



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 043 215 A1** 2009.03.12

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 043 215.3**

(22) Anmeldetag: **11.09.2007**

(43) Offenlegungstag: **12.03.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 31/055** (2006.01)  
**H01L 31/18** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
 angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:  
**Rösler, U., Dipl.-Phys.Univ., Pat.-Anw., 81241  
 München**

(72) Erfinder:  
**Wehrspohn, Ralf Boris, Prof. Dr., 06114 Halle, DE;  
 Schweizer, Stefan, Dr., 33098 Paderborn, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:

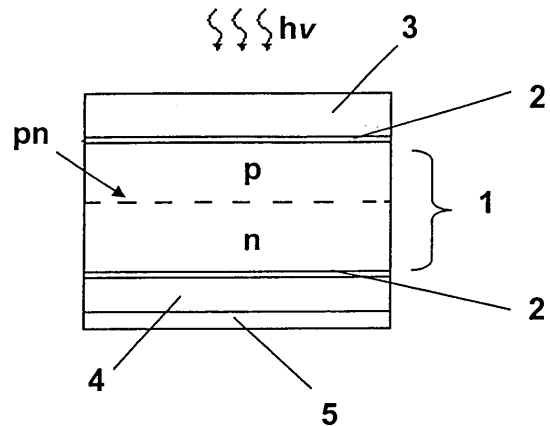
**DE 33 05 853 A1**  
**WO 2007/1 33 344 A2**  
**US 46 61 649 A**  
**DE 29 24 045 A1**  
**WO 03/0 79 457 A1**  
**DE10 2006 062448 A1**  
**US2007/01 02 647 A1**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Photovoltaische Anordnung mit optisch aktiver Glaskeramik**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine Solarzelle und ein Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle mit wenigstens einem photovoltaischen Schichtbereich (1), der in diesen einfallende Photonen (6), deren Photonenenergie über einer Mindestphotonenenergie  $E_{\min}$  liegt, zumindest teilweise absorbiert und elektrische Ladungsträger in Form von Elektron-Loch-Paaren freisetzt, die innerhalb des photovoltaischen Schichtbereiches (1) räumlich trennbar und über wenigstens zwei mit dem photovoltaischen Schichtbereich (1) elektrisch verbundene Elektroden (2) unter Ausbildung einer elektrischen Spannung abgreifbar sind, sowie mit wenigstens einer den photovoltaischen Schichtbereich zumindest teilweise überdeckenden Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4), in der zumindest ein Teil der einfallenden Photonen (6) einer Wechselwirkung unter Emission von Photonen höherer oder niedrigerer Photonenenergie als jener der einfallenden Photonen unterliegt. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die wenigstens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) eine Matrixstruktur aufweist, in der lokal begrenzte Bereiche mit optisch aktivem Material, das die Struktur und Größe kristalliner Nanopartikel besitzt, vorgesehen sind und mit den einfallenden Photonen (6) in Wechselwirkung tritt.



**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Solarzelle sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle, die wenigstens einen photovoltaischen Schichtbereich und wenigstens eine Wechselwirkungsschicht aufweist, in der eine Up- oder eine Down-Konversion von Photonen derart erfolgt, dass ein breiterer Anteil des Sonnenspektrums in der Solarzelle in elektrische Energie umgewandelt werden kann.

## Stand der Technik

**[0002]** Solarzellen wandeln die Energie des Sonnenlichts direkt in elektrische Energie um. Am weitesten verbreitet sind bisher Solarzellen auf Halbleiterbasis, die je nach Halbleitermaterial vor allem das Sonnenspektrum im Bereich des sichtbaren und des nahen Infrarotbereiches ausnützen. Die Solarzellen auf Halbleiterbasis bestehen im Wesentlichen aus einer p- und einer n-dotierten Halbleiterschicht, die zwischen zwei Elektroden angeordnet sind. An der Grenzfläche zwischen p- und n-Schicht, dem pn-Übergang, bildet sich durch Diffusion von Ladungsträgern eine Raumladungszone aus, die zu einer an den Elektroden abgreifbaren elektrischen Spannung führt.

**[0003]** Gelangt ein Photon ausreichender Energie, d. h. mit einer Energie größer als die Bandlückenenergie  $E_g$  des Halbleitermaterials, in diese Raumladungszone, wird es mit einer gewissen Absorptionswahrscheinlichkeit absorbiert und regt ein Elektron aus dem Valenzband des Halbleitermaterials in das Leitungsband des Halbleitermaterials an. Dabei entsteht im Valenzband ein Loch. Das in das Leitungsband angeregte Elektron und das Loch bilden ein so genanntes Elektron-Loch-Paar. Durch die über der Raumladungszone anliegende Potentialdifferenz wird das Elektron-Loch-Paar räumlich getrennt. Elektron und Loch wandern in entgegengesetzter Richtung zu den Elektroden, wodurch letztlich ein elektrischer Stromfluss generiert wird.

**[0004]** Wie die vorstehenden Zusammenhänge zeigen, können lediglich Photonen mit einer Mindestenergie, die zumindest der Bandlückenenergie des Halbleiters entspricht, in elektrische Energie umgewandelt werden, so dass der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad zur Wandlung von Photonenenergie in elektrische Energie aus Sonnenlicht mit Hilfe herkömmlicher Solarzellen begrenzt ist. Darüber hinaus geht beispielsweise bei der Erzeugung eines Elektron-Lochpaares in einer Halbleiter-Solarzelle mit einem hochenergetischen Photon, d. h. einem Photon, dessen Energie deutlich größer als die Bandlücke ist, z. B. größer 2-mal  $E_g$ , ein großer Teil der Photonenenergie durch Thermalisierung, d. h. durch nicht-strahlende

energieabgabe der erzeugten Ladungsträger verloren. Aus diesen Gründen liegt der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad beispielsweise von Silizium-Solarzellen bei max. 30%. Der praktisch erreichbare Wirkungsgrad, in den darüber hinaus noch die Absorptionswahrscheinlichkeit eingeht, liegt weit darunter.

