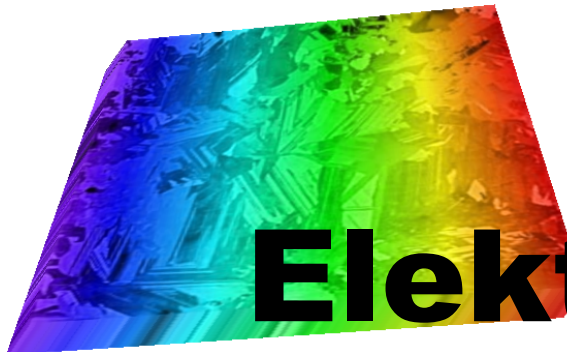


F-Praktikum Versuch 2.03



Elektrische Charakterisierung von Silizium- Solarzellen

Inhaltsverzeichnis

Auswertung der Dunkelkennlinien.....	2
Diode.....	2
Solarzellen.....	2
Solarzelle aus polykristallinem Silizium.....	3
Solarzelle aus amorphem Silizium.....	3
Auswertung der Hellkennlinien.....	3
Auswertung der Abhängigkeit von der Lichtintensität.....	4
Auswertung der spektralen Empfindlichkeit.....	5
Anhang A: Notizen zum Vortrag.....	6
Herstellung von Solarzellen.....	7
Typen von Solarzellen.....	7
Herstellung von Solar-Zellen.....	8
Herstellung von Silizium-Solarzellen.....	8
Wafer.....	8
Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen.....	9
Umweltgesichtspunkte.....	10
Energiebilanz.....	10
Vergleich mit anderen regenerativen Energien.....	10

Auswertung der Dunkelkennlinien

Diode

Die Messdaten wurden mit der Gleichung $\log_{10}(|a(e^{bx}-1)|)$ gefittet. Durch Koeffizientenvergleich erhält man die gesuchten Größen I_0 und n :

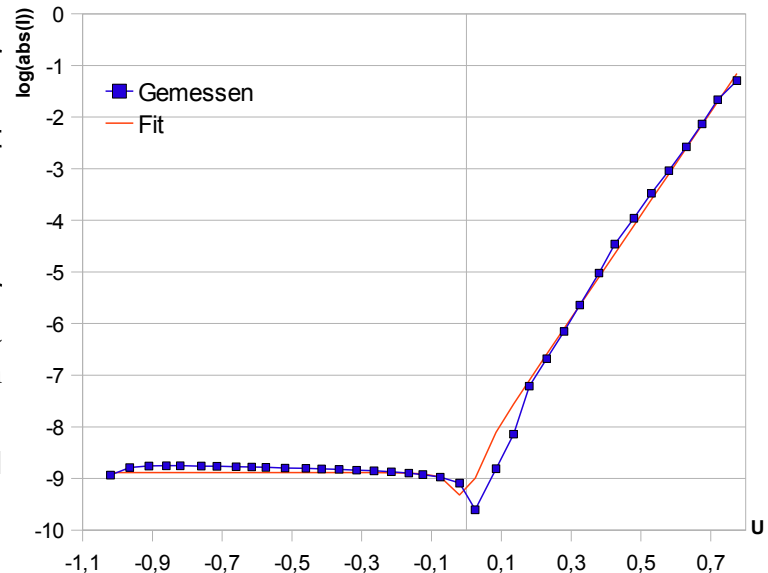
$$I_0 = a \cdot 1A \quad n = \frac{e}{bk_B T} \cdot 1V \quad .$$

Hierbei gilt für die Fehler $\Delta I_0 = I_0 \cdot \frac{\Delta a}{a} \wedge \frac{\Delta n}{n} = n \cdot \frac{\Delta b}{b}$, da a und b jeweils (anti) linear in I_0 und n eingehen.

Es sind $a = (1,30 \pm 0,13) \cdot 10^{-9}$ und $b = 23,0 \pm 0,3$. Daraus ergibt sich:

$$I_0 = (1,30 \pm 0,13)nA$$

$$n = 1,684 \pm 0,023$$



Solarzellen

Um eine quantitative Abschätzung des R_{sh} und I_0 der Solarzellen zu ermöglichen, haben wir zwei Verfahren in Betracht gezogen:

1. Die Messwerte werden mit der vereinfachten Funktion $I = I_0 \left(e^{\frac{eU}{nk_B T}} - 1 \right) + \frac{U}{R_{sh}}$ gefittet. Anschließend werden die benötigten Parameter abgelesen. Diese Methode erschien uns jedoch nicht besonders geeignet für diese Aufgabe, da sich durch das simple Weglassen eines Parameters große Abweichungen für die verbleibenden Parameter ergeben können.
2. In dem Bereich mit negativer Spannung ist die Kurve näherungsweise eine Gerade der Form $I = -I_0 + \frac{U}{R_{sh}}$, da der Exponentialterm gegenüber der 1 und IR_s gegenüber U sehr klein werden. Wir wählen daher einen geeigneten Bereich aus und fitten dort eine Gerade.

