanych na powierzchni proszków. Wszystkie wyniki analiz składu chemicznego badanych proszków wykazały obecność krzemu (Si), tlenu (O_2), oraz miedzi (Cu).

Obrazowanie fotoluminescencyjne (PL)

Obrazowanie fotoluminescencyjne zwykle stosowane jest do oceny jakości krzemowych struktur w kontekście niekorzystnej rekombinacji zachodzącej w materiale. W przypadku materiałów luminescencyjnych badanie to jest stosowane do oceny

reakcji luminoforu i emisji promieniowania elektromagnetycznego po wzbudzeniu monochromatycznym promieniowaniem lasera. Detekcja odbywa się na poziomie kamery o określonej czułości i rozdzielczości, która rejestruje fotony pochodzące od wzbudzonej próbki. Jest to szybka i nieniszcząca technika, która pozwala na scharakteryzowanie parametrów elektrycznych z dużą rozdzielczością przestrzenną.

W Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN stosuje się system PlPix Steinbeis Center Photovoltaics PL System, który umożliwia obrazowanie próbek o maksymalnej wielkości 156 mm x 156 mm z rozdzielczością 62 µm/pixel. Dodatkowo system wyposażony jest w obiektyw makro, który pozwala na pomiar próbek o wymiarach do 7 mm x 7 mm z rozdzielczością 2 µm/pixel. Źródłem światła jest laser o mocy 90 W i długości fali 808 nm. Detekcja odbywa się przy użyciu kamery CCD Kodak KAF-16803 o rozdzielczości 8 Mpixel, wyposażonej w soczewkę 50 mm. Na rysunku 2 zobrazowano próbki błękitu egipskiego z frytą szklaną zgodnie z malejącym efektem luminescencyjnym.



Rys. 2. Obrazowanie fotoluminescencyjne błękitu egipskiego w frycie szklanej

Próbki a, b i c (Rys. 2) są predystynowane do dalszych testów na podstawie intensywności emisji promieniowania elektromagnetycznego i uzyskania efektu luminescencyjnego wspomagającego oświetlenie ogniwa słonecznego w module.

Pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej

Pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych uzyskiwany jest poprzez oświetlanie ogniwa słonecznego z koncentratorem stałym źródłem światła i pomiar wartości prądu i napięcia. Na tej podstawie można uzyskać informacje o mocy maksymalnej układu.

Do mierzonej charakterystyki I-V można dopasować model jedno lub dwu diodowy, dzięki czemu można uzyskać rezystancję szeregową i równoległą. Zastosowanie techniki czterech sond (Kelvina) jest niezbędne do poprawnego pomiaru parametrów elektrycznych ogniw słonecznych bez strat mocy związanych z rezystancją przewodów i złączy. Oznacza to, że do przepływu prądu elektrycznego przez ogniwo potrzebne są dwie oddzielne sondy, podczas gdy pozostałe dwie służą do bezpośredniego pomiaru spadku napięcia w ogniwie. W tym systemie mosiężna płytka z polerowaną i złoconą powierzchnią służy jako sonda prądu zwrotnego. Wewnątrz stołu, w jego środkowej części, znajdują się dwie pozłacane sondy napięciowe do styków tylnych ogniw słonecznych. Sondy te są elektrycznie izolowane od stołu. Kontakt z przednią stroną ogniwa słonecznego zapewnia zestaw czterech połączonych pozłacanych teleskopowych sond napięciowo-prądowych.

W Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN stosuje się symulator Photo Emission Tech Inc. SS 200AAA, wyposażony w system PV Test Solutions SS I-V CT-02. Pomiarów dokonuje się w warunkach STC (*standard test conditions*) zdefiniowanych w normie IEC 60904-3 (natężenie oświetlenia 1000 W/m^2, spektrum AM1,5G, temperatura złącza 25 °C)[4]. Dodatkowo do pomiaru wykorzystuje się regulator grzewczo-chłodzący do kontroli temperatury stołu pomiarowego. Odbywa się to poprzez doprowadzenie prądu elektrycznego do zestawu czterech elementów Peltiera o łącznej maksymalnej mocy znamionowej około 280 W. Elementy zostały zamocowane z tyłu stołu pomiarowego. W zależności od kierunku przepływu prądu przez elementy Peltiera stół może być podgrzewany lub chłodzony. System dokonuje pomiaru krzywych I-V w trybie ciągłego oświetlania o określonym natężeniu. Wynikiem pomiaru jest graficzne przedstawienie charakterystyk I-V oraz zestaw danych numerycznych i parametrów ogniwa takich jak: prąd zwarcia I_{sc}, prąd w punkcie mocy maksymalnej I_{mpp}, napięcie obwodu otwartego V_{oc}, napięcie w punkcie mocy maksymalnej V_{mpp}, moc maksymalna P_m, współczynnik wypełnienia charakterystyki (*fill factor*) FF, sprawność konwersji fotowoltaicznej E_{ff}.

W tabeli 1 przedstawiono przyrost mocy maksymalnej względem pomiaru z zasłoniętą powierzchnią luminoforu (pomiar samego ogniwa po przesłoną). Mierzone próbki mają wymiar 25 cm x 25 cm, przy czym próbka S1 charakteryzuje się brakiem koncentratora, a ujemny przyrost mocy wynika z odbijającej powierzchni szkła dookoła ogniwa.

Tabela 1. Parametry elektryczne modułów z LSC (S2-24) i modułu bez modyfikacji (S1)

Próbka	Stężenie błękitu [%]	Układ szkła	Pozycja luminoforu	Max dPmmp [mW]
S1	0	44,6	Wewnątrz	-7,25
S2	5	44,6	Wewnątrz	7,95
S3	10	44,6	Wewnątrz	10,25
S4	20	44,6	Wewnątrz	21,95

Aplikacyjny charakter badań

Prezentowana praca jest częścią rozprawy doktorskiej zrealizowanej w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy" Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Dz. U. poz. 873). Projekt ten dofinansowany został ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Zgodnie z wytycznymi programu wyniki prac wykazywać miały wysoki potencjał aplikacyjny. Wyniki te są obecnie w praktyce wdrażane przez firmę Helioenergia sp. z o.o.

Dotychczasowa współpraca z jednostkami naukowymi

Firma Helioenergia sp. z o.o. swoje badania prowadzi w ramach szerokiej współpracy z jednostkami naukowymi takimi jak: Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Instytut Fizyki PAN, Instytut Metali Nieżelaznych, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Krakowski Instytut Technologiczny, Państwowy Zakład Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy, Akademia Górniczo-Hutnicza, Politechnika Śląska, Politechnika Warszawska czy Uniwersytetem Rolniczym w Krakowie. Firma realizuje w ramach konsorcjów dofinansowywane projekty B+R, jak i projekty własne.

Podsumowanie

Materiały luminescencyjne wykazują wysoki potencjał aplikacyjny w modułach fotowoltaicznych. W inżynierii materiałowej możliwe jest dość precyzyjne określanie właściwości i skuteczność LSC na podstawie kliku metod badawczych. Charak-

teryzacja i selekcja materiałów o pożądanych właściwościach luminescencyjnych opiera się o pomiar wielkości ziaren na etapie badania właściwości samego proszku. Kolejnym etapem jest wprowadzenie materiału potencjalnie wytypowanego jako skuteczny koncentrator luminescencyjny do układu z ogniwami słonecznymi. Na przykładzie błękitu egipskiego jest to mieszanie z frytą szklaną. Potwierdzenie zdolności luminescencyjnych odbywa się poprzez obrazowanie fotoluminescencyjne samego szkła z luminoforem. Ostateczne potwierdzenie efektu luminescencyjnego i określenie jego wpływu na działanie ogniw słonecznych może zostać bezpośrednio zweryfikowane przez wyznaczenie sprawności kwantowej i charakterystyki prądowo-napięciowej modułu fotowoltaicznego.

Błękit egipski jako koncentrator luminescencyjny ma ograniczone zdolności do poprawy własności modułów PV. Sam materiał wykazuje zadowalające własności luminescencyjne, co pokazują badania obrazowania fotoluminescencyjnego. Jednakże sposób połączenia LSC z modułem PV w postaci łączenia proszku błękitu egipskiego z frytą szklaną poprawia, ale w sposób nieuzasadniony ekonomicznie własności urządzeń fotowoltaicznych. Ocena takiego materiału LSC jest zatem składową wielu elementów i wykorzystania szeregu technik badawczych, które dopiero jako całość mogą określić potencjał do wykorzystania danego materiału w elementach fotowoltaicznych lub sposobu ich wprowadzenia do modułów PV.

Podziękowania

Przedstawione prace realizowane były w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Doktorat wdrożeniowy".

Literatura

1. Pabst A. (1959). Structures of some tetragonal sheet silicates, Acta Crystallogr., 12, pp. 733-739.
2. Accorsi G., Verri G., Bolognesi M., Armaroli N., Clementi C., Miliani C., & Romani A. (2009). The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue). Chemical Communications, (23), pp. 3392–3394.
3. Berdahl P., Boocock S. K., Chan G. C.-Y., Chen S. S., Levinson R. M., and Zalich M. A. (2018). High quantum yield of the Egyptian blue family of infrared phosphors ($MCuSi_4O_{10}$, M = Ca, Sr, Ba), Journal of Applied Physic 123, 193103.
4. IEC (2019) Photovoltaic devices – Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data.

Symulator promieniowania słonecznego, analiza numeryczna i eksperymentalna

Bartosz Stanek[1], Łukasz Bartela[2], Daniel Węcel[3]

1) Politechnika Śląska, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, bartosz.stanek@polsl.pl
2) Politechnika Śląska, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, lukasz.bartela@polsl.pl
3) Politechnika Śląska, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, daniel.węcel@polsl.pl

Streszczenie

Praca przedstawia analizę numeryczną i eksperymentalną działania symulatora słonecznego, który wykorzystywany może być do badania różnych technologii solarnych. Prezentowany symulator promieniowania zbudowany jest z 18 źródeł metalohalogenkowych, każdy o mocy 575 W. Źródła światła, w zależności od potrzeb mogą być rozmieszczone w różnych konfiguracjach. Uzmienniana może być również odległość symulatora od badanego urządzenia oraz stopień rozproszenia promieniowania.

Pomiary eksperymentalne symulatora, polegały na analizie rozproszenia promieniowania na powierzchni płaskiej, za pomocą pomiaru natężenia promieniowania przez pyranometr.

Badania numeryczne polegały na stworzeniu modelu odzwierciedlającego pracę urządzenia. Model wykonano przy pomocy oprogramowania APEX, który do analizy rozkładu i odbicia promieniowania wykorzystuje metodę Monte Carlo.

Wyniki analizy wskazują na wysoką zgodność modelu numerycznego i rzeczywistego oraz wskazują na możliwość wykorzystania tego urządzenia na badania technologii solarnych.

Wstęp

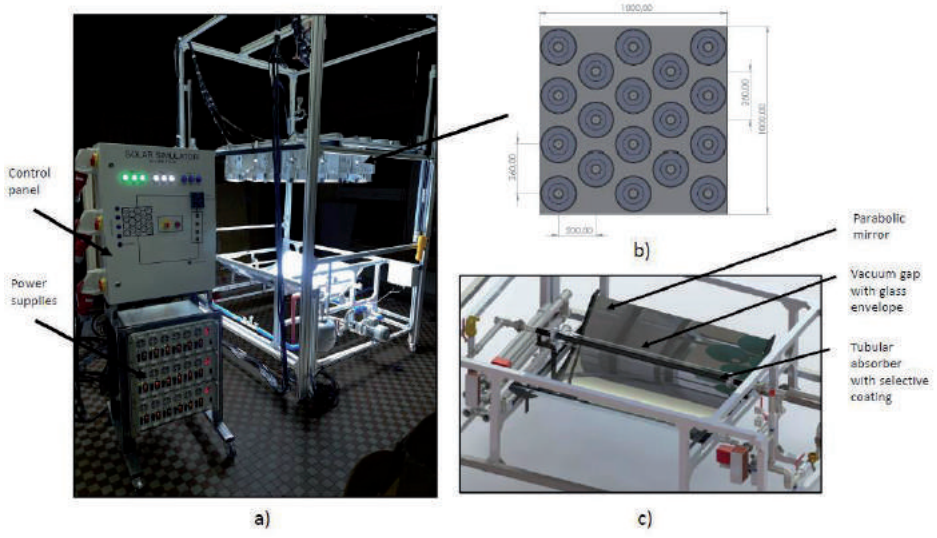
Symulatory promieniowania słonecznego to urządzenia umożliwiające badanie różnych technologii solarnych w stałych i powtarzalnych warunkach. Promieniowania symulowane może mieć charakter bezpośredni lub rozproszony. Istotnym

czynnikiem symulowanego promieniowania jest jego zgodność spektralna z promieniowaniem naturalnym. Wskaźnik ten wraz z jednorodnością promieniowania na powierzchni oświetlanej oraz stabilność promieniowania określana jest przez odpowiednie normy. Źródła światła, charakteryzujące się najwyższą zgodnością z promieniowaniem naturalnym są lampy ksenonowe oraz metalohalogenkowe. Istnieją również symulatory wykorzystujące technologie LED, są to jednak urządzenia wykorzystywane głównie do badania paneli fotowoltaicznych.

