

Załącznik nr 2
Łódź dn. 08.08.2014

dr inż. Maciej Sibiński
Politechnika Łódzka
Wydział Elektrotechniki, Elektroniki Informatyki i Automatyki
Katedra Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych
ul. Wólczańska 211/215
90-924 Łódź
tel: 42 631 28 64
fax: 42 636 80 24

Autoreferat - Wskazane osiągnięcie naukowo-badawcze
oraz
Syntetyczny opis publikacji zawarty w jednotematycznym cyklu publikacji



1. Dotychczasowa kariera naukowa

1.1 Uzyskane tytuły oraz stopnie naukowe:

- 02/2008: Doktor nauk technicznych w zakresie elektroniki, Wydział Elektrotechniki, Elektroniki, Informatyki i Automatyki, Politechnika Łódzka. Tytuł rozprawy: "Polikrystaliczne ogniwa słoneczne na bazie CdTe". (Praca wyróżniona przez Radę Wydziału WEEIA).
- 08/1999: Magister inżynier w dziedzinie elektroniki, specjalność: Aparatura Elektroniczna, Wydział Elektrotechniki i Elektroniki Politechnika Łódzka. Praca pt: „Cadmium - telluride solar cells”. (Praca uznana za najlepszą pracę magisterską w roku akad. 1998/99 w Politechnice Łódzkiej w konkursie SNT-NOT)

1.2 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowo-badawczych, oraz pobytach badawczych na innych uczelniach.

- 10/1998-10/1999: Asystent stażysta w Zakładzie Przyrządów Półprzewodnikowych Instytutu Elektroniki Politechniki Łódzkiej
- 02/1999 - 06/1999: Staż dyplomowy w State University of Gent (Belgia)
- 10/1999-01/2008: Asystent w Zakładzie Przyrządów Półprzewodnikowych Instytutu Elektroniki Politechniki Łódzkiej
- 01/2008-03/2009: Asystent w Katedrze Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych Politechniki Łódzkiej
- 03/2009- obecnie: Adiunkt w Katedrze Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych Politechniki Łódzkiej

2. Wskazane osiągnięcie naukowo-badawcze

Jako osiągnięcie wynikające z art. 16 ust 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki Autor wskazuje jednotematyczny cykl dziesięciu publikacji pod tytułem:

Wykorzystanie nieorganicznych i organicznych warstw transparentnych do poprawy parametrów elastycznych ogniw słonecznych.

2.1 Wykaz publikacji dotyczących wskazanego osiągnięcia:

Własny udział procentowy podany jest w nawiasach okrągłych na końcu każdej pozycji.

Lp.	Publikacja	Impact factor
1	M. Sibiński , Z. Lisik, D. Sek, A. Iwan "Novel construction of CdTe solar cell based on polyketanil structure" Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology Volume 165, Issue 1-2, 25 November 2009, Pages 71-73 (80%)	1,88
2	M. Sibiński , K. Znajdek "Innovative Elastic Thin-Film Solar Cell Structures." rozdział w monografii: "Solar Cells - Thin Film Technologies". Ed. L. A. Kosyachenko, InTech, Rijeka: 2011, ss. 253-274 Pobrany ponad 4000 razy (źródło - InTech) (80%)	Rozdział
3	M. Sibiński , M. Jakubowska, M. Słoma, "Flexible temperature sensors on fibers" Sensors Volume 10, Issue 9, September 2010, Pages 7934-7946 (60%)	1,77
4	M. Sibiński , M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Słoma, B. Guzowski "Carbon nanotube transparent conductive layers for solar cells applications" Optica Applicata Volume 41, Issue 2, 2011, Pages 375-381 (60%)	0,39
5	A. Łukasik, M. Sibiński , S. Walczak "Relaxation of stresses in	1,84

	polystyrene-carbon microcomposite resistive layers" Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology Volume 177, Issue 15, 1 September 2012, Pages 1331-1335 (35%)	
6	M. Sibiński , K. Znajdek, S. Walczak, M. Słoma, M. Górski, A. Cenian "Comparison of ZnO:Al, ITO and carbon nanotube transparent conductive layers in flexible solar cells applications" Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology Volume 177, Issue 15, 1 September 2012, Pages 1292-1298 (60%)	1,84
7	A. Iwan, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, A. Sikora, M. Palewicz, H. Janeczek, M. Sibiński , "New aliphatic-aromatic tetraphenylphthalic-based diimides: Thermal, optical and electrical study" Optical Materials Volume 33, Issue 6, April 2011, Pages 958-967 (15%)	1,97
8	A. Iwan, I. Tazbir, M. Sibiński , B. Boharewicz, G. Pasciak, E. Schab-Balcerzak "Optical, electrical and mechanical properties of indium tin oxide on polyethylene terephthalate substrates: Application in bulk-heterojunction polymer solar cells", Materials Science in Semiconductor Processing 24 (2014) pp.110–116 . (25%)	1,26
9	M. Sibiński , K. Znajdek, M. Sawczak, M. Górski, "AZO layers deposited by PLD method as flexible transparent emitter electrodes for solar cells" Microelectronics Engineering, doi: 10.1016/j.mee.2014.04.026. 2014.05.16. (55%)	1,28
10	A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, M. Sibiński , K. Znajdek, A. Focsa, I. Kaliszewska "Improvement of the solar cell efficiency by the ZnO nanoparticle layer via the down-shifting effect" Microelectronics Engineering, doi: 10.1016/j.mee.2014.04.025. (35%)	1,28

2.2 Syntetyczny opis publikacji zawarty w jednotematycznym cyklu publikacji pod tytułem: Wykorzystanie nieorganicznych i organicznych transparentnych warstw przewodzących w charakterze kontaktów elastycznych ogniw słonecznych

2.2.1 Wprowadzenie

Pomimo intensywnego rozwoju ogniw słonecznych wytwarzanych ze związków półprzewodnikowych krzem nadal stanowi główny materiał konstrukcyjny w fotowoltaice. Ogniwa krzemowe, oprócz standardowych konstrukcji monokrystalicznych stanowiących nadal około 35% produkcji światowej, są coraz częściej wykonywane w postaci przyrządów poli i multikrystalicznych (40% produkcji) oraz jako monolityczne moduły amorficzne (3% produkcji) i wstęgowe (3% produkcji) [1]. Warto zauważyć, iż ewolucja technologii krzemu monokrystalicznego od drugiej połowy lat osiemdziesiątych dwudziestego wieku nie przyniosła ani znaczącej poprawy sprawności budowanych przyrządów ($\eta = 21,5\%$ w roku 1987; $27,6$ obecnie) [2] ani też znaczącego spadku kosztów produkcji, co prowadzi do jej stopniowego zaniku.

Cienkowarstwowe, krzemowe moduły fotowoltaiczne, stanowiące większość produkcji światowej, są produkowane różnymi metodami opartymi o technologie wysoko temperaturowe jak różne metody odlewania (*casting*), LPE (*Liquid Phase Epitaxy*) [3], czy metoda wyciągania warstwowego (*ribbon*) [4]. Wszystkie wymienione technologie w zamierzeniu umożliwiają lepsze od metody Czochralskiego wykorzystanie materiału o standardzie solar-grade silicon do produkcji ogniw. Niestety wymuszają one również prowadzenie procesów w temperaturach rzędu 1400°C , niezbędnych do przetopienia krzemu a przez to są nadal energochłonne, co prowadzi do zwiększania emisji wtórnej CO_2 jak również do stosunkowo wysokiej ceny wyprodukowanych w ten sposób przyrządów [5].

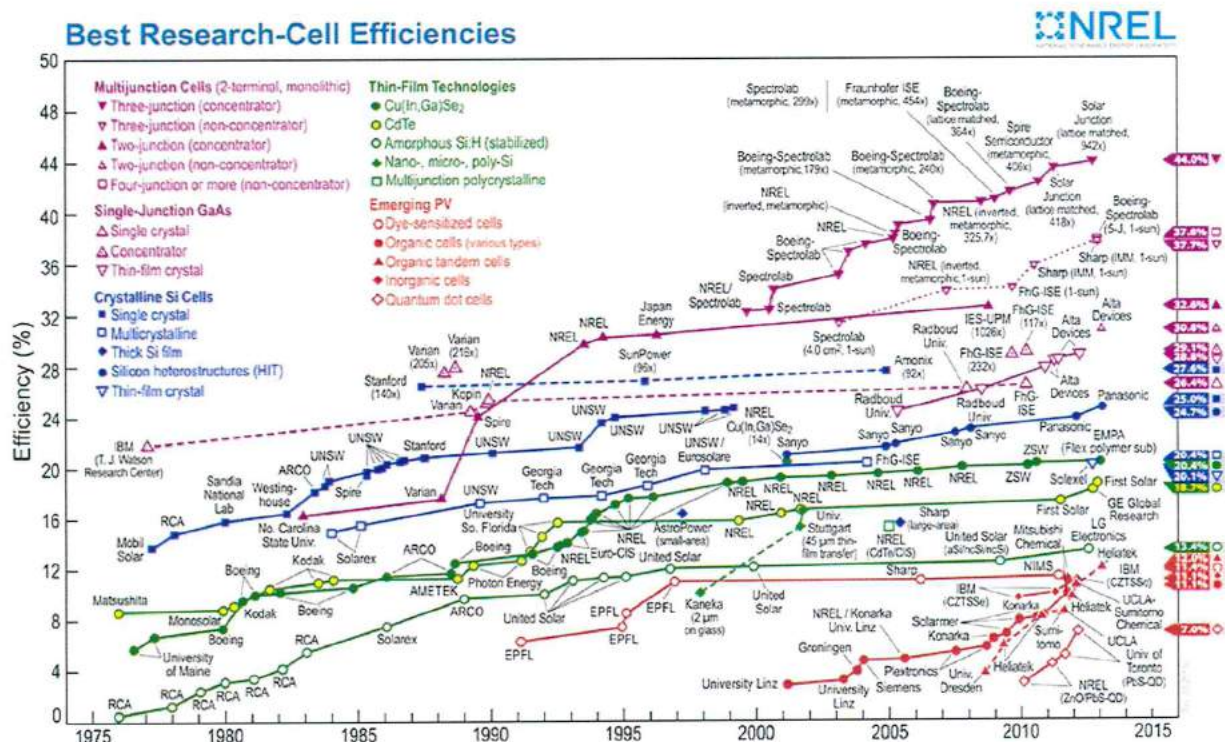
Jak dotąd jedynie wytwarzanie krzemu amorficznego odbywa się w niższych temperaturach, które na ogół nie przekraczają 200°C . Typowa technologia produkcji ogniw słonecznych $\alpha\text{-Si}$ jest oparta o proces PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) w którym z rozkładu silanu SiH_4 uzyskuje się cienkie warstwy amorficzne na różnorodnych podłożach [6]. Technologia ta może posłużyć do wytwarzania przyrządów monolitycznych zarówno w konfiguracji prostej jak i odwrotnej. Do produkcji warstw amorficznego krzemu używano początkowo standardowej częstotliwości generatora $13,56\text{MHz}$, jednak udowodniono iż wykorzystanie wyższych częstotliwości poprawia jakość struktury i szybkość nanoszenia warstw. Ogniwa słoneczne wytworzone w ten sposób dzięki wysokiemu współczynnikowi absorpcji materiału bazowego, wynoszącemu nawet 10^6 dla fali światła o długości poniżej 400 nm mogą mieć grubość warstwy absorbera zredukowaną dziesięciokrotnie względem typowych ogniw polikrystalicznych. Fakt ten wraz z niskimi kosztami produkcji i możliwością produkcji w technologii roll-to-roll [7] już w latach

osiemdziesiątych dwudziestego wieku spowodował wytypowanie ogniw α -Si jako najkorzystniejszego rozwiązania konstrukcyjnego dla fotowoltaiki. Niestety pasożytniczy wpływ efektu Staßlera-Wrońskiego na rezystywność warstw krzemu amorficznego uniemożliwił uzyskanie stabilnej sprawności modułów powyżej 12%. Zaproponowane metody redukcji wpływu tego efektu opierają się na wygrzewaniu przyrządów w ciemności poprzez przepływ prądu [8] lub na zastosowaniu ultra-cienkich warstw α -Si na zmianę z krzemem mikrokryształicznym. Jak dotąd obie wymienione metody podnoszą znacząco koszty eksploatacji ogniw amorficznych, jednak z upływem czasu konstrukcje te stają się coraz bardziej konkurencyjne. Warto nadmienić iż w zarówno konstrukcjach sztywnych jak i elastycznych ogniw z krzemu amorficznego w roli kontaktu emiterowego, podobnie jak dla ogniw CIS/CIGS i CdTe stosuje się warstwy tlenków przewodzących TCO (*transparent conductive oxides*) [9].

Obecnie rosnący udział w masowej produkcji ma kilka typów cienkowarstwowych ogniw słonecznych, podczas gdy kilka kolejnych znajduje się w fazie prac wdrożeniowych lub przedprodukcyjnych. Do popularnych konstrukcji cienkowarstwowych należą ogniwa CIS/CIGS/CIGSS. Są to przyrządy oparte o wykorzystanie siarczku miedziowo-indowego CuInSe_2 (ogniwa CIS). Ze względu na zbyt wąską dla optymalnej fotokonwersji szerokość przerwy energetycznej, wynoszącą 0,95eV materiał ten jest często modyfikowany poprzez dodanie galu (ogniwa CIGS), co może prowadzić do wzrostu szerokości przerwy o 0,25eV [10, 11]. Dalszy wzrost szerokości przerwy energetycznej absorber uzyskuje się na ogół poprzez dodanie siarki (ogniwa CIGSS), co podnosi sprawność konstrukcji do ponad 19% [12]. W chwili obecnej co najmniej 34 przedsiębiorstwa globalne prowadzą prace nad wprowadzeniem do produkcji, lub udoskonaleniem już produkowanych modułów CIS/CIGS/CIGSS, stosując do ich produkcji zróżnicowane techniki laboratoryjne [13].

Istotny wkład w rozwój współczesnych cienkowarstwowych ogniw słonecznych wnoszą także konstrukcje organiczne i półorganiczne (tzw. ogniwa hybrydowe). Ogniwa organiczne, konstruowane od początku lat osiemdziesiątych dwudziestego wieku [14] opierają swe działanie na wykorzystaniu fotogeneracji ekscytronów w tzw. polimerowo – fulerenowej warstwie donorowej. Rozdzielenie ładunków następuje na skutek dyfuzji ekscytonu do granicy z warstwą akceptorową i następnie, ostatecznie, pod wpływem pola elektrycznego występującego ze względu na różne prace wyjścia wykorzystywanych elektrod. Praca tych ogniw jest oparta o reakcje utleniania i redukcji (red-ox) zaś budowa złącza może być zarówno planarna, co miało miejsce w przypadku pionierskich konstrukcji z lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku [15], jak też trójwymiarowa (ogniwa) BHJ (bulk heterojunction), co znacznie poprawia sprawność ze względu na zwiększenie aktywnej powierzchni granicy warstw [16]. Ogniwa półorganiczne w swym działaniu naśladują proces fotosyntezy i w pierwszych prototypach wykorzystywały kryształy TiO_2 pokryte chlorofilem. Obecnie za sprawą

wynalazku prof. Gratzela [17] w miejsce chlorofilu stosuje się barwniki organiczne, otaczające nanometrowej wielkości cząsteczki dwutlenku tytanu. W ten sposób zwiększono wielokrotnie aktywną powierzchnię absorpcji, jak również efektywną drogę dyfuzji wygenerowanych nośników. Dzięki ciągłemu rozwojowi konstrukcji ogniw hybrydowych prototypy laboratoryjne uzyskują obecnie sprawność fotokonwersji rzędu 12%. Ważnym elementem jest stale rosnąca sprawność konstrukcji ogniw organicznych oraz ich niska cena wynikająca z prostej syntezy chemicznej w laboratoriach o niezbyt wysokiej czystości, przy małej energochłonności procesu. Warto wspomnieć iż oba wymienione typy ogniw organicznych są obecnie wdrażane do produkcji seryjnej, zaś ich konstrukcja umożliwia zarówno wytworzenie modułów sztywnych jak i elastycznych. Również te ogniwa słoneczne we wszystkich wariantach konstrukcyjnych korzystają, podobnie jak cienkowarstwowe ogniwa nieorganiczne z transparentnej elektrody emiterowej. Ogólnoświatowe badania dotyczące cienkowarstwowych ogniw polikrystalicznych, jak również innych konstrukcji fotowoltaicznych wraz z osiągniętymi aktualnie rekordowymi sprawnościami prezentuje zestawienie amerykańskiej agencji do spraw energii odnawialnych NREL (Rys 1).



Rys. 1. Rozwój różnych technologii ogniw słonecznych na przestrzeni ostatnich czterdziestu lat wraz z osiąganymi w poszczególnych kategoriach sprawnościami [18].

Dzięki wszystkim wymienionym technologiom, a zwłaszcza polikrystalicznym ogniwiom cienkowarstwowym w ciągu ostatnich lat fotowoltaika wkroczyła również w fazę

masowej produkcji przemysłowej. Pomimo kryzysu finansowego przemysł fotowoltaiczny odnotowuje niezwykle dynamiczny wzrost, czego przykładem może być chociażby ponad 50-krotny wzrost ogólnoswiatowej produkcji ogniw fotowoltaicznych w latach 2008-2011 z 550MW do 30GW a także uruchomienie instalacji fotowoltaicznych o łącznej mocy 67,4 GWp, które pokrywają 0,5% zapotrzebowania energetycznego świata [19]. Przewiduje się, iż na skutek tego wzrostu w roku 2030 systemy fotowoltaiczne pokryją 14% globalnego zapotrzebowania na energię elektryczną. Równocześnie na skutek wdrożenia technologii cienkowarstwowej i roll-to-roll następuje ciągłe obniżenie ceny produkowanych modułów, dzięki czemu w chwili obecnej uzyskuje się wielkości rzędu 0,6 EURO/Wp co jest w niektórych przypadkach konkurencyjne wobec energii klasycznej. W świetle przytoczonych faktów należy zweryfikować zaproponowany w roku 2001 [20] przez prof. Martena Greena podział ogniw słonecznych na trzy kolejne generacje, wprowadzając w miejsce tzw trzeciej generacji nową - czwartą generację tanich, cienkowarstwowych, najczęściej elastycznych ogniw słonecznych. Nieodłącznym elementem technologicznym wszystkich takich przyrządów jest transparentna warstwa przewodząca, wykorzystywana w roli kontaktu emiterowego do mikrokryształicznej, amorficznej, lub organicznej warstwy emitera. Jej wykonanie w wersji dostosowanej również do konstrukcji elastycznych jest jednym z kluczowych problemów naukowych, stojących przed współczesną fotowoltaiką i jednocześnie głównym tematem prezentowanych prac autora.

