

I. Theorie

1 Photovoltaik

Mit diesem Kapitel soll eine kurze Einführung in die Photovoltaik gegeben werden. Grundlagen werden erörtert, sowie einige wichtige Solarzellentypen und deren Prinzipien kurz vorgestellt.

1.1 Grundlagen

Elektrische Energie ist die von uns am häufigsten genutzte Energieform. Sie ist leicht zu handhaben und zu transportieren. Die Erzeugung von Licht aus elektrischer Energie nutzen wir täglich. Die Photovoltaik beschreitet den umgekehrten Weg der Erzeugung von elektrischer Energie aus Licht.

Die Grundlage dieser Umwandlung ist zunächst die Absorption von Licht, wobei ein Elektron die Energie $E = h \cdot \nu$ des absorbierten Photons aufnimmt. Dies geschieht, außer bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen, durch einen Halbleiter mit einer bestimmten Bandlücke E_g . Das Elektron wird dabei vom Valenzband (VB) des Halbleiters in dessen Leitungsband (LB) angehoben.

Um die so erzeugten Ladungen nutzbar zu machen, müssen sie anschließend getrennt werden, da sie sonst wieder rekombinieren. Dies geschieht durch einen p–n–Übergang zwischen zwei unterschiedlich dotierten Regionen desselben Halbleiters (homojunction) oder zweier verschiedener Halbleiter (heterojunction). Bringt man einen p-dotierten und einen n-dotierten Halbleiter in Kontakt, diffundieren so lange Elektronen vom n-dotierten in den p-dotierten Bereich, bis sich die beiden Fermi-niveaus angeglichen haben. Es entsteht ein elektrisches Feld, die sogenannte Raumladungszone. Die durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsträger werden durch dieses elektrische Feld getrennt. Die Verhältnisse sind in Abbildung 1.1 dargestellt.

Unter Belichtung wird das Fermi-niveau des p-dotierten Halbleiters durch die Anregung der Elektronen in Leitungsband angehoben. Durch Belichtung wird eine Photospannung erzeugt, die einen Photostrom durch einen äußeren Stromkreis treiben kann. Die Größe von Photostrom und Photospannung hängt dabei von der Bandlücke E_g des Halbleiters ab. Die theoretisch maximal erreichbare Photospannung einer Solarzelle entspricht der Bandlücke des als Absorber verwendeten Halbleiters. Verwendet man einen Halbleiter mit einer großen Bandlücke, wie z.B. GaP ($E_g = 2,3 \text{ eV}$), so erhält man zwar eine hohe Photospannung, die Ströme sind jedoch gering, da nur ein kleiner Teil des solaren Spektrums die für eine Anregung der Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband des Halbleiters nötige Photonenenergie besitzt. Umgekehrt ergeben sich für einen Halbleiter mit kleiner Bandlücke, wie z.B. Ge ($E_g = 0,7 \text{ eV}$), zwar hohe Photoströme da er bis weit in den IR-Bereich absorbieren kann, die Photospannung ist jedoch ge-