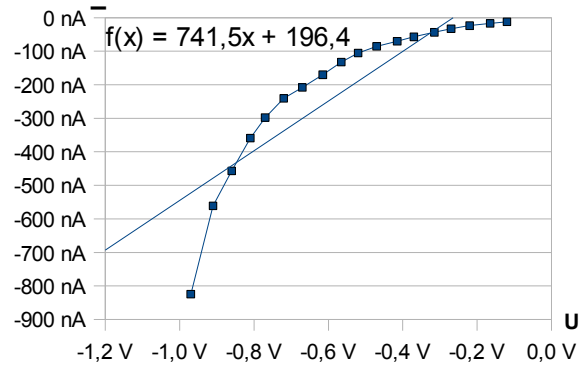
Da das Verfahren nicht exakt ist, wird kein Fehler bestimmt.

Solarzelle aus polykristallinem Silizium

Leider hat die U/I-Kurve der polykristallinen Solarzelle einen anderen Verlauf als in der Theorie vorhergesagt. Daher macht unsere Parametrisierung nicht wirklich Sinn. Der Vollständigkeit halber haben wir die Parameter trotzdem angegeben:

$$R_{sh} \approx \frac{1}{7,413 \cdot 10^{-7} \frac{A}{V}} = 1,349 M \Omega$$

$$I_0 \approx -196,4 nA$$

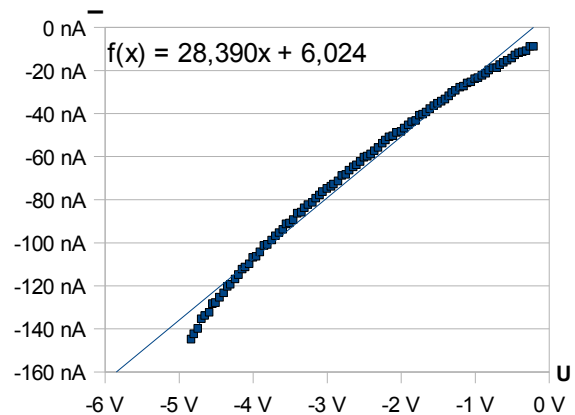


Solarzelle aus amorphem Silizium

Die Kennlinie dieser Solarzelle ließ sich besser fitten und die Abschätzung dürfte ein brauchbares R_{sh} ergeben. I_0 ist jedoch negativ und daher unbrauchbar:

$$R_{sh} \approx \frac{1}{2,839 \cdot 10^{-8} \frac{A}{V}} = 35,22 M \Omega$$

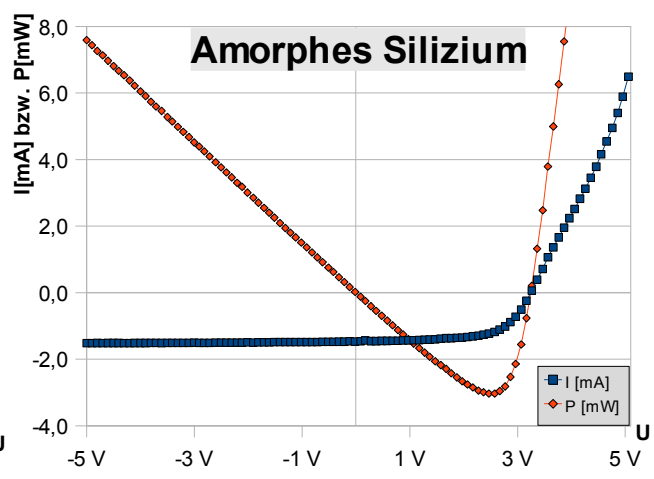
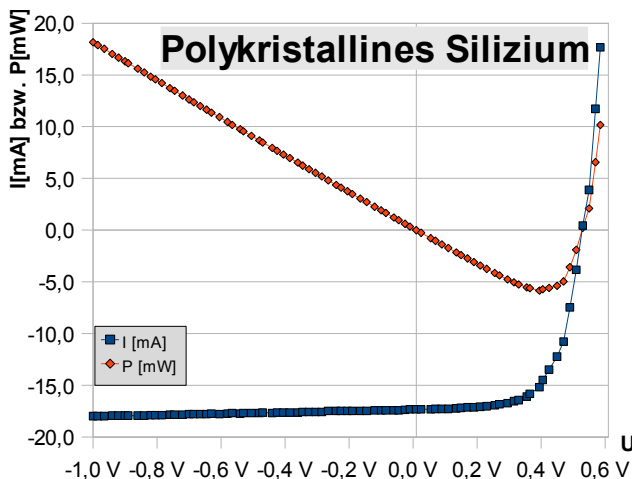
$$I_0 \approx -6,024 nA$$