2.2.2 Aplikacje transparentnych warstw przewodzących różnych typów w ogniwach słonecznych

Elastyczna konstrukcja cienkowarstwowych ogniw słonecznych nowej generacji stwarza konieczność wytworzenia elastycznej warstwy kontaktowej o parametrach gwarantujących niezawodną i sprawną konwersję fotowoltaiczną niezależnie od występujących naprężeń mechanicznych. Z tego względu konieczne jest zastąpienie dotąd stosowanych warstw TCO (*Transparent Conductive Oxide*) nowym typem materiału, którego nazwę, zaproponowaną przez autora [21] można zdefiniować jako TCL (*Transparent Conductive Layer*) rozszerzając dotąd stosowany zakres materiałowy o poza-tlenkowe, także organiczne, materiały elastyczne. W tym celu należy wyłonić odpowiednie podłoże a przede wszystkim materiał kontaktu transparentnego i zweryfikować właściwą technologię produkcyjną tego układu. W toku prac autora wyprodukowano i przebadano różnorodne zestawy bazowe ogniw elastycznych, wyposażone w transparentne podłoża polimerowe oraz najbardziej popularne przewodzące tlenki metali, a także warstw organicznych. Przebadano ich parametry jak również przeprowadzono szereg prac ewaluacyjnych i optymalizacyjnych dla zastosowanych technologii produkcyjnych. Indywidualnym wkładem autora w omawianą dziedzinę było zaproponowanie, opracowanie i zbadanie materiałów, które ze względu

na swoje parametry optyczne, elektryczne i mechaniczne oraz metodykę wytwarzania mogą pełnić rolę transparentnych, elastycznych kontaktów emiterowych ogniw słonecznych nowej generacji.

Jako punkt wyjściowy opisywanych prac autor przebadął właściwości komercyjnie dostępnych elastycznych ogniw i modułów fotowoltaicznych, weryfikując ich parametry optoelektroniczne w toku prób mechanicznych. W zakres badanych struktur weszły zarówno przyrządy na bazie krystalicznego krzemu, krzemu amorficznego, jak również ogniwa CdTe (wytwarzane samodzielnie) oraz ogniwa organiczne i hybrydowe. W celu wiarygodnej oceny parametrów omawianych ogniw i modułów przeprowadzono kompleksowe badania ich parametrów optoelektronicznych przy uwzględnieniu narażeń mechanicznych jakim poddawany jest moduł elastyczny w trakcie eksploatacji. Celem prowadzonych badań [22], było sprawdzenie funkcjonowania tego typu modułów pod działaniem dynamicznie zmiennych naprężeń mechanicznych, oraz sprawdzenie odporności na ścieranie i inne stresy mechaniczne wynikające z eksploatacji w elementach elastycznych. W prowadzonych badaniach duży nacisk położono na sprawdzenie wpływu zginania i naprężeń mechanicznych na działanie warstw kontaktów transparentnych i sprawność przyrządów.

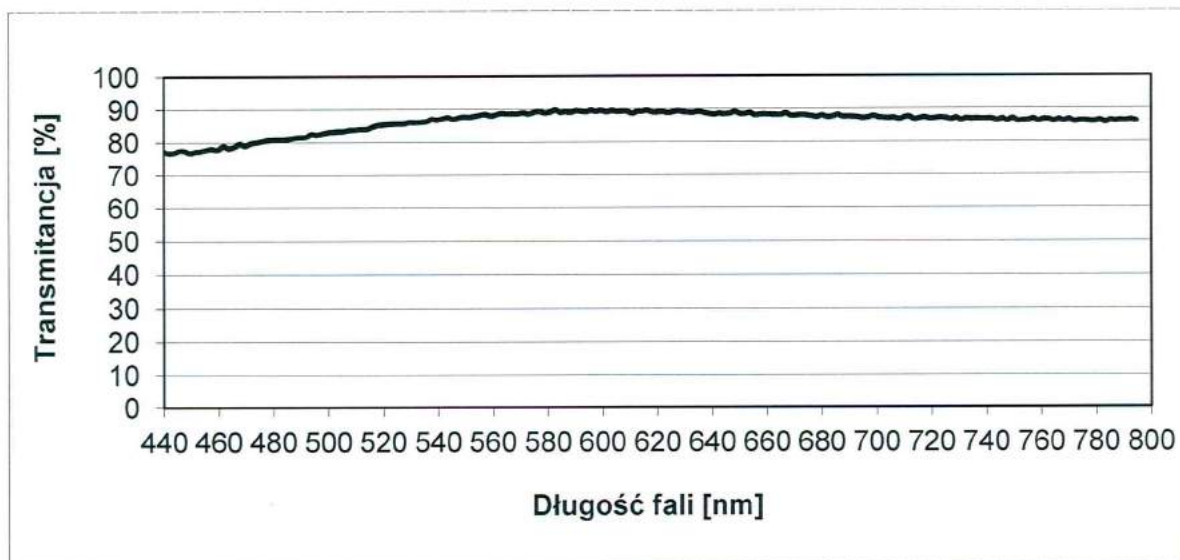
Do testów parametrów optoelektronicznych i mechanicznych wybrane zostały między innymi mini-moduły amorficzne produkcji Uni-Solar, Asahi oraz Power Film, ogniwa CIGS produkcji Global Solar, a także ogniwa organiczne produkowane przez Konarka Power Plastics. Po wstępnych pomiarach parametrów elektrycznych w warunkach STC (*Standard Test Conditions*) przeprowadzone zostały testy mechaniczne. W celu oceny wpływu narażeń mechanicznych, takich jak zginanie oraz ścieranie, na pracę ogniw, zostały przeprowadzone trzy badania parametrów elektrycznych oraz mechanicznych wybranych przyrządów. Określono ich stabilność poprzez wyznaczenie odporności na uszkodzenia przy zginaniu o kąt 180° za pomocą metody A - De Mattia, zgodnie z odnośną normą, stosowaną w przypadku elastycznych aplikacji tekstylnych PN-EN ISO7854 [23], oraz odporności płaskich wyrobów na ścieranie metodą Martindale'a - norma PN-EN ISO12947-2. Po zakończeniu eksperymentu porównano parametry elektryczne ogniw z wartościami wyjściowymi, a także dokonano analizy uszkodzeń mechanicznych według odnośnej procedury [24]. Odporność ogniw na ścieranie sprawdzono na okrągłych próbkach o średnicy 40 mm, poddając ścieraniu w ruchu translacyjnym po torach figury Lissajous, zgodnie z normą [25]. Stopień odporności na ścieranie określano na podstawie analizy optycznej po określonej liczbie cykli (500-10000). Przykładowe wyniki dotyczące degradacji podstawowych parametrów elektrycznych wybranego ogniwa w wyniku zginania przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Przykładowe wyniki badań, pokazujące wpływ próby dynamicznego zginania na parametry elektryczne elastycznych ogniw amorficznych MP 3-37, produkcji Power Film.

Liczba zgięć	I_{SC} [mA]	V_{OC} [V]	P_{MAX} [mW]	η [%]
0	109,04	5,14	279,84	9,89
7 500	99,55	4,69	169,56	5,97
15 000	78,89	4,62	147,96	5,23
22 500	65,46	4,62	113,41	4,01

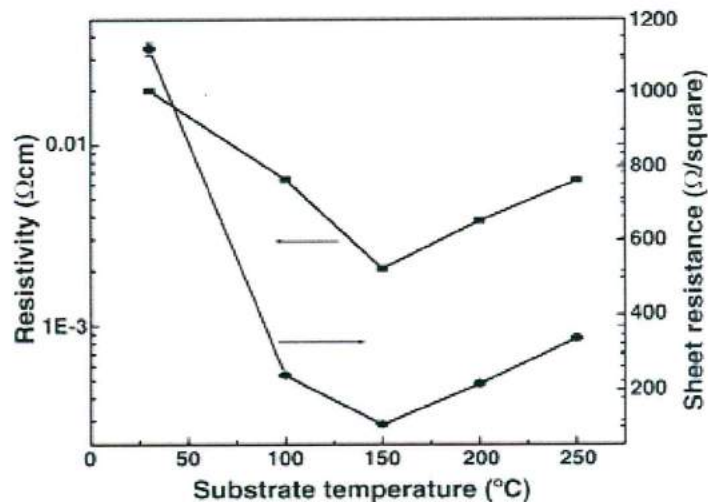
Uzyskane wyniki zdecydowanie potwierdziły brak odporności wszystkich badanych struktur na długotrwałe naprężenia mechaniczne. Badania odseparowanych warstw kontaktowych wskazały natomiast na przyczyny ich degradacji. Na podstawie tak uzyskanych wyników opracowano i zweryfikowano niezbędne właściwości dla projektowanych warstw transparentnych, implementowanych w elastycznych elementach fotowoltaicznych.

Jak dotąd najczęściej stosowanymi materiałami do wytwarzania warstw TCO były szerokopasmowe tlenki metali o właściwościach półprzewodnikowych. Jak to już zostało wspomniane jednym z najpopularniejszych materiałów tego typu jest ITO [26]. Tlenek ITO jest roztworem stałym dwóch tlenków: indowego i cynowego, typowo w proporcjach 90% In_2O_3 , 10% SnO_2 . W pracach autora, związanych z wytwarzaniem i optymalizacją konstrukcji ogniw CdS/CdTe wykorzystywano także proporcje 75% In_2O_3 , 25% SnO_2 [27], co poprzez wytworzenie bariery cynowej zmniejsza potencjalnie niebezpieczną dyfuzję indu w głąb warstw półprzewodnikowych ogniw. ITO jest zdegenerowanym półprzewodnikiem typu n o stosunkowo dużej szerokości przerwy energetycznej bliskiej 4eV. Z tego względu wysoka absorpcja optyczna występuje dopiero w zakresie ultrafioletu zaś materiał charakteryzuje się wysoką transmitancją optyczną w zakresie widzialnym, co pokazuje Rys 2. Zdegenerowanie materiału występuje na skutek powstawania wakansów tlenowych jak i ze względu na podstawianie w strukturze atomów indu, mające zazwyczaj miejsce w trakcie wytwarzania warstwy [28].



Rys. 2. Rozkład transmitancji optycznej optymalnej warstwy ITO o grubości 160nm i rezystancji 10 Ω /kwadrat, wykonanej metodą sputteringu magnetronowego, pomierzony w trakcie prac autora [29].

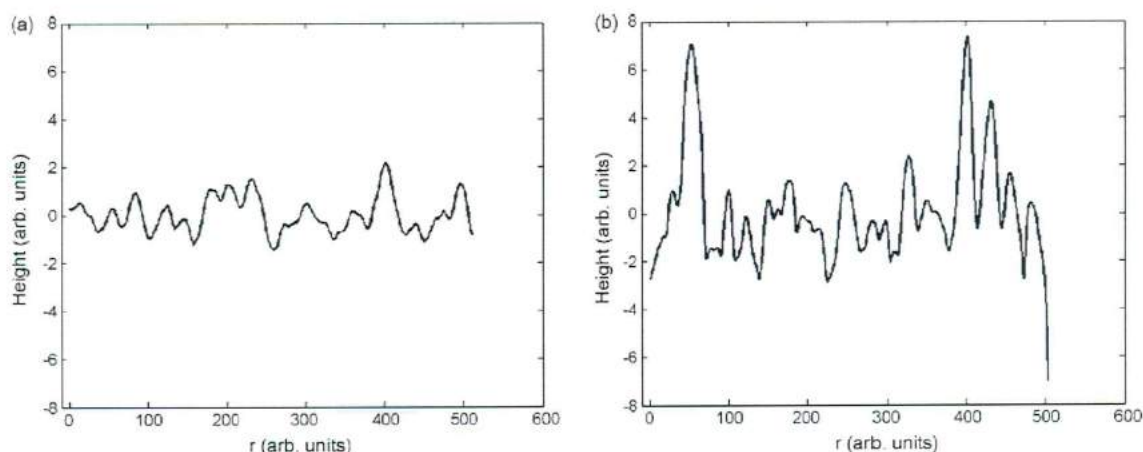
Z wymienionych powodów ITO znalazło szerokie zastosowanie w charakterze transparentnych warstw przewodzących w ogniwach nieorganicznych a także ze względu na dużą wydajność wstrzykiwania dziur do materiałów organicznych w tym w szczególności w strukturach OLED, ogniwach hybrydowych i ogniwach organicznych. Warstwy tego typu nakładane są no ogół za pomocą technologii próżniowych, wymagających specjalistycznego wyposażenia jak PEMOCVD (*Plasma Enhanced Metal Organic Chemical Vapour Deposition*) [30], IAD (*Ion Assisted Deposition*) [31], PLD (*Pulsed Laser Deposition*) [32], DC (*Dip Coating*) [33], sputtering wiązką jonową (*Ion Beam Assisted Sputtering*) [34], czy też sputtering magnetronowy o częstotliwości radiowej (*RF Sputtering*) [35] lub poprzez napyłanie, metodą RTE (*Reactive Thermal Evaporation*) [36]. Niektóre z wymienionych metod, jak np sputtering magnetronowy czy RTE, dzięki stosunkowo niskiej temperaturze procesu zostały również wykorzystane do nakładania materiału na organiczne podłoża elastyczne. Należy jednak pamiętać, iż temperatura procesu wpływa na ogół na transmitancję a przede wszystkim na rezystywność otrzymanej warstwy, co zostało przykładowo przedstawione na Rys. 3 a przez to wartości poniżej 20 Ω /kwadrat są trudne do uzyskania na niskotemperaturowych podłożach polimerowych.



Rys. 3. Zależność rezystywności i rezystancji na kwadrat warstw ITO od temperatury podłoża w procesie sputteringu magnetronowego o częstotliwości radiowej [37].

Z drugiej strony udowodniono [38], iż wygrzewanie uzyskanych warstw ITO w temperaturach powyżej 200°C prowadzi do znacznych zmian krystalizacji, a przez to do zwiększenia porowatości otrzymanej warstwy. Może mieć to negatywny wpływ na zastosowanie ITO w aplikacjach OLED, ale także na działanie cienkowarstwowych ogniw słonecznych budowanych w konfiguracji odwróconej na bazie ITO. Duża porowatość warstwy ITO, przedstawiona Rys 4, może prowadzić do mikro-zwarc w płytce położonym złączu przyrządu fotowoltaicznego. Agregacja kryształów w wyniku wygrzewania może także stanowić istotną barierę na drodze do wykorzystania tej warstwy w aplikacjach elastycznych.

Niewątpliwym ograniczeniem szerokiego wykorzystania ITO w aplikacjach optoelektronicznych są także ubogie złoża i wysoki koszt indu [39]. Ocenia się, iż zasoby indu do zastosowań przemysłowych wyczerpią się około roku 2020, co znajduje swoje potwierdzenie w dziesięciokrotnym wzroście ceny tego materiału w latach 2004-2007 [40].



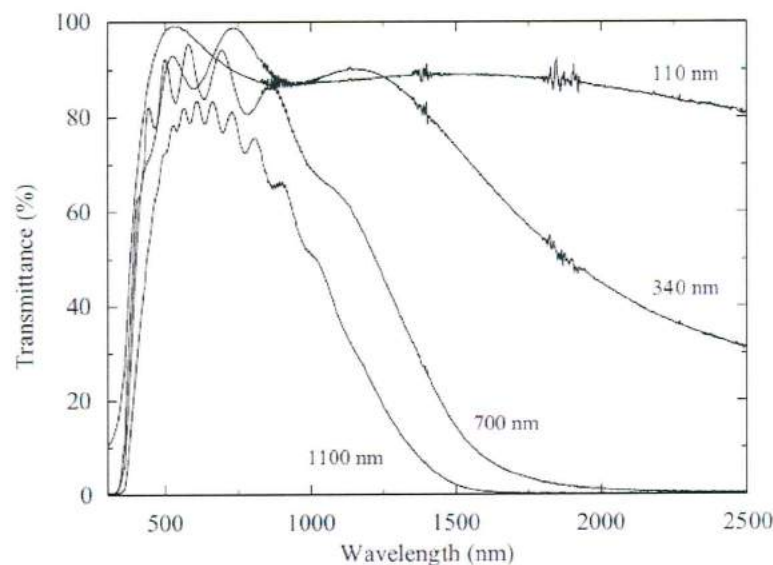
Rys. 4. Profil AFM powierzchni warstw ITO nałożonych metodą wiązki elektronowej w temperaturze pokojowej a) oraz po wygrzewaniu w temperaturze 200°C b) na podstawie [41].

W celu weryfikacji zastosowania ITO w różnorodnych, elastycznych przyrządach fotowoltaicznych autor przeprowadził szereg eksperymentów technologicznych i pomiarów właściwości optoelektronicznych tych warstw, zarówno na podłożach sztywnych, polimerowych podłożach elastycznych jak i w strukturze ogniw słonecznych. Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie na szybką degradację struktury ITO w wyniku naprężeń mechanicznych, już w wyniku krótkotrwałej ekspozycji na stres, polegającą na pękaniu struktury tlenku i gwałtownym wzroście rezystancji na kwadrat. Szczegółowe rezultaty tych prac stanowią wyniki artykułów wskazanych jako szczególne osiągnięcie autora, których opis przedstawiony jest poniżej.

Z tego powodu alternatywą dla tlenku indowo-cynowego może być tlenek fluorowocynowy $\text{SnO}_2:\text{F}$ oznaczany jako FTO. Tlenek ten wytwarzany jest najczęściej metodą SPL (*Spray Pyrolysis*) [42] i w postaci samoistnej (SnO_2) posiada rezystywność na poziomie kilku $\text{m}\Omega/\text{cm}$ oraz ruchliwość nośników ładunku rzędu $3\text{cm}^2/\text{Vs}$. Obydwa te parametry mogą zostać kilkukrotnie poprawione dzięki wprowadzeniu domieszkowania fluorem na poziomie 2,5%. Korzystając z opisanej metody wytwarzania uzyskano rezystancję na poziomie od 2 do 7 $\Omega/\text{kwadrat}$. Dodatkową zaletą warstw FTO jest prosta przerwa energetyczna o szerokości 4,11 eV i związane z nią szerokie spektrum transmitancji optycznej. Niestety obecnie w przypadku FTO maksymalne uzyskiwane wielkości transmitancji wynoszą około 70% [43], co stanowi przeszkodę we wdrożeniu tego materiału w przemyśle fotowoltaicznym. Ponadto podobnie jak badany wcześniej tlenek ITO materiał ten wykazuje małą odporność na zginanie i naprężenia mechaniczne.

Innym, alternatywnym wobec tlenku indowo-cynowego materiałem jest ZnO , wykorzystywane szeroko w optoelektronice ze względu na prostą technologię produkcji,

niską toksyczność, łatwą dostępność i niewielki koszt [44]. Tlenek cynku jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej wynoszącej 3,37 eV. W warunkach normalnych ZnO krystalizuje do struktury wurcytu. Jest to sieć heksagonalna należąca do grupy $P6_3mc$ ze stałymi sieci wynoszącymi $a = 0.325$ nm oraz $c = 0.512$ nm. Aby uzyskać niską rezystancję warstwy, oraz wysoką koncentrację nośników ładunku, a także wysoką mobilność elektronów stosuje się domieszki metali z grupy III (Al, Ga [45, 46]). Wariantem o potencjalnie dużych możliwościach aplikacyjnych w fotowoltaice jest tlenek cynku domieszkowany galem, zwany GZO. Warstwy tego materiału, noszone na podłoża szklane wykazują niską rezystywność rzędu $\sim 2.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, co odpowiada rezystancji na kwadrat równej $\sim 2.5 \Omega$. Niestety parametry te były jak dotąd uzyskane za pomocą metody sputteringu magnetronowego dla warstw o grubości powyżej 1000 nm [47]. Jednocześnie w celu uformowania struktury heksagonalnej o pionowej orientacji osi c stosowano wygrzewanie w temperaturze powyżej 200°C , co ogranicza częściowo możliwość wykorzystania tanich polimerowych folii podłożowych. Wysokie wartości transmitancji optycznej, wynoszące od 80% do 90% w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni występują wyłącznie dla warstw o niewielkiej grubości, rzędu 200nm, natomiast dla omawianych warstw o grubościach powyżej $1\mu\text{m}$ obserwujemy już znaczne pogorszenie tego parametru, co pokazuje Rys 5.