Celem naszych badań było zaprojektowania takiego urządzenia, które wykorzystać można zarówno do badań solarnych technologii termalnych, jak i paneli fotowoltaicznych. Artykuł prezentuje budowę oraz opis możliwości pracy symulatora promieniowania słonecznego

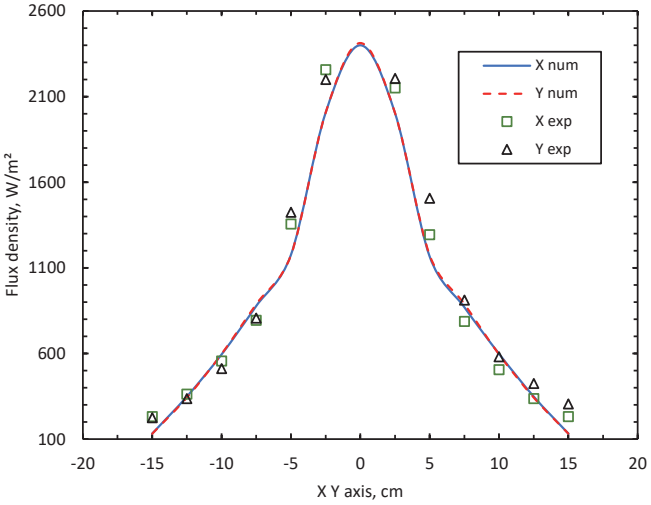
Wyniki

Rysunek 1 przedstawia stanowisko badawcze, w konfiguracji do badania rozkładu promieniowania na powierzchni 1x1 metr. W tym przypadku analizowano współpracę symulatora promieniowania oraz parabolicznego koncentratora promieniowania słonecznego. Maksymalna moc pobierana przez symulator promieniowania wynosi 10,35 kWe. Może być ona odpowiednio mniejsza poprzez wygaszanie poszczególnych źródeł do 60% mocy lub całkowite wyłączanie.



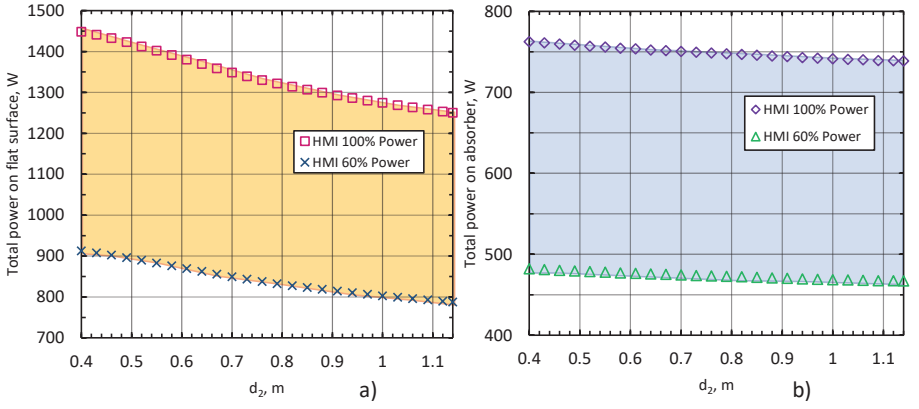
Rys. 1. Budowa symulatora promieniowania słonecznego: a) stanowisko badawcze, b) przykładowe rozmieszczenie reflektorów, 3) paraboliczny koncentrator promieniowania słonecznego

Zgodność promieniowania modelu numerycznego i eksperymentu dla jednego reflektora przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zgodność rozkładu promieniowania dla modelu numerycznego i eksperymentu

Rysunek 3 przedstawia maksymalną możliwą wydajność symulacji promieniowania przy założeniu wszystkich włączonych źródeł światła i wysokiej kolimacji wiązki, która wymagana jest przy badaniu koncentratorów promieniowania. Moc doprowadzona do analizowanej powierzchni płaskiej, na przykład modułu panelu fotowoltaicznego, może zawierać się w przedziale od 800 W do około 1450 W. Przy większym rozproszeniu promieniowania przez źródła światła może być ona odpowiednio mniejsza.



Rys. 3. Wyniki zmiany odległości symulatora od powierzchni oświetlanej a) zmiana całkowitej mocy doprowadzonej do płaskiej powierzchni oświetlanej, b) zmiana mocy doprowadzonej do absorbera rurowego

Każdorazowo przed badaniem danego urządzenia, wykonywana jest analiza promieniowania na powierzchni płaskiej, co umożliwia otrzymanie wiarygodnych i miarodajnych wyników.

Aplikacyjny charakter badań

Symulator promieniowania słonecznego może znaleźć swoje zastosowanie w badaniu różnego typu urządzeń solarnych. Poprzez możliwą powtarzalność i stabilność promieniowania symulowanego, badania mogą być wielokrotnie wykonywane dla identycznych warunków, a sprawności urządzeń porównywane.

Podsumowanie

Prezentowane urządzenie charakteryzuje się wysoką zgodnością promieniowania symulowanego z promieniowaniem naturalnym, a także dużą elastycznością pracy. Umożliwia ona badanie miedzy innymi paneli fotowoltaicznych w warunkach zbliżonych do warunków standardowych, a także wyznaczaniu ich wydajności.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu OPUS 2018/29/B/ST8/02406, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. IEC 60904-9 Standard:2007 Photovoltaics devices – Part 9: Solar simulator performance requirements.
2. Bartela, Ł., Stanek, B., Węcel, D., Skorek-Osikowska, A. A solar simulator numerical modeling for heat absorption phenomenon research in a parabolic trough collector. Int J Energy Res. 2021; 1-14. https://doi.org/10.1002/er.6585.
3. Stanek B., Bartela Ł., Węcel D., Skorek-Osikowska A. Research on Spatial Non-Uniformity of Power Distribution for Solar Radiation Simulation, 12th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-12), Book of abstracts, 199, ISBN 978-605-031-354-3.

Nieorganiczne materiały perowskitowe i ich struktury

Zbigniew Starowicz[1], Katarzyna Gawlińska-Nęcek[1], Marek Lipiński[1]

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, z.starowicz@imim.pl,

Streszczenie

Tematyka wystąpienia obejmuje tematykę nieorganicznych materiałów perowskitowych, koncentrując się na aspektach poprawy mikrostruktury warstw perowskitowych o wybranym składzie. Prace obejmują także symulacje struktury ogniw perowskitowych oraz badania ich komponentów.

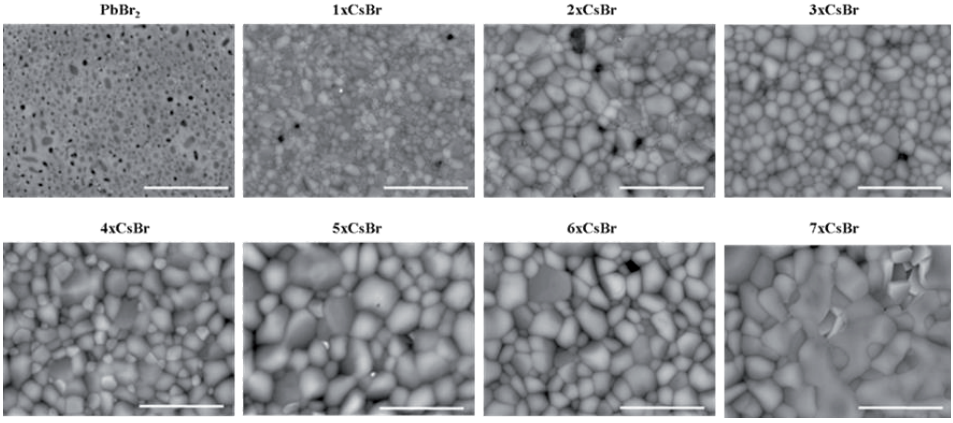
Wstęp

Ogniwa perowskitowe są wiodącym kierunkiem badań w dziedzinie fotowoltaiki w ostatnich 8 latach. Przemawiać może za tym liczba artykułów naukowych w tej tematyce sięgająca kilku tysięcy pozycji rocznie. Wspaniałe właściwości optoelektroniczne materiałów perowskitowych, jak wysoki współczynnik absorpcji oraz wysoka tolerancja defektów, pozwoliły w krótkim okresie czasu na osiągnięcie bardzo wysokich wydajności. W 2020 roku rekordowe ogniwa perowskitowe przekroczyły próg 25% sprawności [1], będąc trzecim po GaAs i mono-Si rekordem dla ogniw jednozłączowych, a tym samym stając się najbardziej obiecującą z nowych technologii ogniw. Wysoka sprawność w połączeniu z faktem, że dobrej jakości materiały można otrzymać za pomocą tanich i prostych technologii jak powlekanie obrotowe, drukowanie czy „sprayowanie”, czyni te ogniwa bardzo atrakcyjnymi z punktu widzenia aplikacyjnego. Na drodze do wdrożenia stoi jednak problem wielopoziomowej niestabilności ogniw perowskitowych. Jednym z kluczowych jej aspektów jest obecność organicznej części hybrydowych materiałów perowskitowych, jak kation metyloamoniowy, który jest lotny i silnie reaguje z wodą [2]. Niniejsze prace koncen-

trują się wokół materiałów perowskitowych stosując podejście od strony całkowicie nieorganicznych związków.

Wyniki

Wyniki prac obejmują materiał perowskitowy, który zamiast kationu organicznego w pozycji A zawiera kation cezu. Wyjściowym materiałem jest $CsPbBr_3$ o wysokiej przerwie energetycznej, który to ze względu limity rozpuszczalności komponentów został osadzany metodą sekwencyjną, polegającą na wielokrotnym nanoszeniu bromku cezu na podłoże z bromkiem ołowiu (rys. 1). W celu wyeliminowania toksycznego rozpuszczalnika DMF (*N-dimetyloformid*) prowadzono prace nad osadzaniem z wykorzystaniem DMSO. Obserwacje mikrostrukturalne dają się skorelować ze zmianami składu fazowego oraz zwiększającej się absorpcyjności – transmitancja światła w zakresie zbliżonym do przerwy energetycznej spada z 60 do od 6%.



Rys. 1. Rozwój mikrostruktury w kolejnych cyklach metody sekwencyjnej – podziałka 3 µm

W dalszej kolejności przeprowadzono modyfikację składu w pozycji halogenku, podstawiając do 33% jodu w celu zmniejszenia przerwy energetycznej. Zastosowanie powyższej metody dla 33% zawartości jodu powoduje znaczącą segregację mikrostrukturalną i fazową. Dlatego w dalszej części podjęto liczne próby optymalizacji dla metody jednostopniowej wykorzystując techniki, jak hotcasting oraz antysolvent. Wykonano też pierwsze ogniwa osiągając sprawność ok. 3%.

Dodatkowo wykonano symulacje struktury ogniwa z CsPbBr3. Wyznaczono optymalne grubości absorbera perowskitowego ~350, 450 i 700 nm w zależności od długości drogi dyfuzji nośników mniejszościowych odpowiednio 0,2, 0,7 i 2,2 µm. Wskazano także konieczność zmniejszenie rekombinacji na interfejsie z ETL jako

kluczowy obszar poprawy. Potencjalna sprawność tych ogniw to 9%. Prowadzono także prace nad pozostałymi komponentami ogniwa. Zoptymalizowana grubość warstwy mezoporowatej wynosi ~40 nm. Wykonano pomiary starzeniowe z w trybie ISOS-D-1 potwierdzające stabilność ogniw.

