BIAŁA KSIĘGA INNOWACJI W FOTOWOLTAICE POLSKIEJ

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowkiego Polskiej Akademii Nauk
Kraków, wrzesień 2018

Spis treści

WSTĘP 5

FORESIGHT DLA KRAJOWEJ BRANŻY PV W PERSPEKTYWIE DO 2020 ROKU 8

KWERENDA AKTUALNEGO STANU PRAC B+R W DZIEDZINIE PV REALIZOWANYCH PRZEZ POLSKIE JEDNOSTKI NAUKOWE 12

- AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW 13
- AKADEMIA WOJSK LĄDOWYCH, WROCŁAW 13
- CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH PAN, ZABRZE 14
- INSTYTUT FIZYKI PAN, WARSZAWA 15
- INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI PAN, KRAKÓW 15
- INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH ODDZIAŁ W POZNANIU CENTRALNE LABORATORIUM AKUMULATORÓW I OGNIW 16
- INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII PAN – LABORATORIUM FOTOWOLTAICZNE, KRAKÓW, KOZY 16
- INSTYTUT TECHNOLOGII ELEKTRONOWEJ, WARSZAWA 19
- POLITECHNIKA GDAŃSKA 20
- POLITECHNIKA ŁÓDZKA 21
- POLITECHNIKA RZESZOWSKA 22
- POLITECHNIKA ŚLĄSKA 23
- POLITECHNIKA WARSZAWSKA 24
- POLITECHNIKA WROCŁAWSKA 24
- PAŃSTWOWA WYŻSZA SZKOŁA ZAWODOWA W TARNOWIE 27
- UNIWERSYTET RZESZOWSKI 27
- UNIWERSYTET ŚLĄSKI, KATOWICE 28
- UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-HUMANISTYCZNY, RADOM 29
- UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY, BYDGOSZCZ 29
- WOJSKOWY INSTYTUT TECHNIKI INŻYNIERYJNEJ, WROCŁAW 29

KWERENDA TECHNOLOGII WDRAŻANYCH W DZIEDZINIE PV PRZEZ PRZEDSIĘBIORSTWA POSIADAJĄCE SIEDZIBĘ NA TERENIE RR 30

- BRUK-BET SOLAR SP. Z O.O. 30
- SELFA GE S.A. 32
- XDISC S.A. 33
- ABRAXAS 34
- KBH Akord SP. Z O.O. 35

CBRTP S.A. 36
DAGLASS 37
HELIOENERGIA SP. Z O.O. 38
ML SYSTEM S.A. 39
THERMOLYTIX SP. Z O.O. 42
XTPL S.A. 44
ZAMEL SP. Z O.O. 44
ANALIZA POPYTU DLA INNOWACJI WDRAŻANYCH PRZEZ POLSKĄ BRANŻĘ PV W UJĘCIU KRAJOWYM, EUROPEJSKIM ORAZ GLOBALNYM 45
FOTOWOLTAIKA A TRANSPARENTNA ELEKTRONIKA NA BAZIE TiO_2 50
Streszczenie 50
Wstęp 50
Właściwości cienkich warstw typu TOS na bazie tytanu i palladu 52
Właściwości cienkich warstw typu TOS tlenków tytanu i wanadu na podłożu szklanym 58
Właściwości złączowe cienkich warstw tlenków na bazie tytanu i wanadu na podłożu krzemowym 65
Wyniki badania charakterystyk fotoelektrycznych cienkich warstw tlenków na bazie tytanu i wanadu na podłożu krzemowym 68
Aplikacyjny charakter badań 69
Podsumowanie 70
Podziękowania 70
Literatura 70
FOTOWOLTAIKA NA AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE 75
Podziękowania 106
STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU OGNIW PEROWSKITOWYCH 107
Streszczenie 107
Wstęp 107
Perowskity halogenkowe 109
Rozwój metod wytwarzania ogniw perowskitowych 111
Stabilność ogniw perowskitowych 116
Ekologiczny aspekt i perspektywy rozwoju 118
Podsumowanie 119
Podziękowania 120
Literatura 120

ZASTOSOWANIA TECHNOLOGII OSADZANIA WARSTW ATOMOWYCH (ALD) W FOTOWOLTAICE 123
Wstęp 123
ALD (z języka angielskiego - Atomic Layer Deposition) jako technologia osadzania cienkich warstw 124
Warstwy TCO wykonane metodą ALD 125
Struktury hybrydowe ZnO/materiał organiczny 128
Podsumowanie 129
Podziękowania 129
Literatura 130
ANALIZA SWOT DLA POLSKIEJ BRANŻY PV W 2018 ROKU 133
ANALIZA OTOCZENIA SPOŁECZNO-GOSPODARCZEGO 137
RAPORT Z ANALIZY ANKIET EWALUACYJNYCH UCZESTNIKÓW KRAJOWEJ KONFERENCJI NAUKI I PRZEMYSŁU „FOTOWOLTAIKA 2020” 152

WSTĘP

Szanowni Państwo,

oddajemy w Państwa ręce *Białą Księgę Innowacji w Fotowoltaice Polskiej*. Publikacja ta ma w swoim założeniu odpowiedzieć na pytanie, w jakim miejscu na tle konkurencji europejskiej i globalnej znajduje się w 2018 roku polska branża fotowoltaiki (PV), której uczestnikami są nie tylko małe, średnie i duże przedsiębiorstwa, ale także krajowe jednostki naukowe. Opracowanie to jest także próbą przedstawienia kompleksowej oferty tej branży oraz zdefiniowania kierunków, w jakich rozwijała się będzie w najbliższych latach (w perspektywie do 2020 roku) fotowoltaika krajowa i globalna (*foresight*). Na kolejnych stronach znajdą Państwo pogłębione analizy szans i zagrożeń dla tego rozwoju, słabych i mocnych stron sektora oraz analizę otoczenia społeczno-gospodarczego. Wartością dodaną publikacji będą artykuły naukowe wybitnych, czołowych polskich naukowców, którzy w swoich badaniach od lat z powodzeniem podejmują zagadnienia związane z fotowoltaiką, a ich dorobek cytowany jest w najlepszych czasopismach z listy filadelfijskiej.

Przyczyną tak kompleksowego ujęcia omawianych zagadnień jest rosnące znaczenie energii pozyskiwanej z odnawialnych źródeł w ostatnich dekadach i jej pozytywny wpływ na zmieniające się oblicze naszego Kraju oraz Świata. Rewolucja energetyczna znajduje dzisiaj poczesne miejsce w strategicznych dokumentach rządowych, m.in. Strategii na Rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju[1]. W drugiej dekadzie XXI wieku odnawialne źródła energii systematycznie powiększają swój udział w światowym rynku energetycznym. Według danych Światowej Rady Energetycznej (2016) OZE stanowią ponad 30% całkowitej globalnej mocy zainstalowanej i 23% całkowitej produkcji energii elektrycznej na świecie. Najbardziej dynamicznie rozwijającym się sektorem OZE jest właśnie fotowoltaika – dział energetyki słonecznej (a także nauki, techniki i przemysłu), zajmujący się zastosowaniem zjawiska PV do przemiany energii promieniowania słonecznego w energię elektryczną. To najbardziej przyjazna środowisku technologia wytwarzania energii, której pozyskiwaniu przez systemy ogniw słonecznych nie towarzyszą zanieczyszczenia emitowane do środowiska naturalnego w postaci szkodliwych gazów, odpadów czy hałasu. Technologie PV charakteryzuje niezawodność i długi czas funkcjonowania. Całkowita moc systemów PV zainstalowanych na świecie wynosiła w roku 2015 już 228 GW. Prognozowany wzrost szacuje się w skali od 396 GW do nawet 540 GW w ciągu najbliższych dwóch lat.[2] Łączna moc zainstalowana

[1] https://www.miir.gov.pl/strony/strategia-na-rzecz-odpowiedzialnego-rozwoju/cele-planu-na-rzecz-odpowiedzialnego-rozwoju/ (data pobrania: 25/06/2018).
[2] *EPIA Report 2015-2019.*

w krajowych systemach PV według najbardziej aktualnych danych wynosiła z kolei w 2016 roku prawie 200 MW.[3] Stale rosną także obroty polskiej branży PV – w 2016 roku było to ok. 550 mln PLN.[4] Niestety martwić musi bardzo niski udział mocy instalacji polskich systemów PV w sumie instalacji krajów członkowskich Unii Europejskiej – na 102,5 GW mocy zainstalowanej udział Polski wynosi zaledwie 0,1 %[5].

Należy w pełni podzielić pogląd autorów specjalistycznego Raportu *Rynek Fotowoltaiki w Polsce 2017*: *Mimo trudności branża fotowoltaiki w Polsce i stojąca za nią technologia po raz kolejny potwierdziły, że fotowoltaika zasługuje, aby stać się tak samo wiodącym projektem flagowym w Strategii na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju, jak: „drony”, e-busy”, Lux-torpedy” i powinna horyzontalnie wpisać się w szeroką koncepcję „Przemysłu 4.0”*[6]. Na rynku polskim działa bowiem już w 2018 roku ponad 200 firm z branży PV, zaś krajowy sektor rozwija się coraz szybciej, czego potwierdzeniem mogą być spektakularne sukcesy rynkowe takich potentatów jak: BRUK-BET SOLAR, SELFA, SAULE, ML SYSTEM, FREEVOLT oraz wielu innych. Silna konkurencja w dobie zglobalizowanej gospodarki wolnorynkowej opartej na wiedzy powoduje, że przedsiębiorstwa polskiej branży PV bardzo chętnie tworzą konsorcja naukowo-przemysłowe z jednostkami naukowymi oraz zlecają prace B+R tym podmiotom. Imponuje skala zaangażowania krajowych uczelni wyższych, instytutów Polskiej Akademii Nauk oraz instytutów badawczych w realizacje ambitnych projektów B+R+I, które kończą się z reguły dużymi sukcesami wdrożeniowym[7]. Potencjał kadry naukowej oraz zasobów infrastrukturalnych tych jednostek stale wzrasta i stanowi istotny czynnik rozwoju sektora. Oprócz projektów B+R, jednostki naukowe aktywnie pozyskują dofinansowanie na realizację badań podstawowych w ramach grantów Narodowego Centrum Nauki. Rośnie liczba publikacji będących efektem realizacji tych projektów oraz ambitnych agend badawczych jednostek naukowych. W organizowanej w ramach Projektu Konferencji wzięło udział dwudziestu doktorantów, którzy swoje prace poświęcili tematyce badawczej z obszaru PV.

Zespół Redakcyjny Białej Księgi Innowacji pragnie złożyć w tym miejscu serdeczne podziękowania uczestnikom Krajowej Konferencji Nauki i Przemysłu „Fotowoltaika 2020”: przedsiębiorcom, pracownikom naukowym oraz doktorantom za ich aktywny

[3] Raport *Rynek Fotowoltaiki w Polsce 2017*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa, 2017. Wg tego samego opracowania: *Moc instalacji PV wg danych URE to ponad 99 MW. Pozostałe 100 MW zainstalowano w mikroinstalacjach podłączonych do sieci, ale nie korzystających z systemu zielonych certyfikatów. Głównymi wytwórcami energii w mikroinstalacjach są osoby fizyczne, coraz częściej jednak instalacje takie powstają w przedsiębiorstwach. U osób fizycznych dominują instalacje mniejsze – mikroinstalacje do 10 kW stanowią ponad 90 % wszystkich mikroinstalacji zainstalowanych u osób fizycznych. Z kolei u przedsiębiorców powstają zazwyczaj mikroinstalacje większe – instalacje powyżej 10 kW stanowią ok. 63 %. W samym 2016 roku powstało ponad 101 MW nowych mocy w fotowoltaice, z czego ok. 73 MW w mikroinstalacjach.*

[4] Ibidem.

[5] Ibidem.

[6] Ibidem.

[7] Np. projekt *Fotowoltaiczne nadwozie samochodowe izotermiczne i chłodnicze*, zrealizowany przez Korporację Budowlano-Handlową AKORD w konsorcjum z Instytutem Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych oraz Politechniką Śląską, Wydziałem Inżynierii Środowiska i Energetyki w ramach Wspólnego Przedsięwzięcia NCBR i NFOŚiGW *GEKON Generator Koncepcji Ekologicznych.*

udział w tym wydarzeniu oraz zaangażowanie w procesy ewaluacji prowadzonej w trakcie Konferencji. Uwagi, opinie, wnioski i spostrzeżenia z ankiet ewaluacyjnych „ex ante” oraz „ex post” zostały wykorzystane w analizach potencjału branży zawartych w niniejszej publikacji.

Publikacja niniejsza powstała dzięki dofinansowaniu udzielonemu przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Projektu *Organizacja Krajowej Konferencji Nauki i Przemysłu "Fotowoltaika 2020" oraz opracowanie "Białej Księgi Innowacji w Fotowoltaice Polskiej"* (Program DIALOG).

Zespół Redakcyjny
Białej Księgi Innowacji
w Fotowoltaice Polskiej

FORESIGHT DLA KRAJOWEJ BRANŻY PV W PERSPEKTYWIE DO 2020 ROKU

Antycypując kierunki rozwoju polskiej branży PV w perspektywie co najmniej do 2020 roku należy w pierwszej kolejności ustalić jako punkt odniesienia aktualne kierunki prac B+R+I realizowanych przez czołowe europejskie oraz globalne ośrodki naukowe i przedsiębiorstwa.

Zgodnie z informacjami przedstawionymi na portalu amires.eu[8] już blisko106 podmiotów otrzymało dofinansowanie dla ambitnych projektów wdrożeniowych w dziedzinie fotowoltaiki w Programie "Horyzont 2020". 43 z nich to przedsiębiorstwa, takie jak Acciona Construccion Sa, Wirtschaft und Infrastruktur Gmbh & Co Planungs Kg, Onyx Solar Energy S.L. Najważniejsi gracze sektora jednostek naukowych i badawczych zaangażowani w większość projektów to CEA Photovoltaic Solar Infrastructure, Tecnalia oraz Fraunhofer-Gesellschaft. Badania w ramach ww. projektów koncentrują się na technologiach, takich jak ogniwa wielozłączowe oparte na półprzewodnikach III-V, które wykorzystują nanodruty i monolityczne wielozłączowe (MJ) ogniwa słoneczne. Inne kierunki rozwoju obejmują stosowanie materiałów takich jak nanocząsteczki krzemionki wielofunkcjonalnej, które pozwalają na samooczyszczanie się oraz ogniwa perowskitowe. Zasada generalna jest taka, że szybki postęp w branży ukierunkowany został na redukcję emisji gazów cieplarnianych przy jednoczesnym zmniejszeniu zapotrzebowania na materiały, dzięki czemu ogniwa stają się lżejsze z większą wydajnością.

Jednym z ciekawszych przykładów projektu realizowanego z wykorzystaniem środków europejskich może być AMPERE (*Automated Photovoltaic Cell and Module Industrial Production to Regain and Secure European Renewable Energy Market*) dofinansowany w kwocie ok. 15 milionów euro w ramach Programu Horyzont 2020. To przedsięwzięcie realizowane jest przez wielonarodowe i wielopodmiotowe konsorcjum naukowo-przemysłowe w składzie: 3SUN SRL (Koordynator Projektu, Włochy), Enel Green Power (Włochy), Meyer Burger Research AG (Szwajcaria), Meyer Burger AG (Szwajcaria), Commissariat a l’energie atomique et aux energies alternatives (Francja), Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (Włochy), CSEM (Szwajcaria), Ecole polytechnique federale de Lausanne (Szwajcaria), NorSun AS (Norwegia), Environmental Resources Management Limited (Wielka Brytania), Jonas & Redmann Automationstechnik GMBH (Niemcy), Semilab Felvezeto Fizikai Laboratorium Reszvenytarsasag (Węgry), Consiglio Nazionale delle Ricerche (Włochy), Rise Technology SRL (Włochy), Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. (Niemcy). Celem projektu AMPERE jest opracowanie

[8] http://amires.eu/amiplexus-insights-into-h2020-photovoltaics-projects/

demonstratora technologii – innowacyjnej linii pilotażowej wytwarzającej dwustronne (bifacjalne) moduły fotowoltaiczne o zdolności produkcyjnej do 100 MW rocznie. Produkty końcowe oparte zostaną na technologii krzemowej. Ogniwa fotowoltaiczne zdolne będą do konwersji na energię elektryczną prawie jednej czwartej energii światła słonecznego padającego na ich powierzchnię. Technologia ta zostanie podniesiona do poziomu przemysłowego (masowa produkcja niezawodnych i wydajnych modułów). Moduły będą wykorzystywać światło padające z obu stron, co zwiększy roczną produkcję energii w polu PV. Taka charakterystyka obniży całkowity uśredniony koszt energii (LCOE), niższy niż w przypadku konwencjonalnych technologii PV. Proces produkcyjny oparty zostanie o automatyzację produkcji, w tym sterowanie w linii, tak, aby zapewnić wysoką wydajność przy niższych kosztach. Działanie takie jest niezbędne, aby europejski sektor producentów fotowoltaiki mógł odzyskać konkurencyjność na rynku PV.[9]

Kolejnym przykładem, istotnym ze względu na wyznaczanie europejskich trendów oraz kierunków rozwojowych prac B+R+I we współczesnej fotowoltaice jest projekt CHEOPS (*Production technology to achieve low Cost and Highly Efficient phOtovoltaic Perovskite Solar cells*), również współfinansowany w ramach Programu Horyzont 2020. Celem tego przedsięwzięcia, dofinansowanego w kwocie ok. 5 milionów euro, jest opracowanie bardzo tanich i wysoce wydajnych ogniw fotowoltaicznych w oparciu o perowskity. Projekt realizuje konsorcjum w składzie: CSEM (Koordynator Projektu, Szwajcaria), University College Cork - National University of Ireland (Irlandia), The Chancellor, Masters and Scholars of the University of Oxford (Wielka Brytania), Universita degli Studi di Roma „Tor Vergata” (Włochy), Institut national de l'environnement industriel et des risques (Francja), Fraunhofer Gesellschaft zur Foerderung der angewandten Forschung e.V. (Niemcy), Ecole polytechnique federale de Lausanne (Szwajcaria), The University of Salford (Wielka Brytania), Mariska de Wild-Scholten (Holandia), Oxford Photovoltaics Limited (Wielka Brytania), Merck KGaA (Niemcy), accelopment AG (Szwajcaria).[10]

W specjalistycznym Raporcie *Rynek Fotowoltaiki w Polsce 2017* zauważono, że krajowy sektor PV *wykształcił (...) kilka ośrodków dbających o rozwój istniejących technologii oraz wprowadzanie nowych. Przykładów innowacyjnych firm w branży fotowoltaicznej na polskim rynku jest wiele. Każdy producent modułów wprowadza swoje rozwiązania technologiczne. Istnieje również wiele firm działających w obszarze IT – monitoring instalacji, systemy zarządzania.* [11] W analizie tej wymieniono następnie wybrane przykłady rozwojowych technologii polskiego sektora PV. Obejmują one: technologię utrzymania na stałym poziomie efektywności energetycznej z całej instalacji (firma iGrid Technology), technologię produkcji innowacyjnych inwerterów (Spirvent),

[9] https://ec.europa.eu/inea/en/horizon-2020/projects/h2020-energy/photovoltaics/ampere
[10] Ibidem.
[11] Raport *Rynek Fotowoltaiki w Polsce 2017*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2017.

zgłoszenia patentowe dotyczące absorbera oraz enkapsulantu ogniwa fotowoltaicznego perowskitowego, ogniw DSSC, warstwy grzewczej na panelu fotowoltaicznym, fotonicznych szyb zespolonych oraz zintegrowanych lamp fotowoltaicznych (ML System), badania laboratoryjne nad innowacyjną technologią submikronowych linii przewodzących mogących pełnić rolę niewidzialnych dla światła elektrod w strukturze ogniwa PV (technologia umożliwiająca zwiększenie wydajności ogniw fotowoltaicznych, a także ich użyteczność ze względu na elastyczność i transparentność struktury - przedsiębiorstwo XTPL).[12] Z analiz własnych krajowego rynku PV prowadzonych przez Laboratorium Fotowoltaiczne Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk wynika, że bardzo perspektywiczne kierunki rozwoju proponuje śląska Helioenergia sp. z o.o., która specjalizuje się głównie w produkcji i sprzedaży wyrobów opartych na bazie nanosrebra (farb, past i tuszów). Produkty te mogą być wykorzystane do wykonywania elektrod na ogniwach PV w procesach niskotemperaturowych. Zakres prac badawczo-rozwojowych skupia się na ulepszaniu już istniejących produktów i tworzeniu nowych wyrobów. Działania obejmują także wspomaganie fotowoltaiki za pomocą efektu luminescencyjnego. W laboratorium firmy powstały modele paneli PV wspomaganych LSC. Firma dysponuje również zgłoszeniem patentowym P.402953 Moduł fotowoltaiczny.

Kierunki prowadzonych w Polsce badań przemysłowych i prac rozwojowych przez jednostki naukowe obejmują wiele zagadnień, które szczegółowo opisano w rozdziale pt. KWERENDA AKTUALNEGO STANU PRAC B+R W DZIEDZINIE PV REALIZOWANYCH PRZEZ POLSKIE JEDNOSTKI NAUKOWE.

Dobrym przykładem tego typu działań jest projekt FLEXPVSCREEN realizowany w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (Wspólne Przedsięwzięcie NCBR i PKP PLK S.A. BRIK, Oś priorytetowa *Zwiększenie potencjału naukowo-badawczego* Działanie *Badania naukowe i prace rozwojowe* Poddziałanie *Strategiczne programy badawcze dla gospodarki*). Projekt zostanie zrealizowany w okresie 1/09/2018 – 31/08/2021 przez konsorcjum naukowe: 1) Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie 2) Wydział Nauk o Bezpieczeństwie Akademii Wojsk Lądowych we Wrocławiu oraz 3) Wydział Elektroniki Politechniki Wrocławskiej (Katedra Akustyki i Multimediów oraz Katedra Automatyki, Mechatroniki i Systemów Sterowania). Główną innowacją będącą rezultatem realizacji sekwencji prac B+R w Projekcie będzie opracowanie nowego produktu - modułu PV na podłożu elastycznym w postaci tkaniny wraz z systemem monitoringu, zabezpieczeniami antykradzieżowymi oraz powłoką o obniżonej adhezji dla zabrudzeń (powłoką „samoczyszczącą”). Moduł ten wraz z wymienionymi elementami będzie dedykowany do zabudowy na ekranach akustycznych umieszczonych na sieci zarządzanej prze PKP PLK S.A. Wykorzystanie tego rozwiązania możliwe będzie także po niewielkich modyfikacjach na ekranach

[12] Ibidem.

akustycznych zabudowanych wzdłuż innych ciągów komunikacyjnych (np. autostrady). Istotną nowością będzie zastosowanie tkaniny elastycznej jako podłoża nośnego oraz podział modułu PV na submoduły (moduł ma nie tylko produkować energię elektryczną ale ma także stanowić w tym wypadku element ekranu akustycznego a tym samym nie może w znaczącym stopniu zmieniać jego parametrów akustycznych). Innowacją będzie także zastosowanie sensora (czujnika) termo(elektro)chromowego na przewodzącym podłożu elastycznym, który będzie zintegrowany z panelem PV i posłuży do monitorowania uszkodzeń/kradzieży. Wdrożenie wyników Projektu nastąpi w formie udzielenia PLK S.A. bezterminowej, nieodpłatnej i otwartej licencji do wyników prac B+R uzyskanych w Projekcie. Kolejną innowacją będzie zastosowanie powłok "samoczyszczących" na zewnętrznej części szyby wierzchniej. Specjalny sposób pokrywania paneli warstwą TiO_2 zapewni zdolność systemu do samooczyszczania paneli bez używania specjalnych technik czyszczących czy detergentów.

Rozwój krajowego sektora fotowoltaiki uzależniony jest od wyników prac B+R+I realizowanych przez jednostki naukowe, przedsiębiorstwa lub ich konsorcja. **Jeżeli branża ta nie chce pełnić roli odtwórczej - winna kreować i wdrażać własne innowacje produktowe i procesowe.**

KWERENDA AKTUALNEGO STANU PRAC B+R W DZIEDZINIE PV REALIZOWANYCH PRZEZ POLSKIE JEDNOSTKI NAUKOWE

Badaniami nad ogniwami słonecznymi zajmuje się wiele ośrodków naukowych z całego świata. Fotowoltaika, pomimo negatywnych implikacji kryzysu gospodarczego na rynkach światowych postępującego nieprzerwanie od 2007 roku oraz silnej konkurencji ze strony innych OZE, jak również ze strony konwencjonalnych źródeł pozyskiwania energii, rozwija się nadal bardzo dynamicznie (EPIA, 2015; Solar Power Europe, 2017). Intensywne badania prowadzone są także na uczelniach i w instytutach naukowych w całej Polsce. Do najważniejszych z nich należą (Konferencja "Fotowoltaika 2020", 2018):

Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków,
Akademia Wojsk Lądowych, Wrocław
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, Zabrze,
Instytut Fizyki PAN, Warszawa,
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków
Instytut Metali Nieżelaznych, oddział Poznań
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków – Laboratorium Fotowoltaiczne, Kozy,
Instytut Technologii Elektronowej, Warszawa,
Politechnika Gdańska,
Politechnika Łódzka,
Politechnika Rzeszowska,
Politechnika Śląska, Gliwice
Politechnika Warszawska,
Politechnika Wrocławska,
Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Tarnów
Uniwersytet Rzeszowski,
Uniwersytet Śląski, Katowice,
Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny, Radom
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz
Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej, Wrocław

Badania naukowe prowadzone w wymienionych jednostkach obejmują szerokie spektrum zagadnień z obszaru nauk ścisłych ukierunkowanych na praktyczne aplikacje w fotowoltaice. Krajowa Konferencja Nauki i Przemysłu "Fotowoltaika 2020" w Rytrze

(12-15.04.2018) pozwoliła na spotkanie i wymianę najnowszych osiągnięć w dziedzinie fotowoltaiki pomiędzy przedstawicielami wiodących krajowych ośrodków naukowych jak i przedsiębiorców z sektora PV. Szczegółowe wyniki badań prezentowano podczas wykładów i sesji plakatowych a także zawarto w *Księdze Abstraktów*. **Wykorzystując informacje przekazane przez autorów przedstawiono poniżej kierunki badań prowadzonych w polskich jednostkach naukowych.**
Ponadto w przypadku Akademii Górniczo-Hutniczej, Politechniki Wrocławskiej, Instytutu Fizyki PAN oraz IMIM PAN szczegółowe opisy badań dotyczące wybranych zagadnień zawarto w rozdziale pt. „Wybrane zagadnienia dotyczące innowacyjnych badań w obszarze fotowoltaiki” niniejszego opracowania.
Należy wyraźnie podkreślić, że zestawienie ma charakter informacyjny a kierunki badań prowadzonych w polskich ośrodkach naukowych mogą obejmować inne, niewymienione tutaj zagadnienia.

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW

Szczegółowy opis prac badawczych prowadzonych na AGH znajduje się w rozdziale „Fotowoltaika na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie”. Wśród wielu kierunków badań prowadzonych przez naukowców z AGH są także te dotyczące długoterminowego badania modułów PV w ich naturalnych warunkach pracy. Przykładowo, prace dotyczą porównania pracy dwóch instalacji fotowoltaicznych: jednej zbudowanej
z wykorzystaniem klasycznego inwertera string’owego i drugiej wykorzystującej optymizery mocy. Obie instalacje posiadają identyczne moduły PV (krzem polikrystaliczny), zamontowane z takim samym kątem azymutu i elewacji i znajdują się obok siebie na dachu budynku C-3 (w obrębie kampusu Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie). Badania stanowią demonstrację technologii w warunkach zbliżonych do rzeczywistych (poziom TRL=6) i pozwalają formułować nowe wskaźniki efektów w programach dotacyjnych (RPO, NFOŚiGW). Wiedza uzyskana w wyniku badań będzie również pomocna dla firm instalatorskich z branży PV. Wyniki pokazały że zastosowanie optymizerów mocy podnosi koszt systemu fotowoltaicznego o ok. 15%, co w pewnym stopniu rekompensowane jest zwiększoną produkcją energii. Jednak ważniejsze w tym przypadku okazuje się zwiększenie poziomu bezpieczeństwa pracy instalacji PV.

AKADEMIA WOJSK LĄDOWYCH, WROCŁAW

Badania prowadzone w Akademii Wojsk Lądowych we Wrocławiu dotyczą szeroko pojętej fotowoltaiki organicznej obejmującej zarówno ogniwa słoneczne organiczne, barwnikowe, jak i perowskitowe. W szczególności badany jest wpływ metody syntezy organicznej oraz technologii wytwarzania poszczególnych warstw w ogniwie na

aspekty ekologiczne fotowoltaiki organicznej w myśl 12 zasad Zielonej Chemii Anastasa i Warnera. Te zagadnienia związane są z szeroko rozumianym zrównoważonym rozwojem i uwzględniają aspekty ekonomiczne, środowiskowe, gospodarcze i społeczne. Badania pokazują wielopłaszczyznowe podejście do konstrukcji ogniw (od syntezy materiału do recyklingu ogniw słonecznych). Prowadzone prace mają na celu zwrócenie uwagi odbiorcy (konsumenta energii elektrycznej) na znaczący wpływ zastosowanej strategii działania w celu konstrukcji wydajnych, tanich, przyjaznych środowiskowo ogniw słonecznych organicznych.

CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH PAN, ZABRZE

Główne kierunki badań, prowadzonych w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu w obszarze PV obejmują: projektowanie i syntezę nowych materiałów organicznych i polimerowych do zastosowania w strukturach fotowoltaicznych, jako warstwa aktywna lub jako warstwa pomocnicza transportująca nośniki ładunku (HTL, ETL); dobór metody osadzania warstw (CVD, *spin-coating, sprey-on*) oraz optymalizację parametrów technologicznych poszczególnych procesów nanoszenia warstw; modyfikacje struktury chemicznej warstw poprzez odpowiednie domieszkowanie lub protonowanie, w celu zmiany parametrów elektronowych (zmniejszenie przerwy energetycznej (E_G) i odległości poziomów HOMO-LUMO) korzystnych dla struktur fotowoltaicznych; charakterystykę cienkich warstw metodami spektroskopii optycznej (UV-Vis-NIR, ATR-FTIR, elipsometrii i fotoluminescencji), mikroskopii (AFM, SEM) oraz dyfrakcji rentgenowskiej.

Badania stabilności termicznej warstw prowadzone metodami spektroskopii *in situ*, pozwalają ocenić zmiany struktury chemicznej i elektronowej warstw, w trakcie wygrzewania oraz określić temperaturę graniczną warstw domieszkowanych, tworzenie diodowych struktur warstwowych**,** tj. ogniw polimerowych ze złączem *p-n* typu Schottky’ego lub objętościowym, albo ogniw perowskitowych z polimerową warstwą HTL (ang. *hole transport layer*). Wyznaczane są wstępne charakterystyki prądowo-napięciowe I-V i dalsze badania stabilności warstw. Ta nowa metoda badawcza pozwala na obserwację zmiany współczynnika absorpcji (α) i parametrów krawędzi absorpcji (przerwa wzbroniona, EG oraz energia Urbacha, EU) warstw, w trakcie ich stopniowego wygrzewania. Na podstawie tych badań oceniane są zmiany koniugacji i konformacji łańcucha polimerowego oraz wyznaczana jest „temperatura graniczna” warstw domieszkowanych. Stabilność termiczna warstw polimerowych jest szczególnie istotna w przypadku ich zastosowania w polimerowych ogniwach fotowoltaicznych. Prowadzone są także badania cienkich warstw P3HT, PCBM i ich mieszanin podczas procesów wygrzewania i chłodzenia. Zrozumienie procesów zachodzących w blendzie tych materiałów jest kluczowe w optymalizacji procesów otrzymywania ogniw

fotowoltaicznych, przy użyciu tych materiałów, a następnie ich komercjalizacji. Aby osiągnąć jak największe sprawności ogniw bazujących na blendzie P3HT:PCBM niezbędna jest obróbka wtórna osadzonej warstwy, w celu poprawy jej morfologii. Warstwę aktywną najczęściej poddaje się wygrzewaniu, wymuszając krystalizację P3HT, co poprawia absorpcję blendy w widzialnym obszarze widma światła, a w konsekwencji sprawność całego ogniwa. Badane materiały wykazują jedne z najlepszych sprawności w obrębie organicznych ogniw fotowoltaicznych.

INSTYTUT FIZYKI PAN, WARSZAWA

W Instytucie Fizyki PAN w Warszawie prowadzi się badania nad innowacyjnym typem ogniw słonecznych opartych na heterostrukturach ZnO/Si. Ogniwa fotowoltaiczne opracowane w IF PAN wytwarzane są dzięki połączeniu ze sobą dwóch technologii. W pierwszym etapie na powierzchni płytki krzemowej metodą hydrotermalną wzrastane są nanosłupki ZnO (ZnO_{NR}). Następnie próbki przenoszone są do reaktora ALD, gdzie na słupkach osadza się cienką warstwę $Zn_{1-x}Mg_xO$, a następnie przewodzącą warstwę TCO na bazie ZnO:Al[13]. Obecnie prace badawcze koncentrują się nad możliwością dalszej poprawy wydajności ogniw fotowoltaicznych ZnO/Si. Dzięki zastosowaniu nanosłupków ZnO oraz warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ osiągnięto sprawność fotowoltaiczną na poziomie 14%. Dodatkowo wytwarzane ogniwa fotowoltaiczne ZnO/Si zawierają kontakty elektryczne wykonane z glinu (zamiast srebra), co w znaczący sposób obniża koszt finalnego produktu. Nowy typ ogniw fotowoltaicznych ZnO/Si jest przedmiotem patentów, zgłoszeń patentowych oraz licznych publikacji naukowych. Dzięki prostej w wytwarzaniu architekturze ogniwa ZnO/Si mogą stanowić alternatywne rozwiązanie dla obecnie stosowanej technologii. Omawiany proces produkcji jest przyjazny dla środowiska naturalnego oraz zdrowia człowieka. W IF PAN badane są także same sposoby zarodkowania i wzrostu nanosłupków tlenku cynku otrzymywanych metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalowo. Badane są nanosłupki ZnO zarodkowane albo submonowarstwą tlenku cynku (osadzoną na podłożu techniką osadzania warstw atomowych (ALD)) lub złota (osadzoną za pomocą napylania katodowego). Otrzymane wyniki tych badań wykazały występowanie wzmocnienia świecenia nanostruktur zarodkowanych złotem. Oba typy zarodkowania mogą być użyte do wytwarzania strukturyzowanych górnych elektrod do komórek fotowoltaicznych.

INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI PAN, KRAKÓW

W Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie prowadzi się badania dotyczące optymalizacji metody syntezy nanocząstek

[13] B.S. Witkowski, L. Wachnicki, S. Gieraltowska, P. Dluzewski, A. Szczepanska, J. Kaszewski, M. Godlewski, *Ultra-fast growth of the monocrystalline zinc oxide nanorods from the aqueous solution*, Int. J. Nanotechnol. 11 (2014) 758–772.

bimetalicznych jako komponentów materiałów przewodzących. Materiały takie mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie także w fotowoltaice. W wyniku prowadzonych badań otrzymano cząstki bimetaliczne o odpowiednich właściwościach (rozmiar, kształt, stopień agregacji), które mogą służyć jako komponent przewodzących tuszy oraz past. Wyniki są istotne w odniesieniu do poszukiwania nowych nanomateriałów oraz ich wykorzystania w drukowanych urządzeniach elektronicznych, a także w fotowoltaice. Zakłada się, iż zaproponowane podejście do wytwarzania tuszy i past na bazie nanocząstek metali typu *core-shell* przyczyni się do udoskonalenia, bądź rozwoju innowacyjnych metod wytwarzania sprzętów elektronicznych, w tym ogniw fotowoltaicznych, co jest niezmiernie ważne z ekonomicznego punktu widzenia. Przewiduje się, iż uzyskane wyniki mogą przyczynić się do obniżenia kosztów produkcji.

INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH ODDZIAŁ W POZNANIU CENTRALNE LABORATORIUM AKUMULATORÓW I OGNIW

Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw jest wyspecjalizowaną jednostką naukową o wieloletnim doświadczeniu w dziedzinie chemicznych źródeł prądu. Prowadzi prace badawcze i aplikacyjne dotyczące wytwarzania i modernizacji układów prądotwórczych oraz badania właściwości baterii, akumulatorów i ogniw paliwowych. Prace te dotyczą nowych surowców, materiałów elektrodowych i półproduktów oraz technologii wytwarzania nowych typów baterii i akumulatorów, a także ich recyklingu.

W dziedzinie fotowoltaiki w Instytucie Metali Nieżelaznych (oddział w Poznaniu) prowadzi się badania, których celem jest zaprojektowanie i przeprowadzenie testów magazynu energii do elastycznego pokrycia fotowoltaicznego (EPF) opracowanego przez IMIM PAN i WITI. Badania koncentrują się na doborze akumulatorów, które pełnią rolę magazynu energii do wykorzystania przy braku oświetlenia lub niedostatecznego oświetlenia elastycznej powłoki fotowoltaicznej oraz na zaprojektowaniu i wykonaniu układów zarządzania energią i ładowania akumulatorów.

INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII PAN – LABORATORIUM FOTOWOLTAICZNE, KRAKÓW, KOZY

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie posiada wyodrębnioną w swojej strukturze specjalistyczną jednostkę prowadzącą prace B+R w obszarze PV - Laboratorium Fotowoltaiczne w Kozach (z akredytacją PCA). W Laboratorium tym prace badawcze dotyczące wykorzystania energii słonecznej prowadzone są od końca lata siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Główny ciężar badań położono na dopracowanie technologii, których koszt wdrożenia jest jak najniższy. Początkowo badano procesy pozwalające na

wytworzenie ogniw na bazie krzemu krystalicznego. Obecnie w LF IMIM PAN prowadzi się badania zarówno dotyczące krzemowych ogniw słonecznych, jak również badania nad ogniwami perwoskitowymi oraz innowacyjnym elementami modułów PV. W pierwszym obszarze badania koncentrują się na procesach teksturyzacji, dyfuzji i wytwarzania elektrod metalowych ogniwa. Teksturyzacja powierzchni krzemu prowadzi do rozwinięcia powierzchni wafla, a tym samym pozwala na zatrzymanie większej ilości promieniowania słonecznego poprzez wielokrotne odbicie od wytworzonych struktur powierzchniowych. Do najefektywniejszych metod teksturyzacji należą te, polegające na trawieniu chemicznym, ponieważ są szybkie (prowadzone na wielu waflach jednocześnie) i tanie (nie wymagają skomplikowanej i drogiej aparatury) w porównaniu do technik laserowych, plazmowych czy też elektrochemicznych. Z tego względu trawienie chemiczne jest najczęściej wykorzystywane w masowej produkcji ogniw. Badania dotyczą procesów dwuetapowych prowadzących do powstania struktur typu *black silicon*. W pierwszym etapie następuje przygotowanie powierzchni wafla krzemowego w procesie trawienia chemicznego w roztworach alkalicznych lub kwasowych. Podczas tego etapu powstaje tekstura powierzchniowa (piramidalna bądź jamkowa) lub powierzchnia zostaje wypolerowana. Drugi etap polega na wytrawieniu drutów metodą *metal assisted etching (MAE)* z użyciem srebra jako katalizatora. Wyniki badań pokazały, że możliwa jest redukcja odbicia promieniowania elektromagnetycznego w zakresie długości fali 400-1100 nm do wartości efektywnej ok. 4%. Taki rezultat pozwala na wyeliminowanie jednego z procesów produkcji ogniwa jakim jest nanoszenie warstwy antyrefleksyjnej. Problemem pozostaje jednak pasywacja powierzchni oraz wytworzenie elektrod metalowych ogniwa. Procesy dyfuzyjnego formowania złącz półprzewodnikowych są jednym z etapów produkcji ogniw fotowoltaicznych. Dotyczy to wytwarzania złącza typu n^+/p lub p/p^+ na powierzchni teksturowanego krzemu. Etap ten, wymaga obecnie stosowania toksycznych odczynników jak $POCl_3$[14] lub BBr_3 [15]. Wyniki badań pokazały, że możliwe jest zastąpienie toksycznych odczynników wodną mieszaniną kwasów H_3PO_4 lub H_3BO_3 z dodatkiem dedykowanych związków organicznych, które mogą być nanoszone na powierzchnię krzemu metodą natrysku, co pozwala zastosować wymieniona metodę w procesie taśmowego otrzymywania ogniw. Wytwarzanie elektrod ogniwa ściśle związane jest z materiałami takimi jak pasty na bazie proszków metali. Dominujące są pasty na bazie srebra, jednak cena skłania do badania innych materiałów. Jednym z nich jest miedź. W LF IMIM PAN prowadzone są badania nad specjalnym komponentem pasty do wytwarzania przedniej elektrody ogniwa krzemowego. Prace zrealizowane są w ramach projektu pt. „Opracowanie technologii wytwarzania komponentu i pasty miedziowej wykorzystywanej w procesie produkcji

[14] P. Panek, M. Lipiński, E. Bełtowska-Lehman, K. Drabczyk, R. Ciach, *Industrial Technology of Multicrystalline Silicon Solar Cells*, Opto-Electr. Rev., 11, (2003), str. 269-275
[15] A. M. Slade, C. B. Honsberg, S. R. Wenham, *Passivated boron emitters for n-type buried contact solar cells*, Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 15-22 September, 2000, Anchorage, str. 268-271

kontaktów elektrycznych ogniw krzemowych” (POIR.01.01.01-00-1598/15). Pierwsze wyniki pokazują, że pasta z 51% wag. udziałem miedzi może być wykorzystana do produkcji ogniw słonecznych za pomocą powszechnie stosowanego procesu sitodruku. W obszarze innowacyjnych technologii i rozwiązań dla modułów fotowoltaicznych w LF IMIM PAN we współpracy z firmą Helioenergia prowadzone są badania technologii wytwarzania modułów fotowoltaicznych z zastosowaniem wspomagania luminescencyjnego. 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[16]. Atrakcyjnym rozwiązaniem może być koncentrator oparty na efekcie luminescencyjnym zwanym Luminescencyjnym Koncentratorem Energi (LSC – ang. *Luminescent Solar Concentrator*). 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[17] [18] [19]. W laboratorium badawczym firmy powstały już pierwsze modele paneli PV wspomaganych LSC, jednak w celu wdrożenia technologii wymagane są dalsze badania. Innym obszarem badawczym dotyczącym innowacyjnych modułów fotowoltaicznych są badania nad skonstruowaniem innowacyjnego elastycznego pokrycia fotowoltaicznego wykonanego w oparciu o polikrystaliczne ogniwa krzemowe. Zaproponowane elastyczne pokrycie fotowoltaiczne (EPF) jest formą pośrednią pomiędzy sztywnym krzemowym ogniwem fotowoltaicznym, a fotowoltaiką organiczna i cienkowarstwową, w aspektach elastyczności, trwałości oraz sprawności ogniwa. EPF cechuje się dobrą elastycznością oraz wieloletnim okresem użytkowania (około 15-20 lat). Podstawową zaletą takiego rozwiązania jest możliwość zwijania (np. na bębnie) i rozwijania na dowolnej powierzchni, łatwa obsługa oraz lekka konstrukcja. Podstawowym odbiorcą elastycznych pokryć fotowoltaicznych (EPF) mogą być Siły Zbrojne RP, a także instytucje takie jak: Policja, Straż Graniczna, Służby Ratownicze, a także odbiorca indywidualny. Omawiane prace B+R prowadzone były w latach 2016-2018 w Projekcie *Innowacyjne elastyczne pokrycie fotowoltaiczne* (w ramach wspólnego przedsięwzięcia Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej „GEKON – Generator Koncepcji Ekologicznych”; Umowa o dofinansowanie projektu nr GEKON2/O4/268473/23/2016; Projekt realizowany w konsorcjum naukowo-

[16] E. Klugman, E. Klugmann-Radziemska, *Ogniwa i moduły fotowoltaiczne*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, 2005, 142-143
[17] J.C. Goldschmidt, M. Peters, A. Bosch, H. Helmers, F. Dimroth, S.W. Glunz, G. Willeke, *Increasing the efficiency of fluorescent concentrator systems*, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 176–182
[18] V. Wittwer, et al., *Theory of fluorescent planar concentrators and experimental results*, J. Lumin. 24/25 (1981) 873–876
[19] P.P.C. Verbunt, A. Kaiser, K. Hermans., C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, M.G. Debije, *Controlling Light Emission in Luminescent Solar Concentrators Through Use of Dye Molecules Aligned in a Planar Manner by Liquid Crystals*, Advenced Functional Material 2009, 19, 2714–2719

przemysłowym: Lubawa S.A., IMIM PAN, Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej im. prof. Józefa Kosackiego we Wrocławiu oraz firma AK Consulting z Katowic). W LF IMIM PAN wytwarzane i badane są ogniwa perwoskitowe. Ogniwa perowskitowe zaliczane są do grupy ogniw cienkowarstwowych ze złączem p-i-n lub n-i-p. W takich układach półprzewodnik samoistny zamknięty jest w tak zwaną „kanapkę” między dwiema warstwami o przeciwnym typie półprzewodnictwa. Rozwiązanie to pozwala na efektywną separację wytworzonego eksytonu, a tym samym sprzyja wysokiej sprawności ogniwa. Podobnie jak w ogniwach organicznych, perowskit może zostać osadzony na wielu typach podłoży. Przy wyborze materiału bazowego należy jednak pamiętać, iż kryształy perowskitu wzrastają w różny sposób na różnych podłożach. Prowadzone badania dotyczą osadzenia prekursora perowskitowego na różnych warstwach podłożowych celem określenia ich wpływu na morfologię CH3NH3PbI3. Perowskit naniesiono na ITO/Spiro-OMeTAD, ITO/PEDOT:PSS, FTO/TiO2 i FTO/PCBM, a także bezpośrednio na ITO oraz FTO. Inny aspekt badań ogniw perwoskitowych dotyczy struktury fotowoltaicznej na bazie metalo-organicznych perowskitów halogenkowych. Badania eksperymentalne obejmują zarówno symulacje komputerowe, które mają na celu zbadanie wpływu poszczególnych warstw wchodzących w skład ogniwa na jego sprawność, jak również wytwarzanie samych ogniw. Przeprowadzone symulacje numeryczne z wykorzystaniem programu SCAPS 3.3 (*Solar Cell Capacitance Simulation*) dały w wyniku maksymalną sprawność 24,9 % dla ogniwa idealnego bez rekombinacji S-R-H i 21,9 % przy założeniu rekombinacji Shockley’a-Read’a-Hall’a (S-R-H) i czasu życia nośników 1 μs. Wytworzone ogniwa perowskitowe ze strukturą mezoskopową z wykorzystaniem perowskitu CH3NH3PbI3 osiągnęły sprawność konwersji 15%. Prowadzone są także badania nad zastosowaniem dwutlenku tytanu jako rusztowania i warstwy selektywnie przewodzącej jeden typ ładunków w ogniwie perowskitowym. Wykonano próbne symulacje za pomocą programu SCAPS analizując wpływ parametrów TiO_2 w aspekcie dopasowania do warstw sąsiadujących w ogniwie, czyli FTO oraz perowskitu. Określono wpływ poziomów energetycznych, poziomu domieszki donorowej oraz mobilności elektronów na parametry wyidealizowanych ogniw. Badania znajdują się jeszcze na poziomie badań podstawowych, jednak mają one duży potencjał komercyjny, zwłaszcza w aspekcie redukcji kosztów. Warunkiem jest uzyskanie stabilności ogniwa na poziomie około 15 lat oraz powtarzalnej wielkoskalowej produkcji.

INSTYTUT TECHNOLOGII ELEKTRONOWEJ, WARSZAWA

Przedmiotem badań prowadzonych w ITE są przezroczyste amorficzne półprzewodniki tlenkowe (ang. *Transparent Amorphous Oxide Semiconductors, TAOS*) - unikatowa klasa wieloskładnikowych materiałów elektronicznych łączących cechy rentgenowsko amorficznej mikrostruktury, wysokiej transmisji optycznej w obszarze widzialnym i kontrolowanego przewodnictwa elektrycznego. Prace badawcze dotyczą

niekonwencjonalnych materiałów półprzewodnikowych o nowej funkcjonalności, które sprostałyby stale rosnącym oczekiwaniom społecznym w dziedzinie elektroniki konsumenckiej, technik sensorowych i fotowoltaiki. Celem prowadzonych prac badawczych jest poznanie i zrozumienie warunków formowania się cienkich amorficznych warstw IGZO o kontrolowanym przewodnictwie elektrycznym i ich zastosowanie w przyrządach półprzewodnikowych dla elektroniki przezroczystej i elastycznej. W wyniki prowadzonych badań w ITE opracowano i wykonano wielofunkcyjny demonstrator, który umożliwia modelowanie, monitorowanie i walidację projektów hybrydowych instalacji fotowoltaicznych wspomaganych ogniwami paliwowymi oraz termogeneratorami, a także prowadzenie eksperymentów i badań naukowych. Dostępność systemu za pośrednictwem sieci Ethernet lub GSM pozwala na zdalne prowadzenie prac, wszędzie tam, gdzie zapewniony jest dostęp do sieci internetowej. Zastosowanie w systemie komponentów, których większość wyposażona jest w interfejs RS 232, pozwala na pełny monitoring oraz zdalną zmianę nastaw. Precyzyjny multimetr cyfrowy wyposażony w 20 kanałowy skaner umożliwia dogodne gromadzenie danych o pracy systemu oraz zapewnia ich przechowywanie. Przewiduje się możliwość udostępniania systemu użytkownikom zewnętrznym.

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Prace B+R w dziedzinie fotowoltaiki realizowane przez Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej obejmują: charakterystyki krzemowych ogniw fotowoltaicznych; określanie parametrów elektrycznych ogniw i modułów fotowoltaicznych w zmiennych warunkach klimatycznych, w tym wpływu zacienienia i osiadającego kurzu na sprawność fotoelektryczną oraz zastosowania materiałów zmieniających fazę (PCM) jako akumulatorów energii.

