



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN
Institut für Angewandte Photophysik

-

Theoretische Grundlagen
zur Vorbereitung des F-Praktikumsversuchs

Solarzelle

Janine Fischer

(geändert von Stefan Kraner am 12. Oktober 2012)

Inhaltsverzeichnis

1	Prinzip	1
2	Halbleiter	1
2.1	Charakteristische Eigenschaften von Halbleitern, Bandlücke	1
2.2	Dotierung	3
2.3	*Ergänzung: Elektronendichte im Halbleiter	5
3	Absorption	7
3.1	Spektrum der Sonne	7
3.2	Absorption in Halbleitern	8
3.3	Absorption und Bandlücke	8
3.4	Direkte und indirekte Halbleiter	10
4	Der p-n-Übergang	11
4.1	Thermisches Gleichgewicht	11
4.2	Diodenverhalten	12
5	Beleuchteter p-n-Übergang: die Solarzelle	15
5.1	Entstehung des Photostroms	15
5.2	Ersatzschaltbild einer Solarzelle	18
5.3	Kennlinie einer Solarzelle	19
6	Organische Solarzellen	20
7	Aktueller Stand der Forschung	22

1 Prinzip

Die Funktionsweise einer Solarzelle beruht auf dem *photovoltaischen Effekt*. Dieser beschreibt in einem Festkörper die direkte Umwandlung von Strahlung in elektrische Energie durch Absorption von Licht. Dafür müssen die folgenden drei Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Strahlung muss eingefangen werden (Absorption).
2. Die Lichtabsorption muss zur Anregung beweglicher negativer und positiver Ladungsträger führen.
3. Die Ladungen müssen getrennt werden.

Die Bedingungen 1 und 2 werden von halbleitenden Materialien erfüllt (z.B. Silizium oder GaAs). Zur Ladungstrennung wird ein Übergang zwischen zwei verschiedenen Halbleitern benötigt (p-n-Übergang).

2 Halbleiter

Siehe auch [Würfel, 2000].

2.1 Charakteristische Eigenschaften von Halbleitern, Bandlücke

Halbleiter besitzen im Vergleich zu Metallen eine geringere elektrische Leitfähigkeit. Im Gegensatz zu Isolatoren (z.B. Plastik) besitzen sie jedoch bei Raumtemperatur leitende Eigenschaften, die bei sehr niedrigen Temperaturen ($T \rightarrow 0K$) auf null abfallen. Die Leitfähigkeit von Halbleitern steigt tendenziell mit der Temperatur und der Beleuchtung (Photoleitung). Die Energie aus thermischer Anregung bzw. Licht wird benötigt um bewegliche Ladungsträger zu erzeugen, die für die Leitfähigkeit eines Materials notwendig sind. Typische Ladungsträgerkonzentrationen in Halbleitern bei Raumtemperatur liegen bei $10^{14} \dots 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Eine Erklärung dafür liefert das *Bändermodell* (Abb. 1).

