

Rozwój technologiczny innowacyjnych i efektywnych paneli słonecznych.

Online (Zoom) Prezenter. Dr. Marian Kowalski.

SIP w Kanadzie Okręg Toronto. 24 Marzec. 2022.

Spis treści prezentacji.

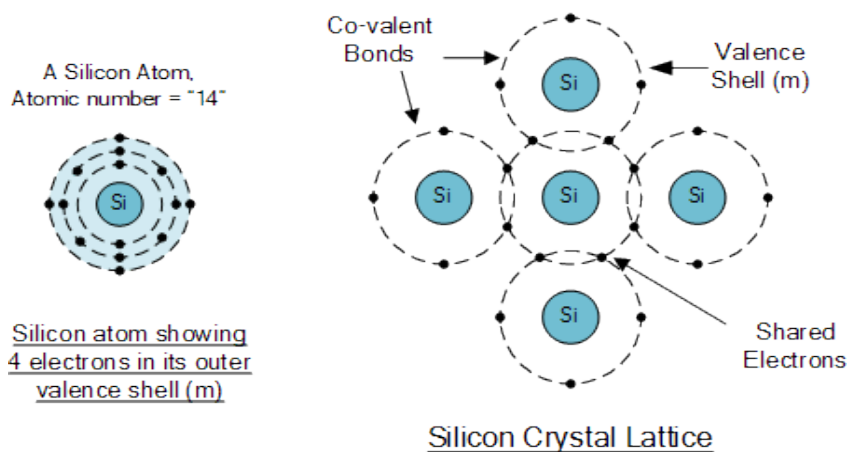
- Podstawy teoretyczne półprzewodnikowych paneli słonecznych.
- Silikonowe i stopowe (domieszkowane) panele słoneczne, zalety i wady.
- Barwnikowe, polimerowe panele słoneczne, zalety i wady.
- Rozwój technologiczny, wzrost efektywności paneli słonecznych.
- Innowacyjne **perowskitowe**, cienkofoliowe panele słoneczne (pionierski wkład polskich fizyków (głównie młodej polskiej fizyczki) i inżynierów, patenty, nowo-otworzone fabryki w 2021 roku).
- Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych **kropek kwantowych** (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).
- Czyli efektywne, coraz tańsze, małoinwazyjne i na szeroką skalę tworzenie czystej energii elektrycznej z energii słonecznej, dla wielorakich zastosowań technologicznych, naukowych, inżynieryjnych, przemysłowych, medycznych, biologicznych, elektronicznych, społecznych i osobistych.

Podstawy teoretyczne półprzewodnikowych paneli słonecznych.

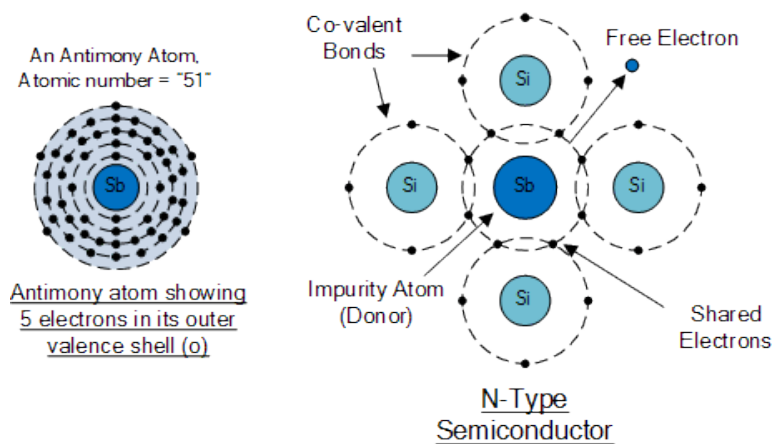
Materiały półprzewodnikowe, krystaliczne, takie jak krzem (Si), german (Ge) i arsenek galu (GaAs), mają właściwości elektryczne usytuowane gdzieś pomiędzy przewodnikami a izolatorami.

Zdolność półprzewodników do przewodzenia prądu może być znacznie poprawiona po domieszkowaniu (1 atom na milion) do sieci krystalicznej atomów donorowych jak Antymon (typ n) lub akceptorowych jak Bor (typ p). Tworzy się w ten sposób więcej wolnych elektronów niż dziur lub odwrotnie.

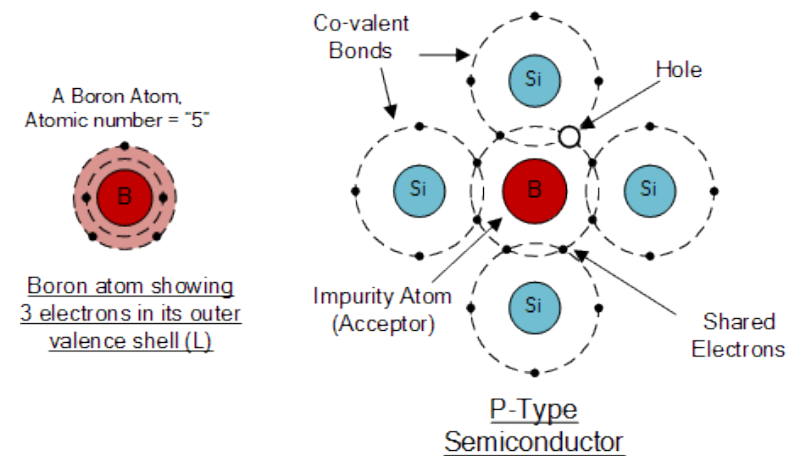
Czysty kryształ z atomów krzemu



Półprzewodnik typu n . Krzem z domieszką Antymonu



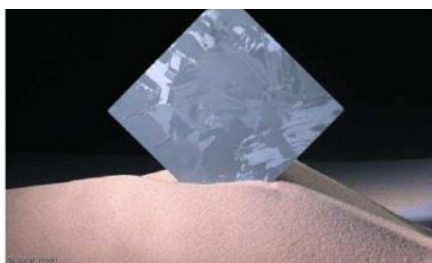
Półprzewodnik typu p. Krzem z domieszką Boru



Domieszkowany krzem nie jest już czysty, atomy donorowe i akceptorowe zagnieżdżają się w jego strukturze. Przez domieszkowanie krzemu ilością dodatkowych atomów, możemy przekształcić go w półprzewodnik jednego z dwóch rodzajów, typu n lub p.



Rys. 3.3.1. Krzem jako surowiec [34]

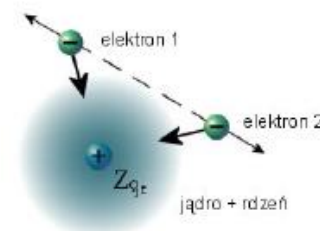
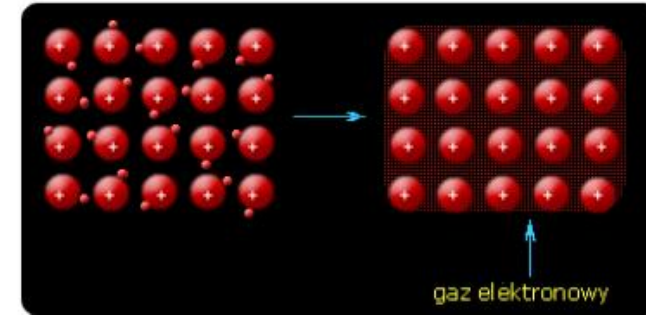


Rys. 3.3.2. Płytki krzemowa [34]

Poziomy energetyczne półprzewodników, w tym domieszkowanych.

Z powodu periodycznego oddziaływania potencjałów jąder atomów na elektrony w kryształach powstają główne pasma (tzw. strefy Brillouina) dozwolonych energii elektronów w półprzewodniku. Obliczenia używają Mechaniki Kwantowej.

Mechanika kwantowa. Rozwiązanie równania Shrodingera. Potencjał oraz funkcja falowa kryształu - funkcja Blocha:



$$\Psi_k(x) = e^{ikx} \sum c_n(k) e^{ingx} = e^{ikx} u_k(x)$$

Otrzymujemy dwa rozwiązania na energię w okolicach granicy strefy Brillouina :

k – wektor z pierwszej strefy Brillouina

$$\hat{H}\Psi_k = E(k)\Psi_k$$

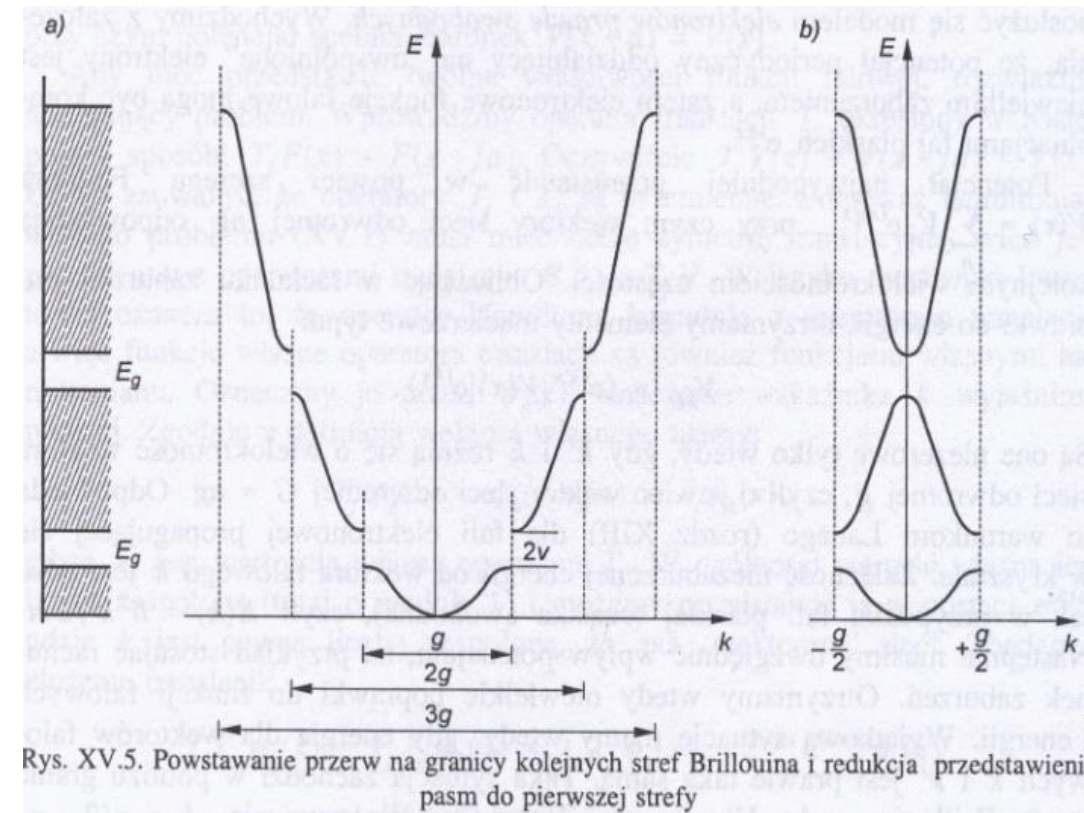
$$\mathbf{k} = \mathbf{g}/2 - \boldsymbol{\eta} = \pi/a - \boldsymbol{\eta}$$



$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} - \eta \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} + \eta \right)^2 \pm \right.$$

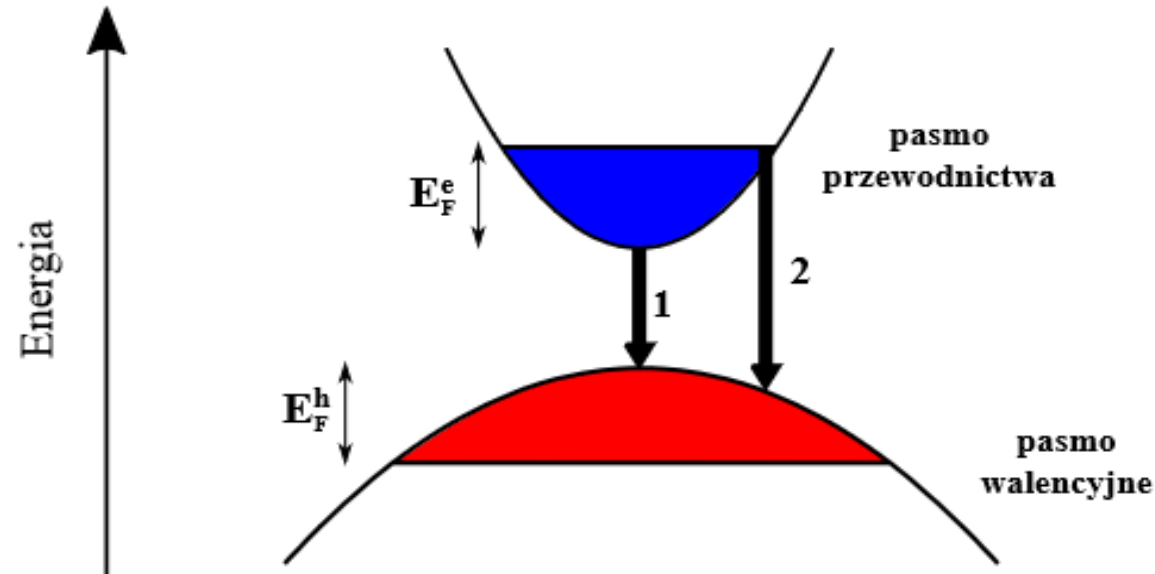


$$\left. \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} - \eta \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} + \eta \right)^2 \right)^2 + 4V^2} \right\}$$



Rys. XV.5. Powstawanie przerw na granicy kolejnych stref Brillouina i redukcja przedstawienia pasm do pierwszej strefy

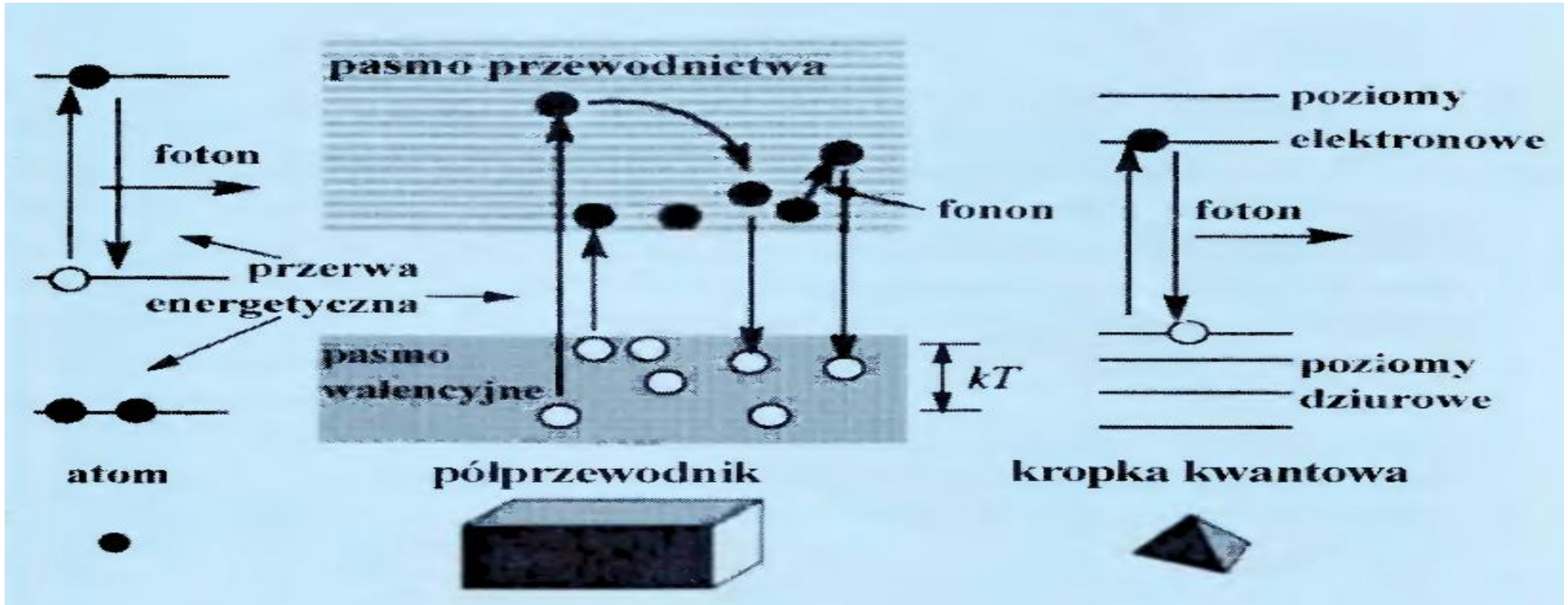
Domieszki powodują powstanie dodatkowych poziomów energetycznych pomiędzy (tuż nad lub pod) pasmami półprzewodnika. Ponadto, jeśli domieszka wytwarza dziury odbierające elektrony z pasma walencyjnego to mamy typ p (akceptorowy), a jeśli domieszka wprowadza dodatkowe elektrony, to mamy typ n (donorowy).



