

6. Verschiedene Photovoltaik-Technologien

Thomas Zimmer, Universität Bordeaux, Frankreich

Inhaltverzeichnis

Lernziele	2
Einleitung.....	2
Festkörpermaterialien im Kristallverbund	3
Monokristallines Silicium.....	3
Multikristallines Silicium.....	4
Vom Wafer zur klassischen Solarzelle	5
Amorphe und Dünnschicht-Materialien.....	6
CdTe Dünnschichtzellen	6
CIGS Dünnschichtzellen.....	7
Amorphe Si-Zellen	8
Diskussion.....	9
Produktion.....	9
Wirkungsgrad von Solarzellen und -modulen	10
Outlook: Emerging PV-Technologien	10
Literaturhinweise	12

Lernziele

Nach dem Durcharbeiten dieses Kapitels sollte der Leser in der Lage sein:

- Die Entwicklung der weltweiten Photovoltaik-Produktion zu erfassen
- Das Konzept von Festkörpermaterien im Kristallverbund zu verstehen
- Den Unterschied von mono- und polykristallinen Silizium-Solarzelle zu erkennen
- Das Konzept der amorphen und Dünnschichtmaterialien zu begreifen
- Die Struktur der CdTe und CISG Dünnschichtzellen sowie von amorphe Si-Zellen zu erfassen
- Die Mainstream-Photovoltaik-Technologien zu kennen
- Über zukünftige Photovoltaik-Technologien Bescheid zu wissen

Einleitung

Ende 2018 wird weltweit die Photovoltaik (PV) Kapazität 320 bis 430GWp erreichen. Abbildung 1 zeigt ein globales kumuliertes Szenario des PV-Marktes [1]. Bei den grünen Balken wird davon ausgegangen, dass sich in den Schwellenländern die neuen Märkte nicht durchsetzen, während bei den roten Balken ein robuster PV-Markt in den aufstrebenden Schwellenländern in Betracht gezogen wurde [2].