Rys. 5. Zależność transmitancji optycznej warstw GZO, otrzymywanych metodą sputteringu magnetronowego i rekrytalizowanych w temperaturze 200°C od ich grubości [43].

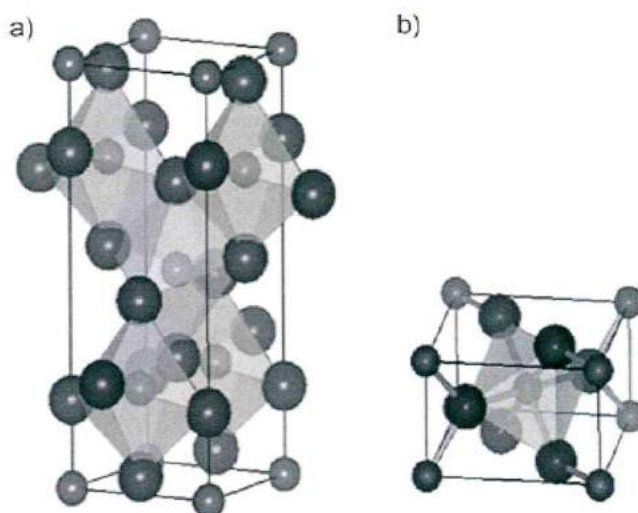
Z wymienionych powodów w pracach autora wykorzystano warstwy AZO. Jak dotąd warstwy ZnO oraz zmodyfikowane ZnO:Al były wykorzystywane w ogniwach CIS, CIGS [48], a także w ogniwach organicznych [49] i hybrydowych [50]. Warstwy te

wykonywane są z reguły za pomocą dosyć skomplikowanych metod jak sputtering lub modyfikowane metody z grupy CVD, w celu otrzymania odpowiednio wysokiej transmitancji optycznej i niskiej rezystywności [51]. Alternatywnie, przy współpracy autora wykorzystano skutecznie do tego celu technikę PLD [52]. W wyniku tych prac otrzymano metodę nakładania tlenku AZO także na elastyczne podłoża polimerowe.

W opisywanej metodzie tej impuls światła laserowego padający na target powoduje ablację materiału na powierzchni i wytworzenie chmury cząstek o wysokiej energii. Zastosowanie tej metody pozwoliło uzyskać cienką warstwę ZnO:Al o rekordowo niskiej rezystancji wynoszącej $0.85 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$ [53]. Zasadniczą cechą metody PLD jest wysoka energia wytworzonego strumienia. Energia kinetyczna cząstek jest rzędu 10 – 100 eV. Wysoka energia w procesie sprzyja uniezależnieniu składu strumienia od fizycznych cech targetu (na przykład różnej lotności składników), które mogłyby zakłócić stechiometrię warstwy. Dodatkowo wysoka energia cząstek zwiększa ruchliwość adsorbowanych cząstek i sprzyja procesowi samoorganizacji w strukturę krystaliczną na podłożu. Dzięki temu pozwala na nanoszenie warstw w niższych temperaturach (co jest bardzo ważne z punktu widzenia fotowoltaiki elastycznej, gdyż umożliwia stosowanie substratów o niższej wytrzymałości termicznej). Niższa temperatura substratu ogranicza też grupowanie się domieszek oraz odparowywanie lotnych składników warstwy. W toku eksperymentów uzyskano warstwy zarówno na podłożach sztywnych, elastycznych podłożach polimerowych jak i kompletne struktury ogniw słonecznych różnych typów wyposażonych w kontakty TLC na bazie warstw ZnO i ZnO:Al a także innych materiałów [54]. Szczegółowe wyniki tych prac prezentują zebrane poniżej publikacje autora.

Dodatkową, ważną cechą tlenku cynku w zastosowaniach fotowoltaicznych może być otrzymanie warstw luminescencyjnych, dzięki wykorzystaniu nanocząstek tlenu, NPs (*NanoParticles*). Jest to wyjątkowa cecha materiału umożliwiająca wyprodukowanie ogniw słonecznych o zdecydowanie wyższej sprawności, dzięki dopasowaniu zakresu długości światła absorbowanego do szerokości przerwy energetycznej materiału ogniwa. Za pomocą takiego rozwiązania, unikając kosztownej i kłopotliwej techniki osadzania warstw z zawartością jonów ziem rzadkich możemy zaprojektować i wykonać warstwę konwertera długości fali świetlnej celem podniesienia sprawności fotokonwersji ogniwa słonecznego. Ze względu na wcześniejsze doświadczenia związane z wykorzystaniem i modelowaniem warstw ZnO w ogniwach słonecznych autor przystąpił do współpracy w ramach międzynarodowego programu POLONIUM celem zaimplementowania efektu luminescencji nanocząsteczkowej NPs w ogniwach słonecznych. W wyniku prac autora powstała koncepcja jak i prototypy przyrządów fotowoltaicznych, wyposażonych w takie warstwy, co zostało opisane szerzej w streszczeniach wskazanych artykułów.

Innym popularnym materiałem wykorzystywanym w ogniwach hybrydowych jest TiO_2 . Tlenek tytanu jest półprzewodnikiem o szerokości przerwy energetycznej ok. 3 eV zależnie od struktury krystalograficznej [55], zazwyczaj przeźroczystym w świetle widzialnym. Jest on wykorzystywany jako materiał fotokatalityczny, antybakteryjny, antyrefleksyjny czy samoczyszczący [56, 57, 58]. W fotowoltaicznych przyrządach hybrydowych stosowany jest do formowania heterozłącza z materiałami organicznymi [59, 60], jednak właściwości nanokompozytowych warstw TiO_2 predestynują ten materiał również do roli kontaktów TCO ogniw cienkowarstwowych. Spośród politypów TiO_2 najbardziej użyteczne do tych aplikacji są rutyl, którego strukturę przedstawia Rys. 6b a szczególnie anataz, przedstawiony na Rys. 6a, oba w formie tetragonalnej. W postaci anatazu TiO_2 posiada tendencję do absorpcji wakansów tlenowych, co jest zapisywane TiO_{2-x} , jako generujących powstawanie nośników w paśmie walencyjnym 3d, co z kolei obniża rezystywność warstwy. Wymaga to jednak dokładnej kontroli, gdyż równocześnie zmniejsza jej transmitancję optyczną. Na bazie tej formy uzyskano warstwy o rezystywności rzędu $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ przy transmitancji optycznej rzędu 95% dla długości fali światła 600nm [61]. Alternatywą dla aplikacji optoelektronicznych a w szczególności fotowoltaicznych może okazać się w przyszłości wzbogacenie struktury TiO_2 niobem do postaci $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, co zostało oznaczone jako TNO [62]. Materiał ten powinien umożliwić uzyskanie warstw o niskiej rezystancji przy jednoczesnej wysokiej transmitancji optycznej w zakresie fal krótkich i wysokim współczynniku załamania.



Rys. 6. Budowa cząsteczki TiO_2 w strukturze anatazu a) oraz rutylu b), na podstawie [63].

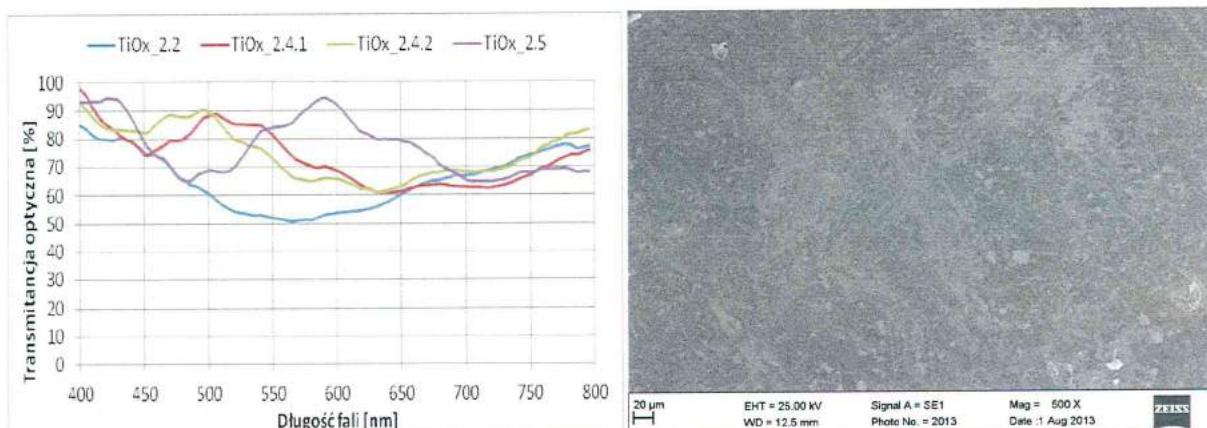
Obecnie podejmuje się pierwsze eksperymenty nakładania warstw TiO_2 w perspektywie wykorzystania go w wyświetlaczach LED, jak również w ogniwach krzemowych, CIGS lub w ogniwach hybrydowych [64]. Do tego celu wykorzystywane były takie metody jak: MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [65], sol-gel [66]

oraz SPL, jednak ze względu na jakość uzyskiwanych warstw najczęściej wykorzystywaną do tego celu technologią jest PLD [67] oraz sputtering magnetronowy [68]. Technologia osadzania magnetronowego jest potencjalnie bardzo korzystna do nakładania tlenków przewodzących dla przemysłowych aplikacji fotowoltaicznych, uwzględniając przyrządy elastyczne, ze względu na relatywnie niskie temperatury osadzania, możliwość stosowania w wielko powierzchniowych liniach produkcyjnych, a także potencjalnie łatwe osadzanie związków niestechiometrycznych i kompozytów.

Jest to również korzystne, ponieważ w klasycznych warstwach TCO transport ładunku są często domieszki lub defekty sieci krystalicznej. Niskie wartości rezystywności tych warstw uzyskuje się najczęściej właśnie przez zaburzenie stechiometrii powodujące powstanie dodatkowych poziomów donorowych związanych z wakansami tlenowymi, lub z nadmiarowymi jonami metali. Wykorzystując technologię osadzania magnetronowego możemy kontrolować skład wytwarzanej warstwy oraz zawartość jonów metalicznych. Głównymi parametrami procesu, regulującymi powyższe wartości są: ciśnienie w komorze roboczej, zawartość tlenu oraz moc dostarczana do źródła, lub inaczej - targetu tytanowego. Warto zaznaczyć, że wykorzystując taką metodę istnieje możliwość otrzymania warstwy z wakansami tlenowymi podczas rozpylania tytanu w trybie metalicznym pracy magnetronu bez całkowitego utlenienia powierzchni targetu. W ten sposób, poza regulacją składu materiałowego nanoszonej warstwy uzyskujemy osadzanie tlenku z dużą szybkością, ponieważ współczynnik rozpylania tytanu, wynoszący 0,5, posiada znacznie wyższą wartość niż odpowiednio 0,015, dla jego tlenku.

Fakt ten skłonił autora do nawiązania współpracy z zespołem Politechniki Wrocławskiej celem zbadania możliwości praktycznego wykorzystania warstw TiO_2 w charterze warstw TCL ogniw słonecznych, osadzanych na podłożach polimerowych. Wykonano szereg eksperymentów w toku których zoptymalizowana została technologia produkcji warstw transparentnych, a także wytworzono i przebadano tego typu warstwy na różnorodnych podłożach, w tym na elastycznych foliach polimerowych [69, 70]. Obraz powierzchni warstwy tlenku tytanu osadzonej metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego na folii PET oraz charakterystyki transmitancji optycznej uzyskanych próbek przedstawia Rys. 7. Szczegółowe wyniki tych prac podane są w streszczeniu pozycji z zakresu szczególnego osiągnięcia autora.





Rys. 7. Charakterystyki transmitancji optycznej warstw TiO_2 osadzonych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego na folii PET oraz obraz HRSEM powierzchni tak uzyskanej warstwy [70].

Wielkie nadzieje związane z rozwojem elektroniki są obecnie pokładane w nanostrukturach węglowych. Materiały te, ze względu na swoje unikalne właściwości związane z ekstremalnymi wielkościami niektórych parametrów mechanicznych, elektrycznych czy optycznych niosą potencjalnie dużą szansę na rewolucyjną zmianę struktur i parametrów wielu przyrządów półprzewodnikowych. Jednocześnie, ze względu na wykorzystanie jako materiału bazowego węgla są one, przynajmniej teoretycznie, powszechnie dostępne, biokompatybilne i nieszkodliwe dla środowiska naturalnego. Do najbardziej popularnych nanostruktur węglowych należą fulereny, nanorurki węglowe oraz grafen.

W chwili obecnej, najlepiej poznane spośród wymienionych struktur fulereny są wykorzystywane w fotowoltaice organicznej w charakterze warstw aktywnych p-n, ogniw BHJ, otrzymywanych z mieszaniny fulerenów z polimerami [71]. Na bazie fulerenów prowadzi się również badania w celu uzyskania warstw organicznych o wyższej stabilności, wyższej absorpcji optycznej w zakresie światła widzialnego oraz większej ruchliwości nośników dla poprawy parametrów ogniw BHJ [72, 73], co jednak nie jest związane z wykorzystaniem ich w charakterze warstw TCL. W fotowoltaice nieorganicznej duże potencjalnie korzyści może natomiast przynieść praktyczne wykorzystanie warstw grafenowych i nanorurkowych.

Ze względu na swe wyjątkowe parametry elektryczne i mechaniczne już w chwili obecnej nanorurki węglowe wykorzystywane są jako dodatek do materiałów w celu zwiększenia ich wytrzymałości mechanicznej, czy przewodności cieplnej i elektrycznej [74, 75]. Również w elektronice wykorzystuje się materiały na bazie nanorurek do budowy elastycznych układów elektronicznych i tekstronicznych [76, 77], w tym także

elementów półprzewodnikowych jak drukowane tranzystory [78, 79] czy czujniki biochemiczne [80, 81]. Przy współpracy autora, na bazie past nanorurkowych wykonano także w pełni elastyczne czujniki temperatury na pojedynczych włóknach polimerowych, przeznaczone zastosowań tekstronicznych [82]. Obecnie prowadzone są próby wytwarzania warstw optoelektrycznych z wykorzystaniem technologii SP (*Spray Coating*) [83] lub wymagających metod chemicznych, z uwzględnieniem ich bezpośredniego wzrostu na przyszłym podłożu [84]. Należy jednak zaznaczyć, że choć potencjalnie właściwości warstw nanorurkowych są wyjątkowo korzystne to jak dotąd praktycznie uzyskuje się przyrządy o znacznie gorszych parametrach, co wynika z braku dostatecznej wiedzy na temat technologii ich produkcji, obróbki oraz wytwarzania odpowiedniej jakości kontaktów.

W celu praktycznej weryfikacji stosowalności warstw na bazie CNT w charakterze tanich i efektywnych pokryć TCL ogniw słonecznych pod kierownictwem autora przygotowano szereg eksperymentów prowadzących do ich wytworzenia. Pod kierownictwem autora zaprojektowano i opracowano technologię wytwarzania elastycznych warstw polimerowych ze zmienną zawartością nanorurek węglowych wytwarzanych popularną i taną metodą sitodruku. W tym celu wykorzystano tani materiał na bazie MWCNT, otrzymanych w technologii CCVD (*Combustion Chemical Vapour Deposition*) bez stosowania jakichkolwiek metod oczyszczania i segregacji. Zaadoptowano także technologię spray coating poprzez przygotowanie układu osadzania warstwy CNT w zawiesinie płynnej z pomocą aerografu. Oprócz MWCNT do eksperymentów tego typu wykorzystano także DWCNT uzyskując warstwy na podłożu szklanym oraz na folii PET o transmitancji optycznej powyżej 90% i rezystancji na kwadrat niższej niż dla warstw drukowanych o tej samej zawartości procentowej CNT. W trakcie eksperymentów uzyskano nanorurkowe warstwy TCL zarówno na podłożach PET, poliimidowych, szklanych, jak również na kompletnych strukturach fotowoltaicznych. Przebadano i zoptymalizowano także ich parametry optoelektroniczne, zarówno na podłożach sztywnych, jak i w toku prób mechanicznych na podłożach elastycznych.

W celu porównania parametrów warstw z udziałem nanostruktur węglowych do otrzymywanych analogicznymi metodami warstw organicznych, opartych o grafit, sadzę i inne formy węgla w nośniku polimerowym autor uczestniczył w pracach technologicznych dotyczących budowy takich warstw na podłożach elastycznych, jak również prowadził ich badania pod kątem wykorzystania w elektronice elastycznej i fotowoltaice [85, 86]. Szczegółowe wyniki tych prac przedstawia streszczenie publikacji wybranej w ramach artykułów wskazanych jako szczególne osiągnięcie autora.

2.2.3 Streszczenia artykułów wskazanych na "szczególne osiągnięcie"

1. M. Sibiński, Z. Lisik, D. Sęk, A. Iwan "Novel construction of CdTe solar cell based on polyketanil structure" *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* Volume 165, Issue 1-2, 25 November 2009, Pages 71-73

W artykule przedstawiono wyniki prac dotyczących optymalizacji wytwarzania cienkowarstwowej, polikrystalicznej struktury CdS/CdTe pod kątem aplikacji w elastycznych konstrukcjach ogniw słonecznych. Podstawowym celem pracy była adaptacja techniki ICSVT do produkcji elastycznych warstw półprzewodnikowych na podłożach poliimidowych, oraz porównanie właściwości tak uzyskanych warstw z materiałem nanoszonym metodą sitodruku.

Fizyczne metody osadzania warstw CdTe należą do technik próżniowych i wykorzystują z reguły jedną z technik jak CSVT (*Close Space Vapour Transport*), ICSVT (*Isothermal Close Space Vapour Transport*) lub CSS. W przypadku tej techniki CdTe w postaci stałej (najczęściej proszku) sublimuje w próżni i osadza się na podłożu utrzymywanym w niewielkiej odległości od źródła w temperaturach z zakresu 450°C-600°C w postaci stechiometrycznej tak, że nie dochodzi do resublimacji pierwiastków, natomiast jest możliwa resublimacja związku, ze względu na niższe ciśnienie równowagowe par CdTe. Wynika to procesów przemiany fazowej CdTe. Najważniejszymi osiągnięciami uzyskanymi z pomocą tej metody i metod pochodnych jest otrzymanie ogniwa CdTe o jednej z najwyższych odnotowanych sprawności konwersji, wynoszącej 15,8% [87], a także wdrożenie ogniw CdTe do masowej produkcji, dzięki dużej prędkości osadzania warstw wynoszącej nawet ponad 10µm/min. Należy również dodać, iż proces ten jest nisko materiałochłonny, ze względu na niewielką odległość pomiędzy podłożem i źródłem par. W warunkach przemysłowych osadzania materiału na ściankach komory reakcyjnej unika się poprzez utrzymywanie ich temperatury powyżej progu sublimacji CdTe. Z tych powodów proces CSS jest uważany za jedną z najbardziej obiecujących metod wytwarzania ogniw CdS/CdTe i jako taki stał się przedmiotem badań autora.