Auswertung der Hellkennlinien

Wie haben wir die U_{OC} -, I_{SC} -, U_{MPP} - und I_{MPP} -Werte direkt aus den Daten abgelesen, da das Fitten der Kurve schwierig ist, wie man oben gesehen hat, und keine größere Genauigkeit der Werte verspricht. Hier die gemessenen Werte:

	Poly Si	Amorphes Si
U_{oc}	0,52 V ± 0,02 V	3,27 V ± 0,01 V
I_{sc}	17,32 mA ± 0,01 mA	1,46 mA ± 0,01 mA
U_{mpp}	0,39 V ± 0,03 V	2,53 V ± 0,15 V
I_{mpp}	15,17 mA ± 1,00 mA	1,20 mA ± 0,10 mA
P_{mpp}	5,84 mW ± 0,60 mW	3,04 mW ± 0,31 mW
FF	65% ± 7%	64% ± 7%



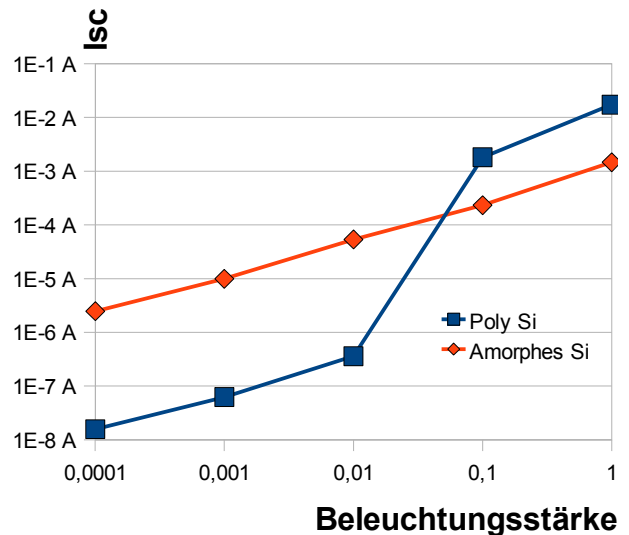
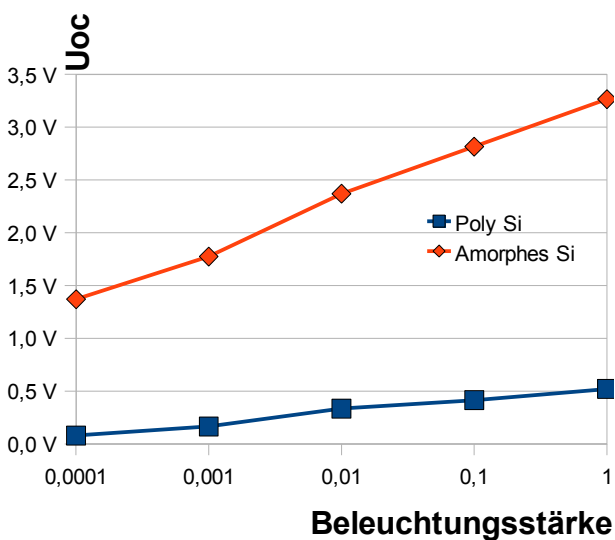
Damit die Werte besser vergleichbar sind, teilt man den Strom durch die Fläche der Solarzelle und die Spannung durch die Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen:

	<i>Poly Si</i>	<i>Amorphes Si</i>	
U_{oc}	0,52 V ± 0,02 V	0,653 V ± 0,005 V	pro Modul
I_{sc}	2,353 mA ± 0,001 mA	1,56 mA ± 0,01 mA	pro cm ²
U_{mpp}	0,39 V ± 0,03 V	0,51 V ± 0,03 V	pro Modul
I_{mpp}	2,06 mA ± 0,14 mA	1,28 mA ± 0,11 mA	pro cm ²
P_{mpp}	0,79 mW ± 0,08 mW	0,65 mW ± 0,07 mW	pro cm ²
FF	65% ± 7%	64% ± 7%	

Die unscharfe Bandlücke von amorphem Silizium bewirkt, dass die Elektronen etwas höher angeregt werden müssen, um abtransportiert werden zu können. Daneben gibt es die Möglichkeit, dass Elektronen auf lokale, niedrige Niveaus angehoben werden. Diese können die Raumladungszone aufgrund ihrer Unbeweglichkeit nicht verlassen und rekombinieren wieder. Sie tragen nicht zum Strom bei, der deshalb bei der amorphen Solarzelle deutlich geringer ist.