Aplikacyjny charakter badań

Potencjał do osiągania wysokich sprawności ogniw peroskitowych w połączeniu z faktem, że dobrej jakości materiały można otrzymać za pomocą tanich i prostych technologii jak powlekanie obrotowe, drukowanie czy „sprayowanie" czyni ogniwa te bardzo atrakcyjnymi z punktu widzenia aplikacyjnego. Badanie stanowią wprowadzenie do dalszego rozwoju technologii.

Podsumowanie

Badania obejmują prace nad ogniwami bazie nieorganicznych materiałów perowskitowych jak $CsPbBr_3$ oraz pochodne, które powinny cechować się podwyższoną stabilnością. Osiągnięto sprawność eksperymentalną powyżej 3% na tle teoretycznej wynoszącej 9%.

Podziękowania

Badania finansowane w ramach prac statutowych Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk "Rozwój nowych materiałów do ogniw i modułów fotowoltaicznych" Z-2/2020 oraz w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (2018/31/B/ST8/03294) „Otrzymywanie i charakterystyka nowych materiałów do perowskitowych ogniw słonecznych".

Literatura

1. Tabela NREL, 2020, https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html
2. Wali, Q. et al., 2020, Advances in stability of perovskite solar cells, Organic Electronics 78 105590.

Barwnikowe ogniwo słoneczne zintegrowane z dachówką ceramiczną

Marek Szindler[1], Magdalena Szindler[2], Anna Tomiczek[1]

1) Laboratorium Naukowo – Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice, marek.szindler@polsl.pl
2) Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, magdalena.szindler@polsl.pl

Streszczenie

Jednym z ważnych kierunków badawczych w dziedzinie fotowoltaiki jest jej integracja z budownictwem (BIPV). Integracja systemu fotowoltaicznego z budynkiem pozwala obniżyć koszty instalacji i zoptymalizować wykorzystaną przestrzeń. Jednym z ciekawych kierunków badań jest próba integracji barwnikowych ogniw słonecznych. Oprócz ciekawych własności optycznych i elektrycznych charakteryzują się również walorami estetycznymi, które w architekturze i budownictwie również nie pozostają bez znaczenia. W klasycznym układzie podstawą ich konstrukcji jest szkło z transparentną warstwą przewodząca (TCL). W artykule przedstawiono możliwość zastąpienia klasycznej szklanej przeciwelektrody elektrodą, której elementem jest dachówka ceramiczna. Jednym z kamieni milowych jaki osiągnięto było opracowanie transparentnej warstwy przewodzącej (TCO) na ceramicznej płytce. W celu określenia podstawowych własności wytworzonych eksperymentalnych nanokrystalicznych ogniw fotowoltaicznych użyto systemu do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych. Uzyskano ogniwa o sprawności powyżej 4%.

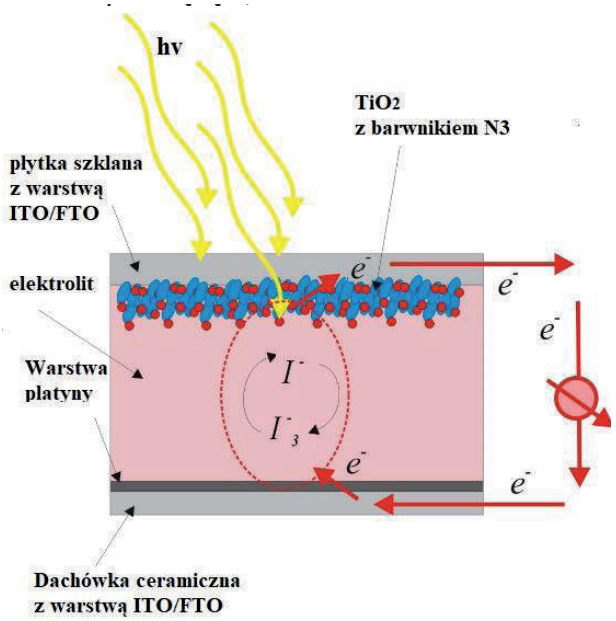
Wstęp

Historia modułów PV instalowanych na budynkach rozpoczęła się w latach 70. XX wieku. Początkowo moduły fotowoltaiczne podłączano bądź montowano na bu-

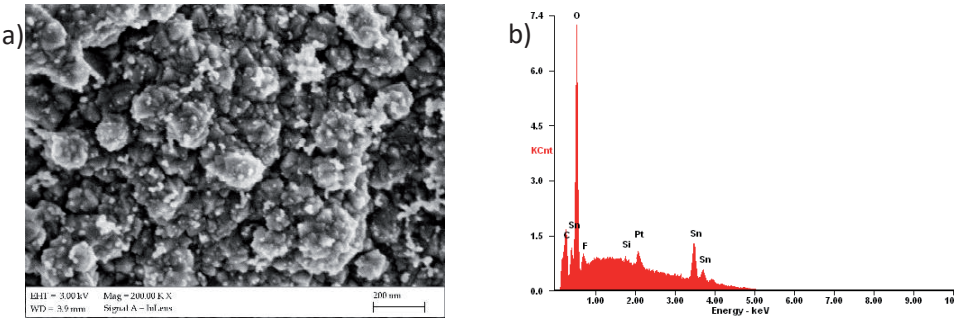
dynkach znajdujących się w fazie budowy, gdzie nie było dostępu do tradycyjnej energii elektrycznej. Dopiero w latach 80. XX wieku zaprezentowano pierwsze moduły montowane na dachach budynków jednorodzinnych [1-2]. Koncepcja fotowoltaiki zintegrowanej z budownictwem (z ang. *Building Integrated Photovoltaics* -BIPV) polega na bezpośrednim zastosowaniu modułów PV w budynkach, jako elementów stanowiących alternatywę dla tradycyjnych konstrukcji budowlanych takich jak pokrycia dachowe oraz systemy elewacyjne [1-2]. Można wyróżnić kilka produktów w zakresie zintegrowanej fotowoltaiki. Jednym z nich są cienkowarstwowe ogniwa w postaci folii [1]. Powyższe rozwiązanie charakteryzuje się niewielki ciężarem własnym, jednak jest mało odporne na zewnętrzne czynniki atmosferyczne. Rozwiązanie to może być stosowane jako elementy elewacji. Innym rozwiązaniem są ogniwa montowane na dachówkach lub częściowo zastępujące dachówki, oparte na bazie krzemowych ogniw fotowoltaicznych [3-4].W niniejszej pracy zaproponowano wytworzenie barwnikowego ogniwa słonecznego warstwa po warstwie na ceramicznej dachówce. Celem prowadzonych badań było zminimalizowanie kosztu wytwarzania aktywnych fotowoltaicznie elementów budownictwa i uproszczenie procesuich wytwarzania. Cel ten osiągnięto poprzez zastosowanie przeciwelektrodyw postaci ceramicznej płytki klinkierowej oraz osadzenia wybranych warstw,w tym platyny metodą sitodruku. Sitodruk nie wymaga drogiegoi skomplikowanego sprzętu oraz stosowania wysokich temperatur.

Wyniki

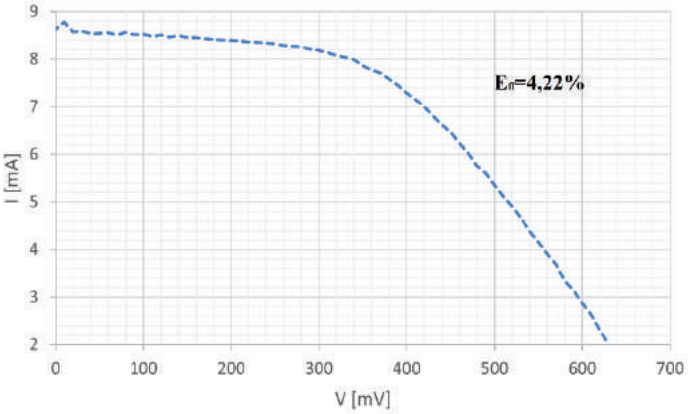
W ramach badań wytworzono nowatorskie barwnikowego ogniwo fotowoltaiczne na powierzchni dachówki ceramicznej. Na dachówce, która stanowi fragment przeciwelektrody ogniwa, warstwa po warstwie zbudowano barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne (rys. 1). Kamieniem milowym, jaki osiągnięto, było opracowanie transparentnej warstwy przewodzącej (TCO) na ceramicznej płytce (rys. 2). Opracowano równomierne warstwy o transparentności powyżej 85% oraz przewodności zbliżonej do komercyjnie dostępnych warstw. Warstwy tlenku indowo-cynowego (ITO) oraz tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO) osadzono metodami rozpylania magnetronowego (PVD) oraz atomizacji. Następnie metodą sitodruku osadzono warstwę platyny. Do opisu własności poszczególnych warstw ogniwa barwnikowego, ze względu na nanometryczny rozmiar wytworzonych elementów wykorzystano nowoczesne metody badawcze, przede wszystkim pozwalające na obrazowanie (AFM, SEM) oraz analizę (spektrometria UV-Vis, FTiR, Raman). Następnie wykonano eksperymentalne ogniwo słoneczne. Uzyskano sprawność wynoszącą 4,22%.



Rys. 1. Zintegrowane barwnikowe ogniwo słoneczne



Rys. 2. Obraz SEM powierzchni (a) oraz widmo EDS (b) dachówki ceramicznej z naniesioną warstwą FTO oraz platyną



Rys. 3. Charakterystyki prądowo-napięciowe zintegrowanego barwnikowego ogniwa słonecznego

Aplikacyjny charakter badań

W wyniku zrealizowanych prac badawczych powstały dwa zgłoszenia patentowe P.4334A1 (Dachówka fotowoltaiczna i sposób jej wytwarzania) oraz P.436270 (Fotowoltaiczna ceramiczna płytka klinkierowa i sposób jej wytwarzania). Gotowość wdrożeniowa rozwiązania/technologii wg klasyfikacji NCBiR-u (tzw. klasyfikacja TRL), w ocenie twórców jest na poziomie 3 – Laboratoryjne potwierdzenie krytycznych elementów technologii. Wyniki wykonanych badań stanowią solidną i bogatą bazę oraz perspektywę do prowadzenia dalszych analiz i poszukiwań w obszarach zastosowania zintegrowanych barwnikowych ogniw fotowoltaicznych w budownictwie – ang. *Building Integrated Photovoltaic Composites*.

Podsumowanie

W ramach wykonanych badań wytworzono barwnikowe ogniwo słoneczne z przeciwelektrodą, której elementem jest dachówka ceramiczna. W tym celu w pierwszej kolejności opracowano warstwy powierzchniowych FTO i ITO osadzone metodami PVD i atomizacji na powierzchni ceramicznej płytki. Uzyskano równomierne i ciągłe warstwy o transparentności powyżej 85%, co potwierdzono badaniami SEM i spektroskopii UV/VIS. Zbadano wpływ struktury i składu chemicznego kolejnych warstw na własności zintegrowanych barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. W wyniku wykonanych badań opracowano fotowoltaiczną dachówkę ceramiczną, której sprawność wynosi powyżej 4%. Wyniki wykonanych badań stanowią

solidną i bogatą bazę oraz perspektywę do prowadzenia dalszych analiz i poszukiwań w obszarach zastosowania barwnikowych ogniw fotowoltaicznych w budownictwie (BIPV).

Literatura

1. Jelle, B.P.; Breivik, C.; Røkenes, H.D., 2012 Building integrated photovoltaic products: A state-of-the--art review and future research opportunities, Solar Energy Mater. Solar Cells, 100, pp. 69–96 . DOI: 10.1016/j.solmat.2011.12.16.
2. Yen-Chieh Huang i inni, 2014, Development of building integrated photovoltaic (BIPV) system with PV ceramic tile and its application for building façade, Energy Procedia, 61, pp. 1874-1878. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.12.232.
3. M. Debbarma i inni, 2017, Comparison of BIPV and BIPVT: A review. Resource-Efficient Technologies, 207, 3, pp. 263-271. DOI: 10.1016/j.reffit.2016.11.013.
4. De Santoli, L. Guidelines on energy efficiency of cultural heritage. Energy Build. 2015, 86, 534–540. Heinstein, P.; Ballif, C.; Perret-Aebi, L.-E.E. Building integrated photovoltaics (BIPV): Review, potentials, barriers and myths. Green 2013, 3, pp. 125–156.