Na Politechnice Gdańskiej prowadzone są badania nad odzyskiem (recykling) poszczególnych materiałów z typowych modułów PV, które zostały uszkodzone lub wycofane z eksploatacji. Doskonałym tego przykładem jest patent: „Urządzenie do odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych”, Patent Nr 215770 z dnia 24 stycznia 2014. Naukowcy z Politechniki Gdańskiej pracują także nad recyklingiem modułów cienkowarstwowych i odzyskiem srebra, przy czym badania te są w fazie początkowej. Celem prowadzonych prac jest opracowanie technologii recyklingu modułów fotowoltaicznych II generacji. Prace skupiają się głównie na ogniwach wykonanych z CdTe. Opracowana metoda może być zastosowana po wcześniejszej delaminacji termicznej. Badane są szybkość roztwarzania próbek otrzymanych ze zmielenia modułów przez różne roztwory trawiące, w zależności od ich stężenia i temperatury. Sprawdzono również możliwość wykorzystania w procesach recyklingu past trawiących nie zawierających kwasu fluorowodorowego. Dalszym etapem będzie opracowanie technologii odzysku poszczególnych metali z roztworu wymywającego.

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

Prace B+R z zakresu fotowoltaiki prowadzone w Katedrze Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych Wydziału Elektrotechniki, Elektroniki, Informatyki i Automatyki Politechniki Łódzkiej dotyczą technologii wykonania cienkowarstwowych ogniw słonecznych różnych typów. W ramach prowadzonych prac eksperymentalnych przygotowano m.in. nowe konstrukcje elastycznych ogniw słonecznych na bazie tellurku kadmu, a także nowe rozwiązania z zakresu elastycznych kontaktów transparentnych. Prowadzone badania dotyczą również możliwości wykonania ogniw słonecznych na niestandardowych podłożach, jak np. podłoża ceramiczne, wysokotemperaturowe folie polimerowe czy folie metalowe. W ramach prac wykonywano również badania dotyczące solarnych rozwiązań hybrydowych. Przy współpracy Katedry powstał szereg wynalazków i prototypów urządzeń zawierających nowe rozwiązania z zakresu fotowoltaiki. Można do nich zaliczyć wyroby tekstroniczne wykorzystujące w charakterze zasilania elastyczne moduły fotowoltaiczne, systemy i układy elektroniczne z zasilaniem fotowoltaicznym czy też pierwszy polski bolid o zasilaniu fotowoltaicznym – Eagle One, wykonany przez koło studenckie Lodz Solar Team.

Celem prowadzonych prac jest także poprawa jakości ogniw słonecznych poprzez konwersję światła. Efektem prac są cienkowarstwowe elastyczne ogniwa fotowoltaiczne z warstwą konwertującą, poprawiającą wartości wydajności kwantowej badanych ogniw PV w obszarze UV. Szczególnie dużo uwagi poświęca się wprowadzeniu do struktury ogniwa warstwy konwertującej energię typu *down-converter*. Zadaniem tego typu warstwy jest absorpcja fotonów o wysokich energiach z szerokiego spektrum promieniowania słonecznego, a następnie konwersja ich na fotony o niższych energiach, które są bardziej efektywnie dopasowane do spektrum absorpcji większości cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych. Otrzymane rezultaty są obiecujące i stanowią podstawę do badań przemysłowych w tym zakresie. Tematyka badań została zapoczątkowana dzięki współpracy polsko-francuskiej w ramach programu Polonium i jest aktualnie kontynuowana w zaangażowanych jednostkach naukowych przy współpracy z przedsiębiorstwami z Łodzi i Lyonu. Badane są także właściwości fotoluminescencyjne związków $Sr_4Al_{14}O_{25}$ oraz $SrAl_2O_4$ domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich (RE), europem Eu i dysprozem Dy pod kątem ich aplikacji w fotowoltaice. Wykonywane są odpowiednie mieszaniny pigmentów w celu optymalizacji ich parametrów. Dodatkowo sprawdza się czas zaniku ich emisji w celu oceny stabilności procesu konwersji. Uzyskanie warstw konwertujących promieniowanie słoneczne, o emisji dopasowanej do komercyjnego ogniwa słonecznego oraz świecących jeszcze kilka-kilkanaście minut po czasie wzbudzenia umożliwi poprawienie wydajności pracy tych ogniw. Analiza uzyskanych wyników pozwala przypuszczać, że warstwy zawierające badane cząstki RE nie tylko umożliwią poprawę wydajności ogniwa fotowoltaicznego

w czasie jego pracy przy oświetleniu słonecznym, ale również przez pewien czas po wzbudzeniu.

Badania koncentrują się także nad opracowaniem elastycznych transparentnych elektrod emiterowych dla cienkowarstwowych ogniw słonecznych. Zadaniem prowadzonych prac B+R jest określenie i weryfikacja technologii zapewniającej możliwość nakładania warstw polimerowych z fazą funkcjonalną na bazie nanostruktur węglowych na wielkopowierzchniowe podłoża elastyczne. Testowane są popularne techniki produkcyjne jak sitodruk i natrysk. W wyniku prac zaproponowano nowy skład kompozytów polimerowych, wzbogacony o pierwiastki luminescencyjne w celu uzyskania efektu konwersji długości fali światła i poszerzenia zakresu absorpcji ogniwa. Ponadto prowadzone są badania, których celem jest poprawa jakości ogniw słonecznych poprzez konwersję światła. Aby to osiągnąć bada się technologię osadzania warstw zawierających nanocząstki (*NP: nanoparticles*) tlenku cynku oraz związki z pierwiastkami ziem rzadkich (*RE: rare earths*), na cienkowarstwowych, elastycznych ogniwach fotowoltaicznych. Warstwy aktywne (ZnO NPs lub RE), umieszczane są w transparentnej warstwie wierzchniej ogniwa słonecznego przez co zapewniają efektywną konwersję energii padających fotonów, z wyższej na niższą, poprawiając wydajność struktury PV. Wyniki pokazują, że badane związki i ich mieszaniny mają pożądane właściwości luminescencyjne, tj. absorbują promieniowanie UV i emitują w widmie światła widzialnego.

POLITECHNIKA RZESZOWSKA

Politechnika Rzeszowska prowadzi nietypowe badania nad zapotrzebowaniem energetycznym mieszkalnych obiektów budowlanych hipotetycznie możliwych do stworzenia przez Człowieka na powierzchni Księżyca. Badania, choć ciekawe, mają charakter wybitnie wyprzedzający i dotyczą zagadnień związanymi z wymianą ciepła, nasłonecznieniem oraz innymi warunkami fizycznymi, jakie występują na powierzchni Księżyca i są istotne dla bilansu cieplnego przyszłych budynków księżycowych. Dodatkowo, w pracach porusza się tematykę wpływu ekstremalnych warunków fizycznych na funkcjonowanie ogniw fotowoltaicznych, jako głównego źródła energii elektrycznej w przestrzeni kosmicznej. Ze względu na relatywną bliskość i dostępność zasobów energetycznych i mineralnych, Księżyc wydaje się być odpowiednim celem pionierskich działań kolonizacyjnych. Specyficzne parametry orbity okołoziemskiej oraz brak atmosfery i zachodzących w niej zjawisk stwarzają na Księżycu wyjątkowo dobre warunki do pozyskiwania energii poprzez fotokonwersję promieniowania słonecznego.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Na Politechnice Śląskiej prowadzone są badania dotyczące ciekłych źródeł domieszek do zastosowania w procesie wytwarzania warstwy emiterowej ogniwa fotowoltaicznego. Szczególny nacisk kładzie się na możliwość ich aplikacji metodami natryskowymi, które cechują się niskim kosztem aparatury badawczej niezbędnej do realizacji ww. prac. Opracowane źródła domieszki pozwalają na wytwarzanie struktur o rezystancji powierzchniowej warstwy emiterowej od 30 do 100 Ω/sq.

Prowadzone są także badania nad zastosowaniem nanomateriałów węglowych na przeciwelektrodę barwnikowych ogniw fotowoltaicznych (DSSCs). Badane są struktury zredukowanego tlenku grafenu (rGO) i nanorurek węglowych (CNTs) oraz morfologia powierzchni wytworzonych warstw powierzchniowych. Atutem wykorzystania nanomateriałów węglowych w strukturze DSSCs jest to, że mogą być osadzane na cienkich i elastycznych podłożach co sprawia, że znajdują zastosowanie w artykułach codziennego użytku takich, jak torby, plecaki etc. Opracowana technologia wytwarzania barwnikowych ogniw fotowoltaicznych z przeciwelektrodą zawierającą zredukowany tlenek grafenu lub nanorurki węglowe stanowi atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych DSSCs, w których wykorzystuje się platynę z uwagi na zmniejszenie kosztów przy zachowaniu relatywnie dużej sprawności. Badania ogniw barwnikowych dotyczą także możliwości zastąpienia ciekłego elektrolitu w barwnikowym ogniwie fotowoltaicznym cienką warstwą materiału polimerowego przewodzącego prąd elektryczny. Badania skupiają się na odpowiednim domieszkowaniu materiału polimerowego jodkiem potasu KI, w celu poprawy jego przewodnictwa elektrycznego oraz opracowaniu technologii osadzania cienkich warstw w aspekcie zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych. W ramach realizowanych prac wytworzono i zbadano standardowe ogniwo barwnikowe z ciekłym elektrolitem i serię barwnikowych ogniw fotowoltaicznych o następującej strukturze: ITO/TiO_2/barwnik/warstwa aktywna/Al, w których warstwę aktywną stanowiły rozważane czyste materiały polimerowe oraz z dodatkiem soli KI. Prowadzone są także badania nad możliwością zastosowania nanokrystalicznych tlenków metali w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych. W ramach badań wytwarza się fotoelektrodę barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego osadzając wytworzone nanocząstki na podłożu szklanym z warstwą FTO, a następnie absorbując powszechnie stosowany barwnik N3. Wyniki potwierdzają możliwość skutecznego zastąpienia tlenku tytanu warstwą nanocząstek tlenku cynku lub niklu wytworzonych metodą zol-żel, zwiększając wydajność absorpcji światła barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego.

Celem prac rozwojowych realizowanych przez Katedrę Spawalnictwa Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w obszarze PV jest wzrost efektywności ogniw słonecznych w konwersji promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną poprzez badania dotyczące wpływu parametrów struktury

i właściwości elektrycznych elektrody przedniej wytworzonej z past komercyjnych i eksperymentalnych na efektywność krzemowego ogniwa fotowoltaicznego.

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Jednym z obszarów badań prowadzonych na Politechnice Warszawskiej, których wyniki mogą zostać wykorzystane w fotowoltaice, jest opracowanie kompozytu, w którym nanocząstki srebra wraz z odpowiednio skomponowanym nośnikiem tworzą funkcjonalną zawiesinę o odpowiedniej reologii dostosowanej do nanoszenia technikami drukarskimi. Kompozyt ten zbudowany jest na bazie nanocząstek srebra pozyskiwanych metodami termicznej redukcji prekursora, oraz poddawany obróbce termicznej po naniesieniu na podłoże, celem wytworzenia warstwy przewodzącej. Produkt jest przeznaczony do wykorzystania w elektronice przy wytwarzaniu niskospiekalnych ścieżek przewodzących ale także w fotowoltaice do wytwarzania elektrod przednich i tylnych na ogniwach fotowoltaicznych. Unikatowa kompozycja proszku, wraz z fazą funkcjonalną, może stanowić dobrą alternatywę dla procesów elektrochemicznego wytwarzania powłok na podłożach metali nieżelaznych, głównie miedzi i aluminium[20,21]. Jednostka ta prowadzi także aktualnie badania nad metodą druku aerozolowego pozwalającą na wytwarzanie wysoko przewodzących ścieżek na szerokiej gamie podłoży, w tym na podłożach elastycznych. Do głównych zalet tej metody można zaliczyć addytywny charakter procesu, nanoszenie warstw w sposób bezkontaktowy, ciągły oraz wysoce powtarzalny. Dzięki wysokiej rozdzielczości druku aerozolowego możliwe jest wykonywanie skomplikowanych wzorów nawet na niepłaskich podłożach, co zwiększa atrakcyjność metody oraz możliwości jej aplikacji. W szczególności mogą one znaleźć zastosowanie w fotowoltaice do wytwarzania metalowych elektrod grzebieniowych na ogniwach fotowoltaicznych. Ścieżki te mogą być spiekane w stosunkowo niskich temperaturach i charakteryzować się niską szerokością rzędu 10 µm. Aktualnie badania znajdują się na 3 poziomie TRL i prowadzone są rozmowy z przedsiębiorcami celem wybrania partnera lub partnerów do dalszego rozwoju metody. Najbardziej zaawansowane rozmowy dotyczą wytwarzania grzebieniowych elektrod katodowych do ogniw fotowoltaicznych.

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

W Katedrze Technologii Kwantowych Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej prowadzi się charakteryzację fotoogniw metodami

[20] K. Kiełbasiński, J. Krzemiński, A. Młożniak, E. Zwierkowska, O. Jeremiasz, M. Jakubowska, J. Szałapak, R. Pawłowski, *New technology of silvering aluminium busbar joints with the use of printable paste containing nano-size Ag particles*, J Mater Sci: Mater Electron (2015) 26:1832–1837, DOI 10.1007/s10854-014-2618-3

[21] M. Jakubowska, M. Jarosz , O. Jeremiasz, A. Młożniak, M. Teodorczyk, *Method of silvering surfaces, especially aluminium surfaces*, *EP2447313*, 2013

elektro-optycznymi oraz badania spektroskopowe technikami optycznymi. Jednym z kierunków badań jest charakteryzacja struktur fotowoltaicznych na bazie nanosłupków z tlenku cynku oraz krzemu. Jednocześnie badano wpływ nanocząstek metalicznych (srebra i złota) na sprawność takich ogniw. Efekty plazmoniczne były również badane w ogniwach słonecznych bazujących na krzemie oraz perowskitach. Kolejnym kierunkiem badań jest charakteryzacja głębokich defektów w warstwach i złączach. Przy użyciu metody DLTS badane są między innymi struktury na bazie ZnO/Si, CdTe/ZnTe, CdMgTe/ZnTe, AlN/GaN. W Katedrze Technologii Kwantowych wykonywane są również pomiary spektroskopowe właściwości strukturalnych (spektroskopia Ramana) i emisyjnych (fotoluminescencja), które pozwalają na zbadanie właściwości struktur wykorzystywanych, jako ogniwa fotowoltaiczne oraz na poznanie ich podstawowych parametrów.

Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej prowadzi badania naukowe dedykowane PV, które realizowane są w ramach pięciu wydziałowych Zakładów. Główne kierunki i problematyka badań obejmują m.in.: technologię osadzania warstw epitaksjalnych różnych związków półprzewodnikowych, technik obrazowania i pomiarów w nanoskali, mikroinżynierii i techniki sensorowej z wykorzystaniem mikrosystemów, próżniowych procesów osadzania i diagnostyki struktur cienkowarstwowych, technologii grubowarstwowych i LTCC, jak również zagadnień związanych z montażem i eksploatacją aparatury elektronicznej.

We współpracy z naukowcami z Instytutu Fizyki PAN opracowywane są plazmoniczne ogniwa słoneczne na bazie ZnO/Si. Do budowy tego rodzaju ogniw wykorzystywana są nanocząstki metali. Dzięki wzbudzeniom plazmonowym możliwe jest zwiększenie absorpcji fotoogniw. To zjawisko jest powszechnie wykorzystywane w ogniwach krzemowych oraz organicznych[22,23]. W ramach prac udało się wytworzyć ogniwa bazujące na nanosłupkach tlenku cynku oraz krzemie (ZnO NRs-Si)[24]. Wyniki badań pokazały, że dzięki zastosowaniu nanocząstek srebra można zwiększyć ich sprawności [25]. Należy podkreślić, że nanocząstki mogą zostać wykorzystane do zwiększenia sprawności w różnych rodzajach fotoogniw. Jednocześnie można je umieszczać na złączu, w złączu oraz na tylnej elektrodzie. To sprawia, że potencjalne zastosowania nanocząstek są bardzo duże. Jednakże prace optymalizacyjne dotyczące wielkości oraz materiałów nanocząstek wciąż trwają między innymi w ramach projektów wspieranych przez Narodowe Laboratorium Technologii Kwantowych (POIG. 02.02.00-00-003/08-00). Na Politechnice Wrocławskiej prowadzone są także badania nad funkcjonalnymi powłokami optycznymi, które stanowią obecnie integralną część w większości przyrządów, zarówno stosowanych w optyce, jak i w szeroko rozumianej

[22] Starowicz Z. I in., 2017, Solar Energy 158, 610-616
[23] Lipiński M. I in., 2017, Archives of Metallurgy and Materials 62(3), 1733-1739
[24] Pietruszka R. i in., 2017, Solar Energy 155, 1282-1288
[25] Popko E. i in., 2015, Journal of Applied Physics 117(19), 193101

optoelektronice i fotonice. Odpowiednie ukształtowanie przebiegu charakterystyki transmisji (lub odbicia) światła powłoki nałożonej na optycznie bierne podłoże, umożliwia między innymi wytwarzanie takich przyrządów, jak filtry optyczne, czy lustra interferencyjne. Z kolei, nałożenie odpowiedniej powłoki na powierzchnię gotowego przyrządu optoelektronicznego, np. detektora, czy ogniwa fotowoltaicznego pozwala zminimalizować straty odbiciowe, dzięki czemu zwiększa się sprawność konwersji światła w prąd elektryczny. Innym ciekawym tematem badawczym z obszaru fotwoltaiki są przezroczyste tlenki o właściwościach półprzewodnikowych (*TOS – Transparent Oxide Semiconductors*). Prace prowadzone są w celu znalezienia nowych materiałów typu TOS w postaci cienkich warstw. Do modyfikacji wysokorezystywnych tlenków na bazie TiO_2 stosuje się pallad oraz wanad. Wyniki badań pokazały, że w wytworzonych heterostrukturach typu cienka warstwa TOS-krzem występują w temperaturze pokojowej efekty fotowoltaiczne. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że w wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego heterostrukturach na bazie tlenków Ti-V typu cienka warstwa TOS-krzem występują w temperaturze pokojowej efekty fotowoltaiczne. Tego typu warstwy mogłyby znaleźć zastosowanie w transparentnej elektronice, ponieważ w zależności od ilości dodatku wanadu charakteryzują się różnym typem przewodnictwa, a także mają dużą przezroczystość dla światła w zakresie widzialnym. Oznacza to, że można je zaliczyć do grupy materiałów typu TOS. Kolejnym kierunkiem badań są prace nad opracowaniem powłok fotokatalitycznych na bazie TiO_2 do zastosowania na panele fotowoltaiczne. Powłoki te badane są pod kątem właściwości strukturalnych i optycznych w powiązaniu z aktywnością fotokatalityczną cienkich warstw TiO_2 domieszkowanych europem. Powłoki nanosi się w wysokoenergetycznym procesie rozpylania magnetronowego, który pozwala uzyskać bezpośrednio po naniesieniu (bez dodatkowego wygrzewania w wysokiej temperaturze) nanokrystaliczne warstwy dwutlenku tytanu o strukturze rutylu. Domieszkowanie europem pozwala znacząco zmodyfikować strukturę warstw TiO_2 i uzyskać w wysokoenergetycznym procesie strukturę typu anatazu. Dzięki temu możliwe jest, przy zachowaniu bardzo dobrych parametrów optycznych cienkich warstw (np. dużej przezroczystości w zakresie widzialnym), uzyskanie powłok o większej aktywności fotokatalitycznej. Wytworzone cienkie warstwy TiO_2:Eu mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie m.in. w fotowoltaice, jako powłoki samoczyszczące na panele szklane. Udało się wytworzyć cienkie warstwy TiO_2 domieszkowanych europem, które mogą zostać zastosowane, jako powłoki samoczyszczące na szyby w panelach fotowoltaicznych. Jest to związane z 2,5 krotnie większa aktywnością fotokatalityczną i odpornością na ścieranie nanokrystalicznych warstw TiO_2:Eu w porównaniu do referencyjnej warstwy TiO_2. Badania dotyczą także analizy mechanizmu przepływu prądu w ogniwie słonecznym typu p-i-n, wykonanym na bazie heterostruktury AlGaAs/GaAs/GaAsN metodą epitaksji z fazy gazowej z zastosowaniem związków metaloorganicznych, przy

ciśnieniu atmosferycznym. Badany jest wpływ po-wzrostowego procesu wygrzewania struktury epitaksjalnej na parametry użytkowe wytworzonego ogniwa słonecznego. Szczegółowa analiza zmierzonych charakterystyk j-V-T pozwoli na określenie dominującego mechanizmu przepływu prądu w strukturze badanego ogniwa z absorberem GaAsN.

PAŃSTWOWA WYŻSZA SZKOŁA ZAWODOWA W TARNOWIE

W PWSZ w Tarnowie badane są ogniwa hybrydowe na bazie perowskitów i krzemu. Celem badań jest opracowanie, sprawdzenie eksperymentalne, kontrolowanej komputerowo technologii wytwarzania ogniw słonecznych z kwantowymi kropkami w absorberze i elektrodach fotonicznych w oparciu o mieszane procesy: próżniowe w 5cio-komorowym systemie RF PECVD, wieloźródłowym jonowym systemie oraz w metodzie polimerowo-wirówkowej.

UNIWERSYTET RZESZOWSKI

Uniwersytet Rzeszowski, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy prowadzi prace B+R w zakresie fotokonwersji promieniowania elektromagnetycznego przez krzemowe krystaliczne i polikrystaliczne elementy fotowoltaiczne w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych; opracowania optymalnej struktury fotowoltaicznej na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi; badania materiałów termoizolacyjnych stosowanych w budownictwie pasywnym (współczynnik przewodnictwa cieplnego, rezystancja cieplna, itp.) oraz charakterystyki widmowe punktowych źródeł światła. Uniwersytet Rzeszowski prowadzi również badania cienkowarstwowych ogniw słonecznych na bazie tlenku tytanu i tlenku miedzi. Realizowane są zarówno symulacje numeryczne struktury TiO_2/CuO oraz TiO_2/Cu_2O, jak również prace technologiczne. Cienkie warstwy wytwarza się przy użyciu techniki rozpylania magnetronowego. Obecnie prowadzone są szczegółowe badania parametrów materiałowych i opto-elektronicznych na wytworzonych strukturach. Celem ww. prac jest zaproponowanie optymalnej technologii wytwarzania struktury TiO_2/Cu_2O(CuO) do aplikacji elastycznych, która zagwarantuje znaczne obniżenie kosztów wytwarzania ogniw przy porównywalnej sprawności do przyrządów PV na bazie krzemu. Badania te realizowane są przy współpracy z naukowcami z Politechniki Łódzkiej. Ponadto prowadzone są badania dotyczące wytwarzania cienkowarstwowych heterostruktur fotowoltaicznych opartych o złącze p-Cu_2O/n-TiO_2 z wykorzystaniem reaktywnego rozpylania magnetronowego. Struktury oparte na tlenku tytanu oraz tlenku miedzi nie wykazują dużych sprawności, ale z przeprowadzonych wcześniej analiz wynika, że ogniwo idealneTiO_2/CuO może osiągać

sprawności nawet 20%[26]. Prowadzone badania mają wysoki potencjał komercjalizacyjny, warunkiem jest określenie parametrów technologicznych zapewniających możliwość wytworzenia stabilnych warstw oraz kontaktów pozwalających na uzyskanie sprawności struktury powyżej 10%. Badania prowadzone są we współpracy z firma Ecoeffect oraz Podkarpacką Ekoenergetyką, która zajmuje się koordynacją i animacją aktywności Podkarpackiego Klastra Energii Odnawialnej grupującego wiodące firmy branży głównie z Województwa Podkarpackiego. Uniwersytet Rzeszowski prowadzi także badania właściwości pułapkowania światła przez antyrefleksyjne szkło solarne. Warstwy antyrefleksyjne wykonywane są metodą chemicznej nanostrukturyzacji. Optyczne właściwości szkieł solarnych wyznaczane są w oparciu o wyniki pomiarów parametrów elektrycznych z użyciem symulatora promieniowania słonecznego klasy AAA+, w standardowych warunkach testowych. Badania pozwalają na wytypowanie szkła o najlepszym współczynniku pułapkowania światła.

UNIWERSYTET ŚLĄSKI, KATOWICE

Instytut Chemii na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego podejmuje w dziedzinie fotowoltaiki tematykę badawczą z zakresu syntezy oraz kompleksowej charakterystyki właściwości nowych materiałów organicznych projektowanych, jako komponenty dla ogniw PV. Syntezy prowadzone są w trzech kierunkach, mających na celu otrzymanie związków dla ogniw (i) o heterozłączu objętościowym (BHJ), (ii) barwnikowych (DSSC) oraz (iii) perowskitowych. Główne zagadnienia badawcze skupiają się na określaniu zależności pomiędzy budową syntezowanych związków chemicznych, a właściwościami nowych materiałów i ogniw zawierających te związki.

Pracownicy naukowi Instytutu Chemii posiadają bogate doświadczenie w zakresie syntezy i charakterystyki małocząsteczkowych związków organicznych oraz polimerów, pozwalające na świadome modyfikowanie budowy chemicznej otrzymywanych materiałów w celu dostosowania ich właściwości do zakładanej funkcjonalności. Ważną część badań stanowią próby wykorzystania wyselekcjonowanych materiałów, jako komponentów warstw aktywnych w ogniwach fotowoltaicznych. W ramach zrealizowanych prac otrzymano w reakcji kondensacji szereg zasad Schiffa, a także azometinodiimidów. Budowę chemiczną syntezowanych związków potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych (1H i 13C NMR), FTIR oraz analizy elementarnej. Następnie poddano je szczegółowym badaniom fizykochemicznym: termicznym (DSC, TGA), elektrochemicznym, absorpcyjnym, jak również emisyjnym. Finalnie

[26] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa, *Numerical Analysis and Optimization of Cu_2O/TiO_2, CuO/TiO_2, Nanostructures PV using SCAPS*, Official Proceedings MICROTHERM 2017, s. 71-72.

wyselekcjonowane cząsteczki przetestowano, jako składniki warstw aktywnych w ogniwach fotowoltaicznych o heterozłączu objętościowym (BHJ).

UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-HUMANISTYCZNY, RADOM

Na Uniwersytecie Technologiczno-Humanistycznym w Radomiu prowadzi się między innymi badania nad autonomicznymi systemami zasilania opartymi na ogniwach fotowoltaicznych. Badania prowadzone są w oparciu o rzeczywiste systemy w warunkach naturalnych.

UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY, BYDGOSZCZ

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy prowadzi Interdyscyplinarne Centrum Odnawialnych Źródeł Energii. W Centrum prowadzone są badania dotyczące technologii kogeneracji i racjonalizacji gospodarowania energią. W szczególności dotyczą one inicjowania, organizowania i koordynowania różnorakich form aktywności naukowo-badawczej, rozwojowej, wdrożeniowej, dydaktycznej i usługowej w zakresie instalacji odnawialnych źródeł energii. Ponadto, pracownicy naukowi zajmują się problemami integracji transportu elektromobilnego w Polsce z wytwarzaniem energii przez instalacje OZE.

WOJSKOWY INSTYTUT TECHNIKI INŻYNIERYJNEJ, WROCŁAW

Wrocławski Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej prowadzi badania nad polimerowymi ogniwami fotowoltaicznymi stosowanymi jako elementy zintegrowanego systemu samoładującego sprzężonego z baterią litowo-jonową. Prace prowadzone są w ramach projektu: *Polimery ciekłokrystaliczne jako elektrolity stałe w zintegrowanym samoładującym systemie magazynującym energię elektryczną* finansowanego przez Ministerstwo Obrony Narodowej. Projekt zakłada skonstruowanie systemu zawierającego polimerowe ogniwo fotowoltaiczne na bazie pochodnych polimerów tiofenowych jak PTB7 oraz PEDOT: PSS, jako warstwy organiczne. Następnie ogniwo fotowoltaiczne zostanie połączone z baterią litowo-jonową nowym elektrolitem stałym. Jednym z głównych celów tego projektu jest otrzymanie autonomicznego systemu zdolnego wytwarzać i jednocześnie magazynować energię elektryczną z myślą o mobilnych aplikacjach. Prowadzone są także badania nad opracowaniem polimerowych ogniw fotowoltaicznych, które zostaną wykorzystane jako elementy zintegrowanego systemu samoładującego sprzężonego z baterią litowo-jonową.

KWERENDA TECHNOLOGII WDRAŻANYCH W DZIEDZINIE PV PRZEZ PRZEDSIĘBIORSTWA POSIADAJĄCE SIEDZIBĘ NA TERENIE RR

(kwerenda wg stanu na sierpień 2018)

Przedsiębiorstwa polskiego sektora PV stopniowo zwiększają skalę wdrożeń własnych innowacji produktowych i procesowych, bardzo często wypracowanych przy udziale krajowych jednostek naukowych. Zarządy tych firm, w pełni świadome korzyści płynących z zapewnienia przewagi konkurencyjnej poprzez generowanie technologicznych rozwiązań innowacyjnych, inwestują w nie własne środki finansowe oraz poszukają dofinansowania projektów B+R z krajowych oraz wspólnotowych środków publicznych.

W chwili obecnej w Polsce nie produkuje się na skalę przemysłową płytek krzemowych do budowy ogniw fotowoltaicznych ani też samych ogniw. Największe przedsiębiorstwa krajowej branży PV podejmują produkcję modułów fotowoltaicznych. Pozostałe firmy wytwarzają materiały lub elementy, które mogą znaleźć zastosowanie na rynku PV. Do największych producentów modułów fotowoltaicznych w Polsce należą: Bruk-Bet Solar, Selfa, X-Disc. Do niedawna produkcją modułów PV na szeroką skalę zajmowała się także firma JABIL z Kwidzyna.

Wymienione firmy w głównej mierze zajmują się produkcją typowych modułów PV. Za typowe należy uznać moduły fotowoltaiczne zbudowane z ogniw z krzemu mono lub polikrystalicznego, które zalaminowane są pomiędzy szybą a warstwą plastiku. Polimerem stosowanym najczęściej do laminacji jest EVA (kopolimer etylenu i octanu winylu). Moduły te składają się z 60 lub 72 ogniw połączonych szeregowo. Same ogniwa łączone są techniką lutowania miękkiego i mają 3 lub 4 elektrody przyłączeniowe.

Każda z przedstawionych firm wprowadziła bądź wprowadza innowacyjne zmiany materiałowe lub technologiczne. To pozwala na udoskonalanie typowego produktu lub oferowanie zupełnie nowego. Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę wybranych polskich przedsiębiorstw z branży PV oraz rozwijanych i wdrażanych przez nie innowacji, które w ocenie autorów Białej Księgi Innowacji w Fotowoltaice Polskiej mogą mieć kluczowe znaczenie dla rozwoju krajowego sektora w perspektywie najbliższych kilku lat.

BRUK-BET SOLAR SP. Z O.O.

Grupa BRUK-BET od ponad 30 lat jednoznacznie kojarzona z technologiami budowlanymi, podejmuje także ambitne wyzwania w branży wysokich technologii. Od 2011 roku Grupa z powodzeniem rozwija markę BRUK-BET SOLAR, który produkuje

szeroki wachlarz modułów multikrystalicznych, monokrystalicznych i BIPV (Building Integrated Photovoltaics). Moduły te wytwarzane są z wykorzystaniem standardowych ogniw oraz tych wykonanych w technologii PERC. Linia produkcyjna szwajcarskiej firmy Meyer Burger, lidera specjalizującego się w innowacyjnych systemach i procesach opartych na technologiach półprzewodnikowych, zapewnia przepustowość produkcyjną na poziomie 120 MW rocznie.

Rys. 1. Linia produkcyjna w firmie BRUK-BET SOLAR (za zgodą BRUK-BET SOLAR)

Firma Bruk-Bet udoskonala swoje produkty stosując materiały o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych, zmniejszając tym samym spadki mocy modułów PV na przestrzeni lat. W warunkach laboratoryjnych testowane są folie back sheet, TPO, szkło oraz ogniwa, co pozwala na wyselekcjonowanie najlepszych komponentów zapewniających długoletnie użytkowanie. Do produkcji wykorzystywany jest back sheet o zmniejszonej przepuszczalności na wilgoć oraz zwiększonej odporności na UV i wysoką temperaturę. Ultra cienkie szkło wchodzące w skład Serii Prestige, modułów szyba-szyba, zapewnia mnogość zastosowań użytkowych począwszy od wiat garażowych po fasady budynków wielopiętrowych. Stosowane szkło anti–glare (anty odblaskowe) znajduje swoje zastosowanie w aplikacjach wymagających niskiego współczynnika odbicia światła. Bruk-Bet Solar bazuje na ogniwach PERC, posiada również w swojej ofercie panele szyba-szyba z ogniwami Bifacial, co dodatkowo zwiększa powierzchnię aktywną i pozwala osiągnąć wyższe moce w ramach modułu. Firma pracuje nad zastąpieniem folii EVA folią TPO będącą enkapsulantem i materiałem hermetyzującym, dążąc do obniżenia kosztów wytworzenia produktów, co finalnie może przyczynić się do szybszego rozwoju fotowoltaiki w Polsce.

Producent z Tarnowa, jako jeden z niewielu w Europie, przeszedł podwojone procedury testów wytrzymałościowych, które odzwierciedlają rzeczywiste zużycie modułu przez 25 lat pracy. Test wilgotności cieplnej przeprowadzany w niezależnej jednostce badawczej potwierdził odporność modułów PV na długotrwałe przenikanie

wilgoci, dzięki czemu moduły są odporne na korozję, delaminację oraz uszkodzenia gniazdka przyłączeniowego. Dodatkowo, test cyklu termicznego wykazał brak spadku wydajności modułów pod wpływem ekstremalnych różnic temperaturowych.

SELFA GE S.A.

Firma Selfa należy do przedsiębiorstw sektora PV, które zapewniają kompleksową ofertę produktową do instalacji fotowoltaicznych. Oferowane przez SELFA GE S.A. Standardowe moduły PV, cechują się innowacyjnymi rozwiązaniami, dzięki którym spełniają najbardziej rygorystyczne kryteria wytrzymałości mechanicznej: obciążenia statyczne 8000 Pa; uderzenia kulami gradowymi o średnicy 55 mm z prędkością 33,9 m/s (122,04 km/h).

Rys. 2. Zakład produkcyjny w firmy SELFA (za zgodą SELFA GE S.A.)

W procesie produkcji modułów PV, firma Selfa stosuje innowacyjne technologie m.in. lutowanie bezdotykowe, dzięki czemu ogniwa są wolne od niewidocznych gołym okiem mikropęknięć oraz szkła antyrefleksyjne, dzięki którym powierzchnia modułu wykazuje własności samooczyszczące (technologia SELF-C). Ponadto producent oferuje moduły wersji czarnej i transparentnej.

Na szczególną uwagę zasługują także innowacje organizacyjne i marketingowe przedsiębiorstwa - SELFA GE S.A. oferuje szeroki zakres usług: od projektowania,

przygotowania studium wykonalności oraz dostawy poszczególnych elementów systemu PV (moduły, inwertery, okablowanie, zabezpieczenia instalacji, system montażowy), po montaż kompletnej elektrowni fotowoltaicznej. Dodatkowo zapewnia swoim Klientom elastyczne warunki logistyczne - odbiór własny z magazynu Stare Czarnowo lub dostawa pod wskazany adres w uzgodnionych, nawet niewielkich ilościach. Lokalizacja na terenie kraju oraz gęsta sieć sprzedaży gwarantuje natychmiastową obsługę zarówno podczas procesu zakupu jak i ewentualnego serwisu.

Do innowacyjnych produktów firmy Selfa należą także moduły PV w wersji BIPV (*ang. Building Integrated Photovoltaic*). Moduły tego typu dostosowane są do różnorodnych aplikacji w budynku, w tym głównie jako elementów stanowiących alternatywę dla tradycyjnych elementów konstrukcyjnych w obrębie dachów i elewacji (np. pokryć dachowych, szklanych systemów elewacyjnych i dachowych, elewacyjnych elementów okładzinowych).

XDISC S.A.

XDISC S.A. to polska firma, która od ponad 15 lat działa na rynkach zaawansowanych technologii. W 2012 roku spółka rozszerzyła swoje zainteresowania o branżę OZE i uruchomiła w Warszawie fabrykę paneli fotowoltaicznych.

W każdej dziedzinie działalności XDISC skupia się na tym, aby oferować produkty będące odpowiedzią na potrzeby klientów, oparte o najnowsze rozwiązania technologiczne i przyjazne środowisku. Dlatego firma prowadzi własną działalność badawczo-rozwojową oraz rozwija współpracę z jednostkami naukowo-badawczymi. W wyniku tych działań XDISC - jako pierwsza firma w Polsce - uruchomiła produkcję samodzielnie opracowanych modułów elastycznych; lekkich i trwałych modułów do tzw. zastosowań mobilnych, wykorzystywanych jako źródło energii np. na kamperach, jachtach czy autobusach. Dzisiaj moduły elastyczne ACTIVESOL to flagowy produkt firmy sprzedawany na całym świecie. W fabryce XDISC, obok modułów elastycznych wytwarzane są moduły standardowe oraz zespoły na potrzeby systemów BIPV. Spółka oferuje panele fotowoltaiczne pod własną marką Activesol oraz świadczy usługi typu oem.

XDISC nieustannie poszukuje nietypowych rozwiązań, koncentruje się na niszowych rynkach i pracuje nad nowymi rozwiązaniami technologicznymi. W ramach tych działań firma realizuje projekty współfinansowane z funduszy europejskich z Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Lubelskiego oraz Programu Innowacyjna Gospodarka. Wdrożenie wyników projektów planowane jest na 2020 rok.

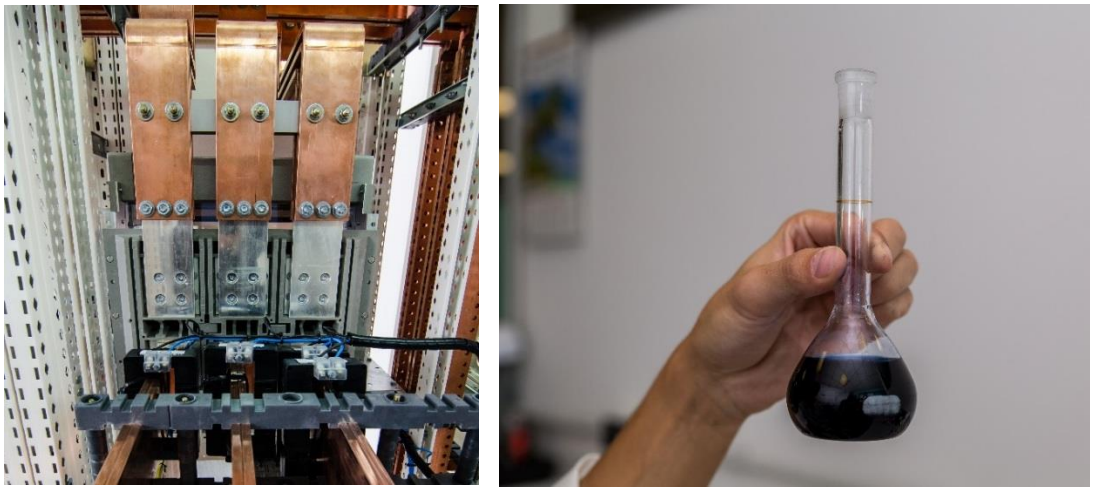
Firma XDISC działa na polskim rynku fotowoltaicznym od 15 lat, nieustannie rozwijając swoje produkty, stosując najnowocześniejsze dostępne technologie i koncentrując się na poprawie ich parametrów, estetyki oraz jakości. Do najważniejszych

innowacyjnych rozwiązań w ofercie przedsiębiorstwa należą przede wszystkim elastyczne panele fotowoltaiczne ACTIVESOL.

Oprócz firm zajmujących się produkcją modułów PV na rynku polskim działają przedsiębiorstwa, które zajmują się badaniami, wdrożeniami oraz produkcją wybranych komponentów modułów fotowoltaicznych. Poniżej przedstawiono portfolio wybranych podmiotów oraz najważniejsze informacje o ich ofercie.

ABRAXAS

Firma ABRAXAS Olgierd Jeremiasz obecna jest na rynku od 2003 roku specjalizując się w biznesie branży energetycznej i badawczo-rozwojowej. ABRAXAS aktywnie działa na styku świata polskiej nauki i biznesu, kojarząc podmioty gospodarcze branży energetycznej z jednostkami naukowymi. Firma posiada doświadczony zespół badawczy a prowadzone prace skupiają się na badaniach o dużym potencjale aplikacyjnym i rynkowym. Firma ABRAXAS w badaniach i rozwoju skupia się głównie na przemyśle elektroenergetycznym.



Rys. 3. Szynoprzewody pokryte nanosrebrem - z lewej), farba na bazie nanosrebra - z prawej (za zgodą Abraxas)

Była zaangażowana w wiele projektów badawczo-rozwojowych, takich jak:

- „Pasty na bazie nanoproszków srebra do zastosowań w elektronice i elektroenergetyce”, program Demonstrator+, wsparcie dla prac naukowo-rozwojowych na poziomie demonstracji, numer projektu UOD-DEM-1-215/001, lider projektu
- „Nowa generacja past opartych na nanoproszkach srebra do zastosowań w elektronice”, projekt badawczo-rozwojowy nr 02-0088-10/2011, NCBiR – realizowany w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, partner/konsorcjant projektu

- „Epitaksjalne warstwy krzemowe oraz fluorescencyjne materiały światłoczułe do fotoogniw nowej generacji”, projekt nr 150-0030-04, podwykonawca.

Firma jest także właścicielem patentu na Ogniwo Słoneczne – P.38016. Dzięki uczestnictwu w projektach badawczo-rozwojowych zespół ABRAXAS osiągnął wszechstronną wiedzę w zakresie nanotechnologii, a w szczególności potencjalnych możliwości jej zastosowania w przemyśle elektroenergetycznym. Wiedza ta skupia się głównie na wyjątkowych własnościach nanosrebra, zwłaszcza jego wysokiej przewodności elektrycznej oraz możliwości uzyskania powłok i kontaktów w procesach niskotemperaturowych.

Firma Abraxas Olgierd Jeremiasz była pomysłodawcą projektu „Fotowoltaiczne nadwozie samochodowe izotermiczne i chłodnicze” oraz zapewniła wszelkie wsparcie merytoryczne niezbędne do jego realizacji. Pracownicy firmy brali udział w wykonawstwie zadań rozpisanych w ramach projektu. Przedmiotem projektu było opracowanie technologii wytwarzania solarnych nadwozi samochodowych będących jednocześnie modułami fotowoltaicznymi z zastosowaniem wspomagania luminescencyjnego, mających potencjał na rynku transportowym i OZE. Głównymi założeniami projektu było wykonanie kompozytu, oraz jego łączenia z krzemowymi ogniwa fotowoltaicznymi. Dodatkowo całość konstrukcji miała zabezpieczać ogniwa przed szkodliwymi wpływami warunków atmosferycznych, oraz nie obciążać wagowo całości konstrukcji nadwozia. Opracowana została optymalna technologia produkcji takich modułów, wraz z technologią wytwarzania kompatybilnych nadwozi samochodowych.

KBH Akord SP. Z O.O.

Firma KBH Akord prowadząc badania w zakresie nowych technologii w transporcie towarów stworzyła innowacyjne nadwozie izotermiczne i chłodnicze ze zintegrowanymi modułami fotowoltaicznymi. Technologia ich wytwarzania została opracowana w ramach programu GEKON II: *Fotowoltaiczne nadwozie samochodowe izotermiczne i chłodnicze*, GEKON2/04/266475/6/2015, a prace współfinansowane były ze środków NCBiR i NFOŚiGW.

Rozwiązanie to pozwala na pozyskiwanie czystej, odnawialnej energii słonecznej oraz ograniczenie zużycia paliwa, co w efekcie prowadzi do redukcji ilości spalin i ograniczenia zanieczyszczeń środowiska. Dzięki tej innowacyjnej technologii wytwarzania modułów w procesie produkcji nadwozi samochodowych oferowana konstrukcja jest lekka i wytrzymała. Projekt proponowanego modułu umożliwia zaimplementowanie powstających kolejnych generacji ogniw fotowoltaicznych - mogą być one integrowane z istniejącą konstrukcją wykorzystującą wspomaganie luminescencyjne, dzięki czemu rozwiązanie pozostaje atrakcyjne przez długi okres czasu. Dzięki elastycznemu procesowi produkcyjnemu możliwe jest wykonanie nadwozi

w szerokim zakresie mocy, od 250 – 1000 Wp dla samochodów dostawczych do 3,5 t. Dział B+R firmy dysponuje urządzeniami umożliwiającymi przeprowadzanie testów laminacji modułów fotowoltaicznych w niestandardowych układach i na różnych podłożach. Ponadto firma posiada aparaturę do modyfikacji folii do laminacji, co umożliwia wykonywanie nietypowych modułów, zarówno pod kątem estetki, jak i specyficznych właściwości optycznych. W bogatej ofercie KBH Akord znaleźć można również aluminiowe systemy montażowe dedykowane dla fotowoltaiki, w tym systemy do montażu zintegrowanego, jak i zabudowy wolnostojącej – tzw. małej architektury. Firma świadczy również usługi w zakresie projektowania i organizowania procesu wytworzenia indywidualnych profili aluminiowych zgodnie z technicznymi wymaganiami Klienta.

Rys. 4. Moduł fotowoltaiczny z koncentratorem luminescencyjnym – element nadwozia (za zgodą KBH Akord)

CBRTP S.A.

Centrum Badań i Rozwoju Technologii dla Przemysłu S.A. realizuje projekt badawczo-rozwojowy w dziedzinie fotowoltaiki, dzięki któremu możliwe będzie zastąpienie kosztownych past metalicznych wytwarzanych na bazie srebra alternatywnym produktem bazującym na cząsteczkach miedzi. Na efektach przedsięwzięcia skorzystają

światowi producenci ogniw fotowoltaicznych. Innowacyjnością i unikalnością projektu jest wytworzenie nowego rodzaju komponentu na bazie miedzi, umożliwiającego wytworzenie pasty o udziale Cu na poziomie 50-90% wagowo i zastosowanie jej do wytwarzania elektrod przednich ogniw słonecznych produkowanych na bazie krzemu mono i polikrystalicznego. W wyniku zastosowania rezultatów projektu możliwe będzie obniżenie kosztu metalizacji ogniwa krzemowego nawet o 50%, poprzez zastąpienie dotychczas stosowanego, kosztownego srebra, tańszym komponentem miedziowym (CuXX). Nowy rodzaj komponentu umożliwi jednocześnie nanoszenie ścieżek elektrody nisko kosztową metodą sitodruku, bez konieczności zmian parku maszynowego stosowanego obecnie przez producentów ogniw słonecznych, co należy uznać za wysoko innowacyjny produkt o potencjale globalnego wykorzystania. Nowy produkt będzie oferowany na rynku globalnym, jako alternatywa obecnie stosowanych past kontaktowych. Koncepcja projektowa bazuje na technologii wytworzonej przez polską grupę naukowców z Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN (Partner Strategiczny CBRTP S.A.) oraz udostępnioną CBRTP na mocy umowy licencyjnej.

CBRTP realizuje także dwa inne projekty z obszaru fotowoltaiki.

- Projekt pt. „Elektroda 3D dla fotowoltaiki”. Celem projektu jest opracowanie technologii wytwarzania elektrody powierzchniowej na ogniwach fotowoltaicznych przy wykorzystaniu autorskiego procesu zamiennej pracy w zintegrowanym zespole reaktorów. Cel ten zostanie osiągnięty dzięki realizacji prac badawczych polegających na opracowaniu nowych warunków pracy reaktorów ALD i Hydrotermalnych (wspomaganych mikrofalowo) w jednym zintegrowanym ciągu technologicznym, dla finalnego wytwarzania nanostruktur poprawiających parametry konwersji energii słonecznej na elektryczną w ogniwach PV.
- Projekt pt. „Super ogniwo fotowoltaiczne”. Celem projektu jest opracowanie hybrydowego ogniwa fotowoltaicznego o unikalnej architekturze wykorzystującej struktury ZnO. Architektura ogniwa gwarantująca co najmniej 20% sprawność pozwoli jednocześnie obniżyć koszt produkcji o blisko 30%. Prace B+R będą bazowały na koncepcji opracowanej w Instytucie Fizyki PAN, objętej ochroną patentową. Jej innowacyjnością jest wykorzystanie techniki ALD i Hydrotermalnej (wspomaganej mikrofalowo) w opracowaniu całkowicie unikalnej architektury ogniw pozwalającej z jednej strony na poprawę parametrów fizyko-chemicznych, a z drugiej na eliminację części energochłonnych modułów i pierwiastków krytycznych z procesu produkcyjnego ogniw PV.

DAGLASS

Firma DAGlass jest wiodącym producentem szkła na runku polskim. Produkuje także niskożelazowe szkła solarne. Badania nad produkcją tych szkieł prowadzone są dzięki współpracy firmy z Wydziałem Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego. Prace B+R potwierdziły możliwość szerokiego zastosowania szkieł

solarnych firmy DAGlass. Wzrost prądu zwarciowego w module z tym szkłem wynosi około 2% przy zerowym kącie padania promieniowania słonecznego. Natomiast dla kątów 60°-80° wzmocnienie może wynieść nawet 4%, co potwierdzają certyfikaty pokryć szklanych produkowanych przez DAGlass.

HELIOENERGIA SP. Z O.O.

W nowoczesnym laboratorium Helioenergii wytwarzana jest cała gama specjalistycznych produktów marki SilverCon, takich jak nanoproszki srebra, farby etc. Firma skutecznie realizuje projekty badawcze z dziedziny technologii materiałów grubowarstwowych i fotowoltaiki. Spółka Helioenergia powstała w 2009 roku w Czerwionce-Leszczynach (woj. śląskie). W obszarze fotowoltaiki firma zainteresowana jest w szczególności możliwością jej wspomagania za pomocą efektu luminescencyjnego. W laboratorium badawczo-rozwojowym przedsiębiorstwa powstały już pierwsze modele paneli PV wspomaganych LSC (ang. *Luminescent Solar Concentrator*). Firma jest również właścicielem zgłoszeniem patentowym P.380136 Ogniwo fotowoltaiczne.

Helioenergia Sp. z o.o. jako członek konsorcjum, wzięła udział w projekcie w ramach programu Demonstrator+ - wsparcie dla prac naukowo-rozwojowych na poziomie demonstracji, numer projektu UOD-DEM-1-215/001, „Pasty na bazie nanoproszków srebra do zastosowań w elektronice i elektroenergetyce”. Jest także właścicielem patentu P.402953 „Moduł fotowoltaiczny”, nad komercjalizacją którego obecnie pracuje.

