

## 6.6 Dünnschichtsolarzellen

6.6.1 Kristalline Si-Dünnschichttechnik (Abscheideverfahren für c-Si)

6.6.2 a-Si Solarzellen

6.6.3 CdTe-Solarzellen

6.6.4 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen

6.6.5 Kontaktschichten: Transparent leitfähige Oxyde

## 6.7 Solarzellen unter konzentriertem Licht

6.7.1 Optik

6.7.2 III-V-Solarzellen

## 6.8 Neue Solarzellenkonzepte

6.8.1 Organische Solarzellen

6.8.2 Farbstoffsolarzellen, Perowskite

## 6.9 Neue Ideen zur Überwindung der prinzipiellen Limits

## **6.9 Neue Ideen zur Überwindung des Shockley-Queisser-Limits**

6.9.1 Grundlegende Thermodynamische Aspekte

6.9.2 Spektrale Trennung/Tandemzellen/Stapelzellen

6.9.3 Heiße Ladungsträger

9.9.4 Stoßionisation

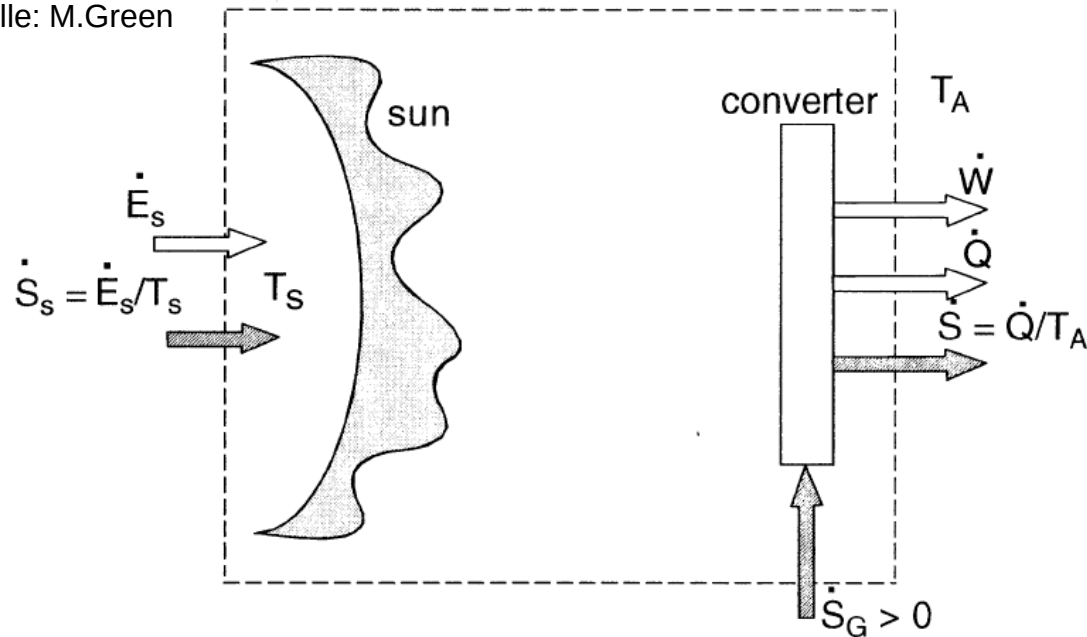
9.9.5 Zwei-Stufen-Absorption

Welche neuen Konzepte können zur Wirkungsgradsteigerung eingesetzt werden ?

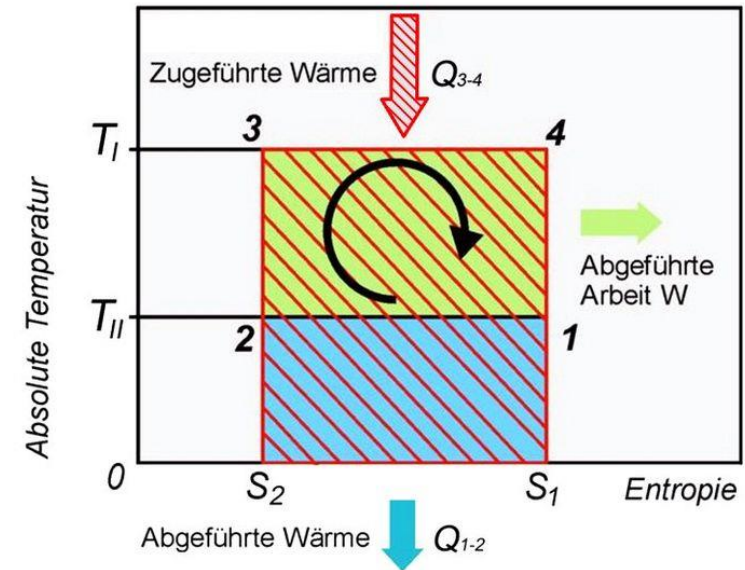
Bereits diskutierte Beispiele: Tandem/Tripel/Quadrupel/.../solarzellen

Eine grundlegendere Frage: Wie groß ist der maximale Wirkungsgrad einer Solarzelle ?

Quelle: M.Green



**Fig. 3.1:** System considered for calculating Carnot efficiency.



Quelle: de.wikipedia.org (08.12.2011)