Sublimacja warstw CdS prowadzona jest na ogół na podłożu utrzymywanym w temperaturach wyższych niż w pozostałych metodach, zwłaszcza, jeśli warstw CdS nakładana jest jako pierwszy z materiałów półprzewodnikowych ogniwa (tzw. konfiguracja superstrate). Zabieg ten jest stosowany, gdyż w ten sposób nie ma niebezpieczeństwa resublimacji CdTe lub interdyfuzji międzywarstwowej w regionie złącza a jednocześnie istnieje możliwość uzyskania lepszej jakości warstwy polikrystalicznej [88]. W procesie takim osadzanie następuje przy zachowaniu niewielkiej odległości źródła i podłoża (na ogół od 0,5 do 6 mm) w otoczeniu gazów obojętnych Ar, He lub N₂ pod ciśnieniem $10^{-1} \div 10^{-100}$ mbar. Cechą charakterystyczną tej metody jest bardzo szybki wzrost nakładanej warstwy na poziomie 10µm/min, co jest

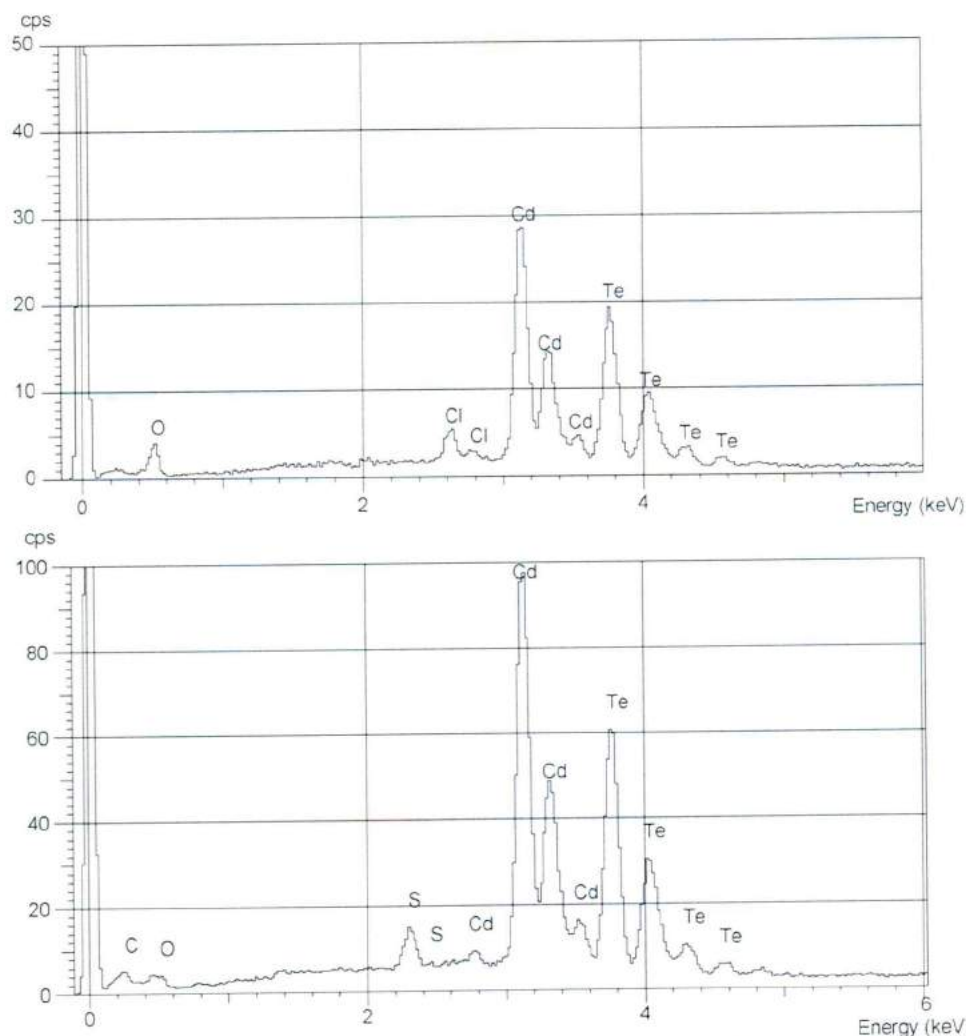
odpowiednie dla produkcji przemysłowej, jednak wymaga szczegółowej i dokładnej kontroli procesu.

Oprócz wymienionych technik od lat osiemdziesiątych XX w. zaproponowano i przebadano również szereg alternatywnych metod wytwarzania warstw polikrystalicznych CdTe, z których największą popularność dzięki prostocie i stosunkowo dobrym parametrom uzyskanego materiału zdobył sitodruk [89, 90]. Metoda ta polega na przygotowaniu odpowiednich past z mieszaniny Cd oraz Te o jak największej czystości i możliwie małym granulacie a następnie nadruku ich na wybrane podłoża. W kolejnym etapie pod wpływem temperatury rzędu 600°C w otoczeniu gazu obojętnego oraz przy udziale CdCl_2 następuje formowanie CdTe o składzie stechiometrycznym i polikrystalicznej strukturze [91]. Za pomocą tej techniki uzyskano przyrządy na podłożach sztywnych o sprawności fotokonwersji rzędu 4-6% [92], która następnie, w wyniku optymalizacji post produkcyjnej obróbki termicznej wzrosła do około 10,5% [93].

Proces naparowania, a następnie rekrytalizacji może być stosowany pod pewnymi warunkami również na podłożach elastycznych [94], co zadecydowało o wykorzystaniu go przez autora. Problemami technologicznymi rozwiązany w pracy był dobór technologii nakładania warstw półprzewodnikowych CdS i CdTe na polimerowe podłoża elastyczne w celu otrzymania jak najlepszej struktury krystalicznej, składu materiałowego poszczególnych warstw, poprawnej adhezji jak również parametrów elektrycznych. Osiągnięcie tego celu wiązało się bezpośrednio z wypracowaniem właściwego profilu rekrytalizacji, lub osadzania w obu testowanych procesach, akceptowalnego ze względu na właściwości termiczne badanych folii polimerowych.

Dzięki przeprowadzonym eksperymentom uzyskano warstwę półprzewodnikową CdTe o prawidłowej adhezji i składzie osadzoną na podłożu polimerowym typu UPILEX®. Dodatkowo przeprowadzono eksperymenty dla innych typów podłoży poliimidowych obejmujących konstrukcje eksperymentalne, uzyskane w Centrum Chemii Polimerów PAN. Wykazano ponadto znaczną przewagę procesu ICSVT w zakresie jakości i składu uzyskanych warstw względem sitodruku i rekrytalizacji na podłożach polimerowych, co przedstawia Rys. 1.1. W ten sposób uzyskano podstawę do produkcji w pełni elastycznych elementów fotowoltaicznych typu CdS/CdTe na podłożach polimerowych.

Polimierz

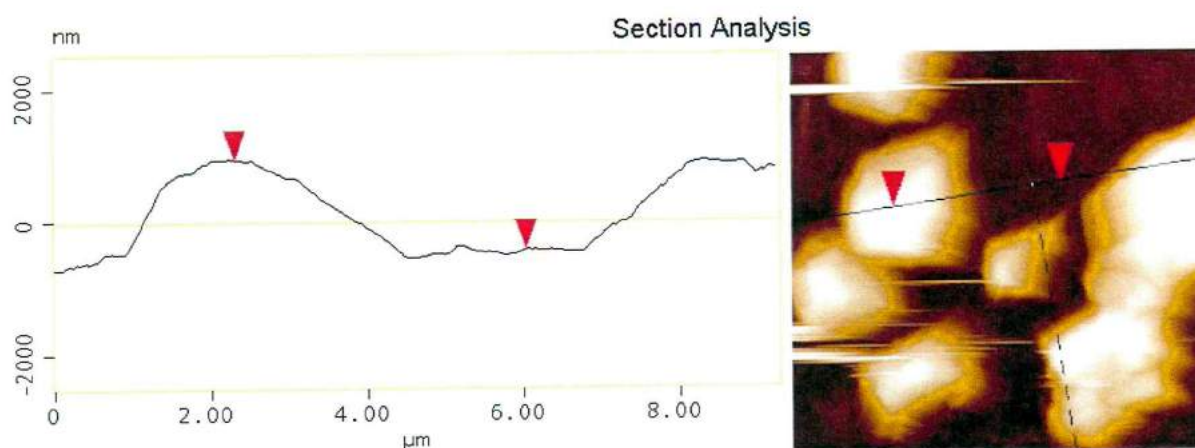


Rys. 1.1 Skład materiałowy polikrystalicznej warstwy CdS nałożonej przez autora metodą ICSVT oraz za pomocą sitodruku i rekrytalizacji przy udziale CdCl_2 , uzyskany w wyniku mikroanalizy rentgenowskiej.

2. M. Sibiński, K. Znajdek "Innovative Elastic Thin-Film Solar Cell Structures" rozdział w monografii: "Solar Cells - Thin Film Technologies" Editor: L. A. Kosyachenko, wyd: InTech, Rijeka: 2011, ss. 253-274

Rozdział stanowi część międzynarodowej monografii poświęconej najnowszym dokonaniom w dziedzinie technologii produkcji, parametrów i aplikacji współczesnych cienkowarstwowych ogniw słonecznych. Szczególną uwagę w doborze rozdziałów monografii poświęcono technologii produkcji ogniw CIGS oraz CdS/CdTe z uwzględnieniem sposobu osadzania i funkcjonalizacji warstw półprzewodnikowych, a także materiałów i technik wytwarzania kontaktów dla takich struktur. Monografia została jak dotąd pobrana drogą elektroniczną przez ponad 4000 czytelników (źródło: InTech raport 2014).

Tematem rozdziału Innovative Elastic Thin-Film jest analiza parametrów współczesnych przemysłowych i laboratoryjnych technologii produkcyjnych warstw ogniw CIGS oraz w szczególności ogniw CdS/CdTe, przeznaczonych do nakładania na niestandardowe podłoża na podstawie wyników badań naukowych prowadzonych przez autora. W rozdziale przedstawiono metody adaptacji technologii z grupy CSS do wytwarzania warstw polikrystalicznych CdTe na podłożach elastycznych z uwzględnieniem niskotemperaturowych podłoży polimerowych. Oprócz opisu wybranych kroków technologicznych przedstawione są wyniki w postaci charakteryzacji strukturalnej i powierzchniowej wytworzonych warstw, przeprowadzonej za pomocą statystycznej analizy AFM jak i klasycznej profilometrii, co przedstawia Rys. 2.1. Za pomocą uzyskanych danych porównano jakość warstw osadzanych metodami CSS i PVD z rekrytalizacją oraz warstw wykonanych za pomocą sitodruku. W rozdziale przedstawiono także propozycję konfiguracji roboczej nowych przyrządów CdTe.

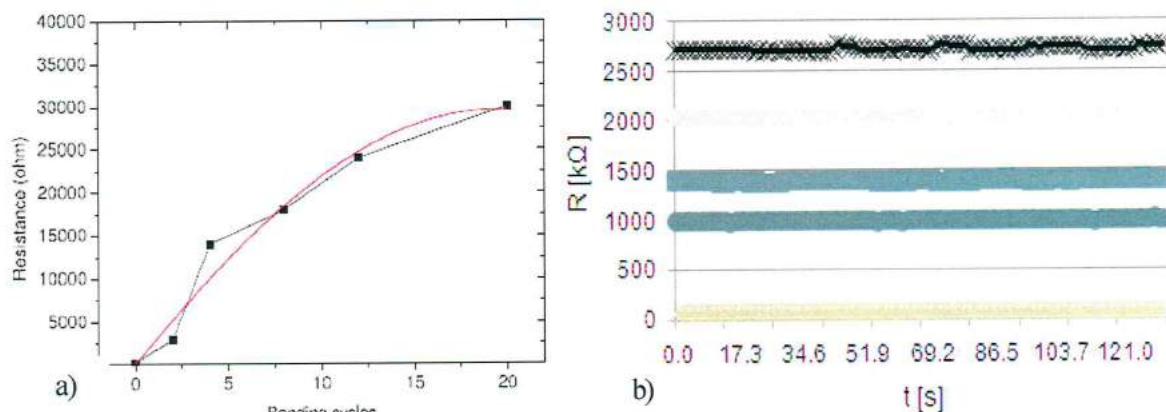


Rys. 2.1 Analiza AFM powierzchni warstwy CdTe ogniw wykonanego przez autora za pomocą technologii z grupy CSS.

Odrębną częścią pracy jest weryfikacja i przygotowanie potencjalnych podłoży elastycznych dla nowego rodzaju przyrządów. W tym celu przeprowadzono badania właściwości optycznych, termicznych i mechanicznych wybranych folii polimerowych z grupy poliestrów, poliimidów oraz tereftalanu etylenu pod kątem ich zastosowania jako podłoży ogniw CdTe.

Ostatnim aspektem badań była analiza stosowalności past na bazie nanorurek węglowych w charakterze transparentnych kontaktów emiterowych ogniw CdTe. Wstępną ocenę stosowalności tego typu materiału przeprowadzono w oparciu o badania parametrów optoelektrycznych i odporności mechanicznej, co przedstawia Rys. 2.2.

Polinski



Rys. 2.2 Zmiana rezystancji warstwy ITO na podłożu polimerowym w efekcie zginania [95] oraz rezystancja warstw CNT o różnych wartościach rezystancji początkowej, wytworzonych przez autora w trakcie dynamicznej próby zginania.

W celu weryfikacji możliwości wykorzystania w konkretnych konstrukcjach fotowoltaicznych przeprowadzono symulacje numeryczne modeli ogniw słonecznych typu CdS/CdTe wyposażonych w zaproponowane kontakty transparentne. Uzyskane wyniki wraz z przeprowadzonym przeglądem literatury posłużyły do sformułowania wniosków na temat dalszego rozwoju elastycznych konstrukcji CdS/CdTe.

3. M. Sibiński, M. Jakubowska, M. Słoma, "Flexible temperature sensors on fibers" *Sensors* Volume 10, Issue 9, September 2010, Pages 7934-7946

W celu praktycznego wykorzystania nanorurek węglowych przy zachowaniu ich unikalnych parametrów elektrycznych i mechanicznych a jednocześnie niskim koszcie nakładanych warstw konieczne jest opracowanie składu warstw organicznych z zawartością CNT jak i technologii ich osadzania.

W ramach badań zaprojektowano i opracowano technologię wytwarzania elastycznych warstw polimerowych ze zmienną zawartością nanorurek węglowych, wytwarzanych popularną i taną metodą sitodruku. Nanoszenie warstw sitodrukiem jest dobrze znaną metodą wytwarzania elektrod kompozytowych dla produkcji wielkoseryjnej. Istnieje wiele rozwiązań stosujących różne rodzaje fazy funkcjonalnej w kompozycjach, jednakże najczęstszym rozwiązaniem jest stosowanie elektrod na kompozytach węglowych ze względu na niskie koszty produkcji oraz szerokie spektrum zastosowań. Tego rodzaju kompozycje złożone są z proszków grafitu lub sadzy w osnowie żywic polimerowych.

Słoma

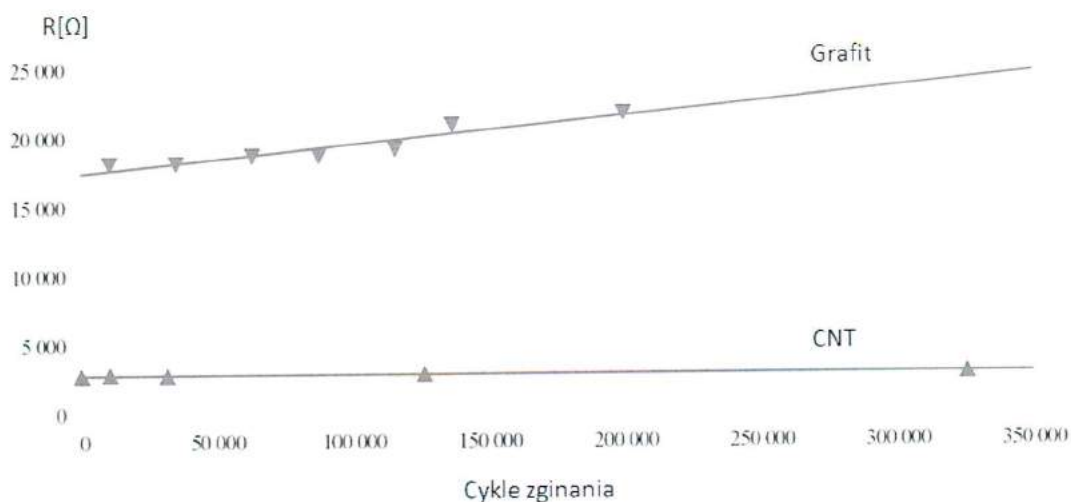
W tym celu wykorzystano tani materiał na bazie MWCNT, otrzymany w technologii CCVD (*Combustion Chemical Vapour Deposition*), bez stosowania jakichkolwiek metod oczyszczania i segregacji. Średnice i długości otrzymanych nanorurek oszacowano na podstawie analizy obrazu HRSEM (*High Resolution Scanning Electron Microscopy*). Zawiesinę, skomponowaną w oparciu o nośnik z poli metakrylu metylu rozpuszczono w żywicy polimerowej. Oprócz CNT w wykorzystanym materiale stwierdzono pozostałości katalizatora metalicznego, jak również węgiel amorficzny. Materiał tego typu został wykorzystany rozmyślnie celem sprawdzenia możliwości produkcji tanich, polimerowych warstw TCL na bazie ogólnodostępnego surowca CNT. W eksperymentach wykorzystano zawiesinę z zawartością od 0,25% do 2% CNT. Otrzymane warstwy porównano z analogicznymi pokryciami na bazie grafitu. Otrzymane wartości rezystancji warstw na podłożach polimerowych przedstawia Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Budowa i parametry elektryczne uzyskanych elastycznych warstw organicznych

Skład	Temperatura stabilizacji [°C]	Czas stabilizacji [h]	Rezystancja paska [kΩ/kwadrat]	TWR [ppm/°C]
Grafit	120	0.3	17.4	7500
CNTs 0,25%	120	1	35.2	1010
CNTs 1%	120	1	6.52	1780
CNTs 2%	120	1	2.73	2110

W celu stabilizacji parametrów elektrycznych otrzymanych warstw opracowano proces termiczny, przystosowany do wykorzystania dla niskotemperaturowych podłoży polimerowych, obejmujący wygrzewanie w temperaturze 120°C w czasie od 20 min do 1h. W rezultacie eksperymentów otrzymano całkowicie niewrażliwe na zginanie warstwy rezystywne na bazie MWCNT (Rys. 3.1) o różnym stopniu przezroczystości, wykazujące stałą wartość współczynnika temperaturowego. Otrzymane warstwy wykazały przydatność do wykorzystania w charakterze elastycznych czujników temperatury, elastycznych warstw przewodzących oraz kontaktów elektrycznych, pod warunkiem poprawy ich parametrów optoelektronicznych. Uzyskane wyniki zostały bezpośrednio wykorzystane w toku prac nad wytworzeniem elektrod TCL na bazie MWCNT dla cienkowarstwowych ogniw słonecznych.

Polina



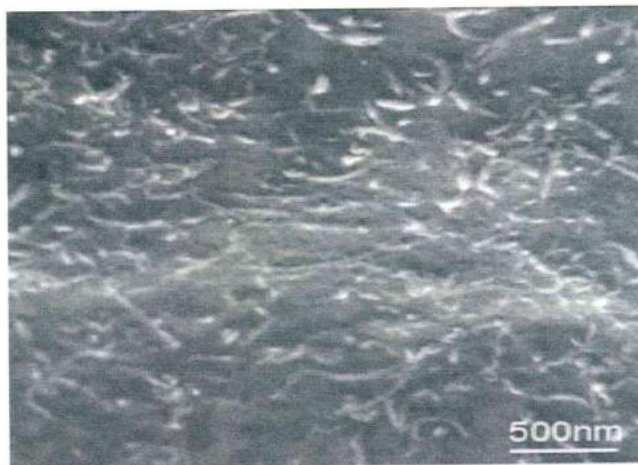
Rys. 3.1 Pomiary i aproksymacja liniowa zależności średniej rezystancji uzyskanych próbek na bazie CNT oraz grafitu od ilości cykli zginania.