Rys. 5. Laboratoria firmy Helioenergia (za zgodą Helioenergia).

Aktualnie Helioenergia Sp. z o.o. realizuje projekt „Autonomiczny przystanek komunikacji publicznej z wbudowanym systemem dynamicznej informacji pasażerskiej”. Produkt będący przedmiotem badania uwzględnia wysoki stopień użyteczności w zakresie samowystarczalności energetycznej (opartej o wysoką wydajność

zaprojektowanych modułów fotowoltaicznych, energooszczędne komponenty i system odpowiedzialny za zarządzanie energią), pełnej audio-wizualnej informacji pasażerskiej, wzrostu poziomu bezpieczeństwa i dostosowania do potrzeb osób niepełnosprawnych. Projekt realizowany jest w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Śląskiego na lata 2014-2020, Projekt: RPSL.01.02.00-24-06BE/16-00.

Helioenergia Sp. z o.o. posiada bogato wyposażone laboratorium, w którym wytwarza produkty marki SilverCon. Firma jest właścicielem i głównym dystrybutorem tej marki. Głównymi produktami handlowymi są farby i pasty oparte na nanosrebrze. Nanosrebrowe Pasty SilverCon PPA są przeznaczone do drukowanych elementów elektronicznych. Pozwalają na osiąganie wysokiej jakości elektrycznych obwodów drukowanych na różnorodnych podłożach. Nanosrebrowe Farby z linii SilverCon FPA są świetną alternatywą dla klasycznego srebrzenia galwanicznego, a srebrzenie elementów elektrycznych z ich udziałem odbywa się w kilku prostych krokach, wykorzystując podstawowe technologie. Zgodnie z obecnym stanem wiedzy jest to jedyna na świecie alternatywa dla galwanizacji. Produkty marki SilverCon są eksportowane do odbiorców na całym świecie. Helioenergia Sp. z o.o. jest także jedynym oficjalnym dystrybutorem okien podczerwieni IRISS w Polsce.

ML SYSTEM S.A.

ML System S.A. to spółka technologiczna oferująca innowacyjne rozwiązania fotowoltaiczne. Firma, jako jedna z pierwszych w Polsce wyspecjalizowała się w projektowaniu i wykonywaniu systemów pozyskiwania energii elektrycznej ze słońca, przeznaczonych do integracji z budynkami (BIPV). ML System produkuje architektoniczne systemy fotowoltaiczne tj. osłony przeciwsłoneczne, fasady wentylowane, fasady słupowo – ryglowe oraz świetliki. Moduły stosowane w rozwiązaniach BIPV poza maksymalnym pozyskiwaniem energii słonecznej cechują się m.in: wysokim poziomem izolacji cieplnej i akustycznej, szczelnością oraz podwyższoną wytrzymałością mechaniczną, stanowiąc alternatywę dla powszechnie stosowanych materiałów budowlanych. Rozwiązania ML System wyróżniają się bezpieczną technologią szkło-szkło, w której dwie tafle szkła połączone są przy użyciu specjalnej foli ochronnej, oraz autorskim systemem podgrzewania NoFrost, zapobiegającym gromadzeniu się śniegu na powierzchni modułu fotowoltaicznego.

Jako lider w projektowaniu i wdrażaniu nowoczesnych systemów fotowoltaicznych ML System oferuje szeroki wachlarz modułów BIPV w dowolnych rozmiarach, grubościach, kształtach i kolorach, dostosowanych do sposobu montażu i projektu elewacji. Ponadto spółka oferuje usługi projektowania oraz kompleksowego wykonywania zaawansowanych systemów BIPV. Uzupełnieniem oferty produktów fotowoltaicznych ML System są moduły standardowe, szyby zespolone oraz rozwiązania małej architektury. Energia słoneczna może zasilać uliczne lampy, parkowe ławki czy

przystanki komunikacji miejskiej tam, gdzie doprowadzenie elektryczności jest problematyczne lub nieopłacalne. Zastosowanie paneli fotowoltaicznych w zadaszeniach tarasów oraz miejsc parkingowych może stanowić w domu lub w firmie źródło darmowej energii i oszczędności w budżecie. Zróżnicowana oferta ML System S.A. obejmuje również druk na szkle w technologii Inkjet w trwałej masie szklanej, który daje możliwość tworzenia indywidualnych wzorów, grafik 3D czy obrazów w dowolnej kolorystyce. Każdy nadruk jest wykonany z precyzją i z odpowiednią dbałością o detale, co pozawala na uzyskanie niespotykanych do tej pory efektów dekoracyjnych.

Rys. 6. Siedziba ML System S.A. w Zaczerniu (© ML SYSTEM. S.A.)

Spośród licznych projektów B+R+I realizowanych przez ML SYSTEM S.A. wspólnie z jednostkami naukowymi wymienić można m.in.:
Smart City (Regionalny Program Operacyjny Województwa Podkarpackiego na lata 2014 – 2020). Celem projektu jest opracowanie i rozpowszechnienie produktów tak zwanej małej architektury, takich jak lampy, wiaty przystankowe czy ławki fotowoltaiczne, zasilanych z ogniw fotowoltaicznych. Gama tych produktów stanowi jeden z elementów szeroko rozumianej ideologii Smart City. Mogą być stosowane w celu oświetlenia osiedli, parkingów, parków, placów zabaw, deptaków, dróg i ulic wewnętrznych, jako substytut tradycyjnych ławek w parkach, urzędach, na uczelniach itp. Dzięki zastosowanym modułom komunikacji, obiekty te mogą być zdalnie sterowane, dzięki czemu można kontrolować zarówno czas ich działania, jak również natężenie światła. Obecnie na rynku zauważalny jest brak urządzeń elektronicznych małej mocy, które można w prosty i szybki sposób zaadaptować do rozwiązań produktowych np. wiaty przystankowe, tablice informacyjne, ławki czy też lampy, wykorzystujących w swojej budowie

odnawialne źródła energii w postaci generatorów fotowoltaicznych. Jednostki naukowe włączone w projekt, będą wyłonione na podstawie wyników ogłoszonego konkursu.

PBSE Nano PV (Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020). Celem projektu jest stworzenie nowego typu ogniwa fotowoltaicznego, bazującego na krzemie, wykonanego z zastosowaniem struktur niskowymiarowych. Nowe ogniwa powstaną w wyniku wyeliminowania dwóch wysokotemperaturowych kroków technologicznych, co obniży zużycie energii i koszty wytwarzania ogniw. Dodatkowo, konwersja promieniowania podczerwonego pozwoli na obniżenie nominalnej temperatury pracy ogniwa, zmniejszając straty wydajnościowe ogniw krzemowych nawet o kilkanaście procent. Dodatkowymi zaletami wykorzystania struktur niskowymiarowych jest personalizacja koloru ogniwa oraz wykorzystanie struktur, jako warstw świecących. Finalnie ogniwo fotowoltaiczne będzie bazowało na krzemie, będąc jednak udoskonalone o warstwy nanomateriałów. Jednostki naukowe włączone w projekt, będą wyłonione na podstawie wyników ogłoszonego konkursu.

Rys. 7. Realizacja zadaszenia tarasu wykonana przez ML SYSEM S.A (© ML SYSTEM S.A.)

Aktywny zestaw szybowy dla budownictwa energetycznie dodatniego (Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020). Projekt ma na celu wprowadzenie do seryjnej produkcji kompleksowego rozwiązania - zintegrowanego zestawu szybowego dla budownictwa energetycznie dodatniego, składającego się z trzech elementów: modułu fotowoltaicznego, szyby o zmiennej transparentności oraz zespolonej z nią szybą wyposażoną w warstwę grzejną. Rozwiązanie to będzie umożliwiało generowanie energii elektrycznej, ale też poprzez sterowanie przezierością i zastosowanie warstwy

grzewczej wewnątrz budynku pozwoli na regulowanie ilości ciepła słonecznego wpadającego do pomieszczenia oraz na ogrzewanie go w okresach o obniżonej temperaturze. Badania przemysłowe i prace rozwojowe B+R zrealizowane przy udziale zewnętrznych instytucji naukowych oraz znanych specjalistów w dziedzinie fizyki układów nanoskopowych: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Fizyki Astronomii i Informatyki Stosowanej, Kraków; Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, Wrocław; Zespół specjalistów z zakresu fizyki kwantowej i elektrodynamiki kwantowej.

Rys. 8. Żaluzje PV w jednym z budynków Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie wykonane przez ML SYSTEM S.A (©ML SYSTEM S.A.)

THERMOLYTIX SP. Z O.O.

Działalność firmy Thermolytix to głównie prace badawczo-rozwojowe z zakresu technologii fotowoltaicznych i półprzewodnikowych, opracowywanie aparatury laboratoryjnej oraz służącej do produkcji małoseryjnej, w szczególności pieców RTP (*ang. Rapid Thermal Processing*) oraz serwis i modernizacja urządzeń produkcyjnych: technologii próżniowych, napylania i naparowywania cienkowarstwowego, obróbki termicznej. Frima zajmuje się także doradztwem z zakresu transferu technologii półprzewodnikowych do innych branż, ze szczególnym naciskiem na branżę fotowoltaiczną. Firma przygotowała i zrealizowała projekt pt. „Opracowanie innowacyjnej metody zwiększenia efektywności ogniw fotowoltaicznych” (Projekt Nr POIG.01.04.00-16.003). Celem projektu było zwiększeniem efektywności ogniw fotowoltaicznych poprzez stworzenie urządzenia symulacyjno-pomiarowego (pieca RTP), którego zastosowanie w istotny sposób poprawia proces suszenia i wypalania

elektrod. Podstawowymi technologiami produkcji elektrod są techniki grubowarstwowe (sitodruk), a podstawowymi materiałami są pasty na bazie aluminium i srebra. Pasty używane do produkcji ogniw są mieszaninami nieorganicznych i organicznych materiałów, gdzie materiały organiczne służą przede wszystkim do realizacji procesu sitodruku. Na etapie drukowania pasta wciąż zawiera duże ilości lotnych składników organicznych (VOC), które należy usunąć metodami termicznymi. Procesy termiczne suszenia past wykonywane są w piecach tunelowych (*ang. drying oven*). Niedostateczne usunięcie VOC może skutkować delaminacją elektrod oraz pogorszeniem parametrów elektrycznych ogniwa. W przypadku zbyt intensywnego suszenia (spalenia pozostałości organicznych) może dojść do pogorszenia parametrów wytrzymałościowych elektrod, a co się z tym wiąże do skrócenia ich żywotności. W celu wytworzenia sprawnego złącza omowego wysuszone elektrody poddawane są dalszej obróbce w temperaturach rzędu 600 °C do 800 °C (proces wypalania – *ang. firing process*). Powszechnie integruje się obydwa procesy termiczne suszenia i wypalania w jednym piecu (*ang. drying/firing furnace*). Prawidłowe ustawienie profili termicznych takiego pieca jest warunkiem koniecznym uzyskania ogniwa o wysokiej i powtarzalnej efektywności. Parametry procesu suszenia past ustala się, stosując metody termograwimetryczne (TGA). Analizatory TGA określają przemiany fazowe spowodowane przez zjawisko parowania lotnych substancji organicznych (VOC) zawartych w paście. Badanie to pozwala na precyzyjną charakteryzację materiału pasty, jednakże nie daje bezpośredniej odpowiedzi, jaką temperaturę należy ustawić w przemysłowym piecu taśmowym. Dzieje się tak z dwóch powodów: (1) do badania TGA wymagane jest użycie próbek o wielkości rzędu 20 mg (masa aluminiowej elektrody tylnej wynosi około 1g); (2) czas retencji ogniwa w piecu taśmowym wynosi maksymalnie kilkadziesiąt sekund i jest kilkakrotnie krótszy od badania TGA.

Piec Thermolytix pozwala na obróbkę termiczną dowolnego obiektu o wielkości porównywalnej z wielkością ogniwa krzemowego przy jednoczesnym pomiarze masy obiektu, w celu stworzenia termogramu. Badania wykonywane są w warunkach rzeczywistej produkcji przemysłowej, a dzięki zastosowaniu zaawansowanego systemu grzewczego możliwa jest symulacja dowolnych pieców taśmowych. Podstawowymi elementami urządzenia są: komora procesowa; grzejnik lampowy na podczerwień umożliwiający symulację dowolnych procesów termicznych w zakresie do 1100°C i gradientów temperatury do 50°C/sec, układ pomiaru masy różnicowej, instalacja zapewniająca laminarny przepływ gazów w komorze procesowej oraz układ sterowania i kontroli. Badania potwierdzające użyteczność pieca przeprowadzono w Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN.

XTPL S.A.

XTPL to firma z Wrocławia która zajmuje się między innymi badaniami nad ultracienkimi elektrodami dla fotowoltaiki i elektroniki. Firma realizowała i realizuje projekty w obszarze fotowoltaiki w tym projekt *Opracowanie innowacyjnego procesu technologicznego do wytwarzania nowej generacji warstw TCF do zastosowań w wyświetlaczach oraz cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych*. Celem projektu jest opracowanie technologii wytwarzania nowej generacji przezroczystych warstw przewodzących (TCF). Przeźroczyste elektrody stosowane są w cienkowarstwowych ogniwach słonecznych oraz w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych LCD.

ZAMEL SP. Z O.O.

Firma Zamel Sp. z o.o. z Pszczyny współpracuje z Instytutem Technologii Elektronowej. W ramach realizacji Projektu: "Opracowanie technologii produkcji ciągłej folii modyfikowanej powierzchniowo oraz opracowanie zestawów fotowoltaicznych" (Działanie 1.4 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, 2007-2013) opracowała innowacyjny zestaw fotowoltaiczny zintegrowany z magazynem energii typu litowo-żelazowo-fosforanowym oraz elektroniką zarządzającą ładowaniem i rozładowaniem akumulatora. Jest on przeznaczony do zasilania urządzeń o napięciu 12 VDC lub przy zastosowaniu opcjonalnego falownika również urządzeń zasilanych napięciem sieciowym 230 VAC. Zestaw fotowoltaiczny SOL-70 charakteryzuje się opatentowaną przez firmę ZAMEL Sp. z o.o. konstrukcją integrującą moduł fotowoltaiczny z nowoczesnym i wydajnym magazynem energii.

ANALIZA POPYTU DLA INNOWACJI WDRAŻANYCH PRZEZ POLSKĄ BRANŻĘ PV W UJĘCIU KRAJOWYM, EUROPEJSKIM ORAZ GLOBALNYM

Ogniwa fotwoltaiczne i zbudowane na ich bazie moduły PV są jednymi z najbardziej innowacyjnych produktów na rynku. Wynika to z faktu, iż konwersja fotowoltaiczna jest najbardziej przyszłościowym sposobom pozyskiwania energii elektrycznej. Zamiana energii światła następuje bezpośrednio na energię elektryczną. Promieniowanie słoneczne, które jest źródłem energii, jest powszechnie dostępne a jago ilość w czasie wręcz nieograniczona. Pierwsze komercyjne moduły fotowoltaiczne wyprodukowano w latach 70-tych ubiegłego stulecia. W tym czasie głównym kierunkiem rozwoju było podnoszenie sprawności konwersji przy jednoczesnym obniżaniu ceny produkcji. Obecnie trend ten nie uległ zmianie. Rozwój w obszarze fotowoltaiki koncentruje się nadal na tych dwóch aspektach:

1. obniżeniu kosztów produkcji ogniwa,
2. ciągłym podnoszeniu jego sprawności w zakresie konwersji energii słonecznej na energię elektryczną.

W związku z powyższym największy popyt rynkowy dotyczy innowacyjnych rozwiązań, które nawet w najmniejszym nawet stopniu przyczynią się do obniżenia kosztu produkcji, ogniwa i modułu fotowoltaicznego lub choć minimalnie zwiększą ich sprawność konwersji.

Ceny ogniw i modułów fotowoltaicznych (PV) spadły w roku 2016 do poziomu najniższego w historii [27] a sprawności konwersji energii dla ogniw krzemowych o powierzchni powyżej 100 cm^2 przekraczały 20%[28]. Po krótkim okresie, w którym ceny ogniw były stabilne w roku 2018, znowu osiągnęły kolejne minimum. Ceny żadnego innego generatora energii elektrycznej nie zanotowały takiego spadku na przestrzeni lat jak ogniwa fotowoltaiczne. Obecnie (lipiec 2018) cena za kWp w module wynosi 0,40 € w przypadku modułów zbudowanych z ogniw o wysokiej sprawności konwersji energii (moc maksymalna powyżej 280 Wp) i tylko 0,23 € dla typowych modułów o mocy około

[27] Schachinger M., 2016. Module price index. PV Magazine [Online] Available at: www.pv-magazine.com/features/investors/module-price-index/

[28] Green M.A., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D., Levi D.H., Hohl-Ebinger J., Ho-Baillie A.W.Y., 2017. Solar cell efficiency tables (version 50). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, July, 25(7), pp. 668–676

250 Wp[29]. Głównym motorem spadku cen jest efekt skali, gdyż zdolności produkcyjne największych zakładów rosną z roku na rok. Nie mniej jednak każde zwalidowane w warunkach rzeczywistych innowacyjne rozwiązanie, które może przyczynić się do spadku cen jest natychmiast wdrażane do masowej produkcji.

Innym aspektem ciągłego postępu w zakresie udoskonalania technologii wytwarzania ogniw krzemowych jest poszukiwanie nowych materiałów, które można wykorzystać do ich produkcji. Przykładowo, w ostatnim czasie bardzo popularne są badania nad ogniwami fotowoltaicznymi na bazie perowskitów[30,31]. Pomimo tego nadal najpopularniejszymi ogniwami fotowoltaicznymi na świecie, ze względu na skalę produkcji i sprzedaży, są ogniwa na bazie krzemu krystalicznego. Ogniwa tego typu produkowane są z wykorzystaniem dobrze poznanych technologii oraz mają strukturę, w której najważniejszymi elementami są: półprzewodnikowy materiał bazowy, złącze p-n oraz elektrody metalowe. Rozwój w tym zakresie następuje na wielu płaszczyznach. Z jednej strony udoskonalane są poszczególne elementy ogniwa, z drugiej modyfikowana jest jego struktura. W pierwszym przypadku prace koncentrują się na każdym elemencie ogniwa. Udoskonalana jest warstwa emiterowa, pasywująca, antyodbiciowa, a także elektrody metalowe. W drugim przypadku rozwijane są badania obejmujące ogniwa na bazie krzemu krystalicznego o zmodyfikowanej strukturze takie jak: HIT (ang. *Heterojunction with Intrinsic Thin Layer*)[32], ogniwa IBC (ang. *Integrated Back Contact*)[33] oraz ogniwa o aktywnej powierzchni przedniej i tylnej – BF (ang. *BiFacial*)[34].

Można także wyróżnić kilka celów szczegółowych, które w ostatnim czasie są przedmiotem intensywnych badań. Należą do nich:

1. Redukcja konsumpcji srebra wykorzystywanego do wykonywania elektrod metalowych lub zastąpienie go innym, tańszymi metalem – cel: redukcja kosztów
2. Poszukiwanie nowych, dotąd nieznanych rodzajów ogniw fotowoltaicznych, w tym badania nad ogniwami perowskitowymi – cel: redukcja kosztów, podniesienie sprawności,
3. Udoskonalenie technologii produkcji ogniw typu HIT – cel: podniesienie sprawności

[29] https://www.pv-magazine.com/features/investors/module-price-index/

[30] Malinkiewicz O., Yella A., Lee Y.H., Espallargas G.M., Graetzel M., 2014. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. *Nature Photonics*, 8, pp. 128-132

[31] Gawlińska K., Iwan A., Starowicz Z., Kulesza-Matlak G., Stan-Głowińska K., Janusz M., Lipiński M., Boharewicz B., Tazbir I., Sikora A., 2017. Searching of new, cheap, air- and thermally stable hole transporting materials for perovskite solar cells. *Opto-Electronics Review*, 25(4), pp. 274-284

[32] Green M.A., 2003. Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential. *Solar Energy*, 74(3), pp. 181-192

[33] Van Kerschaver E., Beaucarne G., 2006. Back-contact Solar Cells: A Review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 14, pp. 107-123

[34] Frey A., Fritz S., Engelhardt J., Hahn G., Terheiden B., 2016. Influence of contact firing conditions on the characteristics of bi-facial n-type silicon solar cells using Ag/Al pastes. Energy Procedia, 92, pp. 919-924.

4. Zaostrzenie kryteriów dotyczących badań modułów fotowoltaicznych – cel: podniesienie jakości

W skali globalnej badania prowadzone są w każdym z wymienionych obszarów. Redukcja konsumpcji srebra na etapie produkcji ogniwa następuje głównie przez udoskonalanie technik wytwarzania przedniej elektrody metalowej ogniwa. Poszukiwania nowych rodzajów ogniw dotyczą przede wszystkim perowskitów, choć pojawiają się także inne rozwiązania. Udoskonalanie struktury HIT koncentruje się głównie na dopracowywaniu technologii, a co za tym idzie na ciągłym podnoszeniu sprawności tego typu ogniw. W skali laboratoryjnej wytworzono ogniwa o sprawności konwersji wynoszącej 26,6% co jest rekordem dla krystalicznych, jednozłączowych ogniw fotowoltaicznych[35].

Badania naukowe i prace rozwojowe prowadzone przez polskie jednostki naukowe i przedsiębiorstwa dobrze wpisują się te trendy.

W ujęciu krajowym największy popyt na innowacje dotyczy produkcji modułów PV. Wynika to z faktu, iż w Polsce w skali masowej produkuje się tylko moduły PV. Przedsiębiorstwa są zainteresowane zarówno innowacjami technologicznymi jak i produktowymi. Tytułem przykładu wszystkie badania procesów laminacji prowadzone w polskich jednostkach naukowych są bardzo interesujące dla producentów modułów. Ten sektor zainteresowany jest także zaawansowanymi technikami pomiarowymi, którymi dysponują polskie jednostki naukowe, co pozwala na kontrolę jakości produktów oraz kontrolę powtarzalności technologii.

W ujęciu europejskim popyt na innowacje dotyczy produkcji ogniw oraz płytek krzemowych, które są ich materiałem bazowym. W tym przypadku prowadzonych jest szereg badań, których wyniki mogą znaleźć zastosowanie w innowacyjnych produktach. Należą do nich badania nad redukcją ilości srebra wykorzystywanego do produkcji ogniw oraz dotyczące możliwości zastąpienia srebra miedzią. W obszarze badań nad nowymi materiałami trzeba wyrównać ogniwa perwoskitowe oraz zupełnie nowe struktury oparte na słupkach ZnO. W obszarze nowych kryteriów dotyczących badań jakości wyprodukowanych modułów PV polskie ośrodki naukowe oferują szeroką ofertę badań laboratoryjnych a także prowadzonych w warunkach rzeczywistych.

Różnice w popycie na innowacje w skali europejskiej i globalnej mogą natomiast dotyczyć miejsca wykorzystania modułów PV. W ostatnich latach otwiera się wiele rynków w podzwrotnikowych strefach klimatycznych. Wymagania stawiane modułom PV w obszarach, gdzie roczna energia promieniowania słonecznego przekracza 2000

[35] NREL, 2017. Best Research-Cell Efficiences, Rev. 30-10-2017, National Center for Photovoltaics

kWh/m^2/rok, są znacznie wyższe. Doskonałym przykładem oferty polskich jednostek badawczych są tu prace B+R nad nowymi materiałami do laminacji, modułami w układach szkło-szkło oraz badania materiałowe.

Reasumując, oferta polskich ośrodków badawczych jest szeroka i obejmuje te obszary, które są interesujące zarówno w skali kraju jak i w skali światowej. Istotnym elementem popytu na innowacje jest możliwość prowadzenia zaawansowanych badań a te ściśle wiążą się z dużymi nakładami finansowymi. Tylko w 2017 roku sumaryczna wartość inwestycji w badania naukowe trzech największych producentów modułów PV wyniosła aż 350 mln USD !

Szczegółowe informacje na temat zakresu działalności polskich firm sektora PV oraz polskich jednostek naukowych znajdują się w rozdziałach: *Kwerenda aktualnego stanu prac B+R w dziedzinie PV realizowanych przez polskie jednostki naukowe* oraz *Kwerenda technologii wdrażanych w dziedzinie PV przez przedsiębiorstwa posiadające siedzibę na terenie RP.*

WYBRANE TEMATY BADAWCZE REALIZOWANE PRZEZ KRAJOWE OŚRODKI NAUKOWE W DZIEDZINIE PV

FOTOWOLTAIKA A TRANSPARENTNA ELEKTRONIKA NA BAZIE TiO_2

Danuta Kaczmarek, Jarosław Domaradzki, Damian Wojcieszak, Michał Mazur, Karolina Sieradzka

Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, danuta.kaczmarek@pwr.edu.pl

Streszczenie

Tematyka artykułu dotyczy przezroczystych tlenków o właściwościach półprzewodnikowych (TOS – Transparent Oxide Semiconductors) i wiąże się z nową dziedziną elektroniki zwanej transparentną elektroniką (TE – Transparent Electronics). Prace te były podjęte w celu znalezienia nowych materiałów typu TOS w postaci cienkich warstw. Do modyfikacji wysokorezystywnych tlenków na bazie TiO_2 zastosowano pallad oraz wanad. W artykule przedstawiono analizę właściwości optycznych oraz elektrycznych cienkich warstw wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego. Pokazane zostało, że w wytworzonych heterostrukturach typu cienka warstwa TOS-krzem występują w temperaturze pokojowej efekty fotowoltaiczne.

Wstęp

W materiałach półprzewodnikowych przewodność elektryczna zależy głównie od ruchliwości swobodnych nośników ładunku elektrycznego oraz od ich koncentracji. Jedną z metod zwiększenia przewodnictwa elektrycznego klasycznych materiałów półprzewodnikowych jest domieszkowanie. Pożądane zmiany w strukturze pasmowej bazowego półprzewodnika uzyskuje się dzięki temu, że zakłócona jest periodyczność jego sieci [25, 47].

Wymagania stawiane tlenkom wytwarzanym dla transparentnej elektroniki nie są łatwe do spełnienia, ponieważ powinny one równocześnie posiadać: 1) dużą przezroczystość dla światła (szczególnie w zakresie widzialnych fal świetlnych) oraz 2) zdolność do przewodzenia nośników prądu elektrycznego w temperaturze pokojowej. Wtedy dopiero mogłyby one stanowić alternatywę dla klasycznych półprzewodników. Ze względu na szeroką przerwę energetyczną przezroczyste stechiometryczne tlenki w temperaturze pokojowej zazwyczaj są izolatorami [16]. Ważna jest więc taka modyfikacja ich właściwości, aby możliwe było wykorzystanie ich w temperaturze pokojowej [11, 51].

W zależności od wartości przewodnictwa elektrycznego, materiały dla transparentnej elektroniki dzieli się na: przezroczyste tlenki o właściwościach przewodzących (tzw. TCO – Transparent Conducting Oxide, dla których konduktywność elektryczna $\sigma>10^3$ S/cm) oraz przezroczyste tlenki o właściwościach półprzewodnikowych (tzw. TOS – Transparent Oxide Semiconductor, gdy konduktywność elektryczna mieści się w zakresie 10^{-8} S/cm$<\sigma<10^3$ S/cm) [31]. W literaturze przedmiotu [15, 51] podawana jest różna graniczna wartość przezroczystości dla tych materiałów i zależy przede wszystkim od ich przeznaczenia.

Dobre przewodnictwo elektryczne w materiałach typu TCO i TOS uzyskuje się zazwyczaj przez ich odpowiednie domieszkowanie albo przez wytwarzanie tlenków niestechiometrycznych [2, 48]. Tlenki niestechiometryczne, np. TiO_x ze względu na występowanie w ich sieci krystalicznej licznych wakansji tlenowych wykazują dobre właściwości przewodzące [34]. Jednak są one niestabilne chemicznie oraz charakteryzują się gorszą przezroczystością dla światła [54]. Wprawdzie przezroczystość można poprawić przez wygrzewanie tych materiałów w powietrzu. Powoduje to ich utlenienie, a to wpływa na pogorszenie przewodnictwa elektrycznego. Dlatego w celu uzyskania dobrej przewodności elektrycznej różnych tlenków, powszechnie stosowane jest ich domieszkowanie. Jednak w przeciwieństwie do typowych półprzewodników, w których występują wiązania kowalencyjne, w tlenkach występują wiązania jonowe [23], dlatego też nie jest to metoda prosta.

Aby otrzymać aktywne elektrycznie, a przy tym przezroczyste elementy złączowe (np. diody czy tranzystory) niezbędne jest opanowanie technologii wytwarzania tlenków typu TCO oraz TOS o dziurowym i o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego w temperaturze pokojowej. Pierwszy artykuł na temat materiałów typu TCO na bazie tlenków aluminium i miedzi o dziurowym typie przewodnictwa opublikowany został w czasopiśmie Nature w 1997 roku [33]. Rok 1997 jest dlatego uznawany za początek transparentnej elektroniki (TE – Transparent Electronics) [16, 18, 24]. Wtedy też pojawiła się osobna grupa TOS - przezroczystych materiałów tlenkowych, które posiadają właściwości półprzewodnikowe.

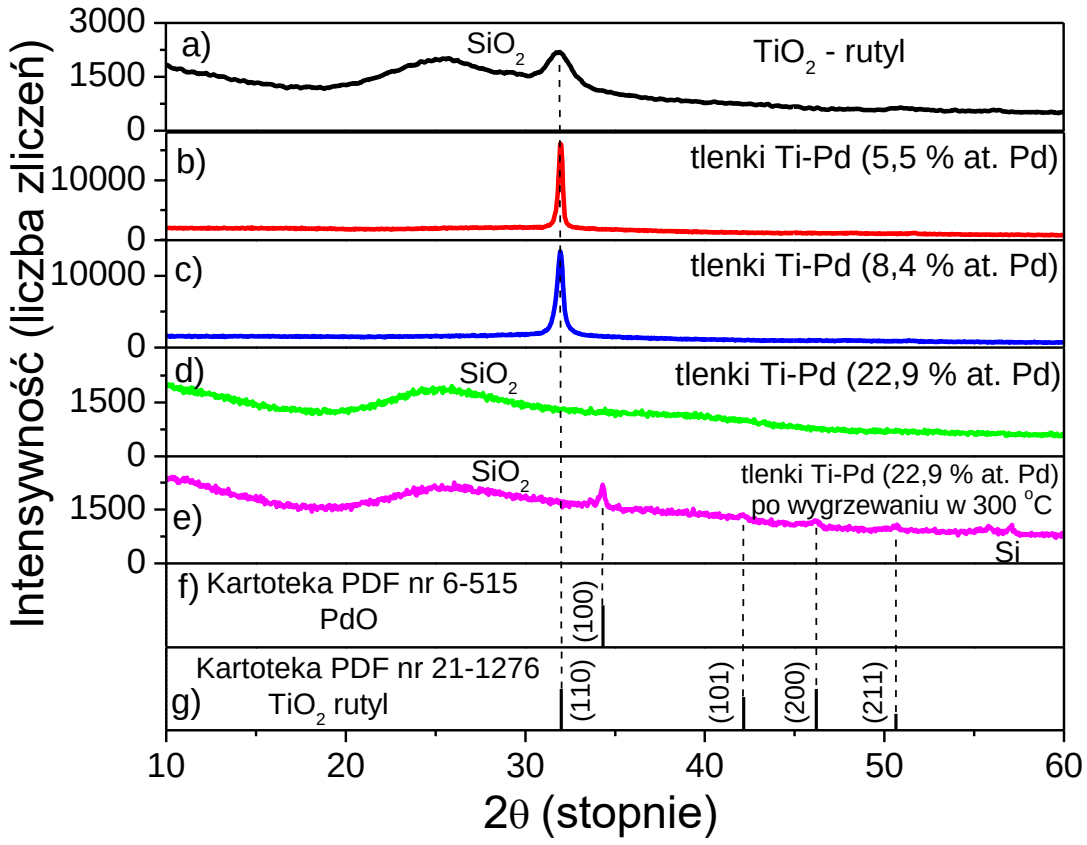
Materiałem bazowym, który służy do wytwarzania warstw typu TOS zastosowany jest między innymi dwutlenek tytanu (TiO_2) [29, 30, 52]. Jest to materiał, który charakteryzuje się między innymi: dużą przezroczystością (powyżej 80 % dla światła w zakresie widzialnych fal świetlnych), szeroką przerwą energetyczną (powyżej 3 eV) i dużą rezystywnością elektryczną (powyżej 10^{11} Ωcm [14]) w temperaturze pokojowej. Oprócz tego TiO_2 jest nietoksyczny i wykazuje dużą stabilność termiczną, chemiczną i mechaniczną [14, 28, 69]. Cienkie warstwy na bazie TiO_2 ze względu na liczne zalety mają bardzo szerokie zastosowania, np.: jako aktywne powłoki optyczne, ogniwa fotowoltaiczne czy czujniki gazu [6, 8, 21].

Dzięki domieszkowaniu TiO_2 niobem można otrzymać także przezroczyste warstwy przewodzące o właściwościach porównywalnych z właściwościami tlenków ITO. Furubayashi pokazał w swoim artykule [19], że zwiększone przewodnictwo elektryczne uzyskane zostało dzięki dodatkowemu wygrzewaniu tych warstw w temperaturze przynajmniej 300 °C [19]. W literaturze przedmiotu niewiele jest informacji dotyczących domieszkowania cienkich warstw TiO_2 palladem lub wanadem. Głównie dotyczą one w przypadku elektronowego typu przewodnictwa pierwiastków takich jak: Nb oraz Co [19], a w przypadku dziurowego typu przewodnictwa : Fe oraz Cr [4, 45].
Pierwsze doniesienia dotyczące wytworzenia przezroczystej diody pojawiły się w 2000 roku, Była to dioda elektroluminescencyjna na zakres UV i opracował ją zespół naukowców pod kierunkiem Ohty [41]. Trzy lata później, czyli w 2003 roku udało się wytworzyć cienkowarstwowy tranzystor (TFT – Thin Film Transistors) na bazie ZnO równocześnie kilku zespołom naukowym [5, 22, 27, 37]. Był to zdecydowany przełom w rozwoju transparentnej elektroniki. Natomiast dopiero po roku 2005 nastąpił istotny rozwój publikacji na temat wytwarzania oraz możliwości zastosowania struktur złączowych typu TOS–Si. Materiałami tutaj głównie były takie tlenki, jak: ZnO [35, 36, 43], ITO [3, 44] oraz Cu_2O [1, 26]. Jak widać istnieje realna możliwość wykorzystania materiałów tlenkowych do wytworzenia złącza z konwencjonalną elektroniką krzemową.

Właściwości cienkich warstw typu TOS na bazie tytanu i palladu

Trudności związane z otrzymaniem przezroczystych tlenków o właściwościach półprzewodnikowych omówiono na przykładzie wytworzonych cienkich warstw na bazie tlenków tytanu oraz palladu. Domieszka palladu wybrana została z tego względu, że zapewniała dobre właściwości półprzewodnikowe.
Cienkie warstwy tlenków Ti-Pd naniesiono metodą rozpylania magnetronowego w atmosferze czystego tlenu. Zawartość Pd określono metodą mikroanalizy rentgenowskiej. Na podstawie analizy wyników do dalszych badań zostały wybrane warstwy TiO_2 o zawartości palladu: 5,5 % at., 8,4 % at. oraz 22,9 % at. W zależności od ilości dodatku Pd, uzyskano różne typy struktury krystalicznej. Na rys. 1 przedstawiono wyniki badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) cienkich warstw tlenków Ti-Pd o różnej koncentracji Pd. W przypadku tlenków Ti-Pd (22,9 % at. Pd) stwierdzono formę amorficzną, natomiast w warstwach o mniejszej koncentracji Pd, tj. 5,5 % at. i 8,4 % at., zidentyfikowano występowanie TiO_2 o strukturze rutylu. W tabeli 1 podane zostały wartości parametrów strukturalnych wyznaczone dla wybranych warstw.
W porównaniu do matrycy TiO_2 o strukturze rutylu średni rozmiar krystalitów zwiększył się ponad 4-krotnie w wypadku tlenków Ti-Pd (5,5 % at. Pd) i ponad 2-krotnie dla tlenków Ti-Pd (8,4 % at. Pd). Tlenki Ti-Pd (22,9 % at. Pd), które po naniesieniu miały formę amorficzną poddano procesowi wygrzewania w temperaturze 300 °C - aż do

uzyskania formy krystalicznej. Wygrzewanie to spowodowało pojawienie się krystalicznej fazy przewodzącego tlenku palladu (PdO) o orientacji krystalograficznej (100). Ponadto, w widmie XRD zarejestrowano również słabe refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych dwutlenku tytanu. Wielkości ziaren wyznaczono dla zidentyfikowanej fazy PdO i wyniosły one D=25,1 nm (tabela 1).



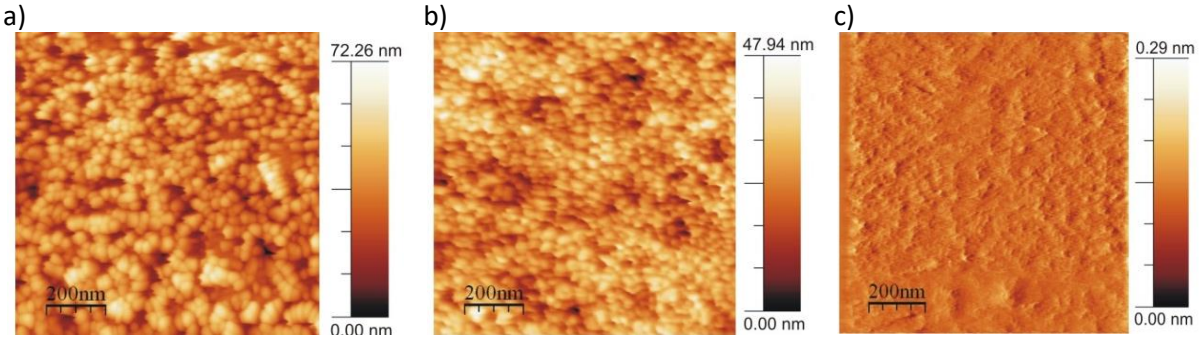
Rys. 1. Dyfraktogramy XRD dla cienkich warstw tlenków: a) TiO_2 o strukturze rutylu oraz Ti-Pd o następującej koncentracji palladu w warstwie: b) 5,5 % at., c) 8,4 % at., d) 22,9 % at. po naniesieniu, e) 22,9 % at. po wygrzewaniu w T=300 ℃, które naniesiono na podłoże szklane typu Corning 7059. Uzyskane wyniki porównano z danymi wzorcowymi zamieszczonymi w kartotece PDF: f) dla PdO [32] oraz g) dla TiO_2 o strukturze typu rutylu [31]. Oznaczenia: 2Θ – kąt dyfrakcji

Na podstawie analizy rodzaju i wielkości naprężeń występujących w cienkich warstwach tlenków Ti-Pd można stwierdzić, że w tlenkach Ti-Pd (22,9 % at. Pd) po wygrzaniu występują naprężenia ściskające. Natomiast w tlenkach Ti-Pd o strukturze rutylu po naniesieniu występują naprężenia rozciągające. W zależności od składu materiałowego wynoszą one od 0,09 % do 0,15 % (tabela 1).

Przy zastosowaniu mikroskopu AFM firmy Veeco dokonano oceny jednorodności oraz gęstości upakowania ziaren na powierzchni badanych warstw. Na rys. 2 przedstawiono obrazy AFM powierzchni tlenków Ti-Pd o różnej zawartości Pd. Jak widać, uzyskano nanokrystaliczne, gęsto upakowane ziarna o jednorodnej wielkości. Okazało się, że przy zwiększeniu ilości Pd w warstwie TiO_2 do 8,4 % at. rozmiar ziaren maleje. Na rys. 2c) widać obraz powierzchni amorficznej w przypadku tlenków Ti-Pd o zawartości Pd 22,9 % at.

Tabela 1. Porównanie parametrów strukturalnych cienkich warstw tlenków TiO_2 o strukturze typu rutylu oraz tlenków Ti-Pd o różnej koncentracji palladu w warstwie naniesionych na podłoże szklane typu Corning 7059

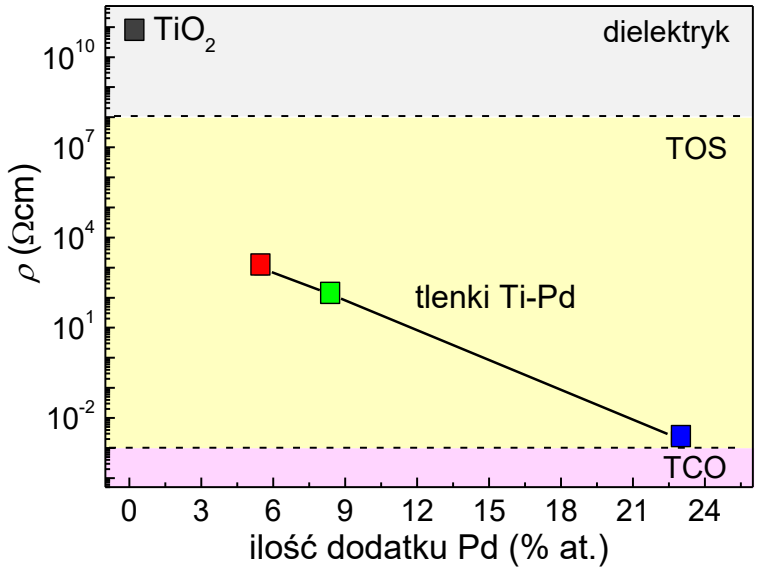
Cienka warstwa tlenków	Typ struktury krystalicznej	*D* (nm)	*d* (nm)	*Δd* (%)	Rodzaj naprężeń
TiO_2	rutyl	8,7	0,3250	+ 0,09	rozciągające
Ti-Pd (5,5 % at. Pd) po naniesieniu	TiO_2 – rutyl	38,9	0,3250	+ 0,09	rozciągające
Ti-Pd (8,4 % at. Pd) po naniesieniu	TiO_2 – rutyl	17,0	0,3252	+ 0,15	rozciągające
Ti-Pd (22,9 % at. Pd) po naniesieniu	amorficzna	-	-	-	-
Ti-Pd (22,9 % at. Pd) po wygrzewaniu w 300 °C	PdO	25,1	0,3034	- 0,49	ściskające
	TiO_2 – rutyl (słabo wykrystalizowany)	-	-	-	-
Oznaczenia: *D* – wielkość ziaren, *d* – odległość międzypłaszczyznowa, *Δd* - względna różnica odległości międzypłaszczyznowych					



Rys. 2. Obrazy AFM cienkich warstw tlenków Ti-Pd o różnej koncentracji palladu w warstwie: a) 5,5 % at. % at., b) 8,4 % at., c) 22,9 % at. naniesionych na podłoże szklane

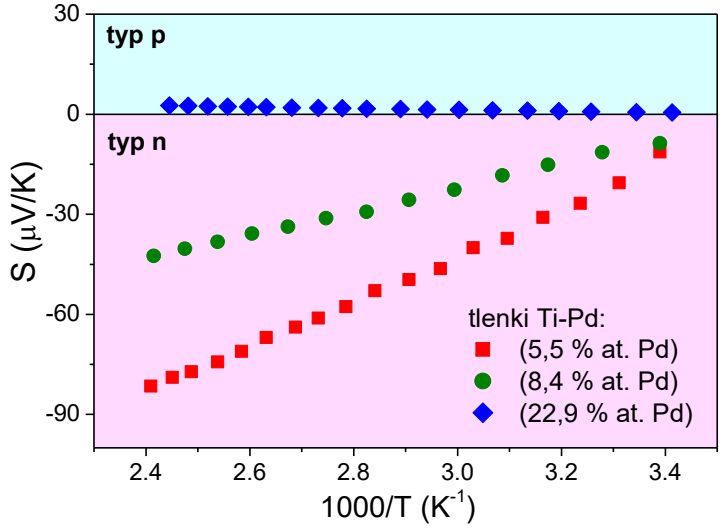
Na rys. 3 porównano rezystywność elektryczną ($\rho_{300\ K}$) zmierzoną w temperaturze pokojowej dla warstwy TiO_2 o strukturze rutylu oraz cienkich warstw tlenków Ti-Pd. Jak widać, niedomieszkowany TiO_2 jest dielektrykiem w temperaturze pokojowej ($\rho_{300\ K}$ =

10^{11} Ωcm). Przy koncentracji Pd=5,5 % at. otrzymano wartość rezystywności elektrycznej aż o 8 rzędów mniejszą w porównaniu do TiO_2. Przy ilości palladu Pd=22,9 % at. rezystywność zmniejszyła się do $\rho_{300\,K} = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ Ωcm (tab. 2). Jak widać, ilość domieszki palladu odpowiada za dobre przewodnictwo elektryczne. Na podstawie literatury oraz własnych doświadczeń [10, 12÷14]. można przypuszczać, że to dzięki występowaniu nanokrystalicznego tlenku PdO a także metalicznych wysp Pd badane cienkie warstwy Ti-Pd wykazały właściwości przewodzące. Przy równomiernym rozłożeniu w matrycy TiO_2 takich wysp dla swobodnych nośników ładunku elektrycznego tworzą się nieciągłe ścieżki przewodnictwa elektrycznego. Wówczas pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego nośniki te mogą przemieszczających się wewnątrz cienkiej warstwy .



Rys. 3. Wpływ procentowej zawartości palladu na rezystywność cienkich warstw tlenków Ti-Pd różnej koncentracji Pd naniesionych na podłoże szklane typu Corning 7059. Wyniki porównano z rezystywnością cienkich warstw tlenków TiO2. Oznaczenia: ρ300 K – rezystywność warstwy w temperaturze 300 K

Na rys. 4 pokazane są charakterystyki współczynnika Seebecka w funkcji temperatury ($S=f(1000/T)$). Jak widać, cienkie warstwy TiO_2 z dodatkiem Pd w ilości 5,5 % at. Pd oraz 8,4 % at. Pd) wykazały przewodnictwo elektryczne typu n (tab. 2). Wprawdzie w tlenkach Ti-Pd o zawartości Pd 22,9 % at. stwierdzono typ *p* przewodnictwa elektrycznego, ale wartość współczynnika Seebecka była bardzo mała (S=0,9 μV/K). Wynika stąd, że duża ilość Pd nie jest dla TiO_2 źródłem nośników akceptorowych.



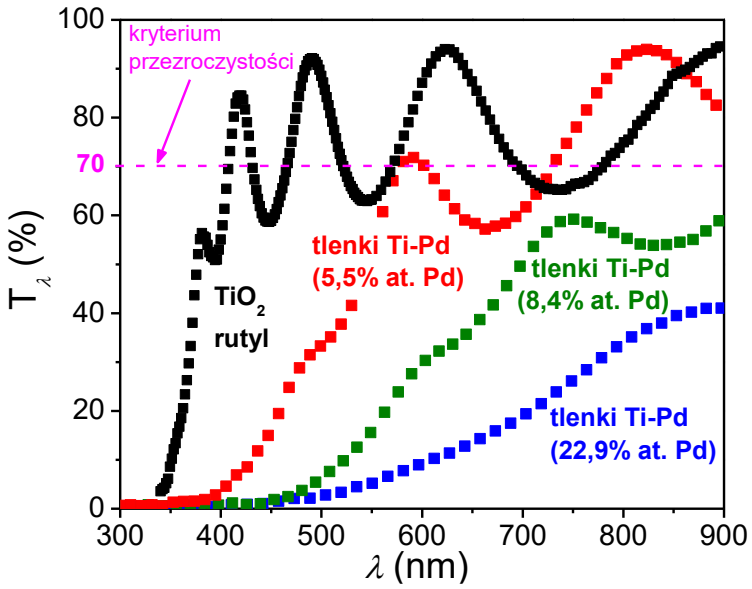
Rys. 4. Charakterystyki współczynnika Seebecka w funkcji temperatury dla cienkich warstw tlenków Ti-Pd o różnej koncentracji Pd naniesionych na podłoże szklane typu Corning 7059. Oznaczenia: S– współczynnik Seebecka, T – temperatura

Tabela 2. Parametry elektryczne cienkich warstw tlenków Ti-Pd naniesionych na podłoża szklane typu Corning 5079, które wyznaczono na podstawie pomiarów termoelektrycznych

Cienka warstwa tlenków	$\rho_{300\,K}$ (Ωcm)	$S_{300\,K}$ (μV/K)	Typ przewodnictwa elektrycznego
Ti-Pd (5,5 % at. Pd)	$9{,}6\cdot10^{2}$	-22	*n*
Ti-Pd (8,4 % at. Pd)	$1{,}3\cdot10^{2}$	-11	*n*
Ti-Pd (22,9 % at. Pd)	$2{,}1\cdot10^{-3}$	0,9	*p*
Oznaczenia: ρ_{300} – rezystywność elektryczna w temperaturze 300 K, S_{300} – współczynnik Seebecka w temperaturze 300 K			

Podsumowując, można stwierdzić, że wytworzone cienkie warstwy na bazie mieszaniny tlenków Ti-Pd wykazały właściwości półprzewodnikowe w temperaturze pokojowej. Jednak o przydatności tych warstw dla transparentnej elektroniki decyduje również przezroczystość dla światła w zakresie widzialnym.

Kolejny etap prac badawczych stanowiły pomiary właściwości optycznych, które zostały wykonane metodą transmisji światła i pokazano je na rys. 5. Celem tych badań było między innymi określenie stopnia przezroczystości wytworzonych półprzewodnikowych cienkich warstw tlenków Ti-Pd.



Rys. 5. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw tlenków Ti-Pd o różnej koncentracji Pd naniesionych na podłoża szklane typu Corning 7059. Oznaczenia: T_λ – współczynnik transmisji światła, λ – długość fali

Na podstawie uzyskanych charakterystyk widać, że średni poziom transmisji niedomieszkowanego TiO_2 o strukturze rutylu wynosił około 78 %. Jednak w przypadku cienkich warstw tlenków Ti-Pd stwierdzono wyraźne zmniejszenie ich przezroczystości, a mianowicie przy zawartości Pd=5.5 % z 54 % aż do zaledwie 5 % w widzialnym zakresie spektralnym (λ=550 nm) w przypadku zawartości Pd= 22,9 % at. (tab.3).