**[0005]** Neben Solarzellen auf Halbleiterbasis sind auch Ansätze bekannt, Solarzellen aus anderen Materialien herzustellen. Als Beispiele seien organische Solarzellen oder Farbstoffsolarzellen genannt. Allerdings sind bisher auch hier nur geringe Wirkungsgrade erzielt worden.

**[0006]** Es werden daher verschiedene Anstrengungen unternommen, den Wirkungsgrad von Solarzellen zu verbessern. Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Wirkungsgrades besteht in der gezielten Nutzung eines breiteren spektralen Anteils des Sonnenlichts.

**[0007]** Bekannt sind so genannte Tandemzellen, die wenigstens zwei unterschiedliche, übereinander angeordnete Halbleiterschichtbereiche aufweisen, die jeweils zwei photovoltaische Schichten, d. h. Solarzellenbereiche mit unterschiedlichen energetischen Bandlücke bilden. Photonen, deren Energie kleiner ist als die Bandlücke des ersten Halbleitermaterials und die daher dieses erste Halbleitermaterial nahezu verlustfrei durchdringen, können in der zweiten, angrenzenden Solarzelle mit kleinerer Bandlücke absorbiert werden, sofern ihre Energie größer ist als die Bandlücke des zweiten Halbleitermaterials.

**[0008]** Weiterhin ist es bekannt, durch gezieltes Einbringen von Störstellen im Halbleitermaterial energetische Zwischenniveaus in der Bandlücke zu schaffen, wodurch auch Photonen mit einer geringeren Energie als die Bandlücke Elektronen über die Zwischenniveaus in das Leitungsband anregen können. Der Nachteil hierbei ist jedoch, dass durch die Zwischenniveaus auch zusätzliche nicht-strahlende Rekombinationskanäle für Elektron-Loch-Paare geschaffen werden, durch die erwünschte Verbesserung der Wirkungsgraderhöhung nur begrenzt möglich ist.

**[0009]** Eine weitere Möglichkeit zur Wirkungsgradsteigerung von Solarzellen besteht darin, außerhalb der eigentlichen Solarzelle, d. h. dem photovoltaischen Schichtbereich, in dem die Absorption und Ladungstrennung geschieht, Schichten anzuordnen, in denen eine Up-Konversion bzw. eine Down-Konversion der Photonenenergie im Wege von Zwei- oder Mehrphotonenprozessen stattfindet. Dabei werden bei der Up-Konversion aus niederenergetischen Photonen höher energetische und bei der Down-Konversion aus höherenergetischen Photonen mindestens ein niederenergetisches Photon erzeugt, wobei die

erzeugten Photonen jeweils eine ausreichende Energie aufweisen, so dass sie in der photovoltaischen Schicht Ladungsträger erzeugen können.

**[0010]** Hierzu gehen aus der WO 03/079457 A1 Anordnungen hervor, in denen die eigentliche Solarzelle optisch mit einer einkristallinen Up-Konversion-Schicht samt Reflektorschicht und/oder einer einkristallinen Down-Konversion-Schicht gekoppelt ist, wodurch Steigerungen des theoretisch erreichbaren Wirkungsgrades bis über 60% erreichbar sind. Der Nachteil hierbei ist jedoch, dass eine Herstellung solcher einkristallinen Konversionsschichten teuer und daher für die großtechnische Fertigung von Solarmodulen wirtschaftlich als nicht realisierbar erscheint.

**[0011]** Weiter bekannt sind auch Arbeiten von Gibart et al., veröffentlicht in Jap. J. Appl. Phys; 35; 1996; 4401, bei denen eine mit Seltenen Erden-Elementen dotierte Keramik in Durchstrahlungsrichtung hinter einer GaAs-Solarzelle angeordnet wurde, mit dem Zweck eine Erhöhung des Wirkungsgrades bzw. der Quantenausbeute durch eine Up-Konversion von niederenergetischen Photonen ( $E < E_g$ ) zu bewirken. Allerdings kommen Gibart et al. zu dem Schluss, dass eine praktische Anwendung der Up-Konversion nicht effektiv erscheint, da mit diesen Maßnahmen unter Anregung im infraroten Spektralbereich (1 Watt Leistung) lediglich Wirkungsgrade von 2,5% erreichbar waren.

#### Darstellung der Erfindung

**[0012]** Es besteht die Aufgabe eine Solarzelle mit wenigstens einem photovoltaischen Schichtbereich, der in diesen einfallende Photonen, deren Photonenenergie über eine Mindestphotonenenergie  $E_{\min}$  liegt, zumindest teilweise absorbiert und elektrische Ladungsträger in Form von Elektron-Loch-Paaren freisetzt, die innerhalb des photovoltaischen Schichtbereiches räumlich trennbar und über wenigstens zwei mit dem photovoltaischen Schichtbereich elektrisch verbundene Elektroden unter Ausbildung einer elektrischen Spannung abgreifbar sind, sowie mit wenigstens einer den photovoltaischen Schichtbereich zumindest teilweise überdeckenden Wechselwirkungsschicht, in der zumindest ein Teil der einfallenden Photonen einer Wechselwirkung unter Emission von Photonen höherer oder niedrigerer Photonenenergie als jener der einfallenden Photonen unterliegt, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Solarzelle derart weiterzubilden, dass sie einen verbesserten Wirkungsgrad aufweist, dass sie kostengünstig im industriellen Maßstab herstellbar ist und dass eine Verbesserung und Verbreiterung ihrer technischen Einsatzmöglichkeiten ermöglicht wird.