Aus diesem Grund sollte die Solarzelle aus polykristallinem Silizium einen höheren Wirkungsgrad haben. Die beiden Solarzellen in unserem Experiment zeigen genau das erwartete Verhalten. Der Füllfaktor ist bei beiden gleich.

Auswertung der Abhängigkeit von der Lichtintensität



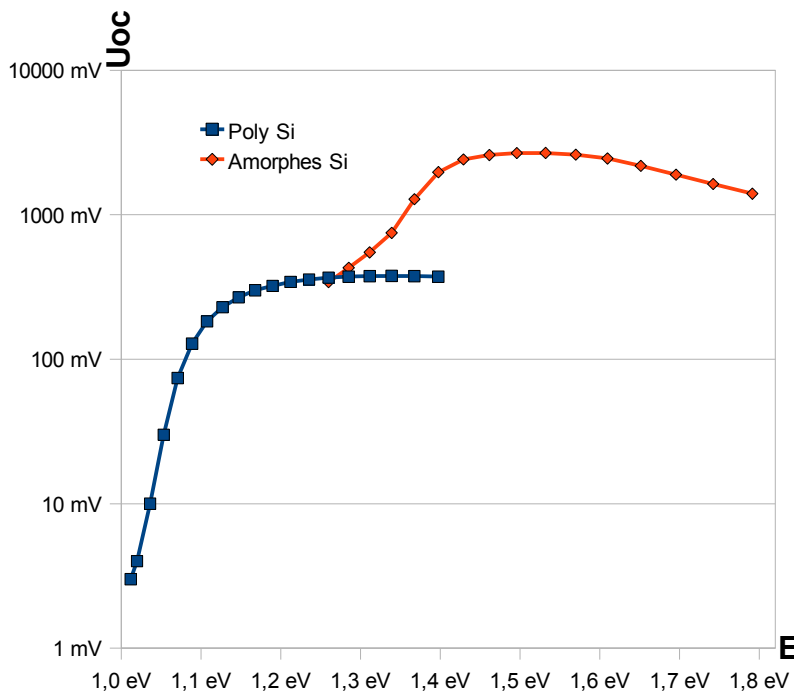
Die Abhängigkeit der Leerlaufspannung U_{oc} hängt nach der Theorie exponentiell von der Beleuchtung ab. Wie man auf dem linken Diagramm sehen kann, bestätigt das Experiment dieses Verhalten gut.

Die Abhängigkeit des Kurzschlussstromes I_{sc} hängt nach der Theorie linear von der Beleuchtung ab. Dies trifft auf die Solarzelle aus amorphem Silizium gut zu. Die Solarzelle aus polykristallinem Silizium weist zwischen 10% und 1% einen Sprung von 3 Zehnerpotenzen auf, den wir uns nicht erklären können.

Auswertung der spektralen Empfindlichkeit

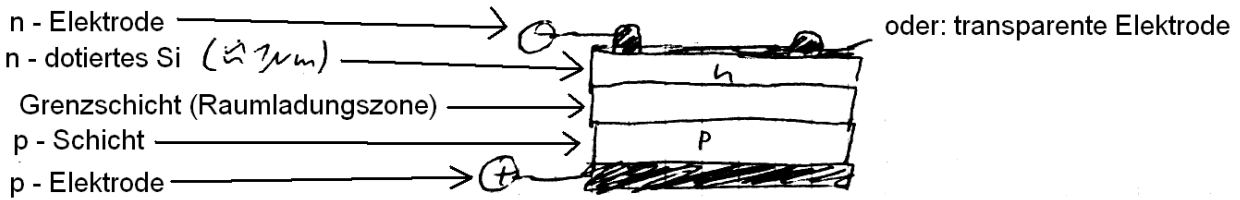
Wie man im nebenstehenden Diagramm gut erkennen kann, geht die Bandlücke für kleine Energien gegen 0. Die Erklärung für dieses Phänomen ist, dass die Energie des Lichtes nicht mehr ausreicht, um ein Elektron- / Lochpaar im Silizium zu erzeugen. Daher versiegt der Fotostrom. Man erkennt auch, dass der Abfall bei polykristallinem Silizium steiler ist. Dies ist in der schärferen Begrenzung der Bandlücke gegenüber amorphem Silizium begründet.

Der Abfall bei hohen Energien ist durch thermische Relaxation zu erklären. Außerdem nimmt die Intensität der Halogenlampe in diesem Bereich ab und es trifft weniger Licht auf die Solarzelle.