Tabela 3. Parametry strukturalne cienkich warstw tlenków Ti-Pd o różnej koncentracji Pd naniesionych na podłoża szklane typu Corning 7059, które wyznaczono na podstawie pomiarów transmisji światła

Cienka warstwa tlenków	T_{550} (%)	λ_{cutoff} (nm)	E_{gi}^{opt} (eV)	E_{gd}^{opt} (eV)
TiO_2 - rutyl	78	345	3,09; 3,26	3,60
Ti-Pd (5,5 % at. Pd)	54	410	1,84	2,83
Ti-Pd (8,4 % at. Pd)	16	480	1,55	2,46
Ti-Pd (22,9 % at. Pd)	5	560	1,26	2,11
Oznaczenia: T_{550} – λ_{cutoff} współczynnik transmisji światła przy długości fali λ=550 nm, λ_{cutoff} – krawędź absorpcji optycznej, E_{gi}^{opt}, E_{gd}^{opt} – szerokość optycznej przerwy energetycznej odpowiednio dla przejść dozwolonych skośnych oraz dozwolonych prostych				

W tabeli 3 pokazano również położenie krawędzi absorpcji optycznej cienkich warstw TiO_2 i tlenków Ti-Pd. Dla cienkich warstw tlenków Ti-Pd wartość długości fali odcięcia λ_{cutoff} jest przesunięta w stronę fal dłuższych (z 345 nm dla TiO_2 do 560 nm przy ilości Pd=22,9 % at.)

Jak wynika z literatury [18], w TiO_2 o strukturze typu rutylu obserwowane są przejścia dozwolone skośne (dla energii około E_{gi}^{opt}=3,03 eV), jak i proste (dla energii około E_{gd}^{opt}=3,6 eV [12]). Z tego względu wyznaczono z zależności Tauca [67] zarówno dla przejść dozwolonych skośnych ($\gamma = 2$), jak i dla prostych ($\gamma = ½$) charakterystyki $\alpha h\nu$ ($h\nu$), gdzie α *jest to* współczynnik absorpcji. W tab. 3 podano szerokości optycznej przerwy energetycznej dla cienkich warstw TiO_2 o strukturze rutylu oraz dla cienkich warstw tlenków Ti-Pd o różnej koncentracji Pd. Dla niedomieszkowanego TiO_2 otrzymano E_{gi}^{opt}=3,09 eV oraz E_{gi}^{opt}=3,26 eV dla przejść dozwolonych skośnych oraz E_{gd}^{opt}=3,60 eV dla przejść dozwolonych prostych. W zależności od koncentracji palladu cienkie warstwy tlenków Ti-Pd miały szerokość optycznej przerwy energetycznej E_g^{opt} : dla przejść skośnych od 1,84 eV do 1,26 eV, a dla przejść prostych: od 2,83 eV do 2,11 eV odpowiednio dla 5,5 % at. Pd oraz 22,9 % at. Pd.

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że otrzymano nanokrystaliczne cienkie warstwy tlenków Ti-Pd. Modyfikacja TiO_2 palladu za pomocą palladu pozwoliła uzyskać cienkie warstwy o właściwościach półprzewodnikowych w temperaturze pokojowej oraz o elektronowym typie przewodnictwa. W tlenkach zawierających 22,9 % at. palladu wprawdzie otrzymano dodatnią wartość współczynnika Seebecka, ale jego wartość jest bardzo mała (mniejsza od jedności). Wyniki badania właściwości optycznych wytworzonych cienkich warstw tlenków Ti-Pd pokazały, że obecność palladu Pd niekorzystnie wpłynęła na przezroczystość cienkich warstw tlenków Ti-Pd, tak istotną ze względu na zastosowanie w transparentnej elektronice. Okazało się bowiem, że współczynnik transmisji światła T_λ zmalał prawie 11-krotnie, gdy ilość Pd wzrosła z 5,5 % at. do 22,9 % at. Natomiast na charakterystyce cienkiej warstwy o zawartości Pd = 5,5 % at. współczynnik T_λ był równy 70 %, ale dopiero powyżej λ=700 nm. Na przykładzie warstw tlenków Ti-Pd pokazano, że nie spełniły one kryteriów dla materiałów typu TOS (przezroczystość dla światła w zakresie widzialnych długości fali powinna być przynajmniej na poziomie 70 %).

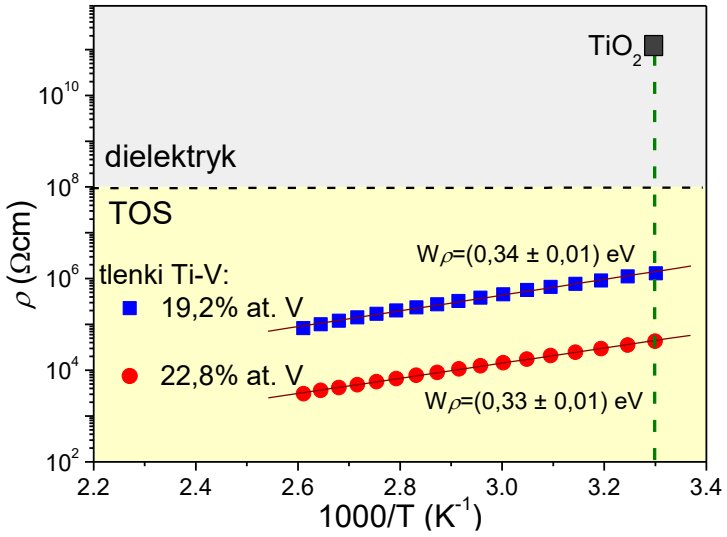
Właściwości cienkich warstw typu TOS tlenków tytanu i wanadu na podłożu szklanym

Jak podano już na wstępie, trudność w wytwarzaniu tlenków typu TOS polega na uzyskaniu jednocześnie dobrej przezroczystości warstw, właściwości półprzewodnikowych oraz zadanego typu przewodnictwa elektrycznego. Jeśli chodzi

o pallad, to uzyskanie właściwości półprzewodnikowych w warstwach tlenków na bazie Ti-Pd wiąże się z pogorszeniem ich przezroczystości. W związku z tym tak istotne jest zastosowanie do modyfikacji dwutlenku tytanu takich pierwiastków, które umożliwiłyby uzyskanie cienkich warstw typu TOS o pożądanych parametrach, tj. pozwalających na ich aplikację w transparentnej elektronice.

Rezultaty serii wielu prac badawczych pokazały, że materiały cienkowarstwowe na bazie mieszaniny tlenków tytanu i wanadu pozwalają uzyskać pożądane właściwości. Wanad został wybrany z uwagi na fakt, że jego tlenki, a zwłaszcza V_2O_5, ma właściwości półprzewodnikowe [46] i charakteryzuje się dużą przezroczystością w zakresie widzialnym dla oka ludzkiego [42]. Oprócz tego, gdy ilość wanadu jest mniejsza niż 25%, mieszaniny tlenków Ti oraz V mają bardzo dobrą wzajemną rozpuszczalność takich związków jak np. TiO_2 oraz V_2O_5 [46]. Ze względu na podobne rozmiary promieni jonowych możliwe jest podstawianie jonów tytanu na +4 w pozycjach węzłowych sieci krystalicznej przez jony wanadu na +4 i +5 stopniu [39].

W ramach prezentowanych badań z serii próbek o różnym składzie materiałowym do analizy zostały wybrane cienkie warstwy tlenków Ti-V, które miały odmienne typy przewodnictwa elektrycznego - mimo podobnej zawartości wanadu. Skład materiałowy warstw określono przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej. Ilość wanadu w wybranych próbkach wynosiła 19,2% at. oraz 22,8% at. Oprócz tego, do analizy wybrano warstwę referencyjną w postaci niedomieszkowanego dwutlenku tytanu. Materiał ten jest dielektrykiem, którego rezystywność w temperaturze pokojowej wynosi około 10^{11} Ωcm [49÷51]. Na rys. 6 zamieszczona została zależność rezystywności analizowanych warstw w funkcji temperatury. Na jego podstawie można zauważyć, że w porównaniu do niedomieszkowanego TiO_2 dodatek wanadu powoduje obniżenie rezystywności wytworzonych cienkich warstw o ok. 7 rzędów (w temperaturze pokojowej). W przypadku warstwy tlenków Ti-V zawierających 19,2% at. V nastąpiło zmniejszenie rezystywności do poziomu $1{,}3 \cdot 10^6$ Ωcm. Natomiast warstwa zawierająca 22,8% at. wanadu charakteryzowała się rezystywnością wynoszącą ok. $4{,}2 \cdot 10^4$ Ωcm. Oznacza to, że obie warstwy tlenków na bazie Ti-V miały właściwości półprzewodnikowe (w temp. pokojowej).



Rys. 6. Rezystywność elektryczna w funkcji 1000/T cienkich warstw tlenków Ti-V o różnej zawartości V, które naniesiono na podłoża typu Corning 7059. Oznaczenia: ρ – rezystywność elektryczna, T – temperatura, W_ρ – termiczna energia aktywacji wyznaczona z zależności ρ(1000/T)

W wypadku materiałów półprzewodnikowych, w tym większości tlenków o takich właściwościach, spełniona jest zależność rezystywności od temperatury [25]:

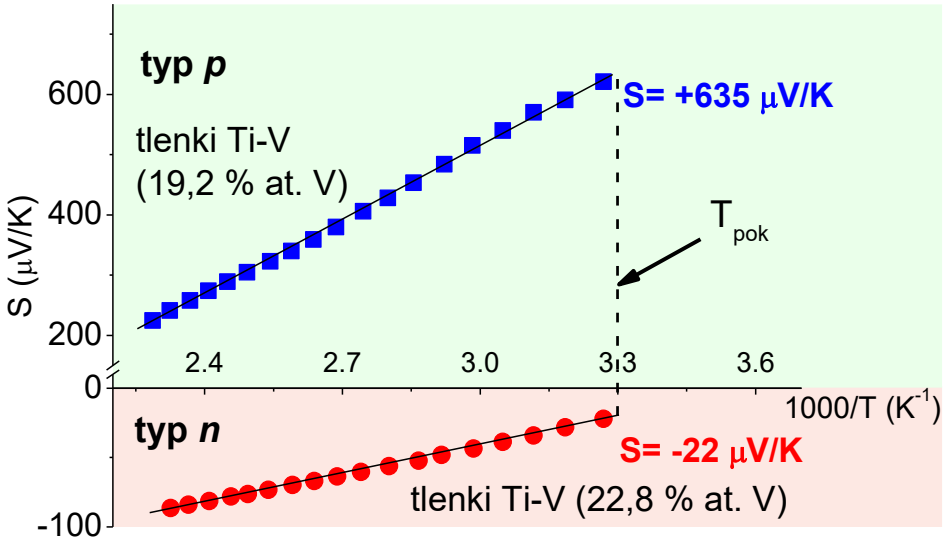
$$\frac{1}{\rho(T)} = \sigma_0 \exp\left[-\frac{W_\rho}{k_B T}\right] \qquad (1)$$

gdzie: σ_0 - stała, k_B – stała Boltzmanna, W_ρ - termiczna energia aktywacji.

Korzystając z tej zależności można wyznaczyć wartość termicznej energii aktywacji procesów przewodnictwa elektrycznego (W_ρ) dla obu omawianych warstw tlenkowych.

W szczególności, w analizowanym zakresie temperatury (300 K - 385 K) wartości tego parametru wynoszą od 0,33 eV do 0,34 eV (tab. 4). Są one typowe dla przezroczystych tlenków półprzewodnikowe [40]. Aczkolwiek, porównując z je z konwencjonalnymi półprzewodnikami należy stwierdzić, że wartości te są o rząd większe [38]. Jest to związane z bardziej złożonym mechanizmem przewodnictwa elektrycznego, jaki ma miejsce w przypadku materiałów tlenkowych. Oprócz transportu nośników ładunku elektrycznego w stanach rozciągłych istotną rolę pełni mechanizm tzw. hoppingu (między stanami zlokalizowanymi w przerwie energetycznej) [38]. Zależność współczynnika Seebecka od temperatury dla wybranych warstw tlenków Ti-V przedstawiono na rys. 7. Jak widać, otrzymano różny typ przewodnictwa. Wartość współczynnika Seebecka dla warstwy Ti-V zawierającej 19,2% at. wanadu wynosi +635 μV/K (w temp. pokojowej), co oznacza uzyskanie przewodnictwa dziurowego. Z kolei druga warstwa (zawierająca 22,8 % at. V) miała S = -22 μV/K, co wskazuje na przewodnictwo elektronowe. Należy dodać,

że w literaturze jest niewiele przykładów na temat możliwości uzyskania dziurowego przewodnictwa warstwach na bazie dwutlenku tytanu.



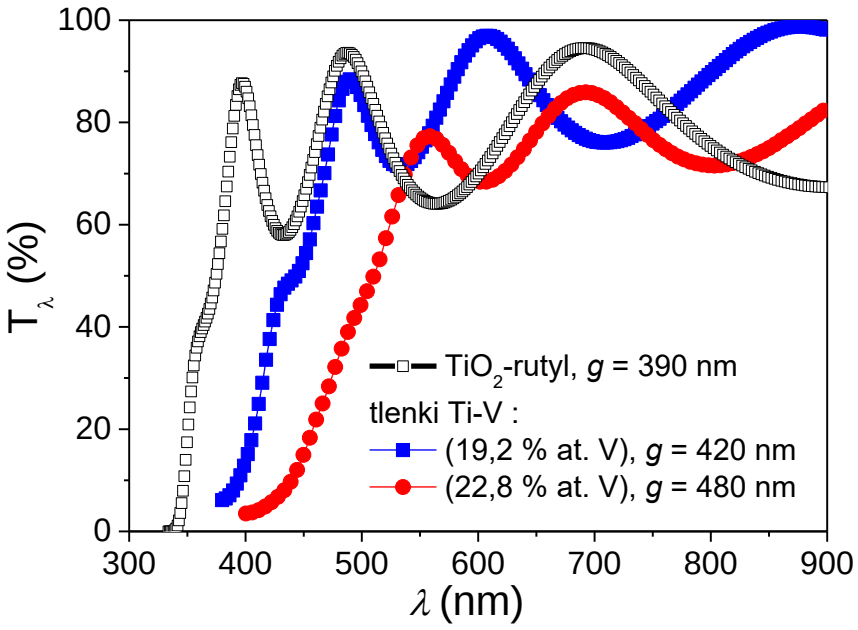
Rys. 7. Współczynnik Seebecka (S) w funkcji 1000/T dla cienkich warstw tlenków na bazie Ti-V o różnej zawartości V, które naniesiono na podłoża typu Corning 7059. Oznaczenia: T – temperatura

Na podstawie nachylenia charakterystyk współczynnika Seebecka w funkcji (1000/*T*) obliczono wartość termicznej energii aktywacji (*Ws*). Wynosi ona ok. 0,41 eV dla warstwy zawierającej 19,2% at. wanadu oraz 0,07 eV dla warstwy zawierającej 22,8% at. Jak widać charakter przebiegu obu charakterystyk jest inny. W wypadku warstw tlenku Ti-V o mniejszej zawartości wanadu temperatura ma większy wpływ na wartość współczynnika Seebecka i z jej wzrostem wartość tego współczynnika zmniejsza się. Podobnie jest w przypadku próbki o większej zawartości wanadu. Efekty te są analogiczne do obserwowanych w wypadku klasycznych materiałów półprzewodnikowych. Zestawienie parametrów wyznaczonych na podstawie pomiarów termoelektrycznych dla badanych tlenków Ti-V zamieszczono w tab. 4.

Tabela 4. Zestawienie parametrów elektrycznych cienkich warstw tlenków Ti-V o różnej zawartości wanadu (naniesionych na podłoża typu Corning 7059), które wyznaczono z charakterystyk termoelektrycznych

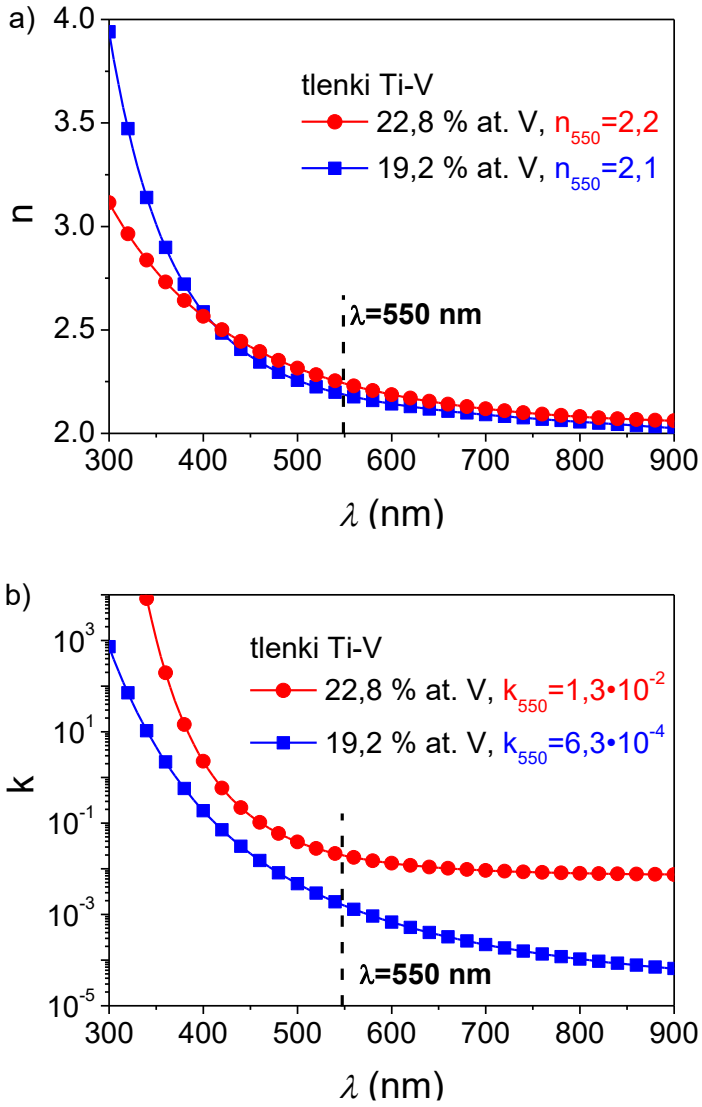
Cienka warstwa tlenków	ρ_{300} (Ωcm)	W_ρ (eV)	S_{300} (μV/K)	W_S (eV)	Typ przewodnictwa
Ti-V (19,2 % at. V)	$1{,}3\cdot10^{6}$	0,34 ± 0,01	+635	0,41 ± 0,01	*p*
Ti-V (22,8 % at. V)	$4{,}2\cdot10^{4}$	0,33 ± 0,01	-22	0,07 ± 0,01	*n*
Oznaczenia: ρ_{300} – rezystywność w temperaturze pokojowej (T=300 K), W_ρ – termiczna energia aktywacji wyznaczona z nachylenia $\rho(1000/T)$, S_{300} – współczynnik Seebecka w temperaturze pokojowej (T=300 K), W_S – termiczna energia aktywacji wyznaczona z nachylenia S $(1000/T)$					

Z kolei na rys. 8 zamieszczono charakterystyki transmisji światła tlenków Ti-V o różnej zawartości wanadu, które zestawiono z wynikami pomiarów warstwy referencyjnej w postaci TiO_2 o strukturze rutylu. Na ich podstawie można stwierdzić, ze dodatek wanadu nie ma istotnego wpływu na poziom przezroczystości dwutlenku tytanu. Aczkolwiek, powoduje zmianę położenia krawędzi absorpcji optycznej (λ_{cutoff}) warstw w kierunku dłuższych długości fali. Warstwa tlenku Ti-V zawierająca w swoim składzie 19,2% at. dodatku wanadu miała przezroczystość na poziomie 81 %. Poziom ten jest porównywalny do niedomieszkowanego TiO_2. Większa ilość wanadu w warstwie, czyli 22,8% at., spowodowała obniżenie poziomu przezroczystości do około 67% (dla λ=550 nm). Oprócz tego dodatek wanadu wpłynął na przesunięcie położenia krawędzi optycznej absorpcji (λ_{cutoff}) z 355 nm dla TiO_2 do 375 nm i 410 nm odpowiednio dla tlenków Ti-V zawierających 19,2% at. V oraz 22,8% at. V.



Rys. 8. Charakterystyki transmisji światła cienkich warstw tlenków Ti-V o różnej zawartości wanadu oraz warstwy referencyjnej w postaci TiO_2 (o strukturze rutylu), które naniesiono na podłoża szklane typu Corning 7059. Oznaczenia: T_λ – współczynnik transmisji światła, λ – długość fali, g – grubość warstw

Na podstawie rezultatów pomiarów metodą transmisji światła wyznaczono charakterystyki współczynnika załamania $n(\lambda)$ oraz ekstynkcji $k(\lambda)$ (rys. 9) warstw tlenków Ti-V. Do analiz użyto oprogramowanie Film Star™ [17]. Uzyskane wyniki pokazały, że wartości tych współczynników silnie zależą od długości fali λ. Wartość współczynnika załamania światła (dla λ=550 nm), zmniejsza się w wypadku obu analizowanych cienkich warstw tlenków Ti-V (do n = 2,1 dla warstwy zawierającej 19,2% at. V i n = 2,2 dla warstwy zawierającej 22,8 % at. V) w stosunku do warstwy TiO_2 (n = 2,5) (rys. 9a). Warto dodać, że otrzymane wartości współczynnika n badanych w ramach niniejszej pracy warstwy są porównywalne do danych prezentowanych w literaturze przedmiotu [20]. Jeśli chodzi o wartość współczynnika ekstynkcji to jego wartość dla λ =550 nm wynosi $6{,}3\cdot10^{-4}$ oraz $1{,}3\cdot10^{-2}$ odpowiednio dla warstw zawierających 19,2 % at. V oraz 22,8% at. V (rys. 9b). Świadczy to o bardzo małej absorpcji światła w warstwach.



Rys. 9. Charakterystyki: a) współczynnika załamania światła (n), b) współczynnika ekstynkcji (k) cienkich warstw tlenków Ti-V o rożnym składzie materiałowym, które naniesiono na podłoża szklane typu Corning 7059. Oznaczenia: λ – długość fali

Jednym z parametrów istotnym w charakteryzacji transparentnych tlenków półprzewodnikowych jest szerokości optycznej przerwy energetycznej (E_g^{opt}). Dla przykładu, w wypadku warstwy TiO_2 o strukturze typu rutylu mogą mieć miejsce zarówno przejścia dozwolone skośne, jak i proste [7]. W tabeli 5 zestawiono parametry optyczne wyznaczone na podstawie charakterystyk transmisji oraz charakterystyk według zależności Tauca, które wyznaczono dla tych dwóch typów przejść. W wypadku niedomieszkowanego TiO_2 o strukturze rutylu, wytworzonego zmodyfikowaną metodą rozpylania magnetronowego otrzymano wartość optycznej przerwy energetycznej dla przejść dozwolonych skośnych: E_g^{opt}=3,31 eV oraz dla przejść dozwolonych prostych E_g^{opt}

=3,41 eV. Z kolei dla cienkich warstw tlenków Ti-V wraz ze zwiększaniem ilości wanadu następuje zmniejszenie szerokości optycznej przerwy energetycznej zarówno dla przejść skośnych, jak i dla przejść dozwolonych prostych. Przy zawartości V=19,2% at. otrzymano E_g^{opt} =2,57 eV oraz E_g^{opt} =2,96 eV, zaś przy zawartości V = 22,8% at. V odpowiednio 2,11 eV oraz 2,65 eV.

Tabela. 5. Zestawienie wybranych parametrów optycznych cienkich warstw tlenków Ti-V oraz referencyjnej warstwy TiO_2 (naniesionych na podłoża szklane typu Corning 7059), które wyznaczono na podstawie pomiarów metodą transmisji światła

Cienka warstwa tlenków	g (nm)	T_{U550} (%)	$\lambda_{Ucutoff}$ (nm)	n_{550}	k_{550}	E_{gi}^{opt} (eV)	E_{gd}^{opt} (eV)	E_U (eV)
TiO_2 – rutyl	390	78	355	2,5	$2{,}2\cdot10^{-3}$	3,31±0,02	3,41±0,02	0,08±0,02
Ti-V (19,2 % at. V)	420	81	385	2,1	$6{,}3\cdot10^{-4}$	2,57±0,02	2,96±0,02	0,23±0,02
Ti-V (22,8 % at. V)	480	67	425	2,2	$1{,}3\cdot10^{-2}$	2,11±0,02	2,65±0,02	0,32±0,02

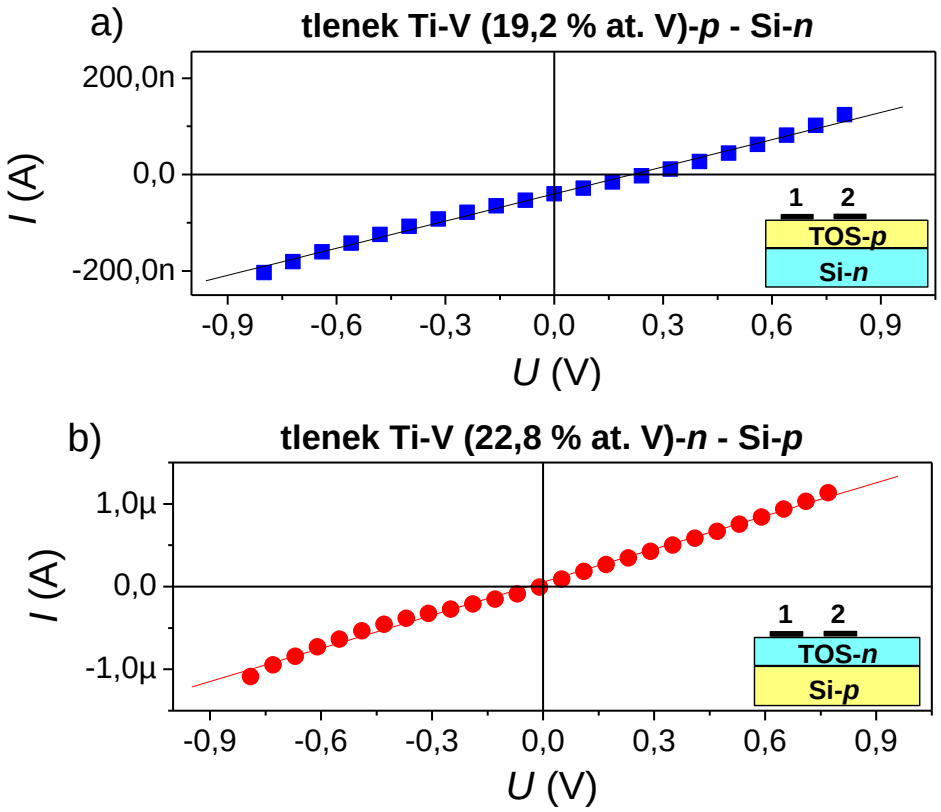
Oznaczenia: g – grubość warstwy, T_{U550} - współczynnik transmisji światła, $\lambda_{Ucutoff}$ krawędź optycznej absorpcji, n – współczynnik załamania światła dla λ=550 nm, k – współczynnik ekstynkcji dla λ=550 nm, E_g^{opt} – optyczna przerwa energetyczna, E_U – energia Urbacha

Podsumowując wyniki badań cienkich warstw tlenków Ti-V naniesionych na szkło można stwierdzić, że zastosowanie odpowiednio dobranej ilości wanadu (19,2% at. i 22,8% at.) umożliwiło otrzymanie warstw o właściwościach półprzewodnikowych, o rezystywności elektrycznej w temperaturze pokojowej oraz przezroczystości odpowiednio ρ_{300}=$1{,}3\cdot10^{6}$ Ωcm i $4{,}2\cdot10^{4}$ Ωcm, 78% i 67%. Można zatem stwierdzić, że wytworzone tlenki jako przezroczyste w zakresie widzialnym warstwy półprzewodnikowe należą do grupy materiałów typu TOS, dlatego przeprowadzono badanie tych warstw w połączeniu z podłożem krzemowym.

Właściwości złączowe cienkich warstw tlenków na bazie tytanu i wanadu na podłożu krzemowym

Jak pokazano, udało się wykonać warstwy na bazie mieszaniny tlenków tytanu i wanadu, przezroczystych w zakresie widzialnym oraz o właściwościach półprzewodnikowych w temperaturze pokojowej. Natomiast w niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczące struktur złożonych z wybranych cienkich warstw tlenków Ti-V, naniesionych na podłoża Si jako heterostruktur złączowych typu TOS-Si (typu *p-n* oraz *n-*

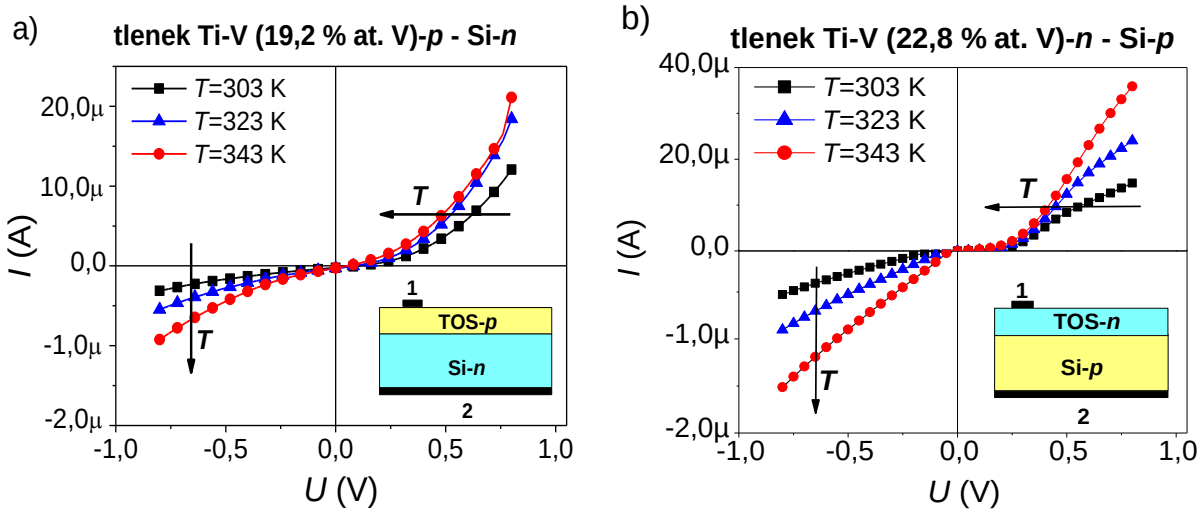
p). Na rys. 10 zamieszczono charakterystyki prądowo – napięciowe struktur typu metal – tlenek Ti-V (19,2% at. V) typu p – podłoże Si typu n, a także metal – tlenek Ti-V (22,8% at. V) typu n – podłoże Si typu p. Struktury te badano w układzie planarnym. Uzyskane wyniki pokazały, że ich charakterystyki I-U mają liniowy przebieg.



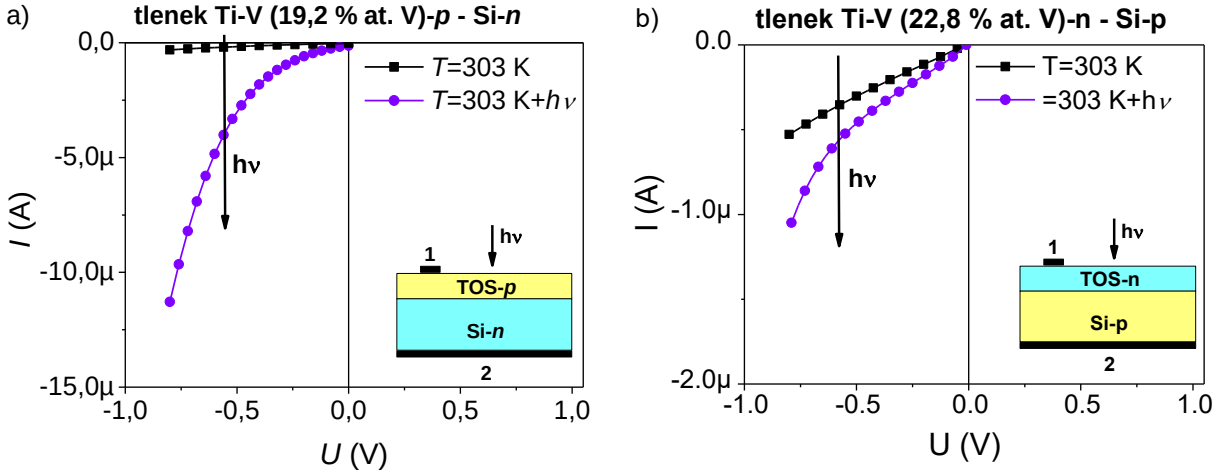
Rys. 10. Charakterystyki prądowo-napięciowe heterostruktur: a) Me – tlenek Ti-V (19,2% at. V) typu p – podłoże Si typu n, b) Me – tlenek Ti-V (22,8% at. V) typu n – podłoże Si typu p, zmierzone planarnie między kontaktami 1-2. Oznaczenia: I – prąd przepływający przez strukturę, U – napięcie polaryzacji

Charakterystyki prądowo - napięciowe badanych struktur wyznaczone zostały także w układzie złączowym (rys. 11) i jak widać mają one przebieg zbliżony do typowych półprzewodnikowych struktur złączowych o właściwościach prostujących. Wraz ze wzrostem temperatury można zaobserwować wzrost natężenia prądu przepływającego przez badane heterostruktury. W wypadku polaryzacji w kierunku przewodzenia obserwujemy zwiększenie natężenia prądu. Dla przykładu, przy ΔT=40 K i U=0,8 V wartość natężenia prądu zwiększa się 3-krotne oraz 2-krotnie dla heterostruktury z warstwą tlenku Ti-V o zawartości wanadu odpowiednio 22,8 % at. V oraz 19,2 % at.
Z kolei na rys. 12 zamieszczone zostały wyniki badań charakterystyk prądowo-napięciowych obu heterostruktur, które zmierzono w układzie złączowym. Pomiary te

wykonano w temperaturze pokojowej, bez jak i przy dodatkowym oświetleniu w postaci diody laserowej (λ=650 nm i P = 3 mW). Jaki widać, oświetlenie korzystnie wpłynęło na zwiększenie natężenia prądu elektrycznego, który przepływał przez badane struktury w kierunku zaporowym.



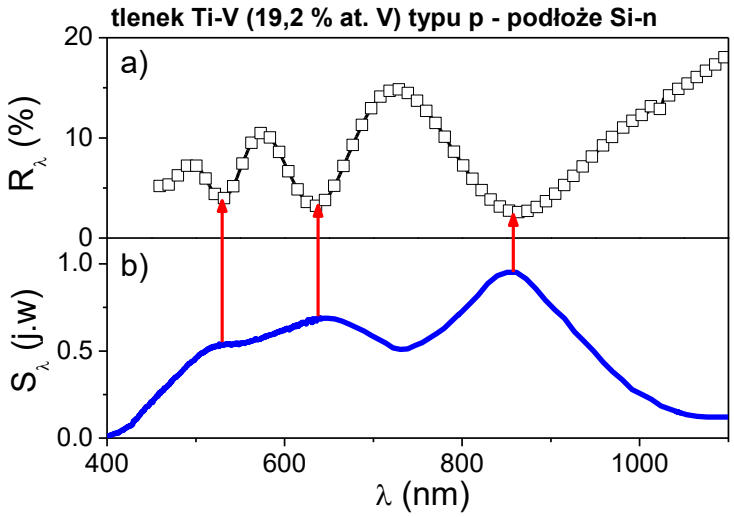
Rys. 11. Wpływ temperatury na charakterystyki prądowo-napięciowe heterostruktur: a) Me – tlenek Ti-V (19,2% at. V) typu p – podłoże Si typu n, b) Me – tlenek Ti-V (22,8% at. V) typu n – podłoże Si typu p, zmierzone złączowo. Strzałkami zaznaczono kierunek przesuwania się charakterystyk przy wzroście temperatury. Oznaczenia: I – natężenie prądu, U – napięcie polaryzacji, T – temperatura



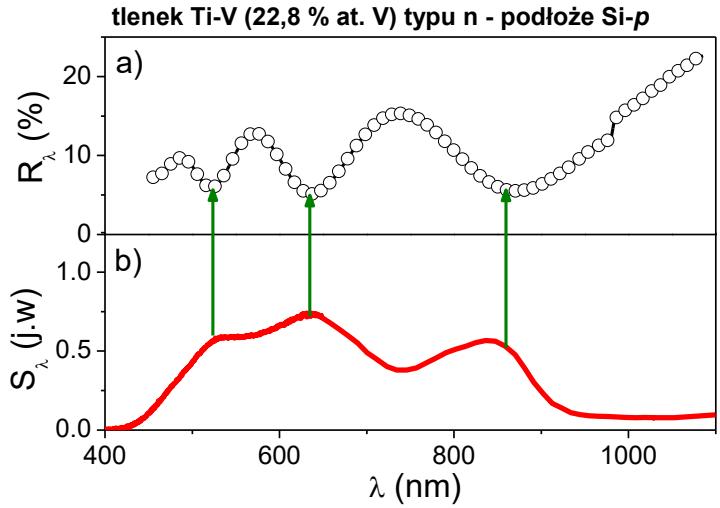
Rys. 12. Charakterystyki prądowo-napięciowe heterostruktur: a) Me – tlenek Ti-V (19,2% at. V) typu p – podłoże Si typu n, b) Me – tlenek Ti-V (22,8% at. V) typu n – podłoże Si typu p, zmierzone złączowo. Strzałkami zaznaczono kierunek przesuwania się charakterystyk przy dodatkowym oświetleniu (λ=650 nm i P = 3 mW). Oznaczenia: I – prąd przepływający przez strukturę, U – napięcie polaryzacji, T – temperatura

Wyniki badania charakterystyk fotoelektrycznych cienkich warstw tlenków na bazie tytanu i wanadu na podłożu krzemowym

O możliwości praktycznego wykorzystania struktur złączowych w transparentnej elektronice decyduje parametr zwany czułością spektralną (S_λ). Jest to iloraz fotoprądu (generowanego pod wpływem oświetlenia) oraz mocy optycznej źródła światła. W wypadku analizowanych heterostruktur pomiary wykonano w zakresie spektralnym od 400 nm do 1100 nm, przy użyciu lampy halogenowej (o modulacji mechanicznej z f = 86 Hz) oraz monochromatora. Na rys. 13 i 14 zestawiono zarejestrowane charakterystyki współczynnika odbicia światła oraz znormalizowanej czułości spektralnej.



Rys. 13. Charakterystyki: a) odbicia światła, b) znormalizowanej czułości spektralnej heterostruktury typu tlenek Ti-V (19,2% at. V) typu p – podłoże Si typu n



Rys. 14. Charakterystyki: a) odbicia światła, b) znormalizowanej czułości spektralnej heterostruktury typu tlenek Ti-V (22,8 % at. V) typu n – podłoże Si typu p

Maksima i minima widoczne na charakterystykach współczynnika odbicia światła są związane z interferencją światła w cienkich warstwach tlenków Ti-V. Wpływ tego zjawiska obserwowanych jest także na charakterystykach czułości spektralnej (rys. 13b i 14b). Oznacza to, tym samym wpływ efektów interferencyjnych na wartość fotoprądu, który był generowany w obu heterostrukturach pod wpływem oświetlenia. Można także zauważyć, że w wypadku warstwy tlenków Ti-V o zawartości wanadu wynoszącej 19,2 % at. V generowany fotoprąd osiąga prawie dwukrotnie większą wartość zakresie dłuższych długości fali (od około 800 nm do 900 nm) niż w przypadku hetrostruktury z warstwą tlenkową zawierającą 22,8 % at. wanadu.

Na podstawie wyników prac badawczych, które przedstawiono w niniejszej pracy można powiedzieć, że cienkie warstwy tlenków na bazie tytanu i wanadu o ściśle określonym składzie tworzą w połączeniu z krzemem heterostruktury (typu *p-n* oraz *n-p)*. Świadczy to o tym, że naniesienie na podłoża Si cienkowarstwowych tlenków półprzewodnikowych (TOS) w procesie rozpylania magnetronowego pozwala na pełną integrację technologii cienkowarstwowej (opartej na przezroczystych tlenkach półprzewodnikowych) z klasyczną technologią krzemową.

Aplikacyjny charakter badań

Realizowane obecnie na świecie prace badawcze dotyczą w głównej mierze wytwarzania przezroczystych warstw przewodzących, które znajdują powszechne zastosowanie m.in. w panelach dotykowych, czy też w wyświetlaczach LCD. Równolegle prowadzone są badania poświęcone wytwarzaniu przezroczystych warstw półprzewodnikowych

o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego. Tego typu materiału znajdują zastosowanie w produkcji tzw. e-papieru lub matryc OLED. Natomiast opracowanie technologii komercyjnego wytwarzania przezroczystych warstw półprzewodnikowych o dziurowym typie przewodnictwa (mogących znaleźć zastosowanie m.in. w konstrukcji czujników UV, przezroczystych ogniw fotowoltaicznych oraz białych diodach typu LED) jest jeszcze na dość wczesnym etapie.

Podsumowanie

Podsumowując, można stwierdzić, że w artykule przedstawiono cienkie warstwy tlenków na bazie Ti-V o właściwościach półprzewodnikowych (w temperaturze pokojowej) , które mogłyby znaleźć zastosowanie w transparentnej elektronice. Jest to związane z faktem, że charakteryzowały się różnym typem przewodnictwa elektrycznego (w zależności od ilości dodatku wanadu), a także miały dużą przezroczystość dla światła w zakresie widzialnym. Oznacza to, że można je zaliczyć do grupy materiałów typu TOS (Transparent Oxide Semiconductor). Na podstawie pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych oraz fotoelektrycznych potwierdzono, że cienkie warstwy tlenków Ti-V (o odpowiednio dobranej ilości wanadu) mogą tworzyć z krzemem heterostruktury złączowe.

Podziękowania

Praca naukowa współfinansowana w ramach projektu nr 0401/0015/17 ze środków statutowych otrzymanych z MNiSW w latach 2017-2018.

Literatura

1. Akimoto K., Ishizuka S., Yanagita M., Nawa Y., Paul G.K., Sakurai T., 2006, *Thin film deposition of Cu_2O and application for solar cells*, Solar Energy, vol. 80, s. 715-722
2. Balachandran U., Eror N.G., 1988, *Electrical conductivity in non-stoichiometric titanium dioxide at elevated temperatures*, Journal of Materials Science, vol. 23, s. 2676-2682
3. Balestrieri M. Pysch D., Becker J.-P., Hermle M., Warta W., Glunz S.W., 2011, *Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 95, s. 2390–2399
4. Bally A.R., Korobeinikova E.N., Schmid P.E., Levy F., Bussy F., 1998, *Structural and electrical properties of Fe-doped TiO_2 thin films*, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 31, s. 1149-1154
5. Carcia P.F., McLean R.S., Reilly M.H., Nunes G., 2003, *Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering*, Applied Physics Letters, vol. 82, s. 1117-1119

6. Comini E., Ferroni M., Guidi V., Vomiero A., Merli P.G., Morandi V., Sacedoti M., Mea G.D., Sberveglieri G., 2005, *Effects of Ta/Nb-doping on titania-based thin films for gas-sensing*, Sens. Actuators B, vol. 108, s. 21-28
7. Cronemeyer D.C, 1952, *Electrical and optical properties of rutile single crystal*, Phys. Rev. B, vol. 87, s. 879–886
8. Delahoy A.E., Cherny M., 1996, *Deposition schemes for low cost transparent conductors for photovoltaics*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 426, s. 467-477
9. Diebold U., 2003, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, vol. 48, s. 53-229
10. Domaradzki J., 2006, *Structural, optical and electrical properties of transparent V and Pd-doped TiO_2 thin films prepared by sputtering*, Thin Solid Films, vol. 497, s.243–248
11. Domaradzki J., 2004, *Właściwości cienkich warstw tlenków Ti-V-Pd otrzymywanych zmodyfikowaną metodą rozpylania magnetronowego*, Rozprawa Doktorska, Politechnika Wrocławska
12. Domaradzki J., Borkowska A., Kaczmarek D., Prociow E., 2007, *Investigations of electrical properties of Eu and Pd-doped titanium dioxide thin films on silicon*, Opt. Appl., vol.37, s. 133-137
13. Domaradzki J., Borkowska A., Kaczmarek D., Prociow E., 2006, *Transparent oxide semiconductor based on TiO_2 doped with V, Co and Pd elements*, J. Non-Crystall. Solids, vol. 352, s. 2324-2327
14. Domaradzki J., Kaczmarek D., 2008, *Electrical and optical properties of TOS–S heterojunction devices*, Thin Solid Films, vol. 516, s. 1473–1475
15. Domaradzki J., Kaczmarek D., Borkowska A., 2008, *Electrical and optical properties of transparent oxide semiconductors (TOSs) based on Eu,Pd- and Tb,Pd-doped TiO_2*, Phys. Status Solidi A, vol. 205, s. 1967-1970
16. Facchetti A., Marks T.J., 2010, *Transparent Electronics – From Synthesis to Applications*, John Wiley &Sons Ltd., Wielka Brytania
17. *FilmStar Optical Thin Film Software*, 2011, www.ftgsoftware.com
18. Fortunato E., Ginley D., Hosono H., Paine D.C., 2007, *Transparent Conducting Oxide for Photovoltaics*, MRS Bulletin, vol. 32, s. 242-247
19. Furubayashi Y., Hitosugi T., Yamamoto Y., Inaba K., Kinoda G., Hirose Y., Shimada T., Hasegawa T., 2005, *A transparent metal: Nb-doped anatase TiO_2*, Appl. Phys. Lett., vol. 86, s. 252101-1 – 252101-3
20. Gracia F., Holgado J.P., Contreras L., Girardeau T., Gonzalez-Elipe A.R., 2003, *Optical and crystallisation behaviour of TiO_2 and V/TiO_2 thin films prepared by plasma and ion beam assisted methods*, Thin Solid Films, vol. 429, s. 84-90
21. Granqvist C.G., 2007, *Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 91, s. 1529–1598
22. Hoffman R.L., Norris B.J., Wager J.F., 2003 *ZnO-based transparent thin-film transistors*, Applied Physics Letters, vol. 82, s. 733-735

23. Hosono H., 2006, *Ionic amorphous oxide semiconductors: material design, carrier transport and device application*, J. Non-Cryst. Solids, vol. 352, s. 851-858
24. Hosono H., 2007, *Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application*, Thin Solid Films, vol. 515, s. 6000-6014
25. Hummel R.E., 2011, *Electronic properties of semiconductors*, Spinger – Verlag, Nowy Jork,
26. Ismail R.A., 2009, *Characteristics of p-Cu_2O/n-Si Heterojunction Photodiode made by Rapid Thermal Oxidation,* Journal of Semiconductor Technology and Science, vol. 9, s. 51-54
27. Izaki M., Shinagawa T., Mizuno K.-T., Ida Y., Inaba M., Tasaka A., 2007, *Electrochemically constructed p-Cu_2O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device*, Appl. Phys., vol. 40, s. 3326-3329
28. Kaczmarek D., 2008, *Modyfikacja wybranych właściwości cienkich warstw TiO_2*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
29. Kaczmarek D., Domaradzki J., Wojcieszak D., Wasielewski R., Borkowska A., Prociow E., Ciszewski A., 2008, *Structural investigations of TiO_2:Tb thin films by X-ray diffraction and atomic force microscopy*, Applied Surface Science, vol. 254, nr 14, s. 4303-4307
30. Kaczmarek D., Wojcieszak D., Domaradzki J., Prociow E., Placido F., Lapp S., Dylewicz R., 2011, *Influence of nanocrystalline structure and composition on hardness of thin films based on TiO_2*, Central European Journal of Physics, vol. 9, nr 2, s. 349-353
31. Kartoteka PDF (Powder Diffraction Files), 1967**,** nr 21-1276, Joint Committee on Powder Diffraction Standards ASTM, 1967, Philadelphia, PA
32. Kartoteka PDF (Powder Diffraction Files), 1967 nr 6-515, Joint Committee on Powder Diffraction Standards ASTM, 1967, Philadelphia, PA
33. Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H., Hosono H., 1997, *P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$*, Nature, vol. 389, s. 939-942
34. Kofstad P., 1972, *Nonstoichiometry, diffussion, and electrical conductivity in binary metal oxides*, Wiley Interscience, Nowy Jork
35. Lopatiuk-Tirpak O., Chernyak L., Xiu F.X., Liu J.L., Jang S., Ren F., Pearton S.J., Gartsman K., Feldman Y., Osinsky A., Chow P., 2006, *Studies of minority carrier diffusion length increase in p-type ZnO:Sb*, J. Appl. Phys., vol. 100, s. 86101-1 – 86101-3
36. Lupan O., Shishiyanu S., Ursaki V., Khallaf H., Chow L., Shishiyanu T., Sontea V., Monaico E., Railean S., 2009, *Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on si for solar cells applications*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 93, s. 1417-1422

37. Masuda S., Kitamura K., Okumura Y., Miyatake S., Tabata H., Kawai T., 2003, *Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties*, Journal of Applied Physics, vol. 93, s. 1624-1630
38. Nagels P., 1979, *Electronic Transport in Amorphous Semiconductors, in: Amorphous semiconductors*, Spinger-Verlag, Nowy Jork
39. Nishikawa T., Nakajima T., Shinohara Y., 2001, *An exploratory study on effect of the isomorphic replacement of Ti^{4+} ions by various metal ions on the light absorption charakter of TiO_2*, Journal of Molecular Structure, vol. 545, s. 67-74
40. Ogo Y., Hiramatsu H., Nomura K., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H., 2008, *P-channel thin film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO*, Applied Physics Letters, vol. 93, s. 32113-1 – 32113-3
41. Ohta H., Kawamura K.-I., Orita M., Hirano M., Sarukura N., Hosono H., 2000, *Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO*, Applied Physics Letters, vol. 77, s. 475-477
42. Ozer N., Sabuncu S., Cronin J., 1999, *Electrochromic properties of sol-gel deposited Ti-doped vanadium oxide film*, Thin Solid Films, vol. 338, s. 201-206
43. Ozgur U., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H., 2005, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, vol. 98, s. 41301-1 – 41301-103
44. Pethuraja G.G., Welser R.E., Sood A.K., Lee C., Alexander N.J., Efstathiadis H., Haldar P., Harvey J.L., 2012, *Current-Voltage Characteristics of ITO/p-Si and ITO/n-Si Contact Interfaces*, Advances in Materials Physics and Chemistry, vol. 2, s. 59-62
45. Radecka M., Rekas M., Zakrzewska K., 1994, *Thin films of TiO_2 doped with Nb and Cr – properties and applications*, Opto-Electronics Review, vol. 2, s. 41-42
46. Sass B., Tusche C., Felsch W., Quaas N., Weismann, Wenderoth M., 2004, *Structural and electronic properties of epitaxial V_2O_3 thin films*, J. Phys.: Condens. Matter., vol. 16, s. 77-87
47. Schroder D. K., 1998, *Semiconductor material and device characterization*, Edycja druga, John Wiley&Sons, Inc., Nowy Jork
48. Sieradzka K., 2012, Analiza *właściwości elektrycznych przezroczystych warstw na bazie tlenków tytanu i wanadu naniesionych na podłoże krzemowe*, Rozprawa Doktorska, Politechnika Wrocławska
49. Sieradzka K., Kaczmarek D., Domaradzki J., Prociow E.L., 2011, *Characterization of titanium-vanadium oxides deposited on silicon substrates using in photovoltaic applications*, Proceedings of 2011 International Students and Young Scientists Workshop “Photonics and Microsystems”, Cottbus, Niemcy, 8-10 July, 2011, Piscataway, NJ : IEEE, s. 115-120
50. Sieradzka K., Kaczmarek D., Domaradzki J., Prociow E., Mazur M., Gornicka B., 2011, *Optical and electrical properties of nanocrystalline TiO_2:Pd semiconducting oxides*, Central European Journal of Physics, vol. 9, s. 313-318

51. Sieradzka K., Mazur M., Wojcieszak D., Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociow E., 2012, *P-type transparent Ti-V oxides semiconductor thin film as a prospective material for transparent electronics*, Thin Solid Films, vol. 520, s. 3472-3476
52. Sieradzka K., Prociow E.L., Domaradzki J., Mazur M., Kaczmarek D., 2009, *Electrical investigation of transparent thin films based on TiO_2 doped with palladium and vanadium*, Proceedings of 2009 International Students and Young Scientists Workshop “Photonics and Microsystems”, Wernigerode, Poland, 25-27 June, Piscataway, NJ : IEEE, s. 72-76
53. Tauc J., 1970, *Optical properties of solids*, Amsterdam, North-Holland
54. Zakrzewska K., 2003, *Titanium dioxide thin film for gas sensors and photonic applications*, seria: Rozprawy – Monografie, Wydawnictwa AGH, Kraków

FOTOWOLTAIKA NA AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

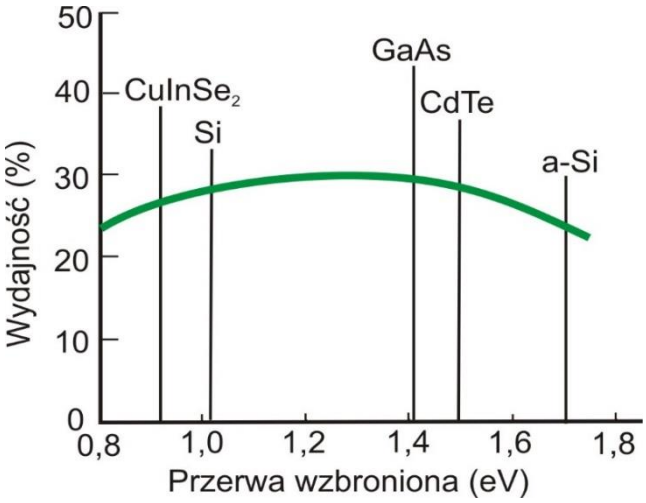
Tomasz Stapiński

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji Katedra Elektroniki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: stap@agh.edu.pl

Zainteresowanie problematyka fotowoltaiczną na AGH odnotowano już w latach osiemdziesiątych 20. wieku. Początkowo badania prowadzone były na Wydziale Elektrotechniki, Automatyki i Elektroniki AGH, a w chwili obecnej większość Wydziałów Akademii Górniczo-Hutniczej jest w różnym stopniu zaangażowana w prowadzenie badań czy to materiałów fotowoltaicznych czy też systemów PV.