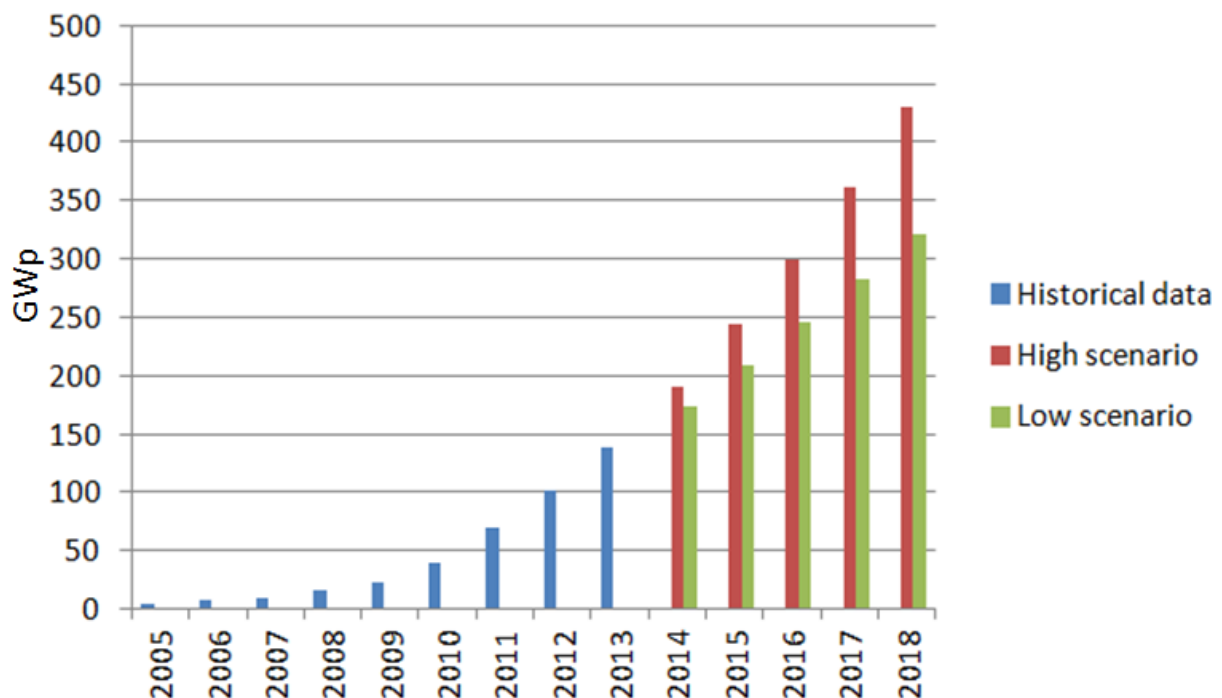


Abb. 1 Globales kumuliertes Szenario des PV-Marktes bis 2018, Daten von [1]

Für die Herstellung von Sonnenkollektoren, können wir zwei Mainstream-Technologien unterscheiden:

- Festkörpermaterien im Kristallverbund
- Amorphe und Dünnschichtmaterialien

Die erste Kategorie (Festkörpermaterialien im Kristallverbund) macht etwa 90% des Marktanteils aus, während amorphe und Dünnschicht-Materialien für die restlichen 10% verantwortlich sind, aber mit steigender Tendenz.

Außerdem gibt es auch aufstrebende Technologien, wie:

- Photoelektrochemische Solarzellen nach Grätzel
- Organische Solarzellen

Diese aufstrebenden PV-Zellen sind noch nicht reif für die Großproduktion und Großflächeninstallation; aber ihre vielversprechenden Eigenschaften machen aus ihnen ernsthafte Kandidaten für den PV-Markt in den nächsten zwei Jahrzehnten.

Festkörpermaterialien im Kristallverbund

Monokristallines Silicium

Die monokristalline Siliciumsolarzelle besteht aus einem großen Einkristall aus reinem Silicium. Dieser Einkristall wird die meiste Zeit durch das Czochralski-Verfahren hergestellt. Es besteht im Schmelzen von hochreinem Halbleitersilicium mit nur extrem wenigen Anteilen von Verunreinigungen in einem Schmelztiegel bei 1425 Grad Celsius. Während dieses Schmelzprozesses werden gewollte Verunreinigungen, wie etwa Bor (für den p-Halbleiter) oder Phosphor (für den n-Halbleiter), zugegeben, um das geschmolzene Silicium zu dotieren; für PV-Zellen ist der bevorzugte Dotierstoff Bor. Der zweite Schritt besteht darin, einen an einem langsam rotierenden Metallstab befestigten Impfkristall von oben mit der Spitze in die Schmelze einzutauchen. Der Keimkristall muss eine gut definierte Kristallorientierung aufweisen.

Als nächstes wird der Metallstab vorsichtig herausgezogen und gleichzeitig gedreht. Der Temperaturgradient, sowie die Zieh- und Drehgeschwindigkeit müssen sehr genau gesteuert werden. Dadurch wird ein großer, einkristalliner, zylindrischer Block aus der Schmelze extrahiert. Der Schmelzprozess benötigt sowohl eine inerte Atmosphäre (z. B. Argon) und eine Inertkammer (z. B. Quarz). Die Nachteile des klassischen Schmelzprozesses sind die sehr niedrige Geschwindigkeit und das energieintensive Produktionsverfahren. Darüber hinaus muss der Kristall (Ingot) in dünne Scheiben (Wafer) gesägt werden um später daraus die Solarzellen zu produzieren. Dieses Verfahren ist wiederum zeitaufwendig und produziert außerdem eine Menge von Abfällen von sehr wertvollem Material. Ein beträchtlicher F & E-Aufwand wird von der PV-Industrie geleistet, um den Herstellungsprozess zu verbessern. Das Aussehen des Monokristallines Siliciums ist meist schwarz (siehe Abbildung 2).