2 Halbleiter

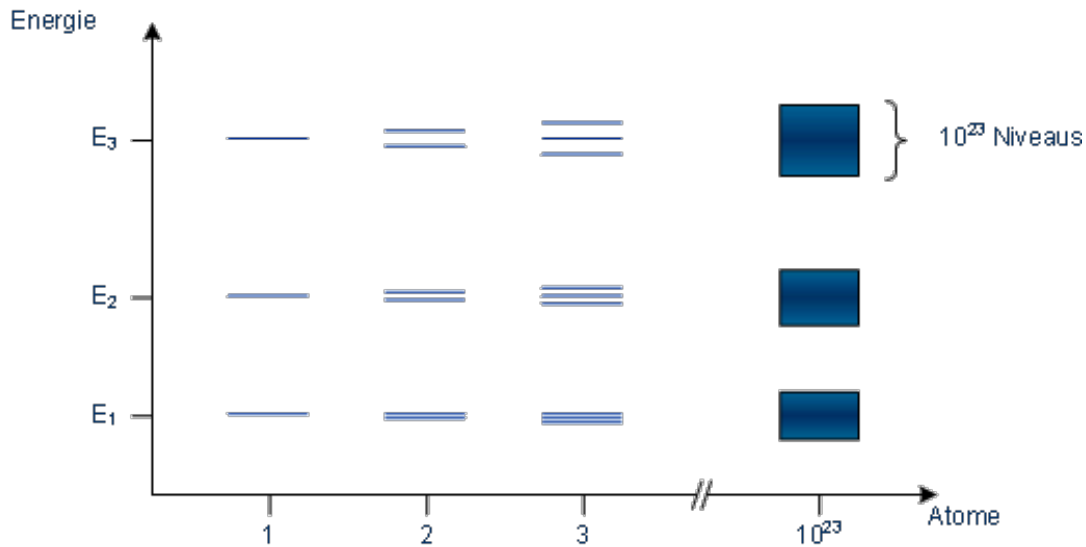


Abbildung 1: Zur Entstehung der Bänder im Festkörperkristall: Energiezustände in Abhängigkeit der Anzahl der Atome. Von <http://www.halbleiter.org/grundlagen/druck/>.

Das Bändermodell geht davon aus, dass die Elektronenenergien in einem Kristallgitter aus kontinuierlichen Energiebändern und verbotenen Bereichen, den *Bandlücken* bestehen. Die Bänder entstehen dadurch, dass – im Gegensatz zu einem isolierten Atom mit diskreten Energieniveaus für Elektronen – die Atome in einem Kristall einen so geringen Abstand zueinander haben, dass ihre Wellenfunktionen überlappen und die diskreten Energieniveaus in so viele Unterniveaus aufspalten, wie der Kristall Atome hat. In einem makroskopischen Festkörper entstehen dadurch so viele Zustände, dass sie lückenlos erscheinen. Die Abstände zwischen einzelnen Bändern nehmen zu großen Energien hin ab, sodass die Bänder einander überlappen können. Elektronen in unvollständig besetzten Bändern stehen viele unbesetzte Zustände lückenlos zur Verfügung, sodass sie die für den Stromfluss benötigte, zusätzliche Energie aufnehmen können und zur für Metalle typischen Leitfähigkeit des Materials beitragen. Ein unvollständig besetztes Band heißt daher *Leitungsband*, wobei die *Fermi-Energie* E_F die Energie des bei $T = 0K$ höchsten besetzten Zustands bezeichnet.

Im Gegensatz dazu sind Halbleiter oder Isolatoren bei $T = 0K$ nichtleitend, weil das äußerste Band voll besetzt ist. Man spricht dann vom *Valenzband*. Dieses ist durch eine Bandlücke der Breite E_g vom nächsthöheren Band, dem Leitungsband, getrennt. Die Fermi-Energie liegt in diesen Materialien innerhalb der Bandlücke und charakterisiert die Verteilung der Zustände auf Valenz- und Leitungsband. Ein Halbleiter ist dabei

2 Halbleiter

ein Isolator mit schmaler Bandlücke, bei dem Elektronen bereits bei geringer Anregung (thermisch, Licht) ins Leitungsband gelangen können. Dort können sie sich als negative Ladungen quasi-frei bewegen und somit eine geringe Stromleitung ermöglichen (Abb. 2). Ein Elektron im Leitungsband hinterlässt dabei im Valenzband eine Fehlstelle, die als *Loch* bezeichnet wird. Das Loch verhält sich wie ein positiv geladener Ladungsträger. Die Anregung führt also zur Erzeugung eines *Elektron-Loch-Paares*, wobei die Anregungsenergie mindestens so gross sein muss wie die Bandlücke E_g .