Na Wydziale Elektrotechniki, Automatyki i Elektroniki AGH (ówczesna nazwa Wydziału) w Katedrach Elektroniki i Automatyki w latach osiemdziesiątych i późnych latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku grupa naukowców zapoczątkowała badania związane z problematyką ogniw słonecznych i wykorzystania energii słonecznej do wytwarzania energii elektrycznej. Główne obszary prac dotyczyły wytwarzania cienkowarstwowych materiałów amorficznych dla ogniw słonecznych, przezroczystych warstw przewodzących oraz badań modułów PV. Obecnie wspomniane Katedry znajdują się w strukturze Wydziału Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji oraz Wydziału Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Cienkie warstwy amorficznego uwodornionego krzemu a-Si:H oraz multikrystalicznego uwodornionego krzemu μc-Si:H i ich stopy od wielu lat były intensywnie badane w wielu ośrodkach naukowych na świecie. Do dziś prowadzone są badania ich właściwości podstawowych. Zainteresowanie grupą tych materiałów wynika z ich szerokich możliwości aplikacyjnych w urządzeniach optoelektronicznych i sensorach. Prowadzone badania na Świecie dotyczące ogniw słonecznych na bazie amorficznego krzemu wynikały z faktu ich niewielkiej materiałochłonności i niskiej ceny w odróżnieniu od krzemu krystalicznego o stosunkowo wysokiej cenie i dużej wartości parametru ENERGY PAY-BACK Time. Zależność sprawności teoretycznej ogniw od wartości przerwy wzbronionej dla wybranych materiałów przedstawiono na poniższym rys. 1.



Rys. 1. Zależność sprawności teoretycznej ogniw od wartości przerwy wzbronionej dla wybranych materiałów [0].

Materiały amorficzne zdefiniować można w oparciu o ogólne założenia teoretyczne przyjęte przez laureata nagrody Nobla Sir Nevil'a Motta [1]. Główna różnica pomiędzy materiałem amorficznym, a krystalicznym to brak uporządkowania struktury atomowej, który przejawia się w różnicach w długościach i wartościach kątów wiązań oraz występowania niewysyconych wiązań (dangling bonds). Miarą braku uporządkowania jest tzw. funkcja rozkładu par atomowych (atom pair distribution function) tj. prawdopodobieństwa znalezienia atomu w pewnej odległości od drugiego [2]. Materiał amorficzny cechuje uporządkowanie bliskiego zasięgu, gdzie odległości pomiędzy pierwszymi najbliższymi sąsiadami są dobrze rozróżnialne, oraz braku uporządkowania dalekiego zasięgu. Strukturę amorficzna można opisać modelem ciągłej przypadkowej sieci (*CRN continuous random network*) opartym na krótko zasięgowym porządku i długo zasięgowym nieporządku [3]. Każdy atom posiada odpowiednią liczbę koordynacyjną,
a typowe dla kryształu defekty sieciowe zastąpione są tzw. defektami koordynacyjnymi. W przypadku amorficznego krzemu półprzewodnika o wiązaniach kowalencyjnych o dobrze zdefiniowanej geometrii wiązań i określonej koordynacji z powodzeniem można zastosować model hybrydyzowanych orbitali molekularnych [4].

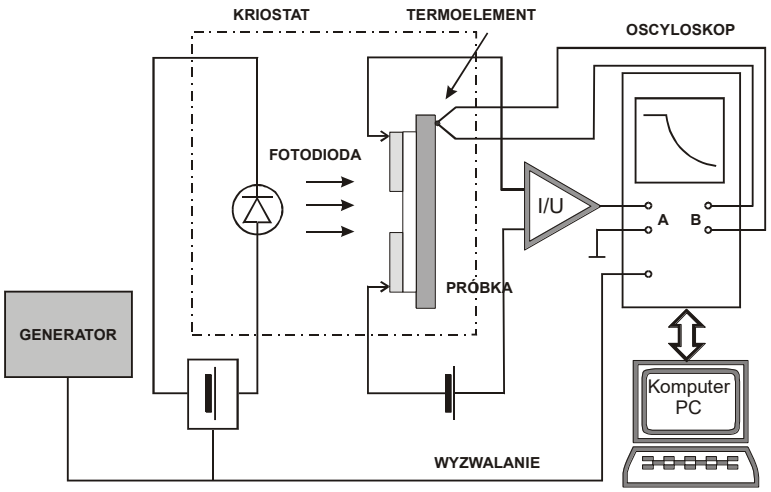
Naukowcy z Katedry Elektroniki (wówczas Instytutu) prowadzili badania nad opracowaniem nowych materiałów do zastosowania w ogniwach słonecznych 2-giej generacji. Istniejąca dobrze rozbudowana infrastruktura technologiczna w postaci kilku reaktorów do prowadzenia procesów reaktywnego rozpylania umożliwiała przy odpowiednio dobranych warunkach uzyskanie cienkich warstw uwodornionego amorficznego krzemu, stopu krzem-german, krzem-węgiel, amorficznego azotku krzemu a-Si_3N_4. Uzyskane w procesie rozpylania warstwy dedykowane ogniwom słonecznym na bazie amorficznego krzemu były kompleksowo badane przy użyciu metod elektrycznych

i optycznych. Określano stopień zdefektowania materiałów oraz stopień uwodornienia. Badania wykazały występowanie fotoprzewodnictwa w zależności od składu warstw i temperatury oraz określono mechanizm przewodnictwa [5-8].

Prowadzono również badania mechanizmu przewodnictwa dla złącz Al/a-Si:H/n+c-Si/Al and Al/a-Si:H/n+c-Si/Mo. Badania te potwierdzały możliwości aplikacyjne warstw amorficznego krzemu osadzanego metoda reaktywnego rozpylania [9].

Uzyskanie metodą rozpylania katodowego amorficznych uwodornionych warstw stopu Si-Ge otwierały możliwość zastosowań w ogniwach słonecznych typu tandem o podwyższonej absorpcji światła w obszarze większych wartości długości fali niż w przypadku ogniw typu a-Si:H. Istotne było zbadanie właściwości elektrycznych, fotoelektrycznych, optycznych, stanów defektowych oraz funkcji gęstości stanów w zależności od energii fotonów dla stopu Si-Ge. Równolegle trwały prace nad uzyskaniem wysokiej jakości warstw typu a-Si:H przy użyciu metod próżniowych. [10]. Prowadzono też badania dotyczące właściwości warstw typu a-Si:H oraz a-SiC:H [11]

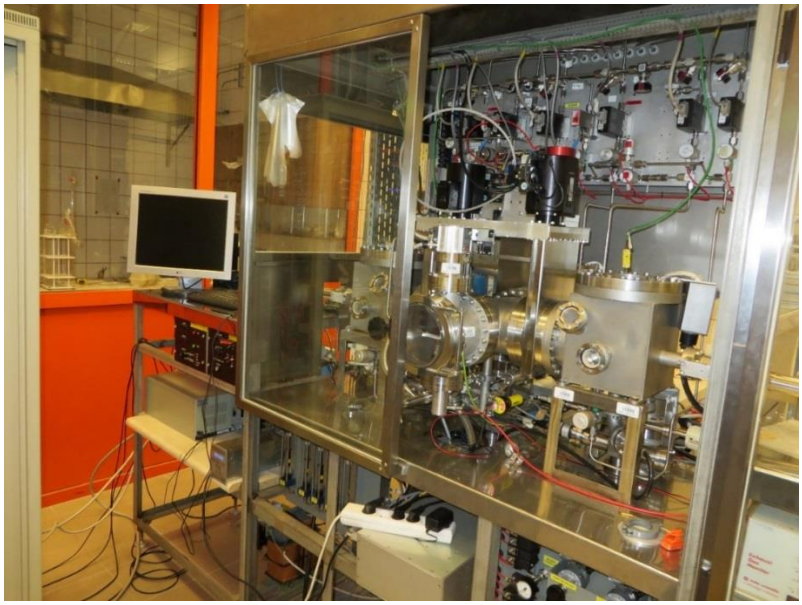
Poprzez pomiar fotoprzewodnictwa stacjonarnego i czasu zaniku fotoprzewodnictwa można wyznaczyć jest ruchliwość ładunków większościowych. Prowadzone badania dotyczyły amorficznego germanu, amorficznego krzemu oraz stopów krzemowo - węglowych [12]. Schemat stanowiska przedstawiono na rys. 2. W eksperymencie do oświetlenia próbki wykorzystano jednorodną, przerywaną wiązkę światła emitowaną przez diodę elektroluminescencyjną (LED), o długości fali równej 660 nm. Dobór długości fali emisyjnej diody jest zależny od badanego materiału, a modulacja strumienia padającego promieniowania powoduje zmiany fotoprądu w próbce rejestrowane przez oscyloskop cyfrowy.



Rys. 2. Stanowisko do pomiaru fotoprzewodnictwa niestacjonarnego półprzewodników [-12] (Dzięki uprzejmości Pana Prof. Tadeusza Pisarkiewicza)

Prowadzone badania w Katedrze elektroniki potwierdziły możliwość uzyskiwania przy użyciu zmodyfikowanych metod reaktywnego rozpylania struktur fotowoltaicznych typu a-Si o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych [13]. Wytwarzano również ogniwa słoneczne o architekturze ZnO/p (+)/ i a-Si:H/n (+)/Al na komercyjnym podłożu szklanym z powłokami antyodbiciowymi. Struktury te uzyskiwano stosując wyłącznie metodę rozpylania na wielofunkcyjnym stanowisku. Poszczególne elementy struktury poddano szczegółowej charakteryzacji [14]. W kolejnych pracach dokonano optymalizacji struktur fotoaktywnych uzyskując ich większą stabilność [15]. Badano również zjawiska degradacji struktur fotowoltaicznych [16, 17]. Naukowcy z Katedry Elektroniki dążyli do utworzenia Laboratorium Fotowoltaicznego wyposażonego w systemy wielokomorowe z inteligentnym sterowaniem procesu Pasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD). Laboratorium powstało ze środków budżetowych oraz kilku grantów kierowanych przez Prof. Andrzeja Kołodzieja [18, 19]. Metoda PECVD w różnych wariantach jest rekomendowaną metodą nakładania warstw a-Si:H o wysokiej fotoczułości do produkcji ogniw słonecznych na skalę przemysłową. Do najważniejszych efektów prac zaliczyć można opracowanie metod nanokrystalizacji cienkich warstw krzemowych oraz możliwość nanoszenia w niskich temperaturach nanokrystaltów krzemu w matrycy SiOx i uzyskanie ogniwa słonecznego w oparciu o wspomniane materiały. Ten kierunek badań jest w pełni zgodny z najnowszym trendem rozwojowym fotowoltaiki nazywanym fotowoltaiką trzeciej generacji (3rd generation PV). Zaowocowało to opublikowaniem wielu prac i ich prezentacji na najważniejszych konferencjach na świecie związanych z fotowoltaiką cienkowarstwową [20-22]. W ramach prowadzonych projektów opracowano technologię wytwarzania wielozłączowych struktur fotowoltaicznych opartych na uwodorowanych krzemowo-germanowych warstwach z gradientową przerwą wzbronioną. Prace te były dedykowane zarówno cienkowarstwowym jak i monokrystalicznym ogniwom słonecznym.

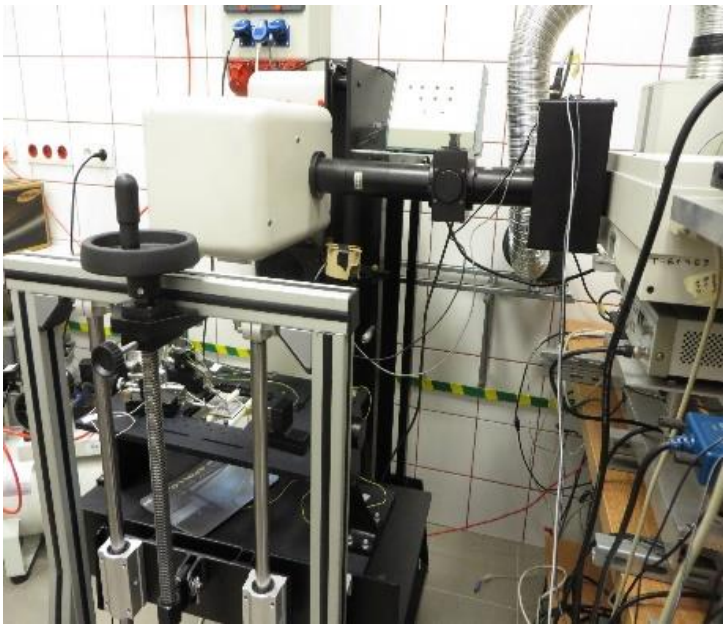
W Laboratorium Fotowoltaicznym pracowano w latach 2011-16 nad rozwiązaniami dla fotowoltaiki 3.ciej generacji. Opracowano warianty kwantowych nanostruktur stwarzających możliwość osiągania wysokich sprawności. Tego typu nanostruktury stanowiły elementy architektury krzemowych-germanowych cienkowarstwowych
i multikrystalicznych ogniw słonecznych [23–29]. Poniższe fotografie (rys. 3-6) przedstawiają zaprojektowaną i zestawianą aparaturę złożoną z wysokiej klasy podzespołów próżniowych (MVS -A.Madan w technologii 10^{-7}Torr).



Rys. 3. Widok 5-cio komorowego systemu PECVD wykonanego w technologii ultra wysokiej próżni z tablicą sterującą gazami (dzięki uprzejmości Pana Prof. A. Kołodzieja)

Rys. 4. Szafa sterująca procesami PECVD obejmującą: kontrolę mocy mikrofalowej, kontrolę mieszanek gazowych, ciśnienia, ,temperatury, czasu, czynności wstępnych i końcowych , systemy o zagrożeniu alarmowym (dzięki uprzejmości Pana Prof. A. Kołodzieja)

Rys. 5. Pomieszczenie infrastrukuralne wyposażone w specjalne szafy dozownicze gazów toksycznych PH3 i B2H2,systemy utylizacji gazów resztkowych i system alarmowy (dzięki uprzejmości Pana Prof. A. Kołodzieja).



Rys. 6. System pomiarowy ogniw złożony z symulatora o dużej zmienności natężenia światła sprzężony z układem do pomiaru wydajności kwantowej oraz oraz pomiarami I-V-C-T systemu Keittley (dzięki uprzejmości Pana Prof. A. Kołodzieja).

Naukowcy z Katedry Elektroniki prowadzili prace eksperymentalne i teoretyczne dotyczące właściwości elektrycznych, optycznych, fotoelektrycznych i strukturalnych cienkich warstw amorficznych i mikrokrystalicznych stopów krzemu z węglem oraz amorficznych stopów krzem–azot. Badane materiały były otrzymywane głównie metodą CVD ze wspomaganiem plazmowym oraz metodą reaktywnego magnetronowego rozpylania [30, 31]. Obiecujące okazały się amorficzne stopy krzemu z niewielką zawartością węgla i azotu rzędu kilku % at. o dużej czułości fotoelektrycznej i przerwie energetycznej dochodzącej do 2.3 eV, jak również mikrokrystaliczne stopy krzemu z węglem domieszkowane fosforem o właściwościach piezorezystancyjnych. Charakteryzacja tych materiałów wymagała zastosowania różnorodnych metod eksperymentalnych takich jak mikroskopia elektronowa, spektroskopia optyczna w zakresie widzialnym i podczerwieni, spektroskopia Ramana, fototermiczna spektroskopia odchyleniowa, efekt Halla, pomiar fotoprądu oraz przewodnictwa. Uzyskane wyniki badań transportu, fototransportu, właściwości optycznych i koncentracji defektów w stopach krzemu pozwoliły na optymalizację parametrów procesu technologicznego pod kątem zastosowania cienkich warstw tych materiałów w ogniwach słonecznych, diodach elektroluminescencyjnych, detektorach kolorów i w tensometrii.

Właściwości optyczne warstw pasywacyjno–antyrefleksyjnych (ARC) zależą od współczynnika załamania światła oraz grubości warstwy. Optymalną grubość warstwy antyrefleksyjnej można wyznaczyć dla wybranej długości fali na podstawie znajomości jej współczynnika załamania w obszarze słabej absorpcji ($k \approx 0$)

$$nd = \frac{\lambda}{4} \qquad (1)$$

gdzie n jest rzeczywistą składową współczynnika załamania światła, λ długością fali światła z obszaru maksymalnej fotoczułości ogniwa, a d grubością warstwy. Istnieje zależność

$$n^2 = n_0 n_2, \qquad (2)$$

gdzie n_0 to współczynnik załamania światła w danym ośrodku (np. w powietrzu) a n_2 współczynnik załamania światła dla materiału bazowego np. krzemu. Współczynnik załamania światła $n_2 = 3{,}6$ dla $\lambda \approx 600$ nm. Optymalny współczynnik załamania n materiału warstwy ARC, nanoszonej na krzem jest równy 1.9. Dla średniej długości fali z obszaru wysokiej wydajności kwantowej QE równej 650 nm [32] oraz współczynnika załamania $n \approx 2$, wyznaczona z zależności (1) grubość warstwy antyrefleksyjnej wynosi ok. 80 nm. Właściwie dobrana grubość warstwy ma szczególne znaczenie w procesie metalizacji kontaktów elektrycznych, gdyż zbyt duża grubość warstw pasywacyjno–antyrefleksyjnych stanowi barierę w procesie przepalania kontaktów.

W przypadku ogniw słonecznych na krzemie multikrystalicznym, materiale silnie zdefektowanym, o dużej liczbie wiązań niewysyconych (tzw. *dangling bonds*) w obszarach

granicznych ziaren wymagana jest efektywna pasywacja, którą zapewnia obecność wodoru w warstwach pasywacyjno – antyrefleksyjnych. Warstwy a-Si:C:H mają dobre właściwości pasywacyjne, gdyż proces PECVD prowadzi do pasywacji powierzchniowej krzemu multikrystalicznego jak i redukcji defektów strukturalnych w strukturze multikrystalitów.

Dla uzyskania silnego efektu anty-odbiciowego konieczne jest wyznaczenie wartości współczynnika załamania *n* i współczynnika ekstynkcji *k* uzyskiwanych warstw. Do wyznaczenia tych parametrów stosuje się analizę widm transmisji i odbicia światła. Stwierdzono, że dla warstw a-Si:C:H ze wzrostem długości fali współczynnik ekstynkcji *k* malał, osiągając w zakresie długości fal od 600 do 1100 nm minimalne wartości. Technologia umożliwia wykonanie warstw antyrefleksyjnych o właściwie dobranym współczynniku załamania pozwalającym zminimalizować odbicie od podłoża krzemowego. Wartość współczynnika załamania *n* warstw może być kontrolowana poprzez odpowiedni skład mieszanki gazowej w procesie technologicznym PECVD.

Obszar badań w Katedrze Elektroniki dotyczy warstw pasywacyjno-antyrefleksyjnych. Dla produkcji krzemowych ogniw słonecznych ważne jest wytworzenie niskokosztowych pokryć antyrefleksyjno–pasywacyjnych. Właściwe pokrycie warstwowe powinno z jednej strony zmniejszyć straty energii wynikające z odbicia światła, a z drugiej strony spełnić rolę pasywatora defektów powierzchniowych w krzemie monokrystalicznym, a w wypadku krzemu multikrystalicznego defektów w objętości oraz na powierzchni ziaren (krystalitów). Rozwój technik próżniowego nanoszenia warstw w niskotemperaturowym (250–450 ^{o}C) w szczególności w procesie PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) umożliwiła wytwarzanie warstw stopów krzem–azot–wodór oraz krzem–węgiel–wodór, co przyczynia się do rozwiązania problemu defektów, co związane jest z dużą zawartością wodoru (terminatora niewysyconych wiązań). Prace te nabrały dużej dynamiki w okresie realizacji projektu zatytułowanego „Fotowoltaika i sensory w proekologicznym rozwoju Małopolski”, finansowanego przez Norwegian Financial Mechanism i MNiSzW (European Economic Area Financial Mechanism and the Norwegian Financial Mechanism – grant EOG/2005/071: „Photovoltaics and sensors in the environmental development of Malopolska Region).

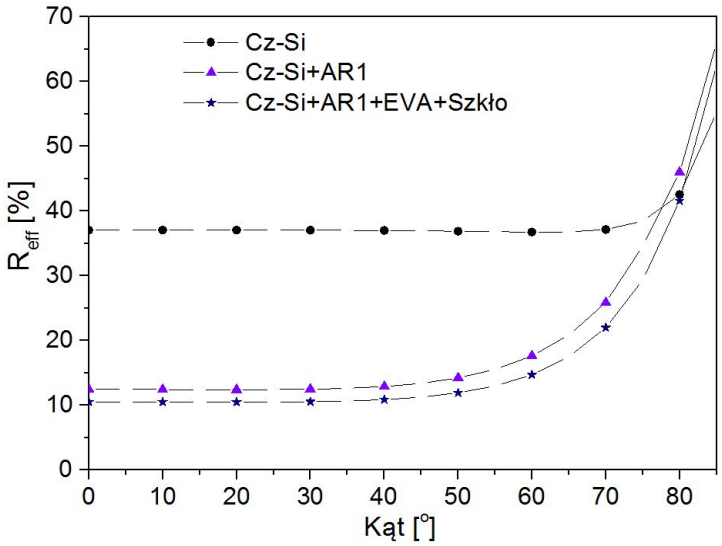
W ramach projektu z tzw. „Funduszy Norweskich” została przeprowadzona modyfikacja ogniw słonecznych i uzyskano podwyższenie ich sprawności przez zastosowanie warstw antyrefleksyjnych. Wspomniane działania doprowadziły do znacznego wzbogacenia bazy eksperymentalnej Katedry Elektroniki o urządzenia do badania i charakteryzacji ogniw słonecznych i materiałów stosowanych w fotowoltaice i optoelektronice. Zakupiono wysokiej klasy urządzenie do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V) ogniw słonecznych firmy „Systemy PV i Pomiarowe”. System ten umożliwia zarówno rutynowe jak i zaawansowane pomiary laboratoryjne o

charakterze badawczym. Zapewniony jest rozkład widmowy klasy C, jednorodność powierzchni oświetlanej ±5 % (klasa B) i stabilność pomiarów ±0.2 % (klasa A). Pomiary krzywych I-V można wykonywać w zakresie temperatur od 0 do 60 ^{o}C w klasycznym układzie “czterech sond” (tzw. układ sond Kelvina) i spełniających wszystkie wymogi normy europejskiej IEC 60904-1. Wyznaczenie rezystancji szeregowej ogniwa jest zgodne z normą europejską IEC 60891. System posiada procedury filtrowania sygnału z szumem w przypadku bardzo niestabilnego światła o fluktuacjach dochodzących do ±5%. Badanie ogniw słonecznych przeprowadza się w warunkach standardowych (światło o widmie *AM1,5)*. Prace nad wieloskładnikowymi stopami krzemu w postaci cienkich warstw dla zastosowań
w ogniwach słonecznych są prowadzone do chwili obecnej [33–36].

Prowadzono badania dotyczące wpływu kąta padania promieniowania bezpośredniego na zewnętrzną charakterystykę kwantową ogniw na bazie monokrystalicznego krzemu w architekturze Si/ARC/EVA/szkło. Odpowiedź była zgodna z zaproponowanym modelem optycznym modułu, najistotniejszy wpływ na uzysk energetyczny miało naniesienie warstwy antyrefleksyjnej na powierzchnię krzemu, lecz określano też wpływ innych czynników jak struktura szkła czy stosowanie szyby teksturowanej. Badania zespołu naukowego dotyczyły zarówno opracowania technologii uzyskiwania poszczególnych elementów modułu (w tym warstw antyrefleksyjnych), jak i wytworzenia modułu Opracowane modele optyczne dla struktury modułu w rożnych wariantach, wykazały niewielką zmienność efektywnego współczynnika odbicia R_{eff} dla szerokiego zakresu kątów oświetlenia modułu. Współczynnik odbicia efektywnego wyznacza sia na podstawie zależności:

$$R_{eff} = \frac{\int_{400}^{1100} R(\lambda) N_{ph}(\lambda) d\lambda}{\int_{400}^{1100} N_{ph}(\lambda) d\lambda}$$

gdzie: $N_{ph}(\lambda)$ wyrażone jest w liczbie fotonów/m^2/nm. Całkowano w zakresie spektralnym od 400 do 1100 nm, który obejmuje przedział efektywnego pochłaniania widma słonecznego przez złącze fotowoltaiczne. Zmiany efektywnego współczynnika odbicia światła, wykazują niewielkie zmiany do 50^{o}, a powyżej odnotowuje się istotne straty w uzysku energetycznym (rys. 7)



Rys. 7. Współczynnik odbicia efektywnego R_{eff} w zależności od kąta padania światła, dla przykładowej architektury modułu [na podstawie pracy [37].

Dla małych wartości kąta do 20° największe spadki wartości prądu zwarcia odnotowano w przypadku struktury z szybą zwykłą, bez warstwy AR i tekstury. Natomiast dla kątów w zakresie od 30 do 80° struktura z warstwą AR na powierzchni szyby wykazuje większy uzysk wartości prądu zwarcia niż moduły z szybą płaską lub posiadającą jedynie teksturę.

Analizowano również możliwości aplikacyjne ogniw słonecznych w urządzeniach zawierających tzw. inteligentne materiały np. w cienkowarstwowych systemach elektrochromowych. Opracowano w ramach projektu MNiSW (kierownik Prof. Tomasz Stapiński) konstrukcje cienkowarstwowego systemu elektrochromowego zbudowanego na bazie trójtlenku wolframu zasilanego minimodułem PV [38, 39].

Na AGH (na Wydziałach Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji, Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej oraz Górnictwa i Geoinżynierii) zrealizowano Projekt WNP-POIG.01.03.01-30-056/12 Działania 1.3 Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe, Poddziałanie 1.3.1 zatytułowany „Badania nad opracowaniem wytycznych, technik i technologii dla systemów kompensacji mocy biernej, inteligentnego monitoringu wewnętrznych sieci elektroenergetycznych oraz ogniw fotowoltaicznych dedykowanych obiektom hybrydowym opartym wyłącznie o źródła odnawialne” [40, 41]. W Katedrze Elektroniki opracowano koncepcje paneli fotowoltaicznych, posiadających cechy fizyczne podnoszące ich sprawność i efektywność. Istotne cechy to cienka płyta szklana o grubości 2 mm, o podwyższonej transmisji światła przez taflę wynosząca 97-98% odróżniającą panel od produktów konkurencyjnych na rynku, (standardowa transmisja jest na poziomie 90-92%) oraz ogniwa słoneczne wykonane z krzemu o

grubości obniżonej z 280 μm do 200 μm [42, 43]. Zastosowana lekka tafla szklana, pokryta warstwą antyrefleksyjną podnosiła transmisję światła szczególnie w okresie jesienno-zimowym oraz w godzinach popołudniowych. Wykonano badania wybranych grup nanomateriałów dla powłok grzewczych do zastosowań w fotowoltaice [44–48]. Prowadzone były badania polowe eksperymentalnych paneli PV o powierzchni porównywalnej z panelami rynkowymi. Prowadzono badania analizy efektywności energetycznej elektrowni hybrydowej zawierającej różne rodzaje turbin wiatrowych i paneli fotowoltaicznych (krystalicznych i cienkowarstwowych). Analiza fluktuacji ilości energii sumarycznej pochodzącej z elektrowni hybrydowej ze względu na charakter źródeł i zależność ilości energii od różnych czynników atmosferycznych (wiatr, słońce, szadź, śnieg) pozwoliła oszacować wpływ hybrydowego charakteru produkcji energii na stabilizację jej poziomu.

Zbudowana została na AGH badawcza instalacja fotowoltaiczna wyposażona w magazyn energii (Wydział Górnictwa i Geoinżynierii). Prowadzona była analiza warunków pracy i wydajności energetycznej rzeczywistej elektrowni hybrydowej, wykorzystującej panele fotowoltaiczne wykonane w różnych technologiach oraz elektrownię wiatrową oraz opracowany jest bilans energetyczny elektrowni hybrydowej z magazynowaniem energii [40]. W ramach innych zadań Projektu zweryfikowano stosowane metody estymacji produkcji energii elektrycznej oraz wybranych metod predykcji produkcji energii w elektrowni hybrydowej z uwzględnieniem efektów zacienienia paneli fotowoltaicznych oraz parametrów pogodowych.

Naukowcy z Katedry Elektroniki w ramach współpracy z innymi ośrodkami w Polsce rozwijali techniki cienkowarstwowe dedykowane fotowoltaice. Prowadzono badania różnego typu warstw antyrefleksyjnych dedykowanych ogniwom słonecznym i panelom. Określano możliwości aplikacyjne potokowej linii magnetronowej do nakładania cienkich warstw w systemach fotowoltaicznych, wydajnych technologii próżniowych otrzymywania materiałów przewodzących dedykowanych fotowoltaice drugiej generacji, jak również oceniano funkcjonalność kolektora słonecznego w wielkogabarytowym, stacjonarnym symulatorze słonecznym. Część prac miała ścisły związek z działaniami na styku nauka – przemysł.

1. Mott N.F., Davies J.H., 1979, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd edn. Clarendon Press, Oxford
2. Street R.A., 1991, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge
3. Zachariasen W.H., 1932, *The atomic arrangement in glass*, J. Am. Chem. Soc. 54, 3841
4. Robertson J., 1983, Electronic structure of amorphous semiconductors, Adv. Phys. 32 (1983) 361

5. Kolodziej A., Leja E., *Hydrogenated Amorphous-Silicon Films Produced By Dc Magnetron Technique*, Acta Physica Polonica A Vol. 71, 497-499, 1987
6. Kolodziej A., Pisarkiewicz T., 1988, *Infrared Measurements Of A-Si-H Films Grown By Dc Magnetron Sputtering*, Acta Physica Polonica A Vol. 73, 495-499
7. Kolodziej A., Pisarkiewicz T., 1989, *Electrical-Conductivity In Amorphous Si-H And SiC-H Films*, Acta Physica Polonica A Vol. 75 309-312
8. Pisarkiewicz T., Stapinski T., Kolodziej A., 1991, *Electrical Properties of Hydrogenated Amorphous Si1-xGex Thin Films*, Acta Phys. Polonica A 79, 203 – 206
9. Kolodziej A., Pisarkiewicz T., 1991, *Amorphous Hydrogenated Silicon Films Studied By Schottky-Barrier Method*, Acta Physica Polonica A Vol. 79 229-234
10. Pisarkiewicz T., Kolodziej A., Schabowska-Osiowska E., Stapinski T., Rodzik A., Rava P., 1992, *Density of States In The Pseudo-Gap Of Amorphous Silicon-Germanium Alloys From Electrical And Optical Measurements*, Applied Physics Letters, Vol. 60, 1465-1467
11. Pisarkiewicz T., Stapiński T., 1995, Density of gap states deconvoluted from photoconductive spectra for undoped amorphous silicon and silicon-carbon thin films, Proc. of the XXIII International School of Semiconducting Compounds, Jaszowiec
12. Pisarkiewicz T., 1996, Amorphous silicon-carbon and silicon-germanium alloys as new optoelectronic materials, Wydawnictwa AGH, Rozprawy monografie nr 42, Kraków
13. Kolodziej A., Wronski C.R., Krewniak P., Nowak S., 2000, *Silicon thin film multijunction solar cells*, Opto-Electronics Review, Vol. 8, 339-345
14. Kolodziej A., Krewniak P., Nowak S., 2002, *Influence of ZnO/p(+)a-Si : H microcrystallization and antireflection coatings on pin a-Si : H solar cells performance*, Edited by: Cohen, JD; Abelson, JR; Matsumura, H; Robertson, J, Amorphous and Heterogeneous Silicon-Based Films-2002, Book Series: Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 715, 583-588
15. Kolodziej A., Krewniak P., Nowak S., 2003, *Improvement in silicon thin film solar cell efficiency*, Opto-Electronics Review, Vol. 11, 281-289
16. Kolodziej A., 2004, *Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys*, Opto-Electronics Review, Vol. 12, 21-32
17. Wronski C.R., Von Roedern B., Kolodziej A., 2008, *Thin-film Si:H-based solar cells*, Vacuum Vol. 82, 1145-1150
18. Projekt NCN nr UMO- 2011/01/B/ST7/06005 (2011-2016)- Kwantowe nanostruktury w zastosowaniu do krzemowych-germanowych cienkowarstwowych i multikrystalicznych ogniw słonecznych i innych przyrządów - przełom w sprawnościach

19. Projekt KBN: 3 T11B 034 30; 2006-2009 - Nowe wysokowydajne wielozłączowe struktury fotowoltaiczne oparte na uwodorowanych krzemowo-germanowych warstwach z gradientową przerwą wzbronioną w zastosowaniu do cienkowarstwowych i monokrystalicznych ogniw słonecznych
20. Kolodziej A., Krewniak P., Baranowski W., 2008, Assortment of technological terms for silicon-germanium thin films in gradient configuration, Vacuum, Vol. 82, 1137-1140
21. Kolodziej A., Krewniak P., Baranowski W., 2008, Modeling of top amorphous cell in four-terminal configuration with poly-silicon solar cell on the base of i-v-c and qe research, IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 846-85
22. Kolodziej A., Krewniak P., Baranowski W., Kolodziej T., 2009, *Fabrication, characterization and modeling of thin silicon tandem cell on foil in four terminal configuration*, IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 397-402
23. Kolodziej A., Baranowski W., Kusior E., Kanak J., 2011, *X-ray, AFM, UV-VIS-IR analysis of a-Si:H/mu c-Si:H supperlattice structure*, Optica Applicata, Vol. 41, 449-454
24. Kołodziej A., Kołodziej T., Kołodziej M., 2013, *Low temperature manufacturing of Si nanocry-stallites in the SiOx matrix applicable in solar Wells*, 39th IEEE Photovoltaic Specialists Confe-rence, Tampa, Florida, June 16–21, http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=6744218
25. Kołodziej M., Kołodziej T., Kołodziej A., 2015, *Methods of nano-crystallization of thin silicon films*, 42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference: 14–19 June 2015, New Orleans, http://ieeexplore.ieee.org.ieee-eplore.wbg2.bg.agh.edu.pl/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=7356309
26. Kolodziej A., Baranowski W., Kolodziej M., Kolodziej T., *The Plasmonics Front Electrodes Applied To Thin Film Solar Cells*, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference
27. Kołodziej A., Łukasiak L., Kołodziej M., 2013, *Nanostructures applied to bit-cell devices*, Electron Technology Conference 2013, Ryn, Poland, 16–20 April, Proceedings of SPIE/The International Society for Optical Engineering, vol. 8902
28. Kołodziej A., Jakubowski A., Kołodziej M., 2013, *Nanostructures in thin film opto-electronics*, Electron Technology Conference 2013, Ryn, Poland, 16–20 April, Proceedings of SPIE/The International Society for Optical Engineering, vol. 8902
29. Kołodziej M., Kołodziej T., Kołodziej A., Sanetra J., 2016, *Multi-step formation of thin silicon solar cell in different configuration on glass and foil*, ELTE'2016 [Dokument elektroniczny]: technologia elektronowa: XII konferencja naukowa, Wisła, 11–14 września 2016
30. Swatowska B., Kluska S., Lewińska G., Golańska J., Stapiński T., 2016, *a–SiCxNy:H thin films for applications in solar cells as passivation and antireflective coatings*,

Electron technology conference 2016, 11–14 September 2016, Wisła, Poland, Proceedings of SPIE/The International Society for Optical Engineering, vol. 10175
31. Stapiński T., 2008, *Struktury cienkowarstwowe: wybrane przykłady i zastosowania*, Kraków AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, ISBN 978-83-7464-176-0]
32. Duerinckx F., Szlufcik J., 2002, Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride, Solar Energy Materials & Solar Cells 72, 231–246
33. Swatowska B., Kluska S., Panek P., 2013, *Właściwości aplikacyjne amorficznych warstw na bazie krzemu podwyższające sprawność ogniw*, Elektronika, konstrukcje, technologie, zastosowania, R. 54 nr 5, s. 37–40
34. Marszałek K., Swatowska B., Stapiński T., Patent PL 219350 B1 ; Udziel. 2014-08-14, Sposób nanoszenia powłoki antyrefleksyjnej na powierzchnie krzemowych ogniw słonecznych technologią cieplno-chemiczną wspomaganą plazmą wyładowania jarzeniowego PECVD oraz komora próżniowa do realizacji tego sposobu
35. Swatowska B., Kluska S., 2012, *Possibilities of a-SiCN:H thin films applications, Microelectronic materials and technologies*, Vol. 1 / monograph ed. Zbigniew Muszyński, no. 231, S. 318–328, ISSN 0239-7129
36. Swatowska B., Stapiński T., Zimowski S., *Properties of a–Si:N:H films beneficial for silicon solar cells applications*, Opto-Electronics Review, vol. 20 no. 2, s. 168–173, ISSN 1230-3402, 2012
37. Swatowska B., Stapiński T., Panek P., 2015, Wpływ kąta padania promieniowania bezpośredniego na płaszczyznę modułu PV na jego wybrane parametry optyczne i elektryczne, Czternasta Krajowa Konferencja Elektroniki, : Darłowo, 08–12.06.2015
38. Projekt MNiSW pt. Inteligentny system elektrochromowy zasilany baterią słoneczną w układach optycznych o regulowanej transmisji nr. NN 507 421136 (2010-2013)
39. Marszałek K., Stapiński T., Swatowska B., 2013, *Cienkowarstwowy system elektrochromowy zasilany baterią słoneczną — Thin film electrochromic system supplied by solar cell*, Elektronika, konstrukcje, technologie, zastosowania, ISSN 0033-R. 54 nr 5, s. 32–34.
40. Soliński B., Grabowski Ł., Kołodziej J., Małek A., Marszałek K., Matusik M., Ostrowski J., Soliński I., Stapiński T., Turoń K., 2014, *Hybrydowy, wiatrowo-słoneczny system wytwarzania energii elektrycznej* Kraków, Włocławek, Agencja Reklamowa TOP – Drukarnia Cyfrowa, ISBN: 978-83-63179-18-2
41. Marszałek K., Putynkowskim G., Stępień J., 2014, *Innowacyjna wiatrowo-słoneczna elektrownia hybrydowa o mocy 1,4 MW* Elektronika, konstrukcje, technologie, zastosowania, R. 55 nr 2, s. 26–28

42. Stapiński T., Marszałek K., Jaglarz J., 2014, *Właściwości optyczne pokryć antyrefleksyjnych dla zastosowań fotowoltaicznych*, Przegląd Elektrotechniczny, R. 90 nr 9, s. 91–93
43. Stapiński T., Marszałek K., Lipiński M., Panek P., Szczepanik W., 2012, *Investigations of solar panels with anhanced transmission glass*, Koszalin, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, ISSN 0239-7129 ; no. 231, 285–296
44. Stapiński T., Godlewski M., Jakubowska M., Marszałek K., Pietruszka R., Panek P., Soliński B., Soliński I., Turoń K., Wróblewski G., 2014, *Materiały i metody optymalizacji budowy ogniw i paneli fotowoltaicznych*, Kraków ; Włocławek, Agencja Reklamowa TOP – Drukarnia Cyfrowa, s. 124–126, ISBN: 978-83-63179-17-5
45. Wróblewski G., Kiełbasiński K., Swatowska B., Jaglarz J., Marszałek K., Stapiński T., Jakubowska M., 2015, *Carbon nanomaterials dedicated to heating systems*, Circuit World , vol. 41 no. 3, s. 102–106
46. Wróblewski G., Kiełbasiński K., Stapiński T., Jaglarz J., Marszałek K., Swatowska B., Dybowska-Sarapuk Ł., Jakubowska M., 2015, *Graphene platelets as morphology tailoring additive in carbon nanotube transparent and flexible electrodes for heating applications*, Journal of Nanomaterials, Article ID 316315, s. 1–8
47. Wróblewski G., Swatowska B., Dybowska-Sarapuk L., Jakubowska M., Stapiński T., 2016, *Optical properties of transparent electrodes based on carbon nanotubes and graphene platelets*, Journal of Materials Science, Materials in Electronics, ISSN 0957-4522, 2016 vol. 27 iss. 12 spec. iss., s. 12764–12771.

W Katedrze Automatyki na Wydziale EAIiE (aktualna nazwa Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej) pod kierunkiem prof. Jerzego Chojnackiego powstało w połowie lat 90 XX wieku Laboratorium Systemów Fotowoltaicznych. Problematyka fotowoltaiki została włączona do procesu dydaktycznego jako przedmiot „Czyste energie i ochrona środowiska". Infrastruktura została zlokalizowana zarówno na fasadzie jak i na zewnątrz budynku w postaci systemów fotowoltaicznych różnego typu. Prowadzony był i jest prowadzony do chwili obecnej ciągły monitoring energetyczny i pogodowy (w oparciu o własną stację meto wyposażoną w precyzyjne urządzenia do pomiaru wartości i struktury promieniowania słonecznego). W Laboratorium był realizowany projekt z Europejskiego Obszaru Gospodarczego z zakresu automatyki i systemów fotowoltaicznych (Grant EEA „Fotowoltaika i sensory w proekologicznym rozwoju Małopolski", finansowany przez Norwegian Financial Mechanism i MNiSzW, realizowanego w latach 2007 – 2011). Na Wydziale problematyka fotowoltaiczna jest rozwijana w Laboratorium Automatyki, Robotyki i Systemów Fotowoltaicznych Katedry Automatyki AGH oraz w Laboratorium Jakości Energii Elektrycznej i w Laboratorium Energoelektroniki Katedry Energoelektroniki i Automatyki Systemów Przetwarzania Energii.

W Laboratorium Automatyki, Robotyki i Systemów Fotowoltaicznych wykonuje się badania dotyczące projektowania i optymalizacji systemów fotowoltaicznych, prowadzony jest również ich długoterminowy monitoring.. Opracowano systemy sterowania w nadążnych instalacjach PV. Zastosowano sterowanie predykcyjne z wykorzystaniem prognoz pogody. Instalacje fotowoltaiczne w ramach laboratorium są ciągle rozbudowywane. I tak pod koniec roku 2016 w ramach realizacji projektu finansowanego przez NFOŚIGW „Pilotażowa modernizacja oświetlenia ulicznego Miasta Krakowa wraz z rozbudową warstwy telemetrycznej, stworzeniem systemu sterowania oraz budowa instalacji PV” (139/2015/Wn06/OA-is-ku/D) na dachu budynku C3 powstały nowoczesne i różnorodne instalacje fotowoltaiczne o łącznej mocy ok 13kWp. Dzięki odpowiedniej przebudowie i zabezpieczeniu tego dachu instalacje PV mają charakter pokazowy a studenci mogą na nich poznawać w praktyce zasady budowy i eksploatacji systemów PV. Wykorzystanie modułów wykonanych w różnych technologiach (krzem mono i polikrystaliczny, CGIS, moduły dwustronne) oraz wyposażenie większości z nich w optymizery mocy pozwala na prowadzenie precyzyjnego, porównawczego monitoringu energetycznego. Na dachu znajdują się również dwa trackery PV co pozwala na praktyczną weryfikację wpływu sposobu montażu modułów na uzysk energii elektrycznej. Na dachu prowadzone są również badania nad wpływem zanieczyszczenia powietrza na pracę instalacji fotowoltaicznych. Poprzez udział w organizacjach jak np. Polskie Towarzystwo Fotowoltaiki [https://pv-polska.pl] i przedstawicielstwo w Polskim Komitecie Normalizacyjnym Komitet Techniczny 54 ds. Chemicznych Źródeł Prądu naukowcy z Wydziału Elektrotechniki,

Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej AGH mają realny wpływ na proces promowania wykorzystania energii słonecznej, wzrostu udziału fotowoltaiki w bilansie energetycznym i wprowadzaniu fotowoltaiki do głównego nurtu badań naukowych. Laboratorium tym kieruje Prof. Krzysztof Oprzędkiewicz, a koordynatorem w zakresie PV jest dr inż. Janusz Teneta. Pan Łukasz Więckowski, doktoryzował się w zakresie PV (promotor prof. Krzysztof Oprzędkiewicz) przedstawiając rozprawę doktorską pt.” Analiza metod sterowania i zarządzania energią w robocie mobilnym zasilanym ogniwami fotowoltaicznymi”. Pracownicy Laboratorium opublikowali wiele wartościowych prac dotyczących zastosowań fotowoltaicznych jak i monitorowania produkcji energii PV, oraz wymiaru społecznego fotowoltaiki. Intersujące są prace dotyczące analizy możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE) w obiektach turystycznych, co ma znaczenie zarówno ekonomiczne jak i środowiskowe [1-12].

Rys. 8. Instalacja PV na dachu paw. C3 (dzięki uprzejmości Pana dr inż. J. Tenety)

Rys. 9. Instalacja PV na dachu paw. C3 (dzięki uprzejmości Pana dr inż. J. Tenety)

Katedra Energoelektroniki i Automatyki Systemów Przetwarzania Energii Wydziału Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej AGH skupia grupę naukowców zajmujących się między innymi problematyką przekształtników energoelektronicznych i jakości dostawy energii elektrycznej. Tematyka badawcza jest bardzo szeroka a jednym z nurtów jest prognozowanie generacji energii elektrycznej pochodzących również z odnawialnych źródeł energii (w tym z systemów PV). Naukowcy z Katedry opublikowali wiele prac w znaczących czasopismach oraz uzyskali kilka patentów ściśle związanych z generacją fotowoltaiczną. W Katedrze realizowane były zadania związane z projektem POIG.01.03.01-30-056/12. „Badania nad opracowaniem wytycznych, technik i technologii dla systemów kompensacji mocy biernej, inteligentnego monitoringu wewnętrznych sieci elektroenergetycznych oraz ogniw fotowoltaicznych dedykowanych obiektom hybrydowym opartym wyłącznie o źródła odnawialne”. Opracowane zostały modele predykcji energii pozyskiwanej z instalacji hybrydowych (PV+Wind). Prowadzone prace zakończyły się przyznanymi patentami dotyczącymi sposobu redukcji składowej zmiennej mocy fotowoltaicznego źródła energii, sposobu symulacji i układ do symulacji charakterystyki napięciowo-prądowej ogniwa fotowoltaicznego, oraz publikacji dotyczących zagadnień modelowania i realizacji praktycznej symulatora sprzętowego systemów fotowoltaicznych z wykorzystaniem układów FPGA oraz opracowania wirtualnego hybrydowego źródła energii elektrycznej złożonego z rozproszonych i odnawialnych źródeł z zastosowaniem systemu ciągłego monitorowania jakości energii elektrycznej.