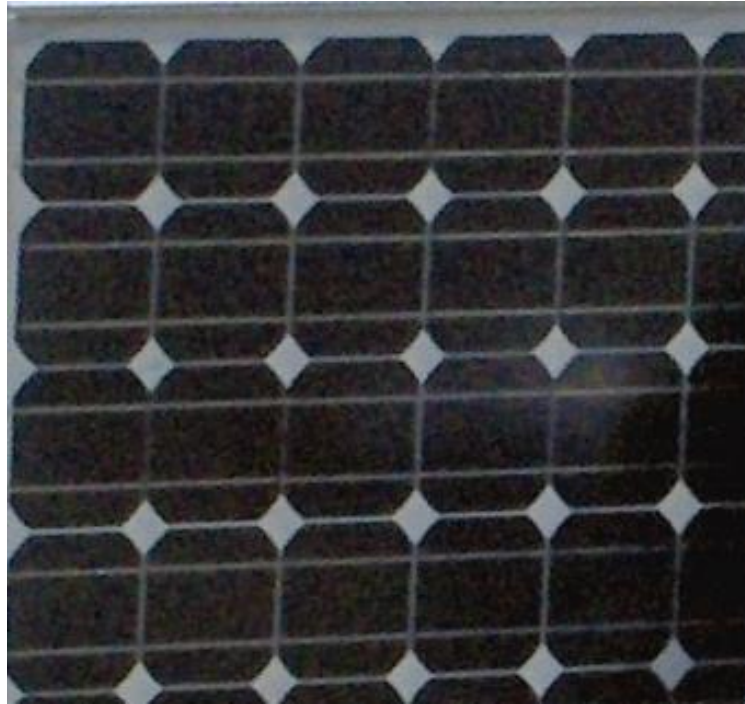


Abb. 2: Monokristallines Silicium Modul

Multikristallines Silicium

Multikristallines Silicium wird auch als polykristallines Silicium oder einfacher Poly-Si bezeichnet. Solarzellen auf Poly-Si Basis sind den monokristallinen Modulen sehr ähnlich. Die Funktionsweise ist die gleiche; der Hauptunterschied ist der Herstellungsprozess. Poly-Si-Zellen werden aus reinem geschmolzenem Silicium in einem Quadrat-ähnlichen Behälter hergestellt; das Abkühlen ist ein wichtiger Schritt, da es die Korngröße und die Verteilung der Verunreinigungen bestimmt. Die erhaltenen Ingots werden in Quader mit einem Querschnitt von 15.6cm x 15.6cm geschnitten; schließlich werden sie gesägt, um dünne Wafer zu erhalten. Aus diesem Herstellungsprozess ergibt sich die Multi-Korn-Kristallstruktur.

Im Vergleich zu einkristallinem Si ist die Struktur nicht so ideal, was zu einem Wirkungsgradverlust (von etwa 1% gegenüber mono-Si) führt [3], aber dieser Nachteil wird durch niedrigere Waferkosten ausgeglichen. Ein zweiter Vorteil ist die Anordnung der Zellmodule: im Vergleich zu mono-Si sind diese bei Poly-Si in der Regel rechteckig, so dass sie enger in den Modulen angeordnet werden können. Das Aussehen des Poly-Si ist leicht bläulich (siehe Abbildung 3) aufgrund der fehlenden Absorption der Photonen mit höherer Energie, da diese Photonen, dem oberen Teil des sichtbaren Spektrums zugehörend, zurückreflektiert werden.



Abb. 3: Multikristallines Silicium Modul

Zusammenfassend kann man sagen: es gibt nur unwesentliche Unterschiede beim Vergleich von poly-Si Modulen gegenüber mono-Si Modulen in Bezug auf Leistung, Effizienz und Kosten; außerdem sind auch andere Merkmale sehr ähnlich wie die Lebensdauer und Garantie. Zur Auswahl eines PV-Moduls muss letztendlich auch die Verfügbarkeit oder der Ruf des Herstellers in Betracht gezogen werden.