4. M. Sibiński, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Słoma, B. Guzowski "Carbon nanotube transparent conductive layers for solar cells applications" Optica Applicata Volume 41, Issue 2, 2011, Pages 375-381

Jednym z kluczowych aspektów wykorzystania nanorurek węglowych w kontaktach elastycznych ogniw słonecznych jest nie tylko potwierdzenie ich wysokiej odporności na naprężenia mechaniczne w stanie wolnym, lecz również opracowanie i przetestowanie technologii otrzymywania właściwych warstw nanorurkowych. W celu aplikacji w produkcji przemysłowej konieczne jest również uzyskanie taniej, wydajnej metody produkcji elastycznych warstw o dużej powierzchni z regulowaną zawartością nanorurek w celu otrzymania pożądaných parametrów opto-elektronicznych. Praca została poświęcona pierwszym próbom praktycznego wykorzystania warstw na bazie wielościennych nanorurek węglowych do konstrukcji elastycznej elektrody transparentnej ogniw słonecznych.

Do celów eksperymentalnych wykorzystano wielowarstwowe nanorurki węglowe (MWCNT) jako fazę funkcjonalną przewodzącą, jednocześnie wpływającą na zwiększenie wytrzymałości mechanicznej kompozytu. Osnowę stanowił polimetakrylan metylu (PMMA) o masie molowej M_w 350 000. Wymiary charakterystyczne zastosowanych nanorurek zostały określone za pomocą analizy SEM i mieściły się w zakresie: 10÷40 nm średnicy oraz 0.5÷5 μm długości, chociaż stwierdzono również występowanie dłuższych nanostruktur. Nanorurki zostały zdyspergowane w zawieszynie organicznej za pomocą wielostopniowego procesu, opracowanego przez zespół

naukowy ITME w celu uniknięcia aglomeracji CNT. Materiał MWCNT został zmieszany z nośnikiem na bazie PMMA (*poly methyl methacrylate*) w rozpuszczalniku organicznym. Rolę żywicy pełnił roztwór 12% BCA (*buthyl carbide acetate*) w PMMA Sigma-Aldrich, o temperaturze MW $\sim 350\text{K}$. Proces rozpuszczania przeprowadzono w mikserze w czasie 48 godz w temperaturze 40°C . Obraz HRSEM warstwy uzyskanej z pomocą tej pasty przedstawia Rys 4.1.



Rys. 4.1 Obraz HRSEM powierzchni uzyskanej warstwy polimerowej z zawartością MWCNT

Uzyskana pasta została nałożona różnymi metodami na wybrane podłoża polimerowe. W celu stabilizacji parametrów elektrotermicznych uzyskanych warstw opracowano odpowiedni wieloetapowy proces wygrzewania w zakresie temperatur poniżej 120°C , co umożliwia aplikacje na popularnych materiałach PET.

Właściwości elektryczne uzyskanych warstw pomierzono za pomocą miernika cyfrowego Keithley 236, potwierdzając nieliniową, wprost proporcjonalną zależność rezystancji początkowej na kwadrat od zawartości MWCNT w paście. Uzyskane w wyniku eksperymentów parametry przedstawia Tabela 4.1.

Handwritten signature

Tabela 4.1 Wartość rezystancji na kwadrat uzyskanych warstw przewodzących w zależności od zawartości MWCNT

Pasta numer	Zawartość MWCNT [%]	Rezystancja na kwadrat [$\Omega/\square$]
CNT.0.1	0.1	613k
CNT.0.25	0.25	28 k
CNT.0.5	0.5	3.3 k
CNT.1.0	1.0	870

Kolejnym etapem pracy było sprawdzenie transmitancji optycznej uzyskanych warstw w zakresie światła widzialnego, oraz w zakresie fotokonwersji wybranych struktur fotowoltaicznych. W tym celu zmierzono transmitancję optyczną próbek wykonanych na szkle borokrzemowym, a także porównano ją z wartościami referencyjnymi dla warstwy ITO wykonanej metodą sputteringu magnetronowego na tym samym podłożu. W ten sposób uzyskano przebiegi transmitancji optycznej dla warstw z różną zawartością MWCNT oraz porównano różnice transmitancji dla obu warstw kontaktowych, uzyskując dla najlepszych warstw nanorurkowych spadek transmitancji o około 10%.

Ostatnim fragmentem badań były symulacje optyczne wybranych struktur fotowoltaicznych w programie SCAPS, wyposażonych w warstwy ITO oraz MWCNT przeprowadzone na podstawie modeli bazujących na uzyskanych parametrach optoelektronicznych otrzymanych warstw. Symulacje te potwierdziły wysoki potencjał opracowanych materiałów do aplikacji w charakterze transparentnych kontaktów emiterowych dla projektowanych cienkowarstwowych ogniw słonecznych o konstrukcji elastycznej. Wybrane wyniki symulacji dla ogniw słonecznych CdS/CdTe przedstawi Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Wyniki symulacji parametrów elektrycznych ogniw słonecznych CdS/CdTe wyposażonych w różne rodzaje warstw kontaktowych, przeprowadzone w programie SCAPS w warunkach STC.

Filtr	Napięcie obw. otwartego V_{oc} [V]	Gęstość prądu zwarcia J_{sc} [mA/cm^2]	Współczynnik wypełnienia FF [%]	Sprawność η [%]
brak	0.754	21.602	44.99	7.33

ITO	0.743	17.194	47.00	6.00
CNT	0.733	14.236	48.50	5.06

W wyniku eksperymentów uzyskano w pełni elastyczne warstwy przewodzące przeznaczone do nakładania na niskotemperaturowe podłoża polimerowe za pomocą popularnych technik produkcyjnych jak np. sitodruk. Warstwy te charakteryzują się także unikalnym dla TCL stabilnym ujemnym współczynnikiem TWR, na poziomie 0,75%/°C, co przyczynia się do dalszego spadku rezystancji wytwarzanych na ich bazie kontaktów elastycznych w trakcie pracy modułów słonecznych. Wyniki przeprowadzonych symulacji wskazują na jedynie niewielki (na poziomie 15%) spadek sprawności wobec modelowych warstw ITO, co w połączeniu z całkowitą niewrażliwością na naprężenia mechaniczne umożliwia dalsze prace w kierunku wykorzystania ich w charakterze kontaktów elastycznych ogniw słonecznych.

5. A. M. Łukasik, M. Sibiński, S. Walczak "Relaxation of stresses in polystyrene-carbon microcomposite resistive layers" *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* Volume 177, Issue 15, 1 September 2012, Pages 1331-1335

Alternatywą wobec wykorzystania nanostruktur węglowych metodą wytwarzania elastycznych warstw przewodzących na bazie związków organicznych jest wykorzystanie różnorodnych kompozycji polimerowych. Kompozycje takie mogą zostać oparte o wykorzystanie polimerów przewodzących CP (*Conductive Polymers* lub *Conjugated Polymers*), najczęściej na bazie PEDOT czyli poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyfen), co było również obiektem badań autora [96], lub też w innej formie poprzez stosowanie wypełniaczy węglowych w zawieszinie polimerowej. Choć materiały takie cechują się na ogół gorszą transmitancją optyczną, to jednak przy zachowaniu odpowiednich procedur mogą umożliwić uzyskanie taniej, odpornej mechanicznie warstwy elastycznej o niskiej rezystancji na kwadrat.

Przedstawiona praca dotyczyła przygotowania nowego składu materiału, odpowiedniego do nakładania prostą metodą sitodruku, wykonanego na bazie polistyrenu z wypełniaczem węglowym. Polistyren w postaci czystej jest wysoce przezroczystym, kruchym materiałem dielektrycznym o gęstości na poziomie 1,05 g/cm³, który dzięki łatwej rozpuszczalności może skutecznie stanowić podstawę materiałów przewodzących i rezystywnych. Mając na uwadze aplikacje w przyrządach elastycznych, w celu poprawy właściwości mechanicznych otrzymanego materiału posłużono się zmodyfikowaną wersją polistyrenu SBS (*styrene-butadiene-styrene*). Na

Łukasik

bazie tego materiału, rozpuszczonego w mieszaninie ksylenowej, przygotowany został nośnik pasty drukarskiej, uzupełniany następnie różną zawartością wypełniaczy grafitowych. Otrzymany materiał został nadrukowany na folię PET oraz KAPTON®. W rezultacie otrzymano serię warstw przewodzących o rezystancji z zakresu od 300Ω/kwadrat do 7kΩ/kwadrat w zależności od procentowej zawartości wypełniacza węglowego.

Zbadano wyjściowe parametry mechaniczne, elektryczne, a także wpływ nagrzewania na pracę uzyskanych elementów. Stwierdzono występowanie dodatniego współczynnika temperaturowego PTC (Positive Temperature Coefficient) na poziomie od 20 000 do 45 000 ppm/°C, a także niemierzalny wpływ naprężeń mechanicznych na parametry warstw. Opracowano profil termiczny wygrzewania nałożonych warstw w celu poprawy i stabilizacji ich parametrów elektrycznych, umożliwiającą aplikacje na niskotemperaturowych podłożach polimerowych. Niestety jednocześnie uzyskano bardzo niskie współczynniki transmitancji optycznej. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż wykorzystanie tradycyjnych wypełniaczy węglowych w pastach polimerowych przeznaczonych do nadruku umożliwia uzyskanie parametrów akceptowalnych w kontaktach bazowych elastycznych ogniw słonecznych. Warstwy takie mogą zostać efektywnie wykorzystane również do tworzenia pośrednich kontaktów bazowych dla materiałów o wysokiej pracy wyjścia, jak np. CdTe dzięki możliwości wprowadzania domieszkowania do warstwy grafitu. Jednocześnie nie jest możliwe wykorzystanie ich w charakterze kontaktów TCL.

6. M. Sibiński, K. Znajdek, S. Walczak, M. Słoma, M. Górski, A. Cenian
"Comparison of ZnO:Al, ITO and carbon nanotube transparent conductive layers
in flexible solar cells applications" Materials Science and Engineering B: Solid-
State Materials for Advanced Technology Volume 177, Issue 15, 1 September
2012, Pages 1292-1298

W pracy przeprowadzono eksperymentalne badania porównawcze wybranych warstw TCO wykonanych na bazie tlenków metali z warstwami organicznymi zawierającymi nanorurki węglowe. Tematem badań była wszechstronna analiza możliwości zastosowania opracowywanych warstw TCL w charakterze w pełni elastycznych kontaktów cienkowarstwowych ogniw słonecznych z uwzględnieniem ich specyfiki eksploatacji. Przyjętymi kryteriami analizy były głównie wyjściowe parametry optoelektryczne otrzymanych warstw oraz również ich odporność na narażenia klimatyczne i mechaniczne, związane z typowymi warunkami użytkowania ogniw słonecznych w instalacjach zewnętrznych.

W trakcie eksperymentu przygotowano warstwy na bazie CNT w roztworze PMMA, (0,25% CNT w 10% PMMA Mw 350 000) wytworzone zarówno przy pomocy sitodruku

na podłoża transparentne, jak również techniką wylewania z fazy ciekłej. W wyniku tych procesów otrzymano warstwy o równomiernym rozkładzie transmitancji optycznej w zakresie światła widzialnego, o rozbieżnościach w zakresie do 3% ze względu na zastosowaną technikę produkcyjną. W celu porównania wykorzystano wcześniej badane warstwy ITO wykonane metodą sputteringu magnetronowego, oraz warstwy ZnO:Al przygotowane eksperymentalną metodą PLD przez zespół naukowy Instytutu Maszyn Przepływowych PAN.

Pierwszym etapem weryfikacji parametrów eksploatacyjnych otrzymanych warstw organicznych i nieorganicznych była ocena wpływu prób klimatycznych na ich parametry optyczne i elektryczne. W tym celu przeprowadzono testy w komorze klimatycznej Heraeus HT 7012 S2, wedle wymagań odnośnej normy EN 62137 w zakresie temperatur $-40 \div +125$ °C, odpowiadających temperaturom użytkowania ogniw słonecznych. W wyniku pomiarów warstwy ITO oraz warstw CNT po wykonaniu 130 cykli klimatycznych otrzymano wartości przedstawione w Tabeli 6.1

Tabela 6.1 Zmiana procentowa rezystancji na kwadrat oraz transmitancji optycznej warstw TCL poddanych próbom klimatycznym

Warstwa	Średnia zmiana rezystancji na kwadrat	Średnia zmiana transmitancji optycznej w zakresie 200nm-900nm	Maksymalna zmiana transmitancji optycznej w zakresie 200nm-900nm
ITO	+20%	0%	+0,01%
CNT wylewane	-1,6%	-4,4%	-7,3%
CNT drukowane	-4,1%	+1,2%	+1,4%

W wyniku eksperymentu zauważono ciekawą zależność dotyczącą drukowanych warstw nanorurkowych, polegającą na spadku rezystancji i wzroście transmitancji optycznej otrzymanego materiału w wyniku prób klimatycznych, co jest nowym, ważnym czynnikiem w wypadku prób aplikacji w przyrządach fotowoltaicznych.

W kolejnym etapie eksperymentów porównano parametry mechaniczne warstw AZO wykonanych metodą PLD warstwami na bazie CNT. W tym celu przeprowadzono statyczne i dynamiczne próby zginania próbek pokrytych właściwymi warstwami na

walcach o różnej średnicy, zgodnie z procedurą A. De Mattia. W próbach statycznych i dynamicznych wykorzystano walce o średnicach od 70 mm do 20 mm. W trakcie prób dynamicznych przeprowadzono do 200 zgięć o kąt pełny z częstotliwością 2 Hz. W ich wyniku potwierdzono znaczny wpływ zginania na rezystancję warstw TCO (do 600% wartości wyjściowej w próbie statycznej dla średnicy walca 20 mm) przy jednoczesnej wysokiej odporności wszystkich otrzymanych warstw CNT (średnia zmiana na poziomie 0,2% w próbie dynamicznej i poniżej 9% w próbie statycznej na walcu 20 mm). Problemem aplikacyjnym warstw CNT jest natomiast ich ograniczona transmitancja optyczna oraz skomplikowana technologia wytwarzania połączeń elektrycznych.

7. A. Iwan, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, A. Sikora, M. Palewicz, H. Janeczek, M. Sibinski, "New aliphatic-aromatic tetraphenylphthalic-based diimides: Thermal, optical and electrical study" Optical Materials Volume 33, Issue 6, April 2011, Pages 958-967

Elastyczne ogniwa słoneczne na bazie związków organicznych są najbardziej popularnym w ostatnich latach rozwiązaniem alternatywnym wobec wykorzystania półprzewodnikowych materiałów nieorganicznych. Funkcjonują one wykorzystując zjawiska fotochemiczne a jego głównym materiałem konstrukcyjnym są przewodzące prąd elektryczny polimery organiczne. Sprawności fotokonwersji czystych ogniw organicznych sięgają dziesięciu procent natomiast ogniw hybrydowych (uczulanych arwnikiem i zwanych często ogniwami Grätzela) dwunastu procent [2]. Stały wzrost tych wartości, a także elastyczność konstrukcji ogniw, ich mała waga oraz zróżnicowana kolorystyka są zachętą do kontynuacji badań nad tymi przyrządami.

W ramach badań prowadzących do uzyskania kontaktów elastycznych dla ogniw słonecznych nowej generacji nie można pominąć konstrukcji organicznych. Obecnie jako najbardziej obiecującą konstrukcję ogniw organicznych typuje się strukturę ogniwa objętościowego BHJ (bulk heterojunction). Kluczowym zagadnieniem w produkcji organicznych ogniw słonecznych jest dobór odpowiednich materiałów jako donorowych i akceptorowych warstw aktywnych. Biorąc pod uwagę wymagania materiałowe, tzn.: stabilność termiczną i fotochemiczną przy odpowiednich właściwościach optycznych, poliimid (PI), bistiazolotiazole (BTT) jak i poliazometyny (PAZ) wydają się być obiecującymi materiałami do zastosowania w ogniwach słonecznych. Zastosowanie poliimidów sięga od aeronautyki poprzez mikroelektronikę do optoelektroniki i fotoniki. Do najważniejszych właściwości PI oprócz wysokiej temperatury zeszklenia i stabilności termicznej, należy także wysoka odporność mechaniczna, mała wartość stałej dielektrycznej, bardzo dobra stabilność termo-oksydacyjna oraz odporność na działanie substancji chemicznych i promieniowanie a także dobre właściwości adhezyjne.

Opisywana praca dotyczyła badań właściwości nowych związków imidowych na bazie tertrafenylu w zastosowaniach fotowoltaicznych. Związki te otrzymano poprzez wykorzystanie butric-metylowego estru [6,6]-phenylowego C61. Szerokość optyczna pasma zabronionego została obliczona na podstawie spektrum absorpcji i współczynnika absorpcji otrzymanych materiałów. Otrzymane związki zostały scharakteryzowane poprzez analizę AFM oraz DSC i POM. Bezpośrednim zadaniem autora było przeprowadzenie pomiarów i interpretacja wyników charakterystyk I-V struktury ITO/AL, ITO/ PC61BM/Al, ITO/ PEDOT:PSS/ PC61BM/Al w warunkach STC AM 1,5 oraz pomiarów ciemnych.

W wyniku pomiarów potwierdzono występowanie efektu fotowoltaicznego w elastycznych, organicznych strukturach objętościowych BHJ utworzonych z opracowanego związku. Oddzielnym zagadnieniem staje się opracowanie efektywnych kontaktów elastycznych dla tego typu struktury, ze względu na niską użyteczność warstw tlenków metali, co było dodatkowym efektem pracy autora. Problemowi temu poświęcone zostały kolejne badania, przedstawione w artykule: "Optical, electrical and mechanical properties of indium tin oxide on polyethylene terephthalate substrates: Application in bulk-heterojunction polymer solar cells".

8. A. Iwan, I. Tazbir, M. Sibiński, B. Boharewicz, G. Pasciak, E. Schab-Balcerzak "Optical, electrical and mechanical properties of indium tin oxide on polyethylene terephthalate substrates: Application in bulk-heterojunction polymer solar cells", Materials Science in Semiconductor Processing 24 (2014) pp.110–116

Ogniwa polimerowe typu BHJ, uzyskując teoretycznie wysoką sprawność fotokonwersji, umożliwiają jednocześnie wytworzenie struktur wysoce elastycznych. Aby praktyczna realizacja tych postulatów była możliwa należy wytworzyć właściwe kontakty elastyczne dla tego typu przyrządów. Jak dotąd najpopularniejszym rozwiązaniem w konstrukcji ogniw BHJ na podłożu szklanym było wykorzystanie warstwy kontaktowych ITO [97, 98]. Opisywana praca została poświęcona próbie przeniesienia standardowej konstrukcji ogniwa ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM oraz jego odmiany: (P3HT:PCBM:AZ-NDI-4)/Al na elastyczne podłoże PET. Zadaniem autora była propozycja budowy i ocena wpływu elektrody elastycznej, hermetyzacji struktury oraz innych zjawisk zachodzących w trakcie eksploatacji ogniw elastycznych na parametry otrzymanych przyrządów.