1. Kowalczyk-Juśko A., Kościk B., Teneta J., 2016, *Wykorzystanie Odnawialnych Źródeł Energii W Wybranych Obiektach Turystycznych*, Studia Ekonomiczne i Regionalne, Volume 9, No. 1
2. Rodziewicz T., Teneta J., Zaremba A., Wacławek M., 2016, *Cheap sensor made of multicrystalline silicon for insolation and temperature measurements*, Ecological Chemistry and Engineering, 2016 vol. 23 iss. 4, s. 583–591
3. Kowalczyk-Juśko A., Teneta J., 2015, *Możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii w obiektach turystycznych*, Turystyka wiejska bez grani, pod red. Cezarego Jastrzębskiego, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Ekonomii, Prawa i Nauk Medycznych im. prof. Edwarda Lipińskiego, 2015.3
4. Dutka M., Świątek B., Teneta J., 2015, *Prognozowanie generacji energii ze źródeł odnawialnych Elektrownie ze źródłami odnawialnymi : zagadnienia wybrane*, red. nauk. Zbigniew Hanzelka, Andrzej Firlit. — Kraków : Wydawnictwa AGH,
5. Kowalczyk-Juśko A., Kościk B., Teneta J., *The use of renewable energy resources in selected tourist facilities*, Studia Ekonomiczne i Regionalne, ISSN 2083-3725
6. Rodziewicz T., Teneta J., Zaremba A., Wacławek M., 2013, *Analysis of solar energy resources in southern Poland for photovoltaic applications*, Ecological Chemistry and Engineering, vol. 20 iss. 1, s. 177–198
7. Oprzędkiewicz K., Głowacz W.,. Zaczyk M, Teneta J., Więckowski Ł., 2014, *Identyfikacja modelu przedziałowego kąta elewacji orientowanego ogniwa słonecznego*, Przegląd Elektrotechniczny, SEP, R. 90 nr 8, s. 243–247
8. Oprzędkiewicz K., Teneta J., Zaczyk M., Garbacz M., Więckowski Ł., 2011, *Laboratorium Automatyki, Robotyki i Systemów Fotowoltaicznych – profile działalności naukowo-badawczej,* PAR Pomiary Automatyka Robotyka ; ISSN 1427-9126., R. 15 nr 12, s. 137–143
9. Styszko K., Jaszczur M., Teneta J., Hassan Q., Burzyńska P., Marcinek E., Łopian N., Samek L., 2017, *An analysis of the dust deposition on solar photovoltaic modules*, SEED 2017: 2nd International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development : Kraków, Poland, 14–17 November, 2017, book of abstracts. — Krakow : Institute for Sustainable Energy, ISBN: 978-83-944254-4-9. s. 183
10. Jaszczur M., Teneta J., Styszko K., Hassan Q., Burzyńska P., Marcinek E., Łopian N., 2017, *An experimental study of the dust deposition effect on the photovoltaic module efficiency*, SEED 2017 : 2nd International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development : Kraków, Poland, 14–17 November, 2017, book of abstracts, Krakow, Institute for Sustainable Energy, s. 102
11. Hassan Q., Jaszczur M., Teneta J., 2017, *Estimation of the intensity of solar radiation on oblique surfaces by means of various models*, SEED 2017, 2nd International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development, Kraków,

Poland, 14–17 November, 2017, book of abstracts. Krakow, Institute for Sustainable Energy. ISBN: 978-83-944254-4-9, s. 39

12. Dutka M., Świątek B., Teneta J., 2015, *Prognozowanie generacji energii ze źródeł odnawialnych, w : Elektrownie ze źródłami odnawialnymi : zagadnienia wybrane*, red. nauk. Zbigniew Hanzelka, Andrzej Firlit., Kraków, Wydawnictwa AGH, ISBN: 978-83-7464-817-2. s. 393–457

Na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH zrealizowana została ze środków KBN (projekt nr. 1794/112/96) budowa systemu do nanoszenia warstw metodą CVD w plazmie mikrofalowej i częstotliwości radiowej RF z precyzyjnym dozowaniem gazów oraz stabilizacją temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do 1500^{o}C i stabilizacją ciśnienia. Stanowisko technologiczne do osadzania z fazy gazowej CVD zostało zaprojektowane i wykonane przez firmę Elettrorava S.p.A.

Rys. 10. idok ogólny stanowiska technologicznego PECVD – MWCVD, WIMiC AGH.

Dzięki uprzejmości pani prof. Stanisławy Jonas [1]

Od połowy lat dziewięćdziesiątych 20. wieku do chwili obecnej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Katedrze Fizykochemii i Modelowania Procesów (obecna nazwa), w oparciu o rozwijaną technologię PECVD osadzania cienkich warstw prowadzono liczne prace badawcze związane z wytwarzaniem nanomateriałów do zastosowań fotowoltaicznych. Rozpatrywano wpływ warstwy pasywacyjnych typu SiN_x:H osadzonej techniką PECVD na powierzchni i pasywacji brzegowej polikrystalicznego krzemu dla ogniw słonecznych. Prowadzono badania dotyczące opracowania technologii otrzymywania warstw antyrefleksyjnych i innych warstw funkcjonalnych o właściwościach optycznych do ewentualnych zastosowań w fotowoltaice 2.giej i 3.generacji [2-6].

W Katedrze Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH zespół naukowców zajmuje się tematyką badawczą dotyczącą doboru materiałów amorficznych dla zastosowań w drukowanej fotowoltaice. Prace dotyczą badań właściwości optycznych szkieł (transmisja, odbicie, współczynnik załamania światła), właściwości mechanicznych oraz modyfikacji

powierzchni szkieł ukierunkowanych na zastosowania w ogniwach słonecznych 3.ciej generacji. Dzięki współpracy z Firmami ukierunkowanymi na wdrożenia np. ML SYSTEM S.A. AGH włączyło się w prace związane z Utworzeniem zaplecza badawczo – rozwojowego w firmie ML System poprzez stworzenie fotowoltaicznego laboratorium badań i pomiarów ogniw krzemowych oraz organicznych. Fotowoltaiczne Centrum Badawczo Rozwojowe w strukturze ML System prowadzi badania naukowe oraz prace rozwojowe zarówno na własne potrzeby jak i na zlecenie, głównie w obszarze nanotechnologii. Współpraca z AGH dotyczyła parametryzacji procesów obróbki termicznej szkła warstwowego wykorzystywanego w modułach fotowoltaicznych NoFrost, wykorzystania nanowarstw przewodzących dla szkieł grzewczych wykorzystywanych w modułach fotowoltaicznych oraz zagadnień związanych z drukowaną fotowoltaiką.

1. Stapiński T., 2008, *Struktury cienkowarstwowe: wybrane przykłady i zastosowania*, Kraków AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, ISBN 978-83-7464-176-0
2. Kluska S., Panek P., 2016, Influence of the SiNx:H layer deposited by PECVD technique on the surface and grain boundary passivation of mc-Si, Microelectronics International, vol. 33 iss. 3, s. 162–166
3. Jurzecka M., Kluska S., Jonas S., Czternastek H., Zakrzewska K., 2008, *RF PE CVD deposition of amorphous a-SixNy:H layers for application in solar cells*, Vacuum, vol. 82 iss. 10 spec. iss., s. 1128–1132
4. Kluska S., 2016, Modyfikacja powierzchni wybranych materiałów metodami chemicznego osadzania fazy gazowej, Kraków, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, ISSN 0860-3340, vol. 121
5. Kluska S., Hejduk K., Drabczyk K., Lipiński M., 2016, Optical properties and passivation effects of silicon nitride three layer stacks deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition, Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science, vol. 213 no. 7, s. 1839–1847
6. Pieczyńska E., Boszkowicz P., Jurzecka-Szymacha M., 2013, *Otrzymywanie i właściwości warstw a–Si:H do zastosowań w fotowoltaice*, Logistyka, nr 4, s. 419–427

Na Wydziale Energetyki i Paliw AGH problematyką fotowoltaiczną się naukowcy z Katedry Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego pod kierunkiem Pana Prof. M. Filipowicza. Zespół naukowy zaangażował się w zagadnienia związane z odnawialnymi źródłami energii, w tym z wykorzystaniem promieniowania słonecznego [1-3]. Wydział związany jest z Polskim Towarzystwem Energetyki Słonecznej. W ramach współpracy z firmą RWE Polska jednym z osiągnięć Wydziału jest budowa i badanie pilotażowej instalacji fotowoltaicznej o mocy 7,5kW, składającej się z 40 paneli fotowoltaicznych, inwerterów, aparatury dydaktyczno-badawczej, baterii i stacji pogodowej do pomiarów warunków atmosferycznych (Budynek D-4 AGH). W laboratorium prowadzone są badania jakości energii elektrycznej pozyskiwanej z paneli fotowoltaicznych w zależności od warunków pogodowych. Realizowane są również zadania dydaktyczne w ramach programu studiów oraz w celu realizacji prac magisterskich lub doktorskich. Wyniki prac służą ocenie wpływu warunków eksploatacji systemów PV na jakość uzyskiwanej energii elektrycznej.

Działalność naukowa Wydziału w obszarze fotowoltaiki skupia się na analizie mocy ogniw fotowoltaicznych oraz modułów PV w skoncentrowanym promieniowaniu słonecznym, badaniach termowizyjnych systemów PV w warunkach zacienienia, energetyce prosumenckiej oraz wpływu chłodzenia na pracę paneli fotowoltaicznych. Wydział prowadzi współpracę z Firmą ML System S.A. w zakresie implementacji systemu koncentracji promieniowanie słonecznego do zwiększenia efektywności paneli fotowoltaicznych realizowanych wg. koncepcji partnera przemysłowego. Firma ML System S.A z województwa podkarpackiego poza AGH nawiązała współpracę z jednostkami badawczymi, w tym. m.in. Fraunhofer - Institut für Solare Energiesysteme ISE, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Politechniką Krakowską, Wrocławską i Rzeszowską, Wrocławskim Centrum Badań EIT+, Uniwersytetem Rzeszowskim i Uniwersytetem Jagiellońskim [EP-6]. Przykładowe publikacje związane z fotowoltaiką to prace związane analizą mocy ogniw fotowoltaicznych w skoncentrowanym promieniowaniu słonecznym, badania termograficzne systemów fotowoltaicznych oraz zagadnienia związane z energetyką prosumencką [1-3].

Do spektakularnego osiągnięcia Wydziału Energetyki i Paliw zaliczyć można współudział w realizacji projektu AGH Solar Boat budowy łodzi zasilanej energią promieniowania słonecznego. Projekt realizuje Koło Naukowe Eko-Energia oraz Akademicki Klub Żeglarski AGH. Kolo Naukowe zaangażowało się również w budowę hybrydowego koncentratora promieniowania słonecznego. Realizowano prace dyplomowe
w dziedzinie fotowoltaiki dotyczące badania pracy systemu fotowoltaicznego zlokalizowanego na Wydziale, systemu PV z akumulatorem oraz wpływu zacienienia na system PV. Aparatura badawcza to stanowiska do badania wydajności ogniw PV w różnych warunkach oświetlenia i monitoringu generowanej energii.

1. Bożek E., Swat A., Sornek K., 2014, *Analiza mocy ogniw fotowoltaicznych w skoncentrowanym promieniowaniu słonecznym*, Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, t.4, s.84-94
2. Bożek E., Basista G., 2015, *Thermographic research of photovoltaic system operating in shaded conditions*, Measurement, Automation, Monitoring, vol.61, no.06, , s.253-256
3. Mirowski T., Sornek K., 2015, Potencjał energetyki prosumenckiej w Polsce na przykładzie mikroinstalacji fotowoltaicznych w budownictwie indywidualnym, Polityka Energetyczna, t. 18 z. 2, s. 73–84

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska zaangażowany jest w prowadzenie prac związanych z fotowoltaiką głównie w ramach struktury organizacyjnej wchodzącego w skład Wydziału Centrum Zrównoważonego Rozwoju i Poszanowania Energii WGGiOŚ AGH w Miękini. [1-3]. W 2010 rozpoczęły się intensywne prace nad modernizacją Laboratorium. Jednym z zadań Małopolskiego Centrum jest udoskonalenie bazy dydaktycznej i naukowo-badawczej w celu podniesienia jakości oferty edukacyjnej i badawczej AGH. Dzięki współfinansowaniu z Małopolskiego Regionalnego Programu Operacyjnego na lata 2007 – 2013 został zrealizowany projekt o dużym oddziaływaniu proekologicznym. Od 2016 roku, Centrum Zrównoważonego Rozwoju i Poszanowania Energii WGGiOŚ AGH w Miękini, na podstawie umowy partnerskiej z Województwem Małopolskim w Krakowie, jest Partnerem projektu „SPIN – Małopolskie Centra Transferu Wiedzy wraz z Centrum Inteligentnych Systemów Informatycznych AGH, Małopolskim Laboratorium Budownictwa Energooszczędnego Politechniki Krakowskiej oraz Małopolskim Centrum Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Celem projektu SPIN jest świadczenie innowacyjnych usług dla przedsiębiorców przez instytucje otoczenia biznesu funkcjonujące na uczelniach wyższych w obszarze tzw. Inteligentnych specjalizacji dla Małopolski Stwarzana jest możliwość wykorzystania potencjału środowiska naukowego w celu podniesienia intensywności gospodarki regionalnej poprzez usprawnienie transferu wiedzy do małych i średnich przedsiębiorstw z Małopolski. Liderem Projektu SPIN jest Województwo Małopolskie.

Centrum Zrównoważonego Rozwoju i Poszanowania Energii WGGiOŚ AGH w Miękini specjalizuje się w prowadzeniu szkoleń np. w ramach projektów takich jak „Szanujmy energię – zajęcia dla uczniów prowadzone przez Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie” POWER.03.01.00-IP.08-00-SK2/16 finansowanego z Europejskiego Funduszu Społecznego. Inną inicjatywą był projekt „BUS OZE” celowany na promocję Odnawialnych Źródeł Energii – BUS OZE poprzez cykl spotkań, szkoleń dotyczących teorii i praktyki w zakresie wdrażania i monitorowania efektywności odnawialnych źródeł energii oraz podniesienia świadomości społecznej dotyczącej OZE w tym fotowoltaiki i adekwatnej promocji OZE w Małopolsce. Kluczowe osoby Centrum Zrównoważonego Rozwoju i Poszanowania Energii WGGiOŚ, AGH w Miękini to: prof. dr hab. inż. W. Górecki, dr inż. A. Sowiżdżał, dr inż. M. Janowski, mgr inż. W. Luboń, mgr inż. J. Kotyza, mgr inż. G. Pełka, mgr inż. P. Jastrzębski, mgr Ł. Kucmin – Węglarczyk, mgr D. Dawiec, mgr inż. M. Królikowski, mgr inż. A. Będkowska.

W zakresie fotowoltaiki, wiodąca tematyka badawcza zespołu to badania polowe dotyczące efektywności modułów fotowoltaicznych pierwszej i drugiej generacji, analiza efektywności stacjonarnych i nadążnych modułów fotowoltaicznych, wytwarzania ciepła i energii elektrycznej. Członkowie zespołu pracują na rzecz Stowarzyszenia Branży

Fotowoltaicznej Polska PV pozarządowej organizacji, której głównym celem jest propagowanie oraz promocja rozwoju fotowoltaiki w Polsce. SBF Polska PV zrzesza szerokie spektrum firm z branży fotowoltaicznej od producentów urządzeń poprzez dystrybutorów do firm wykonawczych. Zespół naukowy prowadzi szeroką działalność promocyjną na rzecz foltowoltaiki (warsztaty, spotkania zajęcia w Laboratorium Edukacyjno – Badawczym Odnawialnych Źródeł i Poszanowania Energii AGH w Miękini). Posiadane instalacje fotowoltaiczne mają moc ok. 10 kW. Są to panele słoneczne złożone z ogniw z monokrystalicznego i polikrystalicznego krzemu, z amorficznego krzemu i cienkowarstwowe typu CIGS, CIS, CdTe. System jest podłączony do sieci za pośrednictwem falowników a monitoring jest zapewniony dzięki specjalistycznemu oprogramowaniu. Prowadzono kilkumiesięczne prace porównawcze krzemowych paneli fotowoltaicznych (250 W) i wykonanych w technologii cienkowarstwowej na bazie CuInGe(S) (280 W) pod kątem produkcji energii podczas eksperymentu okresowego. Badano wpływ temperatury oraz natężenia promieniowania słonecznego na sprawność konwersji w zależności od przyjętej technologii produkcji paneli. Wykonano też prace symulacyjne, które pozostawały w dobrej zgodności z eksperymentem. Panele fotowoltaiczne 2-giej generacji wykazywały mniejszą czułość na zmiany temperatury niż klasyczne. Wyniki prac mają potencjał aplikacyjny dla projektowania instalacji PV. Duża zmienność generacji w źródłach energii słonecznej i wiatrowej czyni prace dotyczące predykcji energii dość złożonymi. Prace Zespołu prowadziły do zaproponowania nieliniowego modelu matematycznego dotyczącego hybrydowego systemu złożonego ze źródła energii wiatrowej i słonecznej oraz hydroelektrowni z instalacją pompową. Badania wskazywały na pewne korzyści takiego rozwiązania stosowane głównie na małą skalę dla uzyskania korzystnego bilansu energetycznego [1-3].

1. Luboń W., Pełka G., Marszałek K., Małek A., , 2017, *Performance analysis of crystalline silicon and CIGS photovoltaic modules in outdoor measurement*, Ecological Chemistry and Engineering, vol. 24 nr 4, s. 539-549
2. Górecki W., Hałaj E., Kotyza J., Sowiżdżał A., Luboń W., Pełka G., Woś D., Kaczmarczyk M., Hajto M., Lachman P., 2015, *Efektywne wykorzystanie odnawialnych źródeł energii*, Kraków, SOLGEN Sp. z o.o.
3. Jurasz J., Mikulik J., Krzywda M., Ciapała B., Janowski M., 2018, *Integrating a wind- and solar-powered hybrid to the power system by coupling it with a hydroelectic power station with pumping installation*, Energy, vol. 144, s. 549–563

Na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki w ramach Katedry Systemów Energetycznych i Urządzeń Ochrony Środowiska jest rozwijana działalność naukową w obszarze fotowoltaiki a dotyczy badań technologii wykonywania ogniw (przy współudziale innowacyjnych przedsiębiorstw) i efektywności układów fotowoltaicznych w zależności od warunków eksploatacji. Zespół naukowy to: Prof. Marian Banaś, Prof. J. Zimny, Prof. K. Pytel, dr inż. Piotr Michalak, dr inż. Jerzy Wojciechowski, Dr inż. R. Mięso, mgr inż. Sebastian Bielik, mgr inż. K. Szczotka.

Działalność naukowa Wydziału dotyczy wieloaspektowych problemów związanych z fotowoltaiką: badania wpływu warunków eksploatacyjnych na efektywność układów fotowoltaicznych oraz badania nad technologią wykonywania fotoogniw. Prowadzono badania hybrydowego układu pozyskiwania energii odnawialnej, przeprowadzono opomiarowanie hybrydowego węzła cieplnego wykorzystującego OZE. Odniesiono się w działalności naukowej do zagadnień związanych z odnawialnymi źródłami energii w budownictwie niskoenergetycznym oraz zagadnieniami związanymi z opłacalnością wykorzystania energii promieniowania słonecznego w aspekcie edukacyjnym, ekonomicznym i ekologicznym. Na koncie naukowców są również prace starające się znaleźć odpowiedz na pytanie czy Polska może być samowystarczalna energetycznie do 2030 roku z własnych zasobów odnawialnych. Ponadto zajmowano się problematyką zanieczyszczenia powietrza i jego wpływu na wydajność systemów fotowoltaicznych w tym w rejonach miejskich i wpływem wybranych warunków antropogenicznych i klimatycznych na wytwarzanie energii w panelach fotowoltaicznych. [1-10] Na Wydziale jest zlokalizowane stanowisko laboratoryjne do badania systemów fotowoltaicznych [11]. Infrastruktura badawcza to mobilne stanowisko badawcze nadążnego panelu fotowoltaicznego, pomiar w rzeczywistych warunkach otoczenia, moc 50 W, panel Phoebus Solar PBS50M-36, 4x3 ogniwa monokrystaliczne, regulator ładowania Lumiax LAT 10, akumulator kwasowo-ołowiowy Varta YB7L-B 7 Ah, sterowane mikroprocesorowo sztuczne obciążenie rezystancyjne (constant resistance dummy load), ciągły pomiar natężenia promieniowania słonecznego (aktynometr), natężenia i napięcia prądu elektrycznego, dwupunktowy pomiar temperatury panelu, rejestracja parametrów pracy na karcie SD. Ponadto zlokalizowano stanowisko do badania możliwości wykorzystania energii elektrycznej uzyskiwanej z instalacji fotowoltaicznej do akumulacji ciepła w zbiorniku wody. Instalacja fotowoltaiczna to dwa panele fotowoltaiczne o mocy 50 W oraz regulator ładowania; układ nadążny, zbiornik wody. Wydział posiada też unikatową aparatura dedykowana badaniom i usługom w obszarze fotowoltaiki w postaci stacji pogodowej Davis Vantage Pro2 Plus z czujnikami pomiaru nasłonecznienia i UV oraz miernika natężenia promieniowania świetlnego LB-900.

Na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki w ramach Katedry Systemów Energetycznych i Urządzeń Ochrony Środowiska mają miejsce prace studentów w ramach

działalności Kół Naukowych: Mechaników Energetyków, EnergON i NewTech. Realizowane są prace dyplomowe ściśle związane z fotowoltaiką. Oto przykładowe tytuły: Projekt instalacji fotowoltaicznej budynku mieszkalnego wielorodzinnego w Dębicy, Badania charakterystyk energetycznych fotomodułów typu Solarwatt oraz Shell w warunkach Małopolski, Opracowanie inżynierskiego przewodnika metodycznego badań eksploatacyjnych fotoogniw, Ochrona systemów fotowoltaicznych przed działaniem piorunowego impulsu elektromagnetycznego LEMP, Inżynierski przewodnik metodyczny badań eksploatacyjnych ogniw fotowoltaicznych zgodnie z PN i EN, Samowystarczalność energetyczna budynku opartego na fotowoltaice, Projekt wykorzystania modułów fotowoltaicznych do zasilania podgrzewania murawy stadionu piłkarskiego, Fotowltaika RetScreen, Koncepcja projektu instalacji fotowoltaicznej dla domu jednorodzinnego, Projekt instalacji fotowoltaicznej budynku wielorodzinnego przy ulicy Łokietka w Krakowie, Samowystarczalność energetyczna budynku jednorodzinnego w oparciu o fotowoltaikę, Projekt instalacji fotowoltaicznej dla domu jednorodzinnego zamieszkałego przez cztery osoby o powierzchni 180 m2, Budowa 4,5 MW farmy fotowoltaicznej na terenach TAURON Wytwarzanie Spółka Akcyjna - Oddział Elektrowni Siersza w Trzebini czy Analiza budowy instalacji fotowoltaicznej dla domu jednorodzinnego. Wydział prowadzi współpracę z instytucjami zewnętrznymi jak ML System S.A. Pan dr inż. Jerzy Wojciechowski współpracuje w zakresie technologii wykonywania fotoogniw oraz oceny wpływu warunków eksploatacji na efektywność układów fotowoltaicznych. Na Wydziale podjęto również działania promocyjne w postaci konferencji, warsztatów, seminariów oraz szkoleń takich jak: Promocja Odnawialnych Zasobów i Źródeł Energii w ramach Koła Naukowego „EnergON”, Dni Otwarte AGH, Festiwal Nauki w Krakowie, Ogólnopolskie Forum Odnawialnych Zasobów, Źródeł i Technologii Energetycznych „Ekoenergetyka”. Działalność dydaktyczna to wykłady, projekty z Odnawialnych Zasobów i Źródeł Energii oraz z Audytingu Energetycznego na Potrzeby Termomodernizacji oraz Certyfikacji Energetycznej Budynków.

Szkoła Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego Goetla stanowi część Akademii Górniczo-Hutniczej, i obchodzi 26 rocznicę swojego powstania. Szkoła jest placówką naukowo-dydaktyczną stojącą ponad formalnymi podziałami na zakłady, katedry czy instytuty. Wykorzystuje ona w działalności na rzecz ochrony środowiska wszystkie jednostki Akademii Górniczo-Hutniczej oraz innych uczelni i ośrodków naukowych nie tylko krakowskich. Szkoła Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego Goetla zajmuje się głównie: techniczno-technologicznymi zagadnieniami ochrony środowiska, w tym projektowaniem i doborem procesów o znikomej szkodliwości dla środowiska zewnętrznego, tzw. „czystszych technologii”, opiniowaniem prac i projektów łączących się z problemami ochrony środowiska, współudziałem z innymi uczelniami, jednostkami badawczymi oraz administracją państwową i samorządową w zakresie ochrony środowiska i ekorozwoju, organizowaniem krajowych i międzynarodowych

seminariów i konferencji o tematyce związanej z ochroną środowiska, kształtowaniem proekologicznych postaw. Problematyka fotowoltaiki i innych odnawialnych źródeł energii wpisuje się w misję Szkoły. W Szkole prowadzono dydaktykę z zakresu fotowoltaiki przy udziale pracowników AGH dr J. Tenety , dr inż. R. Mięso, Prof. J. Zimny, mgr inż. K. Szczotka i mgr inż. S. Bielik. Tematyka Fotowoltaiki jako energetyki odnawialnej przewijała się na konferencjach Szkoły i Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki.

1. Pytel K., 2007, *Energia ze Słońca*, Konspekt nr 3-4/2007, Kraków, s. 28-31, ISSN 1509-6726
2. Pytel K., 2006, *Badanie hybrydowego układu pozyskiwania energii odnawialnej*, Annales Academiae Paedagogicae Cracoviensis Studia Technica I, Kraków s. 112 – 120, ISSN 1643-6512
3. Zimny J., , 2009, *„Zielona energia” energią przyszłości*, Energetyka, Warszawa, Centralny Zarząd Energetyki, Stowarzyszenie Elektryków Polskich, ISSN 0013-7294. nr 10, s. 717–718
4. Zimny J., Michalak P., 2010, *Opomiarowanie hybrydowego węzła cieplnego wykorzystującego OZE*, Rynek Instalacyjny, ISSN 1230-9540, R. 17 nr 4, s. 60–63
5. Zimny J., 2010, *Odnawialne źródła energii w budownictwie niskoenergetycznym*, Kraków, Polska Geotermalna Asocjacja, Akademia Górniczo-Hutnicza ; Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
6. Gumuła S., Pytel K., 2010, *Analiza opłacalności wykorzystania energii promieniowania słonecznego w aspekcie edukacyjnym, ekonomicznym i ekologicznym*, Annales Academiae Paedagogicae Cracoviensis Studia Technica III, Kraków, s. 40 –48, ISSN 1689-9903
7. Pytel K., 2011, *Sztuka pozyskiwania energii*, Pismo Uniwersytetu Pedagogicznego im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie, nr 2/2011, (39), s. 119-122
8. Gumuła S., Pytel K., 2012, *Analiza techniczna i ekonomiczna wybranych technologii solarnych*, Annales Academiae Paedagogicae Cracoviensis Studia Technica V, Kraków, s. 44 –54
9. Zimny J., Szczotka K., 2012, *Ecological heating system of a school building : design, implementation and operation*, Environment Protection Engineering, ISSN 0324-8828, vol. 38 no. 2, s. 141–150
10. Pytel K., Jaracz K., 2012, *Analiza możliwości wykorzystania wybranych hybrydowych układów pozyskiwania energii odnawialnej*, XVII. Conference ZKwE’12, Computer applications in Electrical Engineering, Poznań, s., 23-24
11. Zimny J., Bielik S., Michalak P., Bojko M., 2018, *The laboratory stand for measurements and analysis of photovoltaic modules*, International Journal of Electrical Engineering Education, Vol 55, Issue 2

WYDZIAŁ ZARZĄDZANIA. Prace związane z fotowoltaiką prowadzone są w Katedrze Inżynierii Zarządzania pod kierunkiem Prof. J. Mikulika i silnym udziale dr J. Jurasza. Działalność publikacyjna zespołu dotyczy obszaru integracji odnawialnych źródeł energii z krajowym systemem energetycznym oraz układami hybrydowymi PV wykorzystującymi szczytowo-pompowe zasobniki energii. Opracowano strategie zasilania fotowoltaicznego szczytowo-pompowych elektrowni wodnych [1]. Określano teoretyczne modele generacji energii PV i ich związek z krzywą obciążenia mocy w Polsce, oraz mocy znamionowej instalacji fotowoltaicznej w oparciu o profil konsumpcji energii elektrycznej w kontekście polityki prosumenckiej.

W pracach zaproponowano mieszany nieliniowy matematyczny model numeryczny do symulacji hybrydowego źródła energii składającego się paneli PV, turbiny wiatrowej i elektrowni szczytowo-pompowej. Rozwiązanie jest dedykowane dla obszarów słabo zaludnionych. Oceniono wpływ proponowanej hybrydy na gospodarkę i środowisko. Badano stabilność produkcji energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznej i wpływ dystrybucji przestrzennej. Badania wskazują, iż źródło energii wykorzystujące promieniowanie słoneczne jest bardziej stabilne niż elektrownie wiatrowe, a oba te źródła są komplementarne, co prowadzi do ograniczenia pojemności akumulatorów. Ponadto rozpatrywano możliwości zasilania systemu alarmowego z wyspowego generatora fotowoltaicznego. Prace zespołu wykorzystują też nowoczesne narzędzia informatyczne – sieci neuronowe w krótkookresowym prognozowaniu uzysku energetycznego z instalacji fotowoltaicznej. Podyktowane jest to faktem, że promieniowanie słoneczne cechuje się znaczną zmiennością w czasie, a źródła fotowoltaiczne są mało stabilne. Zastosowania sieci neuronowych do prognozowania wartości nasłonecznienia staje się zasadne. [2-4].

1. Jurasz J., Mikulik J., 2017, *A strategy for the photovoltaic-powered pumped storage hydroelectricity*, Energy & Environment, vol. 28, 544–563
2. Mikulik J., Jurasz J., 2015, *Determination of photovoltaic installation nominal power based on electrical energy consumption profile in the context of prosumer policy*, Przegląd Elektrotechniczny, 91(1), 99-101
3. Jurasz J., Mikulik J., 2017, *Economic and environmental analysis of a hybrid solar, wind and pumped storage hydroelectric energy source: a Polish perspective*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences ; ISSN 0239-7528, vol. 65 no. 6, s. 859–869
4. Jurasz J., Mikulik J., 2015, *Stabilność produkcji energii elektrycznej z instalacji fotowoltaicznej – wpływ dystrybucji przestrzennej*, Rynek Instalacyjny, R. 23 nr 11, s. 35–37

Na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii pierwotnie w Katedrze Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców a ostatnio w Katedrze Ekonomiki i Zarządzania w Przemyśle, pod kierunkiem Prof. Ireneusza Solińskiego od wielu lat prowadzone były badania dotyczące odnawialnych źródeł energii. Z inicjatywy Profesora w 2006 roku powstał Małopolsko – Podkarpacki Klaster Czystej Energii, który jest organizacją, zrzeszającą 44 instytucje: uczelnie wyższe, jednostki naukowe, przedsiębiorstwa państwowe i prywatne oraz Urzędy Marszałkowskie [G-1]. Głównym celem działalności Klastra jest stworzenie platformy wymiany wiedzy i informacji pomiędzy środowiskami nauki, przemysłu oraz organizacjami samorządowymi. Dobre tradycje ukierunkowane na otwarcie się na czyste źródła energii zaowocowały udziałem Zespołu naukowego z Wydziału Górnictwa i Geoinżynierii w licznych projektach badawczych w tym w projekcie POIG.01.03.01-30-056/12. „Badania nad opracowaniem wytycznych, technik i technologii dla systemów kompensacji mocy biernej, inteligentnego monitoringu wewnętrznych sieci elektroenergetycznych oraz ogniw fotowoltaicznych dedykowanych obiektom hybrydowym opartym wyłącznie o źródła odnawialne”. Na Wydziale zostało stworzone laboratorium PV zaopatrzone w panele PV o różnej konstrukcji, stacje pogodową i turbinę wiatrową małej mocy. Celem prac była analiza warunków pracy i wydajności energetycznej elektrowni hybrydowej (panele PV + turbiny wiatrowe o poziomej i pionowej osi obrotu.) WNP-POIG.01.03.01-30-056/12. Panele PV o mocach od 120 do 250 W zostały wykonane w różnej technologii i posiadały dedykowane mikroinwertery. Zadaniem zespołu było opracowanie bilansu energetycznego elektrowni hybrydowej z zasobnikiem oraz weryfikacja metod estymacji produkcji energii elektrycznej. Założenia projektu obejmowały testowanie wydajności paneli PV różnego typu, badanie wpływu zastosowania pozycjonera na bilans, testowanie paneli z wykorzystaniem tafli szklanych o podwyższonej transmisji z powłokami antyrefleksyjnymi, badanie efektywności elektrowni wiatrowej (moc 300W). Wszystkim tym badaniom towarzyszył monitoring pogodowy. Długookresowe badania systemów fotowoltaicznych w polskich warunkach meteorologicznych stanowią istotną część prac, umożliwiających określenie efektywnego uzysku energetycznego. Prowadzono badania efektywności przetwarzania energii dla kilku rodzajów paneli wykonanych w różnych technologiach oraz paneli opracowanych przez AGH w ramach Projektu, z uwzględnianiem promieniowania bezpośredniego, jak i rozproszonego. Celem nadrzędnym prac badawczych, była analiza układów hybrydowych w skali elektrowni małej mocy o charakterze przyłączeniowym do sieci energetycznej, jak i wyspowym oraz obiektów przyłączeniowych dużej mocy [G-2, G-3]. Laboratorium zostało szczegółowego opisane w pracach [G-4, G-5].

1. Soliński I., 2014, *Efekty współpracy sfery nauki i przemysłu realizowanej przez Małopolsko-Podkarpacki Klaster Czystej Energii*, XVIII Konferencja automatyków,

Rytro 2014 : 20–21 maja 2014 / patronat merytoryczny: prof. dr hab. inż. Ryszard Tadeusiewicz, s. 1–9
2. Stapiński T., Godlewski M., Jakubowska M., Marszałek K., Pietruszka R., Panek P., Soliński B., Soliński I., Turoń K., Wróblewski G., 2014, *Materiały i metody optymalizacji budowy ogniw i paneli fotowoltaicznych,* Kraków, Włocławek : Agencja Reklamowa TOP – Drukarnia Cyfrowa, ISBN: 978-83-63179-17-5, s. 124-126
3. Soliński B., Matusik M., Ostrowski J., Soliński I., Turoń K., 2015, *Modelowanie funkcjonowania hybrydowych wiatrowo-słonecznych systemów wytwarzania energii elektrycznej*, Kraków, Wydawnictwa AGH, ISBN: 978-83-7464-798-4, s. 143, 2015
4. Soliński I., Turoń K., Laboratorium wiatrowo-słoneczne na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, XIX Konferencja automatyków Rytro 2015, s. 1–20
5. Soliński B., Grabowski Ł., Kołodziej J., Małek A., Marszałek K., Matusik M., Ostrowski J., Soliński I., Stapiński T., Turoń K., 2014, *Hybrydowy, wiatrowo-słoneczny system wytwarzania energii elektrycznej*, Kraków, Włocławek, Agencja Reklamowa TOP – Drukarnia Cyfrowa, ISBN: 978-83-63179-18-2, s. 117–119

Uchwałą nr 73 /2015 Senatu AGH z dnia 27 maja 2015r.w zaopiniowano powołanie przez Rektora jednostki pozawydziałowej o nazwie Centrum Fotowoltaiki. Centrum jest zlokalizowane w Centrum Energetyki AGH. Określono cele Centrum jako integrację i rozbudowę potencjału badawczego, pełniejsze jego wykorzystanie, inicjowanie i koordynowanie prac B+R, projektów wdrożeniowych i działalności szkoleniowej, procesów związanych z tworzeniem i zarządzaniem infrastrukturą badawczą itp.

Podziękowania

Autor pragnie podziękować Panu Profesorowi Marianowi Banasiowi z Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH, Panu dr inż. Januszowi Tenecie z Wydziału Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej oraz Panu Profesorowi Andrzejowi Kołodziejowi z Katedry Elektroniki, Instytutu Politechnicznego, PWSZ w Tarnowie za udostępnione materiały.

STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU OGNIW PEROWSKITOWYCH

Marek Lipiński, **Paweł Zięba**

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

Streszczenie

Ogniwa perowskitowe należą do najnowszej technologii, która przed kilkoma laty dokonała przełomu w fotowoltaice. Ogniwa perowskitowe zaliczane są do grupy cienkowarstwowych, gdzie absorberem jest perowskit ołowiowy-halogenkowy. Perowskity te posiadają niezwykłe właściwości, które sprawiają, że przy użyciu prostych, nisko-temperaturowych technologii uzyskuje się ogniwa, których sprawności przekraczają 20%.

Ogniwa te mają jednak zbyt krótki czas życia, by mogły być obecnie produkowane. Ponadto zawierają one ołów, który jest toksyczny i jego obecność również może być pewną przeszkodą w przyszłym upowszechnieniu się tego typu technologii.

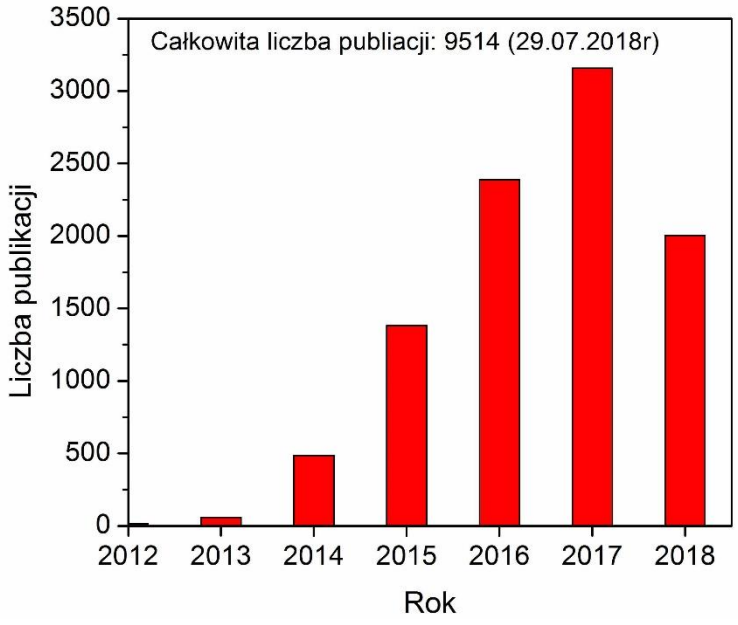
W publikacjach w ostatnich latach zostały określone pewne strategiczne drogi, które mogą doprowadzić do wzrostu stabilności. Dużo prac poświęconych jest również zastąpieniu perowskitu ołowiowo-halogenkowego przez inne bezołowiowe. Stan obecny i perspektywy rozwoju ogniw perowskitowych przedstawiono w oparciu o literaturę, jak i również doświadczenie zdobyte w badaniach ogniw wykorzystujących perowskit ołowiowo –halogenkowy $CH_3NH_3PbI_3$ prowadzonych w Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN w Kozach.

Wstęp

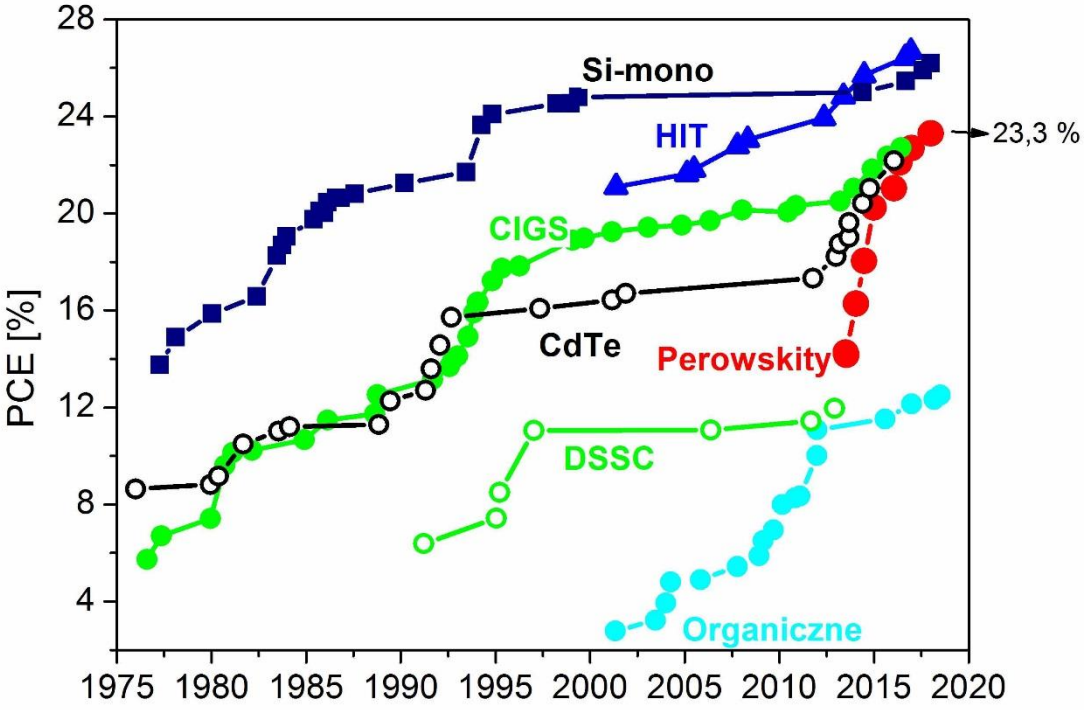
W ostatnich latach ogniwa słoneczne oparte na organiczno-nieorganicznych materiałach hybrydowych o strukturze krystalicznej perowskitu wykazują niezwykle szybki rozwój. Liczba publikacji w obszarze ogniwa perowskitowe PSC (z j. ang. *Perovskite Solar Cell*) rośnie wykładniczo z 3 w 2009 roku do 3150 w 2017 roku według Web of Science (Rys. 1), a sprawność PCE wzrosła od wartości 3,8 % do 22,7 % w tym okresie (Rys. 2) [1,2]. W 2018 r został osiągnięty nowy rekord sprawności wynoszący 23,3% [2] przez Chińską Akademię Nauk. PSC okazały się bardzo obiecujące, jako tania, wysokowydajna, technologia fotowoltaiczna. Perowskity halogenkowe są materiałami półprzewodnikowymi, w których można poprzez zmianę składu sterować szerokością

przerwy energetycznej, dzięki czemu można je stosować zarówno w ogniwach jedno-złączowych (dla których maksimum teoretyczne jest dla E_g = 1,34 eV) [3], jak i również dla ogniw wielo-złączowych np. perowskit/krzem lub perowskit/perowskit. Dla najczęściej stosowanego perowskitu $NH_3CH_3PbI_3$ przerwa energetyczna wynosi 1,55 eV i jest zbliżona do optymalnej wartości. Ich największą zaletą jest to, że można je wytwarzać niskotemperaturowymi technikami z roztworów.

W skali laboratoryjnej do wytwarzania ogniw perowskitowych najczęściej stosuje się nanoszenie warstw przy użyciu wirówki „spin – coating” lub drukowanie przy użyciu takich technik jak „ink-jet” lub „slot-die”. Jednak przemysłowa implementacja perowskitowych ogniw słonecznych jest utrudniona przez ich niską stabilność. Drugim problemem to występowanie tzw. histerezy charakterystyki I-V, w wyniku której sprawność konwersji energii słonecznej w energię elektryczną PCE (z j. ang. *Power Conversion Efficiency*) ma inną wartość, gdyż zmiana napięcia jest w kierunku od V_{oc} do 0 (kierunek „*Reverse*” oznaczony dalej przez *R*), niż gdy kierunek zmiany napięcia jest w kierunku przeciwnym (kierunek „*Forward*”oznaczony dalej przez *F*). Trzeci problem, ołów, który jest metalem toksycznym i jego obecność w perowskitach ołowiowo-halogenkowych używanych obecnie w ogniwach perowskitowych może być również przeszkodą w masowej produkcji. Wszystkie te zagadnienia są aktualnie tematem badań w wielu laboratoriach na świecie. Stan obecny badań i perspektywy rozwoju ogniw perowskitowych są tematem niniejszego opracowania.



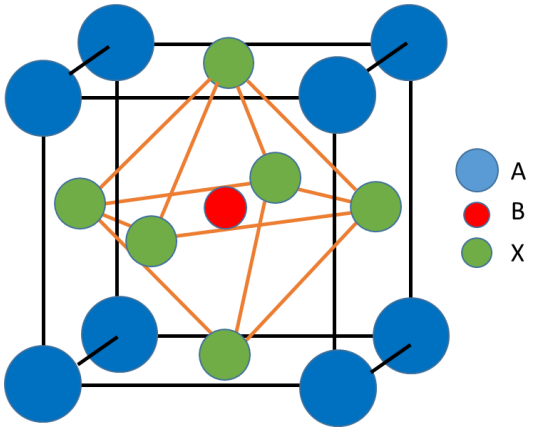
Rys. 1. Liczba publikacji w ciągu roku w okresie 2012-2018 (z tematyki ogniwa perowskitowe. Źródło: Web of Science, słowo kluczowe: „Perovskite solar cells” (dane z dnia 29.07.2018).



Rys. 2. Rekordy sprawności ogniw słonecznych w okresie 1975 - 2018 według www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (dane z dnia 29.07.2018).

Perowskity halogenkowe

Perowskity są bardzo dużą grupą materiałów, które mają strukturę krystaliczną tytanianu wapnia $CaTiO_3$. Materiał ten występuje w przyrodzie w postaci minerału. Został odkryty w roku 1838 przez mineraloga niemieckiego Gustava Rose w górach Ural i nazwany perowskitem na cześć innego mineraloga rosyjskiego Lwa Perowskiego (1792-1856). Ogólny wzór chemiczny perowskitu jest ABX_3, gdzie A i B są kationami o różnych rozmiarach, a X jest anionem tworzącym wiązania z obu kationami. Na rys. 1 przedstawiona jest idealna regularna struktura krystalograficzna perowskitu.



Rys. 3. Idealna regularna struktura krystalograficzna perowskitu o ogólnym wzorze ABX_3

Perowskity są rozpowszechnione w naturze, a przykładem jest krzemian magnezu ($MgSiO_3$), który jest minerałem występującym w największej ilości w skorupie ziemskiej. Oba wymienione perowskity mają anion tlenowy. Reprezentują one bardzo dużą grupę perowskitów tlenkowych, które posiadają wiele ważnych właściwości takich jak: ferroelektryczność, nadprzewodnictwo, kolosalny magnetoopór i inne. Materiały te mają jednak bardzo wysokie przerwy energetyczne, powyżej 3 eV i z tego powodu nie nadają się do wykorzystania w ogniwach słonecznych. Jakkolwiek występuje w nich efekt fotowoltaiczny związany z efektem ferroelektrycznym, to jednak nie ma on żadnego praktycznego znaczenia dla fotowoltaiki [4]. Jest zadziwiające, że napięcie V_{oc} sięga nawet tysiąca woltów, jednakże prąd jest znikomo mały, w wyniku czego sprawność tego typu ogniw jest znacznie mniejsza od 1 %.

Drugą grupą, bardziej interesującą dla zastosowań fotowoltaicznych są perowskity halogenkowe. Są to te materiały perowskitowe, które zamiast tlenu mają anion halogenkowy taki jak np. F^-, Cl^-, Br^-, I^-. Perowskity te dzielą się na dwie podgrupy: alkaliczno-halogenkowe i organo-metalo halogenkowe perowskity. Do pierwszej grupy należą te, których kation A jest z grupy jednowartościowych metali alkalicznych (Li^+, Na^+, Rb^+, Cs^+), a kation B z grupy dwuwartościowych takich jak: Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}), a anionem X jest z grupy halogenów (F^-, Cl^-, Br^-, I^-). Natomiast organo-metalo-halogenkowe perowskity zwane też organiczno-nieorganicznymi halogenkowymi perowskitami posiadają kation A z grupy alifatycznych lub aromatycznych amonów i dwuwartościowy metaliczny kation B: Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+},Fe^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Eu^{2+} i inne.

Stabilność krystalograficzna oraz rodzaj struktury związane są ze współczynnikiem tolerancji tzw. *współczynnikiem Goldschmidta,* który zdefiniowany jest jako stosunek odległości jonów A-X do odległości B-X, tzn: $t = (R_B+R_X)/\{\sqrt{2}(R_B+R_X)\}$, gdzie R_A, R_B, R_X są promieniami jonów w modelu, w którym przedstawione są w postaci stykających się kul. Dla perowskitów halogenkowych, parametry te spełniają warunki: $0{,}8 < t < 1{,}0$.

Do wytwarzania ogniw stosuje się perowskity halogenkowe, w których anion X = I^-, Cl^-, Br^-. Najczęściej stosowanymi kationami A są kationy metyloamonowe MA^+ ($CH_3NH_3^+$), formamidynowe FA^+ ($NH_2CH{=}NH_2^+$) lub kationy cezu Cs^+. Kationy B to zwykle kationy metali dwuwartościowych takie jak Pb^{2+} i Sn^{2+}. Promienie kationów MA^+ i FA^+ są stosunkowo duże (0,270 nm i 0,279 nm, odpowiednio), podczas gdy promień Cs^+ przyjmuje małą wartość (0,181 nm). Wielkości tych promieni decydują o stabilności strukturalnej perowskitów. Najpopularniejszym perowoskitem jest metyloamonowy jodek ołowiu $MAPbI_3$, (E_g = 1,55 eV). Przykładami innych perowskitów to $FAPbI_3$, (E_g=1,48 eV), a także $CsPbI_3$ (E_g = 1,73eV), $FAPbBr_3$ (E_g = 2,23 eV), $FASnI_3$ (E_g =1,41 eV). Największe zainteresowanie wzbudzają ostatnio perowskity mieszane ze względu na ich większą stabilność i możliwość sterowania szerokością przerwy energetycznej dla zastosowania w ogniwach tandemowych

Rozwój metod wytwarzania ogniw perowskitowych

Pierwszy artykuł dotyczący perowskitów halogenkowych pojawił się w 1892 r, autorem był H.L. Wells. Pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące możliwości wykorzystania perowskitu halogenkowego $KPbI_3$ pojawiło się w 1980 r [5]. Nigdy jednak ogniwa
w oparciu o ten perowskit nie wytworzono. Dopiero w 2009 r Miyasaka i współpracownicy [6] przedstawili pierwsze ogniwo perowskitowe, którego budowa zbliżona była do ogniwa barwnikowego (DSSC - z j. ang. *dye-sensitized solar cell*), w którym zamiast powszechnie stosowanego barwnika użyto perowskit $CH_3NH_3PbX_3$ (X = I, Br) w postaci kropek kwantowych pokrywających nanocząstki mezoporowatego tlenku tytanu mp-TiO_2. Sprawność konwersji PCE była jednak bardzo niska i wynosiła 3,81 % dla anionu jodkowego i 3,13% dla anionu bromkowego. Stabilność tych ogniw była bardzo mała ponieważ użyto ciekły elektrolit, który rozpuszczał perowskit. W 2011 r Park i współpracownicy [7] przedstawili również ulepszone ogniwa DSSC o sprawności 6,54%, w którym perowskit $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) występował w postaci kropek kwantowych o rozmiarach 2-3 nm ale i w tym ogniwie używano ciekłego elektrolitu.