Vom Wafer zur klassischen Solarzelle

Nach der Fabrikation des p-Typ Si-Wafers, sind folgende Arbeitsschritte notwendig, um ein PV-Modul herzustellen [4]:

- Oberflächenbehandlung, um den Wafer von Fehlstellen die aus dem Sägeprozess herrühren, zu reinigen
- Oberflächenätzen mit dem Ziel, kleine Pyramiden auf der Oberfläche zu erzeugen für höhere Photonenkollektion (die PV-Zelle ist so weniger richtungsabhängig)
- Diffusion von Phosphor um den für die Photovoltaik nötigen pn-Übergang zu schaffen
- Dotierung der Rückseite mit einer p^+ Schicht
- Hinzufügen eines Antireflexionsfilms auf der Vorderseite
- Verbindung der n-Schicht und der Oberfläche durch Metall-Kontakte
- Hinzufügen einer Al-Elektrode an der Rückseite und des entsprechenden Metallkontaktes

Die Abbildung 4 zeigt eine Querschnittansicht einer mono-Si-Solarzelle:

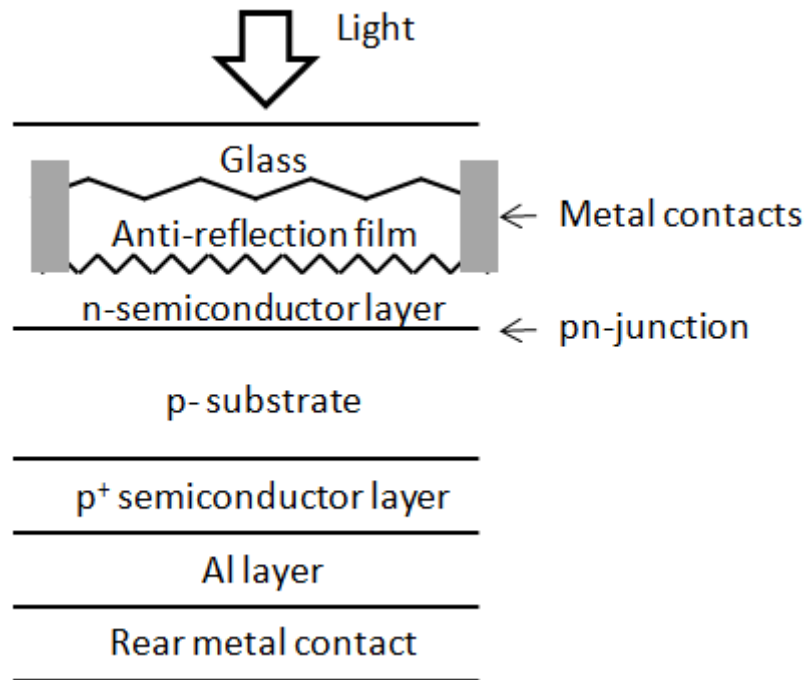


Abb. 4: Schematische Querschnittansicht einer mono-Si-Solarzelle

Amorphe und Dünnschicht-Materialien

Dünnschichtsolarzellen werden oft Solarzellen der zweiten Generation genannt [5]. In diese Kategorie fallen amorphe Si-Zellen, CdTe-Zellen und CIGS-Zellen. Der große Vorteil dieser Zellen liegt in der Tatsache, dass nur sehr wenig Material für die Herstellung benötigt wird. Außerdem erlaubt es der Produktionsprozess, große Schichtoberflächen herzustellen, die entweder auf flexiblen oder festen Substraten aufgebracht werden können. Diese Eigenschaften führen zu einer sehr kosteffektiven Lösung für die PV-Zellproduktion. In der Tat sind die Dünnschichtmaterialien in der Lage, viel effizienter Photonen zu absorbieren (mit einem bis zu 100-mal höheren Absorptionskoeffizienten gegenüber mono- oder poly-Si-Zellen). Damit sie nur wenige Mikrometer nötig - im Vergleich zu etwa 200 µm Dicke für die mono- oder poly-Si-Zellen -, um alle Photonen mit einer Energie größer als die Bandlücke zu absorbieren.