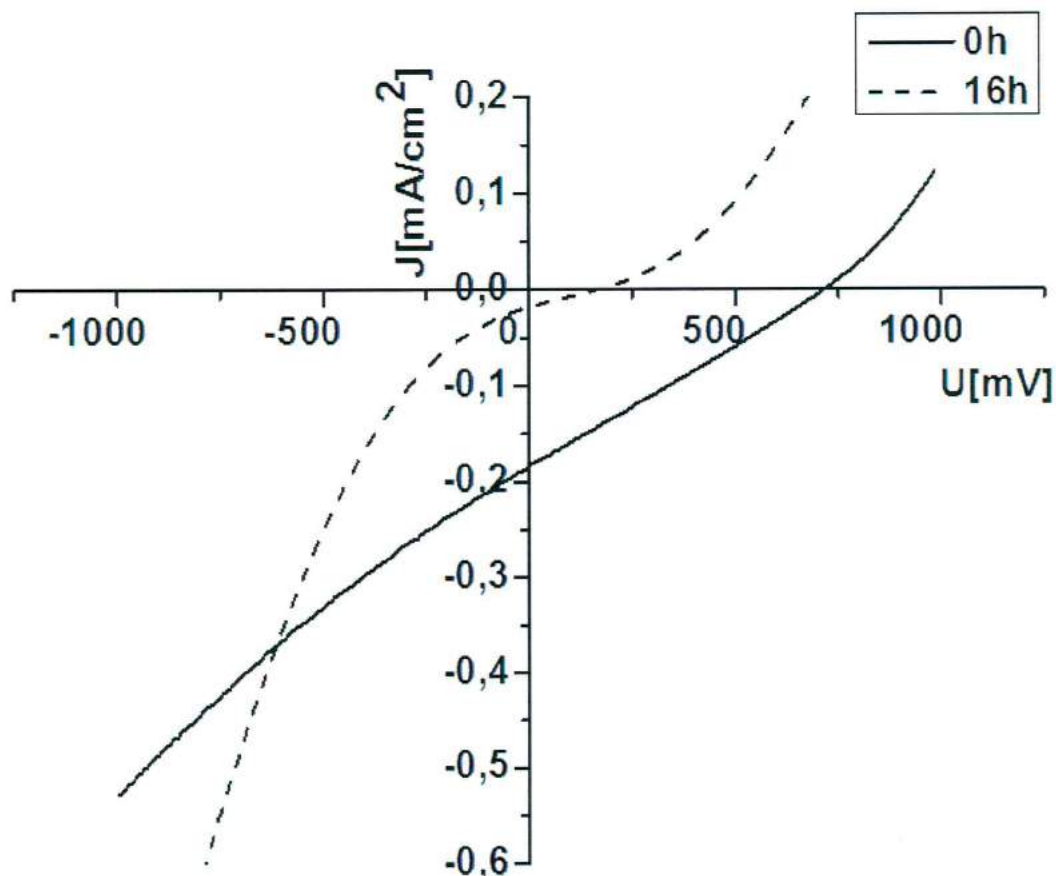
Jakkolwiek w literaturze dostępne są przykłady, badanych również przez autora warstw grafenu lub tlenków grafenu, wykorzystanych w charakterze elektrod ogniw organicznych [99, 100] to jednak nakładanie tego typu kontaktów jest ciągle technologicznie kłopotliwe, kosztowne i nie prowadzi do rekordowych sprawności fotokonwersji [101]. Z tego powodu istotne stało się określenie w jakim stopniu możliwe jest wykorzystanie

klasycznych tlenków metali TCO, nakładanych za pomocą zmodyfikowanych technologii próżniowych na podłoża polimerowe, do produkcji efektywnych, elastycznych struktur ogniw organicznych.

Dla celów porównawczych wykonano serię struktur BHJ o budowie analogicznej do wcześniej prowadzonych eksperymentów na szkle pokrytym warstwą ITO. Jako warstwy aktywne wykorzystane zostały PCBM ([6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester) oraz P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), a także ich mieszanina z dodatkiem AZ-NDI-4 (dimina naftalenowa z poczwórnym pierścieniem tiofenowym). Otrzymane struktury zostały osadzone na laboratoryjnym szkle kwarcowym Osilla pokrytym warstwą ITO o rezystancji rzędu $20\Omega/\text{kwadrat}$ oraz alternatywnie na folii PET produkcji Zhuhai Kaivo Electronic Components Co. Ltd, pokrytej metodą sputteringu magnetronowego warstwą ITO o grubości 130nm i rezystancji na poziomie $40\Omega/\text{kwadrat}$. Warstwy przewodzące zostały scharakteryzowane poprzez pomiary parametrów optycznych i elektrycznych w warunkach statycznych i w trakcie prób zginania, jak również poprzez analizę HRSEM oraz profilometrię powierzchniową, przed nałożeniem warstw aktywnych.

Ogniwa na foliach PET zostały wykonane z pomocą metody rozwirowania (*spin-coating*) warstwy "n" z wodnego roztworu PEDOT:PSS w atmosferze powietrza, a następnie rozplwowego nałożenia warstwy "p" w postaci P3HT:PCBM oraz P3HT:PCBM:AZ-NDI-4 rozpuszczonego w chloroformie, a następnie ich wygrzewania. Przeciwelektrodę stanowiła napyłona warstwa aluminium. Ogniwa zahermetyzowano za pomocą emalii na bazie żywicy z dodatkiem plastryfikatora. Ogniwo szkło/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM (lub P3HT:PCBM:AZ-NDI-4)/Al zostało uformowane w powietrzu w analogiczny sposób. Powierzchnia przygotowanych próbek wynosiła $0,64\text{ cm}^2$.

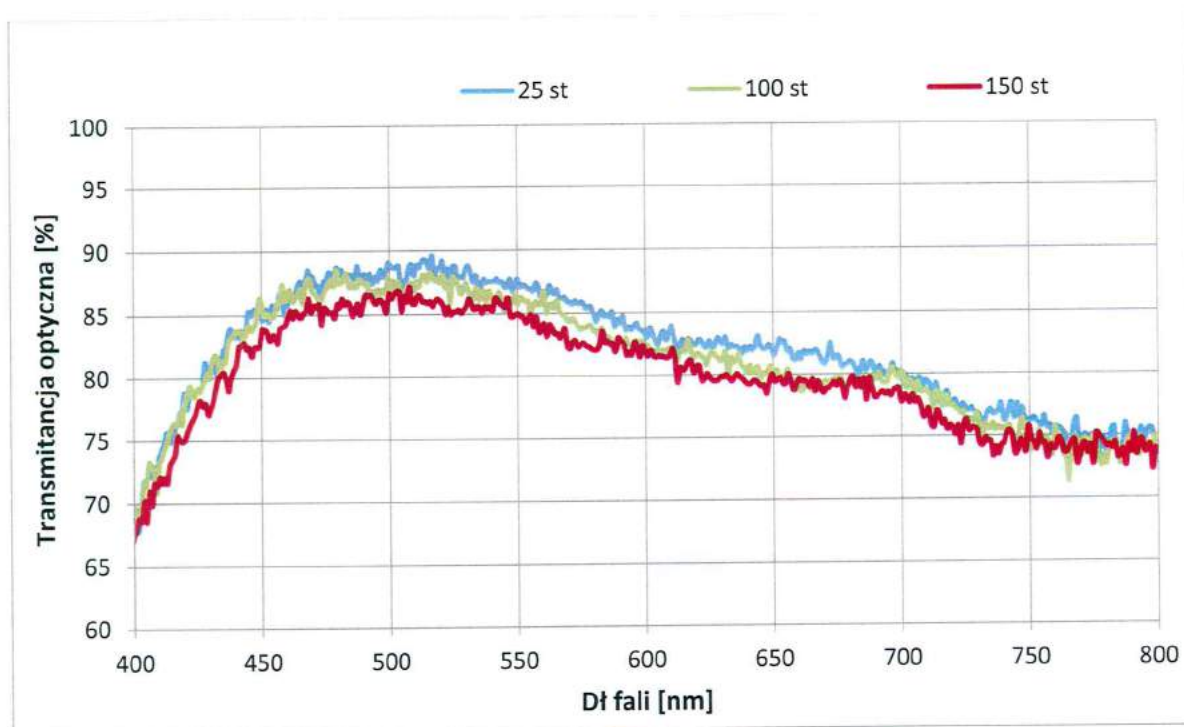
Zbadano wartości poziomów HOMO i LUMO, które wynosiły: 5 eV i 3 eV dla P3HT, 6.1 eV i 3.7 eV dla PCBM, 5 eV i 2.2 eV dla PEDOT:PSS oraz 5.1 eV i 3.9 eV dla AZ-NDI-4. Otrzymane przyrządy zostały zbadane pod względem charakterystyk J-V oraz parametrów elektrycznych w warunkach STC AM1,5 za pomocą stanowiska SOLARTON SI 1260 z uwzględnieniem histerezy pomiarowej, właściwej dla ogniw organicznych. Wyniki tych pomiarów obejmują także wpływ zjawiska degradacji niezabezpieczonej struktury ogniwa ze względu na ekspozycje na narażenia środowiskowe w przypadku rozhermetyzowania w pod wpływem naprężeń mechanicznych, co przedstawia Rys. 8.1.



Rys. 8.1 Wyniki pomiarów charakterystyk J-V elastycznych ogniw słonecznych typu PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al na folii PET po wytworzeniu oraz po 16 godzinnej degradacji w warunkach atmosferycznych.

W pracy zbadano także bezpośredni wpływ parametrów produkcyjnych i eksploatacyjnych otrzymanych ogniw elastycznych na właściwości optyczne oraz elektryczne elektrody transparentnej, a przez to na parametry elektryczne ogniwa. Pomierzono wpływ temperatury w trakcie procesu produkcyjnego w zakresie 25-150°C na transmitancję optyczną układu PET-ITO w zakresie absorpcji ogniw BHJ, co przedstawia Rys 8.2, a także spektrum UV-Vis, a następnie oceniono wpływ dynamicznych prób zginania na trwałość warstwy kontaktowej.

Staniak

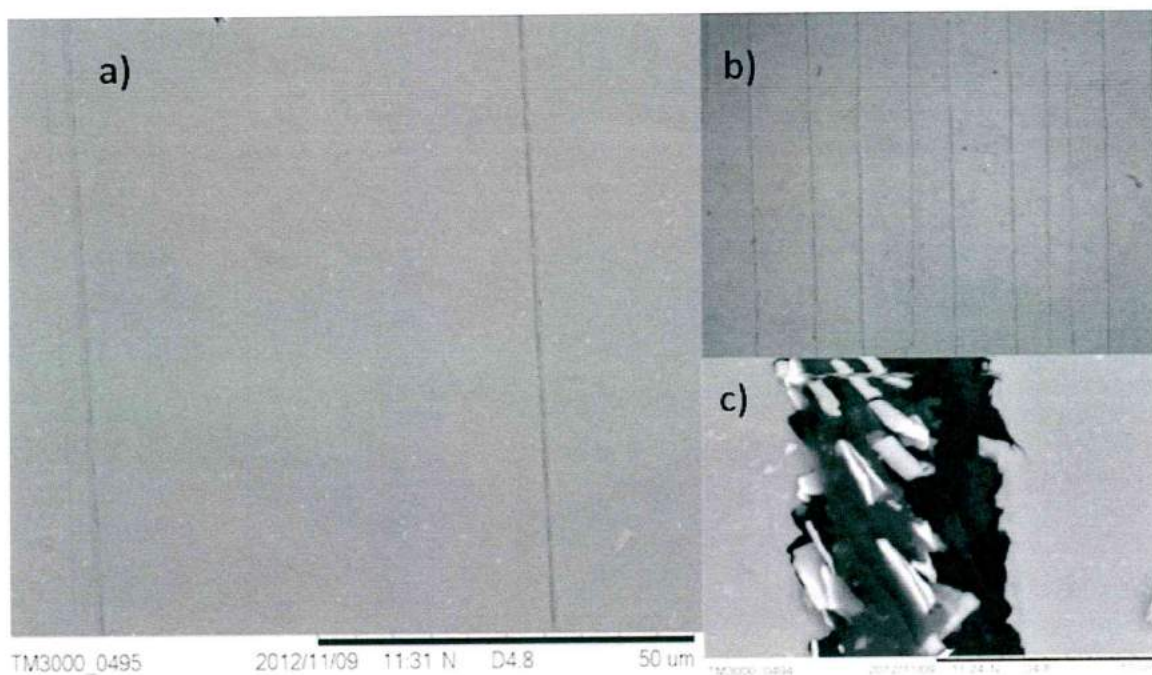


Rys. 8.2 Wpływ temperatury procesu technologicznego w zakresie 25-150°C na transmitancję optyczną układu warstw ITO-PET w zakresie absorpcji optycznej ogniw BHJ.

Na podstawie pomiarów nie stwierdzono istotnego wpływu temperatur procesu produkcyjnego na transmitancję optyczną kontaktów TCL, stwierdzono natomiast występowanie efektu luminescencji dla warstw AZ-NDI-4 ze szczytem dla długości fali 430nm przy pobudzeniu światłem o długości 380nm. Efekt fotoluminescencji warstw TCL stał się przedmiotem kolejnych prac autora.

Ostatnim etapem badań było zweryfikowanie wpływu zginania elastycznej struktury fotowoltaicznej na trwałość kontaktów ITO. W wyniku zginania o kąt pełny na walcu o średnicy 25mm otrzymano niemal całkowite zniszczenie struktury, co zostało spowodowane przez wzrost rezystancji na kwadrat kontaktu ITO o ponad 6000% już po około 200 zgięciach. Szczegółowa analiza powierzchniowa potwierdziła występowanie załamania i pęknięć krytycznych struktury kontaktu o szerokościach dochodzących do 8µm i średnim odstępem około 50 µm, co przedstawia Rys. 8.3.

19/10/2019



Rys. 8.3 Obraz SEM mikropęknięć warstwy ITO na PET powstałych w wyniku zginania o kąt pełny na walcu o średnicy $\varnothing=25\text{mm}$, w powiększeniu 2000 (a), oraz seria mikropęknięć widoczna za pomocą mikroskopu optycznego - powiększenie $\times 100$ (b) oraz mikropęknięcie krytyczne na obrazie SEM, widziane w powiększeniu 10 000 (c)

9. M. Sibiński, K. Znajdek, M. Sawczak, M. Górski "AZO layers deposited by PLD method as flexible transparent emitter electrodes for solar cells" Microelectronics Engineering, doi: 10.1016/j.mee.2014.04.026. 2014.05.16

W świetle wyników uzyskanych dla popularnego tlenku ITO istotne stało się poszukiwanie alternatywnych rozwiązań warstw TCL, także na bazie innych tlenków przewodzących. Tlenek cynku (ZnO) jest obecnie materiałem szeroko wykorzystywanym w fotowoltaice i szerzej w optoelektronice ze względu na korzystne parametry optoelektryczne. Związek ten jest nietoksycznym, powszechnie dostępnym, tanim materiałem o szerokości przerwy energetycznej równej 3,37eV w temperaturze pokojowej. Tlenek cynku jest otrzymywany z pomocą technologii wzrostu krystalicznego w sposób znacznie prostszy od innych materiałów o szerokiej przerwie energetycznej. Z wymienionych powodów zespół naukowy pod kierownictwem autora przeprowadził eksperymenty mające na celu sprawdzenie możliwości wykorzystania go w charakterze transparentnych, elastycznych kontaktów emiterowych ogniw słonecznych.

Praca jest poświęcona szczegółowym badaniom warstw AZO wykonanych metodą PLD pod kątem ich wykorzystania w charakterze elastycznej warstwy kontaktu emiterowego ogniw słonecznych. Opisana wcześniej technika ablacji laserowej została praktycznie

wykorzystana oraz zoptymalizowana pod względem energii wiązki laserowej oraz czasu ekspozycji podłoża na ruchomym uchwycie celem jej wykorzystania do produkcji warstwy TCL na podłożu polimerowym. Utrzymując energię wiązki na optymalnym poziomie otrzymano stochiometryczny skład nakładanej warstwy przy stosunkowo wysokiej prędkości osadzania bez uszkodzenia struktury podłoża polimerowego, co prezentuje Rys. 9.1.

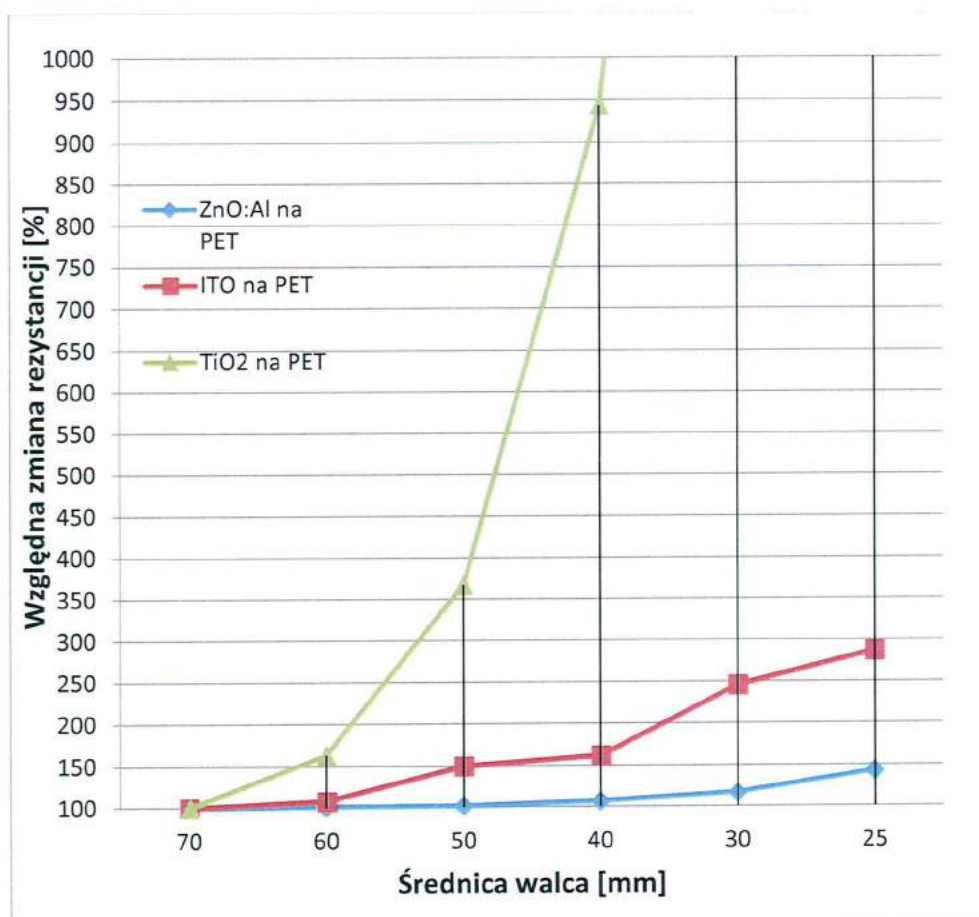


Rys. 9.1 Amorficzna warstwa AZO uzyskana na powierzchni folii tereftalanu etylenu w obrazie makroskopowym oraz jej analiza SEM.