Następnym przełomem, który spowodował wzrost zainteresowania ogniwami perowskitowymi było zastąpienie elektrolitu ciekłego przez 2,2’,7,7’,-tetrakis-(N,N-dimethoxyphenyl-amine)-9,9’-spirobi-fluorene czyli tzw. spiro –OMeTAD, materiał organiczny w postaci stałej przewodzący dziury co było opublikowane przez Gratzela i współpracowników w 2012 r [8]. Ogniwo to miało sprawność 9,7 % i co najważniejsze jego stabilność wynosiła 500 godz. bez hermetyzacji co było dużym osiągnięciem w stosunku do ogniw z ciekłym elektrolitem, które ulegały prawie natychmiast degradacji.

Następnym krokiem milowym dokonanym przez H. Snaitha we współpracy z T. Miyasaka [9] było odkrycie, że perowskit może być użyty w strukturze nie tylko z mezoporowatym tlenkiem tytanu TiO_2, ale i również z Al_2O_3, który ze względu na dużą przerwę energetyczną i wyżej położony poziom przewodnictwa niż w perowskicie nie spełniał roli transportera elektronów. Perowskit w tym ogniwie nie był w postaci kropek kwantowych, ale ekstremalnie cienkiej warstwy (ETA – z j. ang. Extremely Thin Absorber) pokrywającej ziarna Al_2O_3.. Użyto perowskitu $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, w którym nośniki ładunku mają długość drogi dyfuzji ponad 1 μm, czyli ok. 10 razy więcej niż w perowskicie $CH_3NH_3PbI_3$ [10]. Dużym zaskoczeniem było uzyskanie zwiększonego napięcia V_{oc} 1,13 V i wysokiej sprawności 10,9 % [9] (Rys. 4). Taki wynik można było jedynie wytłumaczyć założywszy, że perowskit jest półprzewodnikiem transportującym elektrony. Badania czasu życia nośników mniejszościowych metodą zaniku fotoluminescencji, jak i również pomiary prądów indukowanych wiązką elektronową (*Electron-beam-induced current* EBIC) [10-12] potwierdziły fakt, że perowskity są półprzewodnikami o dobrych właściwościach transportujących nośniki ładunku elektrycznego (zarówno elektrony, jak i dziury). Wynikało stąd, że perowskity halogenkowe mogą być stosowane w postaci cienkich warstw, a nie jak wcześniej w postaci kropek kwantowych spełniających rolę sensybilizatora (barwnika) tak jak w ogniwach DSSC.

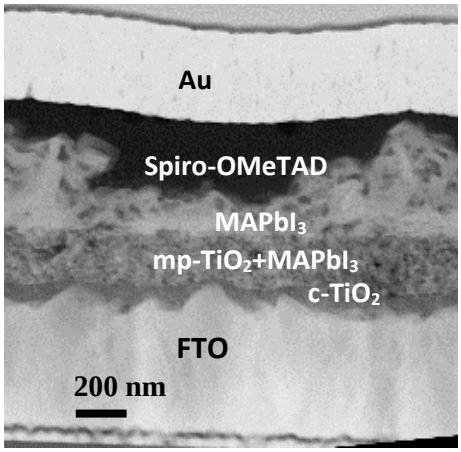
Wszystkie ogniwa wytwarzane obecnie posiadają strukturę tzw. mezoskopową lub planarną. W strukturze mezoskopowej perowskit wypełnia pory mezoporowatej warstwy tlenku tytanu TiO_2, która spełnia rolę szkieletu. Część perowskitu przykrywa warstwę TiO_2 tworząc tzw. warstwę przykrywającą (*„capping layer”*). 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.

Po raz pierwszy struktura mezoskopowa, zwana też filarową (z j. ang. ang. *pilared structure*) ze szkieletem mezoporowatym TiO_2 została zademonstrowana w przez Seoka i współpracowników [13] z laboratorium KRICT (*Korea Research Institute of Chemical Technology*). Perowskitem był $MAPbI_3$ nanoszony z użyciem prekursorów $MAI:PbI_2$ rozpuszczonych w γ-butyrolactone (GBL). Maksymalna wartość sprawności ogniwa wynosiła 12% (średnia wartość 9 %), gdy jako materiał transportujący dziury (HTM - z j. ang. *hole transporting material*) był użyty materiał polimerowy PTAA i ok. 9 % gdy użyto Spiro-OMeTAD (średnia wartość ok. 7 %). Wartości te nie były jeszcze stosunkowo wysokie, gdyż jak się okazało warunkiem koniecznym dla uzyskania wysokiej sprawności

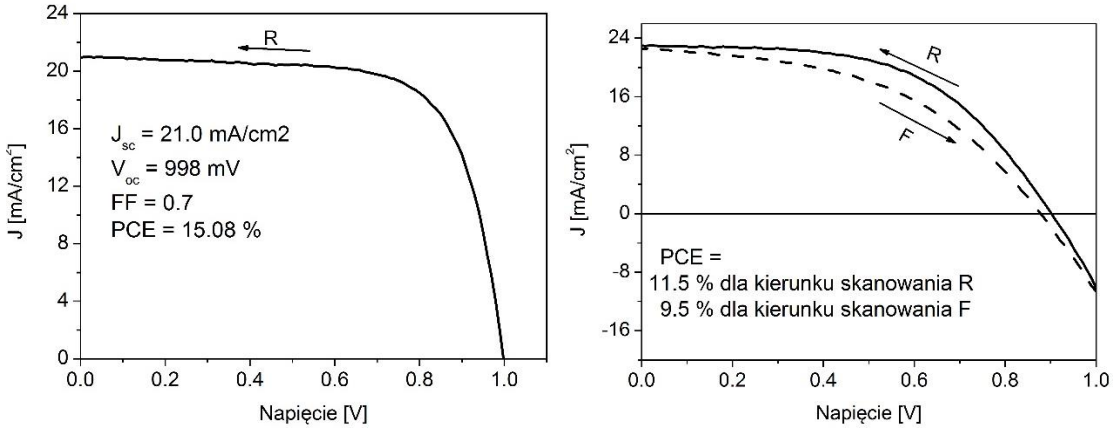
jest odpowiednia morfologia warstwy perowskitu. W przypadku struktury mezoskopowej perowskit powinien w pełni wypełniać pory mezo-porowatego TiO_2, a warstwa perowskitu *„capping layer”* powinna tworzyć jednorodną, ciągła warstwę o małej chropowatości. W przypadku z kolei ogniwa planarnego warstwa perowskitu powinna być zwarta, pozbawiona dziur (*„pin-holes”*).

Dla struktur mezoskopowych opracowanie sekwencyjnej metody dwustopniowej w zespole Gratzela [13] pozwoliło na lepsze wypełnienie porów i uzyskanie wzrostu sprawności. W metodzie tej na podłoże szkło/FTO nakładano najpierw blokującą warstwę TiO_2 o grubości 30 nm przy użyciu pirolizy aerozolowej, a następnie porowatą warstwę TiO_2 (anataz) z użyciem koloidalnego roztworu nanocząstek TiO_2 nanoszonych przy użyciu wirówki. Nanoszenie perowskitu odbywało się w dwóch etapach. Najpierw jodek ołowiu (PbI_2) rozpuszczony w DMF (~ 1M) i o temperaturze 70 ^oC wprowadzano do warstwy mezoporowatej TiO_2. Następnym etapem było zanurzenie kompozytowej warstwy TiO_2/PbI_2 w roztworze $CH_3NH_3I_2$ (MAI) i 2-propanolu (10 mg ml^{-1}) i wygrzanie w temperaturze ok. 100 ^oC w celu krystalizacji perowskitu $CH_3NH_3PbI_3$ charakteryzującego się czarnym kolorem. Na rys. 3 przedstawiony jest przekrój ogniwa wytworzonego metodą dwuetapową w LF IMIM PAN w Kozach.

Rekordowa sprawność ogniwa przedstawiona w pracy [14] miała sprawność 15 %, w rzeczywistości certyfikowana wartość wynosiła 14,1 % [15]. Ogniwa wytworzone w LF IMIM PAN w Kozach mają największą sprawność 15 % (Rys. 4a). Typowe sprawności ogniw wynoszą ok. 11,5 % dla kierunku skanowania *R* (kierunek *Reverse*) i ok. 9,5 % dla kierunku skanowania *F (kierunek Forward)*. Metoda dwu-etapowa zwana też metodą sekwencyjną posiada jednak wadę. Warstwa „*capping layer*” nie jest warstwą ciągłą i występuje w postaci niejednorodnej warstwy w wyniku wzrostu wyspowego.



Rys. 3. Mikrofotografia ze skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM) pokazująca przekrój ogniwa perowskitowego wytworzonego w LF IMIM PAN w Kozach.



Rys.4. Charakterystyka J-V ogniwa perowskitowego zmierzonego dla dwóch kierunków skanowania napięcia wykazująca dużą histerezę charakterystyki (a), charakterystyka J-V najlepszego ogniwa wytworzonego w LF IMIM PAN w Kozach.

Metoda ta nie nadaje się ponadto do nakładania warstw perowskitu na płaskim podłożu. Wynika to stąd, że naniesiona w pierwszym etapie warstwa PbI_2 jest zbyt gruba by mogła całkowicie przereagować z MAI. Metoda naparowania w próżni z użyciem dwóch źródeł, pozwoliła na wytworzenie ogniwa ze strukturą planarną o sprawności 15,4 % z użyciem perowskitu $MAPbI_3$ [16]. Jednak stosując tą metodę traci się najważniejszą zaletę perowskitów, którą jest możliwość nanoszenia warstwy perowskitowej przy użyciu tanich technik z roztworów, będących bardziej perspektywicznymi z punktu widzenia zastosowania w masowej produkcji. Dlatego też, opracowanie metody „mokrej” było przez wiele lat jednym z najważniejszych zadań, nad rozwiązaniem którego pracowało wiele laboratoriów na świecie. 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. Jednym ze sposobów wytworzenia jednorodnej warstwy z użyciem procesu jednostopniowego jest dodawanie do roztworu MAI:PbI:DMF małej ilości dodatku w postaci N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (CHP) [17], opóźniającego szybkość odparowywania roztworu w czasie procesu nanoszenia przy użyciu wirówki i następnego procesu wygrzewania w temperaturze 100 ^oC. Ogniwa w strukturze szkło/ITO/PEDOT:PSS/ perowskit /PCBM/Al miały sprawność 9,73 %, podczas gdy bez dodatku tylko 3,63 %. Nie ma jednak żadnych doniesień literaturowych, by uzyskano wysokie sprawności przy użyciu tej metody. Dużym osiągnięciem była natomiast metoda opracowana przez KRICT znana pod nazwą *inżynieria rozpuszczalnika* (z j. ang. *solvent engineering)* [18].

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 ^oC.

Opisana w pracy [18] metoda zastosowana została do wytworzenia ogniw z użyciem perowskitu $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$. Metoda ta pozwoliła na uzyskanie ogniw o wysokiej sprawności i małej histerezie charakterystyk I-V dla struktury mezoskopowej: 15,8 % dla kierunku skanowania „forward” i 15,9 % dla skanowania w kierunku „reverse”. Dla struktury planarnej sprawności ogniw wynosiły 14,4% dla kierunku „reverse” i 9,1 % dla kierunku „forward”. Dodatek Br w perowskicie $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ powoduje zwiększenie stabilności perowskitu w powietrzu w stosunku do $MAPbI_3$ i jest stosowany w prawie wszystkich ogniwach perowskitowych obecnie wytwarzanych. Jego dodatek powoduje zwiększenie przerwy energetycznej co pozwala na jej optymalizację dla zastosowania w ogniwach tandemowych typu perowskit/krzem. Dla ogniw jednozłączowych zawartość Br powinna być odpowiednio mała, taka żeby nie zmienić istotnie szerokości przerwy energetycznej. Dodatek 10-15 mol % bromu do jodu w $MAPbI_3$ znacznie poprawia stabilność w powietrzu natomiast sprawność ogniwa nie ulega zmianie [19]. Metoda oparta na *inżynierii rozpuszczalnika* została użyta do wysokosprawnych (> 20 %) ogniw perowskitowych. W pracy [20] 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. Co więcej badania przy użyciu XRD nie wykazują istnienie tej fazy [21].

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 ^oC 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 %.

Stabilność ogniw perowskitowych

Ogniwa perowskitowe pomimo, że osiągają już wysokie sprawności (>20 %), nie nadają się jeszcze do produkcji, głównie z powodu ich szybkiej degradacji. Dlatego też badania prowadzone w laboratoriach na całym świecie skoncentrowane są na poprawie ich stabilności. Ogniwa te są szczególnie wrażliwe na parę wodną, która powoduje rozkład perowskitu ale i również na inne czynniki jak np. promieniowanie UV, wysoką temperaturę. Niektóre rodzaje perowskitów, dla których parametr tolerancji, tzw. współczynnik *współczynnikiem Goldschmidta* „t” nie spełnia warunku: $0,8 < t < 1,0$ są również niestabilne strukturalnie, co powoduje, że samorzutnie faza perowskitowa przechodzi w inną fazę nieperowskitową czemu towarzyszy zmiana koloru czarnego w kolor żółty. Najczęściej stosowany perowskit $MAPbI_3$ jest stabilny strukturalnie i mogłoby się wydawać, że będzie materiałem, który będzie stosowany w produkcji. Jednakże
w 2015 r zostało udowodnione [22], że kation MA ulega sublimacji w temperaturze 85 ^oC w wyniku czego perowskit ten ulega rozkładowi w tej temperaturze. Ponieważ warunkiem koniecznym jaki muszą spełniać moduły PV jest ich trwałość w czasie wygrzewania w temperaturze > 85 ^oC, perowskit ten nie nadaje się do tego celu. Ponadto perowskit ten bardzo łatwo ulega degradacji pod wpływem niewielkiej ilości wody [23,24]. Dlatego też poszukiwano innych perowskitów, które by były bardziej stabilne. Przede wszystkim poszukiwania były skoncentrowane na nowym kationie, który mógłby zastąpić MA. Kationami, które mogłyby zastąpić są FA i Cs, które są bardziej odporne termicznie. Perowskity wykorzystujące te kationy nie są jednak stabilne strukturalnie, ponieważ FA jest zbyt duży, natomiast kation Cs zbyt mały. Rozwiązaniem było zastąpienie jednego kationu przez zbiór kilku kationów tak dobranych by efektywny współczynnik tolerancji określony dla uśrednionych promieni jonowych, spełniał wcześniej wspomniany warunek $0,8 < t < 1,0$. Poprzez dobór odpowiedniego składu perowskitu mieszanego, można sterować wielkością efektywnego współczynnika by uzyskać perowskity o 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 and Cs/MA/FA (25–28). Perowskity z taką grupą kationów mają nieoczekiwane własności. Są bardziej powtarzalne i termicznie stabilne w porównaniu do perowskitu z MA i MA/FA[9]. Dalszą poprawę sprawności i stabilności uzyskano przez dodatek jeszcze jednego małego kationu Rb czyli dla zespołu czterech kationów: RbCsMAFA [6]. Innym również bardzo perspektywicznym perowskitem mieszanym jest

wykorzystanie dużego kationu guanidinium ($C(NH_2)_3^+$, (GA)) obok kationu MA [27-29]. W pracy [28] zostało pokazane, że w perowskicie $MA_{1-x}Gua_xPbI_3$ ($0 < x < 0.25$) kationy GA znajdują się w położeniach węzłowych tworząc perowskit 3D ze zwiększoną termiczną i środowiskową stabilnością. W pracy [28] zostało pokazane ponadto, że dodatek kationów GA pasywuje granice ziaren, co zwiększa długość drogi dyfuzji nośników ładunku elektrycznego.

Wszystkie powyższe kationy wbudowywały się w sieć perowskitu 3D. Jeśli jednak zostaną użyte bardzo 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. Ostatnio 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 [30, 31]. Niedawno, w 2018 roku została zaprezentowana, nowa rewolucyjna idea wytworzenia struktury 1D, która została utworzona z nieperowskitowej fazy δ-$FAPbI_3$ wewnątrz struktury 3D perowskitu $MAPbI_3$ [32]. Struktura ta została otrzymana, gdy perowskit $MA_xFA_{1-x}PbI_3$ był poddany działaniu gazu metyloamonowego. Nowa struktura 1D/3D spowodowała poprawę zarówno stabilności, jak i sprawności ogniwa i może być traktowana jako nowy kierunek modyfikacji perowskitu.

Do tej pory rozpatrywaliśmy kierunki poprawy stabilności perowskitu. Jednak 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 z złota, który dyfunduje w głąb przez HTL do perowskitu pogarszając jego właściwości elektryczne. Niedawno w 2018 r pojawiła się praca, której autorami byli naukowcy z NREL (*National Renewable Energy Laboratory, Golden, USA*), w której zademonstrowali ogniwa perowskitowe o sprawności ponad 18% i stabilności >1000 godzin pracy [33]. 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 (*kapsualacji*) miały sprawność 94% początkowej wartości po 1000 godz. pracy w temperaturze ok. 30 ^oC i wilgotności 15 % i ciągłym oświetleniu o mocy 1000 W/m^2.

Ekologiczny aspekt i perspektywy rozwoju

Pomimo dużego postępu w uzyskaniu wysokich sprawności, poprawy stabilności i zmniejszenia histerezy charakterystyki I-V istnieje jeszcze jeden problem związany z obecnością ołowiu w perowskicie. Perowskity ulegają rozpadowi w wyniku czego wydziela się toksyczny PbI_2 będący jednym ze składników rozpadu. Rozwiązaniem mogłaby by być idealna hermetyzacja modułu i poddanie go recyklingowi po upływie okresu jego eksploatacji podobnie jak moduły ogniw cienkowarstwowych CdTe i CiGS. Konieczne jest jednak by czas życia modułów perowskitowych był również taki jak produkowanych obecnie modułów wynoszący ok. 25 lat. Trzeba również podkreślić, że pewna zawartość ołowiu występuje w produkowanych obecnie modułach, co jest dozwolone zgodnie z *Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2011/65/UE* w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym. Niewielka więc zawartość ołowiu w ogniwach perowskitowych również nie powinna być przeszkodą uniemożliwiającą produkcję tego typu ogniw.

Pomimo, że zawartość ołowiu jest bardzo mała i jego wydostawanie się do środowiska może być całkowicie wyeliminowane poprzez dobrą hermetyzację to jednak poszukuje się nowych bezołowiowych perowskitów [35]. Muszą one spełniać wiele wymagań pod względem ich właściwości optoelektronicznych, które powinny być zbliżone do tych, jakie mają znane perowskity ołowiowo-halogenkowe, takie jak prosta przerwa energetyczna, szerokość przerwy zapewniającą silną absorbcję dla światła widzialnego oraz dobre własności transportowe dziur i elektronów. Powinny być także nanoszone w niskich temperaturach z roztworów. Obiecujące są perowskity, w których ołów zastąpiony jest przez cynę. W 2014 r. zademonstrowano pierwsze ogniwa w oparciu o perowskity $MASnI_3$ [35] i $MASn(I_{1-x}Br_x)_3$ [36] o sprawnościach 6,4% i 5,73%, odpowiednio. Jednakże perowskity te nie są stabilne w powietrzu ponieważ Sn^{2+} utlenia się do Sn^{4+}. Ponadto SnI_2, który jest produktem ubocznym rozpadu perowskitu jest tak samo toksyczny jak PbI_2. Dlatego poszukuje się nowych materiałów perowskitowych, w których nie występowałyby Pb i Sn. Spośród wielu rodzin perowskitów i ich pochodnych największe nadzieje wiąże się z grupą perowskitów podwójnych tzw. *elpasolitów*. Elpasolit jest nazwą minerału K_2NaAlF_6, który został odkryty w miejscowości El Paso w Kolorado. Materiały te tworzą bardzo dużą grupę. Biorąc wszystkie możliwe kombinacje pierwiastków, które mogą utworzyć strukturę elpasolitu, można obliczyć, że obejmuje ona 9520 materiałów. Zakładając, że tylko mała część tych wszystkich materiałów będzie stabilna i równocześnie spełniała odpowiednie wymagania dotyczące właściwości optoelektronicznych, to i tak pozostanie jeszcze przypuszczalnie setki nieznanych jeszcze materiałów, które mogłyby być zastosowane w ogniwach. W grupie jest kilka materiałów, które aktualnie są badane pod kątem ich zastosowania w ogniwach. Są to materiały $Cs_2BiAgCl_6$, $Cs_2BiAgBr_6$ i $(MA)_2KBiCl_6$ [34]. Sprawności ogniw wykonanych na bazie tych

elpasolitów jest jeszcze dość mała i mieści się w zakresie 1,9-3,0 %. Ich największą zaletą w porównaniu do ogniw opartych na perowskitach ołowiowo-halogenkowych jest ich większa odporność na warunki środowiskowe. Poszukiwanie nowych materiałów z grupy perowskitów podwójnych – elpasolitów ze względu na dużą liczbę możliwych kombinacji składu materiałów musi być w pierwszej fazie badań oparte na metodach obliczeniowych w celu znalezienia takich materiałów, które by posiadały odpowiednie właściwości optoelektroniczne dla ogniw słonecznych. Badania te należą do najnowszych kierunków w fotowoltaice i można mieć nadzieję, że będą uzyskane w przyszłości stabilne i bezpieczne dla środowiska ogniwa słoneczne, pozbawione wad obecnych ogniw opartych na perowskitach ołowiowo-halogenkowych.

Podsumowanie

Ogniwa perowskitowe zaliczane są do grupy cienkowarstwowych, gdzie absorberem jest perowskit, najczęściej jodek ołowiowo metylo-amonowy, uzyskany w efekcie prostej syntezy chemicznej. Główną zaletą ogniw perowskitowych jest fakt, że do ich produkcji stosuje się zwykle nieskomplikowane metody niewymagające użycia specjalnej aparatury. Jedyną wadą obecnie wytwarzanych ogniw perowskitowych w skali laboratoryjnej jest brak stabilności, która w głównej mierze zależy od samego perowskitu. Dopiero rozwiązanie tego problemu umożliwi wdrożenie tych ogniw do produkcji.

Oprócz perowskitu, będącego absorberem, w ogniwie występują również inne warstwy odgrywające rolę transporterów nośników ładunku dodatniego (dziur) i ujemnego (elektronów) do elektrody. Warstwy te mogą oddziaływać destrukcyjnie na perowskit, jak i same mogą ulegać rozkładowi. Szczególnie niestabilny jest HTM będący najczęściej materiałem organicznym o strukturze amorficznej. Najbardziej popularnym spośród materiałów transportujących dziury jest tzw. Spiro-OMeTAD czyli małocząsteczkowy związek organiczny tzw., który należy dodatkowo domieszkować litem w celu uzyskania odpowiednio wysokiego przewodnictwa. Wszystkie rekordowo wysokie sprawności uzyskuje się dla tego typu materiału. Jego wadą jest jednak bardzo wysoka cena wynikająca z wielu skomplikowanych procesów w czasie jego syntezy. Dlatego prowadzi się badania nad zstąpieniem tego materiału przez nowe materiały, które by pozwalały na uzyskiwanie podobnych sprawności ale, które by zapewniały większą stabilność ogniw i równocześnie byłyby wytwarzane w mniej skomplikowany sposób.

Drugi problem ogniw perowskitowych związany z obecnością ołowiu może być rozwiązany przez dobrą hermetyzację modułu. Niewielka ilość ołowiu jest dopuszczalna w obecnie produkowanych modułach. Pomimo tego, prowadzi się poszukiwania nowego rodzajów perowskitów całkowicie pozbawionych ołowiu. Duże nadzieje wiąże się z grupą perowskitów podwójnych tzw. *elpasolitów*.

Podziękowania

Prace realizowana w ramach pracy statutowej (Zadanie 3) Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

Podziękowania dla Katarzyny Gawlińskiej i Zbigniewa Starowicza za wykonanie ogniw perowskitowych oraz dla Łukasza Majora za wykonanie badań strukturalnych przy użyciu mikroskopu TEM.

Literatura

1. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., 2009, *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*, J. Am. Chem. Soc., 131, 6050-6051.
2. Green M.A., Hishikawa Y., Dunlop E.D., Levi D.H., Hohl-Ebinger J., Ho-Baillie A.W.Y., 2018, *Solar cell efficiency tables (version 51)*, Progress in Photovoltaics 26, 3-12.
3. Green, M.A., 1982, Solar Cells, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.
4. Gao P., Gratzel M. and Nazeeruddin M.K., 2014, *Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications*, Energy Environ. Sci., 7, 2448–2463.
5. Salau A.M., 1980, *Fundamental absorption edge in PbI_2:KI alloys*, Sol. Energy Mater., 2, 327–332.
6. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., 2009, *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*, J. Am. Chem. Soc., 131, 6050–6051.
7. Im J.H., Lee C.R., Lee J.W., Park S.W., Park N.G., 2011, *6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell*, Nanoscale, 3, 4088–4093.
8. Kim H.S., Lee C.R., Im J.H., Lee K.B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.H., Moser J.E., Gratzel M., Park N.G., 2012, *Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%*, Sci. Rep., 2, 591.
9. Lee M M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J., 2012, *Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,* Science, 338, 643–647.
10. Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J., Leijtens T., Herz L.M, Petrozza A., Snaith H.J., 2013, *Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber*, Science, 342, 341-344.
11. Edri E., Kirmayer S., Henning A., Mukhopadhyay S., Gartsman K., Rosenwaks Y., Hodes G., Cahen D., 2014, *Why lead methylammonium tri-iodide perovskite-based solar cells require a mesoporous electron transporting scaffold (but not necessarily a hole conductor)*, Nano Lett. 14, 1000–1004.
12. Edri E., Kirmayer S., Mukhopadhyay S., Gartsman K., Hodes G., Cahen D., 2014, *Elucidating the charge carrier separation mechanism in $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ perovskite solar cells*, Nature Commun., 5, 3461.
13. Heo J.H., Im S.H., Noh J.H., Mandal T.N., Lim C.S., Chang J.A., Lee Y.H., Kim H.J., Sarkar A., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Seok S.I., 2013, *Efficient inorganic–organic hybrid*

heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, Nat. Photonics, *7*, 486-492.

14. Burschka J., Pellet N., Moon S.J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Gratzel M., 2013, *Sequential Deposition as a Route to¨ High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells*, Nature, 499, 316 –319.
15. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D., 2013, *Solar cell efficiency tables (version 42)*, Prog. Photovoltaics, 21, 827–837.
16. Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J., 2013, *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,* Nature, 501, 395–398.
17. Jeon Y.J., Lee S., Kang R., Kim J.E., Yeo, J.S., Lee S.H., Kim S.S., Yun J.M., Kim D.-Y., *Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility*, Scientific Reports, 4 : 6953, DOI: 10.1038/srep06953.
18. Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Seok S.I., 2014, *Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells*, Nature Materials, *13*, 897-903
19. Noh J.H., Im S.H., Heo J.H., Mandal T.N., Seok S.I., 2013, *Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells*. Nano Lett. 13, 1764–1769
20. 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, 1989-1987
21. 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, 8696-8699.
22. 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., Boyen, H.G., 2015, *Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite*, Adv. Energy Mater., 5(15), 1500477
23. Frost J.M., Butler K.T., Brivio F., Hendon C.H., Van Schilfgaarde M., Walsh, A., 2014, *Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells*, Nano Lett., 14, 2584–2590
24. Christian J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P.V., 2015, *Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified Air*, J. Am. Chem. Soc., *137*, 1530-1538.
25. 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., Grätze, M., 2016, *Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance*, Science, 354, 206-209
26. Christians J.A., Schulz P., Tinkham J.S., Schloemer T.H., Harvey S.P., de Villers B.J.T., Sellinger A., Berry J.J., Luther J.M., 2018, *Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability*, Nature energy, 3, 68–74.

27. 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
28. De Marco N., Zhou H., Chen Qi., Sun P., Liu Z., Meng L., Yao E.P., Liu Y., Schiffer A., Yang, Y., 2016, *Guanidinium: a route to enhanced carrier lifetime and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells, Nano Lett.*, 16, 1009–1016
29. Kubicki D., Prochowicz D., Hofstetter A., Saski, M., Yadav P., Bi D., Pellet N., Lewinski J., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., 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, 3345–3351
30. Wang Z., Lin Q., Chmiel F.P, Sakai N., Herz L.M., Snaith H.J., 2017, *Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites*, Nature Energy, 2, 17135
31. 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, 952-959
32. Zhang Y., Zhou Z., Ji F., Li Z., Cui G., Gao P., Oveisi E., Nazeeruddin M.K., Pang, S., 2018, *Trash into treasure: δ-FAPbI3 polymorph stabilized $MAPbI_3$ perovskite with power conversion efficiency beyond 21%*, Adv. Mater. 30, 1707143, 1-8
33. Christians J.A., Schulz P., Tinkham J.S., Schloemer T.H., Harvey S.P., Tremolet de Villers B.J., Sellinger A., Berry J.J., Luther J.M., 2018, *Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability*, Nature Energy, 3, 68–74
34. Giustino F., Snaith, H.J., 2016, *Toward lead-free perovskite solar cells*, ACS Energy Lett., 1, 1233–1240
35. Guarnera, S., Haghighirad, A.-A., Sadhanala, A., Eperon, G.E., Pathak, S.K., Johnston, M.B., et al. 2014, *Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications,* Energy Environ. Sci., 7, 3061–3068.
36. Hao, F., Stoumpos , C.C., Cao, D.H., Chang, R.P.H. and Kanatzidis, M.G., 2014, *Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells,* Nat. Photonics, 8, 489–494.

ZASTOSOWANIA TECHNOLOGII OSADZANIA WARSTW ATOMOWYCH (ALD) W FOTOWOLTAICE

Marek Godlewski

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, 02-668 Warszawa, Aleja Lotników 32/46

Wstęp

Przyrządy fotowoltaiczne (baterie słoneczne) umożliwiają generację elektryczności konwertując promieniowanie słoneczne bezpośrednio w prąd elektryczny. Generacja ta następuje w procesach o najmniejszej szkodliwości dla środowiska naturalnego. Ponadto baterie słoneczne wykorzystują energię słoneczną dostępną nam w ilościach wielokrotnie pokrywających zapotrzebowanie ludzkości na energię. Jest to jedyne znane nam przez źródło energii dostępne przez najbliższe kilka miliardów lat.

Pomimo tych oczywistych zalet obecne zastosowania baterii słonecznych są bardzo ograniczone, co wynika ze zbyt wysokiej ceny elektryczności przez nie produkowanej. Aby zmienić tę sytuację prowadzone są intensywne prace badawcze na całym świecie.

Najważniejszymi zadaniami stojącymi przed nauką są:
a) wprowadzenie do produkcji baterii słonecznych tańszych technologii
i
b) wprowadzenie do produkcji baterii słonecznych tańszych materiałów (na przykład poprzez opracowanie nowej generacji paneli fotowoltaicznych)

Prace te ukierunkowane są tak aby przełamać bariery ekonomiczne blokujące szybszy rozwój fotowoltaiki.

W tym opracowaniu opisane są prace mające na celu wyeliminowanie z obecnie produkowanych paneli baterii słonecznych przezroczystych warstw kontaktowych wykorzystujących ind (którego ceny rosną cały czas). Nad alternatywnymi warstwami

kontaktowymi pracuje obecnie wiele laboratoriów na świecie. Opracowuje się też alternatywne podejścia technologiczne, aby obniżyć koszty ich produkcji.

ALD (z języka angielskiego - Atomic Layer Deposition) jako technologia osadzania cienkich warstw

ALD jest samo-limitującym się procesem wzrostu polegającym na sekwencyjnym wprowadzaniu do komory wzrostu pulsów prekursorów reakcji, separowanych pulsami gazu neutralnego (azot, argon, etc…). W idealnym przypadku jeden cykl ALD (puls pierwszego prekursora - przedmuchanie komory wzrostu gazem neutralnym – puls drugiego prekursora – przedmuchanie komory wzrostu gazem neutralnym) powinien spowodować osadzenie monowarstwy danego związku. Najczęściej tak nie jest, w szczególności, jeśli używamy dużych molekuł jako prekursorów. Wtedy przyłączenie takiej molekuły do powierzchni rosnącej warstwy blokuje przyłączanie następnych i na wytworzenie jednej monowarstwy potrzeba jest kilku cykli ALD.

Jeśli ustawi się odpowiednie warunki procesu technologicznego (tak zwane okno wzrostu) warstwę o pożądanej grubości wytwarza się poprzez powtarzanie wielokrotnie cyklu ALD. Po kalibracji procesu technologicznego praktycznie nie potrzebujemy żadnych dodatkowych systemów kontroli osadzania warstw, a proces wzrostu jest samo-limitujący. To ułatwia osadzanie warstw o odpowiedniej wysokiej jakości i znacząco obniża koszty aparatury i tym samym osadzanych warstw.

Do istotnych zalet metody ALD należy możliwość użycia bardzo reaktywnych prekursorów (to znaczy gwałtownie reagujących ze sobą). W odróżnieniu od procesów CVD (CVD od chemical vapour deposition w języku angielskim) czy też MOCVD (Metalorganic CVD w języku angielskim) prekursory nigdy nie spotykają się w fazie gazowej. Reagują ze sobą wyłącznie na powierzchni rosnącej warstwy. Możliwe jest więc użycie prekursorów gwałtownie reagujących ze sobą i znaczące obniżenie temperatury wzrostu. Wysoka temperatura wzrostu nie jest potrzebna, aby aktywować termicznie reakcję prekursorów.

W przypadku ZnO umożliwiło to otrzymywanie warstw o wysokiej jakości krystalograficznej nawet dla temperatur rzędu 200 °C i poniżej [1,2]. Tym samym metoda ALD może konkurować z innymi nisko-temperaturowymi technologiami używanymi do osadzania warstw tego materiału. Na przykład ALD umożliwia osadzanie warstw ZnO dla temperatur podobnych do tych stosowanych przy rozpylaniu katodowym, którego zastosowanie opisane jest w pracy T. Minami [3].

Ważną zaletą metody ALD jest możliwość łatwego skalowania rozmiarów podłoża, możliwość jednorodnego pokrywania nawet warstw o bardzo rozbudowanej powierzchni (w tym struktur 3D) jak i jednoczesnego osadzania warstw na wielu podłożach. Te zalety powodują, że objętość osadzanych warstw może być rekordowo duża, choć samo tempo wzrostu jest relatywnie niskie, porównywalne do tego w procesie MBE (od Molecular Beam Epitaxy w języku angielskim).

Warstwy TCO wykonane metodą ALD

Wstęp

Przezroczyste przewodzące warstwy tlenków szeroko-przerwowych (TCO od nazwy w języku angielskim transparent conductive oxides) znajdują liczne zastosowania, w szczególności w optoelektronice i elektronice, a także w fotowoltaice. Do niedawna najważniejszym materiałem w tej grupie był tlenek indowo cynowy (In_2O_3:Sn, ITO). ITO znalazł szerokie zastosowania przy produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (jako przezroczysta górna elektroda), a także przy produkcji wybranych typów komórek fotowoltaicznych, jako górna przezroczysta elektroda. Niestety ind jest rzadkim metalem i jego masowe użycie spowodowało szybki wzrost ceny. To zapoczątkowało gwałtowne poszukiwanie alternatywnych materiałów TCO. Takimi materiałami są na przykład SnO_2, In_2O_3, ZnO i CdO najczęściej odpowiednio domieszkowane – w przypadku SnO_2 (SnO_2:Sb i SnO_2:F), w przypadku ZnO (ZnO:Al, ZnO:F i ZnO:Ga); lub przygotowane jako stopy - Cd_2SnO_4, $CdSnO_3$, $CdIn_2O_4$, Zn_2SnO_4, $MgIn_2O_4$, $CdSb_2O_6$ and $In_4Sn_3O_{12}$ [3-10].

W ostatnim okresie czasu większość prac dotyczy tlenku cynku, który ze względu na bardzo niskie koszty i dobre parametry zarówno elektryczne jak i optyczne jest najpoważniejszym konkurentem ITO.

Wymagane parametry warstw TCO – dlaczego ZnO?

Aby konkurować z ITO warstwy TCO powinny mieć odpowiednio niską rezystancję (co najmniej 10^{-3} Ωcm), jak i wysoką transmisję światła w zakresie od bliskiej podczerwieni do bliskiego nadfioletu (powyżej 80%). Aby osiągnąć takie parametry warstwy powinny być odpowiednio silnie domieszkowane (domieszkowanie rzędu 10^{20} cm^{-3}) i mieć przerwę energetyczną powyżej 3 eV, aby przepuszczać cały zakres promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi. Jeśli chodzi o domieszkowanie to znacząca większość badanych materiałów jest n-typu.

Wytworzone warstwy TCO powinny być odpowiednio stabilne w czasie, co w przypadku niestechiometrycznych binarnych tlenków może być trudne. Duże zainteresowanie warstwami domieszkowanymi ZnO wynika po części z dobrej ich

stabilności, nawet lepszej niż w przypadku warstw ITO [11,12]. Innym argumentem za stosowaniem warstw ZnO jest bioobojętność tego materiału. Aspekty środowiskowe (skażenie ciężkimi metalami) mogą wyeliminować zastosowania takich materiałów TCO jak CdO (CdO:In), Cd_2SnO_4, $CdSnO_3$ and $CdIn_2O_4$, które także rozważano jako alternatywne materiały TCO.

Bardzo szybko po skoncentrowaniu się na badaniach ZnO osiągnięto wymagane parametry elektryczne i optyczne. Najniższe rezystancje (rzędu 10^{-4} Ωcm) osiągnięto dla warstw domieszkowanych glinem ZnO:Al (AZO) i galem ZnO:Ga (GZO) [3].

Stosowane metody technologiczne – dlaczego ALD?

ZnO dla zastosowań TCO wytwarzano przy użyciu szeregu technik, włączając tak „orientalne jak VAPE (vacuum arc plasma evaporation) [13], MOMBD (metal organic molecular beam deposition) [12] lub MOCVD (metal organic chemical vapour deposition) [14]. Większość grup stosowała rozpylanie katodowe [11] i PLD (Pulsed Laser Deposition) [15]. Stosowano także pyrolizę (spray pyrolysis) i metodę zol-żel. Z tych licznych użytych technologii praktycznie tylko rozpylanie katodowe i, jak stwierdzone jest w obecnym opracowaniu, ALD [1,2] ma znaczenie praktyczne i może być zastosowane w produkcji komórek fotowoltaicznych. Jednakże w przypadku przezroczystej fotowoltaiki powyższe stwierdzenie może być kwestionowane.

Aby otrzymać warstwy TCO na bazie ZnO w procesie ALD można stosować zarówno prekursory nieorganiczne [16] jak i organiczne [1,2,17,18]. W tym pierwszym przypadku do osadzania tlenku cynku jako prekursor cynku można użyć chlorku cynku. W drugim przypadku najlepsze parametry elektryczne warstw otrzymano stosując albo dimetylocynk (DMZn) albo dietylocynk (DEZn, $Zn(C_2H_5)_2$). W obu przypadkach, jako prekursor tlenu użyto dejonizowanej wody [1,2]. Warstwy ZnO otrzymywano w procesie podwójnej wymiany, co wytłumaczone jest poniżej dla procesów z użyciem dietylocynku:

$$Zn(C_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow ZnO + 2C_2H_6$$

Typowe parametry takiego procesu wzrostu ALD podane są w pracach oryginalnych [1,2]. W szczególności, kiedy jako prekursor cynku zastosowano DMZn możliwe było obniżenie temperatury wzrostu do temperatury bliskiej pokojowej zachowując jednocześnie wysoką jakość osadzanych warstw [18]. Alternatywnie do procesu wzrostu ALD można zastosować octan cynku. W każdym z powyższych procesów prekursorem tlenu jest woda dejonizowana.

Możliwe były dwie strategie, aby osadzić warstwy ZnO o wymaganej (dla zastosowań TCO) koncentracji swobodnych elektronów, czyli warstwy o koncentracji swobodnych elektronów w temperaturze pokojowej pomiędzy 10^{19}– 10^{20} cm^{-3}.

Pierwsza polegała na doborze temperatury wzrostu i niestechiometrii warstw [1,2,19-21]. Warstwy niestechiometryczne mają duże koncentracje międzywęzłowego cynku lub/i luk tlenowych, które są płytkimi donorami w sieci ZnO.

Z tej przyczyny użycie ALD okazało się bardzo interesujące. Wynika to z raportowanych przez Minami [3] trudności w kontrolowaniu utlenienia cynku. Cynk w atmosferze utleniającej jest znacznie aktywniejszy niż cyna lub ind, co oznacza kłopoty we wzroście niskooporowych warstw ZnO w przypadku użycia rozpylania katodowego. W przypadku tego typu procesu osadzania warstw TCO stosowana jest właśnie taka atmosfera. Tego typu problemów nie obserwowano w przypadku warstw wzrastanych w procesie ALD. Poprzez dobór parametrów procesu ALD możliwe jest otrzymywanie warstw z szerokim zakresem koncentracji swobodnych elektronów – od warstw oporowych do warstw o przewodnictwie metalicznym.

Wysokiej jakości warstwy ZnO otrzymane były dla relatywnie niskich temperatur wzrostu [1]. Obserwowane ruchliwości elektronów były w zakresie 10 - 50 cm^2/Vs, nawet dla relatywnie cienkich polikrystalicznych warstw (warstw o grubości rzędu 100 nm). Warstwy te wykazywały transparencję światła widzialnego i bliskiego nadfioletu powyżej 90 %, czyli porównywalną lub nawet lepszą od tej raportowanej dla ITO.

Warstwy niestechiometryczne mogą być niestabilne w czasie. Dlatego też lepszą stabilność spodziewano się osiągnąć dla warstw ZnO domieszkowanych glinem, galem, indem lub fluorem. Tym samym opracowano metodę domieszkowania warstw ZnO na przykład glinem w procesie ALD. W tym przypadku warstwy domieszkowane można wytworzyć poprzez zastępowanie co któregoś cyklu prekursora cynkowego pulsem prekursora glinu. Temperaturę wzrostu należy tak dobrać, aby możliwa była dyfuzja glinu do warstw tlenku cynku. Tak dobierając parametry wzrostu otrzymano silnie domieszkowane (o przewodnictwie metalicznym) warstwy ZnO:Al, czyli AZO.

Istotne było porównanie właściwości takich warstw z warstwami otrzymanymi w procesie rozpylania katodowego. Te drugie nie są stabilne w wyższych temperaturach w wyniku dyfuzji glinu [22]. Również ruchliwość elektronów spadała bardzo szybko wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania glinem [23]. Tego typu efekty nie obserwowano w przypadku warstw AZO otrzymanych w procesie ALD.

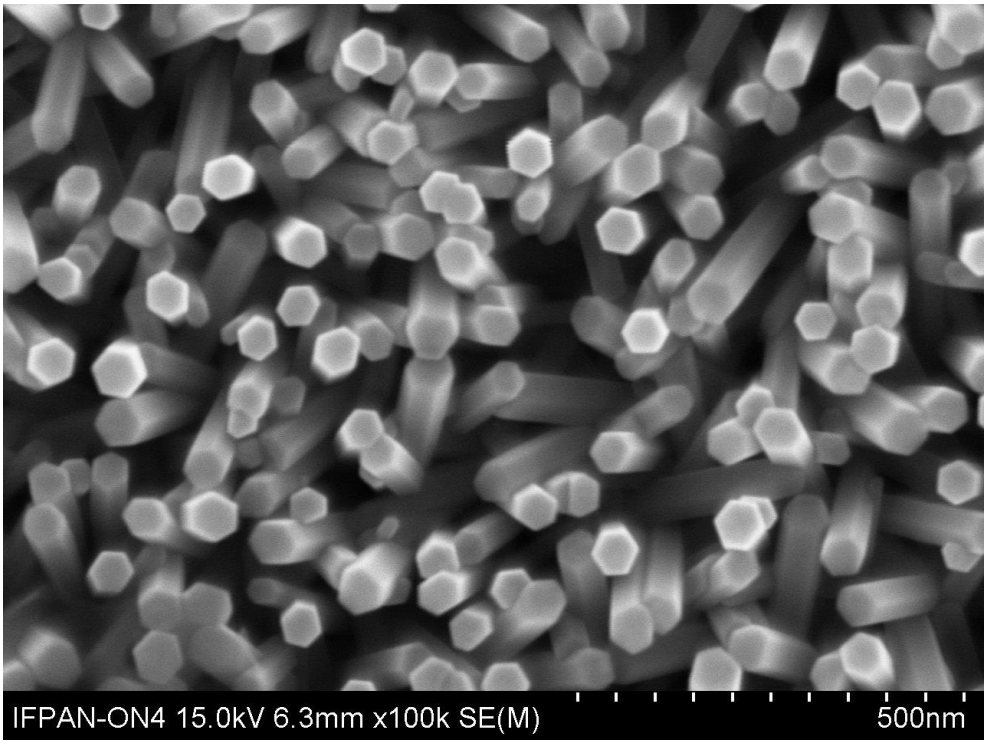
Strukturyzowane elektrody do zastosowań fotowoltaicznych

Aby poprawić “zbieranie” światła powierzchnia krzemu jest trawiona (teksturyzowana). Warstwa TCO i warstwy anty-refleksyjne są następnie osadzane na powierzchni tak strukturyzowanego krzemu. Proces strukturyzacji wymaga użycia agresywnych związków chemicznych (na przykład kwasu HF).

Użycie szkodliwych związków chemicznych może być wyeliminowane stosując opisaną w pracy [24] metodę wytwarzania nanosłupków ZnO. Słupki, kiedy osadzone na

powierzchni krzemu, istotnie poprawiają zbieranie światła przez strukturę fotowoltaiczną. Jednocześnie, oprócz wyeliminowania toksycznego procesu strukturyzacji krzemu, opracowany proces obniża koszty wytworzenia elektrody.

Istotne tu są zalety metody ALD umożliwiającej jednorodne pokrywanie nawet rozbudowanych powierzchni. Dla testowych komórek fotowoltaicznych zaobserwowano prawie 4% wzrost wydajności światła poprzez zastosowanie omówionej powyżej strukturyzowanej elektrody [25-27].



Rys. 1 Matryca nanosłupków ZnO wytworzona w procesie hydrotermalnym.

Struktury hybrydowe ZnO/materiał organiczny

Struktury polimerowe mogą zrewolucjonizować elektronikę, optoelektronikę i fotowoltaikę. Aby stało się to możliwe należy poprawić ich stabilność czasową. Testowano zarówno różne metody technologiczne jak i rozwiązania materiałowe, aby poprawić stabilność czasową struktur polimerowych. Skuteczne jest na przykład wytwarzanie struktur materiał organiczny/materiał nieorganiczny, w których materiał nieorganiczny działa jako bariera chroniąca wrażliwy materiał organiczny. ZnO jest jednym z najbardziej obiecujących materiałów do tych zastosowań [28]. To jednak zależy od metody wytwarzania/osadzania warstw ZnO. Jeśli użyto metody „spin-coating”

znacznie lepsze rezultaty osiągnięto dla warstw TiO_2 [29]. Porównując parametry warstw ZnO otrzymywanych w różnych procesach technologicznych Hu ze współpracownikami konkludował, że warstwy otrzymane w procesie zol-żel mają lepsze parametry od tych z rozpylania katodowego [30].

Aby poprawić parametry warstwy zabezpieczającej należało obniżyć koncentrację luk w ZnO. To luki (cynkowe i tlenowe) odpowiedzialne są za penetrację tlenu, grup OH i pary wodnej przez warstwę barierową do materiału organicznego obniżając jego trwałość. Istotną zaletą technologii ALD jest możliwość wzrostu warstw ZnO praktycznie pozbawionych luk [31]. To owocuje dobrą stabilnością warstw organicznych zabezpieczonych warstwami ZnO osadzanymi w nisko-temperaturowym procesie ALD [16,18]. Bardzo obiecujące wyniki zaobserwowano także dla Al_2O_3 jako warstwy barierowe.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę parametry warstw TCO ITO wcale nie jest bezkonkurencyjny. Raportowane oporności tych warstw (rzędu 1×10^{-4} Ωcm) są wyższe na przykład w porównaniu z 1×10^{-5} Ωcm dla domieszkowanych warstw ZnO wytworzonych w procesie PLD [15]. Niestety ten doskonały wynik (dla warstw ZnO) osiągnięto wyłącznie dla bardzo małych podłoży. Z punktu widzenia praktycznego ALD jest znacznie atrakcyjniejszą metodą osadzania warstw TCO i może konkurować z rozpylaniem katodowym. Szereg zalet tej metody technologicznej opisane są powyżej.

Podziękowania

Przedstawione badania były dofinansowane przez program NCN „Maestro” umowa nr. (2012/06/A/ST7/00398).