Rysunek 4.12: Schemat obrazujący położenie pasm przewodnictwa obsadzonych elektronami (kolor niebieski) i walencyjnego zapełnionego dziurami (kolor czerwony). E_F^e (E_F^h) oznacza energię quasi-poziomów Fermiego dla elektronów (dziur), przejście typu 1 (2)

Elektrony (naładowane ujemnie) mogą zajmować poziomy energii w paśmie walencyjnym lub w paśmie przewodnictwa - po wzbudzeniu polem elektrycznym i wytworzeniu dziur w paśmie walencyjnym, ale nie mogą znajdować się energetycznie w przerwie (0.5 - 2.5 woltów) pomiędzy pasmami.

Poziomy energetyczne atomów, półprzewodników i tzw. kropek kwantowych.

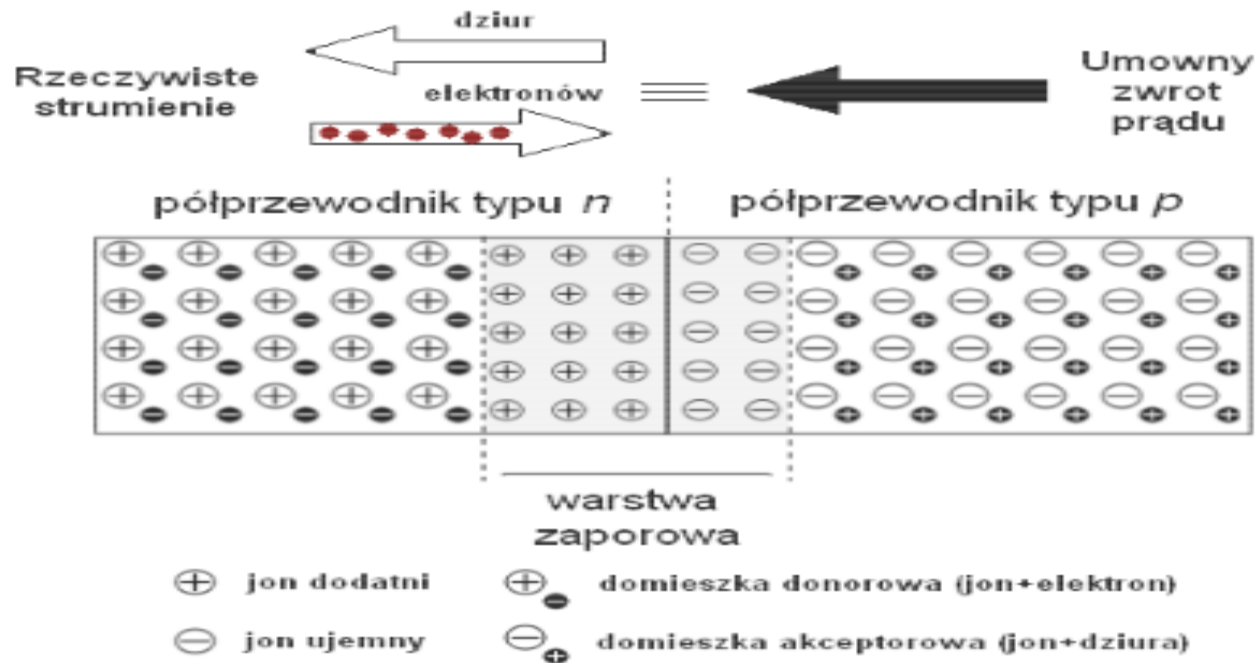


Elektron pod wpływem wpływu zewnętrznego prądu lub światła jest zmuszany do przejścia na wyższy poziom energii nie zajmowany przez inne elektrony, co prowadzi do powstania stanu wzbudzonego. Ale co dzieje się z tą pustą przestrzenią na walencyjnym poziomie energetycznym, w którym kiedyś był elektron – tak zwaną dziurą? Dzięki oddziaływaniom ładunków elektron pozostaje z dziurą połączony i może się cofnąć wypromieniować „kolorowy” foton lub być wolnym (wytworzyć prąd elektryczny). Para „elektron-dziura” nazywana jest ekscytonem „exciton” od angielskiego słowa „podekscytowany” i posiada cechy (poziomy energetyczne) atomu wodoru.

Działanie ogniwa słonecznego (półprzewodnikowej diody typu n-p).

Światło padające na taką diodę z półprzewodników typu n-p wzbudza elektrony (w typie n) z poziomów w paśmie walencyjnym do wysokich (prawie swobodnych) poziomów w paśmie przewodnictwa, tworząc jednocześnie dodatkowe dziury w paśmie walencyjnym. Nadmiarowe i wyzwolone w ten sposób elektrony przepływają z półprzewodnika typu n do typu p, a dziury przepływają z typu p do typu n, pomimo warstwy zaporowej z dziur i elektronów w pobliżu złącza n-p. Tworzy się więc prąd elektronowo – dziurowy, który można wykorzystać po zamknięciu obwodu odbiornikiem (lampą, itp.)

Jeśli dioda jest w obwodzie prądu zmiennego, to może pracować jako prostownik (warstwa zaporowa ulega zmniejszeniu lub zwiększeniu, zależnie od znaku napięcia i prąd może być stopowany lub przepuszczany). Dioda może także świecić kiedy wzbudzone napięciem elektrony wracają szybko (rekombinują) do pasma walencyjnego.



Rys. 2.3.1. Rozkład nośników w ogniwie oświetlonym

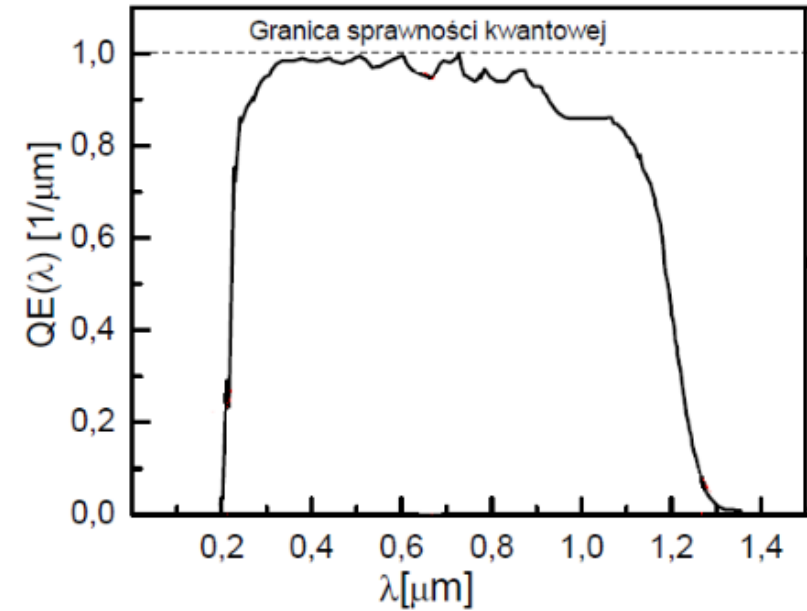
Suma gęstości prądów dziurowego i elektronowego

(dla każdego x) jest taka sama:

$$j = j_p(x_n) + j_n(x_n)$$

$$j_p(x_n) = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right]$$

$$j_n(x_n) = j_n(-x_p) = \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right]$$



Rys. 6.1.7. Sprawność kwantowa QE detektora fotonowego w funkcji długości fali [84].
Linia przerywana – idealne ogniwo fotowoltaiczne, linia ciągła – ogniwo rzeczywiste

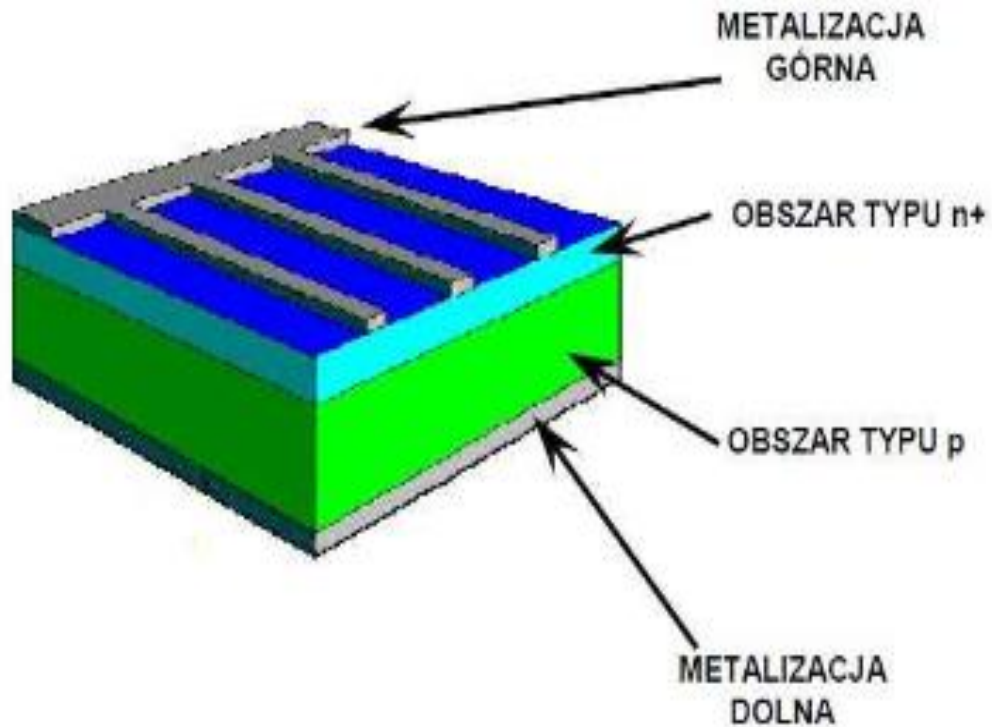
Zależności określające wartości czasów życia nośników mniejszościowych wyglądają następująco [37]:

$$\tau_e = (v_{th} \sigma_e N_t)^{-1} \text{ dla elektronów w półprzewodniku typu } p \quad (6.16),$$

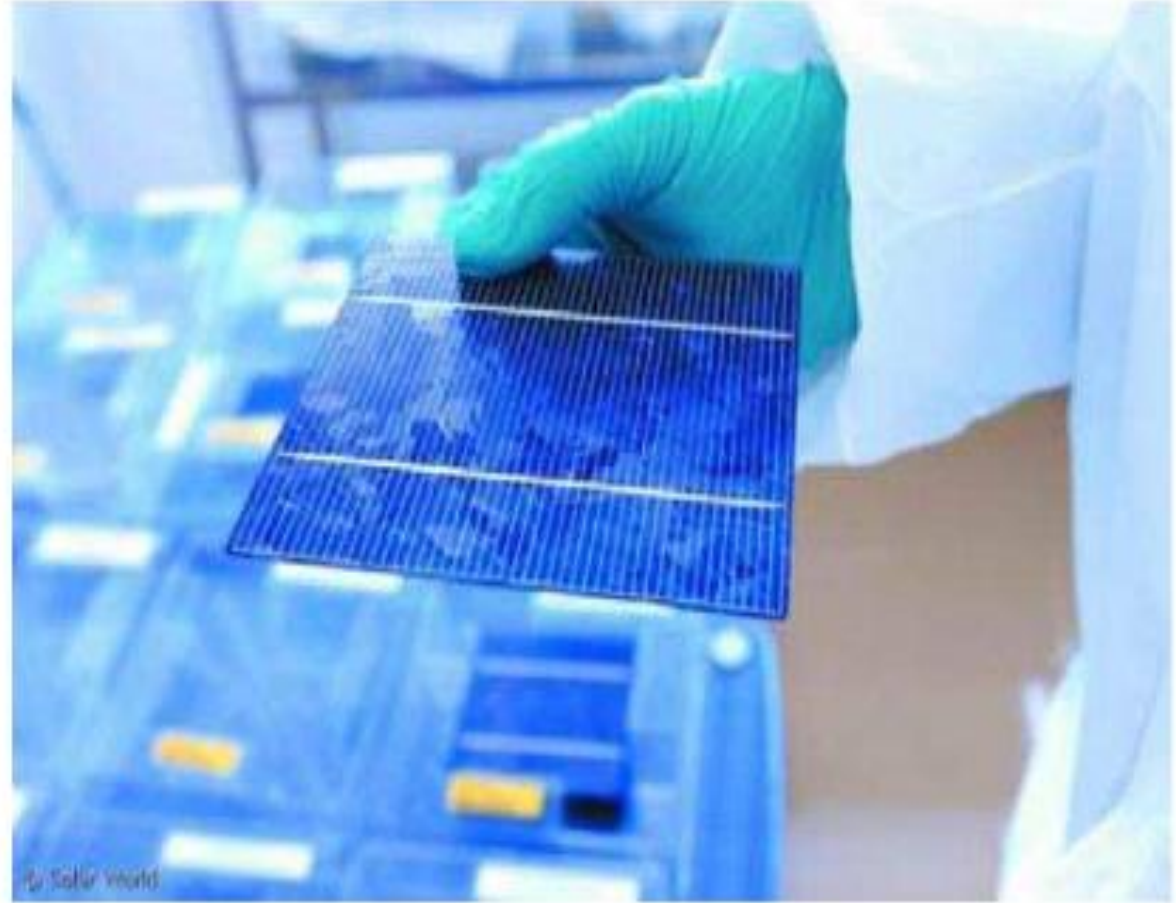
$$\tau_h = (v_{th} \sigma_h N_t)^{-1} \text{ dla dziur w półprzewodniku typu } n \quad (6.17),$$

gdzie σ_e i σ_h – przekrój na wychwytywanie elektronów i dziur, v_{th} – prędkość termiczną nośników, N_t – koncentrację stanów pułpkowych według modelu SRH.