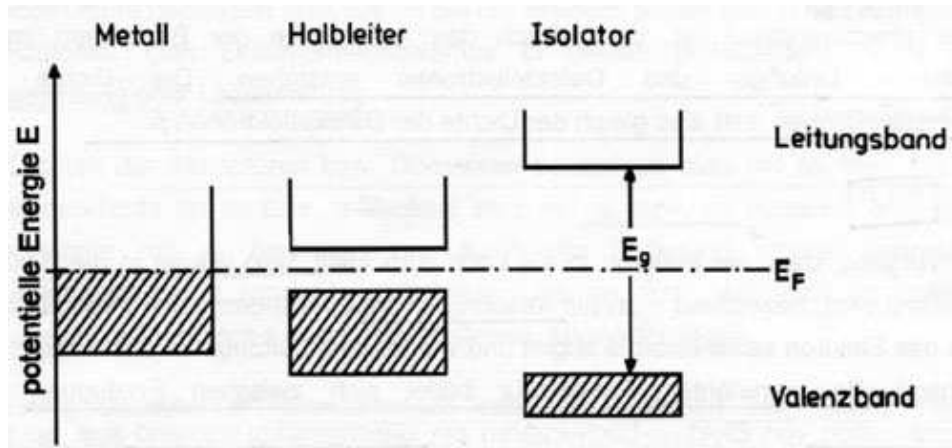


Abbildung 2: Bändermodell für verschiedene Leitungstypen: Im Metall überlappen Valenz- und Leitungsband, das Material ist leitfähig. Im Isolator sind Valenz- und Leitungsband durch eine Bandlücke der Breite E_g getrennt. Ein Halbleiter ist ein Isolator mit schmaler Bandlücke.

Die so entstandenen Ladungsträger relaxieren typischerweise sehr schnell (innerhalb von $10^{-12}s$) an die Bandkanten, wobei sie ihre Energie durch Stöße mit dem Gitter an dieses abgeben (*thermische Relaxation* als *Phononen*, s.a. Abb. 3).

2.2 Dotierung

Einer der bekanntesten Halbleiter ist Silizium, dessen Elektronenhülle vier Elektronen in seiner äußersten Schale besitzt. Im Siliziumkristall bildet jedes Außenelektron ein Elektronenpaar mit einem Außenelektron des Nachbaratoms. Baut man nun Atome mit fünf Außenelektronen (z.B. Phosphor) in den Siliziumkristall ein, so kann sich das überzählige Elektron leicht vom Phosphoratom lösen und bildet ein frei bewegliches Elektron (Abb. 4a). Das Phosphoratom bleibt in positiv geladener Form zurück, denn es benötigt fünf Außenelektronen um elektrisch neutral zu sein. Diese positive Ladung ist nicht

2 Halbleiter

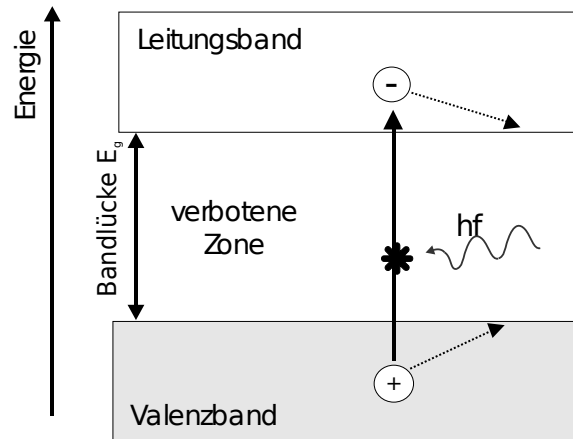


Abbildung 3: Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares durch Absorption eines Photons mit der Energie $h\nu$: Die Photonenenergie $h\nu$ muss größer sein als die Bandlücke E_g . Überschüssige Energie wird durch Relaxation an die Bandkanten abgegeben.

beweglich, da das Phosphoratom fest im Gitter sitzt, und trägt damit nicht zur Leitfähigkeit bei. Die Leitfähigkeit in Phosphor-dotiertem Silizium beruht fast ausschließlich auf den beweglichen Elektronen, die in diesem Fall als *Majoritätsladungsträger* bezeichnet werden. Man spricht von *Elektronenleitung* und *n-Dotierung* (nach den negativen Ladungsträgern). Thermisch angeregte Elektron-Loch-Paare sind in dotierten Materialien verhältnismäßig selten und dementsprechend heißen die wenigen freien Löcher im n-dotierten Halbleiter *Minoritätsladungsträger*.