Pochodne azaheterocykliczne – synteza i charakterystyka optyczna pod kątem zastosowania w fotowoltaice

Katarzyna Wojtasik

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Katedra Fizyki, ul. Podchorążych 1
30-084 Kraków, katarzyna.wojtasik@pk.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wstępnych nowego barwnika z grupy związków azaheterocyklicznych pod kątem jego potencjalnego zastosowania w fotowoltaice. Pochodna 1-fenylo-3-(*p*-hydroksyfenylo)-1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksaliny w roztworze tetrahydrofuranu charakteryzuje się pasmem absorpcji w zakresie światła widzialnego (λ_{abs} = 460 nm) a wzbudzony światłem UV emituje w zakresie światła żółtego (λ_{PL} = 570 nm). Metodą zol-żel i techniką dip-coating wytworzono cienkie warstwy porowatej krzemionki i porowatej krzemionki z wprowadzonym do niej barwnikiem na etapie formowania zolu . Warstwy z zimmobilizowanym barwnikiem w porowatej krzemionce dają sygnał w transmisji a także wykazują fotoluminescencję w podobnych zakresach długości fal jak roztwory barwnika w tetrahydrofuranie.

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się intensywny wzrost zainteresowania pozyskiwaniem energii z odnawialnych źródeł energii (OZE). Jednym z nich jest energia świetlna, którą dzięki efektowi fotowoltaicznemu, można przekształcić w energię elektryczną. Od kilkudziesięciu lat w wielu ośrodkach naukowych na świecie rozwijane są technologie wytwarzania ogniw fotowoltaicznych których obecnie najbardziej popularne w zastosowaniach są ogniwa krzemowe (udział na rynku ok. 82%), których ceny są nadal wysokie. W celu opracowania rozwiązań tańszych

fotoogniw, które będą mogły być powszechnie stosowane, a których wytwarzanie będzie mniej uciążliwe dla środowiska poszukuje się nowych materiałów, które pozwolą sprostać tym wymaganiom. Jednymz nowych kierunków rozwoju fotowoltaiki są organiczne ogniwa słoneczne. Głównymi zaletami tego typu ogniw są biodegradowalność oraz niskie koszty wytwarzania w porównaniu z ogniwami krzemowymi, natomiast wadami – niestabilność chemiczna, nad którą nieustannie prowadzi się badania.

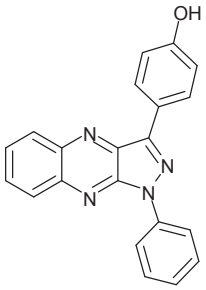
Układy azaheterocykliczne takie jak pochodne pirazolu, chinoliny, chinoksaliny czy benzoksazolu wykazują właściwości , jak i fotofizyczne (absorpcja w zakresie promieniowania widzialnego, emisję promieniowania, wysokie wydajności kwantowe fluorescencji, czasy życia fluorescencji) [1, 2]. Dzięki odpowiednim właściwościom fotofizycznym, są przedmiotem badań do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych w tym m.in. w urządzeniach fotowoltaicznych [3, 4]. Jednymi z takich układów są pochodne 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoksalin (PQX), które zastosowane w jednowarstwowych komórkach fotowoltaicznych wykazały dobrą efektywność urządzeń zbudowanych z ich udziałem [5].

Technika cienkowarstwowa umożliwia modyfikacje powierzchni różnych materiałów, zwiększając ich odporność mechaniczną, chemiczną i podwyższając walory estetyczne. Cienkie warstwy dielektryczne o określonych właściwościach optycznych znajdują liczne zastosowania w wielu dziedzinach techniki, jak optyka, elektronika czy fotowoltaika. Warstwy krzemionkowe można nakładać w celach ochronnych, antyrefleksyjnych, a także samoczyszczących [6]. Metoda zol-żel jest jedną z metod wytwarzania materiałów, należąca do technik bottom-up. Jest chemicznym sposobem wytwarzania materiałów z fazy ciekłej. W metodzie tej można wyróżnić etap wymieszania składników, proces hydrolizy prowadzący do powstania zolu, proces polimeryzacji prowadzący do powstania żelu i etap suszenia i odparowywania rozpuszczalników, prowadzący do powstania kserożelu lub aerożelu. Metoda zol-żel jest metodą o bardzo dobrej powtarzalności wyników i nie wymagającą drogich układów technologicznych. Warstwy mogą być nakładane techniką dip-coating, która jest jednym z najbardziej popularnych sposobów nanoszenia cienkich warstw na podłoża. Jej zaletą jest możliwość kontroli grubości poprzez szybkość wynurzania podłoża z zolu.

W prezentowanej pracy przedstawiono nową pochodną PQX oraz wyniki jej charakteryzacji optycznej zarówno w roztworze oraz zaimpregnowaną w cienkiej warstwie krzemionkowej.

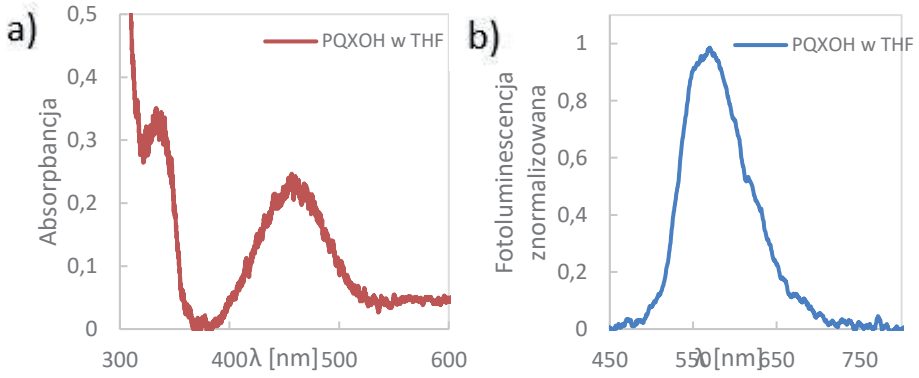
Wyniki

Na drodze dwuetapowej syntezy uzyskano nową pochodną PQX (rys. 1).



Rys. 1. Struktura układu 1-fenylo-3-(p-hydroksyfenylo)-1H-pirazolo[3,4-b]chinoksaliny (PQXOH)

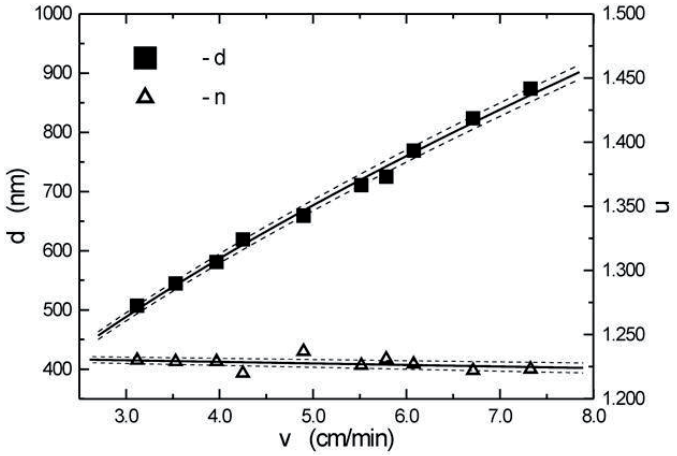
Dla roztworów PQXOH w tetrahydrofuranie (THF) wykonano pomiary absorpcji UV-Vis i fotoluminescencji, których wyniki przedstawiono na rys. 1. Badany układ wykazuje dwa pasma absorpcyjne: w bliskim nadfiolecie i w niebieskiej części zakresu widzialnego. W widmie widać pasmo odpowiadające za przejście $S_0 \rightarrow S_1$, z maksimum leżącym przy 460 nm. Z kolei układ ten wzbudzony promieniowaniem ultrafioletowym, emituje w roztworze THF promieniowanie w zakresie żółtym przy długości fali 570 nm.



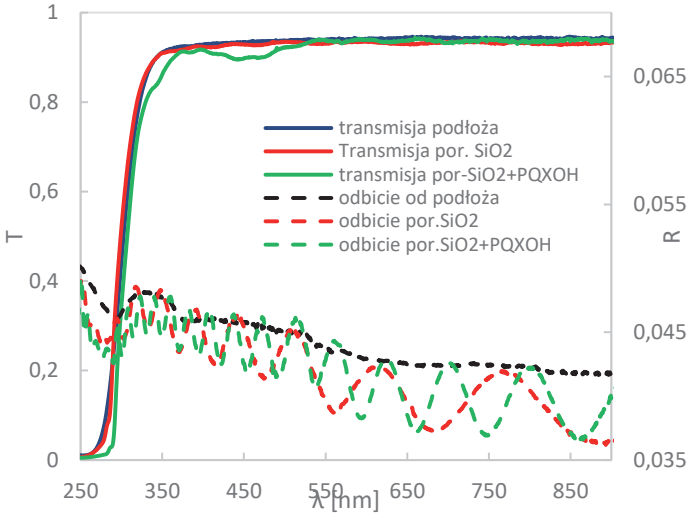
Rys. 1 Absorpcja (a) i fotoluminescencja (b) badanej struktury PQXOH w roztworze THF

W celu poszerzenia wiedzy na temat właściwości optycznych barwnika, wprowadzono go do zolu krzemionkowego a następnie techniką dip-coating wytworzono cienkie warstwy na szklanych podłożach sodowo-wapniowych. Przykładową charakterystykę technologiczną wpływu szybkości wynurzania podłoża na parametry porowa-

tej warstwy krzemionkowej zaprezentowano na rys. 2. Charakterystyka ta prezentuje zależność grubości (*d*) i współczynnika załamania (*n*) uzyskanych warstw od szybkości wynurzania (*v*) podłoży z zolu metoda dip-coating i wygrzewanych w temperaturze 500°C. Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że współczynnik załamania warstwy w minimalnym stopniu zmienia się wraz z szybkością wynurzania podłoży z zolu, natomiast uzyskane eksperymentalne grubości warstw aproksymowano funkcją $d=Av^a$. Warstwy z uwięzionym barwnikiem w matrycy porowatej krzemionki wygrzewane były w temperaturze 200 °C, w której barwnik nie uległ degradacji.

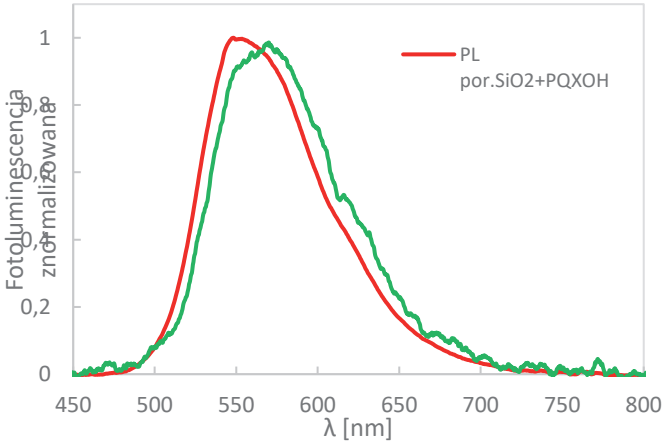


Rys. 2. Przykładowa charakterystyka technologiczna warstw porowatej krzemionki



Rys. 3 Charakterystyki transmisyjne i odbiciowe warstw porowatej krzemionki i warstw porowatej krzemionki z zaimpregnowanym barwnikiem PQXOH

Wytworzonym warstwom zmierzono transmitancję i reflektancję (rys. 3). Analizując charakterystyki transmisji warstw porowatej krzemionki oraz z zaimpregnowanym układem PQXOH stwierdzono, że powyżej 550 nm oba rodzaje warstw wykazują wysoką transmisję. Poniżej 550 nm dla charakterystyki warstwy porowatej krzemionki z barwnikiem PQXOH widać pojawiające się minimum interferencyjne przy długości fali 450 nm, które jest odpowiedzią na obecność barwnika w matrycy krzemionkowej. Im warstwa grubsza tym minimum jest większe. Z kolei analiza widma odbiciowego pozwala stwierdzić, że powyżej 560 nm maksima interferencji leżą na charakterystyce odbiciowej podłoża sodowo-wapniowego, co wskazuje na homogeniczność warstwy. Warstwom z zaimpregnowanym układem PQXOH zmierzono także fotoluminescencję i porównano z wynikami otrzymanymi dla roztworu PQXOH (rys. 4). Badana PQXOH immobilizowana poprzez wprowadzenie do matrycy porowatej krzemionki, po wzbudzeniu światłem z zakresu ultrafioletowego, emituje w zakresie światła widzialnego zielono-żółtego, w zakresie spektralnym nieznacznie niższym (550 nm), niż w roztworze THF. Prawdopodobnie ma to związek z efektem solwatochromowym rozpuszczalnika.