Literatura

1. Guziewicz E., Kowalik I.A., Godlewski M., Kopalko K., Osinniy V., Wójcik A., Yatsunenko S., Łusakowska E., Paszkowicz W., 2008, J. Appl. Phys. 103, 033515
2. Guziewicz E., Godlewski M., Krajewski T., Wachnicki Ł., Szczepanik A., Kopalko K., Wójcik-Głodowska A., Przeździecka E., Paszkowicz W., Łusakowska E., Kruszewski P., Huby N., Tallarida G., Ferrari S., 2009, J. Appl. Phys. 105, 122413
3. Minami T., 2005, Semicond. Sci. Technol. 20, S35–S44
4. Dawar A.L., Joshi J.C., 1984, J. Mater. Sci. 19, 1
5. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K., 1983, Thin Solid Films 102, 1
6. Hartnagel H.L., Dawar A.L., Jain A.K., Jagadish C., 1995, Semiconducting Transparent Thin Films (Philadelphia, PA: Institute of Physics Publishing
7. Enoki H., Nakayama T., Echigoya J., 1992, Phys. Status Solidi (a) 129, 181
8. Un'no H., Hikuma N., Omata T., Ueda N., Hashimoto T., Kawazoe H., 1993, Japan. J. Appl. Phys. 32, L1260
9. Yanagawa K., Ohki Y., Omata T., Hosono H., Ueda N., Kawazoe H., 1994, Appl. Phys. Lett. 65, 406
10. Minami T., Takeda Y., Takata S., Kakumu T., 1997, Thin Solid Films 308–309, 13
11. Minami T., Sato H., Nanto H., Takata S., 1989, Thin Solid Films 176, 277
12. Sato H., Minami T., Takata S., Miyata T., Ishii M., 1993, Thin Solid Films 236, 14
13. Uramoto J., 1979, Res. Rep. Inst. Plasma Phys. IPP 406
14. Gordon R.G., 2000, MRS Bull. 25, 52
15. Suzuki A., Matsushita T., Wada N., Sakamoto Y., Okuda M., 1996, Japan. J. Appl. Phys. 35, L56
16. Katsia E., Huby N., Tallarida G., Kutrzeba-Kotowska B., Perego M., Ferrari S., Krebs F.C., Guziewicz E., Godlewski M., Łuka G., 2009, Appl. Phys. Lett. 94, 143501
17. Stakhira P.Y., Pakhomov G.L., Cherpak V.V., Volynyuk D., Łuka G., Godlewski M., Guziewicz E., Hotra Z.Yu., 2010, Cent. Eur. J. Phys. 8, 798
18. Godlewski M., Guziewicz E., Gierałtowska S., Łuka G., Krajewski T., Wachnicki Ł., Kopalko K., 2009, Acta Phys. Polonica A116, Suppl. S-19
19. Godlewski M., Guziewicz E., Łuka G., Krajewski T., Łukasiewicz M., Wachnicki Ł., Wachnicka A., Kopalko K., Sarem A., Dalati B., 2009, Thin Solid Films 518, 1145
20. Szczepanik A., Wachnicki Ł., Godlewski M., Guziewicz E., Kopalko K., Janik E., Łusakowska E., Czerwiński A., Płuska M., Yatsunenko S.A., 2009, J. Phys: Conf. Ser. 146, 012017
21. Janik E., Wachnicka A., Wachnicki Ł., Guziewicz E., Godlewski M., Kret S., Zaleszczyk W., Dynowska E., Presz A., Karczewski G., Wojtowicz T., 2010, Nanotechnology 21, 015302
22. Bosio A., Romeo N., Mazzamuto S., Canevari V., 2006, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 52, 247
23. Ellmer K., Mientus R., 2008, Thin Solid Films 516, 5829

24. Witkowski B.S., Wachnicki L., Gierałtowska S., Dluzewski P., Szczepanska A., Kaszewski J., Godlewski M., 2014, Int. J. Nanotechnol., Vol. 11, Nos. 9/10/11
25. Jacak W., Popko E., Henrykowski A., Zielony E., Luka G., Pietruszka R., Witkowski B., Wachnicki L., Godlewski M., Chang L-B., Jeng M-J., 2016, Solar Energy Materials & Solar Cells 147, 1–16
26. Pietruszka R., Schifano R., Krajewski T.A., Witkowski B.S., Wachnicki L., Zielony E., Gwozdz K., Bieganski P., Placzek-Popko E., Godlewski M., 2016, Solar Energy Materials & Solar Cells 147, 164–170
27. Pietruszka R., Witkowski B.S., Zielony E., Gwozdz K., Placzek-Popko E., Godlewski M., 2017, Solar Energy 155, 1282–1288 (2017).
28. Gonzalez-Valls I., Lira-Cantu M., 2009, Energy Environ. Sci. 2, 19
29. Krebs F.C., 2008, Solar Energy Materials & Solar Cells 92, 715
30. Hu J., Wu Z., Wei H., Song T., Sun B., 2012, Org. Electron. 13, 1171
31. Krajewski T., Guziewicz E., Godlewski M., Wachnicki Ł., Kowalik I.A., Kopalko K., Wójcik A., Osinniy V., Guziewicz M., 2009, Microelectron. J. 40, 293

ANALIZY i RAPORTY

ANALIZA SWOT DLA POLSKIEJ BRANŻY PV W 2018 ROKU

Niniejsza analiza została opracowana w oparciu o informacje pochodzące z ankiet ewaluacyjnych *ex post* wypełnionych przez uczestników Krajowej Konferencji Nauki i Przemysłu „Fotowoltaika 2020” w dniach 12-15 kwietnia 2018 roku w Rytrze.

W Konferencji wzięło udział 50 przedstawicieli małych, średnich oraz dużych przedsiębiorstw krajowego sektora PV, 50 pracowników naukowych podejmujących w swoich badaniach zagadnienia z obszaru PV oraz 20 doktorantów, których tematyka prac doktorskich dotyczy sensu largo zagadnień związanych z fotowoltaiką.

Sformułowania, wyrażenia oraz oceny przyjęte w analizie zostały wprowadzone *expressis verbis* z ww. ankiet ewaluacyjnych. Uwagi w nawiasach pochodzą od Komitetu Redakcyjnego niniejszego opracowania i stanowią logiczne rozwinięcie skrótów myślowych zawartych w opisie czynników silnych i słabych stron, szans oraz zagrożeń dla polskiej branży PV. Wybrano najważniejsze, najciekawsze oraz najczęściej powtarzające się propozycje. Czynniki te dotyczą różnych rodzajowo okoliczności i faktów, składających się na barwną mozaikę szybko rozwijającego się sektora fotowoltaiki polskiej (tj. technologiczne, prawne, ekonomiczne, geograficzne etc.), które stanowią zróżnicowane punkty odniesienia dla producentów, instalatorów, prosumentów, jednostek naukowych oraz innych podmiotów będących aktorami branży. Zostały one następnie wykorzystanie w zamieszczonych pod tabelą próbach odpowiedzi na pytania: 1) czy mocne strony krajowej branży PV pozwolą wykorzystać otwierające się przed nią szanse? 2) czy słabości sektora mogą uniemożliwić zdyskontowanie tych szans? 3) czy mocne strony polskiej fotowoltaiki pozwolą na wyjście obronną ręką w konfrontacji z zagrożeniami? 4) czy słabe strony branży pogłębiają realne zagrożenia?

ANALIZA SWOT POLSKIEJ BRANŻY PV

Silne strony	Słabe strony
1) Silne (merytorycznie) jednostki naukowe zapewniające wysoką jakość wsparcia krajowego sektora PV 2) Przedsiębiorstwa w branży silnie zorientowane na inwestycje w B+R	1) Brak (systemu) certyfikacji wyrobów 2) Brak autonomii produkcyjnej - uzależnienie od dostawców zagranicznych

3) (Stosunkowo) duża liczba ekspertów w krajowej branży PV 4) Szybko rozwijająca się polska branża PV 5) Nowe firmy sektora ukierunkowane na sukces rynkowy 6) Otwartość na innowacje implikująca inwestycje w instalacje bardzo nowoczesnych i zarazem wydajnych systemów 7) Sektor PV „przyciąga” entuzjastów zmiany systemowej w energetyce 8) Dobry poziom technologiczny (czołowych graczy krajowego rynku PV) 9) Duża liczba realizowanych w branży projektów B+R+I ukierunkowanych na wdrożenia	3) Brak/niewielkie dofinansowanie do procesów tworzenia małych farm fotowoltaicznych 4) Nieaktualna tematyka badawcza na części uczelni 5) Ignorowanie aspektów jakościowych (przez część producentów) 6) Mała konkurencyjność polskich firm sektora PV w konfrontacji z konkurencją europejską 7) Brak systemowego podejścia do energetyki rozproszonej 8) Rozproszenie krajowej branży PV skutkujące brakiem wspólnego głosu (lobbingu) środowiska (sektora) 9) Psucie rynku (wewnętrznego) przez produkty niskiej jakości 10) Brak dużych graczy w krajowym sektorze PV inicjujących oraz rozwijających duże, przełomowe i przyszłościowe projekty 11) Zbyt mała liczba projektów badawczych o charakterze praktycznym 12) Brak parku technologicznego do produkcji ogniw fotowoltaicznych od podstaw 13) Skomplikowany system wsparcia finansowego 14) Niewystarczające warunki nasłonecznienia
Szanse	**Zagrożenia**
1) Inwestycje w nowe technologie (firm z sektora PV) 2) Wzrost liczby przedsiębiorstw branży PV 3) Promocja oferty polskiej branży PV na rynku międzynarodowym 4) Wzrost świadomości społeczeństwa	1) Nieodpowiednia legislacja/niestabilność prawa 2) Rosnące koszty badań 3) Lobby węglowe 4) Wysokie koszty zakupu systemów PV

5) Smog, zanieczyszczenie powietrza 6) Wzrost zapotrzebowania ze strony przemysłu na innowacje 7) Wzajemna świadomość nauki i przemysłu o konieczności komplementarnej współpracy bilateralnej w celu wprowadzania na rynek wewnętrzny i rynki zewnętrzne innowacyjnych procesów, produktów i usług 8) Stopniowe bogacenie się społeczeństwa polskiego w ostatnich latach, jako czynnik stymulujący sprzedaż systemów PV 9) Bardzo duże środki finansowe dedykowane wsparciu PV w programach pomocowych (POIR 2014-2020, HORIZON 2020) oraz w kolejnej perspektywie finansowej UE 10) Implementacja dyrektyw środowiskowych (UE)	5) Kontynuacja (przez jednostki naukowe) tematów nieodpowiadających aktualnym trendom 6) Brak dostępu do taniego kapitału inwestycyjnego 7) Groźba „zabetonowania” modelu energetyki korporacyjnej w razie budowy elektrowni jądrowej 8) Koncentracja na obniżaniu ceny instalacji kosztem jakości i bezpieczeństwa 9) „Mordercza” konkurencja z Azji 10) Utrzymywanie się wysokich kosztów inwestycyjnych w branży PV

Tak ujęte kluczowe czynniki analizy dają podstawę do próby odpowiedzi na pytania, które w klasycznej analizie SWOT (od endogenicznych czynników i barier do egzogenicznych szans i zagrożeń) pozwalają na przyjęcie scenariuszy rysujących się przed polską branżą PV.

W pierwszej kolejności wydaje się, że takie **najważniejsze czynniki (mocne strony) branży**, jak: silne merytorycznie jednostki naukowe zapewniające wysoką jakość wsparcia polskiego sektora PV, przedsiębiorstwa branży zorientowane na inwestycje w B+R, duża liczba ekspertów , dobry poziom technologiczny czołowych graczy krajowego rynku PV oraz duża liczba realizowanych w branży projektów B+R+I ukierunkowanych na wdrożenia **zdecydowanie urealniają zdyskontowanie kluczowych szans dla branży**, za jakie uznać należy: inwestycje w nowe technologie firm z sektora PV, promocję oferty polskiej branży PV na rynku międzynarodowym, smog (prawem paradoksu będący szansą dla branży), wzrost zapotrzebowania ze strony przemysłu na innowacje, krajowe oraz wspólnotowe środki publiczne przeznaczone na finansowanie prac B+R w fotowoltaice oraz szanse wynikające z konieczności implementacji dyrektyw środowiskowych (UE). Analizując opisane czynniki w obszarze słabych stron sektora, można następnie postawić tezę, że **słabości branży nie prowadzą wprost do**

zablokowania wykorzystania jej szans. Niemniej jednak, najważniejsze słabe strony polskiej fotowoltaiki, takie jak: brak autonomii produkcyjnej - zależność od dostawców zagranicznych, skomplikowany system wsparcia finansowego czy też nieaktualna tematyka badawcza na części polskich uczelni **są czynnikami spowalniającymi rozwój sektora.** Z kolei **realne zagrożenia dla tego rozwoju**, spośród których na plan pierwszy wysuwają się: nieodpowiednia legislacja/niestabilność prawa, wpływy i potencjał lobby węglowego, wysokie koszty zakupu systemów PV, brak dostępu do taniego kapitału inwestycyjnego, nadanie w strategicznej polityce Kraju priorytetu dla energetyki jądrowej oraz silna konkurencja producentów azjatyckich **wydają się w chwili obecnej dominować nad mocnymi stronami branży**.

Tytułem uzupełnienia nadmienić należy, że **skala zagrożeń, jako czynników obiektywnych jest tak duża, że słabe strony branży raczej nie mają dodatkowego wpływu na te procesy**.

ANALIZA OTOCZENIA SPOŁECZNO-GOSPODARCZEGO

(analiza makro-otoczenia) branży PV w Polsce w 2018 roku

Czynniki otoczenia	Wpływ na rozwój branży
Polityczne 1) Wsparcie branży PV w strategicznych dokumentach politycznych krajowych oraz europejskich 2) Zobowiązania międzynarodowe RP 3) Stabilność systemu politycznego	Dywersyfikacja źródeł pozyskiwania energii jest jednym z warunków stabilnego **bezpieczeństwa energetycznego każdego kraju** wysokorozwiniętego. Imperatyw ten implikuje konieczność wspierania rozwoju sektora odnawialnych źródeł energii, w tym zwłaszcza fotowoltaiki. Drugim, równie istotnym czynnikiem wpływającym na konieczność wzmocnienia tego wsparcia jest **ochrona środowiska naturalnego**. Zgodnie z informacjami przedstawionymi na portalu Urzędu Regulacji Energetyki*: Rozwój wytwarzania energii elektrycznej w odnawialnych źródłach wynika z potrzeby ochrony środowiska oraz wzmocnienia bezpieczeństwa energetycznego. Celem działań w tym zakresie jest zwiększenie wytwarzania energii ze źródeł odnawialnych, wspieranie rozwoju technologicznego i innowacji, tworzenie możliwości rozwoju regionalnego oraz większe bezpieczeństwo dostaw energii zwłaszcza w skali lokalnej.* [36] Zobowiązania przyjęte przez Rzeczpospolitą Polską na mocy podpisanych umów międzynarodowych (m.in. pakiet klimatyczny) nakładają na nasz Kraj obowiązek zwiększenia udziału OZE w zużyciu energii do 15% do 2020 roku. Zgodnie z deklaracją przyjętą na ww. portalu: *Dążenie do zwiększenia udziału tych źródeł w bilansie produkcji energii elektrycznej w kraju, ze względu na wysokie koszty inwestycji **wymaga stosowania odpowiednich systemów wsparcia**, będących gwarancją ich systematycznego rozwoju.*

[36] https://www.ure.gov.pl/pl/rynki-energii/energia-elektryczna/odnawialne-zrodla-ener/4762,Odnawialne-Zrodla-Energii.html (data pobrania: 03/07/2018)

	Kluczowe dokumenty strategiczne przyjęte na poziomie europejskim oraz krajowym **eksponują konieczność wspierania wytwarzania energii z jej odnawialnych źródeł**. W dwóch pierwszych wymienionych poniżej (*Strategia Europa 2020 oraz Strategia na rzecz odpowiedzialnego rozwoju do roku 2020*) wymienia się kategorię OZE bez wskazywania wprost na fotowoltaikę, natomiast w *Systemie Krajowych Inteligentnych Specjalizacji* zajmuje już ona bardzo mocną pozycję. 1) *EUROPA 2020 - Strategia na rzecz inteligentnego i zrównoważonego rozwoju sprzyjającego włączeniu społecznemu* (znana szerzej także, jako: *Strategia Europa 2020*) [37] . Jednym z trzech podstawowych priorytetów przyjętych w tym dokumencie jest rozwój zrównoważony: **wspieranie gospodarki efektywniej korzystającej z zasobów, bardziej przyjaznej środowisku i bardziej konkurencyjnej**. W zakresie celów strategicznych UE określonych w tym dokumencie kluczowe dla sektora OZE (w tym PV) jest przyjęcie zasady „20/20/20” w zakresie klimatu i energii, tj. zasady zakładającej redukcję emisji dwutlenku węgla co najmniej o 20% w porównaniu z poziomem z 1990 roku (lub, jeśli pozwolą na to warunki, nawet o 30%), **zwiększenie udziału odnawialnych źródeł energii w całkowitym zużyciu energii do 20%** oraz zwiększenie efektywności wykorzystania energii o 20%. Komisja Europejska sformułowała następnie siedem tzw. projektów przewodnich, wśród których wymieniono m.in. temat ***„Europa efektywnie korzystająca z zasobów” – projekt na rzecz uniezależnienia wzrostu gospodarczego od wykorzystania zasobów, przejścia na gospodarkę niskoemisyjną, większego wykorzystania odnawialnych źródeł energii, modernizacji transportu oraz propagowania efektywności energetycznej***. W Strategii Europa 2020 przyjęto także estymację

[37] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=celex%3A52010DC2020 (data pobrania: 7/07/2018)

	pozytywnego wpływu rozwoju sektora OZE dla całego rynku wewnętrznego UE: *„Osiągnięcie celów w zakresie energii pozwoliłoby nam zaoszczędzić do 2020 r. 60 mld EUR na imporcie ropy naftowej i gazu. Nie są to tylko oszczędności finansowe: chodzi też o nasze bezpieczeństwo energetyczne. Dalsza integracja europejskiego rynku energii może przynieść dodatkowe 0,6% do 0,8% PKB. Dzięki osiągnięciu celu UE mówiącego o 20% energii ze źródeł odnawialnych moglibyśmy stworzyć w UE ponad 600 000 miejsc pracy. Jeśli dodamy do tego cel dotyczący 20% efektywności energetycznej, można mówić już o milionie nowych miejsc pracy.”* [38] Z kolei na poziomie wykonawczym zadania dla samej Komisji Europejskiej wyznaczone przez Strategięw perspektywie do 2020 roku to m.in.: *wspieranie odnawialnych źródeł energii na jednolitym rynku.*[39] 2) *Plan na rzecz odpowiedzialnego rozwoju (tzw. Plan Morawieckiego)* – dokument kładzie stosunkowo duży nacisk na wykorzystanie zasobów pochodzących z odnawialnych źródeł energii. Plan ustanawia także jeden z celów strategicznych - **uniezależnienie od importu energii**, którego istotnym instrumentem realizacji mają być **OZE oraz energetyka obywatelska (rozwój elektrowni przydomowych)**. Uszczegółowieniem Planu na poziomie wykonawczym jest *Strategia na rzecz odpowiedzialnego rozwoju do roku 2020 (z perspektywą do 2030 r.)* przyjęta przez Radę Ministrów w dniu 14 lutego 2017 roku. [40] Strategia w Rozdziale 2 *Rozwój infrastruktury technicznej i kompetencji dla „Przemysłu 4.0”* zakłada, że przebudowa i integracja infrastruktury w oparciu o prognozy rozwoju rynku winna nastąpić przy dużym udziale OZE.[41] W dalszej części tego dokumentu zauważono: *Źródła OZE, w kontekście problemów, są w większości źródłami niesterowalnymi, jednak z unijnej*

[38] Ibidem
[39] Ibidem
[40] https://www.miir.gov.pl/strony/strategia-na-rzecz-odpowiedzialnego-rozwoju/plan-na-rzecz-odpowiedzialnego-rozwoju/, data pobrania 7/07/2018
[41] https://www.miir.gov.pl/media/48672/SOR.pdf, data pobrania 9/07/2018

	perspektywy są szansą na uregulowanie problemów środowiskowych i niezależność energetyczną tych państw, które odczuwają deficyt własnych naturalnych zasobów energetycznych. Kierunkiem i motorem rozwojowym państw odczuwających deficyt źródeł wytwórczych jest w takim przypadku dotowanie m.in. instalowania nowych źródeł OZE. [42] W omawianej strategii rozwoju OZE stanowią jednak wyłącznie element subsydiarny krajowego systemu energetycznego - *Koniecznym jest (…) zapewnienie możliwości bilansowania i współdziałania źródeł OZE z innymi źródłami, niepodlegającymi ograniczeniom ze strony sił natury, bardziej efektywnymi, stabilnymi i łatwiej sterowalnymi. Oznacza to, że energetyka systemowa – która pozwala na uzyskanie oszczędności skali - będzie w dalszym ciągu konieczna, chociażby po to, aby zapewniać dostawy energii do obszarów deficytowych, czy gwarantować pewność zasilania lokalnego.* [43] Nawet jednak w takiej koncepcji rozwoju dokument tworzy systemowe ramy wsparcia dla rozwoju OZE: *Wzmocnienia wymaga również współpraca ośrodków badawczo-rozwojowych i naukowych z przemysłem energetycznym w obszarze rozwoju i komercjalizacji nowych technologii. Docelowo, innowacje w zakresie technologii OZE powinny prowadzić do powstania układów w pełni dyspozycyjnych wprowadzanych do sieci na zasadach rynkowych* i dalej: *W perspektywie do 2030 r. efektem tych działań będzie zapewnienie stabilności dostaw dla użytkowników, zmniejszenie zużycia energii pierwotnej i stopniowe, zgodne z celami UE, zwiększanie udziału OZE w bilansie energetycznym.* [44] Następnie w Rozdziale VIII *Obszary wpływające na osiągnięcie celów Strategii* w części dot. energii w katalogu działań niezbędnych do podjęcia w celu implementacji celów tej Strategii wprowadzono istotny zapis: ***Wprowadzenie mechanizmów regulacyjnych oraz prawnych***

[42] Ibidem
[43] Ibidem
[44] Ibidem

	zwiększających stabilność pracy źródeł odnawialnych oraz wzrost znaczenia stabilnych źródeł OZE, który potwierdza wprost powszechną w branży opinię o konieczności podjęcia pilnych prac nowelizacji ustawy o odnawialnych źródłach energii oraz jej aktów wykonawczych w kierunku wprowadzenia odpowiednich mechanizmów wspierających wytwarzanie energii pochodzącej z OZE. Wśród projektów o charakterze strategicznym w obszarze Energia wymieniono m.in. przedsięwzięcie *Energetyka rozproszona – projekt mający na celu rozwój wytwarzania energii elektrycznej i ciepła przy wykorzystaniu źródeł odnawialnych (OZE) na potrzeby społeczności lokalnej oraz tworzenie warunków regulacyjnych pozwalających na rozwój lokalnych obszarów zrównoważonych energetycznie – klastrów energii, spółdzielni energetycznych itp.* [45] W tym miejscu należy także odesłać do innych, dedykowanych strategii, takich jak *Krajowy Planu Działań w zakresie energii ze źródeł odnawialnych* oraz *Polityka Energetyczna Polski do 2030 roku*, które w swoich założeniach wspierają rozwój sektora OZE w Polsce. 3) *System Krajowych Inteligentnych Specjalizacji* – zaktualizowana w grudniu 2017 roku lista **w bardzo wyraźny sposób wyróżnia zagadnienia związane z fotowoltaiką**. Pojawia się ona w takich tematach (priorytetach) badawczych, jak: *a) Ogniwa fotowoltaiczne oparte na nowych materiałach* *b) Nowe technologie umożliwiające poprawę sprawności wytwarzania energii oraz innych cech eksploatacyjnych w konwencjonalnych ogniwach fotowoltaicznych* *c) Wykorzystanie innowacyjnych rozwiązań technologicznych* *w mikroźródłach fotowoltaicznych (w tym nowe materiały do zastosowań w fotowoltaice)* *d) Materiały i technologie fotowoltaiczne zintegrowane z obudową budynku*

[45] Ibidem

	e) Nowe zaawansowane materiały, nanomateriały i nanokompozyty do wysokowydajnego pozyskiwania energii fotowoltaicznej z wykorzystaniem krzemu mono- i polikrystalicznego oraz materiałów nieorganicznych i organicznych w zakresie wytwarzania ogniw perowskitowych i barwnikowych, z wykorzystaniem polimerów przewodzących oraz pokryć antyrefleksyjnych, zawierających cząstki, cienkie pokrycia, nanorurki węglowe i grafen, ciecze transferujące ciepło, materiały wielofazowe i receptory i ich kombinacje oraz innowacyjne technologie ich wytwarzania *f) Nowe technologie obróbki powierzchni szkła, elementów mikro- i optoelektronicznych oraz fotowoltaicznych oraz funkcjonalnych produktów wytwarzanych z tych materiałów, poprzez kształtowanie powierzchni i nanoszenie warstw m.in. nanostrukturalnych, poprzez fizyczne i chemiczne osadzanie z fazy gazowej (PVD/CVD), metodę zol-żel, teksturowanie laserowe, wytwarzanie powłok hybrydowych – organiczno-nieorganicznych oraz nowych technologii obróbki powierzchni materiałów polimerowych, włóknistych, poprzez utworzenie powłok gradientowych i samowykształcalnych, polimeryzację in situ, fizyczne i chemiczne osadzanie powłok z fazy gazowej (PVD/CVD), metodę zol-żel, EPD i ALD oraz powierzchniową obróbkę laserową, wraz z coraz szerszym zastosowaniem tych technologii na skalę przemysłową* *g) Wielkoformatowe organiczne ogniwa fotowoltaiczne cechujące się niskimi kosztami wytwarzania, prostotą procesu technologicznego, możliwością szybkiego drukowania na dużych powierzchniach, niewielką masą oraz elastycznością* *h) Polimery przewodzące oraz kompozytowe polimery przewodzące jako materiały na elastyczne elektrody w technologiach fotowoltaiki cienkowarstwowej oraz w technologiach bazujących na nowym materiale fotowoltaicznym – perowskitach* *i) Elastyczne ogniwa fotowoltaiczne i inne alternatywne źródła energii do zasilania elektroniki osobistej*

	j) Inteligentne opakowania jednostkowe z drukowanymi akumulatorami, OLED-ami i ogniwami fotowoltaicznymi umożliwiającymi odczyt różnych parametrów zawartości opakowań, przy jednoczesnym powstaniu nowych atrakcyjnych efektów wizualnych *k) Technologia ogniw fotowoltaicznych wykorzystujących krzem krystaliczny o radykalnie nowatorskiej, niestandardowej architekturze, np.: technologie cienkich krystalicznych podłoży, alternatywne (np. ciekłe) metody pasywacji, alternatywne metody zbierania prądu, struktury hybrydowe, itp.* *l) Technologia przeźroczystych warstw przewodzących oraz przeźroczystych półprzewodników typu n i p w zastosowaniu do fotowoltaiki oraz wyświetlaczy* *m) Technologia, wytwarzanie i testowanie modułów fotowoltaicznych, z wykorzystaniem szkieł o ulepszonych parametrach, tańszych enkapsulantach, do zastosowań w systemach zintegrowanych z budynkami.*[46] Stabilność systemu politycznego, jako czynnik potencjalnie wpływający na rozwój krajowego sektora PV jest również co do zasady czynnikiem sprzyjającym. Ewentualne zagrożenie stanowić może globalny kryzys ekonomiczny z jego długofalowymi konsekwencjami (np. ryzyko bankructwa najsłabszych członków Unii Europejskiej – vide: casus Grecji) oraz czynniki odśrodkowe w UE (vide: casus Brexit), co może implikować zmianę priorytetów przyjętych w Strategii Europa 2020. Nadmienić jednak należy, że interesy w zakresie wdrażania Europejskich Funduszy Strukturalnych oraz Inwestycyjnych, jako jednego z najbardziej istotnych elementów wsparcia finansowanego sektora PV w Polsce odpowiednio zabezpieczają stosowne zapisy Umowy Partnerstwa. **Mając na uwadze powyższe, można przyjąć, że czynniki z zakresu otoczenia politycznego, co do**

[46] http://www.miir.gov.pl/strony/aktualnosci/nowa-lista-17-krajowych-inteligentnych-specjalizacji-kis/

	zasady stwarzają szanse stabilnego rozwoju krajowej branży PV.
Ekonomiczne 1) Rozwój rynku PV 2) Możliwość uzyskania energetycznej niezależności ekonomicznej 3) Możliwość finansowania prac B+R w ramach dotacji publicznych - wsparcie branży PV w systemie krajowych oraz wspólnotowych środków publicznych	Rozwój krajowego rynku PV w dużej mierze zależy od tempa wzrostu innowacji i zapotrzebowania generowanego przez kluczowych zagranicznych graczy branży. Przełomowe rozwiązania wdrażane przez takie firmy, jak Solar City (Tesla) pozwalają postawić tezę, że **solarna rewolucja energetyczna zmieni oblicze świata w nadchodących dekadach**.[47] Niestety Polska nie należy do ważnych uczestników tych procesów nawet na europejskim rynku PV. Zgodnie z danymi przedstawionymi w specjalistycznym raporcie *Rynek Fotowoltaiki w Polsce 2017*[48]: *We wszystkich krajach Unii Europejskiej na koniec 2016 roku było już 102,5 GW mocy zainstalowanej* *w fotowoltaice, z czego udział Polski, gdzie wg IRENA*[49] *moc zainstalowana PV wynosi 99 MW, co stanowi znikome 0,1 %. Biorąc pod uwagę wszystkie kraje UE pod względem łącznej mocy zainstalowanej PV Polska znalazła się na 20 miejscu (na 28 krajów). Kiedy jednak wziąć pod uwagę moc zainstalowaną w przeliczeniu na jednego mieszkańca, Polska znajduje się już na trzecim miejscu od końca z wynikiem 2,6 W/osobę po Łotwie oraz Irlandii, przy średniej unijnej - 121,7 W/osobę . (...).* ***Znacznie wyższą wartość tego wskaźnika od Polski mają kraje o porównywalnym lub nawet mniejszym nasłonecznieniu****. Zarówno pod względem mocy zainstalowanej na mieszkańca czy też łącznej mocy zainstalowanej w PV, na pierwszym miejscu, ze znaczną przewagą do pozostałych krajów UE znajdują się Niemcy, gdzie sama fotowoltaika to prawie 41 GW (czyli praktycznie tyle, ile wynosi moc zainstalowana w krajowym systemie energetycznym), a na jednego mieszkańca przypada tam ponad 500 W. (...)* ***Moc zainstalowanej fotowoltaiki w Polsce przyrasta znacznie wolniej niż w krajach będących zarówno na wyższym jak i niższym***

[47] https://www.tesla.com/energy
[48] *Rynek Fotowoltaiki w Polsce 2017*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2017
[49] Międzynarodowa Agencja Energii Odnawialnej (International Renewable Energy Agency – IRENA) (przypis red.)

	poziomie rozwoju gospodarczego.[50] Biorąc, zatem pod uwagę opisane opóźnienia, konieczność niwelowania niekorzystnych różnic w stosunku do innych krajów członkowskich UE, winna być czynnikiem stymulującym szybki rozwój branży. Możliwość uzyskania energetycznej niezależności ekonomicznej (przynajmniej częściowej) w skali prosumenta jest jednym z najważniejszych czynników stymulujących rozwój branży krajowej. Potencjał ten znajduje także poczesne miejsce w wyżej wymienionych dokumentach strategicznych, gdzie zagadnienie to zostało opisane szerzej. Analizując możliwość finansowania prac B+R w ramach dotacji publicznych (wsparcie branży PV w systemie krajowych oraz wspólnotowych środków publicznych) należy wskazać w pierwszej kolejności możliwości wynikające z Programów Operacyjnych Perspektywy Finansowej UE 2014-2020 (z terminem kwalifikowalności wydatków do 31 grudnia 2023 roku). Programy te w przeważającej części ukierunkowane są na finansowanie badań przemysłowych i prac rozwojowych prowadzących do wdrożeń innowacji produktowych lub procesowych (obligatoryjnych) oraz marketingowych i organizacyjnych (subsydiarnie). Przedsiębiorstwa krajowej branży PV dobrze wykorzystają te szanse, a na listach wniosków skierowanych do dofinansowania bardzo często pojawiają się ambitne projekty B+R+I kreujące innowacje w wymiarze co najmniej krajowym. Możliwość finansowania takich prac pojawia się zwłaszcza w Programie Operacyjnym Inteligentny Rozwój, ale także w Regionalnych Programach Operacyjnych. Środki krajowe można pozyskiwać także np. z dedykowanych działań Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska lub Wojewódzkich Funduszy Ochrony Środowiska. Możliwość współfinansowania prac B+R w fotowoltaice na poziomie europejskim otwierają z

[50] *Rynek Fotowoltaiki w Polsce 2017*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2017

	kolei konkursy ogłaszane w ramach Programu Horizon 2020. **Czynniki ekonomiczne, takie jak rozwój rynku PV, możliwość uzyskania energetycznej niezależności ekonomicznej, możliwość finansowania prac B+R w ramach dotacji publicznych - stwarzają korzystne otoczenie dla rozwoju krajowej branży PV, której pozycja na rynku europejskim i globalnym jest zdecydowanie słabsza od potencjału i aspiracji.**
Społeczne 1) Społeczna świadomość znaczenia PV 2) Absorbcja nowych rozwiązań przez konsumentów (prosumentów)	Społeczna świadomość znaczenia fotowoltaiki w Polsce stale rośnie. Kluczowe wydają się tutaj działania takie, jak programy popularnonaukowe, informacje w Internecie, gminne programy wspierające montaż fotowoltaiki, promocja potencjału PV prowadza przez przedsiębiorstwa z branży oraz kompleksowe działania podejmowane przez takie podmioty, jak m.in. warszawskie Polskie Towarzystwo Fotowoltaiki, Magazyn „Fotowoltaika”, Laboratorium Fotowoltaiczne Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk i inne. Podmioty te aktywnie uczestniczą w dystrybucji informacji o dorobku polskiej i światowej fotowoltaiki, organizacji specjalistycznych konferencji, szkoleń i warsztatów, opiniowaniu aktów prawnych dot. branży, wspólnej organizacji działań sektora etc. Absorbcja nowych rozwiązań w sektorze postępuje stosunkowo szybko, zarówno wśród producentów, jak i odbiorców (użytkowników końcowych). Systemy PV charakteryzuje łatwa instalacja oraz stosunkowo proste warunki użytkowania wzmocnione długoletnią gwarancją producenta (szczegóły: patrz niżej). Główną zaporą przed szerszym zastosowaniem w realiach polskich pozostaje cena, ale czynnik ten należy traktować raczej w kategorii ekonomicznej. **Czynniki społeczne tworzą korzystne otoczenie dla rozwoju branży PV na rynku krajowym.**

Technologiczne 1) Szybkość transferu nowoczesnych technologii 2) Innowacyjność polskiej branży PV 3) PV na tle innych odnawialnych źródeł energii w Polsce.	Nowoczesne technologie z obszaru PV są stosunkowo łatwo przyswajane przez odbiorców i implementowane do codziennego użytku i wykorzystania, zarówno przez producentów masowych jak i prosumentów. Chociaż PV jest branżą rozwijającą się, zaś postęp technologiczny następuje tutaj szybko i w dużej skali, należy podkreślić długoletni charakter funkcjonowania instalacji PV. W chwili obecnej próbując określić przybliżony stopień zużycia najnowszych technologii dla ogniw trzeciej generacji, należy przyjąć zasadę, że z biegiem czasu moc wyjściowa wszystkich paneli słonecznych zmniejsza się lub "pogarsza" (ale tylko do pewnego momentu, potem utrzymuje określoną moc). Znajomość tzw. wskaźnika degradacji (który co do zasady będzie określony w dokumencie gwarancyjnym) pozwoli na przyjęcie minimalnej mocy, która będzie zagwarantowana przez pierwsze 5, 10 oraz 25 lat życia paneli. Następnie, jeśli wydajność panelu będzie niższa niż podana, producent wymieni, naprawi lub zwróci koszty za panel - w zależności od warunków gwarancji.[51] Próbując określić poziom innowacyjności polskiego sektora PV, należy przyjąć wstępnie za autorami Raportu *Rynek Fotowoltaiki w Polsce* 2017, że *Polski rynek fotowoltaiki, który charakteryzują głównie instalatorzy, dystrybutorzy oraz nieliczni producenci modułów PV, inwerterów oraz niebanalnych konstrukcji montażowych wykształcił również kilka ośrodków dbających o rozwój istniejących technologii oraz wprowadzanie nowych. Przykładów innowacyjnych firm w branży fotowoltaicznej na polskim rynku jest wiele. Każdy producent modułów wprowadza swoje rozwiązania technologiczne. Istnieje również wiele firm działających w obszarze IT – monitoring instalacji, systemy zarządzania.* [52] Autorzy raportu zaliczają do forpoczty innowacji w polskim sektorze PV takie firmy jak: iGrid Technology (iGT), Spirvent, ML System, XTPL.

[51] http://businessfeed.sunpower.com/articles/solar-panel-warranty-vs-performance-guarantee (data pobrania: 3/07/2018)
[52] *Rynek Fotowoltaiki w Polsce 2017*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2017

	Przechodząc do analizy pozycji sektora PV jako producenta energii na rynku krajowym na tle innych odnawialnych źródeł energii, należy przyjąć, że **fotowoltaika**, pomimo swojego olbrzymiego potencjału, **jest w chwili obecnej (2018) niestety najmniej istotnym ogniwem łańcucha produkcji energii elektrycznej z OZE w Polsce**. Zgodnie z danymi przedstawionymi na krajowej Mapie Odnawialnych Źródeł Energii[53]: a) łączna moc elektrowni biogazowych = 239,890 MW b) łączna moc elektrowni wodnych = 1136,828 MW c) łączna moc elektrowni biomasowych = 1363,669 MW d) łączna moc instalacji elektrowni wiatrowych = 5856,818 MW **e) łączna moc instalacji PV = 110,563 MW** **W łącznej mocy OZE w Polsce na poziomie ok. 8707 MW udział fotowoltaiki to zatem zaledwie ok. 1,27%** (chociaż należy tutaj odnotować tendencję wzrostową). **Technologiczne czynniki otoczenia: 1) szybkość transferu nowoczesnych technologii, 2) innowacyjność polskiej branży PV są zdecydowanie korzystne dla rozwoju sektora w Polsce. W zakresie czynnika określającego 3) pozycję PV na tle innych odnawialnych źródeł energii w Polsce należy podkreślić wysoce niesatysfakcjonujące wykorzystanie możliwości oferowanych przez te zmieniające oblicze współczesnego świata najczystsze technologie pozyskiwania energii.**
Prawne 1) Regulacje prawne (system prawny)	Kluczowym aktem prawnym dla branży PV w Polsce jest *Ustawa z dnia 20 lutego 2015 roku o odnawialnych źródłach energii*, która określa m.in. zasady i warunki wykonywania działalności w zakresie wytwarzania energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii oraz

[53] https://www.ure.gov.pl/uremapoze/mapa.html (data pobrania: 03/07/2018)

	ustanawia mechanizmy i instrumenty wspierające wytwarzanie energii elektrycznej z OZE. Ten podstawowy akt prawny, od samego początku budzący szerokie emocje wśród uczestników sektora, co do zasady źle oceniany i kontrowersyjny, był także wielokrotnie nowelizowany. Kolejna systemowa zmiana omawianych przepisów została przeprowadzona w 2018 roku. Wg informacji przedstawionych na portalu odnawialnezrodlaenergii.pl *Celem nowelizacji jest przede wszystkim zapewnienie pełnej zgodności przepisów ustawy (...) z przepisami dotyczącymi pomocy publicznej, do czego strona polska zobowiązała się wobec Komisji Europejskiej w procedurze notyfikacyjnej oraz dostosowanie przepisów do wymogów unijnych (...) Przepisy są też dostosowane do uzgodnień z Komisją Europejską, modyfikują tzw. „koszyki aukcyjne”, których nowy podział w wyższym stopniu uwzględni specyfikę konkurencyjności technologii odnawialnych źródeł energii. Przyjęcie nowelizacji wpłynie na zwiększenie konkurencyjności składanych ofert, co znajdzie bezpośrednie odzwierciedlenie w obniżeniu kosztów działania systemu wsparcia.*[54] Omówienie znowelizowanej ustawy w kontekście konsekwencji praktycznych dla sektora fotowoltaiki znajdziemy w tekście S. Pietruszko zamieszczonym na portalu voolt.pl: *Głównym celem nowej Ustawy o OZE jest poprawa zasad systemu aukcyjnego, która umożliwi odblokowanie kolejnych aukcji i uruchomienie nowych inwestycji w OZE (...) Aukcje zostaną podzielone na kilka koszyków odpowiadających podziałowi dokonanemu w celu ustalenia cen referencyjnych.* ***Fotowoltaika znajduje się w koszyku z lądową energią wiatrową***. [55] Znowelizowana ustawa wprowadziła zmienione zakresy mocy dla mikroinstalacji (50 kW, było 40 kW) oraz małych instalacji (500 kW. Było 200 kW). Ustawa wprowadza także istotne zmiany w zakresie obowiązków fiskalnych: *Czynności wprowadzania i poboru energii z sieci co do zasady będą opodatkowane*

[54] http://odnawialnezrodlaenergii.pl/oze-aktualnosci/item/3916-prezydent-podpisal-ustawe-pozwalajaca-na-efektywniejsze-wykorzystanie-oze

[55] S. Pietruszko *Zmiany w Ustawie o odnawialnych źródłach energii dotyczące fotowoltaiki*, http://voolt.pl/zmiany-w-ustawie-o-odnawialnych-zrodlach-energii-dotyczace-fotowoltaiki/ (data pobrania 9/07/2018)

	VAT. Będą one bowiem stanowiły odpłatne dostawy towarów (w postaci energii), objęte zakresem zastosowania ustawy o VAT. Zwolnione z podatku VAT są podmioty, których wartość sprzedaży z poprzedniego roku obrotowego nie przekracza kwoty 200 000 zł netto.[56] Autor zwraca też uwagę na ewentualne negatywne implikacje obowiązku obligatoryjnych uzgodnień projektów budowalnych: *Wprowadzenie obowiązku obligatoryjnych uzgodnień bez ustalenia kryteriów i wytycznych, według których miałyby być one dokonywane, budzi duże zaniepokojenie. Na gruncie krajowego porządku prawnego nie istnieją jakiekolwiek normy i regulacje dotyczące przedmiotowego zagadnienia. Pozostawienie zapisów w obecnym kształcie wprowadzi wśród inwestorów oraz instalatorów dużą dozę niepewności co do oferowanych i stosowanych rozwiązań. Wprowadzenie konieczności uzgadniania projektów budowlanych z ochroną przeciwpożarową zwiększy koszty instalacji i może wpłynąć na dynamicznie rozwijający się rynek mikroinstalacji fotowoltaicznych w Polsce. Tym niemniej proponowane uzgadnianie projektów budowlanych z ochroną przeciwpożarową jest istotne i konieczne do wprowadzenia do procesu instalacji systemów PV, tak samo jak znaczenie mają późniejsze kontrole w regularnych odstępach czasu.*[57] **Regulacje prawne stanowią najbardziej niekorzystny czynnik otoczenia dla rozwoju krajowego sektora PV. Niestabilność porządku prawnego w obszarze interwencji negatywnie wpływa na możliwość szybszego rozwoju sektora. Zmiany w 2018 roku pomimo znaczącego uporządkowania omawianych kwestii nie wychodzą w pełni naprzeciw oczekiwaniom przedsiębiorstw z branży i prosumentów.**
Środowiskowe	Fotowoltaika to najbardziej przyjazna dla środowiska naturalnego technologia wytwarzania energii

[56] Ibidem
[57] Ibidem

1) Wpływ na środowisko naturalne	elektrycznej, której pozyskiwaniu przez systemy ogniw słonecznych nie towarzyszą zanieczyszczenia emitowane do środowiska naturalnego w postaci szkodliwych gazów, odpadów czy hałasu. Systemy PV charakteryzuje niezawodność i długi czas funkcjonowania. Docierająca do ziemi energia słoneczna około sześć tysięcy razy przekracza aktualne zapotrzebowanie ludzkości na energię.[58] **Branża PV jest sui generis sektorem implikującym pozytywny wpływ na środowisko naturalne. Zwiększenie wolumenu instalacji fotowoltaicznych znacząco wpłynie na ochronę istniejących zasobów naturalnych oraz rewitalizację tych utraconych.**

WNIOSKI

Otoczenie społeczno-gospodarcze krajowego sektora PV determinowane czynnikami politycznymi, ekonomicznymi, społecznymi, technologicznymi, oraz środowiskowymi tworzy co do zasady korzystną szansę oraz warunki rozwoju. Determinantą negatywną jest brak stabilnych uwarunkowań prawnych pozwalających inwestorom na podejmowanie decyzji obarczonych racjonalnym ryzykiem. W tym ostatnim obszarze zachodzą stosunkowo powolne, niemniej jednak systematyczne zmiany.

[58] *Global Climate and Energy Project*, Stanford University 2012, http://gcep.stanford.edu

RAPORT Z ANALIZY ANKIET EWALUACYJNYCH UCZESTNIKÓW KRAJOWEJ KONFERENCJI NAUKI I PRZEMYSŁU „FOTOWOLTAIKA 2020”

Organizacja przez Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie Krajowej Konferencji Nauki i Przemysłu „Fotowoltaika 2020” w Rytrze w dniach 12-15 kwietnia 2018 roku była elementem realizacji Projektu *Organizacja Krajowej Konferencji Nauki i Przemysłu „Fotowoltaika 2020” oraz opracowanie Białej Księgi Innowacji w Fotowoltaice Polskiej (DIALOG 0013/2017)* finansowanego w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „DIALOG” w latach 2017-2018.

Konferencja stworzyła forum wymiany informacji o najnowszym dorobku polskiej branży PV. Wydarzenie to pozwoliło z jednej strony przybliżyć przedsiębiorcom najnowszy dorobek polskich jednostek naukowych w dziedzinie PV, z drugiej stworzyło szansę dla przedstawicieli przedsiębiorstw do przedstawienia własnej pozycji na krajowym i globalnym rynku PV oraz oczekiwań wobec aktualnych oraz potencjalnych partnerów naukowych. Konferencja stała się także znakomitą okazją do zawiązywania konsorcjów naukowo-przemysłowych oraz do zlecania prac B+R+I przez polskie firmy z sektora w krajowych jednostkach naukowych, co stanowi przykład dobrych praktyk w zakresie innowacji. Wynika to z faktu, że przedsiębiorstwa mogą prowadzić outsourcing prac B+R i zlecać je polskim jednostkom naukowym. Działania takie implikują oszczędność czasu i kosztów dla firm oraz otwierają przed nimi dostęp do wysoce wykwalifikowanej kadry naukowej z odpowiednią wiedzą, doświadczeniem, dorobkiem i know-how oraz stwarzają dostęp do innowacyjnej aparatury naukowej, w jaką w ostatnich latach wyposażyła się większość polskich ośrodków badawczych.

W Konferencji wzięło udział 120 uczestników (pięćdziesięciu pracowników naukowych polskich uczelni wyższych, instytutów badawczych oraz instytutów PAN podejmujących w swoich badaniach tematykę związaną z fotowoltaiką, dwudziestu studentów studiów doktoranckich, których tematyka prac doktorskich dot. zagadnień związanych z PV oraz pięćdziesięciu przedstawicieli krajowych firm z sektora PV).

Uczestnikom przedstawione zostały do wypełnienia anonimowe ankiety ewaluacyjne. W ankietach „ex ante” postawiono pytania dot. oceny potencjału innowacyjnego krajowej branży PV, oceny poziomu współpracy krajowego sektora jednostek naukowych z polskimi przedsiębiorstwami branży PV oraz oceny poziomu dostępności środków finansowych na prace B+R w branży PV w Programach Operacyjnych Perspektywy Finansowej UE 2014-2020. Badanie miało na celu zebranie

wiarygodnych informacji o ocenie tych procesów przez przedstawicieli krajowej branży PV. Wyniki w rozbiciu na poszczególne pytania przedstawiają się następująco:

- W skali od 1 do 10, gdzie jeden oznacza ocenę najniższą a dziesięć ocenę najwyższą, dokonaj **oceny potencjału innowacyjnego krajowej branży PV**. Średnia ocen z wypełnionych ankiet ewaluacyjnych wyniosła w przypadku tego pytania **6,1**. Uczestnicy sektora oceniają zatem krajowy poziom jego innowacyjności na poziomie zaledwie nieco ponad średnim. Zgodnie z analizami strategicznymi przyjętymi u progu perspektywy finansowej 2014-2020 innowacyjność w realiach polskich ma charakter imitacyjny (naśladowczy, odtwórczy), zaś przewagę konkurencyjną szybko zyskują te podmioty, które kreują własne innowacje produktowe lub procesowe (oraz marketingowe i organizacyjne). Należy przyjąć, że polska branża PV wg stanu na rok 2018 niestety jest ciągle sektorem innowacji imitacyjnych (pojedyncze przypadki krajowych przedsiębiorstw wprowadzających na rynek swoje autorskie rozwiązania są raczej wyjątkiem potwierdzającym regułę), co potwierdzają dane z ww. ankiet.
- W skali od 1 do 10, gdzie jeden oznacza ocenę najniższą a dziesięć ocenę najwyższą, dokonaj **oceny poziomu współpracy krajowego sektora jednostek naukowych z polskimi przedsiębiorstwami branży PV**. Średnia ocen z wypełnionych ankiet ewaluacyjnych wyniosła dla tego problemu **4,6**. Na tej podstawie należy przyjąć raczej niezadowalającą ocenę wzajemnych interakcji zachodzących na linii nauka-przemysł we współczesnej fotowoltaice polskiej. Odwróceniu tego trendu służą takie wydarzenia, jak organizacja Krajowej Konferencji Nauki i Przemysłu „Fotowoltaika 2020”, wspólna realizacja projektów B+R+I w ramach konsorcjów naukowo-przemysłowych oraz zlecanie przez przedsiębiorców usług B+R do wykonania przez jednostki naukowe. Można przyjąć z prawdopodobieństwem graniczącym z pewnością, że gdyby nie te inicjatywy, omawiana ocena byłaby jeszcze niższa.
- Jeżeli posiadasz doświadczenia w tym obszarze, w skali od 1 do 10, gdzie jeden oznacza ocenę najniższą a dziesięć ocenę najwyższą, dokonaj **oceny poziomu dostępności środków finansowych na prace B+R w branży PV w Programach Operacyjnych perspektywy finansowej UE 2014-2020**. Średnia ocen z wypełnionych ankiet ewaluacyjnych wyniosła **4,75**. Także dostępność środków europejskich oceniana jest zatem przez uczestników krajowego sektora PV jako dalece niewystarczająca.