CdTe Dünnschichtzellen

CdTe Dünnschichtzellen haben in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung vollzogen. Die wesentlichen Gründe dazu sind deren geringere Herstellungskosten, der hohe Wirkungsgrads und die verfügbaren Fertigungsprozesse. Im Jahre 2014 waren im Bereich der Dünnschichtzellen CdTe-Zellen Marktführer in der PV-Industrie. Kommerzielle Module erreichen einen Wirkungsgrad von bis zu 12,6% [5]. CdTe hat eine direkte Bandlücke von 1.45eV und entspricht sehr gut dem Solaremissionsspektrum.

Zur Dünnschichtmodulfertigung wurden kostengünstige Techniken entwickelt. Hier sind die wichtigsten Herstellungsschritte zusammengefasst (siehe auch Abbildung 5): Eine

Glasoberfläche wird mit einem F dotierten SnO₂-Film bedeckt; dadurch kann das Glas als Elektrode benutzt werden, ohne dabei viele Photonen zu absorbieren. Dann folgt eine Pufferschicht aus CdS (100 nm). Als nächstes wird die aktive CdTe-Schicht (3 bis 7 µm dick), die als Photonenabsorber fungiert, hinzugefügt. Auf der Rückseite wird eine Kontaktelektrode angebracht, um die erzeugten Ladungsträger zu sammeln. Die folgende Abbildung zeigt einen schematischen Querschnitt der CdTe-Dünnschichtzelle.

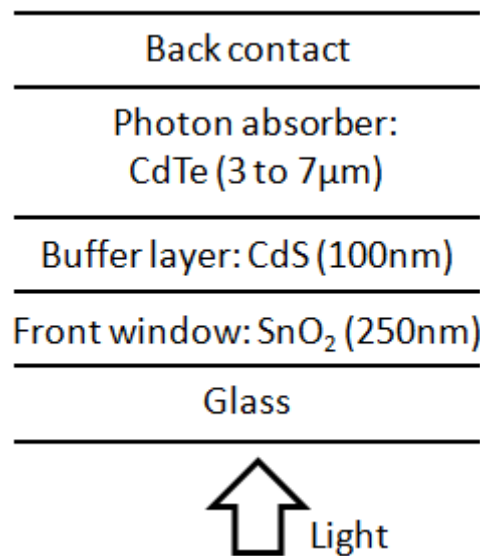


Abb. 5: Schematische Querschnittsansicht einer CdTe Dünnschichtzelle

Der hohe Wirkungsgrad in Kombination mit dem robusten Aufbau und der hohen Produktionseffizienz beschleunigte die Entwicklung von CdTe Dünnschichtzellen. Die Verwendung des toxischen Materials (Cd) erfordert jedoch eine besondere Aufmerksamkeit bei der Herstellung der Zellen, wie auch beim Recycling am Ende der Lebensdauer. Um dieses toxische Material nicht mehr benutzen zu müssen, werden andere Dünnschichtmaterialien untersucht: Dabei handelt es sich CIGS-Dünnschichtzellen und amorphe Si-Zellen.

CIGS Dünnschichtzellen

Was die Dünnschichtzellen betrifft, gilt die CIGS-Technologie als die vielversprechendste Technologie aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades der dem Wirkungsgrad von Poly-Si-Zellen sehr nahe kommt. Die Abbildung 6 zeigt den Querschnitt einer CIGS Zelle. Ausgehend von der Rückseite wird eine Molybdänschicht auf einem Glassubstrat aufgebracht. Die nächste Schicht besteht aus dem Photonenabsorber, einer Legierung aus Cu (In, Ga) Se₂ (Kupfer, (Indium oder Gallium) -di-Selenid). Die Dicke dieser Schicht beträgt etwa 2 µm, und sie wird durch Verdampfung unter Ultrahochvakuum bei einer Substrattemperatur von etwa 550 °C hergestellt. Die Substitution von In durch Ga ermöglicht die Einstellung der Bandlücke (zwischen 1 eV bis 1,7 eV). Danach wird eine n-Pufferschicht aus CdS oder ZnS mit einer Dicke von etwa 50 nm aufgebracht. Sie dient dazu, die Schnittstelle zwischen dem CIGS-Absorber und der undotierten i-ZnO-Schicht sowie der oberen Kontaktschicht (ZnO: Al) zu

optimieren. Die Deckschichten sind transparent, damit alle Photonen bis zur Absorberschicht gelangen.