Energiefluss  $\dot{E}_s$

verrichtete Arbeit pro Zeiteinheit  $\dot{W}$

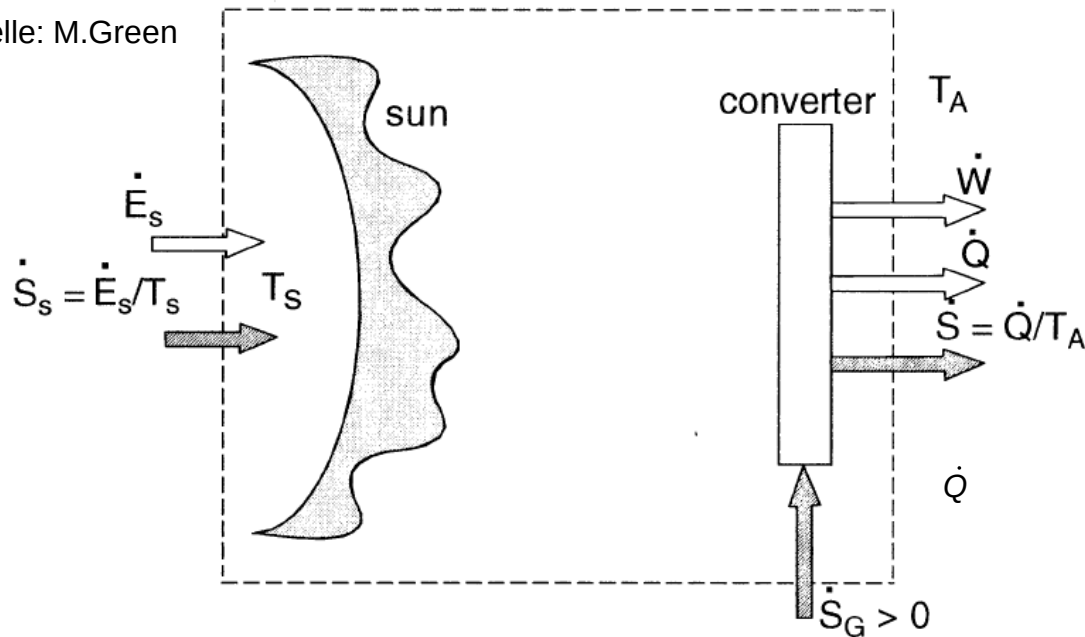
Wärmefluss  $\dot{Q}$

Entropiefluss  $\dot{Q}/T_A$

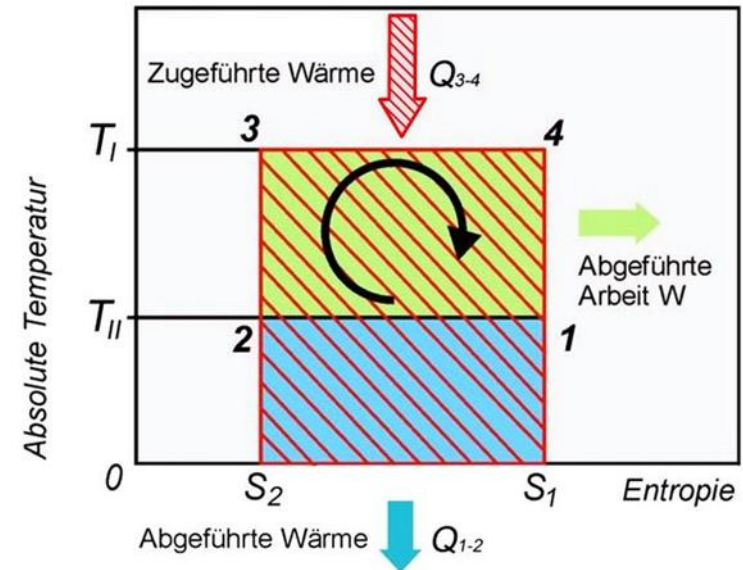
zusätzliche Entropiefluss durch Umwandlung  $\dot{S}_G$

In Flüssen ausgedrückt:

Quelle: M.Green



**Fig. 3.1:** System considered for calculating Carnot efficiency.



Quelle: de.wikipedia.org (08.12.2011)

Daher: 
$$\dot{E}_s = \dot{W} + T_A (\dot{S}_s + \dot{S}_G)$$

und damit gilt für den Wirkungsgrad:

Energiefluss: 
$$\dot{E}_s = \dot{W} + \dot{Q}$$

Entropiefluss: 
$$\dot{S}_s + \dot{S}_G = \frac{\dot{Q}}{T_A}$$

$$\eta = \frac{\dot{W}}{\dot{E}_s} = \left(1 - \frac{T_A}{T_s}\right) - \frac{T_A \dot{S}_G}{\dot{E}_s} \quad (\text{maximal für } \dot{S}_G = 0)$$

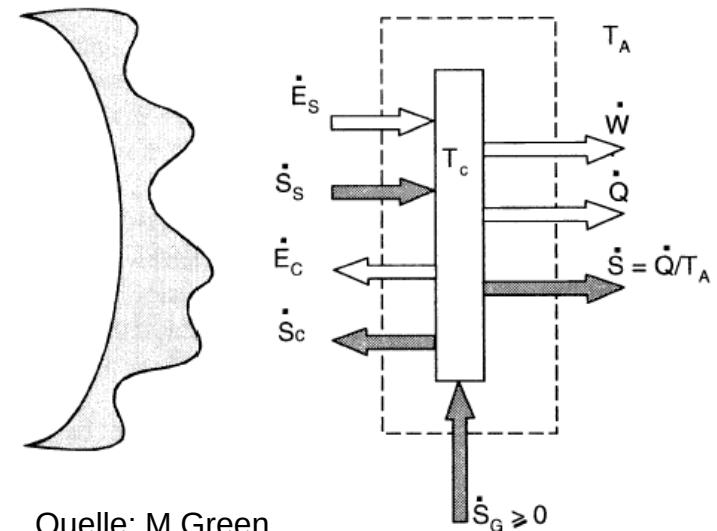
Damit ergibt sich  
maximal:

$$\eta = \frac{\dot{W}}{\dot{E}_S} = \left(1 - \frac{T_A}{T_S}\right) - \cancel{\frac{T_A \dot{S}_G}{\dot{E}_S}} = \left(1 - \frac{300K}{6000K}\right) = 95\%!!$$

Aber:

- (Schwarzkörper)strahlung des Absorbers nicht berücksichtigt
- ohne Entropieproduktion kein Strahlungsfluß
- Carnot-Wirkungsgrad kann nicht erreicht werden

Es muss auch die Abstrahlung  
des Absorbers berücksichtigt werden:

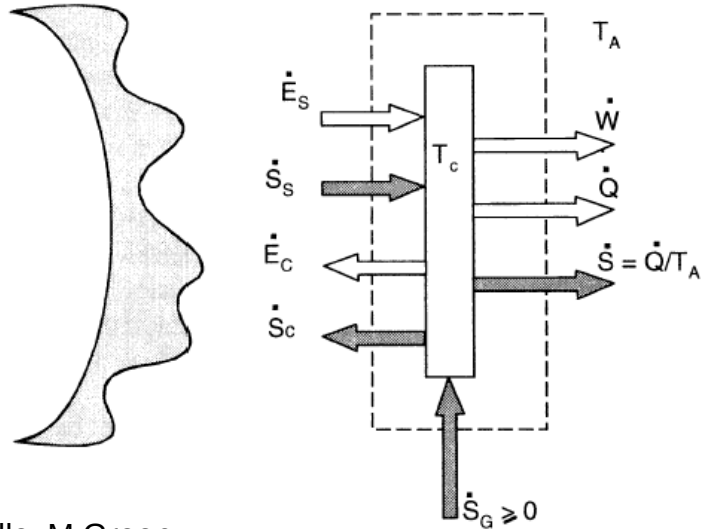


Quelle: M.Green

Fig. 3.2: System for calculating Landsberg efficiency limit.

# Der Landsberg-Wirkungsgrad von Solarzellen

SS 2016  
U.Lemmer  
PV 6.9.7



$$\eta_L = 1 - \frac{4 T_A}{3 T_S} + \frac{1 T_A^4}{3 T_S^4} = 93,3\% \text{ für } T_A = 300K$$

$$\text{für } T_C = T_A = 300K$$

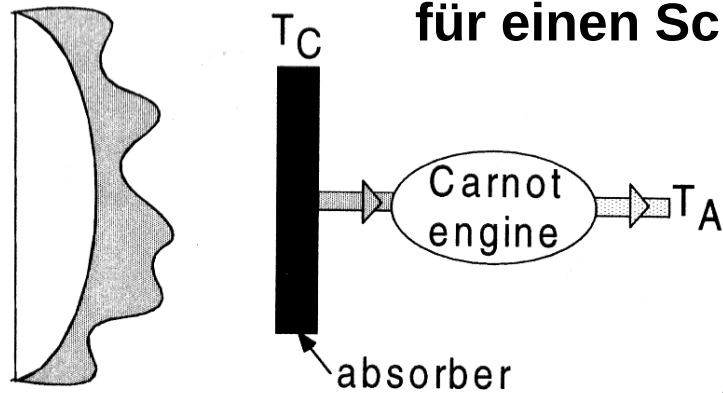
Quelle: M.Green

**Fig. 3.2:** System for calculating Landsberg efficiency limit.

Dieser Ansatz berücksichtigt immer noch nicht die Entropieproduktion durch Absorption und Emission.