Rys. 4. Fotoluminescencja PQXOH w roztworze THF i uwięziony w matrycy z porowatej krzemionki

Aplikacyjny charakter badań

Prezentowane wyniki są efektami badań wstępnych laboratoryjnych, jednakże charakteryzują się wysokim potencjałem aplikacyjnym. Prowadzone będą dalsze badania nad optymalizacją układów azaheterocyklicznych oraz immobilizowania innych matryc, jak np. TiO_2, ZnO danym barwnikiem.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki dla pochodnej PQXOH dają podstawy do prowadzenia dalszych badań jego właściwości fotofizycznych, jak i kontynuacji badań w kierunku możliwości aplikacyjnych tego układu zarówno w charakterze warstwy aktywnej, jak i uwięzionego w cienkiej warstwie.

Podziękowania

Praca sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant Dec--2017/25/B/ST7/02232.

Literatura

1. Wojtasik, K., 2018, Properties and application of 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoxaline derivatives, Przemysł Chemiczny, 97, 1046-1050.
2. Uchacz, T., Wojtasik, K., Szlachcic, P., Gondek, E., Pokladko – Kowar, M., Danel, A., Stadnicka, K., 2018, The photophisical properties of 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoxalines derivatives and their possible optoelectronic application, Optical Materials, 80, 87-97.
3. Gondek, E., 2013, Photovoltaic solar cells based on pyrazole derivative, Materials Letters, 112, 94-96.
4. Zoombelt, A.P., Fonrodona, M., Wienk, M.M., Sieval, A.B., Hummelen, J.C., Janssen, R.A.J., 2009, Photovoltaic Performance of an Ultrasmall Band Gap Polymer, Organic Letters, 11, 903-906.
5. Gondek, E., Danel, A., Kityk, I.V., 2009, 6-N,N-diarylsubstituted 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoxalines-novel materials for single-layered photovoltaic devices, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20, 461-468.
6. Karasiński, P., Skolik, M., 2016, Sol-gel derived antireflective structures for applications in silicon solar cells, Proc. of SPIE, 10175, 1017517-1.

Warstwy TiO_2 domieszkowane jonami wybranych lantanowców – technologia i charakteryzacja

Magdalena Zięba, Katarzyna Wojtasik, Cuma Tyszkiewicz, Paweł Karasiński

Politechnika Śląska, Wydział Elektryczny, Katedra Optoelektroniki, ul. B. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, magdalena.zieba@polsl.pl

Streszczenie

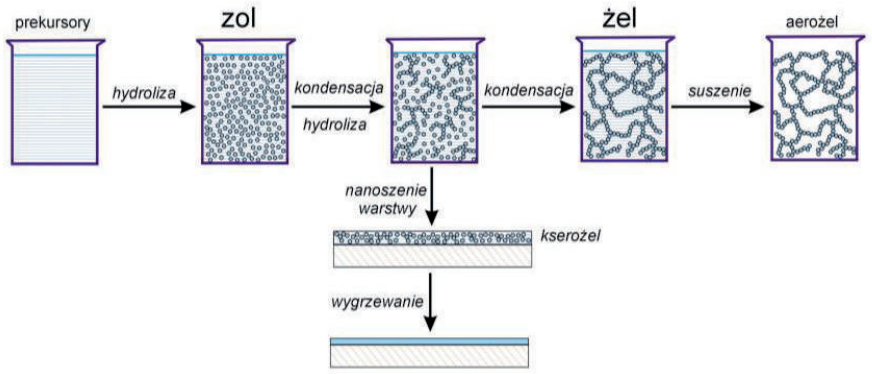
Metoda zol-żel jest chemicznym sposobem wytwarzania materiałów z fazy ciekłej. W tej pracy przedstawione są wstępne badania w zakresie wytwarzania metodą zol-żel i techniką dip-coating warstw ditleneku tytanu (TiO_2) domieszkowanych jonami wybranych lantanowców. W pracy omówiono wpływ ilości domieszki na grubość warstw *d*, współczynnik załamania *n*, oraz szerokości optycznej przerwy zabronionej. Przestawiane są wstępne badania właściwości optycznych zolu z wybraną koncentracją erbu.

Wstęp

Ditlenek tytanu (TiO_2) cieszy się dużym zainteresowaniem badawczym ze względu na ogromny potencjał zastosowań wynikający z jego właściwości chemicznych, elektrycznych i optycznych. Ze względu na wysoka stabilność chemiczna i termiczna, neutralność dla naturalnego środowiska i biokompatybilność, możliwość korygowania optycznego pasma wzbronionego oraz dobrą transparentność w zakresie widzialnym ditlenek tytanu jest szczególnie atrakcyjny dla optoelektroniki [1]. Warstwy z ditlenku tytanu o wysokim współczynniku załamania są elementami składowymi zwierciadeł dielektrycznych i struktur antyrefleksyjnych do zastosowań w fotowoltaice. Ze względu na właściwości fotokatalityczne ditlenek tytanu wykorzystywany jest do wytwarzania pokryć samoczyszczących, atrakcyjnych również dla fotowoltaiki. Warstwy, jak i nanocząstki ditlenku tytanu stosowane są w organicznych ogniwach fotowoltaicznych. Warstwy ditlenku tytanu spełniają w nich rolę warstw

blokujących dziury przyczyniając się do ograniczenia pasożytniczej rekombinacji ekscytonów, natomiast nanocząstki ditlenku tytanu poprawiają absorpcję światła w warstwach aktywnych i ruchliwość nośników [1-3]. Zarówno warstwy, jak i nanocząstki ditlenku tytanu mogą być syntezowane z użyciem metody zol-żel.

Metoda zol-żel jest chemicznym sposobem wytwarzania materiałów z fazy ciekłej, która zapewnia wysoką czystość i jednorodność materiałów w nanoskali. W metodzie zol – żel można wyróżnić kilku etapów, których sekwencje zostały zilustrowane na rys. 1. W procesie hydrolizy powstaje zol, którego struktura ulega ciągłej zmianie w wyniku kondensacji [4]. Gdy powstała cząstka wypełnia całą objętość naczynia, to taki stan nosi nazwę żelu. Proces hydrolizy i kondensacji przebiegają równocześnie od chwili wymieszania substratów do chwili powstania żelu. Na pewnym etapie formowania zolu jest on odpowiedni do wytwarzania warstw. Na podłoże może być nanoszony metodę zanurzeniową (dip-coating), a na wielką skalę może być zastosowany np. natrysk. W przedstawianych tutaj badaniach stosowana była metoda dip-coating.



Rys. 1. Etapy metody zol-żel

Największymi zaletami metody zol-żel jest: 1) możliwość kontroli struktury wytwarzanego materiału w szerokim zakresie, 2) ogromna wydajność, 3) nie wymaga kosztownych instalacji technologicznych, 4) daje mały ślad węglowy, gdyż procesy technologiczne są niskotemperaturowe, 5) neutralna dla środowiska, 6) możliwość wytwarzania materiałów wieloskładnikowych o homogeniczności na poziomie cząsteczkowym 7) możliwość kształtowania właściwości fizykochemicznych poprzez wprowadzanie domieszek [5]. Ostatnia z wymienionych zalet jest wykorzystywana do wytwarzania warstw aktywnych poprzez wprowadzenie prekursorów lantanowców do zolu danego materiału na etapie jego formowania. W ten sposób można otrzymywać materiały aktywne do zastosowań w optoelektronice, do wytwarzania

laserów lub wzmacniaczy optycznych. Jony lantanowców zmieniają właściwości absorpcyjne materiałów, co jest atrakcyjne dla fotowoltaiki. Jony lantanowców stosowane są jako medium do konwersji NIR na światło widzialne za pomocą dwufotonowego lub wielofotonowego procesu up-konwersji [6]. Z doniesień literaturowych wiadomo, że pasmo wzbronione TiO_2 jest zmniejszane przez domieszkowanie jonami lantanowców, co skutkuje wzrost absorpcji w zakresie Vis i w efekcie pozwala uzyskać wyższą wydajność ogniwa słonecznego.

W prezentacji przedstawione zostaną wstępne badania warstw TiO_2 domieszkowanych jonami lantanowców, które wytwarzane były metodą zol-żel i techniką dip-coating. Przedstawiona zostaną szczegółowo zastosowane procedury technologiczne oraz optyczne metody pomiarowe i otrzymane wyniki badań. Z analizy ogonów Tauca wyznaczono szerokości optycznych przerw zabronionych. Z pomiarów elipsometrycznych wyznaczano grubości i współczynniki załamania.

Wyniki

Technologia

Butanolan tytanu ($Ti(OBu)_4$) wykorzystano jako prekursor tytanu, glikol polietylenowy o M_n =200 (PEG_{200}) jako surfaktant, a dietyloaminę (DEA) jako związek chelatujący. Zastosowanym czynnikiem homogenizującym był alkohol etylowy. Reakcje prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w [7]. Przygotowano zol referencyjny (TiO_2) oraz zole domieszkowane erbem w postaci $Er(NO_3)_3 \times 5H_2O$ (opisane jako TiO_2/0.5-2% Er). Z wytworzonych zoli wykonano partie warstw na podłożach ze szkła sodowo – wapniowego. Zole były nanoszone na podłoża z zastosowaniem metody dip – coating. Prędkości wynurzania podłoży mieściły się w zakresach od 2.8 cm/min do 7 cm/min.

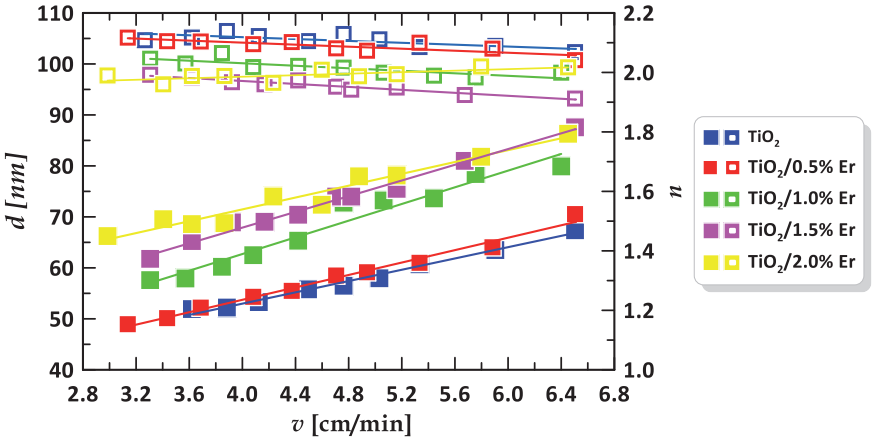
Metody charakteryzacji warstw

Grubości i współczynniki załamania warstw wyznaczone były monochromatycznym elipsometrem SE400 SENTECH (λ= 632.8 nm). Charakterystyki odbiciowe, transmisyjne i absorbancji wyznaczono spektrofotometrem UV-Vis AvaSpec-ULS2048L-TEC (Avantes). Stosowanym źródłem światła była lampa halogenowo-deuterowa AvaLight-DH-S-BAL (Avantes).

Wyniki badań

Podstawowymi charakterystykami technologicznymi w przestawianych badaniach były zależności grubości i współczynnika załamania wytwarzanych warstw od szybkości wynurzania podłoży z zoli. Charakterystyki otrzymane dla zoli o różnej zawartości erbu przedstawiono na rys. 2. Pełnymi kwadratami zaznaczono eksperymen-

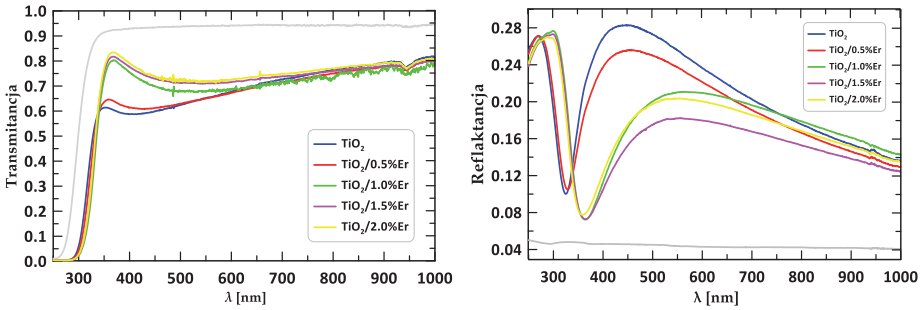
talne zależności grubości warstw od szybkości wynurzania podłoży *d*(*v*), a pustymi zależności *n*(*v*). Wszystkie zależności eksperymentalne aproksymowano funkcjami liniowymi, które jak widać dobrze dopasowują się do punktów eksperymentalnych.