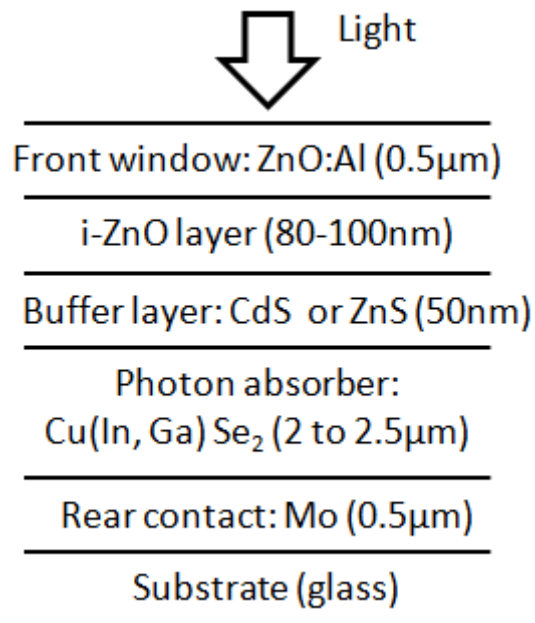


Abb. 6: Schematische Querschnittansicht einer CIGS Dünnschichtzelle

Amorphe Si-Zellen

Amorphes Silicium (a-Si) ist die nicht-kristalline Form von Silicium. Amorphe Silicium-Module werden mit Hilfe des Dampfabscheidungsprozesses hergestellt, bei dem eine dünne Silicium-Schicht von etwa 1 µm Dicke auf einem Trägermaterial, wie Glas oder Metall aufgebracht wird. Der wesentliche Vorteil besteht darin, dass amorphes Silicium bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden kann. Die Grundform besteht in einer Abfolge von p-i-n-Schichten (siehe Abbildung 7). Auf Grund der p-i-n-Schichten wird ein elektrisches Feld erzeugt wodurch die Ladungsträger beschleunigt werden. Dieses E-Feld ist notwendig, da amorphes Silicium eine sehr geringe Mobilität besitzt von etwa 1 cm²/Vs [6] im Vergleich zu mehr als 1000cm²/Vs für kristallines Si. Ein anderer Nachteil von amorphen Silicium-Modulen ist deren Verschlechterung in der Ausgangsleistung, wenn sie nach der Herstellung dem Sonnenlicht ausgesetzt werden (im Bereich von 15 bis 35%). Die Stabilität kann durch die Verwendung von dünneren Schichten verbessert werden. Allerdings wird dadurch auch die Lichtabsorption verringert, und in Folge dessen der Wirkungsgrad. Eine Abhilfe besteht in der Verwendung von Tandem und sogar Dreifachschichten, bei der die p-i-n Schichten übereinander gestapelt werden. Diese p-i-n Schichten sind durch dünne Tunnelübergänge voneinander getrennt (nicht auf dem schematischen Querschnitt in Abbildung 7 gezeigt). Jede p-i-n Schichte besitzt spezifische Atome, um die Bandlücke einzustellen.