Von *p-Dotierung* spricht man, wenn in den Siliziumkristall Atome mit drei Außenelektronen (z.B. Bor) eingebaut werden (Abb. 4b). In dem Fall wird das bei Bor fehlende Elektron vom Siliziumkristall nachgeliefert und es entsteht ein frei bewegliches Loch im Siliziumkristall. Das Bor bleibt in negativ geladener Form zurück, denn es ist nur mit drei Außenelektronen elektrisch neutral. Diese negative Ladung ist wiederum nicht beweglich, trägt also nicht zur Leitfähigkeit bei. Die Majoritätsladungsträger in Bor-dotiertem Silizium sind die beweglichen Löcher, man spricht daher von *Löcherleitung* und *p-Dotierung* (entsprechend der positiven Ladungsträger), während die wenigen Elektronen aus thermischer Anregung die Minoritätsladungsträger bilden.

Als Folge des Ladungsträgerungleichgewichts verschiebt sich durch die Dotierung die Fermi-Energie des Halbleiters gegenüber dem intrinsischen (d.h. undotierten) Halbleiter, und zwar in Richtung des Bandes, das die Majoritätsladungsträger enthält (siehe auch Abb. 10a).

2 Halbleiter

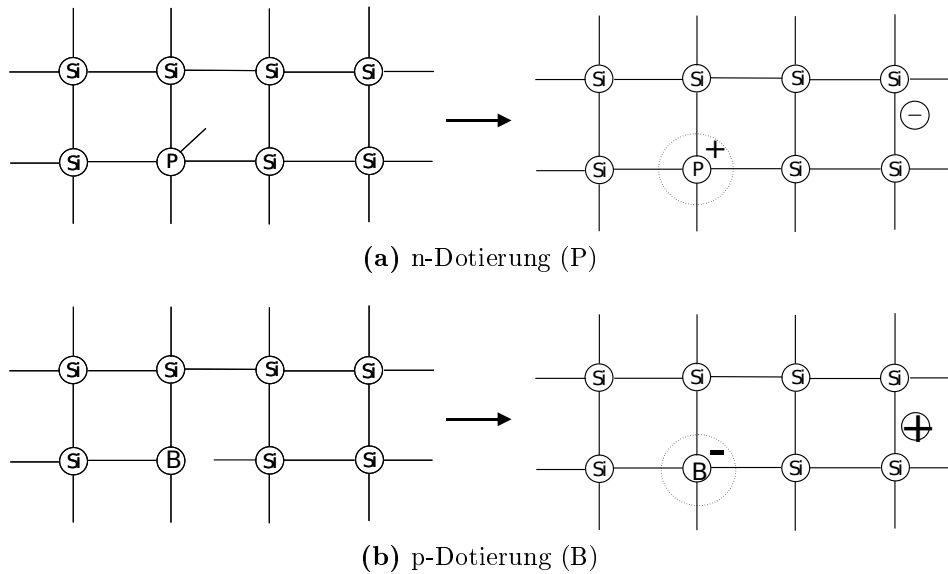


Abbildung 4: Dotierung in Silizium-Kristallen. In beiden Fällen bleibt das Dotieratom mit seiner Ladung fest, während der generierte Ladungsträger frei beweglich ist und zur Leitfähigkeit beiträgt.

Unabhängig von der Dotierung gilt stets die *Neutralitätsbedingung*, d.h. auch dotierte Halbleiter sind als ganzes elektrisch neutral. Im n-dotierten Halbleiter ist z.B. die Zahl von freien Elektronen gleich der Zahl positiv geladener Dotieratome; die Zahl der freien Löcher ist dagegen vernachlässigbar klein. Die Ladungsträgerdichten in dotierten Halbleitermaterialien können über 10^{18}cm^{-3} liegen.