# Der maximale solarthermische Wirkungsgrad für einen Schwarzkörperabsorber

SS 2016  
U.Lemmer  
PV 6.9.8



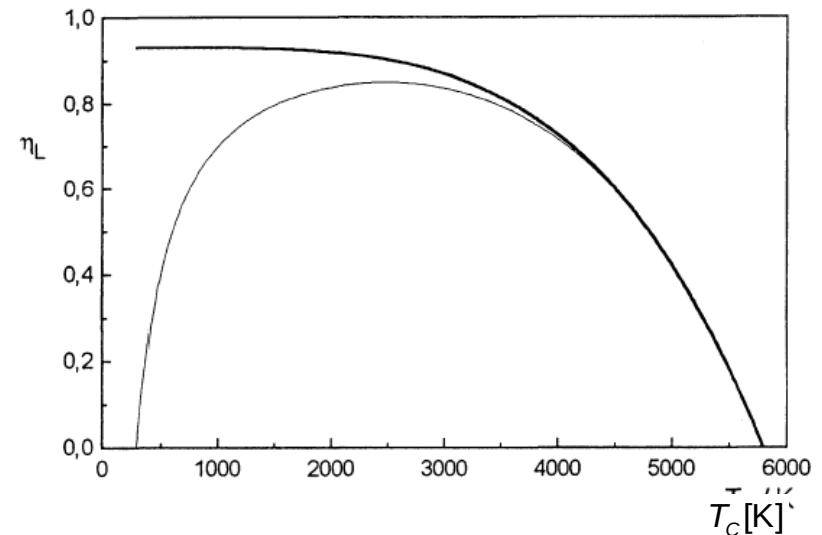
Quelle: M.Green

**Fig. 3.3:** Ideal solar thermal converter with sunlight absorbed by an absorber at temperature  $T_C$ , with heat extracted from this absorber converted to electricity by a Carnot converter.

Für den Wirkungsgrad gilt:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_C^4}{T_S^4}\right) \left(1 - \frac{T_A}{T_C}\right) - \frac{T_A \dot{S}'_G}{\dot{E}_S}$$

$\dot{S}'_G$  ist hierbei die zusätzliche Entropieproduktion jenseits der Absorptions/Emissions-Entropieproduktion



**Abb. 2.17** Landsberg-Wirkungsgrad  $\eta_L$  (dick) als Funktion der Absorbertemperatur  $T_A$  im Vergleich mit dem Wirkungsgrad  $\eta_{max}$  (dünn) einer solarthermischen Maschine

Maximaler Wirkungsgrad für  $T_C=2544$  K: **85,4 %**

Quelle: P. Würfel



## **6.9 Neue Ideen zur Überwindung des Shockley-Queisser-Limits**

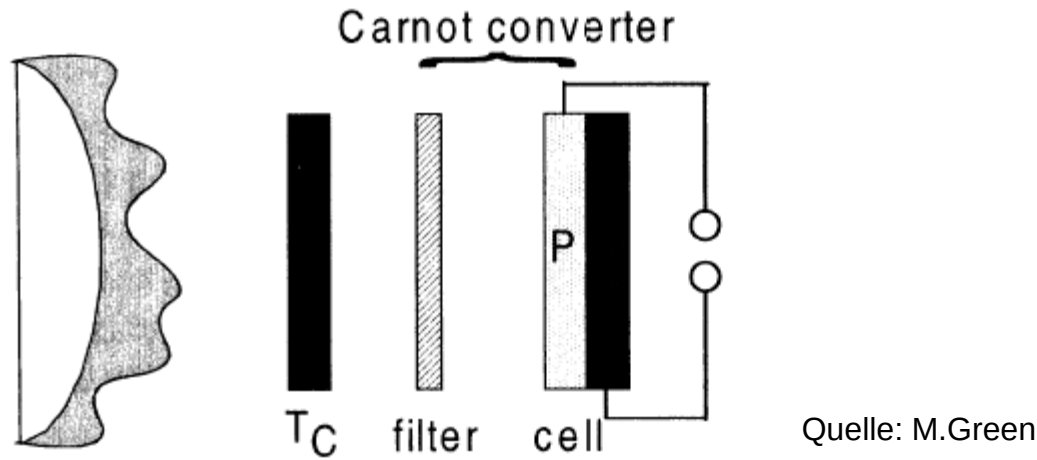
6.9.1 Grundlegende Thermodynamische Aspekte

6.9.2 Spektrale Trennung/Tandemzellen/Stapelzellen

6.9.3 Heiße Ladungsträger

9.9.4 Stoßionisation

9.9.5 Zwei-Stufen-Absorption

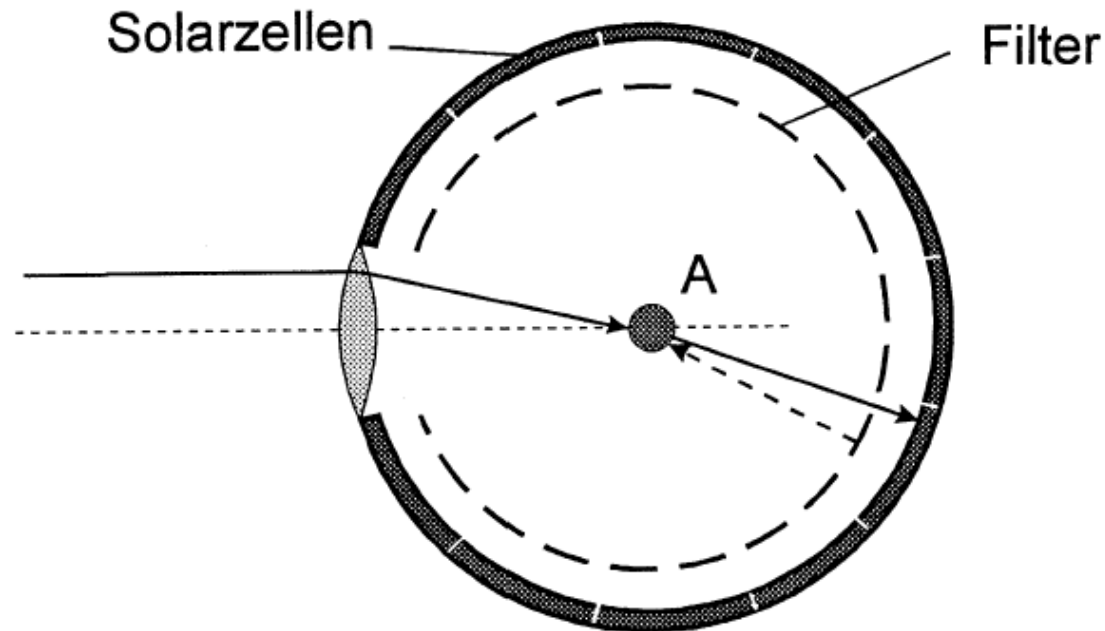


**Fig. 3.5:** An ideal solar cell combined with an ideal monochromatic light filter acts as an ideal Carnot converter of heat emitted by a black-body.