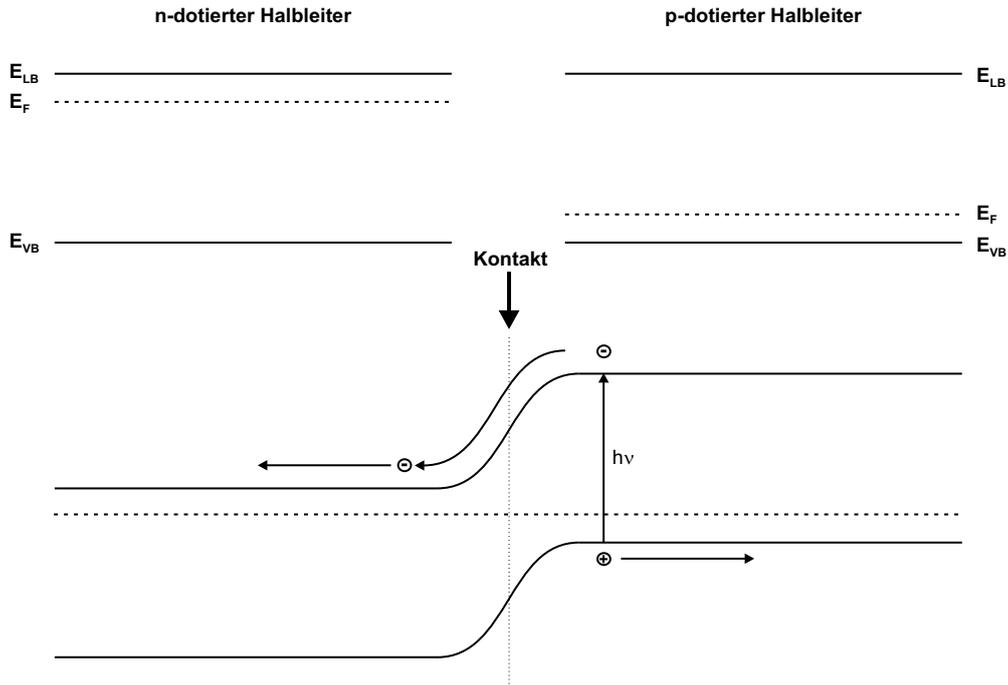


Abbildung 1.1: *p-n-Übergang als Grundlage der Ladungstrennung.*

ring. Die elektrische Leistung der Solarzelle (P_{El}) ist durch das Produkt aus Strom und Spannung gegeben.

Die rein physikalische Bewertung einer Solarzelle erfolgt über deren Wirkungsgrad η . Er drückt aus, wieviel der einfallenden Lichtleistung (P_{Li}) in elektrische Leistung (P_{El}) umgesetzt werden kann. Die maximale elektrische Leistung einer Solarzelle ($P_{El_{max}}$) wird somit durch das Maximum des Produkts aus Strom (I_{mpp}) und Spannung (U_{mpp}) bestimmt. Dieser Punkt wird als *maximum power point* (mpp) bezeichnet. Die charakteristischen Größen einer Solarzelle sind in Abbildung 1.2 anschaulich dargestellt.

$$\eta = \frac{P_{El_{max}}}{P_{Li}} = \frac{I_{mpp} \cdot U_{mpp}}{P_{Li}} = \frac{I_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF}{P_{Li}} \quad (1.1)$$

Dabei gilt für den Füllfaktor (FF):

$$FF = \frac{I_{mpp} \cdot U_{mpp}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (1.2)$$

I_{sc} Kurzschlußstrom
 U_{oc} Leerlaufspannung

Ausgehend von einem solaren Spektrum (AM 1,5) ergibt sich somit für den Wirkungsgrad einer Solarzelle als Funktion der Bandlücke des Halbleiters ein Maximum bei ca. 1,35 eV. Nach Abbildung 1.3 besitzt Galliumarsenid (GaAs) mit 1,4 eV eine optimale Bandlücke nahe dieses Maximums. Im Bereich des Maximums liegen z.B. Halbleiter

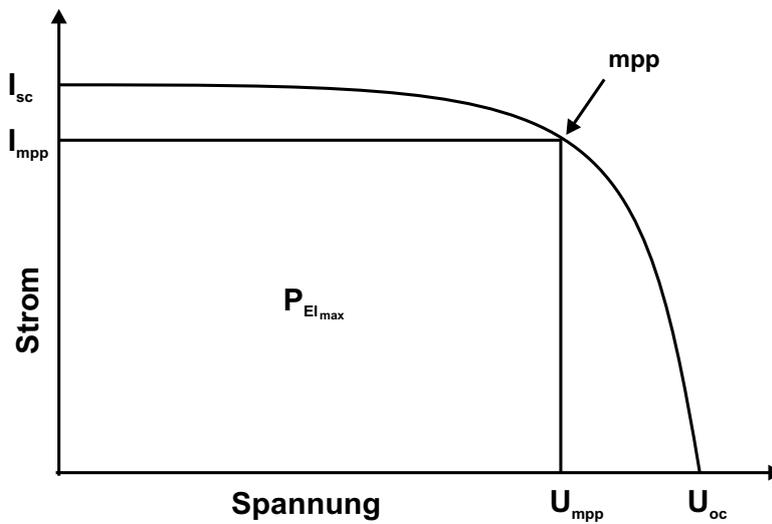


Abbildung 1.2: Charakteristische Größen einer Solarzelle.