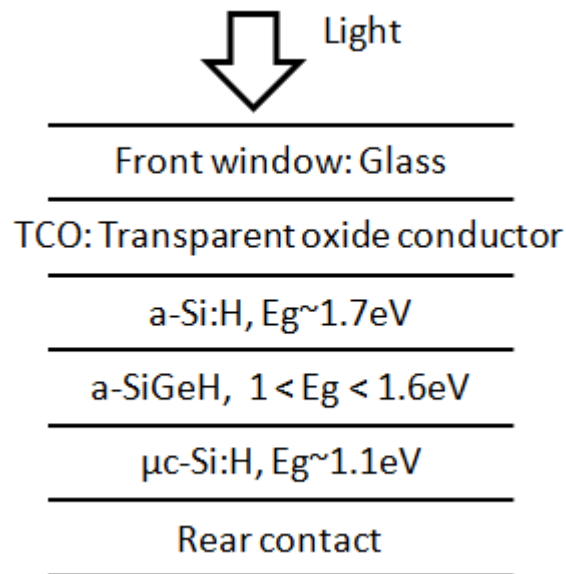


Abb. 7: Schematische Querschnittansicht einer amorphen Si Dünnschichtzelle

Diskussion

Wir haben bisher die Mainstream-PV-Technologien vorgestellt bestehend aus Festkörpermaterialein im Kristallverbund oder amorphen und Dünnschichtmaterialien. Im folgenden Abschnitt werden wir auf die weltweite Produktion dieser Technologien eingehen und im Besonderen den Stand der Technik des Hauptgütefaktor, d.h. des Wirkungsgrads für diese verschiedenen Technologien aufzeichnen.

Produktion

Im Jahr 2013 betrug die globale jährliche PV-Produktion etwa 38.7GWp. 9% der gefertigten PV-Module waren Dünnschichtmodule, 36% waren monokristalline Si-Module und die größte Anteil - nämlich 55% - waren Poly (oder multi-) kristalline Si PV-Modulen. Die Abbildung 8 unterstreicht diese Verteilung.

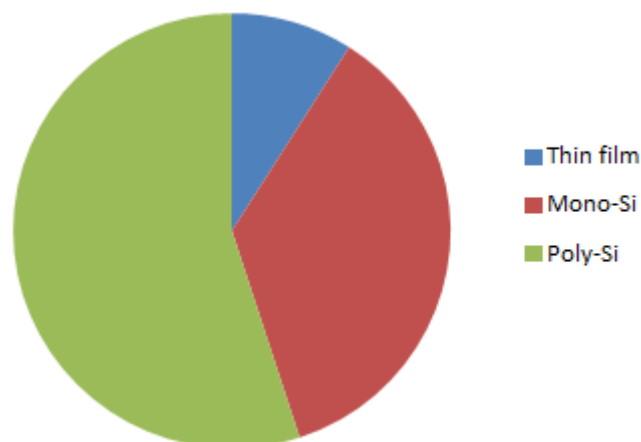


Abb. 8: PV Produktionsentwicklung pro Technologie im Jahr 2013, Daten von [7]

Wirkungsgrad von Solarzellen und -modulen

Der Stand der Technik (Ende 2014) der Solarzellen-Wirkungsgrade ist nachstehend zusammengefasst [7]:

- Der maximale Wirkungsgrad der im Labor erzielt wurde ist:
 - 25 % für monokristalline Silicium Zellen,
 - 20.4 % für multikristalline Silicium Zellen,
 - 19.8 % für CIGS Dünnschichtzellen,
 - 19.6 % für CdTe Dünnschichtzellen.
- Die Effizienzsteigerung in den letzten 10 Jahren betrug für die verschiedene Technologien:
 - 12 % bis 16 % für Module auf Silicium Basis,
 - 9 % bis 13 % für Module auf CdTe Basis.

Outlook: Emerging PV-Technologien

Große Forschungsanstrengungen werden unternommen, um neue Materialien und neue Konzepte für Photovoltaik-Module zu untersuchen wie zum Beispiel die Grätzel photoelektrochemische Solarzelle, auch farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC) [8] genannt, sowie organische Solarzellen.