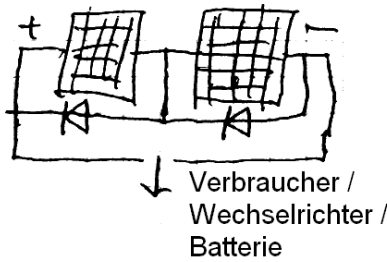


Anhang A: Notizen zum Vortrag

Prinzipieller Aufbau



Schaltung



Carnot'scher Wirkungsgrad

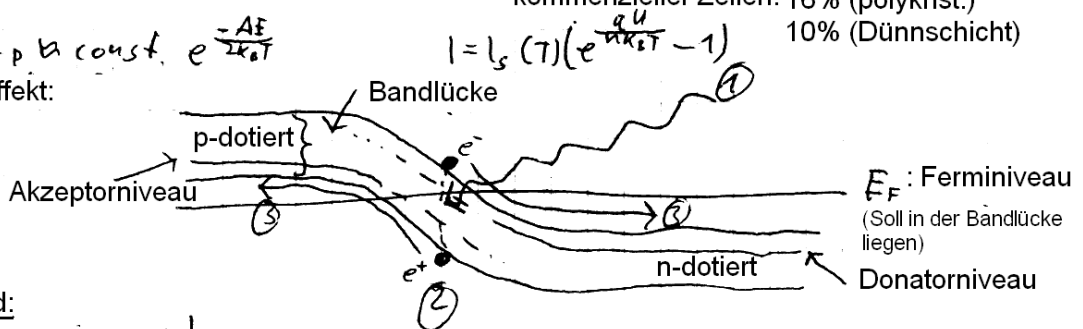
$$\eta_{max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{5800K - 300K}{5800K} = 94,8\%$$

weitere Wirkungsgrade

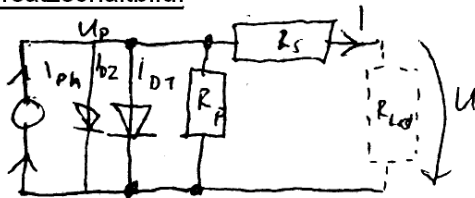
- 1 - Schicht-Solarzelle (theoretisch): 29 % Wirkungsgrade
- 20% (nonokrist.)
- kommerzieller Zellen: 16% (polykrist.)
- 10% (Dünnschicht)

Diode: $n = p \approx const. e^{-\frac{A_F}{2k_B T}}$

Innerer Photoeffekt:



Ersatzschaltbild:



$$U_p - U = R_s \cdot I \Leftrightarrow U_p = R_s \cdot I + U$$

$$I = I_{ph} - I_D - \frac{U_p}{R_p} = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{q U_p}{n k_B T}} - 1 \right) - I_s \left(e^{\frac{q U_p}{2 k_B T}} - 1 \right) - \frac{U_p}{R_p}$$

$$= I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{q (R_s I + U)}{n k_B T}} - 1 \right) - \frac{R_s I + U}{R_p}$$

Kurzschlussstrom:

$$u = 0 \Rightarrow I_D = 0 \Rightarrow I_{ph} = I$$

($R_p = \infty, R_s = 0$)

Leerlaufspannung:

$$I = 0 \Rightarrow I_{ph} = I_D = I_s \cdot \left(e^{\frac{q U}{n k_B T}} - 1 \right) \Leftrightarrow \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) = \frac{q U}{n k_B T} \Leftrightarrow U = \frac{n k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \approx \frac{n k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} \right), \text{ da } \frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1$$

$$P = U \cdot I = U \cdot (I_{ph} - I_D) = U \cdot \left(I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{q U}{n k_B T}} - 1 \right) \right) = U \cdot (I_{ph} + I_s) - U \cdot e^{\frac{q U}{n k_B T}} \cdot I_s$$

$$\left[\frac{\partial P}{\partial U} = I_{ph} + I_s - I_s e^{\frac{q U}{n k_B T}} - \frac{q U I_s}{n k_B T} e^{\frac{q U}{n k_B T}} \right]$$

$$FF = \frac{P_{max}}{U_{LL} \cdot I_{KS}}$$

Herstellung von Solarzellen

Typen von Solarzellen

Zur Unterscheidung von Solarzellen wird am häufigsten die Materialdicke herangezogen, wobei eine Unterscheidung anhand der verwendeten Materialien oder des Kristallisationsgrades ebenfalls sinnvoll sein kann.

Weltweit am häufigsten vertreten sind hierbei die „Silizium-Zellen“, die man zunächst in die Kategorien Dickschicht- und Dünnschicht-Zellen unterteilt, wobei folgende Sub-Unterteilung getroffen wird.