Idee: Solarzelle kriegt nur Licht mit der passenden Energie  $E_G$ , alles andere wird reflektiert und wieder vom Absorber absorbiert.

# Thermophotovoltaische Energiekonversion: Solarzellen mit Carnotwirkungsgrad

SS 2016  
U.Lemmer  
PV 6.9.11



Quelle: P. Würfel

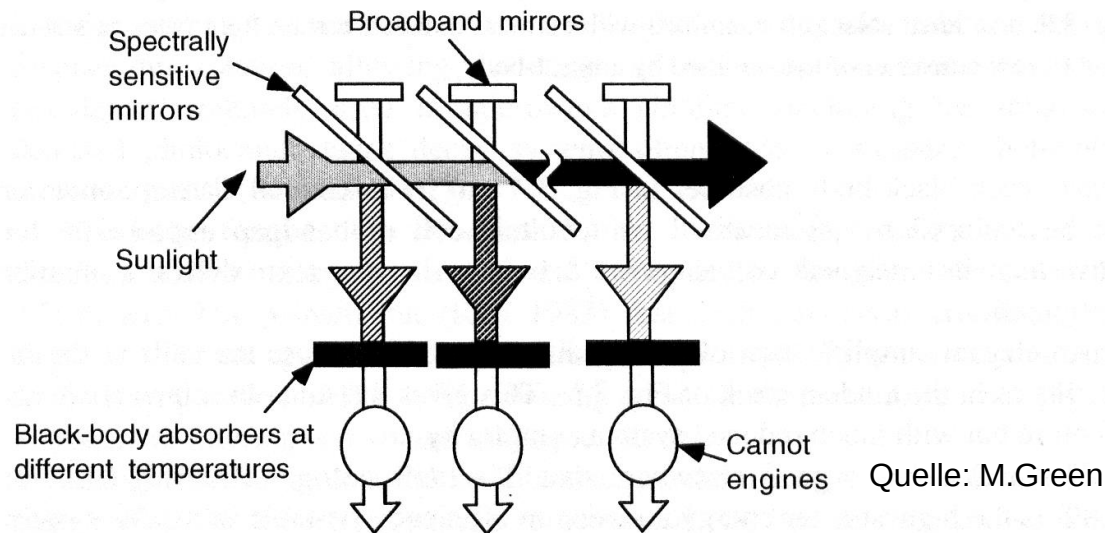
**Abb. 8.6** Beim thermo-photovoltaischen Konverter ist der Zwischenabsorber von Solarzellen umgeben, die mit seiner Wärmestrahlung arbeiten.

A: Schwarzkörperzwischenabsorber

- Konzentrische Solarzellen mit einheitlicher Bandlücke
- auf der Oberfläche Interferenzfilter, die nur Photonen mit  $h\nu = E_G$  durchlassen
- alle anderen Photonen werden zurückreflektiert und reabsorbiert

Probleme: Absorption im Interferenzfilter, thermische Stabilität

# Solarthermische Energiekonversion: Viele unterschiedliche Absorber auf etwas unterschiedlichen Temperaturen

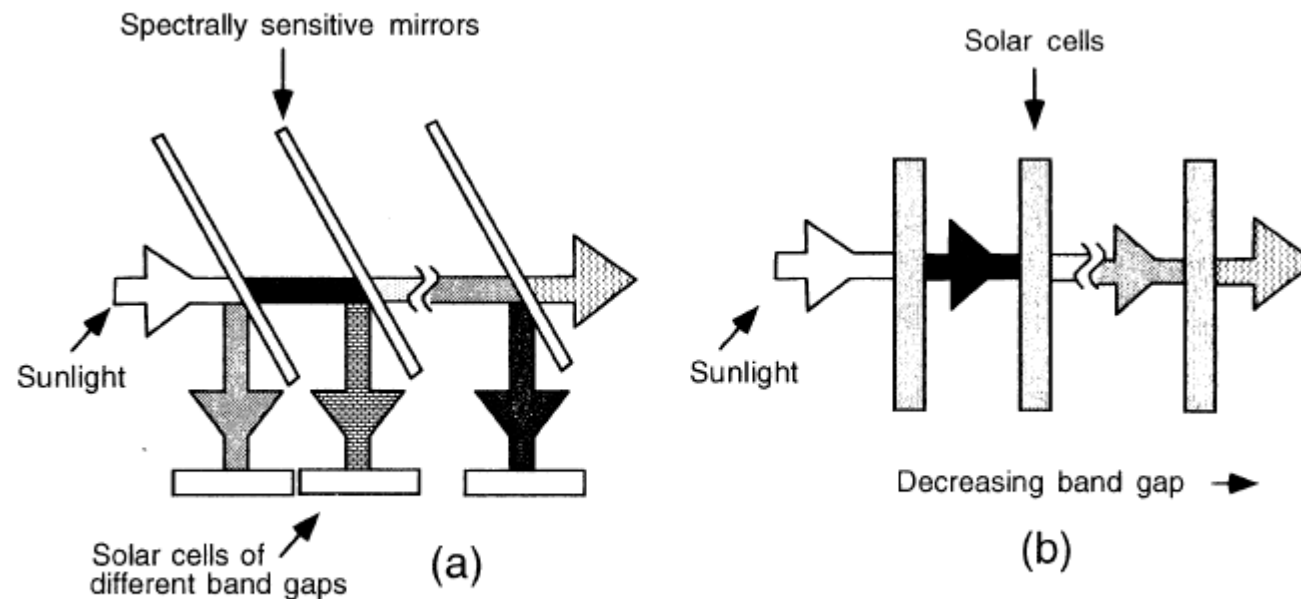


**Fig. 3.4:** Multicolour converter implemented using black-bodies and mirrors, both spectrally sensitive and broadband. The mirror arrangement shown ensures, in principle, that each black-body absorber both absorbs light over a narrow range of wavelengths, determined by the spectrally sensitive mirrors, and also has a nett emission over the same wavelength range.

Hiermit könnte der Wirkungsgrad von 85,4% auf 86,8 % gesteigert werden.

# Tandem-Zellen-Konzepte

Der Multicolor-Absorber mit anschliessendem Interferenzfilter-Ansatz ist äquivalent dazu, direkt die monochromatische Strahlung durch Solarzellen in elektrische Energie umzuwandeln.