Warstwy AZO nałożone podłożu polimidowe KAPTON® oraz na standardową folię PET zostały następnie scharakteryzowane za pomocą analizy HRSEM, dyfrakcji rentgenowskiej, badań parametrów optycznych, a ostatecznie poprzez pomiary parametrów elektrycznych w stanie statycznym i podczas narażeń na naprężenia mechaniczne.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów uzyskano warstwy o transmitancji optycznej z zakresu 80%÷90% w zakresie światła widzialnego, uzyskując rezystancję na kwadrat rzędu 300Ω. W wyniku analizy widma dyfrakcyjnego stwierdzono występowanie postaci amorficznej AZO, co przełożyło się na wysoką odporność mechaniczną uzyskanej warstwy. W teście zginania dynamicznego otrzymano wzrost rezystancji dla optymalnej warstwy AZO na poziomie 34% po 200 zgięciach, co jest wartością o ponad dwa rzędy wielkości niższą niż dla komercyjnych warstw ITO wykonanych metoda sputteringu magnetronowego. Również w przypadku zginania statycznego na walcach o różnych średnicach próbek tlenków metali na podłożu PET warstw AZO wykonana metodą PLD odnotowała najlepsze wyniki. Przykładowe porównanie odporności mechanicznej AZO, ITO oraz TiO₂, wykonane na podstawie wyników pracy przedstawia Rys. 9.2. Prezentowane badania posłużyły do dalszych

eksperymentów z praktycznym wykorzystaniem warstw AZO w konstrukcji ogniw słonecznych.



Rys. 9.2 Porównanie zmiany względnej rezystancji warstwy ZnO:Al, nałożonej na folii PET metodą PLD oraz warstw ITO i TiO₂ wykonanych metodami osadzania magnetronowego.

10. A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Masenelli, J.-J. Delaunay, M. Sibiński, K. Znajdek, A. Focsa, I. Kaliszewska "Improvement of the solar cell efficiency by the ZnO nanoparticle layer via the down-shifting effect" *Microelectronics Engineering*, doi: 10.1016/j.mee.2014.04.025

Korzystając z wyników doświadczeń uzyskanych dla aplikacji tlenku cynku jako warstwy kontaktowej, autor przeprowadził badania w celu poszerzenia jego aplikacji do konwersji długości fali światła absorbowanego przez ogniwo, co jest jednym z praktycznych sposobów podniesienia sprawności ogniw słonecznych. Rozwiązania takie są również postulatem dla trzeciej generacji ogniw słonecznych, opisanych w publikacjach prof. Greena [20]. Streszczana praca jest syntetycznym opisem badań

wiodących do poprawy sprawności ogniw słonecznych nowej generacji poprzez zastosowanie szczególnego rodzaju warstwy kontaktów emiterowych na bazie ZnO. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu konwerterów długości fotonów światła na bazie fotoluminescencji i dopasowaniu długości jego fali do optimum sprawności fotokonwersji danych ogniw słonecznych.

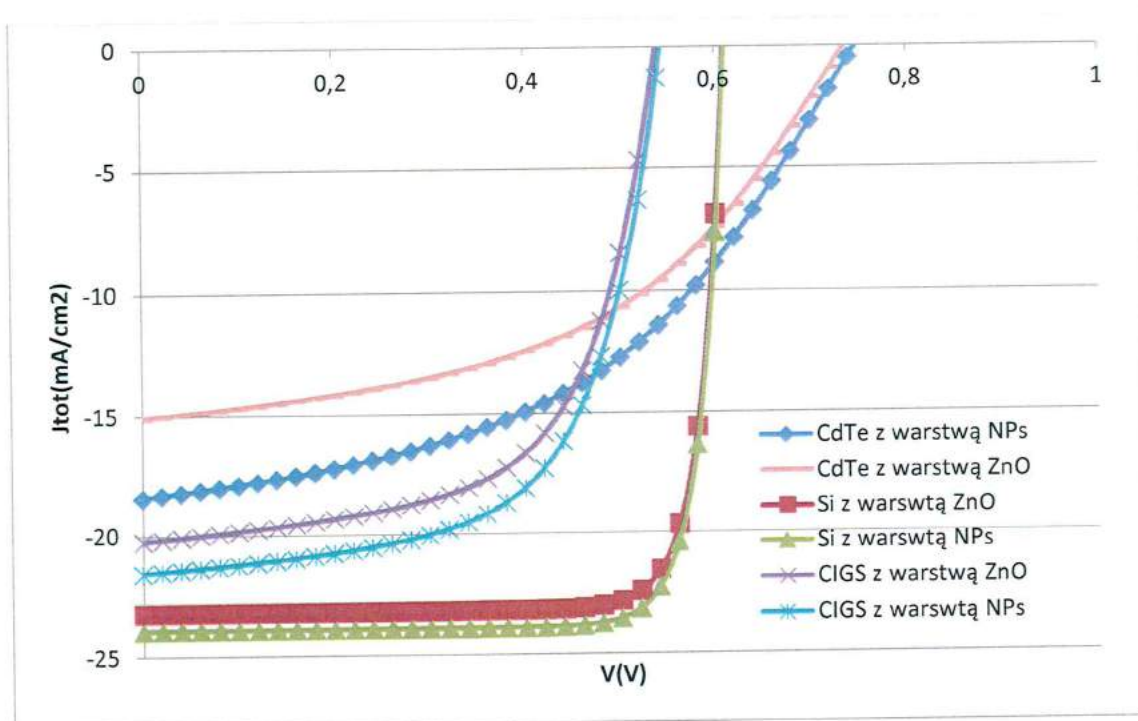
W fotowoltaice występują dwa rodzaje warstw konwerterów energii. Pierwszy z nich pracuje na zasadzie konwersji fotonów o niższych energiach na fotony wysoko energetyczne (*up-converter*) drugi zaś na zasadzie obniżenia energii fotonów (*down converter*). W pierwszym przypadku warstwa konwertera po pochłonięciu kilku fotonów o niższych energiach emituje jeden wysokoenergetyczny. W drugim przypadku wykorzystywany jest proces luminescencji, podczas którego foton wysokoenergetyczny jest zamieniany na kilka fotonów o niższych energiach co umożliwia pełne wykorzystanie potencjału światła fioletowego i ultrafioletowego przez ogniwo słoneczne [102]. W ten sposób fotony wysokoenergetyczne mogą zostać przetworzone na prąd w klasycznym ogniwie krzemowym. Wykorzystanie tego efektu jest wielce obiecujące dla podniesienia sprawności fotokonwersji w ogniwach słonecznych, gdyż pozwala on uniknąć strat termicznych (*hot carriers*), umożliwia zagospodarowanie promieniowania z zakresu UV i początku zakresu widma światła widzialnego, gdzie występuje niska wydajność kwantowa dla większości typów ogniw słonecznych. Aby to osiągnąć zysk energetyczny z poszerzonego zakresu absorpcji musi przewyższyć straty wynikające z absorpcji optycznej w warstwie konwertera.

Efekt fotoluminescencji uzyskuje się między innymi za pomocą stosowania nanocząstek tlenkowych modyfikowanych ionami ziem rzadkich (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+}). Otrzymywane w ten sposób warstwy są niestety mało stabilne a metoda ta jest kosztowna ze względu na stosowane materiały. Alternatywnie badane są luminescencyjne polimery heterocykliczne, z zawartością CNT, wytwarzane metodami zol-żel oraz hydrotermalną, które mogą posłużyć w przyszłości do nakładania warstw luminescencyjnych metodą sitodruku i są obecnie obiektem badań autora. Najbardziej obiecującą technologią na bazie luminescencji jest wykorzystanie tlenku cynku, co wraz z wynikami przeprowadzonych uprzednio badań dało początek pracom autora dotyczącym zaimplementowania tego efektu w strukturach ogniw słonecznych.

W poprzednich pracach autora tlenek cynku został przebadany pod względem właściwości mechanicznych i optoelektrycznych oraz z sukcesem zaimplementowany w charakterze kontaktów transparentnych w ogniwach słonecznych. Na bazie tych wyników opracowano analityczne modele symulacyjne zawierające charakterystyki transmitancji optycznej i właściwości elektryczne warstw ZnO i AZO. W prezentowanej pracy wykorzystano świadomie wytworzone wakanse tlenowe w warstwie ZnO do inicjowania luminescencji i emisji światła w zakresie długości fal 500÷550 nm tzn. światła zielonego. Badania nad właściwościami takiej warstwy, uzyskanej metodą

LECBD (*Low Energy Cluster Beam Deposition*), prowadzone w INSA Lyon [103] wykazały potencjalną możliwość wykorzystania w elementach światłoczułych. W oparciu o ten efekt zaproponowano wprowadzenie warstwy fotokonwertera typu down-shifting dla ogniw słonecznych różnych typów. Na wstępnym etapie badań przeprowadzono optymalizację metody LECBD poprzez regulację zawartości tlenu w komorze próżniowej reaktora pod kątem otrzymania możliwie najwyższej wielkości luminescencji w zakresie widzialnym. Scharakteryzowano także skład i budowę otrzymanych warstw.

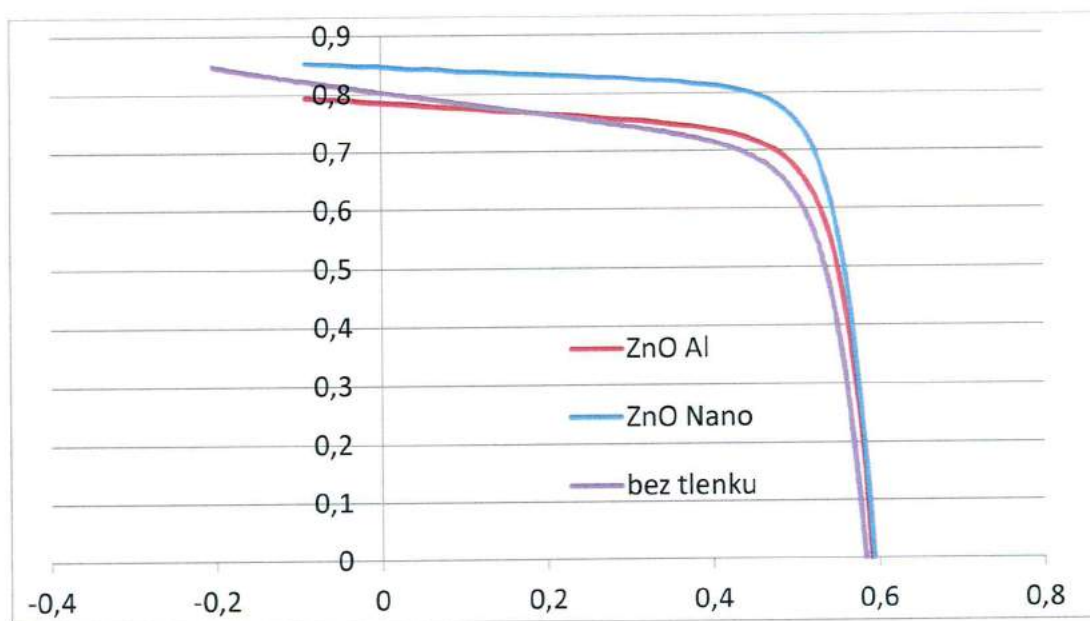
Pierwszym krokiem weryfikacji możliwości wykorzystania nanocząsteczkowych warstw ZnO w charakterze konwerterów długości fotonów dla ogniw słonecznych był pomiar parametrów warstw nanocząsteczkowych (NPs) oraz symulacja wpływu ich działania na ogniwa słoneczne różnych typów. W rezultacie prac technologicznych i symulacyjnych otrzymano wyniki wskazujące na poprawę parametrów wszystkich rozważanych typów ogniw w wyniku wykorzystania warstw NPs, co przedstawia Rys. 10.1.



Rys. 10.1 Wpływ zastosowania warstwy ZnO NPs w miejsce tradycyjnego kontaktu TCO-ZnO dla różnych typów ogniw słonecznych (symulacja SCAPS).

Na podstawie symulacji określono procentową zmianę parametrów elektrycznych ogniw słonecznych różnych typów, jak również zoptymalizowano ich budowę strukturalną w celu uzyskania maksymalnej sprawności w układzie z konwerterem długości fotonów.

Dla sprawdzenia wpływu rozkładu wydajności kwantowej ogniwa na działanie układu konwertera wykonano także szereg symulacji EQE dla wszystkich badanych ogniw. Otrzymane wyniki symulacyjne zweryfikowano eksperymentalnie wykonując serię próbek ogniw słonecznych, pokrytych warstwami ZnO NPs. Ogniwa na bazie krzemu krystalicznego zostały zoptymalizowane pod względem kształtu, wymiarów i budowy do przyjętych parametrów procesu. Uzyskane przyrządy zostały przebadane przed i po nałożeniu warstw konwerterów ZnO za pomocą pomiarów charakterystyk wydajności kwantowej oraz charakterystyk prądowo-napięciowych. Za pomocą charakterystyk wydajności kwantowej określono procentowy wpływ warstwy ZnO NPs na absorpcję światła oraz jej wkład do efektu down-shifting, a także po raz pierwszy zaobserwowano wpływ kombinacji współczynników załamania warstw powierzchniowych ogniwa na poprawę absorpcji w zakresie fal długich. Charakterystyki prądowo-napięciowe potwierdziły przewagę ogniw z warstwami fotoluminescencyjnymi nad strukturami z pasywnym filtrem ZnO, co przedstawia Rys. 10.2, pozostając w zgodzie z wynikami symulacji numerycznych, oraz dając podstawy do praktycznego wykorzystania tej technologii w fotowoltaice.



Rys. 10.2 Charakterystyki prądowo-napięciowe krzemowych ogniw słonecznych wyposażonych w warstwę TCO na bazie ZnO, w warstwę fotoluminescencyjną ZnO NPs oraz bez kontaktów typu TCO.

B. Kiciński

2.3 Podsumowanie

Głównym zadaniem autora wykonanym w ramach prac prezentowanych w monotematycznym cyklu publikacji, było wyłonienie materiałów i opracowanie technologii wytwarzania elastycznych warstw przewodzących spełniających wymogi stawiane transparentnej elektrodzie emiterowej cienkowarstwowych ogniw słonecznych w celu zapewnienia najwyższej sprawności i odporności mechanicznej tego typu ogniw. W trakcie prezentowanych prac zaproponowano nowe podejście do zagadnienia wytwarzania tego typu kontaktów, wprowadzając w miejsce dotychczas stosowanego pojęcia tlenków przewodzących TCO szersze, obejmujące elastyczne warstwy transparentne wykonane również na bazie materiałów organicznych - TCL. W celu opracowania właściwych warstw kontaktowych sformułowano podstawowe wymagania stawiane wobec transparentnej elektrody emiterowej w ogniwach elastycznych, a następnie przebadano istniejące konstrukcje ogniw pod względem ich odporności na naprężenia mechaniczne. Wyłoniono również grupę konstrukcji i optymalnych konfiguracji ogniw cienkowarstwowych odpowiednich do wytworzenia w pełni elastycznej struktury warstw półprzewodnikowych. Przebadano wybrane konstrukcje przyrządów jak struktura ITO/CdS/CdTe z grupy ogniw nieorganicznych i BHJ typu ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM z grupy ogniw polimerowych, w wariantach elastycznych.

We wstępnym etapie prac poświęconym bezpośrednio wytworzeniu kontaktów sklasyfikowano i określono również ograniczenia wynikające z zastosowania określonych typów podłoży elastycznych w tym w szczególności transparentnych folii polimerowych zarówno na bazie tereftalanu etylenu i polimidów. Na bazie pomiarów ich parametrów optycznych, mechanicznych i temperaturowych stworzono modele analityczne warstw.

Kolejnym etapem prac autora była weryfikacja przydatności wybranych, stosowanych powszechnie jak ITO, czy AZO oraz badanych eksperymentalnie jak TiO_2 kontaktów elastycznych na bazie przewodzących tlenków metali. W tym etapie prac zbadano i wyłoniono grupę technologii produkcyjnych i ich parametrów roboczych kluczową ze względu na możliwość wytwarzania warstw o optymalnych parametrach na bazie niskotemperaturowych folii polimerowych. Otrzymane kontakty elastyczne zbadano pod względem parametrów optoelektrycznych, mechanicznych i termicznych, budując na podstawie wyników ich właściwe modele symulacyjne. Dokonano również porównania otrzymanych wyników w celu wskazania właściwych rozwiązań konstrukcyjnych. Eksperymenty uzupełniono o wykonanie prototypowych ogniw słonecznych wyposażonych w otrzymane kontakty.

Odrębnym etapem prac było badanie elektrod elastycznych otrzymanych przy wykorzystaniu materiałów organicznych w tym różnych form węgla oraz polimerów.

W sposób analogiczny jak dla elektrod ze związków nieorganicznych, na drodze eksperymentów opracowano optymalny skład i technologię nakładania tych warstw, uzyskując w niektórych przypadkach (MWCNT, grafen) bardzo wysoką odporność na naprężenia mechaniczne. Także dla tej grupy prace eksperymentalne uzupełniono symulacjami numerycznymi oraz budową prototypów warstw i struktur ogniw słonecznych.

Na bazie przeprowadzonych eksperymentów, oraz zgodnie z postulatami zwiększenia sprawności struktur fotowoltaicznych poprzez specjalne zabiegi technologiczne, wykorzystano wiedzę nabytą w trakcie wytwarzania warstw AZO do otrzymania konwerterów długości fotonów strukturach fotowoltaicznych. Wykorzystując efekt down-shifting powodujący zjawisko luminescencji przebadano i wytworzono działające warstwy typu down-converters, poszerzające spektrum absorpcji ogniw słonecznych. Dzięki przeprowadzonym eksperymentom wskazano możliwość budowy warstw konwerterów bez konieczności zastosowania kosztownych technologii z udziałem pierwiastków ziem rzadkich. W ten sposób wniesiono istotną wartość dodaną do wykorzystania elektrod emitorowych na bazie tlenków przewodzących w strukturze ogniw słonecznych. Na podstawie skonstruowanych modeli analitycznych przeprowadzono serię symulacji numerycznych wskazujących zyski energetyczne w poszczególnych typach ogniw. W trakcie prac autora skonstruowano prototypy ogniw słonecznych wyposażonych w warstwę konwerterów uzyskując znaczący wzrost sprawności badanych egzemplarzy. W ten sposób prace wskazane w monotematycznym cyklu publikacji przyczyniły się do istotnego poszerzenia wiedzy z zakresu elastycznych kontaktów ogniw słonecznych ze szczególnym uwzględnieniem transparentnych kontaktów emiterowych.

[1] P. Minst "Navigant Consulting, Inc. PV Services Program Raport 2010"

[2] Green M. , Emery K., Hishikawa Y. Warta W.: "Solar cell efficiency tables (version 43)" Prog. Photovolt: Res. Appl. 2014; Vol 22: ss: 1-9.