1. Dickschicht-Zellen
Hierbei unterscheidet man zwischen monokristallinen Zellen mit einem Wirkungsgrad > 20% bei einer Leistungsdichte von 20-50W/kg und den multikristallinen Zellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 16% bei einem relativ günstigen Preis-Leistungsverhältnis.
2. Dünnschicht-Zellen
Auch hier finden sich zwei verschiedene Fertigungsarten, nämlich die des amorphen-Siliziums und die des kristallinen Siliziums.
Amorphes Silizium hält z.Zt. den höchsten Marktanteil bei den Dünnschicht-Zellen bei einem Wirkungsgrad von 5%-7% und einer Leistungsdichte von bis zu 2000W/kg. Es kann dank der Verfügbarkeit des Rohmaterials selbst auf lange Sicht und im TW Bereich hergestellt werden.
Kristallines Silizium wird in Kombination mit amorphem Silizium verwendet um höhere Wirkungsgrade (10%) zu erreichen.

Silizium-Zellen werden weiterhin je nach Herstellungsart in die folgenden Kategorien unterteilt:

Monokristalline Zellen: Diese werden aus Wafern (einkristallinen Siliziumscheiben) hergestellt. Nachteil: Relativ teuer.

Polykristalline Zellen: Verbreitetste Form in Photovoltaik-Anlagen. Unterschiedliche Kristallorientierung.

Amorphe Zellen: Dünne, amorphe Schicht --> Dünnschicht-Zellen. Geringer Wirkungsgrad im Sonnenlicht, jedoch Vorteile bei wenig Licht, Streulich und hoher Betriebstemperatur. Einsatzbereich z.B. Taschenrechner und Uhren.

Mikrokristalline Zellen: Sind Dünnschicht-Zellen mit mikrokristalliner Struktur. Höherer Wirkungsgrad als amorphe Zellen und weniger dick als gängige polykristalline Zellen. Teilweise Verwendung in Photovoltaik-Anlagen.

Tandem-Zellen: Übereinandergeschichtete Solarzellen, meist polykristalline und amorphe-Zellen. Durch das unterschiedliche Material können unterschiedliche Wellenlängenbereiche genutzt werden. Relativ teuer, Massenproduktionsstart 2008.

Neuere Entwicklungen und der Bedarf an besonders hochwertigen und effizienten Zellen brachte die „III-V“-Halbleiter-Zellen hervor zu denen z.B. die GaAs Zelle gehört. Diese Zelle erreicht Wirkungsgrade von bis zu 41,1%, ist sehr temperaturbeständig bei nur geringem Leistungsabfall bei Temperaturerhöhung im Vergleich zur kristallinen Siliziumzelle, weiterhin ist sie UV-unempfindlich dabei aber sehr teuer in der Herstellung. Tripelzellen, also Mehrfachzellen aus drei monolithisch gestapelten p-n-Übergängen, haben hierbei den höchsten kommerziell lieferbaren Wirkungsgrad von ca. 30% und einer Leistungsdichte von 50W/kg.

Die „II-VI“-Halbleiter-Zelle z.B. CdTe-Zelle werden per chemischer Gasphasenabscheidung großtechnisch hergestellt und sind sehr günstig produzierbar. Im Laborbetrieb wurden hiermit bis zu 16% Wirkungsgrad erzielt, wobei sich der Modulwirkungsgrad auf etwa 10% befindet. Die Freisetzung von Cadmium ist hierbei nicht RoHS relevant da die Menge freigesetzten Cadmiums wesentlich geringer ist als bei jeder anderen denkbaren Anwendung.

Die „I-III-VI“-Halbleiter-Zellen CIS, CIGS-Solarzellen (auch CIGSSe).

CIGS steht für Cu(In,Ga)(S,Se)₂ also Kupfer, Indium, Gallium, Schwefel und Selen. CIGSSe Solarzellen benötigen kein Silizium. Die Halbleiterschicht ist rund 3µm dick, während Dickschicht-Solarzellen auf Siliziumbasis mindestens ca. 150 µm dick sind. Der Laborwirkungsgrad beträgt ca. 19,9% der Wirkungsgrad von Modulen liegt bei 10-12%.

Des weiteren existieren noch Organische-, sowie Farbstoff- und Halbleiter-Elektrolyt-Zellen, die jedoch alle entweder keinen relevanten Wirkungsgrad liefern oder/und keine sinnvolle Lebensdauer haben (<5000h).

Materialsystem	Wirkungsgrad (AM 1,5)	Lebensdauer	Modul-Kosten
amorphes Silizium	5-10 %	< 20 Jahre	
polykristallines Silizium	10-15%	25-30 Jahre	3 €/W
monokristallines Silizium	15-20%	25-30 Jahre	3-10 €/W
Galliumarsenid (Einschicht)	15-20%		
Galliumarsenid (Zweischicht)	20,00%		
Galliumarsenid (Dreischicht)	25% (30% bei AM0)	>20 Jahre	500-1500 €/W
Galliumindiumphosphid + Galliumindiumarsenid	40,8% (non-STC)		
Galliumindiumnitrid			

Herstellung von Solar-Zellen

Herstellung von Silizium-Solarzellen

Aus Quarzsand kann in einem Hochofen-Prozess Rohsilizium, o.a. metallurgisches Silizium, mit Verunreinigungen von ca. 1-2% hergestellt werden. Aus dem Rohsilizium wird dann über einen mehrstufigen Prozess, basierend auf Trichlorsilan, polykristallines Reinstsilizium hergestellt.