**[0013]** Gelöst wird die Aufgabe durch eine Solarzelle gemäß Patentanspruch 1. Die auf das Verfahren bezogene Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß

dem Patentanspruch 14 gelöst. Den Erfindungsgedanken vorteilhaft weiterbildende Merkmale sind den jeweiligen Unteransprüchen sowie der weiteren Beschreibung, insbesondere unter Bezugnahme auf die Ausführungsbeispiele zu entnehmen.

**[0014]** Lösungsgemäß wird vorgeschlagen, eine gattungsgemäße Solarzelle mit den Merkmalen des Oberbegriffes des Anspruches 1 derart weiterzubilden, dass die Wechselwirkungsschicht eine Matrixstruktur aufweist, in der lokal begrenzte Bereiche mit optisch aktivem Material, das die Struktur und Größe kristalliner Nanopartikel besitzt, vorgesehen sind, mit denen die einfallenden Photonen in Wechselwirkung treten.

**[0015]** So ist lösungsgemäß erkannt worden, dass nicht nur in einkristallinen Schichten hohe Quantenausbeuten für die Prozesse Up- bzw. Down-Konversion erreichbar sind, sondern dass bereits kristalline Nanopartikel eine hohe Quantenausbeute zeigen. Durch das Einbetten der Nanopartikel in eine Matrixstruktur können Wechselwirkungsschichten hergestellt werden, die den verschiedensten Anforderungen angepasst werden können, die beispielsweise ein Einkristall eines entsprechenden optischen Materials nicht erfüllen kann. Insbesondere sind viele Leuchtstoffe mechanisch spröde und teilweise sogar wasserlöslich oder wasseranziehend (hygroskopisch). Durch die Einbettung derartiger Systeme in eine geeignete Matrix kann eine verbesserte mechanische und chemische Stabilität erhalten werden. Darüber hinaus kann die aufwändige und teure Herstellung von großen einkristallinen Schichten umgangen werden. Aus dem erfinderischen Gedanken heraus, optisch aktive Nanokristalle in eine Matrix einzubetten, lassen sich viele neue Realisierungsmöglichkeiten ableiten, die nach dem Stand der Technik nicht möglich sind.

**[0016]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Matrixstruktur amorph. So bietet es sich in besonders geeigneter Weise an, die Wechselwirkungsschicht in Form einer Glaskeramik auszubilden. Die Glaskeramik besteht aus einer Glasmatrix, in der optisch aktive Nanopartikel eingebettet sind. Glaskeramiken weisen besonders günstige thermomechanische Eigenschaften auf. Insbesondere ist der thermische Ausdehnungskoeffizient weitgehend variabel einstellbar; er kann sogar negativ oder Null sein. Ein weiterer Vorteil ist die mechanische Festigkeit und die kostengünstige Herstellung.

**[0017]** Gleichsam eignet sich eine Kunststoffmatrix als Matrixstruktur. Durch Einbringen der optisch aktiven Nanopartikel in eine Kunststoffmatrix lassen sich zudem flexible Wechselwirkungsschichten herstellen, die beispielsweise für den Einsatz von Solarzellen in so genannten Wearables geeignet sind. Wearables sind Bekleidungsstücke, in denen verschie-

denste technische Geräte, beispielsweise Umweltsensoren mit zugehöriger Elektronik, Überwachungseinheiten, Kommunikationseinrichtungen, Vorrichtungen für Augmented Reality, etc., integrierbar sind.

**[0018]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das optisch aktive Material Nanophosphore wie bspw. mit Seltenen Erden dotierte Alkali-/Erdalkalihalogenuid-Verbindungen sowie Aluminate und Borste, aber auch Silikate, Oxide, Sulfate, oder Phosphate.

**[0019]** Durch das Einbringen von Elementen der Seltenen Erden in die Nanokristalle können im Nanokristall energetische Zwischenniveaus erzeugt werden, die zur Konversion der Photonenenergie einfallender Photonen nutzbar sind. Die Quantenausbeute für die Konversion ist bei den lösungsgemäß vorge schlagenen Nanopartikeln besonders hoch, da die Elemente der Seltenen Erden eine kristalline Umgebung erhalten, und so Rekombinationen von Photonen über nichtstrahlende Prozesse deutlich reduziert werden. Durch die Wahl eines entsprechenden Elementes der Seltenen Erden erfolgt in dem optisch aktiven Material eine Up- oder eine Down-Konversion, d. h. es werden aus zwei niederenergetischen Photonen ein höherenergetisches Photon bzw. aus einem höherenergetischen mindestens ein niederenergetisches Photon erzeugt.

**[0020]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das optisch aktive Material einen organischen Farbstoff auf. Diese organischen Farbstoffe sind meist aus mehreren aromatischen Ringen aufgebaut, wie etwa Fluorescein oder Rhodamin.

**[0021]** Das optisch aktive Material ist vorzugsweise derart gewählt, dass die im Rahmen der Wechselwirkung emittierten Photonen Photonenenergien aufweisen, die in den Absorptionsbereich des photovoltaischen Schichtbereichs der Solarzelle fallen. Durch geeignete Wahl des optisch aktiven Materials kann die Quantenausbeute für die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren und damit der Wirkungsgrad der gesamten Solarzellenanordnung merklich gesteigert werden.