Rys. 2. Współczynnik załamania n oraz grubości warstw d w funkcji szybkości wynurzania podłoży z zolu. Temperatura wygrzewania 500°C, czas wygrzewania 60 minut

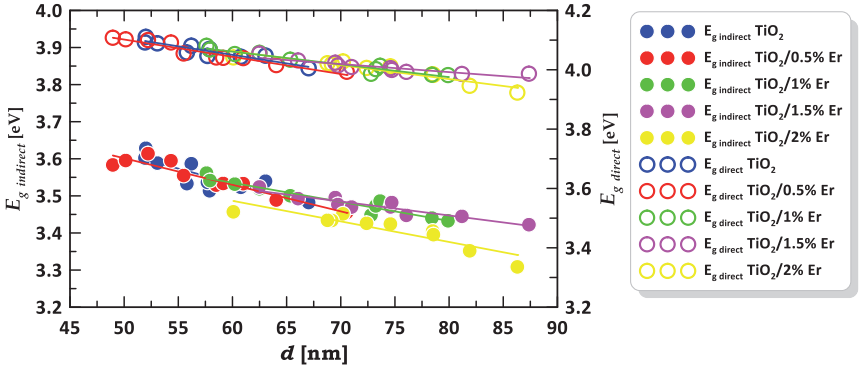
Łatwo można zauważyć z przestawionych zależności, że warstwy otrzymane z zoli domieszkowanych erbem mają większe grubości *d* od otrzymanych w tych samych warunkach z zolu referencyjnego (niedomieszkowanego). Grubości warstw dla zolu referencyjnego mieszczą się z zakresie 52 ÷67 nm. Natomiast wraz ze wzrostem stężenia erbu przy tych samych szybkościach wynurzania podłoży otrzymywane były warstwy o większych grubościach. Grubości warstw otrzymanych z zolu TiO_2/0.5%Er, TiO_2/1.0%Er, TiO_2/1.5%Er oraz TiO_2/2% Er mieściły się odpowiednio w następujących zakresach 49÷71 nm; 58÷80 nm; 62÷88 oraz 66 ÷86 nm. Jak widać wraz ze wzrostem stężenia erbu w zolu maleje finalny współczynnik załamania *n* warstw. Świadczy to o tym, że domieszkowanie zolu erbem powoduje, iż otrzymane warstwy są bardziej porowate i stąd mają niższy współczynnik załamania niż warstwy wykonane z zolu referencyjnego. Wzrost porowatości warstw wraz ze wzrostem stężenia erbu jest również przyczyną otrzymywania coraz to grubszych warstw dla każdej z szybkości wynurzania.

Spektralne charakterystyki transmisyjne przedstawiono na rys. 3a, a odbiciowe na *rys.* 3b. Linami szarymi wykreślono na nich odpowiednio charakterystyki transmisyjne i odbiciowe podłoża sodowo-wapniowego. Dla każdej z warstw w widmie transmisyjnym widoczne jest tylko jedno maximum i tylko jedno minimum interferencyjne, co jest efektem małej grubości warstw. Z tego samego powodu w widmach odbiciowych widoczne są tylko pojedyncze minima interferencyjne.



Rys. 3. Charakterystyki transmitancji oraz odbiciowe dla wybranych warstw na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego oraz dla czystego podłoża

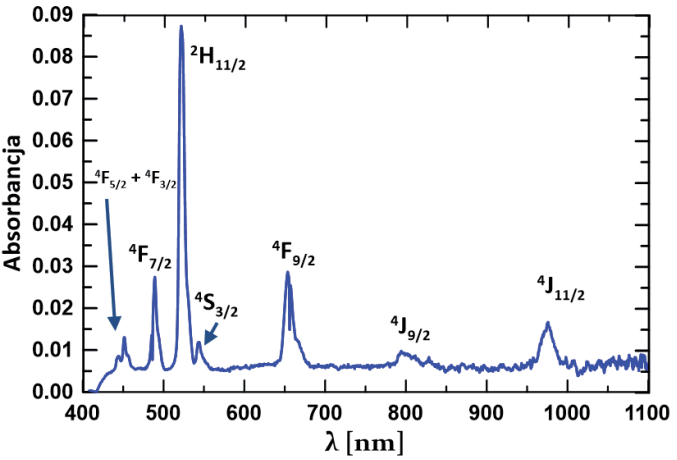
Z analizy krawędzi absorpcji w widmach transmisyjnych metodą Tauca wyznaczono szerokości optycznych przerw zabronionych, których zależności od grubości warstwy pokazano na rys. 4. W każdym przypadku obserwowany jest spadek wartości przerwy zabronionej wraz ze wzrostem grubości warstwy, co jest spodziewanym efektem. Powszechnie znanymw nanotechnologii zjawiskiem jest wzrost rozmiaru nanokrystalitów wraz ze wzrostem grubości warstwy, a konsekwencją tego są zmiany szerokości optycznej przerwy zabronionej. Zależność szerokości optycznej przerwy zabronionej od rozmiaru nanokrystalitów jest znana jako kwantowy efekt rozmiarowy [8].



Rys. 4. Wpływ grubości warstw na szerokości przerw energetycznych

Analizując szczegółowo zależność optycznej przerwy zabronionej dla przejść skośnych stwierdzono, że maleje ona wraz ze wzrostem stężenia erbu w warstwach [9]. Przeprowadzając analizę szerokości optycznych przerw zabronionych dla przejść

skośnych, w oparciu o kwantowy efekt rozmiarowy wyznaczono, że skrajne wartości (3,33 eV, 3,58 eV) odpowiadają średnicom nanokrystalitów anatazu od 3 nm do 5 nm. Wyniki wstępnych badań absorbancji zolu domieszkowanego erbem przedstawiono na rys. *5*. Jak widać ujawniły się charakterystyczne dla erbu piki absorpcyjne występujące przy następujących długościach fal: 451, 485, 522, 544, 654, 800 oraz 976 nm. Piki te odpowiadają absorpcji erbu ze stanu podstawowego $^4J_{15/2}$ do poszczególnych stanów wzbudzonych $^4F_{5/2}$ +$^4F_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4J_{9/2}$ oraz $^4J_{11/2}$ [10].



Rys. 5. Charakterystyka spektralna absorbancji zolu z zawartością erbu 2%

Aplikacyjny charakter badań

W prezentacji przedstawiono wstępne wyniki badań laboratoryjnych, które będę kontynuowane w przyszłości. Dalsze badania będą ukierunkowane na warstwy TiO_2 domieszkowane innymi lantanowcami, jak również innymi metalami przejściowymi bloku d. Naszym zamiarem jest opanowanie technologii wytwarzania warstw ditlenku tytanu o zakładanych właściwościach, które będą przydatne do zastosowań w fotowoltaice. W szczególności zakładamy opracowanie elektrod transparentnych na bazie TiO_2, które będą mogły być alternatywą dla elektrod ITO.

Podsumowanie

W niniejszej pracy przestawiono zastosowanie metody zol-żel oraz techniki dip-coating do wytwarzania warstw ditlenku tytanu domieszkowanych erbem. Za pomocą metod elipsometrycznych i spektrofotometrycznych zbadano wpływ do-

mieszki erbu na właściwości optyczne i grubość wytwarzanych warstw. Na podstawie widm absorpcyjnych wyznaczono szerokości przerw optycznych. Stwierdzono, że dodatek domieszki w postaci erbu spowodował wzrost grubości warstw *d*, co świadczy wzroście porowatości. Również wraz ze wzrostem stężenia erbu w matrycy maleje współczynnik załamania *n*. Przedstawione badania będą kontynuowane dla opracowania warstw TiO_2 do zastosowań w fotowoltaice.

Podziękowania

Praca finansowana z projektu TEAM – NET pt. „Hybrydowe platformy czujnikowe zintegrowanych układów fotonicznych na bazie materiałów ceramicznych i polimerowych (HYPHa)" z Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej. Nr projektu: POIR.04.04.00--00-14D6/18.

Literatura

1. Chand R., Obuchi E., Katoh K., Luitel H.N., Nakano K., *J. Environ. Sci*. 2013, *25*, 1419–1423.
2. Marschall R., Wang, *Catal. Today* 2014, *225*, 111–135.
3. Touam, T.; Znaidi, L.; Vrel, D.; Ninova-Kuznetsova, I.; Brinza, O.; Fischer, A.; Boudrioua, A. Low Loss Sol-Gel TiO_2 Thin Films for Waveguiding Applications. *Coatings* 2013, *3*, 49-58.
4. David Levy, Marcos Zayat, The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications, First Edition 2015, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.
5. P. Karasiński, Warstwy dielektryczne wytarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating do zastosowań w optoelektronice. *Przegląd Elektrotechniczny* 2019, *95*, 9.
6. Das, Ananda, Bae, Kyuyoung, Park, Wounjhang. Enhancement of upconversion luminescence using photonic nanostructures *Nanophotonics*, 2020, 9, *6,* 1359-1371.
7. Skolik M., Domanowska A., Karasiński P., Gondek E., Michalewicz A., Double layer sol-gel derived antireflective coatings on silicon – design, optical and Auger Electron Spectroscopy characterization, Materials Letters, 2019, *251*, 210-213.
8. Karasiński, P., Domanowska, A., Gondek, E., Sikora, A., Tyszkiewicz, C., Skolik, M. Homogeneity of sol-gel derived silica-titania waveguide films – spectroscopic and AFM studies, *Opt Laser Technol.* 2020, *121*, 105840.
9. Karasiński, P., Gondek, E., Drewniak, S., Kityk, I.V. Nano-sized blue shift in sol-gel derived mesoporous titania films, *J Sol-Gel Sci Technol* 2012, *61*, 355 – 361.
10. Lin H., Meredith G., Jiang S., Peng X., Luo T., Peyghambarian N. Optical transitions and visible upconversion in Er3+ doped niobic tellurite glass. *Journal of Applied Physics* 2003, *93*, 186.

Nowe związki z grupą aminową dla zastosowań w ogniwach perowskitowych

Agnieszka Katarzyna Pająk[1,2], Paweł Gnida[3], Sonia Kotowicz[1], Ewa Schab-Balcerzak[1,3], Marek Lipiński[2]

1)Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, agnpajak94@gmail.com
2) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków
3) Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

Streszczenie

Celem prezentowanej pracy było otrzymanie serii nowych związków o potencjalnym zastosowaniu jako materiały transportujące „dziury”, czyli „posiadające” ładunki dodatnie (HTMs z ang. Hole Transporting Materials) oraz przetestowanie ich w ogniwach perowskitowych (PSCs z ang. Perovskite Solar Cells). Zaprezentowane wyniki obejmują badania podstawowe, tj. określono zależności pomiędzy budową chemiczną danego związku a właściwościami kluczowymi w organicznej elektronice, a także wykonanie ogniw o strukturze FTO/b-TiO_2/m-TiO_2/perowskit/HTM/Au. W ramach zrealizowanych prac syntetyzowano 5 nowych niesymetrycznych azometin w reakcji kondensacji aldehydów z 2,5-diaminotiofeno-3,4-estrem dietylowym kwasu karboksylowego (DAT).

Budowę chemiczną otrzymanych związków potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych (1H i 13C NMR oraz FT-IR) i analizy elementarnej. Zbadano wybrane właściwości fizykochemiczne związków (termiczne, elektrochemiczne, absorpcyjne, emisyjne), pozwalające określić ich możliwości aplikacyjne.