Das zu reinigende Silizium reagiert mit Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan und Wasserstoff, wobei als Nebenprodukte auch

Siliziumtetrachlorid SiCl_4 , Hexachlordisilan Si_2Cl_6 und Dichlorsilan H_2SiCl_2 entstehen: $\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$

Danach wird das Trichlorosilan in einem aufwändigen Verfahren destilliert und an beheizten Reinstsiliziumstäben zu Silizium,

Siliziumtetrachlorid und Chlorwasserstoff zersetzt: $2\text{HSiCl}_3 \rightarrow \text{Si} + \text{SiCl}_4 + 2\text{HCl}$

Das Reinstsilizium kann dann auf unterschiedliche Arten weiterverarbeitet werden. So werden für multikristalline Zellen das Gießverfahren, das Bridgman-Verfahren und das Bandzieh-Verfahren eingesetzt. Monokristalline Zellen werden hingegen nahezu ausschließlich mit dem Czochralski-Verfahren hergestellt. In jedem Fall wird die Dotierung mit Bor jedoch schon beim Herstellen der Blöcke bzw. Stäbe vorgenommen.

Mit Hilfe des Gießverfahrens wird multikristallines Silizium hergestellt, dazu wird in einem Tiegel mit Hilfe von Induktionsheizung Reinstsilizium geschmolzen und anschließend in eine Wanne (50x50x30cm) gegossen, wo es möglichst langsam erstarrt um anschließend in die gewünschte Größe gesägt zu werden.

Das Bridgman-Verfahren wird ebenfalls zur Herstellung polykristallinen-Siliziums genutzt wobei hier eine Wanne, sowohl für das Schmelzen als auch für das Erstarren der Masse genutzt wird. Hierbei wird die Heizung langsam von unten nach oben über die Wanne geführt.

Das Czochralski-Verfahren nutzt man zur Herstellung langer-monokristalliner Säulen wobei ein sogenannter Impfkristall die Orientierung im Kristall vorgibt. Um Zellen aus dieser Säule herstellen zu können wird diese vorher noch zersägt.

Das Zonenschmelzverfahren wird ebenfalls zur Herstellung monokristalliner-Siliziumstäbe genutzt. Die erzielte Reinheit ist jedoch meist höher als in der Solarindustrie benötigt und ebenfalls mit hohen Kosten verbunden.

Wafer

Nachdem die Kristallstäbe erfolgreich hergestellt wurden werden sie nun in 0,18-0,28mm dünne Scheiben zerschnitten, wobei ein großer Teil Siliziumstaub als Abfall-Produkt entsteht.

Diese Wafer durchlaufen nun noch einige chemische Bäder, um z.B. Sägeschäden zu beheben und eine Oberfläche zu erzeugen die Licht einzufangen im Stande ist. Die Verfahren variieren hier je nach Hersteller. Wie oben erwähnt sollten die Wafer hier schon eine Bor-Dotierung erfahren haben, was einer p-Dotierung entspricht. Zur Vollständigkeit fehlt nun jedoch noch die n-Dotierung die mit Hilfe eines Ofens und einer Phosphor-Atmosphäre bewerkstelligt wird. Die Phosphoratome schaffen hierbei eine ca. 1µm tiefe Schicht auf der Zelloberfläche die einen Elektronenüberschuss bietet.

Daraufhin geschieht die „Bedruckung“ der Zellen mit den notwendigen Leiterbahnen, Lötzohnen und Strukturen die zum Abgreifen des generierten elektr. Stroms benötigt werden. Hierbei wird meist noch ein gut leitendes elektrisches Raster auf der Vorderseite eingebracht das den ohmschen Widerstand der Deckelektrode verringern soll. Die Rückseite der Zelle wird meist komplett mit einem gut-leitenden Material beschichtet.

Die direkte Herstellung von Platten aus Reinstsilizium beim EFG-Verfahren (Edge-defined Film-fed Growth) oder auch Bandzieh-Verfahren geschieht durch Schmelzen des Siliziums in beheizten Graphitwannen wobei hieraus dann achteckige Röhren mit ca. 6-7m Länge nach oben gezogen werden, die Kantenlänge beträgt ca. 10 bis 12,5cm und die Wandstärke 280µm. Die Geschwindigkeit liegt dabei etwa bei 1mm/s. Nach Fertigstellung der Röhre wird diese mittels eines NdYAG-Lasers entlang ihrer Kanten geschnitten. Dabei wird eine Ausbeute von ca. 80% des Ausgangsmaterials erzielt. Bei den hergestellten Platten handelt es sich dann um polykristalline Zellen, die sich jedoch stark vom Aussehen ihrer, mittels Sägen hergestellten Verwandten unterscheiden.