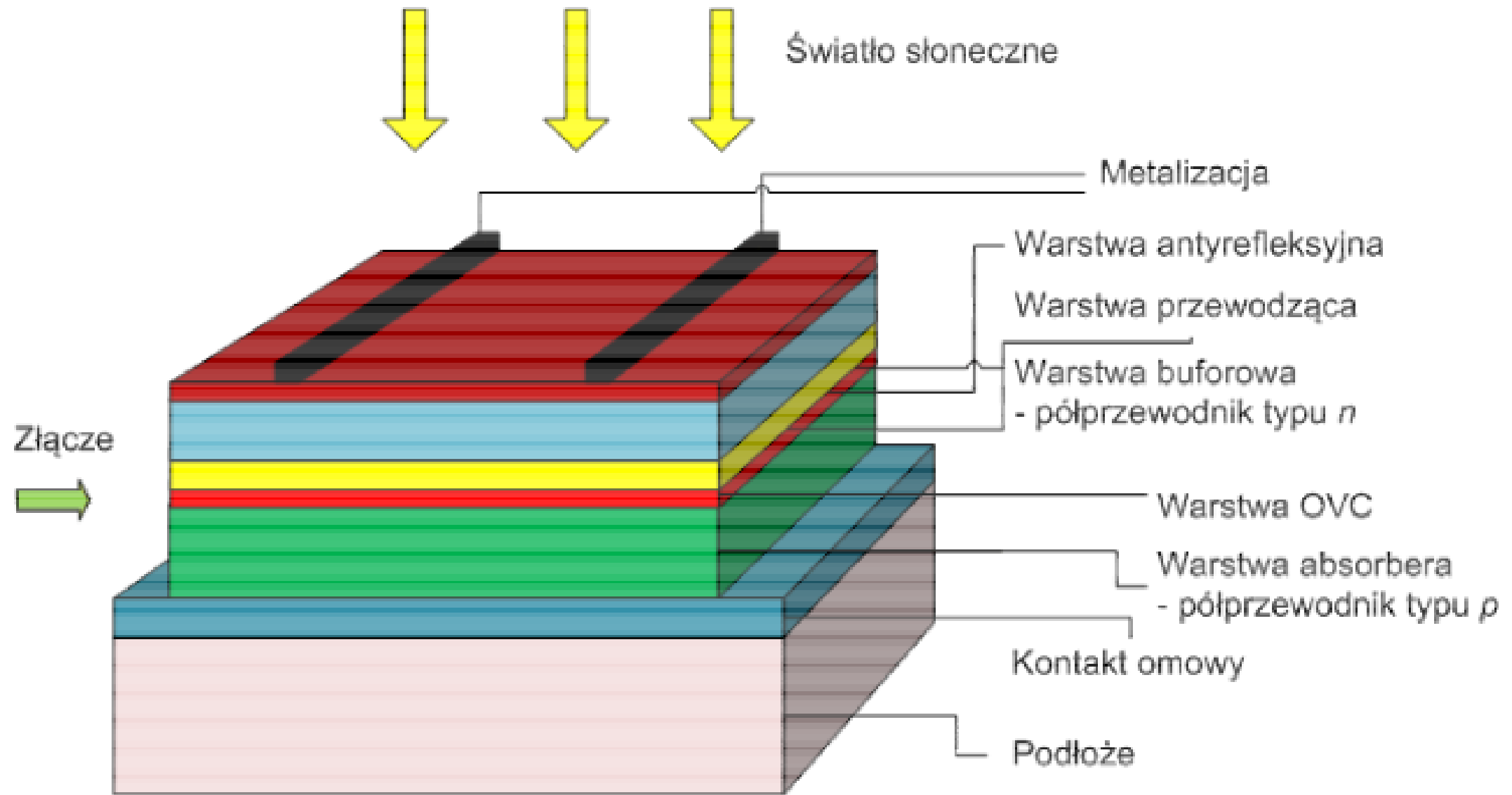
Krzemowe ogniwa fotowoltaniczne (panele słoneczne), zalety i wady.



Rys. 3.3.3. Schemat typowego ogniwa wykonanego z krzemu multikrystalicznego [19]



Rys. 3.3.4. Ogniwo krzemowe [34]



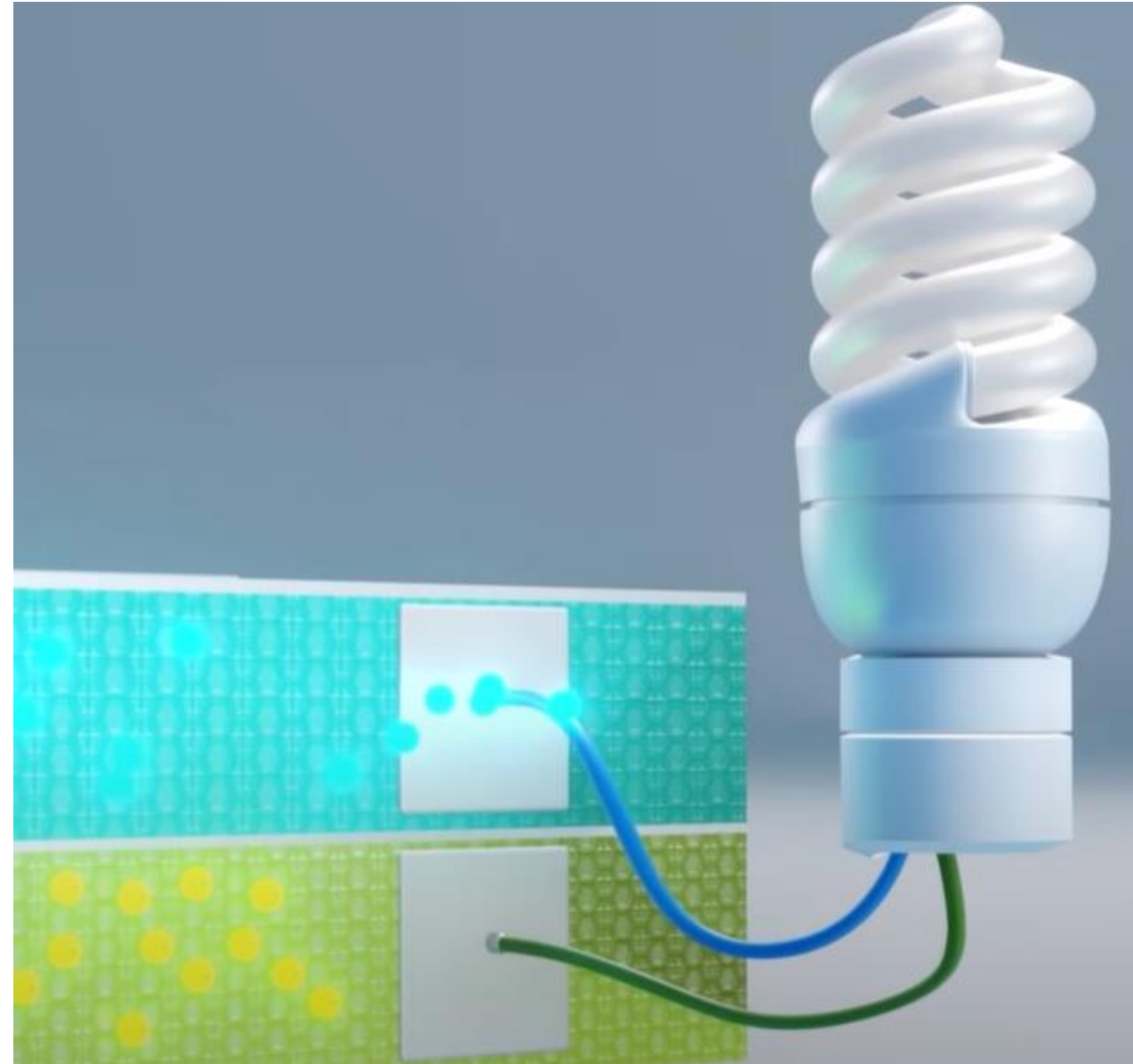
Rys. 3.1.1. Schemat przekroju poprzecznego ogniwa/modułu fotowoltaicznego typu CIGS [wg 20]

Fotony światła wzbudzają elektrony z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa oraz do stanu wolnego (rozrywając ekscytany elektronowo-dziurowe) i powodują przepływ elektronów z warstwy typu n (duża gęstość elektronów) do warstwy typu p (duża gęstość dziur), co daje przepływ prądu w obwodzie zamkniętym, zasilając odbiorniki energii (lampy, itp.).



Typ n (elektrony)

Typ p (dziury)



Zalety krzemowych paneli słonecznych.

Dostępność dużych ilości krzemu, duża trwałość, do 25 lat, duże panele słoneczne, spora wydajność prądowa.

Efektywność produkcji prądu z doskonalonych technologicznie paneli krzemowych wzrosła z ok. 4% (1970) do 29% (2021).

Wady krzemowych paneli słonecznych.

Krzemowe panele słoneczne są:

zbyt drogie (4-10\$/ ft²), zbyt grube i sztywne, trudne do wykonania (wysoka temperatura topienia krzemu, ok. 1412C, zanieczyszczenia, kruchość krzemu), potrzebują dużych i prawie poziomych powierzchni do ich zainstalowania oraz produkcja prądu w panelach zależy od kierunku padania światła i tylko słonecznego (nie sztucznego), droga utylizacja odpadów.

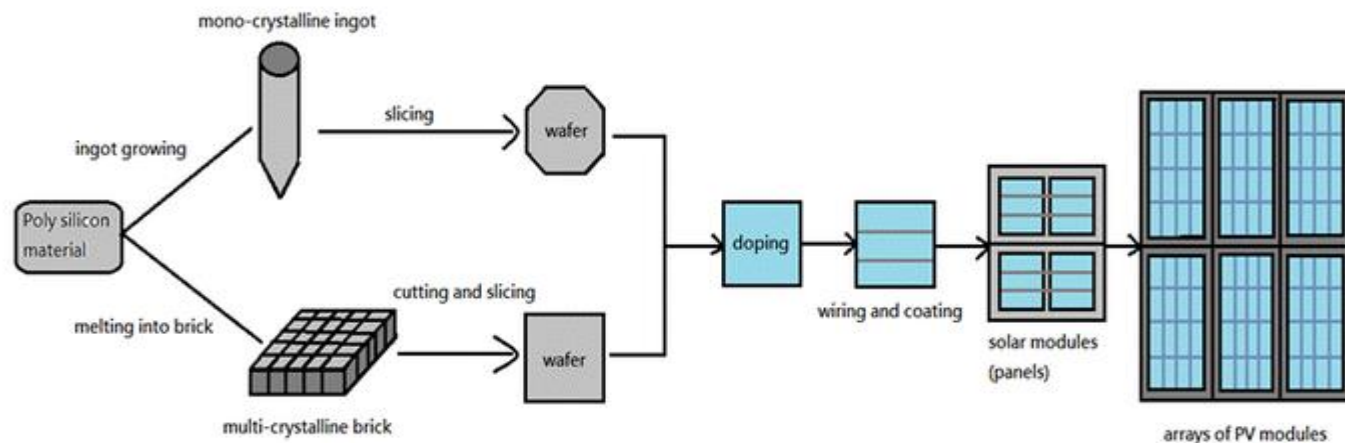


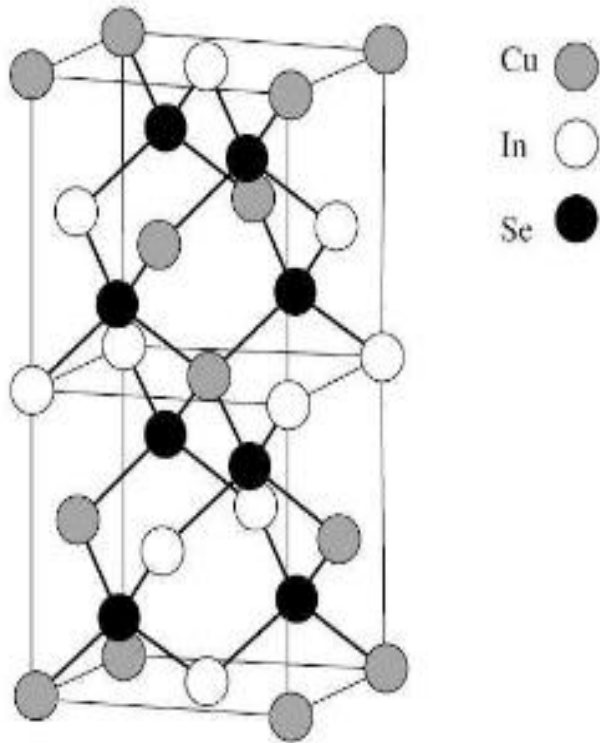
Figure 1.

Traditional manufacturing process from raw polysilicon to the final solar module [2]



Stopowe (domieszkowane) panele słoneczne.

Cienkowarstwowe moduły fotowoltaiczne CuInSe_2 – budowa i właściwości.



Właściwości półprzewodnikowe tzw. chalkopirytów są związane z ich podobieństwem elektrycznym i strukturalnym do półprzewodników z grupy, takich jak krzem czy german.

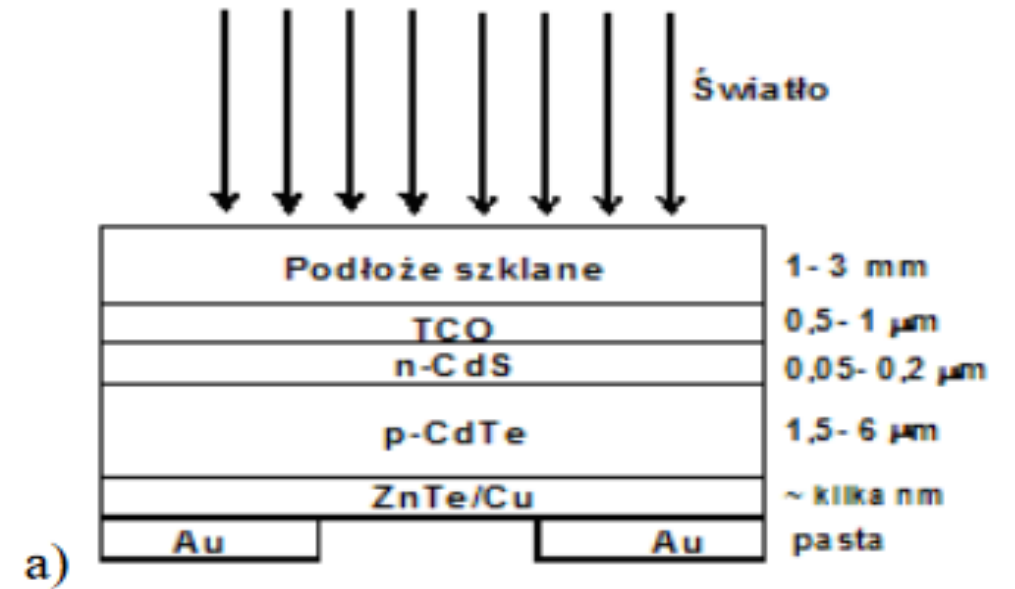
Za przewodnictwo typu p odpowiedzialne są głównie wakanse atomów miedzi Cu . Materiał jest silnie kompensowany przez domieszki donoro- i akceptoropodobne, charakteryzuje się dużą liczbą atomów selenu , koncentracji domieszek typu p.