Wstęp

Na przestrzeni ostatnich dwóch dekad zaobserwowano wzrost zainteresowania materiałami organicznymi, które wykazują szczególne właściwości oraz możliwość zastosowania ich w organicznej elektronice (OPVs, OLEDs, FETs). Pomimo znacznego rozwoju optoelektroniki, nadal istnieją problemy dotyczące przetwarzania

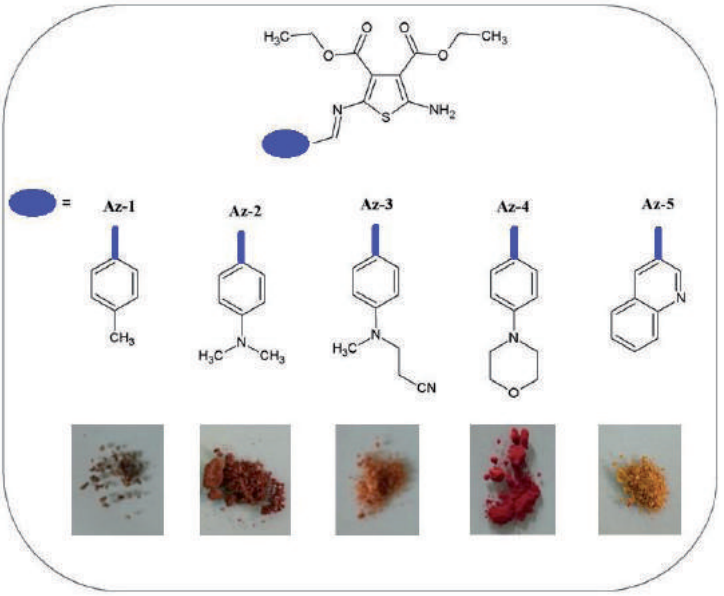
i wydajności urządzeń, dlatego poszukuje się nowych stabilnych i przetwarzalnych związków organicznych [1-3].

Pośród urządzeń nowej generacji na szczególną uwagę zasługują ogniwa perowskitowe, które w krótkim czasie odnotowały najbardziej dynamiczny wzrost sprawności z 3,9% w 2009 roku do 24% w 2019 roku. Zaletami PSCs są m.in. niskotemperaturowa technologia oraz stosunkowo prosty proces konstrukcji ogniwa. Istotnym elementem w ogniwach perowskitowych jest aktywny materiał transportujący ładunki dodatnie [4, 5].

Interesującą grupą związków organicznych o unikatowych właściwościach, badanych jako potencjalne półprzewodniki typu p, są azometiny. Spośród półprzewodników organicznych iminy wyróżniają się nieskomplikowaną syntezą, nie wymagają złożonego procesu oczyszczania oraz są otrzymywane w łagodnych warunkach reakcyjnych [2, 3, 6-8].

Wyniki

Uzyskano 5 nowych niesymetrycznych imin tiofenowych zakończonych wolną grupą aminową (-NH2) będącą donorem elektronów [9]. Do przeprowadzenia reakcji kondensacji wykorzystano 2,5-diaminotiofeno-3,4-ester dietylowy kwasu karboksylowego (DAT) oraz szereg aromatycznych aldehydów. Budowę chemiczną otrzymanych azometin przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Budowa chemiczna otrzymanych imin wraz ze zdjęciami tych związków w formie ciała stałego przy świetle dziennym [9]

Otrzymane związki wykazywały 5% ubytek masy w zakresie 233-265˚C. Za pomocą badań woltamperometrii cyklicznej oszacowano elektrochemicznie przerwę energetyczną (Eg) pomiędzy 1,81 a 2,44 eV. Iminy wykazywały słabą zdolność do fotoluminescencji, jak również zaobserwowano emisję ze stanów wzbudzonych S2 i S1 do stanu podstawowego S0 (oba rodzaje emisji w $CHCl_3$ dla Az-2). Skonstruowano szereg ogniw PSC z syntezowanych imin (Az) o strukturze FTO/b-TiO_2/m-TiO_2/perowskit/Az/Au. Warstwę perowskitu ($CH_3NH_3PbI_3$), pełniącą rolę absorbera wykonano metodą dwustopniową. Wszystkie iminy wykazywały aktywność jako HTM w ogniwach perowskitowych, najwyższą sprawność otrzymano dla urządzenia z azometiną Az-4.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały wpływ struktury syntezowanych imin na kluczowe właściwości dla potencjalnych zastosowań w organicznej elektronice. Prezentowane związki posiadają obiecujące właściwości termiczne, elektrochemiczne oraz optyczne, decydujące o możliwości aplikacyjnej. Ponadto, ze względu na obecność wolnej grupy aminowej istnieje możliwość modyfikacji ich budowy chemicznej.

Podziękowania

Badania zostały przeprowadzone, dzięki wsparciu NCN Polska, na podstawie decyzji nr 2018/31/B/ST8/03294. Dziękuję dr hab. M. Lipińskiemu, prof. PAN (Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w Krakowie, Laboratorium Fotowoltaiczne w Kozach) za udostępnienie laboratorium w celu konstrukcji i pomiarów zaprojektowanych ogniw perowskitowych.

Literatura

1. Azrain, M. M., Mansor, M. R., Fadzullah, S. H. S. M., Omar, G., Sivakumar, D., Lim, L. M., Nordin, M. N. A., 2018, Analysis of mechanisms responsible for the formation of dark spots in organic light emitting diodes (OLEDs): A review, Synthetic Metals, 235, pp. 160-175.
2. Ohtani, S., Gon, M., Tanaka, K., Chujo, Y., 2019, Construction of the luminescent donor–acceptor conjugated systems based on boron-fused azomethine acceptor, Macromolecules, 52(9), pp. 3387-3393.
3. Temizkan, K., Kaya, İ., 2020, Synthesis of soluble poly(azomethine)s containing thiophene and their fluorescence quantum yields, Polymer Bulletin, 77(6), pp. 3287-3303.
4. Aydin, E., De Bastiani, M., De Wolf, S., 2019, Defect and contact passivation for perovskite solar cells, Advanced Materials, 31(25), 1900428.

5. Zhao, X., Wang, M., 2018, Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells, Materials Today Energy, 7, pp. 208-220.
6. Petrus, M. L., Music, A., Closs, A. C., Bijleveld, J. C., Sirtl, M. T., Hu, Y., Dingemans, T. J., Bein, T., Docampo, P., 2017, Design rules for the preparation of low-cost hole transporting materials for perovskite solar cells with moisture barrier properties, Journal of Materials Chemistry A, 5(48), pp. 25200-25210.
7. Petrus, M. L., Sirtl, M. T., Closs, A. C., Bein, T., Docampo, P., 2018, Hydrazone-based hole transporting material prepared via condensation chemistry as alternative for cross-coupling chemistry for perovskite solar cells, Molecular Systems Design & Engineering, 3(5), pp. 734-740.
8. Petrus, M. L., Bein, T., Dingemans, T. J., Docampo, P., 2015, A low cost azomethine-based hole transporting material for perovskite photovoltaics, Journal of Materials Chemistry A, 3(23), pp. 12159-12162.
9. Pająk, A. K., Gnida, P., Kotowicz, S., Malecki, J. G., Libera, M., Bednarczyk, K., Schab-Balcerzak, E., 2020, New Thiophene Imines Acting as Hole Transporting Materials in Photovoltaic Devices, Energy & Fuels, 34, 8, pp. 10160–10169.

Wpływ podstawników alkilowych na organizację supramolekularną π-sprzężonych poliazometin, do zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych

Paweł Nitschke, Marharyta Vasylieva, Marcin Godzierz, Marta Musioł, Bożena Jarząbek

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk,
ul. M. Curie Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze,
pnitschke@cmpw-pan.edu.pl

Streszczenie

W niniejszej pracy porównano wpływ długości oraz rozgałęzienia podstawników alkilowych w grupach n-alkoksylowych oraz N-alkilowych na właściwości termiczne, elektrochemiczne i optyczne czterech π-sprzężonych poliazometin oraz na morfologię ich cienkich warstw. Badane polimery charakteryzowały się dobrą stabilnością termiczną i wysoką temperaturą zeszklenia. Pomiary rentgenowskie wykazały, że częściowe zastąpienie bocznych grup oktyloksylowych podstawnikami metoksylowymi umożliwiło przyjęcie bardziej korzystnej planaryzacji przez makrocząsteczkę. Taka modyfikacja wpłynęła na zmniejszenie energii poziomu LUMO, indukując batochromowe przesunięcie niskoenergetycznego pasma absorpcji. Właściwości fizykochemiczne imin zawierających rozgałęzione podstawniki N-etyloheksylowe nie ulegały już jednak tak wyraźnym zmianom pod wpływem modyfikacji długości łańcucha alkilowego. Zaobserwowano aktywność otrzymanych imin w ogniwach o heterozłączu objętościowym, gdzie pełniły rolę donora, w połączeniu z akceptorem fulerenowym.

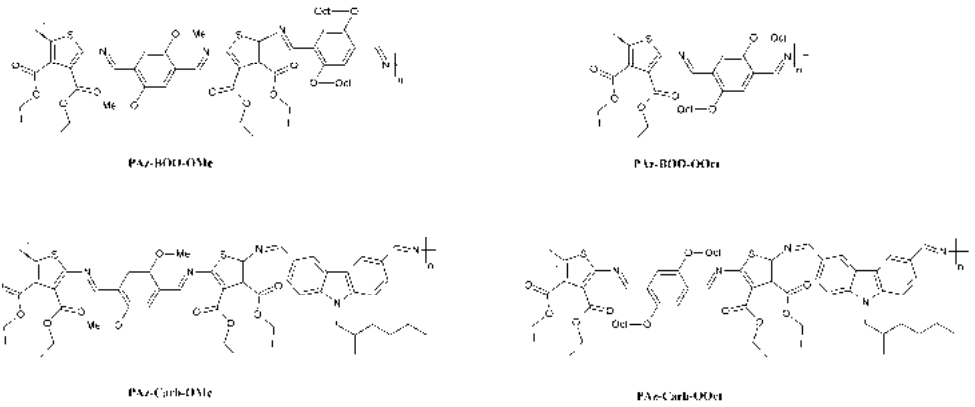
Wstęp

Wraz z rozwojem optoelektroniki, opartej na materiałach organicznych, zwiększyło się zapotrzebowanie na nowe, dobrze zdefiniowane i stabilne związki, które charakteryzują się dobrą odpornością na czynniki zewnętrzne (temperatura, świa-

tło, wilgoć i powietrze) i nie wymagają wieloetapowej syntezy (co zwiększa koszty ekonomiczne i ekologiczne). Interesującą grupą takich materiałów są związki zawierające w swojej strukturze wiązanie iminowe, takie jak np. azometiny i poliazometiny. Wiązanie iminowe wykazuje izoelektronowy charakter z wiązaniem winylowym [1], dzięki czemu kondensacja aromatycznych amin i aldehydów prowadzi do powstania związków π-sprzężonych, charakteryzujących się wieloma cennymi właściwościami fizykochemicznymi [2], a także wykazującymi aktywność w urządzeniach optoelektronicznych, w tym w ogniwach fotowoltaicznych [3]. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność związków sprzężonych, w celu umożliwienia naniesienia cienkich warstw tych materiałów metodami mokrymi, do struktury chemicznej związków skoniugowanych często wprowadza się dodatkowe podstawniki, polepszające rozpuszczalność. Grupy te jednak, zawierające najczęściej długie lub rozgałęzione grupy alkilowe mogą mieć niekorzystny wpływ na organizację supramolekularną [4], utrudniając oddziaływania π-π, a w konsekwencji zmniejszając krystaliczność i przewodnictwo związków [5]. Aby temu przeciwdziałać, zastąpiono część dużych podstawników n-alkilowych krótszymi łańcuchami, i zbadano wpływ takiej modyfikacji na właściwości fizykochemiczne, istotne pod kątem zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych, a także zbadano je w strukturze ogniwa organicznego o strukturze heterozłącza objętościowego.

Wyniki

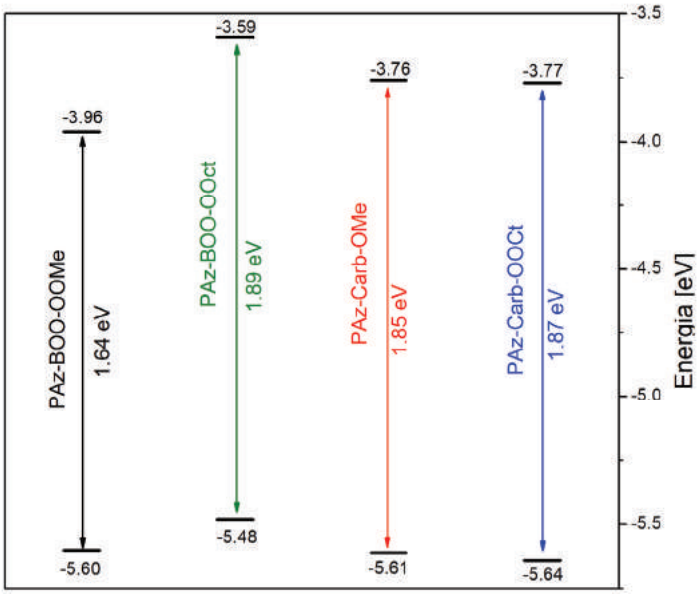
Badania przeprowadzono na czterech poliazometinach (PAz), gdzie część łańcuchów oktyloksylowych (OOCt) zastąpiono grupami metoksylowymi (OMe) (**Rys. 1).**



:

Rys. 1. Budowa chemiczne badanych poliazometin.