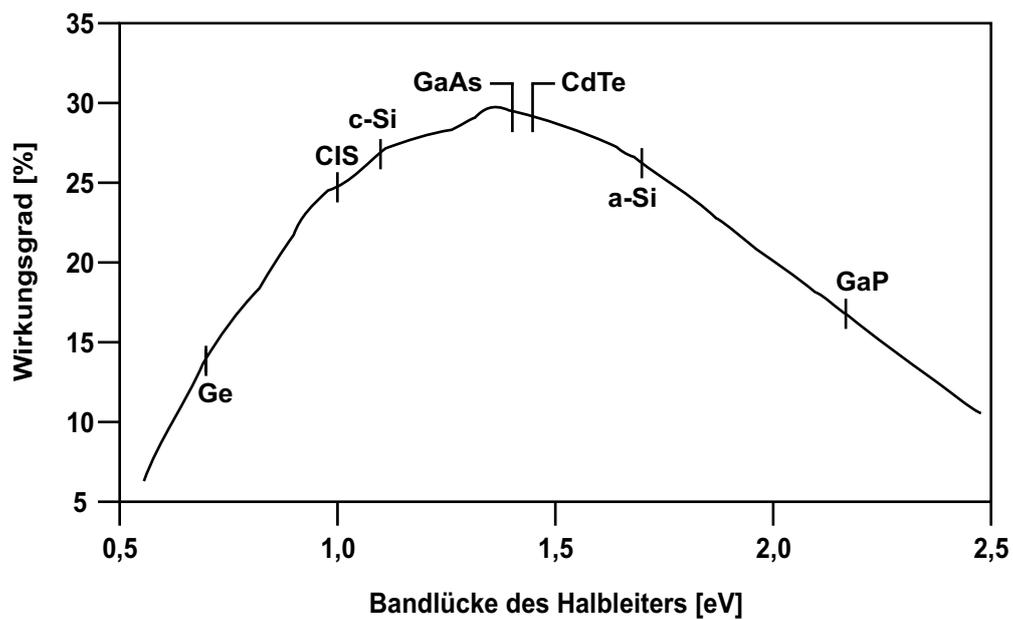


Abbildung 1.3: Theoretische Wirkungsgrade von Solarzellen als Funktion der Bandlücke des Halbleiters aus [20].

wie kristallines Silizium (c-Si), amorphes Silizium (a-Si), Cadmiumtellurid (CdTe) oder Kupfer-Indium-Selenid (CIS). Die genannten Halbleiter sind demzufolge auch jene, auf die der Großteil der Forschungsaktivität im Feld der Solarenergie gerichtet ist.

1.2 Solarzellentypen und Prinzipien

1.2.1 Solarzellen aus kristallinem Silizium (c-Si)

Kristallines Silizium bildete den Ausgangspunkt der Solarzellenforschung, als 1954 die erste Solarzelle dieses Typs entwickelt wurde. Sie ist heute der am weitesten verbreitete und entwickelte Solarzellentyp. Der Grund hierfür ist jedoch nicht die optimale Eignung des Materials, sondern seine Verfügbarkeit durch die ausgedehnte Nutzung in der Halbleiterindustrie. Silizium hat einen Element-Anteil von 25 % in der Erdkruste und liegt dabei hauptsächlich als SiO_2 vor [21].

Für eine Nutzbarkeit als Solarzellenmaterial muß man jedoch bei der Herstellung einen Reinheitsgrad im ppb-Bereich erreichen, um die Rekombination der erzeugten Ladungsträger so gering wie möglich zu halten. Eine solche Herstellung, welche durch Schmelzverfahren realisiert wird, ist jedoch sehr teuer. Da kristallines Silizium eine indirekte Bandlücke von 1,1 eV besitzt, müssen die Wafer dazu noch ca. 300 μm dick sein, um das komplette Sonnenlicht einfangen zu können. Ein zusätzliches Problem ist der große Materialverlust beim Sägen der Siliziumwafer von ca. 50 %, welcher die Kosten weiter in die Höhe treibt.

Die p-Dotierung des Siliziums erfolgt bereits bei der Herstellung des Einkristalls durch Boratome. Die n-Dotierung wird anschließend üblicherweise mit Phosphor vorgenommen. Neben der Kontaktierung durch Front- und Rückkontakt wird noch eine Anti-reflexschicht aufgebracht, um Reflexionsverluste so gering wie möglich zu halten. Die bisher erreichten Wirkungsgrade von 24,7 % [13] liegen bereits sehr nahe am theoretisch erreichbaren Maximum von ca. 27 %. Abbildung 1.4 zeigt den Aufbau einer kristallinen Silizium-Solarzelle.

1.2.2 Dünnschichtsolarzellen

Um photovoltaische Energieerzeugung wirtschaftlich zu machen, muß man vor allem den Herstellungspreis der Solarzellen deutlich senken. Ein Ansatz hierfür ist, Zellen zu entwickeln, die einen wesentlich geringeren Materialverbrauch als kristalline Siliziumzellen aufweisen. Dies wird möglich, indem man Halbleiter mit direkter Bandlücke verwendet, die das einfallende Licht bereits in einer dünnen Schicht von wenigen μm absorbieren können.