Außerdem existiert noch das String-Ribbon Verfahren, bei dem die Wafer zwischen zwei Fäden direkt aus dem Silizium gezogen werden. Der Vorteil hierbei ist der geringe Material-Verschleiß.

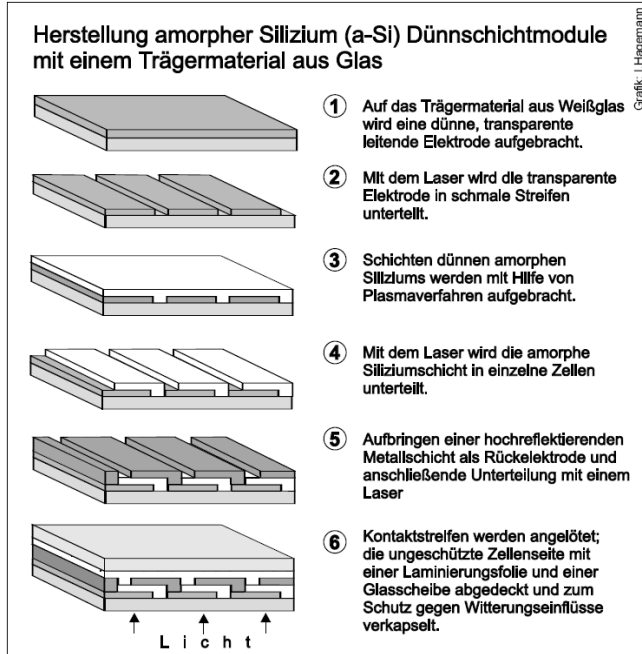
Beim Schichttransfer-Verfahren wird eine nur ca. 20µm dünne Schicht einkristallinen Siliziums direkt auf einem Substrat gezüchtet. Der Vorteil dieses Verfahrens ist ebenfalls der niedrige Siliziumbedarf als auch der hohe Wirkungsgrad der erreicht werden kann.

Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen

Dünnschicht-Solarzellen werden auf der Basis verschiedener Ausgangsmaterialien hergestellt. Aus diesen Materialien heben sich 3 heraus:

1. amorphes Silizium, 2. Cadmium-Tellurid und 3. Kupfer-Indium (Gallium)-Diselenid (CIS bzw. CIGS)

An dieser Stelle wird soll in erster Linie die Herstellung von Dünnschicht-Zellen mit amorphem Silizium beschrieben werden, da dies die einzige der drei Technologien ist, die heute in großem Maßstab produziert wird (CdTe nur in Taschenrechnern und Uhren) und obwohl CIS bzw. CIGS Zellen den wahrscheinlich höchsten Wirkungsgrad erzielen und die vermutlich größte Lebensdauer haben. Die Herstellung amorpher Dünnschicht-Solarzellen geschieht durch Abscheidung mehrerer dünner Schichten gasförmigen amorphen-Siliziums auf ein Trägermaterial genannt Substratschicht. Als Substratschicht kommen z.B. Glas oder auch Chrom-Stahlfolien zum Einsatz wohingegen auch Kunststoffe und Keramik als Träger denkbar wären. Da amorphes Silizium eine hohe Lichtabsorptionsrate aufweist wird es nur in sehr dünnen Schichten im 1000stel-Millimeter Bereich gebraucht um später das Sonnenlicht zu absorbieren.



Die Festlegung von Form, Größe und Anzahl der Zellen eines Moduls sowie die serielle Verschaltung der einzelnen amorphen Zellen untereinander erfolgt schon beim Herstellungsprozess der Solarzellen durch Strukturierung der verschiedenen amorphen Siliziumschichten. Dies erlaubt eine hohe Flexibilität bei der Festlegung des Verschaltungslayouts der amorphen PV-Module, da diese, anders als kristalline PV-Module, nicht an vorgegebene Wafergrößen gebunden sind. Abhängig von der jeweils gewünschten Spannung kann eine Unterteilung des Substrates in entsprechende Zelleinheiten erfolgen.

Umweltgesichtspunkte

Energiebilanz

Der gesamte Herstellungsprozess für hoch-reines Silizium ist zwar sehr energieaufwändig, aber dennoch können die heute verwendeten Solarzellen die für ihre Produktion erforderliche Energiemenge - je nach Bauart - innerhalb von 1,5 bis 5 Jahren wieder kompensieren. Sie haben also eine positive Energiebilanz.

Vergleich mit anderen regenerativen Energien