Rys. 3.1.2. Struktura krystalograficzna stopu CuInSe_2 [20]

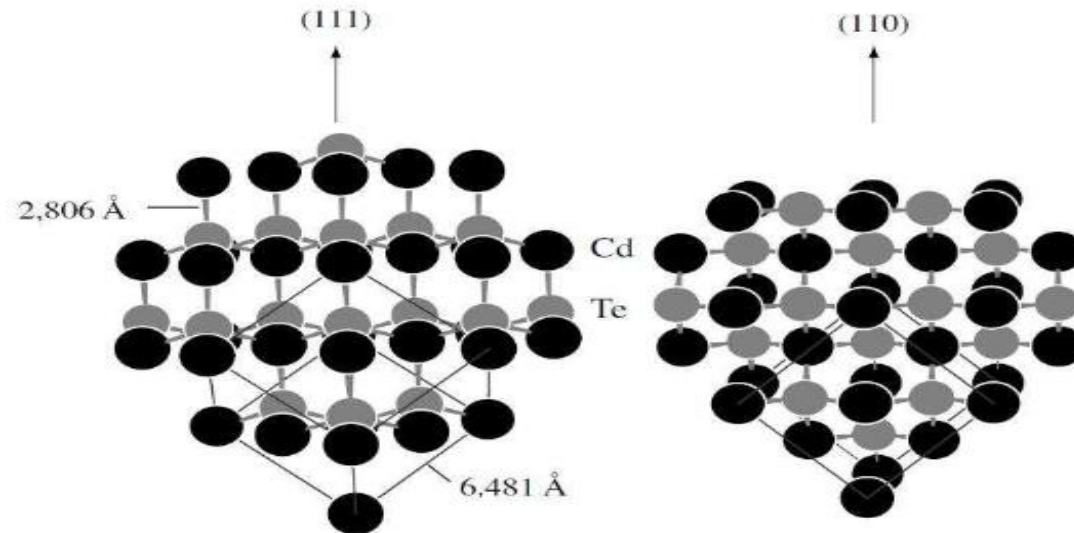
Ogniwa/moduły fotowoltaiczne z warstwą CdTe.

Tellurek kadmu (CdTe) jest jednym z najodpowiedniejszych materiałów półprzewodnikowych do zastosowań w fotowoltaice. Kryształ CdTe jest materiałem o prostej przerwie energetycznej i dużym współczynniku absorpcji ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dla fotonów o $\lambda = 700 \text{ nm}$).

Wszystkie produkowane obecnie ogniwa z CdTe wykonuje się głównie jako hetero-struktury o konstrukcji przedstawionej na rys. 3.2.1a).



Rys. 3.2.1. a) Schemat standardowej struktury ogniwa



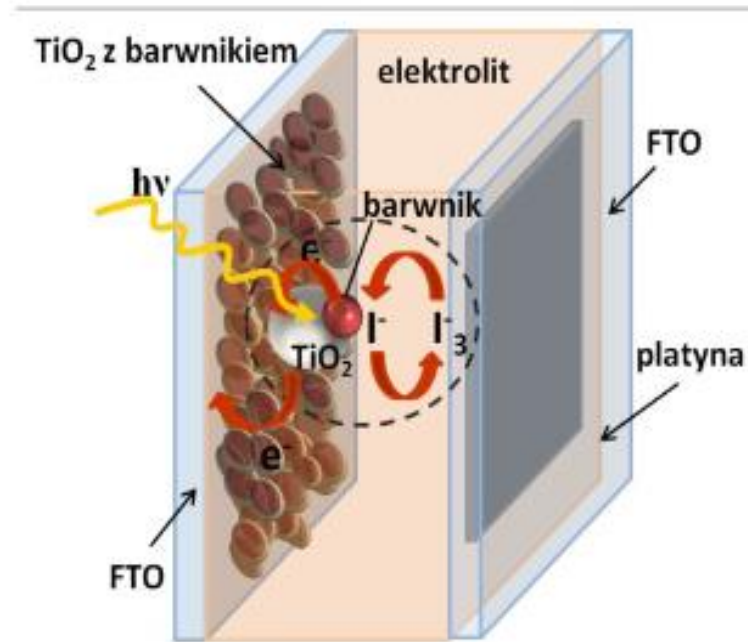
Rys. 3.2.2. Struktura krystalograficzna stopu CdTe zorientowanego w kierunkach (111) i (110). Kolorem czarnym oznaczono atomy Cd, szarym – Te [20]

BARWNIKOWE, POLIMEROWE OGNIWA SŁONECZNE.

Zasada działania barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego opiera się na koncepcji rozdzielania ładunków na granicy faz dwóch materiałów o różnym charakterze przewodnictwa. W ostatnim okresie układom nieorganicznym wyzwanie rzuca tzw. foto-woltaika trzeciej generacji oparta o nowe materiały funkcjonalne – polimery przewodzące, nanorurki węglowe czy nanocząstki metali i tlenków metali. Wśród wielu rodzajów ogniw fotowoltaicznych nowej generacji, m.in. wykorzystujących kropki kwantowe, polimery przewodzące czy małowcząsteczkowe związki organiczne, na rynku komercyjnym coraz częściej pojawiają się ogniwa z warstwą tlenku metalu nasączonego barwnikiem zwane barwnikowymi ogniwami słonecznymi.

Obecnie maksymalne wydajności tego typu ogniw osiągają 23%, a szacowany na podstawie badań stabilności czas życia w warunkach eksploatacyjnych wynosi do 10 lat.

Ogniwo DSSC ma strukturę warstwową (tzw. kanapkową) i stanowi układ fotoelektrochemiczny z elektrolitem zawierającym redoksowy mediator.



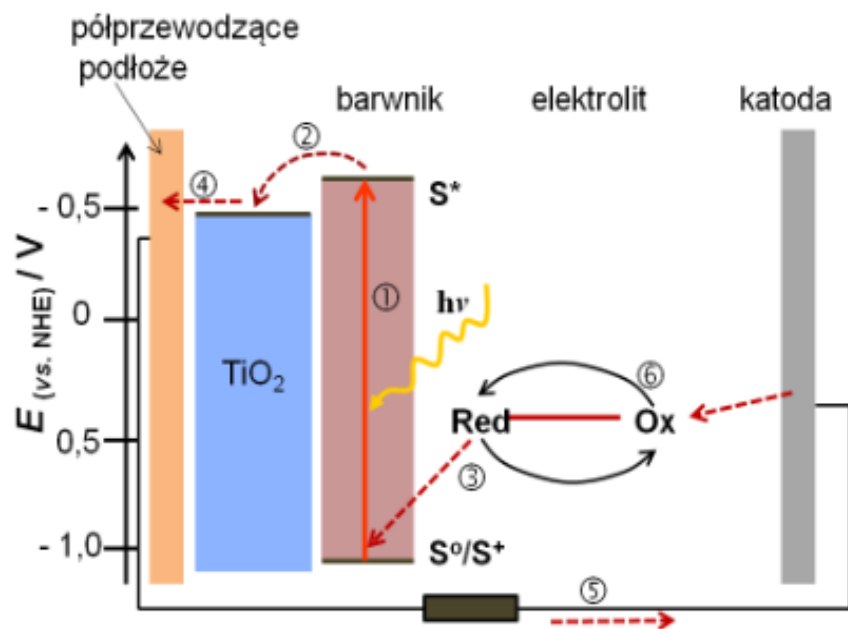
Rys. 2. Schemat budowy barwnikowego ogniwa słonecznego

Najczęściej wykorzystywanym materiałem tlenkowym jest dwutlenek tytanu (TiO₂), chociaż stosuje się również tlenek cynku (ZnO), niobu (Nb₂O₅), czy cyny (SnO₂) w formie mezoporowatej warstwy nanocząstek, nanorurek czy ich kompozytów. Grubość warstwy tlenkowej oscyluje w granicach od 5 do 20 μm. Dwutlenek tytanu jest powszechnie stosowany ze względu na swoje zalety: niską cenę, dostępność, nietoksyczność i biokompatybilność.

BARWNIKOWE, POLIMEROWE OGNIWA SŁONECZNE.

W celu uzyskania półprzezroczystych warstw stosuje się technikę osadzania za pomocą impulsów lasera. Technika ta umożliwia otrzymywanie bardzo cienkich warstw (od kilku nanometrów grubości) na różnego rodzaju podłożach.

Wada: warstwy trafiają do pieca, gdzie w temperaturze 400 – 500°C odbywa się proces kalcynacji.



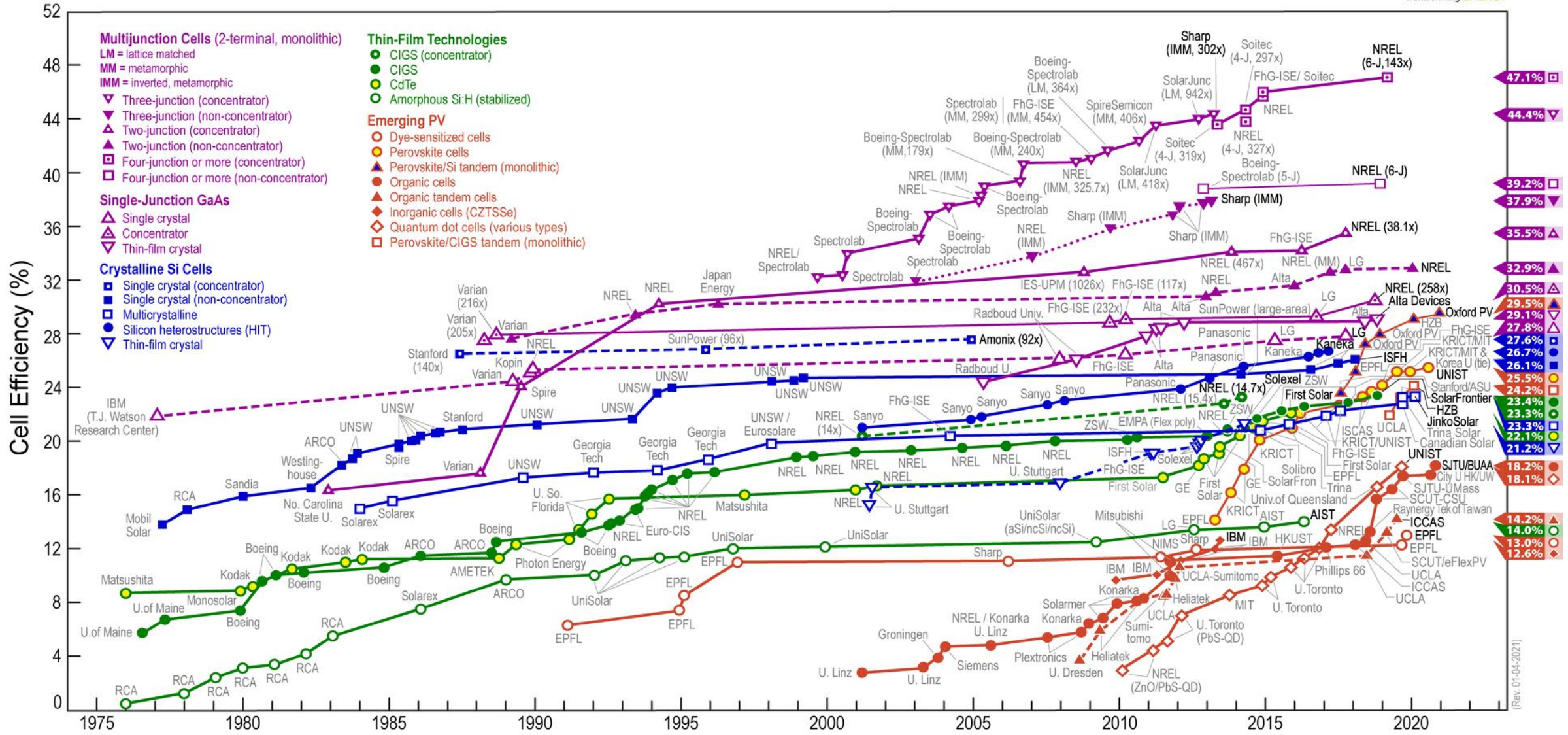
Rys. 3. Schemat obrazujący zasadę działania ogniw

Procesy fotoelektrochemiczne w ogniwie barwnikowym można przedstawić za pomocą następujących reakcji:

- wzbudzenia - $(\text{TiO}_2)|\text{S} + h\nu \rightarrow (\text{TiO}_2)|\text{S}^*$,
gdzie $(\text{TiO}_2)|\text{S}$ oznacza barwnik w stanie podstawowym przyłączony do powierzchni warstwy tlenkowej (TiO_2);
- iniekcja elektronu - $(\text{TiO}_2)|\text{S}^* \rightarrow (\text{TiO}_2)|\text{S}^+ + e^-_{(\text{CB})}$,
gdzie $e^-_{(\text{CB})}$ oznacza elektron w paśmie przewodnictwa półprzewodnika TiO_2 ;
- regeneracja barwnika - $(\text{TiO}_2)|2\text{S}^+ + 3\text{I}^- \rightarrow (\text{TiO}_2)|2\text{S} + \text{I}_3^-$;
- redukcja jonu - $\text{I}_3^- + 2e^-_{(\text{Pt})} \rightarrow 3\text{I}^-$;
- rekombinacja/reakcja ciemna - $\text{I}_3^- + 2e^-_{(\text{CB})} \rightarrow 3\text{I}^-$;
- rekombinacja/reakcja ciemna - $(\text{TiO}_2)|\text{S}^+ + e^-_{(\text{CB})} \rightarrow (\text{TiO}_2)|\text{S}$.

Rozwój technologiczny różnych paneli słonecznych, wzrost ich efektywności z 4-8% (1975) do średnio 30% (2021), w ciągu 45 lat.

Best Research-Cell Efficiencies

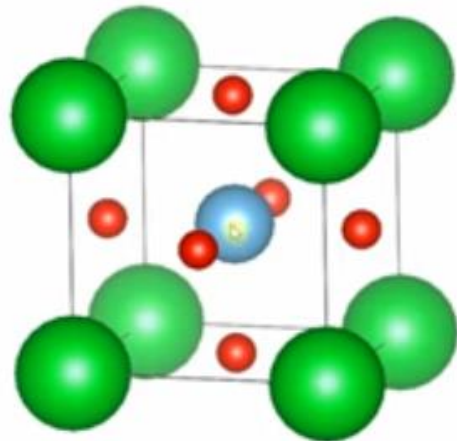
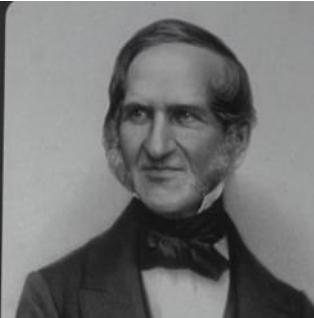


- Innowacyjne **perowskitowe**, cienkofoliowe panele słoneczne (pionierski wkład polskich fizyków (głównie młodej polskiej fizyczki) i inżynierów, patenty, nowo-otworzone fabryki w 2021 roku).

Perowskit (w wymowie: /pə'rovskait/) to minerał tlenku wapnia i tytanu złożony z tytanianu wapnia (wzór chemiczny CaTiO_3). Jego nazwa jest również stosowana do klasy związków, które mają ten sam typ struktury krystalicznej co CaTiO_3 ($\text{XIIA}2+\text{VIB}4+\text{X}2-3$), znanej jako struktura perowskitu. W tej strukturze można osadzić wiele różnych kationów, umożliwiając rozwój różnorodnych materiałów inżynierskich.

Minerał został odkryty na Uralu w Rosji przez Gustava Rose'a w 1839 roku i nosi imię rosyjskiego mineraloga **Lwa Perowskiego** (1792-1856).

Gustav Rose
German Scientist



ABX₃ type structures

- Perovskite (BaTiO_3 , SrZrO_3 , LaAlO_3)

○ A, CN=12

○ B, CN=6

○ Large A cations on corners, small B cation in center, oxygens on face-centers.

▪ Often A is 2+ and B is 4+ Why??