Amorphes Silizium (a-Si)

Zellen aus amorphem Silizium z.B. haben üblicherweise eine Absorber-Schichtdicke von 0,5–2 μm . Sie haben einen sogenannten p-i-n-Aufbau, bei dem die nicht dotierte Absorberschicht (i=intrinsic) von einer p-dotierten und einer n-dotierten Schicht umgeben ist. Das dadurch erzeugte elektrische Feld erstreckt sich durch die komplette intrinsische Absorberschicht, was eine effiziente Ladungstrennung ermöglicht. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 1.5 dargestellt. Wirkungsgrade von bis zu 12,7 % wurden mit dieser Anordnung bereits erzielt [13]. Leider jedoch läßt der Wirkungsgrad solcher Zellen innerhalb weniger Monate schnell nach, um sich dann bei ca. 8 % zu stabilisieren. Für

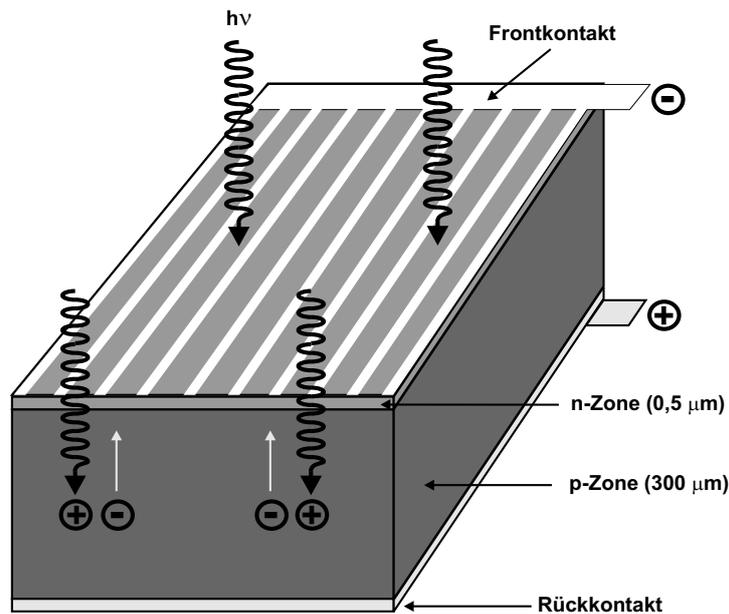


Abbildung 1.4: Aufbau einer kristallinen Silizium-Solarzelle. Im p-dotierten Silizium wird durch die Lichtabsorption ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Die Elektronen gelangen durch Diffusion zum p-n-Übergang, wo die Ladungen durch das dort vorhandene elektrische Feld getrennt werden.

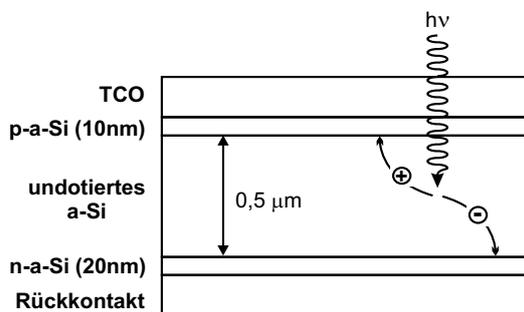


Abbildung 1.5: Schematischer Aufbau einer Solarzelle aus amorphem Silizium. Der Rückkontakt kann durch ein Metall realisiert werden oder analog zum Frontkontakt aus einem leitfähigen transparenten Oxid bestehen (FTO, ITO).

größere Module sinkt der Wert sogar auf bis zu 5% ab. Diese Zelldegradation, verursacht durch den sogenannte Stabler-Wronski-Effekt, ist der große Nachteil dieses Zelltyps.