**[0022]** Typischerweise sind Solarzellen nicht zuletzt aus Gründen des Schutzes vor äußeren Einflüssen mit einem Deckglas bzw. einer für das Sonnenlicht transparenten Deckschicht versehen. Infolgedessen bietet es sich an, die Wechselwirkungsschicht in Art dieser Deckschicht auszubilden, durch die der photovoltaischen Schichtbereich gegenüber äußeren Einflüssen geschützt gelagert ist. Erst die lösungsgemä ße Anordnung der Wechselwirkungsschicht in Form einer Matrix mit eingebetteten Nanopartikeln ermöglicht es, die Wechselwirkungsschicht beispielsweise resistent gegen Umwelteinflüsse, wie z. B. Feuchtigkeit

oder Chemikalien, oder auch mechanisch stabil genug in Bezug auf mechanische Belastungen, wie z. B. Windlast oder Schneedruck, auszubilden.

**[0023]** Ferner ist es von Vorteil, den photovoltaischen Schichtbereich, der zusammen mit den Elektroden die eigentliche Solarzelle bildet, an gegenüberliegenden Seitenflächen mit je einer lösungsgemäß ausgebildeten Wechselwirkungsschicht zumindest teilweise zu bedecken. Eine der beiden Wechselwirkungsschichten enthält dabei optisch aktives Material, in dem eine Down-Konversion erfolgt. Die andere der wenigstens zwei Wechselwirkungsschichten enthält optisch aktives Material, in dem eine Up-Konversion erfolgt. Die Wechselwirkungsschichten können jeweils mittelbar oder unmittelbar an die jeweiligen Seitenflächen des photovoltaischen Schichtbereichs vorgesehen sein. In vorteilhafter Weise bietet es sich an, jeweils zwischen den Wechselwirkungsschichten und dem photovoltaischen Schichtbereich eine Art Kontaktschicht einzubringen, die gewährleistet, dass die Photonen, die in der Wechselwirkungsschicht erzeugt werden, möglichst verlustfrei in den photovoltaischen Schichtbereich einkoppeln, und nicht, z. B. aufgrund ungünstiger Brechungsindexverhältnisse, an den entsprechenden Grenzflächen reflektiert werden.

**[0024]** So sei angenommen, dass jene Wechselwirkungsschicht, in der die Down-Konversion erfolgt, als Lichteintrittsschicht dient und somit dem Lichteinfall zugewandt angeordnet ist. Zudem ist es günstig die andere Wechselwirkungsschicht, in der die Up-Konversion stattfindet, rückseitig, d. h. dem photovoltaischen Schichtbereich abgewandt, mit einer Reflektorschicht zu versehen, an der die Photonen, die beispielsweise in der Up-Konversionsschicht erzeugt werden und in einen von der eigentlichen abgewandten Raumwinkelbereich emittiert werden, und/oder die einfallenden Photonen, die ohne Wechselwirkung alle Schichten durchlaufen, zumindest teilweise reflektiert werden, so dass diese Photonen den photovoltaischen Schichtbereich passieren bzw. erneut passieren können. Hierdurch lässt sich die Absorptionsrate und damit verbunden der Wirkungsgrad bei der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren merklich erhöhen. Diese Reflektorschicht kann entweder direkt auf der Wechselwirkungsschicht aufgebracht sein oder aber auch anderweitig bspw. nicht galvanisch.

**[0025]** Wie bereits erwähnt basiert die Wechselwirkung zwischen den einfallenden Photonen und dem optisch aktiven Material auf Ein- oder Mehrphotonenprozessen. So ist es besonders vorteilhaft, wenn die Down-Konversionsschicht derart ausgebildet ist, dass im Rahmen der Down-Konversion eines hochenergetischen Photons mehr als ein Photon mit einer passenden Energie für den photovoltaischen Schichtbereich erzeugt wird. Dies führt zu einer wei-

teren Erhöhung der Quantenausbeute und damit des Wirkungsgrades.

**[0026]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Wechselwirkungsschicht in einem Spektralbereich von 350 nm bis 1100 nm optisch transparent. Insbesondere kann durch die Wahl der Konzentration der Nanopartikel in der Glasmatrix erreicht werden, dass die Wechselwirkungsschicht genügend transparent ist und dass trotzdem hohe Quantenausbeuten realisiert werden können.

**[0027]** Die lösungsgemäße Solarzelle lässt sich in besonders vorteilhafter Weise mit einem Verfahren herstellen, das sich durch die folgenden Verfahrensschritte auszeichnet: In einem ersten Schritt wird die mindestens eine Wechselwirkungsschicht, die eine Matrixstruktur aufweist, in der optisch aktive kristalline Nanopartikel enthalten sind, bereitgestellt. In einem zweiten Schritt wird diese mindestens eine Wechselwirkungsschicht zumindest teilweise mittelbar oder unmittelbar auf einer technischen Oberfläche des photovoltaischen Schichtbereichs aufgebracht. Alternativ dazu besteht auch die Möglichkeit, die mindestens eine Wechselwirkungsschicht als Substrat zur Aufbringung des photovoltaischen Schichtbereichs zu verwenden.

**[0028]** Durch die lösungsgemäße Anordnung kristalliner, optisch aktiver Nanopartikel in einer Matrixstruktur können sowohl die optischen als auch mechanischen Eigenschaften der Wechselwirkungsschicht weitgehend unabhängig voneinander eingestellt werden. Dementsprechend gibt es eine Vielzahl von Verfahrensvarianten, die in den unterschiedlichsten Kombinationen von Matrixstruktur und Nanokristallen begründet sind.