2.3 *Ergänzung: Elektronendichte im Halbleiter

Die Dichte der Elektronen im Leitungsband eines Halbleiters ergibt sich damit aus der Dichte der Zustände im Material $D(E)$ und der Fermi-Verteilung $f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)+1}$ für Spin-1/2-Teilchen wie folgt:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} D(E) \cdot f(E) dE \quad (1)$$

mit der niedrigsten Energie des Leitungsbandes E_C . Die Zustandsdichte kann als Quotient von Zustandszahl und minimalem Zustandsvolumen aus der Unbestimmtheitsrelation abgeleitet werden (Herleitung siehe [Würfel, 2000, p. 50ff.]). Sie hängt nur von der

2 Halbleiter

Energie der Elektronenzustände ab. Für große Elektronenenergien E kann außerdem die $+1$ im Nenner der Fermi-Verteilung vernachlässigt werden (Boltzmann-Näherung). Im Gleichgewicht lässt sich die Elektronendichte im Leitungsband des Halbleiters bestimmen zu

$$n = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad (2)$$

mit der effektiven Zustandsdichte für Elektronen des Leitungsbandes

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}. \quad (3)$$

Für die unbesetzten Zustände in Valenzband – die Löcher – gilt äquivalent

$$p = \int_{E_C}^{\infty} D(E) \cdot [1 - f(E)] dE = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \quad (4)$$

mit der effektiven Zustandsdichte des Valenzbandes

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}. \quad (5)$$

Außerdem hängt das Produkt

$$n \cdot p = N_C N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (6)$$

nicht von der Lage der Fermi-Energie ab. Für intrinsische Halbleiter, deren Leitungselektronen aus dem Valenzband stammen ($n = p$), kann dann über

$$n \cdot p = n_i^2 = N_C N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (7)$$

mit der intrinsischen Dichte n_i die Lage der Fermi-Energie bestimmt werden, und zwar zu

$$E_F = \frac{1}{2}(E_V + E_C) + \frac{1}{2}k_B T \cdot \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right). \quad (8)$$

3 Absorption

3.1 Spektrum der Sonne

Die für Solarzellenmaterialien relevante Beleuchtung ist durch das Spektrum der Sonne gegeben, d.h. die Häufigkeit, mit der Photonen einer bestimmten Wellenlänge auftreten. Die spektrale Strahlungsleistung auf der Erde ist für verschiedene Bedingungen in Abb. 5 dargestellt.