**Fig. 5.1:** Tandem cell concepts: (a) spectrum splitting; (b) cell stacking.

Quelle: M.Green

**Table 5.1:** Limiting efficiencies and optimal bandgaps for a range of tandem cell designs (Marti and Araujo 1996; Brown 2002).

| No. of Cells | Description                                           | Optimal Bandgaps (eV) |      |      |      |      |      | Effic % |
|--------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|------|------|------|------|------|---------|
|              |                                                       | E1                    | E2   | E3   | E4   | E5   | E6   |         |
| 1            | Diffuse                                               | 1.31                  |      |      |      |      |      | 31.0    |
|              | Direct                                                | 1.11                  |      |      |      |      |      | 40.8    |
| 2            | Diffuse, series connected                             | 0.97                  | 1.70 |      |      |      |      | 42.5    |
|              | Diffuse, unconstrained                                | 0.98                  | 1.87 |      |      |      |      | 42.9    |
|              | Direct, series connected                              | 0.77                  | 1.55 |      |      |      |      | 55.5    |
|              | Direct, unconstrained                                 | 0.77                  | 1.70 |      |      |      |      | 55.9    |
| 3            | Diffuse, series connected                             | 0.82                  | 1.30 | 1.95 |      |      |      | 48.6    |
|              | Diffuse, unconstrained                                | 0.82                  | 1.44 | 2.26 |      |      |      | 49.3    |
|              | Direct, series connected                              | 0.61                  | 1.15 | 1.82 |      |      |      | 63.2    |
|              | Direct, unconstrained                                 | 0.62                  | 1.26 | 2.10 |      |      |      | 63.8    |
| 4            | Diffuse, series connected                             | 0.72                  | 1.10 | 1.53 | 2.14 |      |      | 52.5    |
|              | Diffuse, unconstrained                                | 0.72                  | 1.21 | 1.77 | 2.55 |      |      | 53.3    |
|              | Direct, series connected                              | 0.51                  | 0.94 | 1.39 | 2.02 |      |      | 67.9    |
|              | Direct, unconstrained                                 | 0.52                  | 1.03 | 1.61 | 2.41 |      |      | 68.8    |
| 5            | Diffuse, series connected                             | 0.66                  | 0.97 | 1.30 | 1.70 | 2.29 |      | 55.1    |
|              | Diffuse, unconstrained                                | 0.66                  | 1.07 | 1.50 | 2.03 | 2.79 |      | 56.0    |
|              | Direct, series connected                              | 0.44                  | 0.81 | 1.16 | 1.58 | 2.18 |      | 71.1    |
|              | Direct, unconstrained                                 | 0.45                  | 0.88 | 1.34 | 1.88 | 2.66 |      | 72.0    |
| 6            | Diffuse, series connected                             | 0.61                  | 0.89 | 1.16 | 1.46 | 1.84 | 2.41 | 57.0    |
|              | Diffuse, unconstrained                                | 0.61                  | 0.96 | 1.33 | 1.74 | 2.26 | 3.00 | 58.0    |
|              | Direct, series connected                              | 0.38                  | 0.71 | 1.01 | 1.33 | 1.72 | 2.31 | 73.4    |
|              | Direct, unconstrained                                 | 0.40                  | 0.78 | 1.17 | 1.60 | 2.12 | 2.87 | 74.4    |
| $\infty$     | Diffuse (unconstrained, series connected, 2-terminal) |                       |      |      |      |      |      | 68.2    |
|              | Direct (unconstrained, series connected, 2-terminal)  |                       |      |      |      |      |      | 86.8    |

Damit ergeben sich dann beim unendlichen Tandem wieder die maximalen 86,8%.

## **6.9 Neue Ideen zur Überwindung des Shockley-Queisser-Limits**

6.9.1 Grundlegende Thermodynamische Aspekte

6.9.2 Spektrale Trennung/Tandemzellen/Stapelzellen

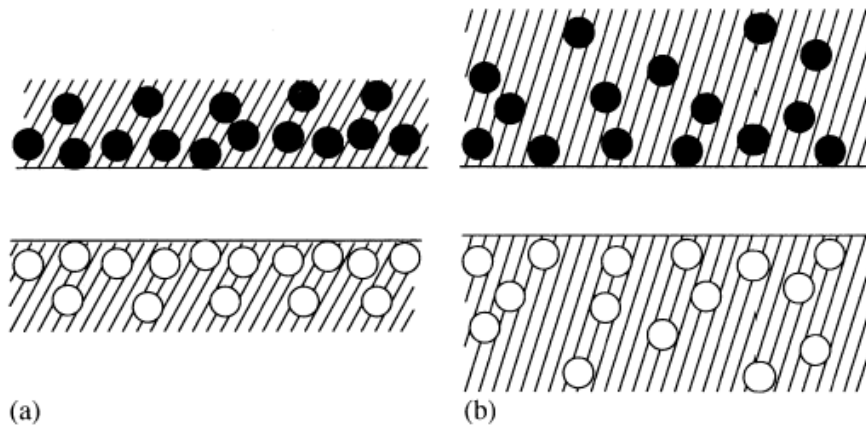
6.9.3 Heiße Ladungsträger

9.9.4 Stoßionisation

9.9.5 Zwei-Stufen-Absorption

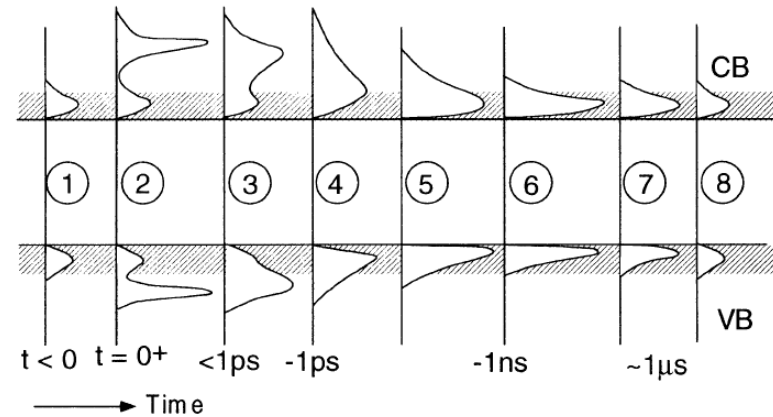
# Heiße Ladungsträger (Hot carriers)

SS 2016  
U.Lemmer  
PV 6.9.16



**Fig. 6.1:** Normally carriers thermalise with the lattice as in (a). In hot carrier cells, excess energy is stored in a hot carrier distribution, as shown in (b).

Quelle: M.Green



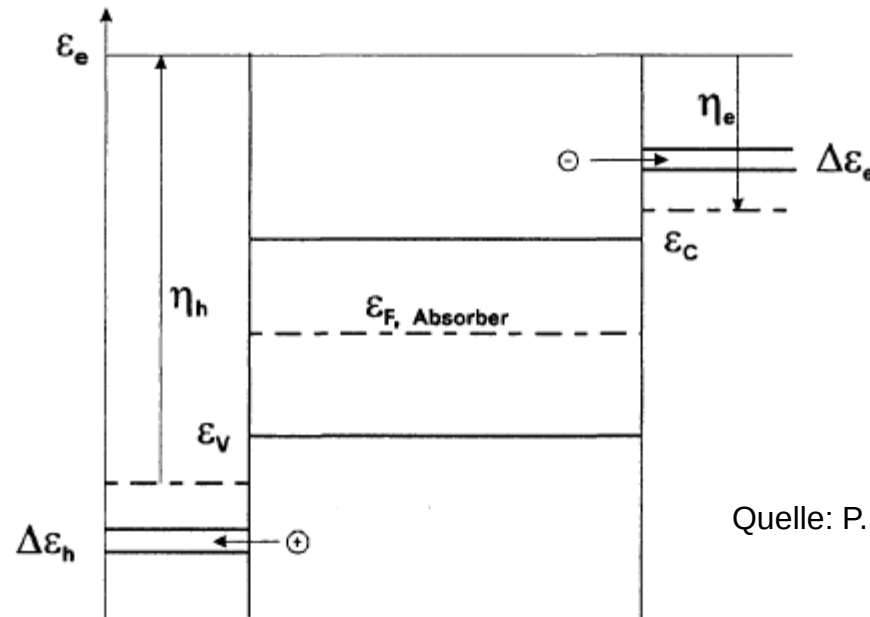
**Fig. 6.2:** Time evolution of electron and hole distributions in a semiconductor subject to a short, high intensity, monochromatic pulse of light from a laser: (1) Thermal equilibrium before pulse; (2) "coherent" stage straight after pulse; (3) carrier scattering; (4) thermalisation of "hot carriers"; (5) carrier cooling; (6) lattice thermalised carriers; (7) recombination of carriers; (8) return to thermal equilibrium.