**[0029]** In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird eine erste Wechselwirkungsschicht zumindest teilweise überdeckend mittelbar oder unmittelbar auf einer ersten technischen Oberfläche des photovoltaischen Schichtbereichs aufgebracht. Je nachdem, ob der photovoltaische Schichtbereich nebst Elektrodenanordnung, sprich die Solarzelle, bereits als eine Art Halffertigprodukt vorliegt, kann eine derartige Kombination mit der Wechselwirkungsschicht vorgenommen werden. Andernfalls lässt sich die Wechselwirkungsschicht als Substrat verwenden, auf dem die Herstellung der Solarzelle als solche möglich ist.

**[0030]** Anschließend wird eine zweite Wechselwirkungsschicht zumindest teilweise mittelbar oder unmittelbar auf einer zweiten technischen Oberfläche des photovoltaischen Schichtbereichs, die der ersten technischen Oberfläche gegenüber liegt, aufgebracht. Die Wechselwirkungsschichten bewirken jeweils eine Up-Konversion bzw. eine Down-Konversion von einfallenden Photonen derart, dass die emittierten Photonen ein für den photovoltaischen

Schichtbereich optimalen Energiegehalt aufweisen. Besonders bevorzugt ist in Einfallrichtung der Photonen eine Schichtabfolge der folgenden Art: Als erstes die Down-Konversionsschicht, dann der photovoltaische Schichtbereich und anschließend der Up-Konversionsschichtbereich.

**[0031]** In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird eine technische Oberfläche der ersten oder der zweiten Wechselwirkungsschicht zumindest teilweise mittelbar oder unmittelbar mit einer Reflektorschicht versehen. Insbesondere handelt es sich hierbei um eine technische Oberfläche einer Up-Konversionsschicht, die dem photovoltaischen Schichtbereich abgewandt ist. Dadurch kann erreicht werden, dass Photonen, die den photovoltaischen Schichtbereich ohne Wechselwirkung durchlaufen haben, wieder in diesen zurückreflektiert werden. Dies führt wiederum zu einer Erhöhung der Quantenausbeute und damit des Wirkungsgrades der gesamten Solarzellenanordnung.

**[0032]** In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird die mindestens eine Wechselwirkungsschicht in Form einer glaskeramischen Schicht bereitgestellt, in deren Glasmatrix optisch aktives Material in Form kristalliner Nanopartikel enthalten ist. Glaskeramiken weisen hervorragende mechanische, insbesondere thermomechanische, Eigenschaften auf. Zu nennen ist insbesondere der thermische Ausdehnungskoeffizient der glaskeramischen Schicht, der durch geeignete Dimensionierung in weiten Bereichen, sogar auf negative Werte eingestellt werden kann. Dies bietet besondere Vorteile, da der Ausdehnungskoeffizient der Glaskeramik an den anderer Materialien, mit denen die Glaskeramik verbunden werden soll, angepasst werden kann. Auf diese Weise können Spannungen aufgrund von Temperatur im Materialverbund vermieden werden, was zu einer Reduzierung der Schadensanfälligkeit führt.

**[0033]** Darüber hinaus können Glaskeramiken kostengünstig und in großen Dimensionen hergestellt werden, so dass beispielsweise Glaskeramiken, in denen Down-Konversion stattfindet, als Deckgläser für bereits bestehende Solarzellen/Solarmodule als Ersatz der bisher verwendeten Deckgläser eingesetzt werden können.

**[0034]** Besonders vorteilhaft ist es, die mindestens eine Wechselwirkungsschicht in Form einer Hochtemperaturglaskeramik bereitzustellen, so dass die Wechselwirkungsschicht als Substratmaterial eingesetzt werden kann, auf dem Halbleiterschichten, die den photovoltaischen Schichtbereich bilden, unmittelbar im Rahmen eines Herstellungsprozesses des photovoltaischen Schichtbereichs aufgebracht oder abgeschieden werden können. Der besondere Vorteil liegt hierbei in der hohen erzielbaren Quantenausbeute, da der Wechselwirkungsschichtbereich und

der photovoltaischen Schichtbereich optimal optisch gekoppelt sind, d. h. insbesondere ohne Luftspalte, an denen Photonen aus dem Wechselwirkungsschichtbereich reflektiert werden.

**[0035]** Des Weiteren ist es von Vorteil, zwischen mindestens einer Wechselwirkungsschicht und der technischen Oberfläche des photovoltaischen Schichtbereichs eine Zwischenschicht zur besseren optischen Ankopplung einzubringen, d. h. eine Anpassung der Brechungsindizes von Wechselwirkungsschicht und Solarzelle. Zwischenschichten, die einen derart ausgewählten Brechungsindex aufweisen, dass Photonen besser von der Wechselwirkungsschicht in den photovoltaischen Schichtbereich einkoppeln, erhöhen direkt die Quantenausbeute und damit wiederum den Wirkungsgrad der Solarzellenanordnung.

**[0036]** In einem besonders bevorzugten Verfahren wird die mindestens eine Wechselwirkungsschicht durch Herstellen einer Glasschmelze gewonnen, in die das optisch aktive Material in Form kristalliner Nanopartikel beigemischt wird. Beispielsweise eignet sich als Glasschmelze eine Schmelze aus Fluorit-Glas, der Barium- und Chlor-Ionen sowie Ionen aus der Gruppe der Seltenen Erden zugesetzt werden. Durch Temperaturbehandlung bilden sich in der Glasschmelze kristalline Nanopartikel aus, an denen zumindest ein Teil der Ionen aus der Gruppe der Seltenen Erden anhaftet bzw. in denen zumindest ein Teil der Ionen aus der Gruppe der Seltenen Erden eingebaut ist. Die Temperaturbehandlung wird in Nähe der Glasübergangstemperatur nicht notwendiger in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

**[0037]** Als Nanopartikel eignen sich beispielsweise mit Erbium-Ionen dotierte Nanokristalle, die im Rahmen einer Up-Konversionsschicht Photonen niedrigerer Energie in Photonen höherer Energie umwandeln. Zu Zwecken der Down-Konversion eignen sich bspw. Europium-Ionen, die Photonen höherer Energie im Rahmen von Einphotonenprozessen in niederenergetischere Photonen umwandeln. Fügt man der Glasschmelze ein Gemisch aus Europium- und Gadolinium-Ionen bei, so können Photonen höhere Energie in Photonen niedrigerer Energie im Rahmen so genannter Zweiphotonenprozesse umgewandelt werden.