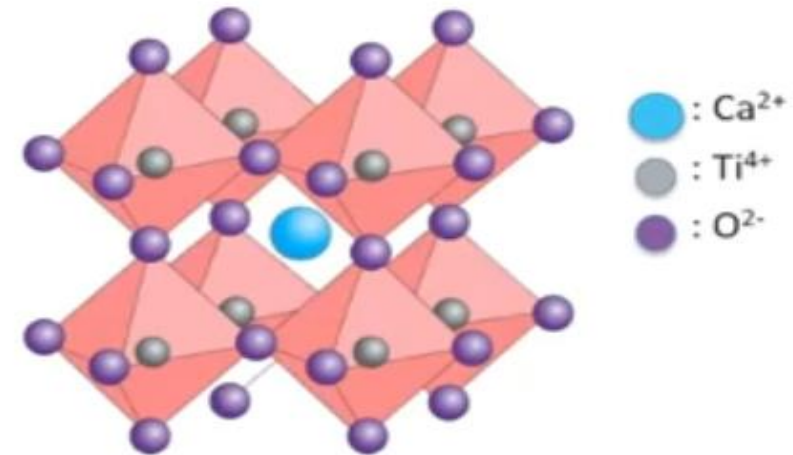
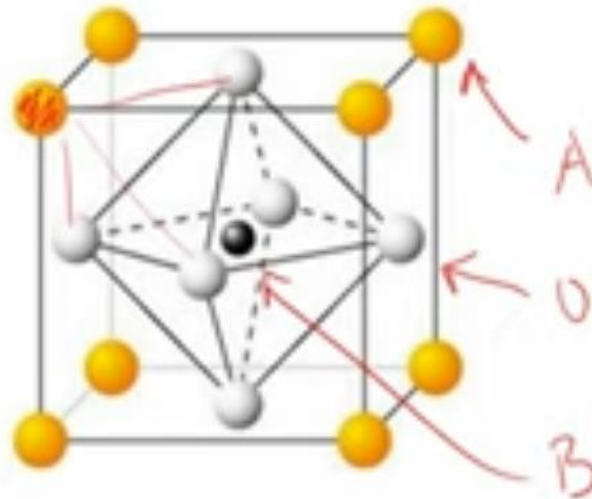
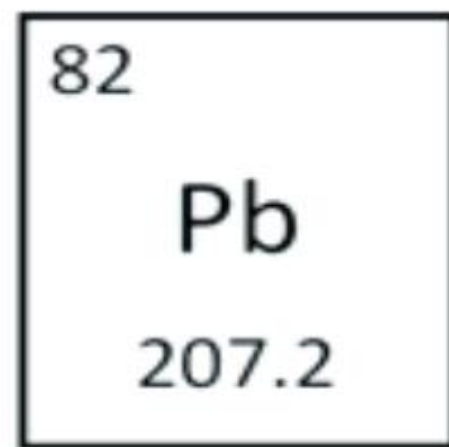
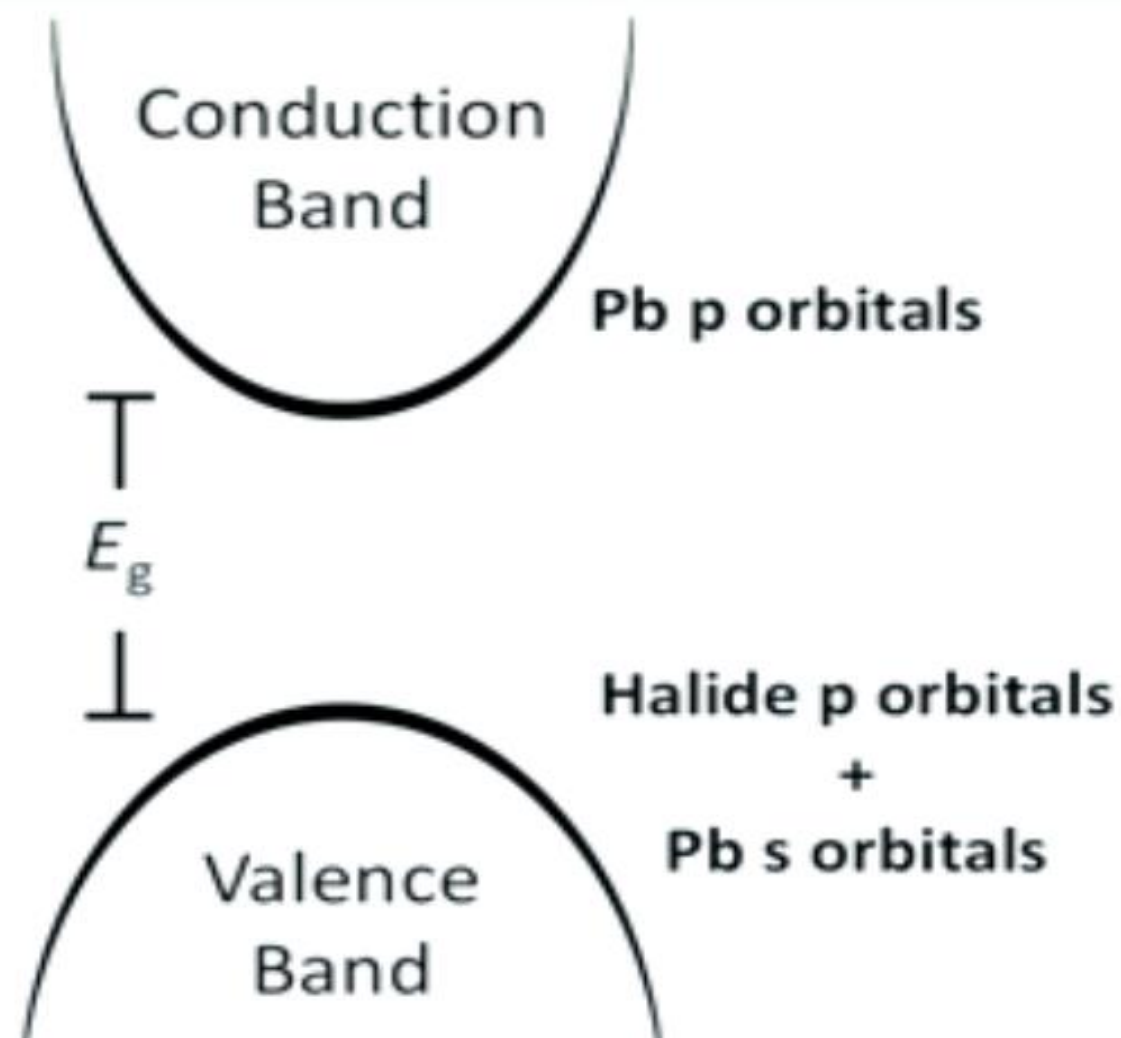


Image Credit: Martin Green et al / Nature Photonics

General perovskite structure

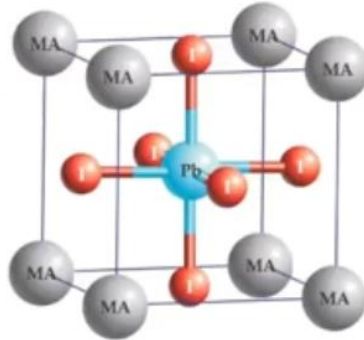
Lead-halide perovskite band structure



Pb²⁺ electronic configuration:
[Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p⁰

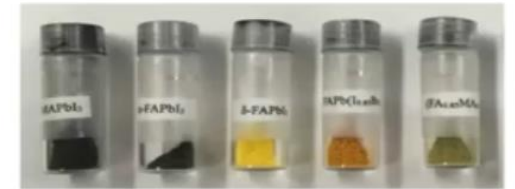
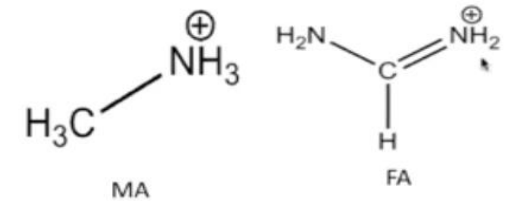
Innowacyjne **perowskitowe**, cienkofoliowe panele słoneczne (pionierski wkład polskich fizyków (głównie młodej polskiej fizyczki) i inżynierów, patenty, nowo-otworzone fabryki w 2021 roku).

- Discovered by Miyasaka et al. in 2009.
- Methylammonium-Lead-Iodide perovskite (MAPbI₃).
- CH₃NH₃⁺ = MA
- 3.8% of efficiency



Lead (Pb²⁺)/Tin (Sn²⁺) Perovskites

- Cations:
 - Methylammonium (MA)
 - Formamidinium (FA)
 - Cs⁺ as dopant
- Anions
 - Cl⁻
 - Br⁻
 - I⁻



Perowskity zaczęto wprowadzać w laboratoriach na świecie do paneli słonecznych od 1999, z wydajnością ok 3%. Obecnie ich wydajność sięga 29%.

Ich działanie jest podobne do innych półprzewodnikowych paneli słonecznych.

Działają jednakże z dużą wydajnością także na światło sztuczne i są mało zależnie od kąta padania światła.

Kryształy Perowskitowe są łatwe i tanie do syntetyzowania i nanoszenia cienkich i elastycznych warstw poprzez wirowanie, sprejowanie lub malowanie. Ich główną wadą były nietrwałość (ok. 2 lat), czułość na utlenianie, wilgoć i ciepło, użycie ołowiu. Jednakże, w efekcie badań i patentów ich trwałość (15 lat), czułość na środowisko, itd. skutecznie poprawiono.

Ostatnio (2014-2021), dzięki polskiej fizyk, dr. Oldze Malinkiewicz, można je drukować przemysłowo (w jej nowych fabrykach) i tanio (\$0.10/ft²) na drukarkach komputerowych w postaci cienkich i elastycznych paneli słonecznych z wielorakim ich zastosowaniem.

Innowacyjne [perowskitowe](#), cienkofoliowe panele słoneczne (pionierski wkład polskich fizyków (głównie młodej polskiej fizyczki) i inżynierów, patenty, nowo-otworzone fabryki w 2021 roku).

Olga Malinkiewicz



Olga Malinkiewicz (ur. [26 listopada 1982](#)) – [polska fizyk](#), wynalazca taniej metody wytwarzania drukowanych [ogniw słonecznych](#) na bazie [perowskitów](#). Jest założycielką i CTO (*Chief Technology Officer*) w Saule Technologies.

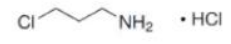


Rozpoczęła studia na [Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego](#), gdzie uzyskała [licencjat](#) w 2005 roku. Studia magisterskie ukończyła na Politechnice Katalońskiej w Barcelonie ([Universitat Politècnica de Catalunya](#)) w 2010 roku. Jeszcze w czasie studiów, w 2009 roku rozpoczęła pracę w instytucie ICFO (*The Institute of Photonic Studies*), a następnie na [Uniwersytecie w Walencji, w Hiszpani](#). W tej uczelni obroniła doktorat (w *The Institute for Molecular Science*)

– *Tam dostała olśnienia odnośnie możliwości drukowania elastycznych, perowskitowych paneli słonecznych.*

W czasie pracy w Hiszpanii opracowała metodę pozwalającą na zastosowanie materiału [perowskitowego](#) na dowolnym podłożu, np. folii [PET](#). W grudniu 2014 roku założona przez Malinkiewicz spółka Saule Technologies (nazwana na cześć bałtyjskiej bogini słońca [Saule](#)) zaprezentowała w [Bostonie](#) pierwszy na świecie drukowany perowskit.

Krystalizacja perowskitowych kryształów.



3-chloropropylammonium chloride, 0.02 M

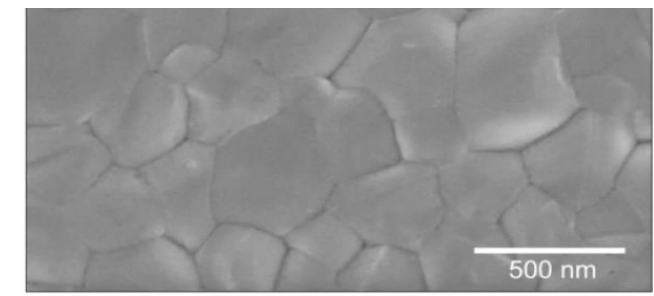
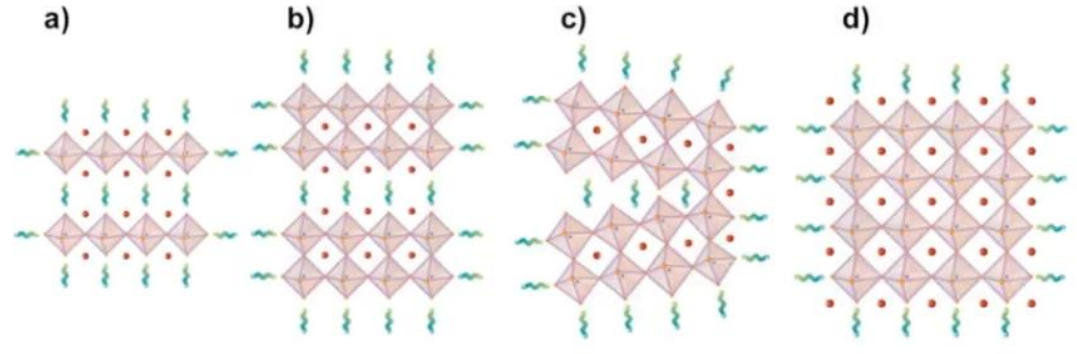
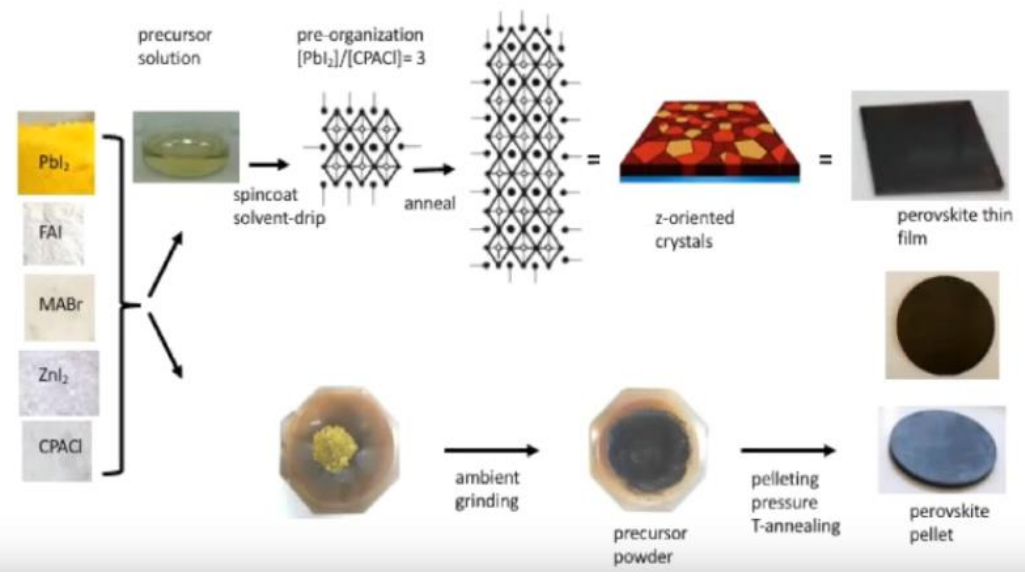


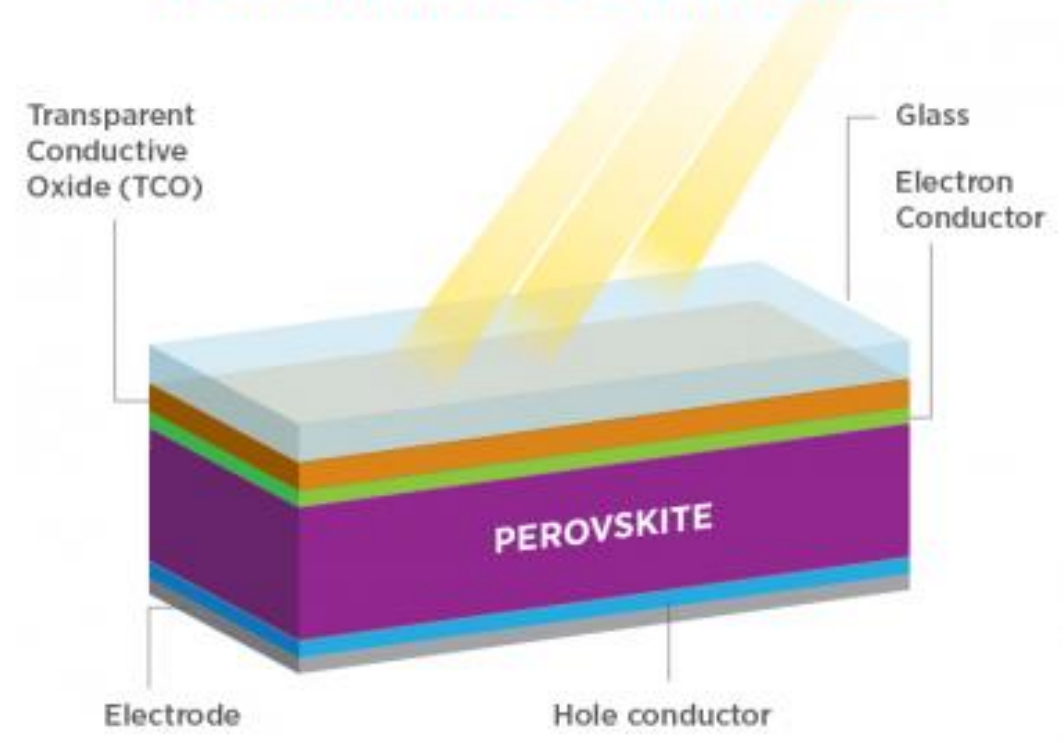
Figure S5. High magnification (100000x) image of perovskite containing Zn(II) and 3-CPACI.