Kupfer-Indium-Selenid (CIS)

CIS-Solarzellen gehören zur Gruppe der polykristallinen Dünnsolarzellen. CIS (CuInSe_2) ist innerhalb der verschiedenen Chalkopyritverbindungen (I-III-VI-Halbleiter) am weitesten entwickelt. Im Labormaßstab werden Wirkungsgrade von über 18% erreicht. Die Zellen sind, wie in Abbildung 1.6 zu sehen, aus 4 Schichten aufgebaut. Dabei werden zunächst die Metallschichten aufgesputtert¹, welche dann in einer Selen-Atmosphäre oder durch eine zusätzlich aufgebraute Selenschicht bei

¹Im sogenannten Bilayer-Verfahren wird eine Schicht Kupfer und eine Schicht Indium mit identischer Schichtdicke aufgesputtert. Im Trilayer-Verfahren wird ein Cu-In-Cu-Sandwich gesputtert, wobei die Kupferschicht jeweils halb so dick ist wie die Indiumschicht. Beim Multilayer-Verfahren werden

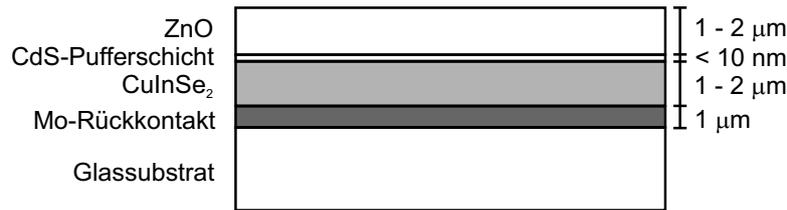


Abbildung 1.6: Schematischer Aufbau einer CIS-Solarzelle aus [23].

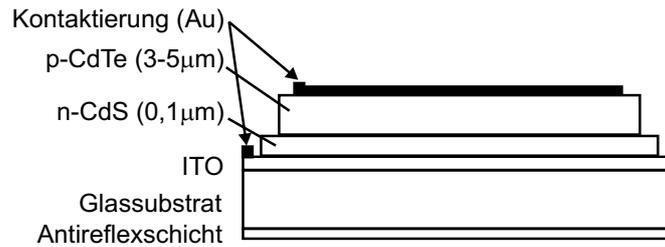


Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau einer CdTe-Solarzelle aus [24].

Temperaturen von 400–500 °C zu CuInSe₂ umgesetzt werden [22]. Die Abscheidung der CdS-Pufferschicht erfolgt im chemischen Bad. Abschließend wird die transparente (Bandlücke 3,3 eV), n-leitende ZnO-Fensterschicht aufgesputtert.

Cadmiumtellurid (CdTe)

Mit einer Bandlücke von ca. 1,5 eV bringt Cadmiumtellurid optimale Voraussetzungen zum Einsatz als Absorber für Solarzellen mit (siehe Abbildung 1.3). Bisher wurden Wirkungsgrade von 16 % bei einer Zellfläche von 1 cm², bzw. 10,6 % bei einer Zellfläche von 64 cm² erreicht [13]. Dabei haben sich p-CdTe/n-CdS Heterodioden als bisher erfolgreichster p-n-Übergang erwiesen. Der Aufbau einer solchen Zelle ist in Abbildung 1.7 dargestellt. Die Abscheidung der CdTe-Schicht kann dabei auf unterschiedlichste Weise erfolgen. Physikalische und chemische Gasphasenabscheidungen, Hochvakuumverdampfung und Siebdruck kommen beispielsweise zur Anwendung [24]. Verschiedene Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Stabilität der Zellen außerordentlich gut ist [25, 26]. Als entscheidender Nachteil bleibt jedoch das hohe Umweltrisiko, welches vom Cadmium ausgeht.

Galliumarsenid (GaAs)

Mit Dünnschichtsolarzellen aus Galliumarsenid (GaAs) werden im Labormaßstab sehr hohe Wirkungsgrade von über 25 % erreicht [27]. Sehr hohe Herstellungskosten, hauptsächlich bedingt durch sehr teures Ausgangsmaterial, aber auch durch aufwendige Produktionsverfahren führen zu einem 10–15 mal höheren Preis als bei Solarzellen aus kristallinem Silizium. Lediglich für Weltraumanwendungen werden GaAs-Solarzellen aufgrund der besseren Stabilität c-Si-Solarzellen vorgezogen. Für terrestrische Anwendungen stellt dieser Zelltyp keine Alternative dar. Dies liegt vor allem darin begründet, daß

bis zu 1000 dünne Cu/In-Sequenzen aufgesputtert.