#### Kurze Beschreibung der Erfindung

**[0038]** Die Erfindung wird nachstehend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen exemplarisch beschrieben. Es zeigen:

**[0039]** [Fig. 1](#) Stark schematisierte Anordnung einer erfindungsgemäßen Solarzelle gemäß dem ersten

Ausführungsbeispiel mit einem photovoltaischen Schichtbereich, der aus parallel zum Deckglas angeordneten Schichten besteht.

**[0040]** [Fig. 2](#) Stark schematisierte Anordnung einer erfindungsgemäßen Solarzelle gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel mit einem photovoltaischen Schichtbereich, der aus zur einfallenden Strahlung parallel angeordneten Schichten besteht.

#### Wege zur Ausführung der Erfindung, gewerbliche Verwendbarkeit

**[0041]** [Fig. 1](#) zeigt einen photovoltaischen Schichtbereich (1), der über zwei jeweils in den Schichten angeordneten Elektrodenanordnungen kontaktiert ist. Beispielsweise kann der photovoltaische Schichtbereich 1 durch einen je eine p-dotierte und eine n-dotierte Halbleiterschicht realisiert werden. An der Grenzfläche zwischen der p- und der n-dotierten Schicht, dem pn-Übergang, bildet sich eine Raumladungszone aus und es entsteht einer Potentialdifferenz über der Raumladungszone, die an den Elektroden in Form einer elektrischen Spannung abgreifbar ist.

**[0042]** Photonen  $h\nu$  mit einer Mindestenergie  $E_{\min}$  können in der Raumladungszone absorbiert werden, wobei ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband des Halbleiters gehoben wird. Auf diese Weise entsteht im Leitungsband ein frei bewegliches Elektron und im Valenzband ein frei bewegliches Loch. Pro absorbiertes Photon entsteht demzufolge ein Elektron-Loch-Paar. Dieses wird durch die sich am pn-Übergang ausbildende Potentialdifferenz räumlich getrennt. Das frei bewegliche Loch und das frei bewegliche Elektron wandern zu der einen bzw. zu der anderen Elektrode 2 und erzeugen einen elektrischen Stromfluss zwischen den Elektroden 2.

**[0043]** Die Elektrodenanordnungen 2 sollten in der in [Fig. 1](#) gezeigten Anordnung weitgehend transparent für die einfallenden Photonen  $h\nu$  sein. Beispielsweise können diese durch transparente ITO-Elektroden realisiert sein oder durch speziell strukturierte Elektroden, die den photovoltaischen Schichtbereich nicht ganzflächig bedecken, so dass Photonen in den photovoltaischen Schichtbereich einkoppeln können.

**[0044]** An die Elektroden 2 grenzen eine erste Wechselwirkungsschicht 3 sowie eine zweite Wechselwirkungsschicht 4 an. Vorzugsweise entspricht die Wechselwirkungsschicht 3 einer Down-Konversions-Schicht, in der hochenergetische Photonen derart mit der Down-Konversions-Schicht in Wechselwirkung treten, so dass ein oder mehrere Photonen niedrigerer Energie emittiert werden. Idealerweise liegt die Energie der emittierten Photonen im Absorptionsbereich des photovoltaischen Schichtbereichs 1.

**[0045]** Die Wechselwirkungsschicht **4** ist als Up-Konversions-Schicht ausgebildet, in der die Photonen  $h\nu$ , die eine zu niedrige Energie haben, um in der Wechselwirkungsschicht **3** oder im photovoltaischen Schichtbereich **1** absorbiert zu werden, im Rahmen eines Mehrphotonenprozesses zu einem zu höher energetischen Photonen umgewandelt werden. Diese Umwandlung erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst wird ein Elektron durch Absorption eines ersten niederenergetischen Photons in ein erstes Zwischenniveau gehoben, von dem es aus direkt oder nach Relaxation in ein weiteres Zwischenniveau durch Absorption eines weiteren, zweiten niederenergetischen Photons in ein noch höher gelegenes Energieniveau angehoben wird. Von dort aus fällt das Elektron in den Grundzustand zurück und emittiert ein höher energetisches Photon, das über genügend Energie verfügt, um im photovoltaischen Schichtbereich **1** ein Elektron-Loch-Paar zu erzeugen. Da die Emission des Photons in allen Raumrichtungen erfolgt, ist es besonders günstig, wenn an der Wechselwirkungsschicht **4** eine Reflektorschicht **5** angrenzt, die die Photonen, die in einen dem photovoltaischen Schichtbereich **1** abgewandten Raumwinkelbereich emittiert wurden, reflektiert, so dass diese ebenfalls den photovoltaischen Schichtbereich **1** durchlaufen können. Vorteilhaft wirkt sich eine solche Reflektorschicht **5** auch für Photonen aus, die zwar ausreichend viel Photonenenergie besitzen, aber dennoch nicht beim einmaligen Durchtritt durch die photovoltaische Schicht absorbiert worden sind. Durch die Reflektorschicht **5** werden diese Photonen erneut in Richtung der photovoltaischen Schicht **1** reflektiert.