[3] K. Peter, R. Kopecek, P. Fath, E. Bucher, C. Zahedi: Thin film silicon solar cells on upgraded metallurgical silicon substrates prepared by liquid phase epitaxy, Solar Energy Materials & Solar Cells 74 (2002) ss 219–223

[4] W. Schmidt, B. Woesten, J.P. Kalejs: Manufacturing technology for ribbon silicon (EFG) wafers and solar cells Progress in Photovoltaics: Research and Applications Special Issue: PV Manufacturing, 2002, Volume 10, Issue 2, ss 129–140

[5] N.H. Reich, E.A. Alsema, W.G.J.H.M. van Sark, E. Nieuwlaar,: CO2 Emissions of PV in the perspective of a renewable energy economy, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy, ss 3538- 3542

-
- [6] A. Shah, E. Sauvain i in. "a-Si:H deposited at High Rates in VHF Silane Plasma: Potential for Low-Cost Solar Cells 20th IEEE PSC 1988 ss 282-287
- [7] E. Hamers, M. van den Donker, B. Stannowski, R. Schlatmann, and G. Jongerden, "Helianthos: Roll-to-roll deposition of flexible solar cell modules," *Plasma Processes Polym.*, vol. 4, no. 3, ss. 275–281, 2007.
- [8] H-C Sun i in " Enhanced recovery of light –induced degradation on the micrimorph solar cells by reverse bias" International Conference on Renewable Energy and Power Quality (ICREPQ'12) Santiago de Compostella 2012. 533 s 36.
- [9] Chieh -Hung Yang, Chun-Yuan Hsueh, Dan-Ju Yeh, Chung-I Ho, Chyi-Ming Leu, Yung-Hui Yeh, and Si-Chen Lee, "Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cells on Textured Flexible Substrate Copied From a Textured Glass Substrate Template" *IEEE Electron Device Letters*, VOL. 32, NO. 9, 2011 ss 1254-1256
- [10] P.J Sebastian , M.E Calixtoa, R.N Bhattacharyab, R. Noufib "CIS and CIGS based photovoltaic structures developed from electrodeposited precursors", *Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 59, Issues 1–2, September 1999, ss 125–135*
- [11] J. Marlein and M. Burgelman ELECTRICAL PROPERTIES OF CIGS CELLS 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy
- [12] H. S. Ullal, K. Zweibel, B. G. Roedem "Polycrystalline thin-film photovoltaic technologies: from the laboratory to commercialization" NREL 0-7803-5772-8/00 IEEE 2000.
- [13] H.S. Ullal, B. Roedern "Thin Film CIGS and CdTe Photovoltaic Technologies: Commercialization, Critical Issues, and Applications" *Proc. 22nd PVSEC, Milan, Italy 2007*
- [14] C. Tang "Two-layer organic photovoltaic cell" *Applied Physic Letters* 1986 Vol 48 s 183
- [15] M. Granstrom, K. Petritch, A. Arias, A. Lux, M. Andersson, R. Friend, "Lamiated fabrication of polymeric photovoltaic diodes" 1998 *Nature* Vol 395, s 257
- [16] Y Gao, J. Hummelen, F. Wuld, A. Heeger, " Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficeinces via a Network of Iternal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science* 1995, Vol 270 s 1789.
- [17] O'Regan, M. Grätzel A low cost, high –efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film, 1991 *Nature*, Vol 353 s 737.
- [18] <http://www.nrel.gov>
- [19] C. Liang "Global PV market, 2011" The Digitimes special report, dostępny na: www.digitimes.com, data dostępu 23.07.2011.
- [20] M. Green „Generation Photovoltaics: Advanced Structures Capable of High Efficiency at Low Cost " 16th European PV Solar Energy Conference Glasgow 2000 ss.50-54.
- [21] M. Sibiński, K. Znajdek, S. Walczak, M. Słoma, M. Górski, A. Cenian "Comparison of ZnO:Al, ITO and carbon nanotube transparent conductive layers in flexible solar cells applications" *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology Volume 177, Issue 15, 1 September 2012, Pages 1292-1298*
- [22] M. Sibiński, S. Walczak, "Cienkowarstwowe ogniwa słoneczne w aplikacjach elastycznych, *Przegląd Elektrotechniczny* " 10/2013 Vol 89, Iss. 10, 2013, ss 136-138S.
- [23] Norma PN-EN ISO 7854, „Płaskie wyroby tekstylne powleczone gumą lub tworzywami sztucznymi. Wyznaczanie odporności na uszkodzenia przy zginaniu”, 2002

-
- [24] J. Alvarez, I. Wierzbicka, B. Jamrozik, „Sztuczne skóry meblowe. Nowe wymagania jakościowe. Cz.II”, Przegląd Włókienniczy – Włókno, Odzież, Skóra, 2011
- [25] Norma PN-EN ISO 12947-2, „Wyznaczanie odporności płaskich wyrobów na ścieranie metodą Martindale’a. Wyznaczanie zniszczenia próbki”, 2006
- [26] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, H. Hosono: Highly electrically conductive indium-tin-oxide thin films epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (100) by pulsed-laser deposition Appl. Phys. Lett., 76 (2000), s. 2740
- [27] M.Sibiński: Zastosowanie technologii ICSVT do wytwarzania polikrystalicznych ogniw słonecznych na bazie CDTE”, Zeszyty Naukowe Elektronika, Instytut Elektroniki PŁ nr 7/02, 2002, ss. 39-58
- [28] E. Aperathitis, M. Bender, V. Cimalla, G. Ecke, M. Modreanu: Properties of rf-sputtered indium-tin-oxynitride thin films, J. Appl. Phys., 94 (2003), ss. 1258 -1256
- [29] M. Sibiński, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Słoma, B. Guzowski "Carbon nanotube transparent conductive layers for solar cells application". OPTICA APPLICATA, 2011, vol. XLI, no. 2, ss. 375-381.
- [30] S. Nakamura, M. Senoh, i in.: InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes, Japanese Journal of Appl. Phys. 35 (1996) ss. L74-L76
- [31] D.E. Morton, A. Dinca, Ion-assisted deposition of e-gun evaporated ITO thin film at low substrate temperatures, Proceeding of the 42nd Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coater, Chicago, April ss 16–22, 1999.
- [32] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Okuda: Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition Thin Solid Films 411 (2002) ss 23–27
- [33] R. Ota, S. Seki, M. Ide, Y. Sawada, T. Nishide Fabrication of indium–tin-oxide films by dip coating process using ethanol solution of chlorides and surfactants, Thin Solid Films 411 (2002) ss. 42–45
- [34] D. Kima, Y. Hana, Jun-Sik Chob: Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering Thin Solid Films Vol. 377–378, 2000, ss 81–86
- [35] Y.Sik Junga, Ji Yoon Seoa, Dong Wook Leea, Duk Young Jeonb: Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zincoxide thin film, Thin Solid Films 445 (2003) ss 63–71
- [36] C. Nunes de Carvalho, A. Luis, G. Lavareda, A Amaral, P. Brogueira, M. Godinho: ITO thin films deposited by RTE on flexible transparent substartes , Optical Materials 17 (2001) ss 287-290.
- [37] M. Nisha, S. Anusha, A. Antony, R. Manoj, M.K. Jayaraj Effect of substrate temperature on the growth of ITO thin films Applied Surface Science Vol. 252, Issue 5, 2005, ss 1430–1435
- [38] L. Persano, P. Del Carro, D. Pisignano: Reversible wettability of electron-beam deposited indium-tin-oxide driven by ns-UV irradiation, Applied Physics Letters 100, 151607 (2012); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3701590>
- [39] D. Vaufrey, M.B. Khalifa, J. Tardy, C. Ghica, M.G. Blanchin, C. Sandu, J.A. Roger, "ITO-on-top organic light-emitting devices: A correlated study of opto-electronic and structural characteristics" Semicon. Sci. Technol. 18, s. 253 (2003).
- [40] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2011.
- [41] D. Raoufi, A. Kiasatpour , H. Reza Fallah ,A. Sayid, H. Rozatian Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures Applied Surface Science 253 (2007) ss 9085–9090

- [42] A. Rakhshani:, Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films, Journal of Applied Physics Volume: 83 , Issue: 2, 1998, ss 1049 - 1057
- [43] S. A. Yousaf, S. Ali: The effect of fluorine doping on optoelectronic properties of tin-dioxide (F: SnO₂) thin films, Journal of Natural Sciences and Mathematics Applications, Vol. 48, No.1 & 2 2008 ss 43-50.
- [44] Jae-Hyeong, Jun-Tae Song: Dependence of the electrical and optical properties on the bias voltage for ZnO:Al films deposited by r.f. magnetron sputtering. Thin Solid Films 516 s. 1377-1381, 2008.
- [45] A. Luque , S. Hegedus.: "Handbook of photovoltaic science and engineering". Wiley and Sons, 2011.
- [46] C. Jagadish ,S. Pearton .:" Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures". Elsevier, 2006.
- [47] E. Fortunato i in.: Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications, Solar Energy Materials & Solar Cells 92(2008) ss 1605–1610
- [48] S. Park , T. Ikegami, K. Ebihara " Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition", Thin Solid Films, 513, 90, 2006.
- [49] K. Ramanathan i in.: "Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells". Progress in Photovoltaics: Research and Applications Vol. 11, Is. 4, s. 225–230, 2003.
- [50] M. White i in.: "Production and Analysis of Conjugate Polymer/ZnO Solar Cells." NNIN REU Research Accomplishments s. 156-157, 2005.
- [51] Zhang Q., Dandeneau C.S., Zhou X., Cao G.: ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. Adv. Mater. 21, s. 4087–4108, 2009.
- [52] M. Sibiński, K. Znajdek , M. Górski : "Wykorzystanie ZnO w charakterze warstw TCL ogniw słonecznych nowej generacji". Przegląd Elektrotechniczny nr 7/2013 ss 300-304.
- [53] H. Agura ,A. Suzuki ,T. Matsushita, T. Aoki, M. Masahiro, M. Okuda " Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition", Thin Solid Films, 445, s 263, 2003.
- [54] M.Górski, K. Siuzdak, M. Sibiński, "Elektrody z węgla szklatego otrzymane metodą PLD jako alternatywa elektrod platynowych w barwnikowych ogniwach słonecznych", Elektronika Konstrukcje Technologie, Zastosowania, Vol. 54, nr 5 (2013)
- [55] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, " Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase", J. Am. Chem. Soc. 1996, vol. 118, ss. 6716- 6723,
- [56] G Yang, Z Jiang, H Shi, T Xiao, Z Yan, „Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst” J. Mater. Chem., , 2010 vol. 20, ss. 5301-5309
- [57] L.Visai, L. De Nardo,C. Punta,L. Melone, A. Cigada, M. Imbriani, CR. Arciola,” Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices”, Int. J. Artif. Organs., 2011 vol. 34, ss. 929-946
- [58] J.J. Huang, Y.T. Lee, Self-cleaning and antireflection properties of titanium oxide film by liquid phase depositio”, Surface and Coatings Technology, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.078> , 2012
- [59] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer & M. Grätzel: "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies." Nature 395, 583-585 (8 October 1998) | doi:10.1038/26936; Received 8 May 1998; Accepted 13 July 1998

- [60] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank: "Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells" *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101 (14), pp 2576–2582 DOI: 10.1021/jp962377q
- [61] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Lévy: "Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals" *Solid State Communications* Volume 87, Issue 9, September 1993, ss 847–850
- [62] N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. Lam Huong Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa: "Direct growth of transparent conducting Nb-doped anatase TiO₂ polycrystalline films on glass" *Journal of Appl. Phys.* Vol 105, Iss 12 s 3702 (2009);
- [63] www.pss-a.com dostęp z dn 01.07.2010.
- [64] T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa: "Properties of TiO₂-based transparent conducting oxides" *Phys. Status Solidi A* 207, No. 7, 1529–1537 (2010) / DOI 10.1002/pssa.200983774
- [65] C.W. Dunnill, A. Kafizas, I.P. Parkin, CVD Production of Doped Titanium Dioxide Thin Films, *Chemical Vapor Deposition*, 2012 vol. 18, pp. 89–101.
- [66] L. Zhao, X. Zhao, J. Liu, A.Z., D. Wang, B. Wei. "Fabrications of Nb-doped TiO₂ (TNO) transparent conductive oxide polycrystalline films on glass substrates by sol–gel method", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2010 vol. 53, ss. 475–479.
- [67] M.S. Dabney, M.F.A.M. van Hest, C.W. Teplin, S.P. Arenkiel, J.D. Perkins, D.S. Ginley, "Pulsed laser deposited Nb doped TiO₂ as a transparent conducting oxide", *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, ss. 4133–4138.
- [68] K. Sakaguchi, M. Fukazawa, K. Shimakawa, Y. Hatanaka, Highly conductive titanium oxide films by RF magnetron sputtering, *Phys. Status Solidi C*, 2011, vol. 8, pp. 2742–2745,
- [69] M. Sibiński, K. Zajdek, K. Tadaszak, W. Posadowski, M. Sawczak "Analiza właściwości cienkich warstw TiO₂ do aplikacji w elastycznych przyrządach fotowoltaicznych i optoelektronicznych" *Prace Instytutu Elektrotechniki LXI Zeszyt nr. 264*, 2014 ISSN -0032-6216, ss 99-112.
- [70] Znajdek K., Sibiński M., Jakubowska M., Słoma M., Górski M., Tadaszak K. Experimental Evaluation of ITO, AZO, TiO₂ and CNT Compounds as Transparent Conductive Layers for Flexible PV Structures 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Florida, USA 16-21.06. 2013
- [71] M. Plaewicz, A.Iwan, "Polimerowe Ogniwa Słoneczne" *Polimery* 2011, 56 nr 2 ss 99-107
- [72] B. C Thompson, J. M Fréchet. ; "Polymer-fullerene composite solar cells", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47(1), 737, ss 58-77.
- [73] A. Bedeloglu A. Demir, Y. Bozkurt, N. Serdar Sariciftci "Photovoltaic properties of polymer based organic solar cells adapted for non-transparent substrates " *Renewable Energy* 35 (2010) ss: 2301-2306
- [74] I. A. Guz, Ya. Ya. Rushchitskii, "Comparison of mechanical properties and effects in micro- and nanocomposites with carbon fillers (carbon microfibers, graphite microwhiskers, and carbon nanotubes)", *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 40, No. 3, 2004, ss. 179-190
- [75] C. Berger, Y. Yi, Z.L. Wang, W.A. de Heer, "Multiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperature", *Appl. Phys. A* 74 (2002), p. 363–365
- [76] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, "High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits", *Science* 15, vol. 290, no. 5499, 2000, ss. 2123 – 2126

- [77] F. Axisa, A. Dittmar, G. Delhomme, "Smart clothes for the monitoring in real time and conditions of physiological, emotional and sensorial reactions of human", Proceedings of the 25th Annual International Conference of the IEEE, vol. 4, 2004, ss. 3744-3747
- [78] D. R. Hines, S. Mezheny, M. Breban and E. D. Williams, "Nanotransfer printing of organic and carbon nanotube thin-film transistors on plastic substrates", Appl. Phys. Lett. 86, 2005.
- [79] Q. Cao, Z-T. Zhu, M. G. Lemaitre, M-G Xia, M. Shim, J. A. Rogers, "Transparent flexible organic thin-film transistors that use printed single-walled carbon nanotube electrodes", Appl. Phys. Lett. 88, 2006.
- [80] A. Erdema, D. O. Ariksoysala, H. Karadeniza, P. Karaa, A. Sengonulb, A. A. Sayinerb, et. al., "Electrochemical genomagnetic assay for the detection of hepatitis B virus DNA in polymerase chain reaction amplicons by using disposable sensor technology", Electrochemistry Communications, vol. 7, 2005, ss 815-820.
- [81] K. Parikh, K. Cattanaach, R. Rao, Dong-Seok Suh, A. Wu, S. K. Manohar, "Flexible vapour sensors using single walled carbon nanotubes", Sensors and Actuators B 113 (2006),
- [82] M. Sibiński, M. Jakubowska, M. Słoma : "Flexible Temperature Sensors on Fibers." Sensors, 2010, vol. , nr 10, ss. 7934-7946
- [83] A. Schindler, J. Brilla, N. Fruehaufa, J. P. Novak, bZ. Yaniv: "Solution-deposited carbon nanotube layers for flexible display applications" Physica E 37 (2007) ss 119–123
- [84] M. Kumar, Y. Ando: " Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production " Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 10, 2010 ss 3739–3758
- [85] S. Bielska, M. Sibiński, A. Łukasik, "Polymer temperature sensor for textronic applications" Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology Volume 165, Issue 1-2, 25 November 2009, Pages 50-52
- [86] A. Łukasik, M. Sibiński, S. Walczak "Relaxation of stresses in polystyrene-carbon microcomposite resistive layers" Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology Volume 177, Issue 15, 1 September 2012, Pages 1331-1335
- [87] M. Cousin , K. Durose "Grain structure of CdTe in CSS deposited CdTe/CdS solar cells". Thin Solid Films 361-362 (2000) ss 253-257
- [88] Romeo, N. i in., "A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell", Solar Energy Materials And Solar Cells, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, vol. 58, No. 2, Jun. 1999, ss. 209-218
- [89] I. Clemminck, A. Vervaeet, M. Burgelman, A.De Meyere, „Electrical and morphological properties of screenprinted CdS layers for CdS-CdTe solar cells". Proceedings 20nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE. 1988. ss. 1585-159
- [90] B. Depuydt, I Clemminck, M. Burgelman, M. Casteleyn, . "Solar Cells with screen-printed and sintered CdTe layers on CdS/TCO substrates". Proc. of the 12th EPSEC Stephens & Associates. 1994. ss. 1554-1556
- [91] M. Sibiński, M. Burgelman, Z. Lisik „Kadmowo-tellurowe ogniwa słoneczne". Prace Naukowe Instytutu Elektroniki PŁ Zeszyt nr 5 Łódź 2000. ss 164-176
- [92] M. Tomar, F. Garcia "Photovoltaic characteristic of CdS/CdTe screen printed heterojunction". Conference Records IEEE 17th Photovolt. Spec. Conf USA 1984 ss 1400-1403.

-
- [93] M. Burgelman „Thin film solar cells by screen printing technology” Microtherm’98 Zakopane 1998 ss 129-135.
- [94] J. Perrenoud, S. Buecheler,; A. N. Tiwari: "Flexible CdTe solar cells and modules: challenges and prospects", Proc. SPIE 7409, Thin Film Solar Technology, 74090L (August 20, 2009); doi:10.1117/12.828225
- [95] Seunghyup Yoo, Changhun Yun, Seung-Chan Han, and Hyunsoo Cho “Flexible/ ITO-free organic optoelectronic devices based on versatile multilayer electrodes” – Raport Integrated Organic Electronics Lab (IOEL)Dept. of Electrical EngineeringKorea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon, Korea 2009
- [96] K. Znajdek, M. Sibiński, K. Przymęcki, Z. Lisik; "Drukowane warstwy polimerowe PEDOT do zastosowań w charakterze elektrody emiterowej dla elastycznych ogniw PV" Konferencja KKE 2014 (przyjęte do druku)
- [97] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, Szu-Ting Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu "For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% " Adv. Mater. 2010 22, E135–E138, DOI: 10.1002/adma.200903528
- [98] Li-Min Chen, Z. Xu, Z. Hong, Y. Yang a"Interface investigation and engineering – achieving high performance polymer photovoltaic devices", J. Mater. Chem., 2010, Vol .20 , ss 2575–2598
- [99] Park, H. Rowehl, J.A. Kim, K.K. Bulovic, V. Kong, J. Doped graphene electrodes for organic solar cells. Nanotechnology. 21, 505204, 2010.
- [100] Yin, Z. Sun, S. Salim, T. Wu, S. Huang, X. He, Q. Lam, Y.M. Zhang, H. Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes. ACS Nano. 4, ss: 5263-5268, 2010.
- [101] Iwan, A. Chuchmała A. Perspectives of Applied Graphene: Polymer Solar Cells. Prog. Polym. Sci. 37, ss: 1805-1828, 2012.
- [102] M. H. Nayfeh, Unite States Patent No: US 2009/0102353 A1
- [103] Y. Zhu, A. Apostoluk, S. Liu, S. Daniele, B. Masenelli, " ZnO nanoparticles as a luminescent down-shifting layer for photosensitive devices" Journal of Semiconductors Vol. 34, Iss. 5, 2013, Article number 053005

Marek Sibiński