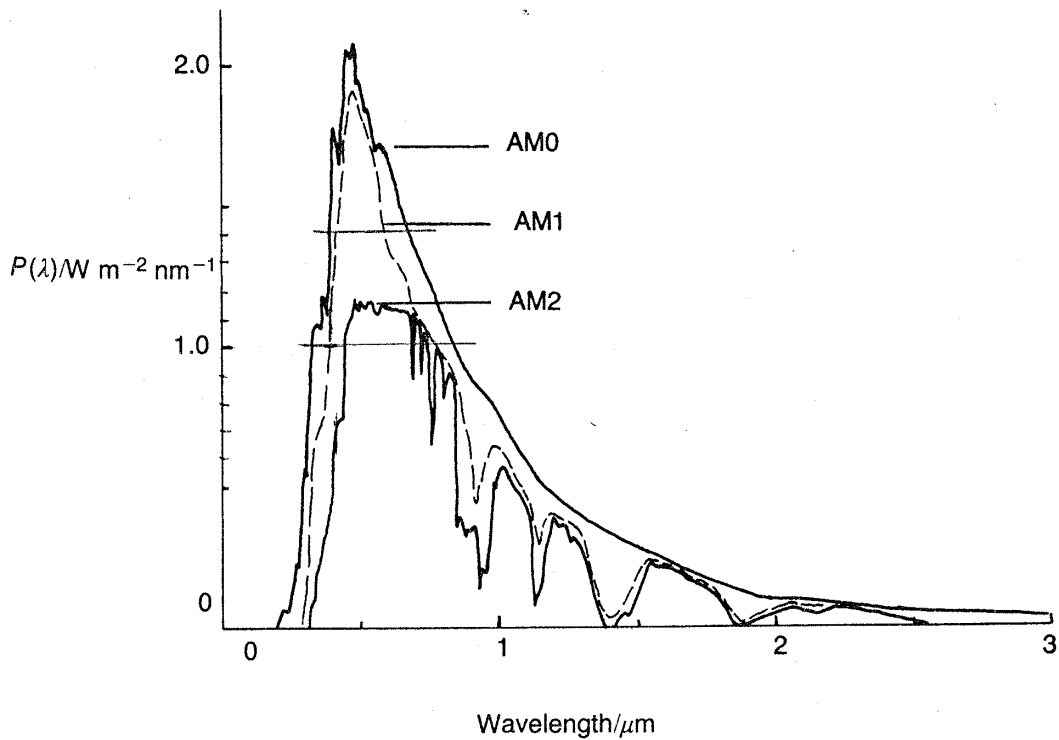


Abbildung 5: Spektrum Abhängigkeit des Sonnenlichts: AM0 (air mass zero) ist die außerhalb der Erde gemessene Strahlungsleistung; AM1 die durch Absorption und Streuung geschwächte Anteil, der die Erde erreicht, wenn die Sonne bei klarem Himmel im Zenit steht; tatsächliche Werte liegen aufgrund von Bewölkung und einer größeren Schichtdicke bei schräg einfallendem Strahl meist darunter.

3.2 Absorption in Halbleitern

Die Lichtabsorption wird beschrieben durch das Absorptionsgesetz

$$i(z) = (1 - R) \cdot i_0 \cdot e^{-\alpha x}, \quad (9)$$

mit der transmittierten Lichtintensität i beim Durchgang durch die Materie in Richtung x , der Reflektivität R , dem Absorptionskoeffizient α ($[\alpha] = 1/cm$) und der Intensität i_0 des einfallenden Strahls. Für effektive Absorption, d.h. i des transmittierten Lichtes klein, sollten α und x möglichst groß sein.

Die meisten der verwendeten Halbleiter haben im sichtbaren Spektralbereich ein sehr hohes Absorptionsvermögen α , so dass bereits dünne Schichten (nur wenige μm dick) ausreichen, um den größten Teil des Sonnenlichts zu absorbieren (Abb. 6). Eine Ausnahme macht das Silizium, bei dem die Absorption nur langsam mit der Photonenenergie ansteigt (indirekter Halbleiter, s.a. Abschnitt 3.4). Bei Si sind daher größere Schichtdicken nötig (bei einkristallinem Si etwa $300\mu m$). Sehr hohe Absorption wie in organischen Solarzellen erlaubt dagegen die Verwendung extrem dünner Schichten im Bereich $100nm$ (siehe auch Abschnitt 6).

3.3 Absorption und Bandlücke

Treffen Photonen genügend hoher Energie auf ein Halbleitermaterial, so werden Elektronen aus dem Valenzband über die Energielücke E_g ins Leitungsband angehoben. Photonen mit einer Energie $h\nu < E_g$ gehen verloren (vgl. auch Abb. 6). Für sie ist der Halbleiter transparent. Demnach müsste die Bandlücke für eine effektive Absorption eher klein sein.

Andererseits hat die Absorption von Photonen mit Energien größer als die Bandlücke zur Folge, dass die entstandenen Ladungsträger die Energie $h\nu - E_g$ durch Relaxation an die Bandkanten verlieren (s.a. Abb. 3), sodass nur die Energie der Bandlücke als potentielle Energie der Ladungsträger zur Verfügung steht. Die Energie pro absorbiertes Photon, die durch Ladungsträgertrennung potentiell für eine Solarzelle nutzbar ist, ist durch die Bandlücke nach oben begrenzt. Folglich unterscheidet sich der theoretisch erreich-