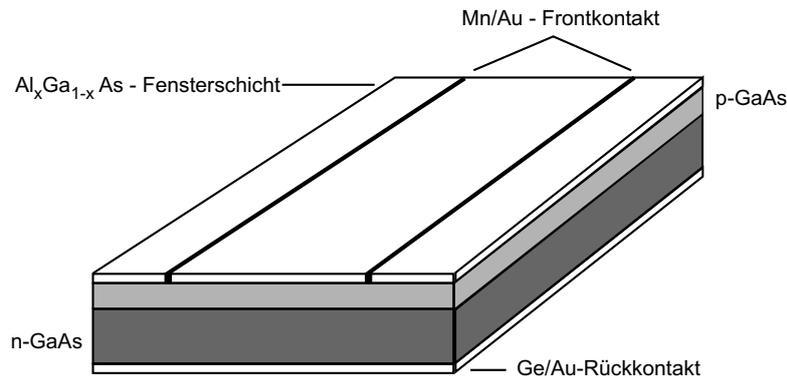


Abbildung 1.8: Schematischer Aufbau einer GaAs Dünnschichtsolarzelle hergestellt im LPE-Verfahren (Liquid Pressure Epitaxy).

nicht mit einem wesentlichen Preisverfall der Ausgangsmaterialien und einfacheren Produktionsverfahren zu rechnen ist. Der schematische Aufbau einer im LPE-Verfahren (Liquid Pressure Epitaxy) hergestellten Zelle ist in Abbildung 1.8 dargestellt. Damit können Wirkungsgrade von über 22% erreicht werden [28]. Für höhere Wirkungsgrade muß eine komplizierte Abscheidung durch das sogenannte MOVPE-Verfahren (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) erfolgen, wobei eine komplexe Schichtfolge von unterschiedlich dotierten Zwischenschichten abgeschieden wird.

1.2.3 Photoelektrochemische Solarzellen

Entdeckt wurde der photovoltaische Effekt jedoch nicht an einem p-n-Festkörperübergang sondern an einem Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt. *E. Becquerel* berichtete bereits 1839 von einer unter Belichtung entstehenden Photospannung, wenn man eine mit einer dünnen Silberchlorid-Schicht überzogene Platinelektrode inklusive einer Gegenelektrode im selben Elektrolyten eintaucht [29].

Die Vorgänge, bei der Kontaktierung eines Halbleiters mit einem Elektrolyten, sind denen des p-n-Übergangs (Abbildung 1.1) sehr ähnlich. Analog zur dort stattfindenden Angleichung der beiden Fermi-niveaus findet hier eine Angleichung von Fermi-niveau des Halbleiters und Redox-Niveau des Elektrolyten statt, wobei solange Ladung übertragen wird, bis in beiden Phasen das gleiche elektrochemische Potential herrscht. Auf der Halbleiterseite erhält man dabei eine Bandverbiegung φ_{bb} , welche sich mit der Ausdehnung W in das Volumen des Halbleiter erstreckt².

$$\varphi_{bb} = \frac{E_{Redox} - E_F}{e} \quad (1.3)$$

²Ausführliche Beschreibungen finden sich z.B. in [30,31]

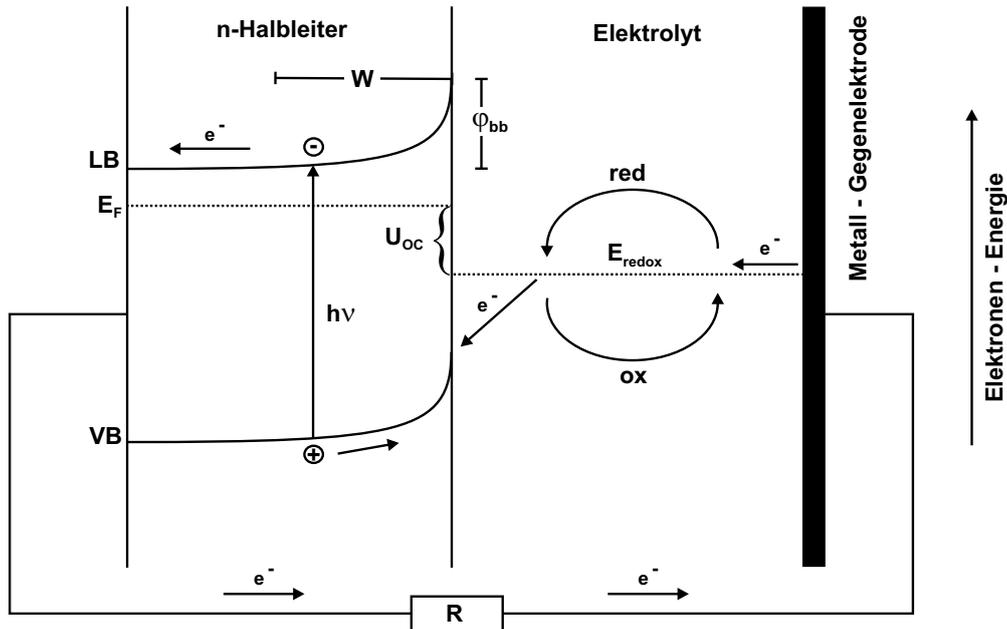


Abbildung 1.9: Energieschema der photoelektrochemischen Solarzelle unter Belichtung