Perovskite Thin Film Materials Stabilized and Enhanced by Zinc(II) Doping

Arjaan Kooijman¹, Loreta A. Muscarella^{1,2} and René M. Williams^{1,*}



THIN FILM PEROVSKITE SOLAR CELL



Komercjalizacja wynalazku

Olga Malinkiewicz jest współtwórczynią wynalazku objętego patentem, tj. [ogniwa słonecznego](#) na bazie [perowskitu](#) o architekturze umożliwiającej **niskotemperaturowe wytwarzanie, kompatybilne m.in. z foliami PET**. W 2014 roku, wraz z Arturem Kupczuną i Piotrem Krychem założyła spółkę Saule Sp. z o.o. (działającą pod nazwą **Saule Technologies**), w której zajmuje się dalszym rozwijaniem nowej technologii ogniw perowskitowych. Olga Malinkiewicz jest wiceprezesem jej zarządu i Chief Technology Officer. **Celem firmy jest produkcja lekkich, elastycznych ogniw perowskitowych o wysokiej sprawności, drukowanych na cienkich foliach oraz taniego procesu produkcyjnego, który umożliwi komercjalizację produktu na masową skalę.** Saule Technologies w 2018 roku podpisało umowę licencyjną z międzynarodowym przedsiębiorstwem budowlanym [Skanska](#) na **rozwijanie produktów zintegrowanych z budynkiem** (fotowoltaiczna fasada i fotowoltaiczne ekrany akustyczne) i wdrożenie ich na obszarach biznesowych firmy (wybrane kraje europejskie, Kanada i USA).



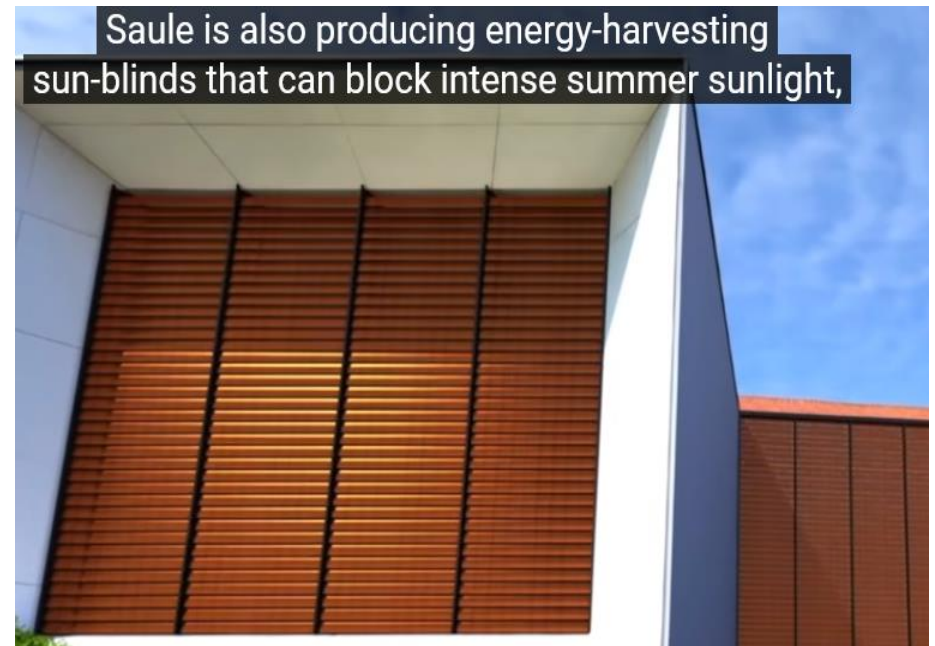
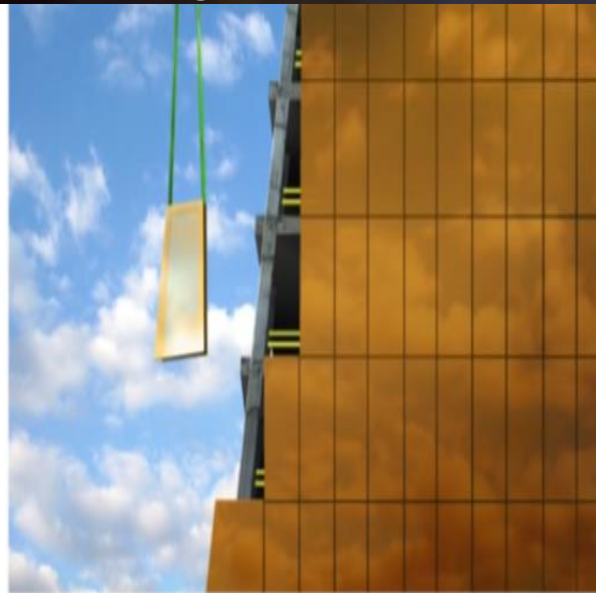
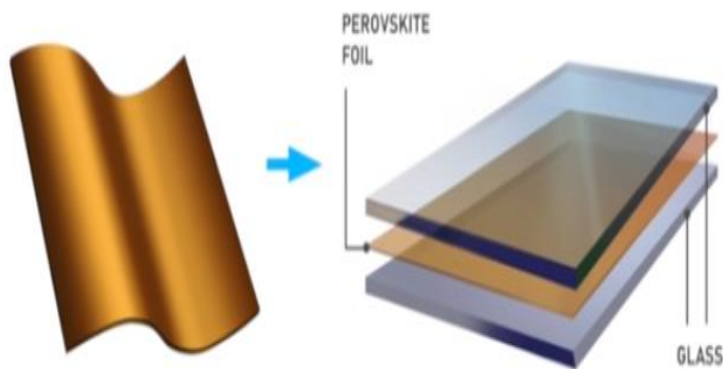
W 2015 roku Olga Malinkiewicz otrzymała jako pierwsza Polka tytuł „Innovator of the Year” w konkursie „Innovators Under 35” organizowanym przez „MIT Technology Review” – najstarszy magazyn poświęcony technice, którego wydawcą jest [Massachusetts Institute of Technology](#).

W dniu 11 listopada 2016 roku prezydent [Andrzej Duda](#) odznaczył Olę Malinkiewicz [Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski](#) „za wybitne zasługi dla rozwoju nauki polskiej.

W marcu 2020 roku Olga Malinkiewicz została wyróżniona przez magazyn [Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego](#) i uznana ją za jedną z najważniejszych kobiet w świecie nowoczesnych technologii. **W 2021 roku została uhonorowana nagrodą Planety Lema w dziedzinie technologii za wynalezienie i komercjalizację drukowanych ogniw słonecznych na bazie perowskitów.**

And the biggest news, in May 2021, Saule launched
the world's first industrial production line

of perovskite solar panels in Poland.



Saule is also producing energy-harvesting
sun-blinds that can block intense summer sunlight,

Komercjalizacja wynalazku



Zalety i perspektywy perowskitowych, elastycznych, drukowanych paneli słonecznych.

Perspektywy są oszałamiające. Ogniwa słoneczne porównywalne wydajnością z krzemowymi, ale w przeciwieństwie do nich tanie, a przy tym łatwe do wytworzenia i wygodne w użyciu, to przyszłość energetyki. Wreszcie na wyciągnięcie ręki.

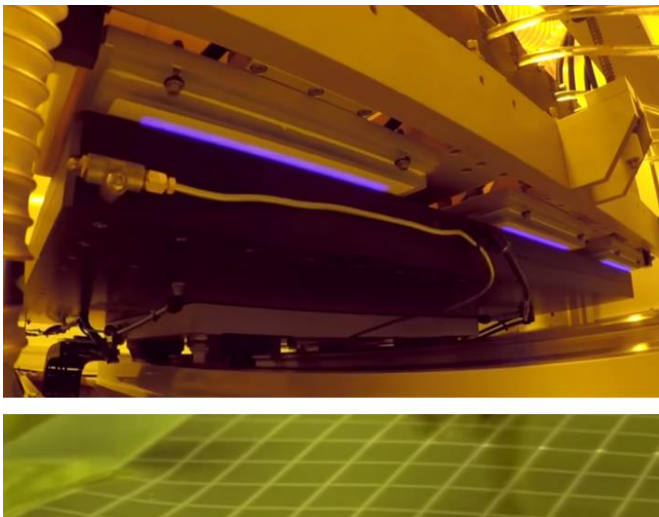
Perovskite solar cells

spectacular development!!



Co w przyszłości? Kurtka zimowa łapiąca energię słońca i przetwarzająca ją na prąd zasilający podgrzewacze? Ogniwa na dachach i karoseriach samochodów? Całe ściany domów pokryte perowskitami dostarczającymi energię mieszkańcom, a nawet okna biurowców - bo ogniwa z perowskitów można zrobić w miarę przezroczyste, zachowując przyzwoitą wydajność. Cienkie zasilacze do komórek, itd.





Perovskite market growth (2020-2027)

34%

To.

<https://www.youtube.com/watch?v=Qx3DKbqMVaU>

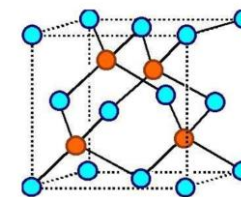
<https://www.youtube.com/watch?v=0w7ZuRb8II4>

https://www.youtube.com/watch?v=bzD_5kcJZXI

https://www.youtube.com/watch?v=_aa10sQcm3Q

- **Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych **krotek kwantowych** (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).**

Kropka Kwantowa w panelach słonecznych, np. z Tellurku cynku ZnTe



Niebieskie
– atomy Te

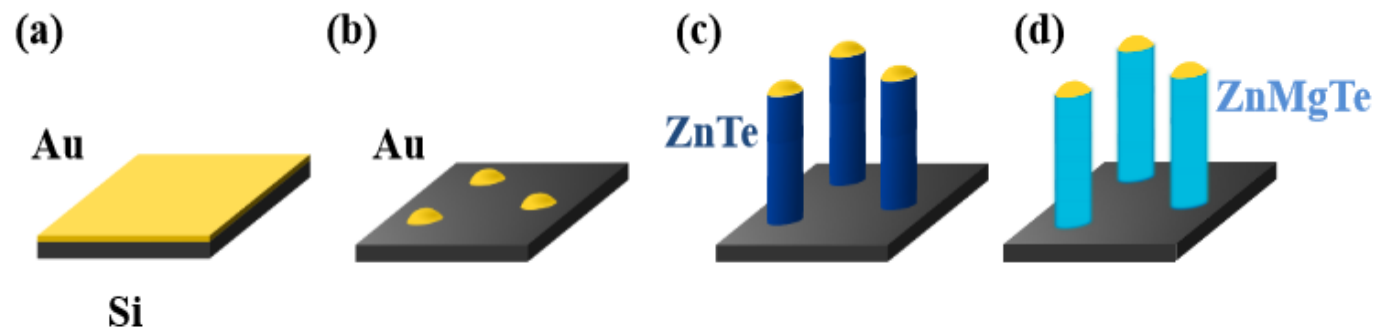
Kropkami kwantowymi nazywamy mikroskopijne, trójwymiarowe półprzewodniki, w których ruch nośników jest ograniczony barierami potencjału we wszystkich trzech wymiarach. Konsekwencją ograniczenia jest całkowita kwantyzacja energii tych układów, podobnie jak w atomach.

W związku z tym kropki kwantowe nazywane są często sztucznymi atomami.

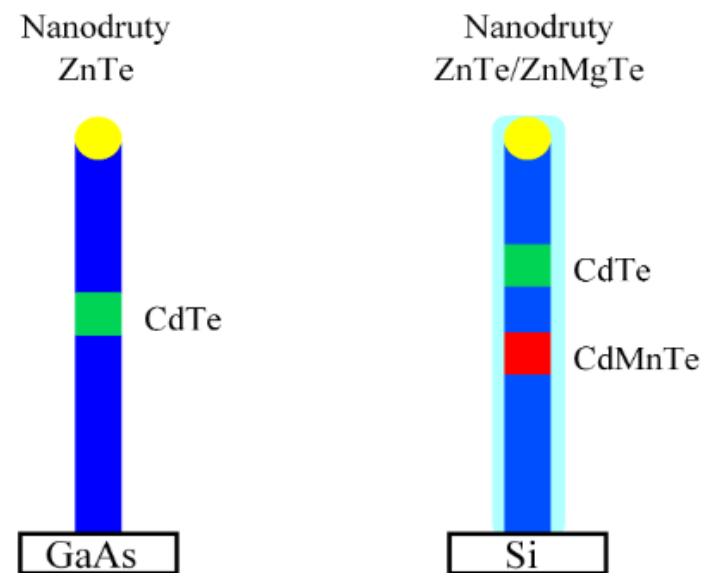
W przeciwieństwie jednak do naturalnych atomów, w kropce kwantowej można regulować różnice pomiędzy poziomami energetycznymi za pomocą rozmiaru, kształtu kropki, a także jej otoczenia, które odpowiada za wysokość bariery potencjału.