**[0046]** Die lösungsgemäße Solarzellenanordnung bewirkt eine deutliche Erhöhung der Quantenausbeute bzw. des Wirkungsgrades einer Solarzelle. Die Wechselwirkungsschicht **3** kann insbesondere aus einer erfindungsgemäßen optisch aktiven Glaskeramik bestehen, die als Deckglas, anstelle der herkömmlichen Float- oder Einscheiben-Sicherheitsgläser, auf bereits bestehende Solarzellen/Solarmodule aufgebracht wird.

**[0047]** [Fig. 2](#) zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel für eine erfindungsgemäße Solarzelle. Der photovoltaische Schichtbereich **1** weist im Gegensatz zum ersten Ausführungsbeispiel eine zur Photoneinfallsrichtung parallele Schichtanordnung auf. Die Elektroden **2** sind gleichfalls parallel zur Photoneinfallsrichtung ausgebildet und angeordnet. Dies hat den großen Vorteil, dass an die Elektroden **2** keine Anforderungen hinsichtlich Transparenz gestellt werden müssen. Die Kombination einer solchen Solarzelle mit den erfindungsgemäßen Wechselwirkungsschichten erfolgt analog dem Ausführungsbeispiel 1. Auf die Erläuterung der bereits eingeführten Bezugszeichen wird oben stehend verwiesen.

#### Bezugszeichenliste

<b>1</b>	Photovoltaischer Schichtbereich
<b>2</b>	Elektroden
<b>3, 4</b>	Wechselwirkungsschichten
<b>5</b>	Reflektorschicht
<b><math>h\nu</math></b>	Einfallende Photonen

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- WO 03/079457 A1 [\[0010\]](#)

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Gibart et al., veröffentlicht in Jap. J. Appl. Phys; 35; 1996; 4401 [\[0011\]](#)



### Patentansprüche

1. Solarzelle mit wenigstens einem photovoltaischen Schichtbereich (1), der in diesen einfallende Photonen (6), deren Photonenenergie über eine Mindestphotonenenergie  $E_{\min}$  liegt, zumindest teilweise absorbiert und elektrische Ladungsträger in Form von Elektron-Loch-Paaren freisetzt, die innerhalb des photovoltaischen Schichtbereiches (1) räumlich trennbar und über wenigstens zwei mit dem photovoltaischen Schichtbereich (2) elektrisch verbundene Elektroden (2) unter Ausbildung einer elektrischen Spannung abgreifbar sind, sowie mit wenigstens einer den photovoltaischen Schichtbereich (1) zumindest teilweise überdeckenden Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4), in der zumindest ein Teil der einfallenden Photonen (6) einer Wechselwirkung unter Emission von Photonen höherer oder niedrigerer Photonenenergie als jener der einfallenden Photonen unterliegt, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wenigstens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) eine Matrixstruktur aufweist, in der lokal begrenzte Bereiche mit optisch aktivem Material, das die Struktur und Größe kristalliner Nanopartikel besitzt, vorgesehen sind, mit denen die einfallenden Photonen (6) in Wechselwirkung treten.

2. Solarzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrixstruktur amorph ist.

3. Solarzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrixstruktur eine Kunststoffmatrix ist.

4. Solarzellen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) eine Glasmatrix aufweisende Glaskeramik enthält.

5. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das optisch aktive Material Nanophosphore enthält.

6. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das optisch aktive Material Elemente der Seltenen Erden aufweist.

7. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das optisch aktive Material einen organischen Farbstoff aufweist.

8. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der photovoltaische Schichtbereich (1) einen von der Photonenenergie abhängigen Absorptionsbereich aufweist, und dass das optisch aktive Material derart gewählt ist, dass die im Rahmen der Wechselwirkung emittierten Photonen Photonenenergien aufweisen, die in den Absorptionsbereich des photovoltaischen Schichtbereiches (1) fallen.

9. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Wechselwirkungsschicht (3) in Art einer Deckschicht ausgebildet ist, durch die der photovoltaische Schichtbereich (1) gegenüber äußeren Einflüssen geschützt gelagert ist.

10. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der photovoltaische Schichtbereich (1) zwei sich gegenüberliegende Seitenflächen vorsieht, an denen mittel- oder unmittelbar jeweils eine Wechselwirkungsschicht (3, 4) zumindest die jeweilige Seitenfläche teilweise überdeckend anschließt, dass eine der wenigstens zwei Wechselwirkungsschichten (3) optisch aktives Material enthält, durch das im Wege der Wechselwirkung Photonen mit niedrigerer Energie emittierbar sind als jene Photonenenergie der einfallenden Photonen (6), und dass die andere der wenigstens zwei Wechselwirkungsschichten (4) optisch aktives Material enthält, durch das im Wege der Wechselwirkung Photonen mit höherer Energie emittierbar sind als jene Photonenenergie der einfallenden Photonen (6).

11. Solarzelle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die andere Wechselwirkungsschicht (4) mit einer Schicht beschichtet oder zu einer nicht galvanisch verbundenen Reflektorschicht (5) benachbart ist, die die Photonen höherer Energie und/oder die einfallenden Photonen (6) zumindest teilweise reflektiert.

12. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das optisch aktive Material derart ausgewählt ist, dass die Wechselwirkung mit den einfallenden Photonen (6) im Wege eines Ein- oder Mehr-Photonen-Prozesses erfolgt.

13. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) in einem Spektralbereich von 350 nm bis 1100 nm optisch transparent ist.

14. Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4), die eine Matrixstruktur aufweist, in der optisch aktive, kristalline Nanopartikel enthalten sind, bereitgestellt wird, und dass die mindestens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) zumindest teilweise mittelbar oder unmittelbar auf einer technischen Oberfläche des photovoltaischen Schichtbereiches (1) aufgebracht wird oder dass die mindestens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) als Substrat zur Aufbringung des photovoltaischen Schichtbereiches (1) dient.

15. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Wechselwirkungsschicht bereitgestellt wird, dass die erste Wechselwirkungsschicht zumindest teilweise mittelbar oder unmittelbar auf einer ersten technischen Oberfläche des photovoltaischen Schichtbereiches aufgebracht wird oder dass die erste Wechselwirkungsschicht als Substrat zur Aufbringung des photovoltaischen Schichtbereiches (1) dient und dass eine zweite Wechselwirkungsschicht zumindest teilweise mittelbar oder unmittelbar auf einer zweiten technischen Oberfläche der photovoltaischen Schicht (1) aufgebracht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine technische Oberfläche der ersten oder der zweiten Wechselwirkungsschicht zumindest teilweise mittelbar oder unmittelbar mit einer Reflektorschicht (5) versehen wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) in Form einer, eine Glasmatrix aufweisenden glaskeramischen Schicht bereitgestellt wird, in deren Glasmatrix optisch aktives Material in Form kristalliner Nanopartikel enthalten sind.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) in Form einer Hoch-Temperatur-Glaskeramik bereitgestellt wird, dass die Wechselwirkungsschicht als Substratmaterial dient, auf dem Halbleiterschichten, die den photovoltaischen Schichtbereich (1) bilden, unmittelbar im Rahmen eines Herstellungsprozesses des photovoltaischen Schichtbereiches (1), aufgebracht oder abgeschieden werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der mindestens einen Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) und der technischen Oberfläche des photovoltaischen Schichtbereiches (1) eine Zwischenschicht zur besseren optischen Ankopplung eingefügt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Wechselwirkungsschicht (3 und/oder 4) durch Herstellen einer Glasschmelze gewonnen wird, in die das optisch aktive Material in Form kristalliner Nanopartikel beigemischt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Glasschmelze eine Schmelze aus Fluorit-Glas gewählt wird, in die Barium- und Chlor-Ionen sowie Ionen aus der Gruppe der Seltenen Erden zugesetzt werden, und dass sich durch Temperaturbehandlung in der Glasschmelze kristalline Nanopartikel ausbilden, an denen zumindest ein Teil der Ionen aus der Gruppe der

Seltenen Erden anhaftet oder in denen zumindest ein Teil der Ionen aus der Gruppe der Seltenen Erden eingebaut ist.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass für eine Wechselwirkungsschicht, in der Photonen niedrigerer Energie in Photonen höherer Energie umgewandelt werden, Erbium-Ionen zugesetzt werden.

23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass für eine Wechselwirkungsschicht, in der Photonen höherer Energie in Photonen niedrigerer Energie im Rahmen eines Ein-Photonen-Prozesses umgewandelt werden, Europium-Ionen zugesetzt werden.

24. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass für eine Wechselwirkungsschicht, in der Photonen höherer Energie in Photonen niedrigerer Energie im Rahmen eines Zwei-Photonen-Prozesses umgewandelt werden, Europium- und Gadolinium-Ionen zugesetzt werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

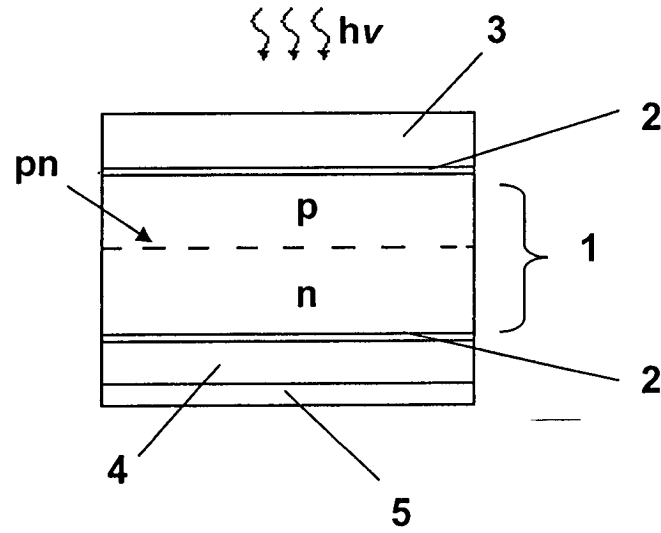


Fig. 1

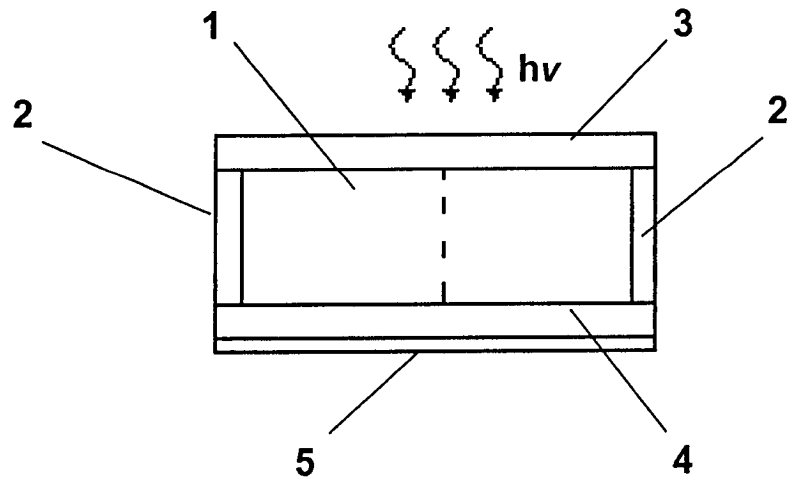


Fig. 2