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN} \cdot \left| \varphi_{bb} + V - \frac{kT}{e} \right|} \quad (1.4)$$

- ϵ Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
- ϵ_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums
- N Dotierkonzentration des Halbleiters

An der Grenzfläche zum Elektrolyten bildet sich ein Konzentrationsgradient bezüglich der gelösten Ionen aus, welcher in drei Schichten unterteilt werden kann. In der inneren Helmholtz-Schicht werden die Ionen so stark angezogen, daß sie nur noch von einer deformierten Solvathülle umgeben sind. Die äußere Helmholtz-Schicht mit einer Ausdehnung von ca. 10 Å wird durch vollständig solvatisierte Ionen in hoher Konzentration gebildet. Die abschließende Gouy-Chapman-Schicht reicht mehrere 1000 Å in das Volumen der Lösung hinein, wobei die Konzentration der Ionen stetig abnimmt, bis sie auf die Ausgangskonzentration im Elektrolyten abgefallen ist [32].

Abbildung 1.9 zeigt die Funktionsweise einer photoelektrochemischen Solarzelle am Beispiel eines n-Halbleiters. Unter Belichtung werden Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben und durch die Raumladungszone getrennt. Sie diffundieren ins Volumen des Halbleiters ab, während die Löcher zur Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche wandern, wo sie mit der reduzierenden Spezies im Elektrolyten reagieren können. Die Differenz zwischen dem durch die Belichtung angehobenen Fermi-niveau des Halbleiters und dem Redox-Niveau des Elektrolyten legt die entstehende Photospannung fest. Über eine Metall-Gegenelektrode, an der die Reduktion der oxidierten Elektrolytspezies erfolgt, wird der Stromkreis geschlossen.

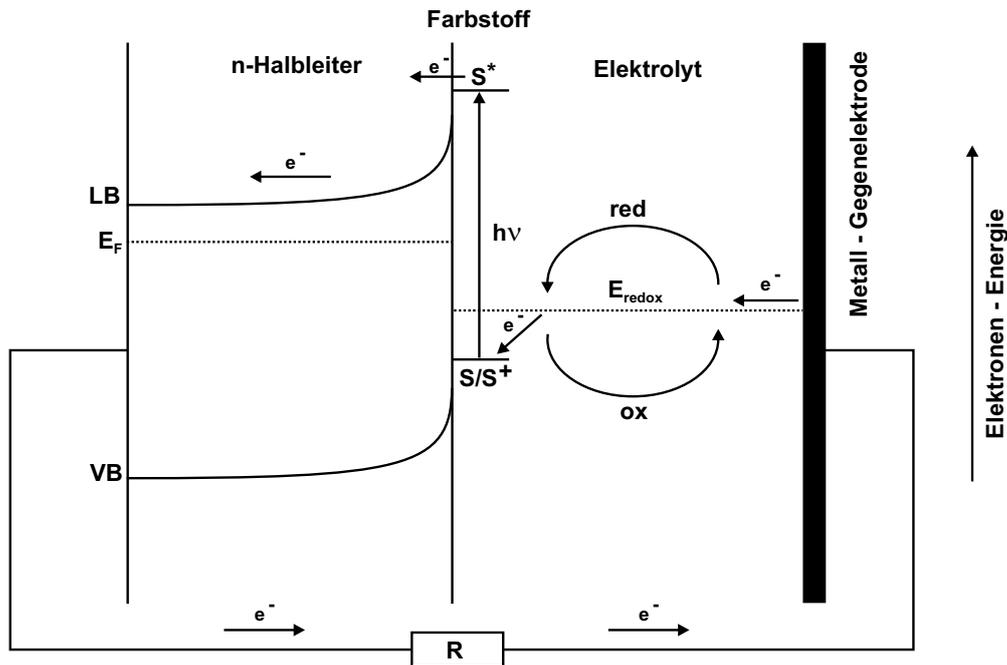


Abbildung 1.10: Energieschema der farbstoffsensibilisierten photoelektrochemischen Solarzelle unter Belichtung

$n\text{-InP}$ & $\text{V}^{2+/3+}$, $n\text{-WSe}$ & $(\text{I}^-/\text{I}_3^-)$, $n\text{-CdSe}$ & $(\text{S}_2^{2-}/\text{S}_n^{2-})$, FeS_2 & $(\text{I}^-/\text{I}_3^-)$ [33] oder $n\text{-CdSe}$ & $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ sind einige Beispiele für derartige Solarzellen, welche mitunter beachtliche Wirkungsgrade erreichen. Für letztgenanntes wurde ein Wirkungsgrad von 16,4% berichtet [34].