Idee: Ladungsträger mit großer Überschußenergie abgreifen, bevor sie thermalisieren.



# Heiße Ladungsträger (Hot carriers)

SS 2016  
U.Lemmer  
PV 6.9.17

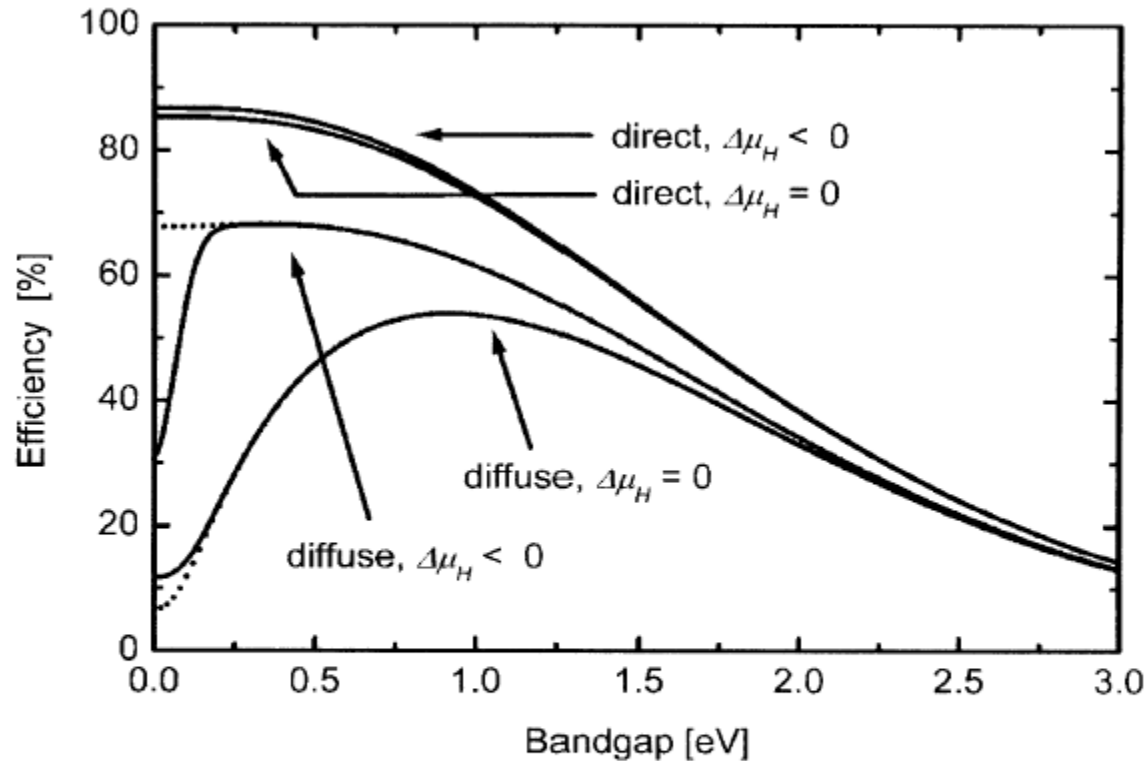


Quelle: P. Würfel

Schema: Nur heiße Ladungsträger können in einem engen Intervall den absorbierenden Halbleiter verlassen. In den äußeren Halbleitern sind sie dann kalt und können dann ohne Energieverlust abgeführt werden.

# Heiße Ladungsträger (Hot carriers)

SS 2016  
U.Lemmer  
PV 6.9.18



**Fig. 6.7:** Limiting efficiency of a hot carrier cell for direct and diffuse sunlight. The curves labelled  $\Delta\mu_H < 0$  show the unconstrained case while the curves labelled  $\Delta\mu_H = 0$  shows the case where there are high levels of interaction between hot electrons and holes.

## **6.9 Neue Ideen zur Überwindung des Shockley-Queisser-Limits**

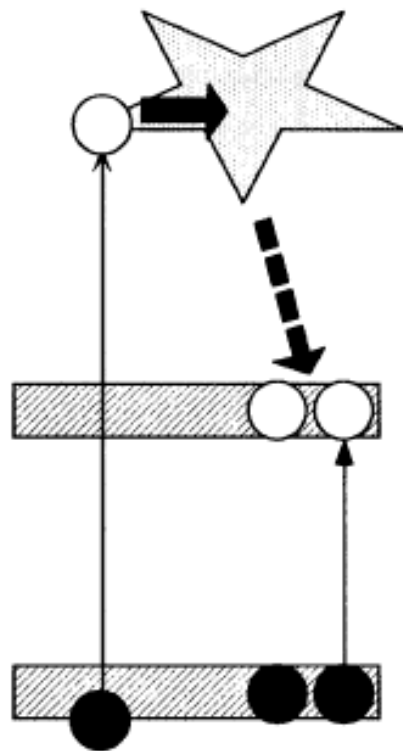
6.9.1 Grundlegende Thermodynamische Aspekte