3 Absorption

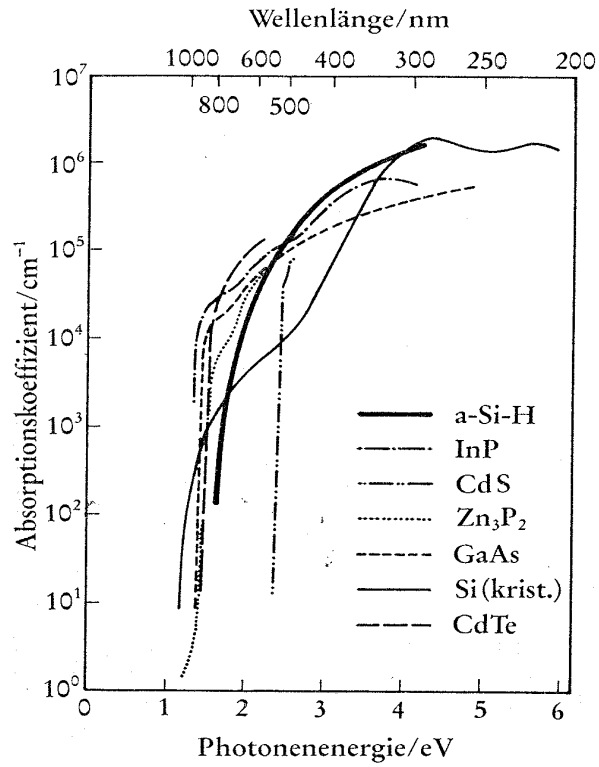


Abbildung 6: Spektrale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α für verschiedene Halbleiter: Der steile Abfall verdeutlicht die Breite der Bandlücke E_g des Materials, da Photonen mit $h\nu < E_g$ nicht absorbiert werden können.

bare Wirkungsgrad für verschiedene Halbleitermaterialien entsprechend ihrer Bandlücke (Abb. 7). Halbleitermaterialien mit einer Bandlücke von ca. $1,5\text{eV}$ sind für Solarzellen optimal geeignet.

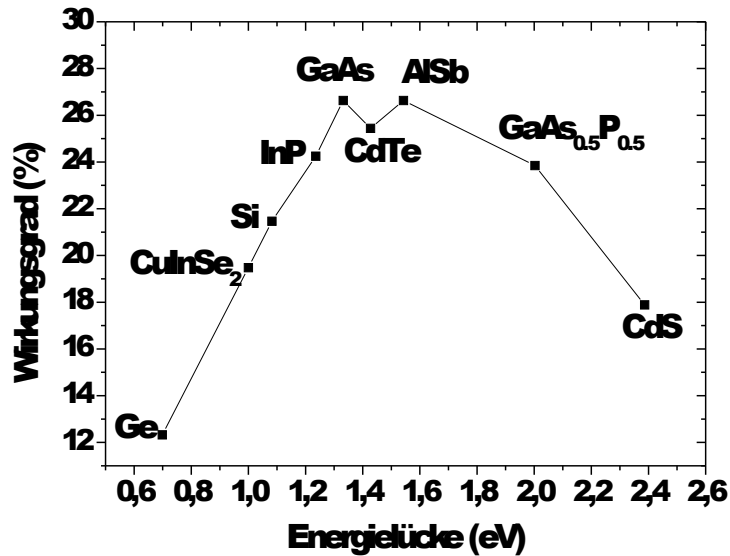


Abbildung 7: Theoretischer Wirkungsgrad für verschiedene Halbleiter.

3.4 Direkte und indirekte Halbleiter

Der Unterschied zwischen direkten und indirekten Halbleitern lässt sich gut im Impulsraum verdeutlichen (Abb. 8). Bei der Absorption eines Photons müssen Energie und Impuls erhalten bleiben. Bei einem direkten Übergang eines Elektrons vom Bereich des Maximums des Valenzbandes zum Minimum des Leitungsbandes bleibt der Impuls des Elektrons (äquivalent: Wellenzahlvektor) nahezu unverändert, da das Photon nur einen sehr kleinen Impuls besitzt (Abb. 8a). Nun gibt es jedoch Halbleiter, bei denen das Energieminimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes im Impulsraum verschoben liegen. Die Absorption eines Photons reicht hier nicht aus um den Elektronenimpuls zu ändern. In diesen Halbleitern ist für die Absorption eines Photons mit Energie wenig größer als die Bandlücke ein zusätzlicher Impuls nötig, der durch die Wechselwirkung mit einem Phonon erreicht wird (Abb. 8b). Da dieser Prozess ein 3-Teilchen-Prozess ist, ist er wesentlich unwahrscheinlicher als der direkte Übergang. Ein typischer indirekter Halbleiter ist Silizium, dessen Absorptionsquerschnitt aufgrund dessen um Größenordnungen kleiner ist als z.B. der von Galliumarsenid, welches ein direkter Halbleiter ist.