Neben dem flüssigen Elektrolytsystem, welches das technische Problem einer Versiegelung für bis zu 20 Jahre mit sich bringt, ist die mangelnde Stabilität der Hauptnachteil dieses Zelltyps [35]. Die durch die direkte Band-Band-Anregung im Halbleiter auf dem Valenzband zurückbleibenden Löcher sind dabei so stark oxidierend, daß sie im Laufe der Zeit den Halbleiter selbst zerstören. Dieser als Photokorrosion bezeichnete Prozeß kann auch durch hohe Elektrolytkonzentrationen, schnell reagierende Redox-Paare und nichtwässrige Lösungsmittel nur unzureichend gemindert werden [36].

1.2.4 Farbstoffsensibilisierte photoelektrochemische Solarzellen

Mit farbstoffsensibilisierten photoelektrochemischen Solarzellen kann das Problem der Photokorrosion vermieden werden, da hier die Absorption des einfallenden Lichts nicht im Halbleiter stattfindet, sondern durch einen an der Oberfläche adsorbierten Farbstoff. Voraussetzung dafür ist zunächst die Verwendung eines Halbleiters, der möglichst wenig Licht des solaren Spektrums absorbiert, also eine möglichst große Bandlücke besitzt. TiO_2 in der Anatas-Modifikation hat sich hier als besonders geeignetes Material herauskristallisiert. Mit einer Bandlücke von 3,2 eV absorbiert der Halbleiter jedoch noch im ultravioletten Bereich. Zur vollständigen Unterdrückung der Band-Band-Anregung,

welche zur Bildung von stark oxidierenden Löchern [37, 38] und damit zur Zerstörung des Farbstoffes führt, muß deshalb ein zusätzlicher Cutoff-Filter verwendet werden. Die Sensibilisierung der Oberfläche durch einen Farbstoff, welcher nach erfolgter Lichtabsorption ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters injiziert, läßt somit eine Photospannung entstehen. Oxidierende Löcher im Valenzband entstehen dabei nicht, da die ortsfeste positive Ladung auf dem Farbstoff verbleibt. Im weiteren ist die Funktionsweise analog zur photoelektrochemischen Solarzelle. Abbildung 1.10 verdeutlicht dies anhand des Energieschemas der farbstoffsensibilisierten photoelektrochemischen Solarzelle.

Dieses Funktionsprinzip hat gegenüber allen bisher genannten einen gewichtigen Vorteil. Es separiert Ladungstrennung und Ladungstransport auf zwei verschiedene Medien, wodurch eine Rekombination der Ladungsträger deutlich erschwert wird. Dies hat zur Folge, daß die verwendeten Materialien keinem hohen Reinheitsanspruch mehr genügen müssen und damit die diesbezüglichen Herstellungskosten deutlich sinken.

Dennoch hätte eine solche Solarzellen nur einen sehr geringen Wirkungsgrad da eine plane Halbleiteroberfläche nicht mehr als ca. 1% des einfallenden Lichtes absorbieren könnte [39]. Interessant für die Anwendung in einer Solarzelle wird dieses Konzept demzufolge erst durch eine deutliche Oberflächenvergrößerung des Halbleiters. Diese kann durch die Verwendung von nanokristallinen Halbleiterpartikeln erreicht werden, welche zu einem schwammartigen Verbund gesintert sind und so eine Oberflächenvergrößerung bis zu einem Faktor 1000 gegenüber der geometrischen Fläche führen [11, 40]. Derartige Solarzellen werden als Farbstoffsolarzellen bezeichnet. Die am häufigsten untersuchte Zelle besteht aus Titandioxid als Halbleiter und *cis*-Ru(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato acid)₂(NCS)₂ als Farbstoff, da diese Kombination bezüglich des erreichten Wirkungsgrades weit vor allen anderen untersuchten Kombinationen liegt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich dieser Zelltyp untersucht. Er wird deshalb im folgenden Kapitel ausführlich vorgestellt.