6.9.2 Spektrale Trennung/Tandemzellen/Stapelzellen

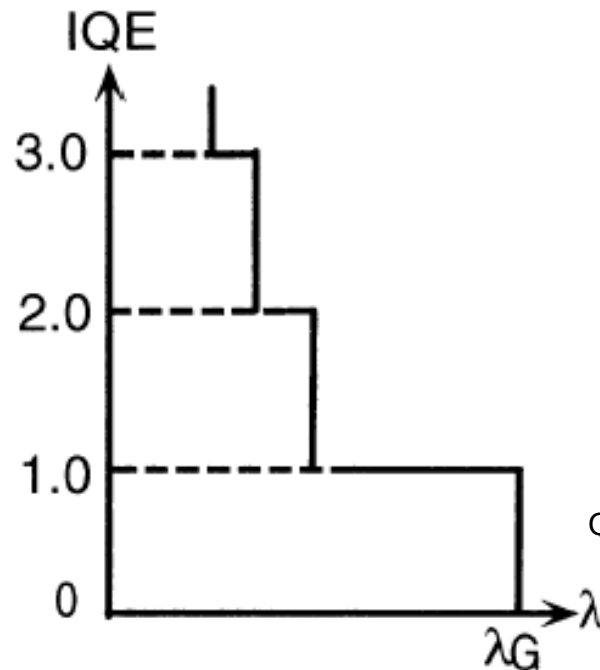
6.9.3 Heiße Ladungsträger

9.9.4 Stoßionisation

9.9.5 Zwei-Stufen-Absorption



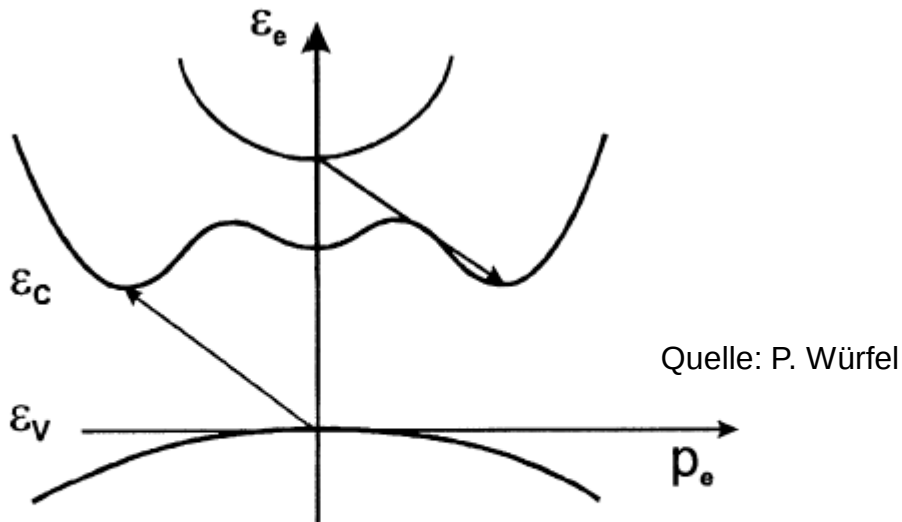
(a)



Quelle: M.Green

(b)

**Fig. 7.1:** (a) Schematic of the impact ionisation process whereby one energetic photon creates multiple electron-hole pairs; (b) Energetically feasible internal quantum efficiency, where  $\lambda_G$  is the wavelength corresponding to the threshold energy for electron-hole pair creation.



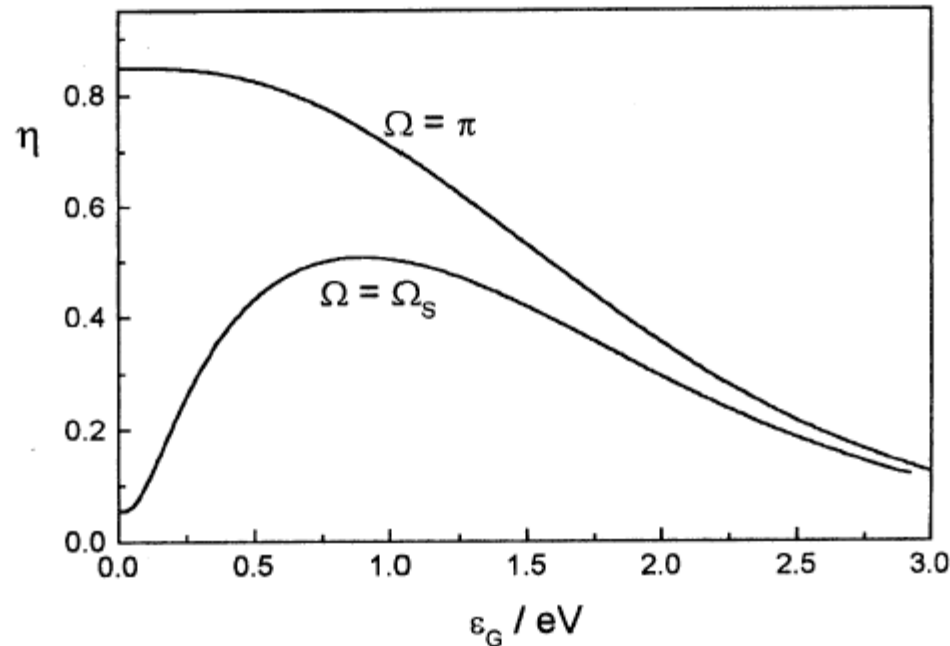
Stoßionisation beim Übergang eines Elektrons von einem höheren Band ins Minimum des Leitungsbands eines indirekten Halbleiters unter Erzeugung eines Elektrons und eines Lochs an den Bandrändern

- das Konzept der Stoßionisation führt aus fundamentalen thermodynamischen Gründen auf eine ähnliche Situation wie die hot carrier cell.

- falls Stoßionisation auftritt, muss auch der Umkehrprozess Augerrekombination berücksichtigt werden

- gesamte absorbierte Energie bleibt im elektronischen System

- keine Thermalisierungsverluste



Quelle: P. Würfel

**Abb. 8.9** Wirkungsgrad für Stoßionisation bei Einstrahlung des unkonzentrierten Sonnenspektrums mit  $\Omega = \Omega_S$  und bei maximaler Konzentration mit  $\Omega = \pi$

- im Prinzip ergibt sich wieder die ideale solarthermische Maschine
- keine Verluste ans Gitter, daher kann auch bei  $E_G=0$  Energie entnommen werden