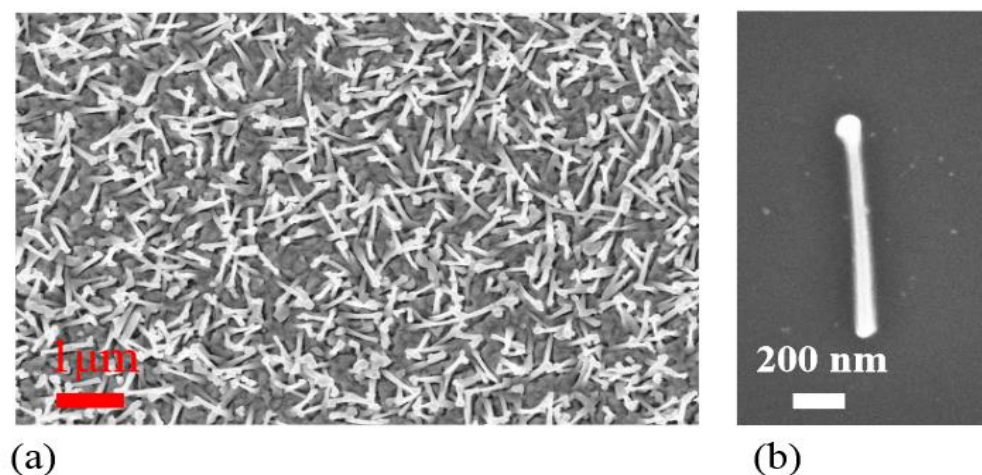
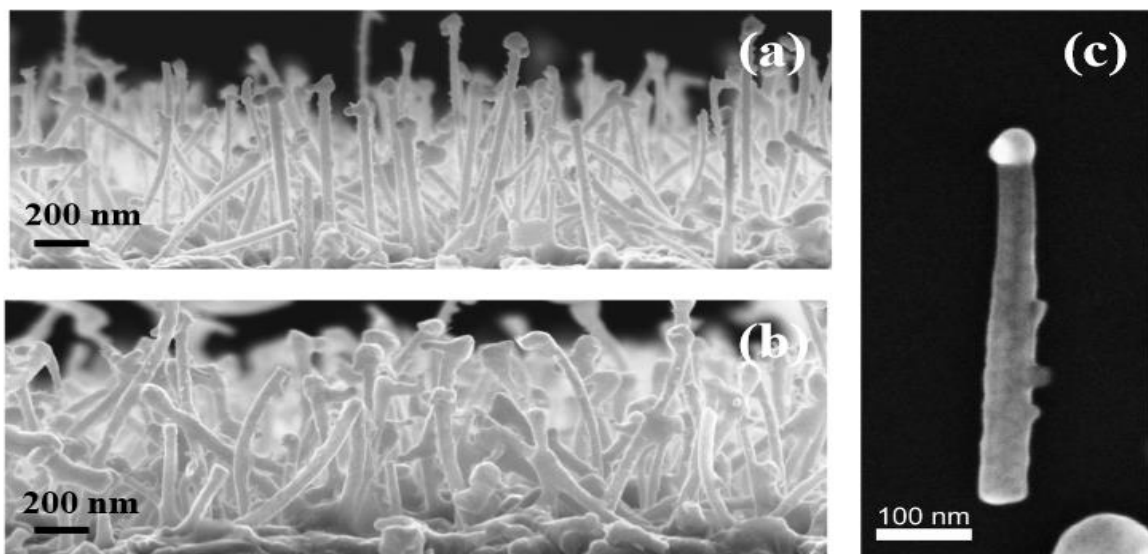
Kropka kwantowa to nanokryształ nieorganicznego materiału półprzewodnikowego (krzem, fosforek indu, selenek kadmu). „Nano” oznacza mierzone w miliardowych częściach, rozmiary takich kryształów wahają się od 2 do 10 nanometrów. Z powodu tak małych rozmiarów elektrony w nanocząstkach zachowują się zupełnie inaczej niż w półprzewodnikach objętościowych. Widmo energii kropki kwantowej jest niejednorodne, zawiera oddzielne poziomy energii dla elektronu (cząstki naładowanej ujemnie) i dziury. Dziura w półprzewodnikach nazywana jest niewypełnionym wiązaniem walencyjnym, nośnikiem o ładunku dodatnim liczbowo równym elektronowi, pojawia się, gdy wiązanie między jądrem a elektronem zostaje zerwane.



Rysunek 1.4: Mechanizm wzrostu nanodrutów z ZnTe metodą VLS. (a) Podłoże krzemowe z napyłoną warstwą złota. (b) Podłoże z katalizatorami wzrostu nanodrutów – kroplami zbudowanymi z eutektycznego stopu złota z krzemem. (c) Kropla w postaci eutektyki przesycona tellurem i cynkiem – wzrost nanodrutu. (d) Nanodrut obhodowany dodatkową warstwą – otoczką z ZnMgTe.

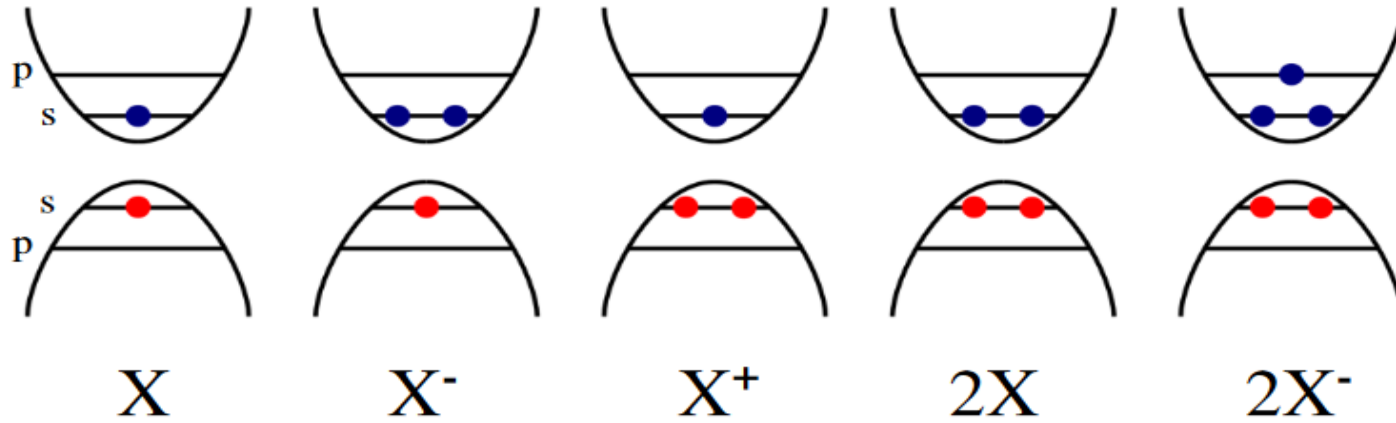


Rysunek 6.1: Schemat nanodrutów wyhodowanych do badań w r

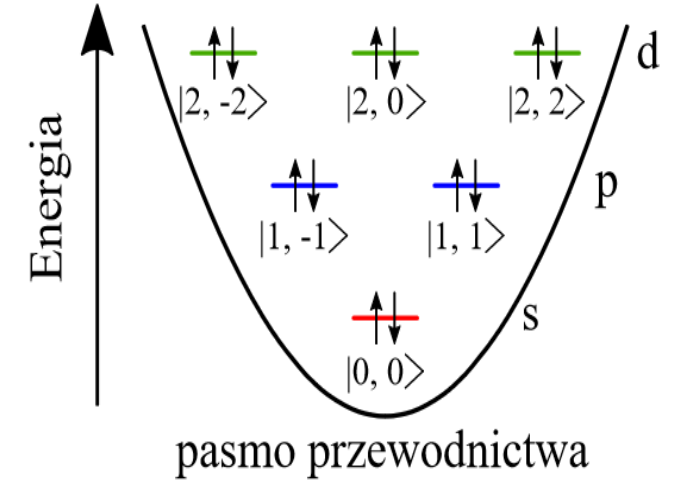


Rysunek 6.2: Zdjęcia SEM wykonane z góry na próbce 021113A, przedstawiające: (a) zespół nanodrutów, (b) pojedynczy nanodrut zrzucony na podłoże krzemowe.

Elektrony uwięzione w kropce tworzą strukturę powłokową. Analogicznie do fizyki atomowej kolejne stany oznaczone są jako: s, p, d, f ...



Rysunek 1.6: Przykładowe konfiguracje kompleksów ekscytonowych w kropce kwantowej: X – ekscyton neutralny, X^- – ekscyton naładowany ujemnie, X^+ – ekscyton naładowany dodatnio, $2X$ – bieksyton, $2X^-$ – bieksyton naładowany ujemnie. Elektron został oznaczony niebieskim kółkiem, dziura czerwonym, s, p – powłoki. Parabole obrazują potencjał w płaszczyźnie kropki.



Rysunek 1.5: Struktura powłokowa kropki kwantowej z uwzględnieniem spinu.

Elektron może zajmować dowolny poziom energii kropki kwantowej, ale nie może znajdować się między nimi.

Elektron pod wpływem wpływu zewnętrznego jest zmuszany do przejścia na wyższy poziom energii nie zajmowany przez inne elektrony.

Towarzyszy temu zmiana energii elektronu, która odpowiada absorpcji lub emisji kwantu światła (fotonu) podczas przejścia elektronu odpowiednio na wyższy lub niższy poziom.

- **Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych kropek kwantowych (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).**

Pierwszymi kropkami kwantowymi były nanocząstki metali, które zsyntetyzowano w starożytnym Egipcie do barwienia różnych szkieł.

Kropki kwantowe zostały po raz pierwszy zsyntetyzowane na początku lat 80. przez Aleksieja Jekimowa w szklanej matrycy i Louisa E. Brusa w roztworach koloidalnych. Termin „kropka kwantowa” został ukuty przez Marka Reada. Widmo energii kropki kwantowej jest dyskretne, a odległość pomiędzy stacjonarnymi poziomami energii nośnika ładunku zależy od wielkości samej kropki kwantowej. Istnieją dwa rodzaje: epitaksjalne kropki kwantowe; koloidalne kropki kwantowe.

Jeśli zostaną stworzone warunki, w których nośnik ładunku w kryształach przechodzi z poziomu na poziom, to podczas tego przejścia emitowany jest foton. Zmieniając rozmiar cząstek, możesz kontrolować częstotliwość absorpcji i długość fali tego promieniowania. W praktyce oznacza to, że w zależności od wielkości cząstek kropka kwantowa pod wpływem napromieniowania będzie świecić różnymi kolorami (luminescencja).

Kropki kwantowe mogą być dostarczane jako roztwory w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak heksan, toluen, chloroform lub jako suche proszki.

Wieloskładnikowe kropki kwantowe. Metody chemii koloidalnej umożliwiają syntezę wieloskładnikowych kropek kwantowych z półprzewodników o różnych charakterystykach, przede wszystkim o różnej przerwie wzbronionej.

Domieszkowane kropki kwantowe. Z reguły ilość wprowadzanych zanieczyszczeń jest niewielka (1-10 atomów na kropkę kwantową przy średniej liczbie atomów w kropce kwantowej 300-1000). W tym przypadku struktura elektronowa kropki kwantowej nie ulega zmianie, oddziaływanie między atomem domieszki a wzbudzonym stanem kropki kwantowej ma charakter dipolowy i sprowadza się do przeniesienia wzbudzenia. Głównymi domieszkami są mangan, miedź (luminescencja w zakresie widzialnym).

- **Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych [krotek kwantowych](#) (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).**

Szczególnie interesujące są **fotoluminescencyjne kropki kwantowe**, w których absorpcja fotonu powoduje powstanie par elektron-dziura, a rekombinacja elektronów i dziur powoduje fluorescencję. Takie kropki kwantowe mają wąski i symetryczny pik fluorescencji, którego położenie zależy od ich wielkości. Tak więc, w zależności od wielkości i składu, QD **mogą mieć fluorescencję w obszarach widmowych UV, widzialnych lub IR**. Stosowane są np. w ekranach TV.

Wyświetlacze z kropkami kwantowymi: QLED - technologia tworzenia **wyświetlaczy LCD z podświetleniem LED na kropkach kwantowych** została już przetestowana przez czołowych producentów elektroniki (Samsung -2011r, etc).

Na początku 2013 roku Sony wprowadziło **pierwszy telewizor Quantum Dot LED (QLED)**. W diodach LED elektrony są przenoszone z materiału typu N do materiału typu P, uwalniając energię w postaci białego światła o różnych długościach fal. Filtr tworzy żądany kolor.

Produkuje się kropki kwantowe w postaci koloidalnych nanokryształów, co pozwala na ich wykorzystanie jako **znaczników fluorescencyjnych**. Są bardzo jasne, nawet pod zwykłym mikroskopem można zobaczyć pojedyncze nanokryształy. Ponadto są fotoodporne – mogą długo świecić pod wpływem promieniowania o dużej gęstości mocy.

A np. w **leczeniu chorób onkologicznych** stosuje się już metodę tzw. **terapii fotodynamicznej**. **Nanocząsteczki są wstrzykiwane do guza**, następnie są naświetlane, a następnie ta energia jest z nich przekazywana do tlenu, który przechodzi w stan wzbudzony i „wypala” **guz od wewnątrz**.

Laser krotek kwantowych, którego ośrodkiem roboczym są kropki kwantowe w obszarze emitującym, ma szereg zalet w porównaniu z tradycyjnymi laserami półprzewodnikowymi opartymi na studniach kwantowych. Ma lepszą charakterystykę przepustowości, intensywność szumów i są mniej wrażliwe na zmiany temperatury. Dzięki temu, że zmiana składu i wielkości kropki kwantowej umożliwia sterowanie ośrodkiem aktywnym takiego lasera, możliwa stała się praca na wcześniej niedostępnych długościach fal.

- **Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych kropek kwantowych (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).**

Technologie wykorzystujące **nanocząstki (kropki) półprzewodnikowe stopniowo znajdują zastosowanie w zupełnie innych dziedzinach**: medycynie, poligrafii, **fotowoltaice**, elektronice – część produktów wciąż istnieje na poziomie prototypu, gdzieś technologia jest częściowo wdrożona, a część jest już praktycznie wykorzystywana. Można z kropek kwantowych koloidalnych wytwarzać rozwiązania nadające się do druku atramentowego.

Kropki kwantowe zaczęto stosować w panelach słonecznych.

Kropki kwantowe absorbują więcej i w szerszym zakresie niż krzem, który jest popularnym półprzewodnikiem w fotowoltaice. Kropki kwantowe nie tracą sprawności z upływem czasu (50 lat), są odporne na warunki atmosferyczne i mogą być zupełnie transparentne.

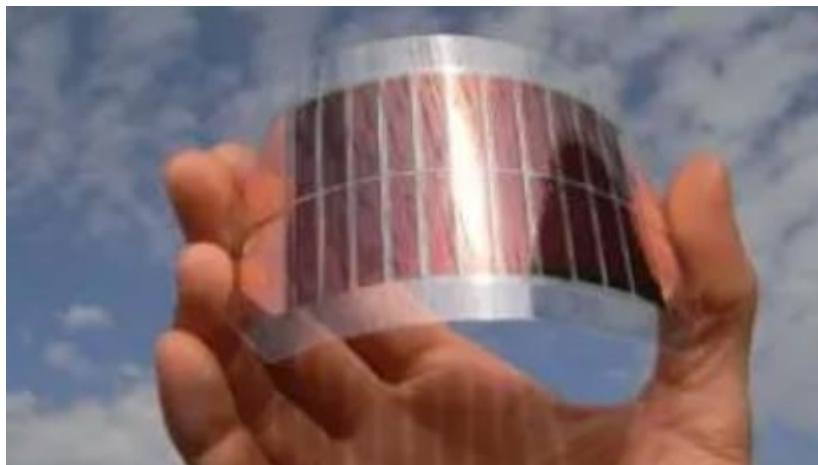
Opracowano kilka modeli cienkowarstwowych ogniw słonecznych opartych na kropkach kwantowych.