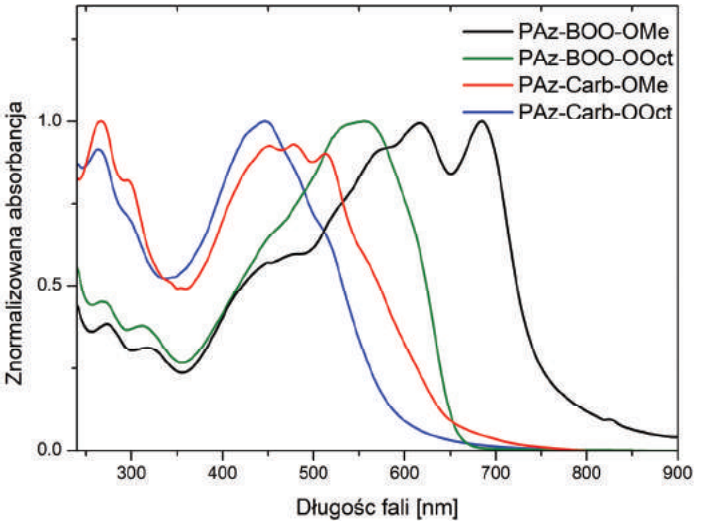
Wszystkie związki otrzymano w wyniku reakcji polikondensacji, której jedynym produktem ubocznym jest woda, co jest korzystne dla środowiska, w porównaniu z innymi reakcjami chemicznymi stosowanymi do otrzymania powszechnie badanych półprzewodników organicznych, które generują toksyczne i uciążliwe w utylizacji odpady. Badania właściwości termicznych udowodniły, że wszystkie materiały spełniają wymagania stawiane materiałom do zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych, wykazując wartości 5% ubytku masy w zbliżonym zakresie (331,3 – 350,0 °C), niezależnie od modyfikacji budowy podstawnika. Przeprowadzone badania przy pomocy woltamperometrii cyklicznej pozwoliły na wyznaczenie energii orbitali HOMO oraz LUMO, a w konsekwencji szerokości przerwy energetycznej ($E_{g)}$. Na podstawie wyznaczonych wartości (Rys. 2) można zauważyć, że zastąpienie części liniowych podstawników alkoksylowych w związku PAz-BOO-OOct grupami metoksylowymi spowodowało zmianę energii poziomu LUMO z -3,59 eV do -3,96eV, wpływając na energię HOMO jedynie w niewielkim stopniu (zmiana o 0,12 eV).



Rys. 2. Poziomy energetyczne badanych poliazometin, wyznaczone przy pomocy woltamperometrii cyklicznej, razem z szerokościami przerw energetycznych

Zmiana ta wynika prawdopodobnie z lepszej planarności polimeru PAz-BOO-OMe [6], przyjętej przez makrocząsteczkę po usunięciu części dużych grup oktyloksylowych, stanowiących zawadę steryczną. Podobna modyfikacja podstawników w polimerze zawierającym rozgałęzione grupy 2-etyloheksylowe (PAz-Carb) nie skutkowała tak wy-

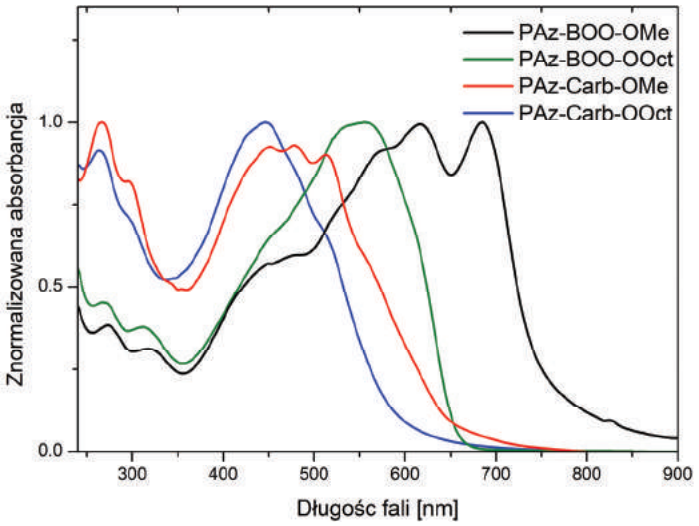
raźnymi zmianami struktury energetycznej polimeru, ze względu na zbyt duże zaburzenie planarności indukowane rozgałęzionymi podstawnikami. Analogiczny wpływ organizacji supramolekularnej badanych polimerów można było zaobserwować na widmach absorpcji UV-Vis ich roztworów w chloroformie (Rys. 3). Na zarejestrowanych widmach widoczne było batochromowe przesunięcie niskoenergetycznego pasma absorpcji polimeru PAz-BOO-OMe o 128 nm (z 556 do 684 nm) w stosunku do PAz-BOO-OOct, czyli po modyfikacji długości części liniowych podstawników. Dla polimerów zawierających rozgałęzione grupy 2-etyloheksylowe (PAz-Carb) zmiana ta jest mniej wyraźna i wynosi 67 nm (z 447 do 513 nm).



Rys. 3. Widma roztworów badanych związków w chloroformie

Obserwacje te są zbieżne z wynikami pomiarów XRD wykonanych dla cienkich warstw tych polimerów. Modyfikacja długości części liniowych podstawników (PAz-BOO) spowodowała wzrost krystaliczności badanego materiału, podczas gdy podobna manipulacja rodzajem podstawników w polimerach zawierających rozgałęzione grupy alkilowe (PAz-Carb) nie miała żadnego wpływu na krystaliczność warstwy.

Wszystkie otrzymane związki zostały zastosowane jako materiał donorowy w organicznych ogniwach fotowoltaicznych o strukturze heterozłącza objętościowego, gdzie wykazały aktywność razem z akceptorem fulerenowym, osiągając sprawności 0,09 – 0,17% (Rys. 4, Tabela 1).



Rys. 4. Charakterystyki prądowo – napięciowe organicznych ogniw o strukturze hetero złącza objętościowego ITO/PEDOT:PSS/donor:PC60BM/Al

Tabela 1. Parametry ogniw fotowoltaicznych, wykorzystujących badane poliazometiny.

System	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm^2]	*FF*	η [%]
PAz-BOO-OMe:PCBM (1:1)	728,2	0,65	0,20	0,09
PAz-BOO-Oct:PCBM (1:2)	630,8	0,87	0,29	0,17
PAz-Carb-OMe:PCBM	Mniej niż 0,00%			
PAz-Carb-OOct:PCBM (1:2)	615,1	0,58	0,26	0,09
V_{OC}-napięcie otwartego obwodu, J_{SC} – gęstość prądu zwarcia, *FF* – współczynnik wypełnienia, η _sprawność ogniwa				

Aplikacyjny charakter badań

Zaprezentowane wyniki przeprowadzonych badań mają charakter poznawczy, pozwalający na opisanie wpływu organizacji supramolekularnej na wybrane właściwości fizykochemiczne, a także na aktywność w systemach fotowoltaicznych

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na otrzymanie nowych polimerów przewodzących, stosując ekonomiczną i ekologiczną metodę syntezy. Związki cha-

rakteryzowały się wysoką odpornością termiczną, odpowiednią do zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych. Wpływ organizacji supramolekularnej można było zaobserwować podczas badań właściwości elektrochemicznych oraz optycznych, gdzie zamiana części liniowych podstawników oktyloksylowych grupami metoksylowymi wpłynęła na zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej, w konsekwencji przesuwając pasmo absorpcji w stronę dłuższych fal. W przypadku polimerów zawierających rozgałęzione grupy N-2-etyloheksylowe, modyfikacja długością grup alkoksylowych nie wpływała w większym stopniu na organizację supramolekularną, a w konsekwencji na badane parametry.

Podziękowania

Badania były prowadzone w ramach zadania statutowego Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, zadanie „Nowe sprzężone związki organiczne, zawierające pierścienie heterocykliczne – projektowanie, synteza i charakterystyka".

Literatura

1. Bolduc, A.; Al Ouahabi, A.; Mallet, C.; Skene, W.G. 2013 *Insight into the isoelectronic character of azomethines and vinylenes using representative models: A spectroscopic and electrochemical study*. J. Org. Chem., *78*, 9258–9269.
2. Iwan, A.; Sek, D. 2008 P*rocessible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications*. Prog. Polym. Sci. *33*, 289–345.
3. Nitschke, P.; Jarząbek, B.; Damaceanu, M.-D.; Bejan, A.-E.; Chaber, P. 2021 *Spectroscopic and electrochemical properties of thiophene-phenylene based Shiff-bases with alkoxy side groups, towards photovoltaic applications*. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. *248*, 119242.
4. Himmelberger, S.; Duong, D.T.; Northrup, J.E.; Rivnay, J.; Koch, F.P.V.; Beckingham, B.S.; Stingelin, N.; Segalman, R.A.; Mannsfeld, S.C.B.; Salleo, 2015 *A. Role of side-shain branching on thin-film structure and electronic properties of polythiophenes*. Adv. Funct. Mater. *25*, 2616–2624.
5. Chen, S.; Sun, B.; Hong, W.; Aziz, H.; Meng, Y.; Li, Y. 2014 *Influence of side chain length and bifurcation point on the crystalline structure and charge transport of diketopyrrolopyrrole-quaterthiophene copolymers (PDQTs)*. J. Mater. Chem. C *2*, 2183–2190.
6. Wang, R.; Chen, Q.; Feng, H.; Liu, B. 2017 *Simple adjustments to the molecular planarity of organic sensitizers: Towards highly selective optimization of energy levels*. New J. Chem , *41*, 11853–11859.

Spis Autorów

Bartela Łukasz, 93
Bogdanowicz Krzysztof, 17, 41, 51
Caban Piotr, 15
Cholewa Marian, 73
Czerwiński Andrzej, 41
Drabczyk Kazimierz, 7, 17, 41, 51, 77, 85
Filipowski Wojciech, 7
Gawlińska-Nęcek Katarzyna, 97
Gnida Paweł, 121
Godlewski Marek, 15
Godzierz Marcin, 125
Gonciarz Agnieszka, 17, 51
Hamankiewicz Bartosz, 41
Iwan Agnieszka, 17 ,51
Januszko Adam, 17 ,51
Jarząbek Bożena, 125
Jeremiasz Olgierd, 85
Karasiński Paweł, 23, 113
Klugmann-Radziemska Ewa, 65
Kotowicz Sonia, 121
Kulesza-Matlak Grażyna, 77, 85
Lipiński Marek, 31, 97, 121
Maleczek Stanisław, 41
Malicki Wojciech, 41
Musioł Marta, 125
Nitschke Paweł, 125
Ożga Monika, 15
Pająk Agnieszka, 121
Pajor-Świerzy Anna, 47
Pawłowski Radosław, 47
Pich Robert, 17, 51
Pietruszka Rafał, 15
Pociask-Biały Małgorzata, 57
Rudnicka Małgorzata, 65
Sawicka-Chudy Paulina, 73
Schab-Balcerzak Ewa, 121
Seweryn Aleksandra, 15
Sibiński Maciej, 73
Sobik Piotr, 77, 85
Stanek Bartosz, 93
Starowicz Zbigniew, 97
Sypień Anna, 85
Szczepanowicz Krzysztof, 47
Szindler Marek, 101
Szindler Magdalena, 101
Tomiczek Anna, 101
Tyszkiewicz Cuma, 113
Vasylieva Marharyta, 125
Waczyński Krzysztof, 7
Węcel Daniel, 93
Wisz Grzegorz, 73
Witkowski Bartłomiej, 15
Wojtasik Katarzyna, 107, 113
Wróbel Edyta, 7
Zięba Magdalena, 113

INSTYTUT METALURGII
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ISBN: 978-83-60768-52-5

Patronat medialny

magazyn fotowoltaika

Publikacja finansowana w ramach
Programu Ministerstwa Edukacji i Nauki
pod nazwą „DIALOG”

Ministerstwo
Edukacji i Nauki

DIALOG