## **6.9 Neue Ideen zur Überwindung des Shockley-Queisser-Limits**

6.9.1 Grundlegende Thermodynamische Aspekte

6.9.2 Spektrale Trennung/Tandemzellen/Stapelzellen

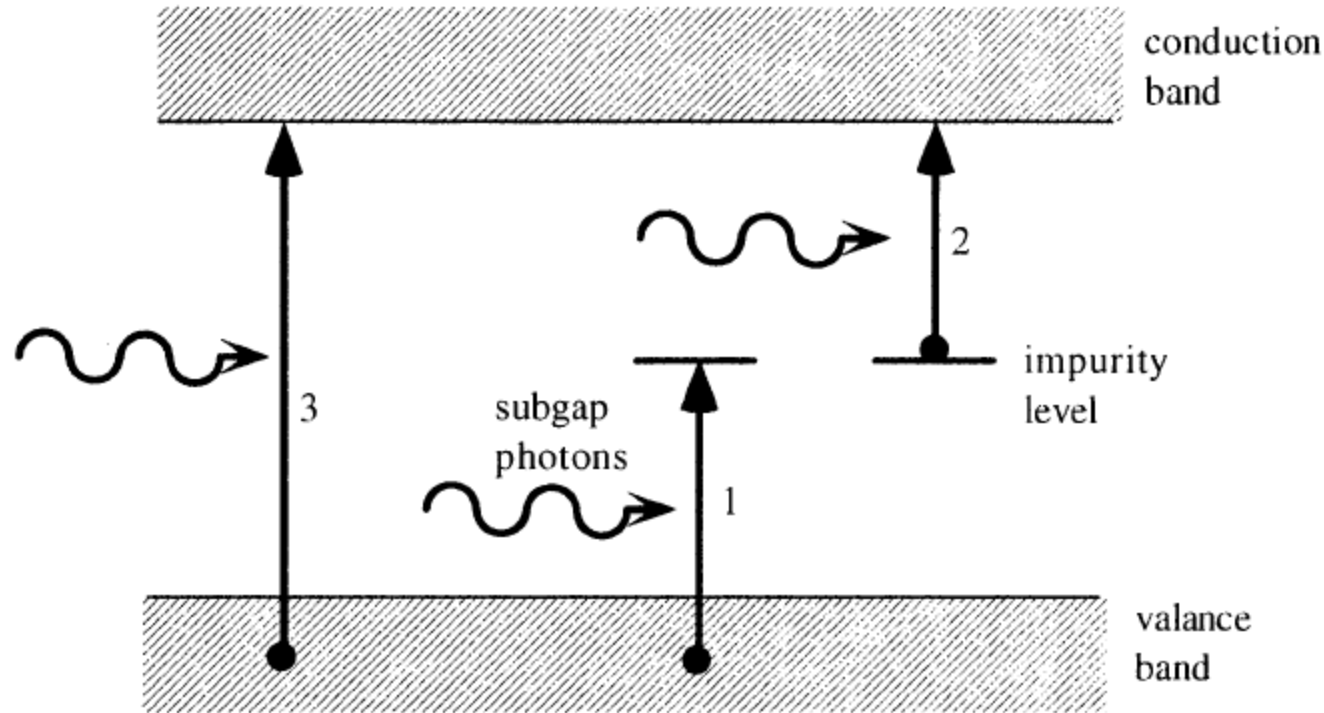
6.9.3 Heiße Ladungsträger

9.9.4 Stoßionisation

9.9.5 Zwei-Stufen-Absorption

# 2-Stufenanregung

SS 2016  
U.Lemmer  
PV 6.9.24

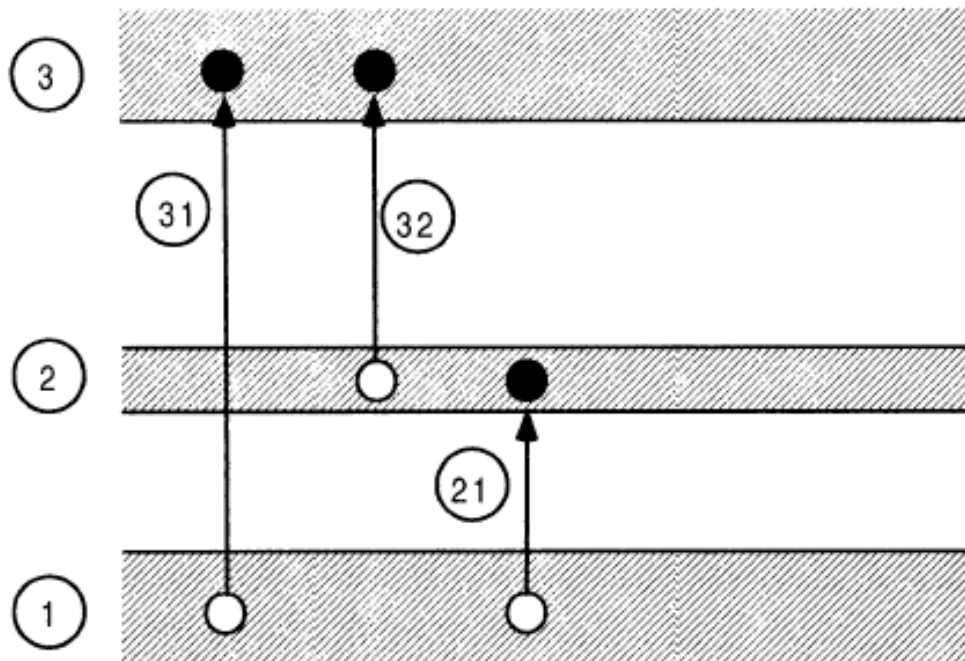


**Fig. 8.1:** Impurity photovoltaic effect where electron-hole pairs are generated by sub-bandgap photons (Keevers and Green 1994).



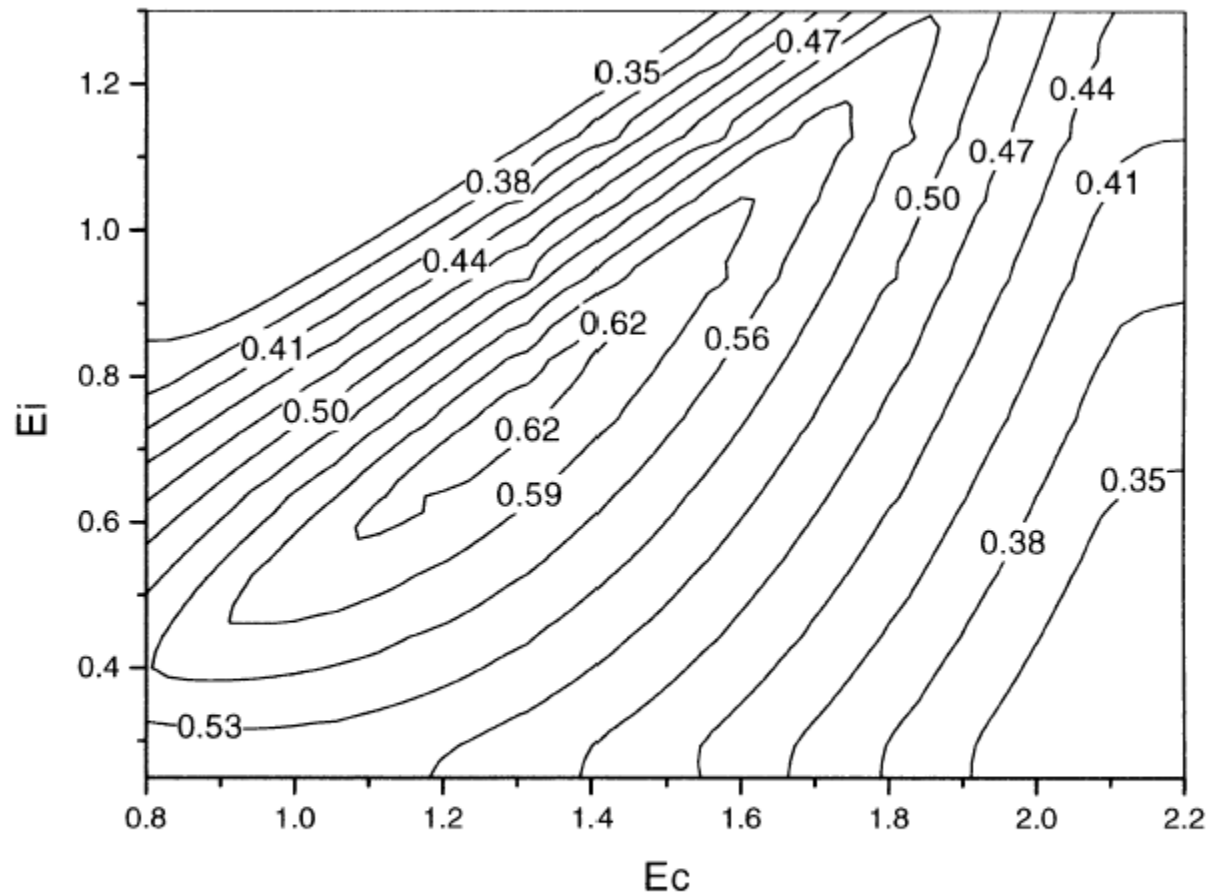
# 2-Stufenanregung

SS 2016  
U.Lemmer  
PV 6.9.25



Quelle: M.Green

**Fig. 8.3:** 3-band solar cell. The lower- and upper-most bands are valence and conduction bands, while the intermediate band is considered to be an impurity band.



Quelle: M.Green

**Fig. 8.5:** Limiting efficiency of a 3-band cell as a function of the two lower threshold energies (Corkish 1999). ( $T_s = 6000$  K,  $T_c = 300$  K).