Opierają się one na następującej zasadzie działania: fotony światła padają na materiał fotowoltaiczny zawierający kropki kwantowe, stymulują pojawienie się pary elektronu i dziury, których energia jest równa lub przekracza minimalną energię wymaganą dla elektron danego półprzewodnika, aby przejść ze stanu związanego do stanu wolnego. Zmieniając rozmiar nanokryształów materiału, można zmieniać „wydajność energetyczną” materiału fotowoltaicznego.

W 2011 roku naukowcy z University of Notre Dame zaproponowali farbę słoneczną na bazie dwutlenku tytanu, która po nałożeniu może zamienić dowolny obiekt w ogniwo słoneczne. Miało jednakże dość niską wydajność (tylko 1%).

Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych **kropek kwantowych** (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).

W 2014 roku naukowcy z Massachusetts Institute of Technology zaprezentowali sposób wytwarzania ogniw słonecznych z ultracienkich warstw kropek kwantowych, wydajność ich opracowania wynosiła 9%, a główny know-how leżał w technologii łączenia kropek kwantowych w folię.



Naukowcy z Amerykańskiego Narodowego Laboratorium Energii Odnawialnej (NREL), w poszukiwaniu optymalnej kombinacji metali do wytworzenia ogniwa o maksymalnej wydajności kwantowej, **stworzyli prawdziwy rekord wydajności - wewnętrzna i zewnętrzna wydajność kwantowa ich baterii w testach wyniosła odpowiednio 114 % i 130%.**

- Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych **kropek kwantowych** (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).

Polska firma ML System jako pierwsza na świecie opatentowała cienkie i elastyczne powłoki z kropek kwantowych już w 2018 roku i od tego czasu technologia ta cieszy się ogromnym zainteresowaniem. Jej przedstawiciele nawiązali już współpracę z grupą Pilkington. Dzięki temu w sprzedaży pojawią się szyby samochodowe z powłokami kwantowymi.



Polska firma ML System oferuje szyby solarne z kropek kwantowych /ML System /materiały prasowe

Seryjna produkcja **szymb fotowoltaicznych zespolonych ‘Quantum Glass’** ruszyła w 2021 roku w Rzeszowie.

Właścicielem fabryki, jak i samego patentu na szybę z kropkami kwantowymi jest **polska firma ML System**.

Jak zapowiada prezes firmy, Dawid Cycoń, miesięczna produkcja materiału “Quantum Glass” ma wynieść ok. 5.000 metrów kwadratowych. Docelowo, fabryka ma posiadać trzy linie produkcyjne, które pozwolą wytworzyć nawet 200.000 metrów kwadratowych szymb fotowoltaicznych rocznie.

Taka transparentna szyb fotowoltaiczna umożliwia nie tylko wytwarzanie energii elektrycznej, ale także będzie mogła emitować światło w każdym dowolnym kolorze. **Ochroni nas przed szkodliwym promieniowaniem UV oraz ograniczy ilość promieniowania podczerwonego (IR) docierającego do domu, czy samochodu. Tym samym, nie tylko unikniemy przegrzania w upalne dni, ale i zaoszczędzimy na prądożernych klimatyzorach.**

- Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych **kropkek kwantowych** (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).

Technologia opracowana i opatentowana przez zespół **polskich inżynierów i przedsiębiorców z XTPL** pozwala na nadrukowanie na folię lub szkło **siateczki bardzo cienkich drucików**, z których każdy jest **kilkusetkrotnie węższy od ludzkiego włosa i przewodzi prąd**. Dzięki temu **produkcja ogniw fotowoltaicznych ma być tańsza**.

XTPL rozwija technologię precyzyjnego druku nanomateriałów. Umożliwia ona między innymi **wytwarzanie przezroczystych warstw przewodzących, transparentnych dla światła i jednocześnie doskonale przewodzących prąd elektryczny**. Warstwy te są niezbędnym elementem na przykład elastycznych **ogniw słonecznych albo wyświetlaczy ciekłokrystalicznych**, które będą zużywały mniej energii.

Sposób wytwarzania modułów fotowoltaicznych z wykorzystaniem tajemniczo brzmiącej **technologii kropki kwantowej opatentowany został przez polską firmę ML System z Zaczernia**. Pozwala ona na produkcję transparentnych ogniw fotowoltaicznych i może być **zastosowana na powierzchni okien oraz przeszkleń na budynkach**.

Przypomnijmy, kropki kwantowe są niewielkimi półprzewodnikami o mikroskopijnych wymiarach, od kilku do kilkunastu nanometrów (dla porównania czerwone krwinki mają średnicę ok. 6.000-9.000 nanometrów). Zbudowane są one z kilku lub kilkunastu atomów i zdolne są do pochłaniania oraz emitowania intensywnego promieniowania elektromagnetycznego (światła) w dowolnym kolorze, zależnie od rozmiaru i kształtu kropki kwantowej. Mogą także działać jak filtry (wycinając szkodliwe dla promieniowanie UV i nadmierną ilość promieniowania podczerwonego).

Polska firma ML System może okazać się ogromną konkurencją dla rynku obecnie najbardziej spopularyzowanej fotowoltaiki krzemowej.



Jednak czy rosnąca w siłę firma Saule Technologies może okazać się konkurencją dla działalności ML System?

– Trudno mi się wypowiedzieć, bo nie jestem ekspertem w dziedzinie powłok z kropek kwantowych zwłaszcza jeśli mówimy tutaj o dużej skali. Kiedyś pracowałam okazyjnie z kropkami kwantowymi, ale trudno mi się wypowiadać bo nie wiem do końca jak wygląda skalowanie tej technologii – podaje Olga Malinkiewicz założycielka Saule Technologies dla portalu Świat OZE.

TO. <https://www.youtube.com/watch?v=GclEAh5Z48w>

<https://www.youtube.com/watch?v=i122qaQeM1Y>

<https://www.youtube.com/watch?v=q1mL2MSoZIU>

- Innowacyjne panele słoneczne na bazie półprzewodnikowych **kropek kwantowych** (pionierski wkład polskich fizyków i inżynierów, patenty, nowe fabryki w 2021 roku).

Firma **ML System** poinformowała, że **Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej** udzielił jej **7 patentów** na sposób wytwarzania modułów fotowoltaicznych z wykorzystaniem technologii **kropek kwantowych**.

Firma **ML System** zaprojektowała i przygotowała specjalne szkło laminowane, które jest uzupełnione **nanowarstwą z kropek kwantowych**. **Solarne szyby produkują energię do zasilania klimatyzacji na postoju, elektroniki, smartfona, a także LED-owych światel mijania.**

To innowacja na miarę ogniw perowskitowych, które w naszym kraju produkuje **Saule Technology** na czele z **Olga Malinkiewicz**.

Tym, co łączy obie te technologie, są polscy twórcy.

Zalety paneli słonecznych z kropek kwantowych.

Co istotne, zarówno kropki kwantowe, jak i perowskity mogą być równie łatwo nakładane na powierzchnie!

Nie ma także znaczenia kąt padania światła. Dlatego też znakomicie sprawdzą się one również w oknach wszystkich pojazdów, jak i w pionowych elewacjach budynków. Panele takie nie tracą sprawności z upływem wielu (50) lat i są odporne na warunki atmosferyczne. I przede wszystkim mogą być zupełnie transparentne. Kropki kwantowe są stabilniejsze, a to oznacza, że nie ulegają degradacji, mogą być całkowicie przezierne lub mieć ustalony kolor, co w przypadku materiału perowskitowego jest niemożliwe, nie muszą zawierać pierwiastków szkodliwych, oraz mogą świecić, **chronią przed promieniowaniem UV oraz podczerwym (IR)** - możemy przeczytać na stronie firmy **ML System**.

Wady paneli słonecznych z kropek kwantowych:

Kropki kwantowe, z których panele są zbudowane, mają nanometryczny rozmiar, przez co do pracy z nimi potrzeba specjalistycznych urządzeń, jednak dzięki mikroskopii elektronicznej nie stanowi to bariery.

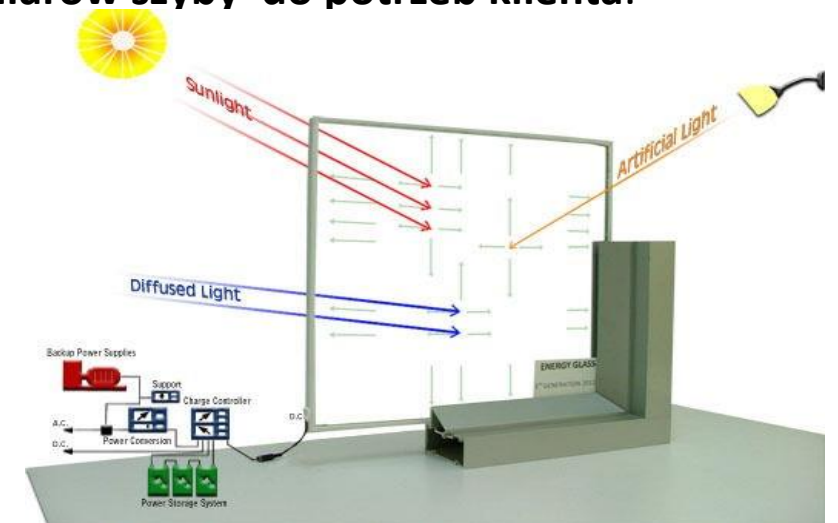
Produkcja paneli z kropek kwantowych w USA.

O ile w Polsce stawiamy dopiero pierwsze kroki w produkcji szyb fotowoltaicznych z wykorzystaniem kwantowych półprzewodników o tyle w Stanach Zjednoczonych technologia ta z powodzeniem zdobywa rynek.

Pierwsza formuła szyb **EnergyGlass™** zaprezentowanych przez znanego producenta szyb balistycznych - **SAF-Glas** miała swoją premierę już w 2008 roku.

Obecnie amerykański dostawca realizuje komercyjne projekty dla wielu wieżowców z fotowoltaiczną fasadą. Wśród realizacji znalazł się między innymi Willis Tower w Chicago – najwyższy drapacz chmur w Ameryce Północnej. Unikalną cechą **EnergyGlass™** jest elastyczne dostosowanie kształtów oraz rozmiarów szyby do potrzeb klienta.

Rys historyczny producenta z Florydy wskazuje na wysoki poziom zaawansowania technologii. Obecnie w fabryce w Riviera Beach na Florydzie produkowana jest 8 generacja szyb kwantowych. Wydajność energetyczna deklarowana przez tego producenta dochodzi nawet do **44 W/m²**. Odbywa się to dzięki zdolności do **absorpcji światła rozproszonego oraz sztucznego**. Interesującym jest fakt, iż szyby amerykańskiego producenta cechują się odpornością na wybuchy bombowe potwierdzone między innymi przez United States Department of the Army.



Carvey Ehren Maigue is a student at Mapua University in the Philippines. To create the panels,

Maigue used luminescent particles from fruit and vegetable waste.

These are the same **particles that absorb the Sun's ultraviolet rays and turn them into visible light.**

By using particles like this, **Maigue created a solar film capable of capturing ultraviolet rays.**

The film then converts the rays into visible light which is used to generate energy.

The idea is an ingenious one, and one that helps cut down on even more waste around the world.

Additionally, because it doesn't rely on direct sunlight, it can continue to generate power even when it's cloudy outside.

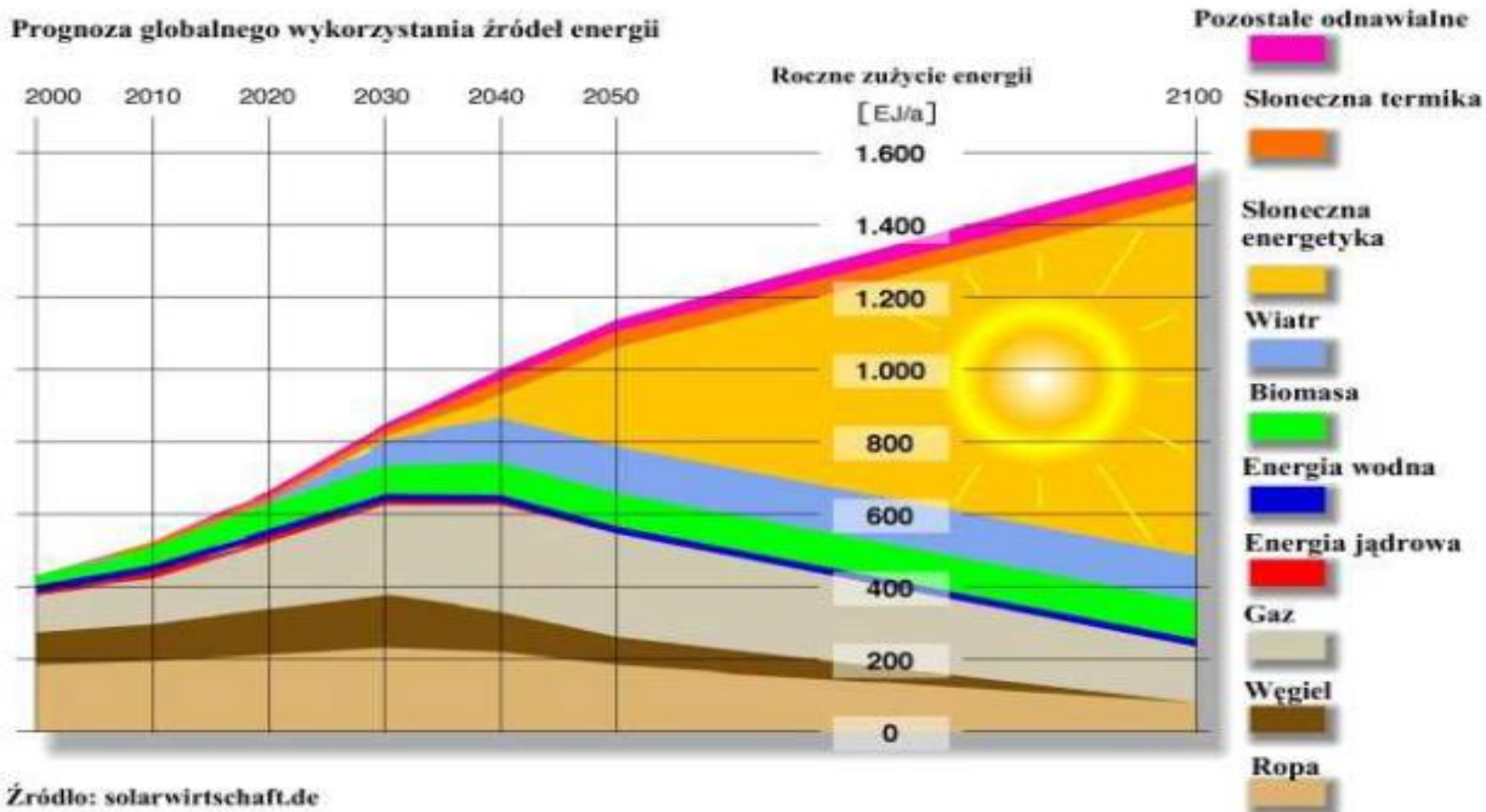
The current prototype is only a 3-by-2-foot panel installed in a window of Maigue's apartment.

The film-like panel that Maigue created is flexible.

It's made of resin and could possibly even be applied to pieces of clothing.



Prognozy globalnej produkcji energii z różnych źródeł.



Rys. 2.4.2. Prognoza globalnego wykorzystania konwencjonalnych i niekonwencjonalnych źródeł energii

THE END

Dziękuję.

**Rozwój technologiczny innowacyjnych i
efektywnych paneli słonecznych.**

Online (Zoom) Prezenter. Dr. Marian Kowalski.

SIP w Kanadzie Okręg Toronto. 24 Marzec. 2022.