DSSC-Zellen bestehen aus zwei planaren speziell beschichteten Elektroden die es ermöglichen eine technische Photosynthese durchzuführen. Die Vorteile der Grätzel photoelektrochemische Solarzellen sind vor allem die niedrigen Produktionskosten, Roll-to-Roll Verarbeitung ist möglich, und die geringe graue Energie mit weniger als einem Jahr für die Energierücklaufzeit. Die verwendeten Materialien sind ungiftig, reichlich vorhanden (außer Pt, Ru) und reagieren sehr gut unter den unterschiedlichsten Lichtbedingungen, wie hoher Einfallswinkel, geringe Intensität sowie Teilbeschattung. Sie sind (oder können sein) leicht, flexibel und semi-transparent. Die wichtigsten Herausforderungen sind die Verbesserung des Wirkungsgrades, und im Besonderen der Stabilität und der Robustheit.

Die organische Solarzelle besteht aus Polymeren. Die Funktionsweise kann wie folgt kurz beschrieben werden: Die eigentliche organische Solarzelle besteht aus zwei Schichten: einer Elektronendonator- und einer Elektronenakzeptorschicht. Wenn ein Photon absorbiert wird, erzeugt es ein gebundenes Elektronenlochpaar (auch Exciton genannt), meistens im Donatormaterial. Wenn dieses Exciton zur Grenzfläche des Akzeptormaterials diffundiert, kann es getrennt werden, und erzeugt in dieser Weise freie Ladungsträger.

Wie schon erwähnt besteht das für die Herstellung von organischen Solarzellen verwendete Material aus Polymeren oder anders gesagt aus Kunststoff. Der verwendete Kunststoff hat niedrige Produktionskosten wenn er in großen Mengen hergestellt wird, was den Hauptvorteil von organischen Solarzellen darstellt. Darüber hinaus ist der optische Absorptionskoeffizient von organischen Molekülen hoch, so dass relative viele Photonen in

einer geringen Menge an Material absorbiert werden. Die größten Nachteile sind geringe Effizienz, geringe Stabilität und eine geringe Steifheit im Vergleich zu anorganischen Solarzellen. Aber durch den Fortschritt in der Erforschung von organischen Photovoltaik-Technologien wurde einen Rekordwirkungsgrad von 12% erreicht [9] und Outdoor-Lebensdauer von mehr als einem Jahr [10] sind nun möglich. Dennoch sind Laufzeiten von mehreren Jahren erforderlich, bevor organische Photovoltaikmodule effektiv in den Markt eingeführt werden können.

Literaturhinweise

- [1] “Global Market Outlook for Photovoltaic 2014-2018”, Editor: Tom Rowe, Principal authors and analysts: Gaëtan Masson (iCARES Consulting), Sinead Orlandi, Manoël Rekinge, EPIA European Photovoltaic Industry Association, http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/44_epia_gmo_report_ver_17_mr.pdf
- [2] Peter Fairley, “Topaz Turns On 9 Million Solar Panels”, IEEE Spectrum, 01.15
- [3] Electricity from Sunlight: “An Introduction to Photovoltaics” (Hardcover), Paul A. Lynn, John Wiley & Sons, 2010
- [4] Anne Labouret, Michel Viloz, “Energie solaire photovoltaïque”, Dunod, Paris, 2009
- [5] Rémy Mosseri, Catherine Jeandel, “L'énergie à découvert”, CNRS Editions, Paris, 2013
- [6] N Wyrsh, M Goerlitzer, N Beck, J Meier, A Shah, “Transport Properties of Compensated $\mu\text{-Si: H}$ ”, MRS Symp., 1996 - infoscience.epfl.ch
- [7] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, “Photovoltaics Report”, 24 October 2014, <http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf>
- [8] Michael Grätzel, “Photoelectrochemical cells”, review article, p338, Nature, Vol. 414, 15 Nov 2001, www.nature.com
- [9] http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuehrer/?lang=en
- [10] Suren A. Gevorgyan et al. “Interlaboratory outdoor stability studies of flexible roll-to-roll coated organic photovoltaic modules: Stability over 10,000 h”, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 116, September 2013, Pages 187–196
- [11] Mary D. Archer, Martin A. Green, „Clean Electricity from Photovoltaics“, 2nd Edition, Imperial College Press, World Scientific Publishing, 2015