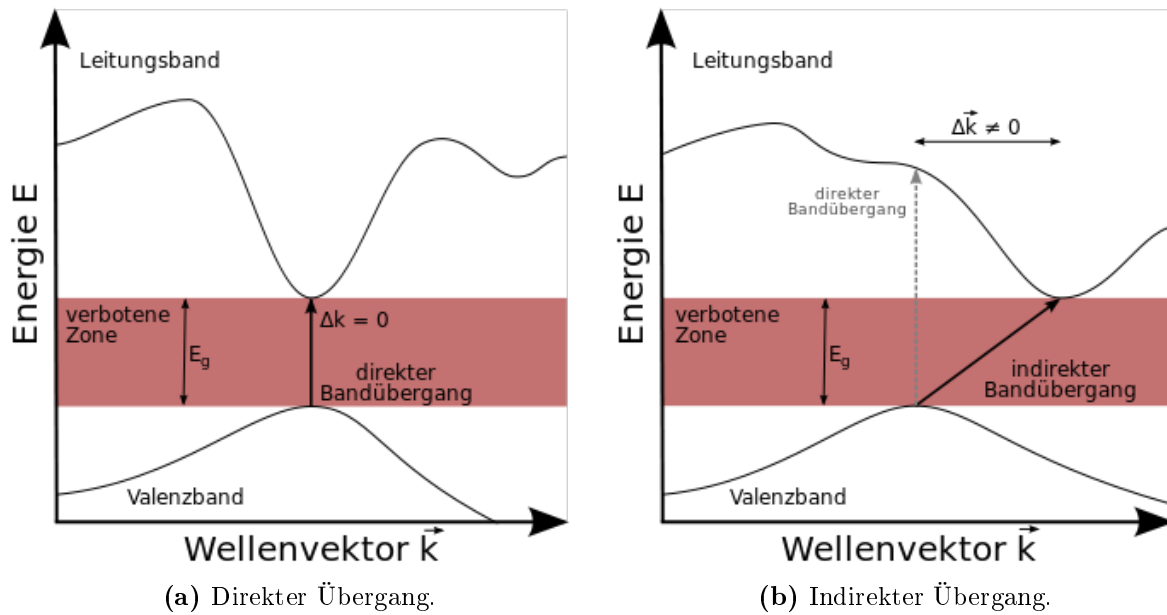


Abbildung 8: Energie der Elektronen eines Halbleiters als Funktion der Wellenzahl. Von <http://de.wikipedia.org/wiki/Halbleiter>.

4 Der p-n-Übergang

4.1 Thermisches Gleichgewicht

Bringt man einen p-dotierten und einen n-dotierten Halbleiter in Kontakt, diffundieren die Elektronen aus dem n-Gebiet und die Löcher aus dem p-Gebiet aufgrund des Konzentrationsgefälles in den jeweils anderen Bereich. Dabei löschen sich entgegengesetzt geladene, bewegliche Ladungsträger gegenseitig aus, sie *rekombinieren*. Es entsteht ein Bereich nahe des Übergangs, der wesentlich weniger freie Ladungsträger enthält als die weit entfernten Gebiete, die sogenannte *Verarmungszone* (Abb. 9).

In der Verarmungszone bleiben die geladenen Dotieratome (hier Bor bzw. Phosphor) zurück. Es entsteht ein positiv geladener Bereich im n-Halbleiter und ein negativ geladener Bereich im p-Halbleiter, die (fast) keine beweglichen Ladungsträger enthalten und zusammen als *Raumladungszone* (RLZ) bezeichnet werden (Abb. 10c). Gleichzeitig begründet die Raumladung einen Potentialunterschied (auch: Diffusionsspannung V_D , Abb. 10b) mit einer Bandverbiegung zwischen beiden Materialien. Dieser ist wiederum

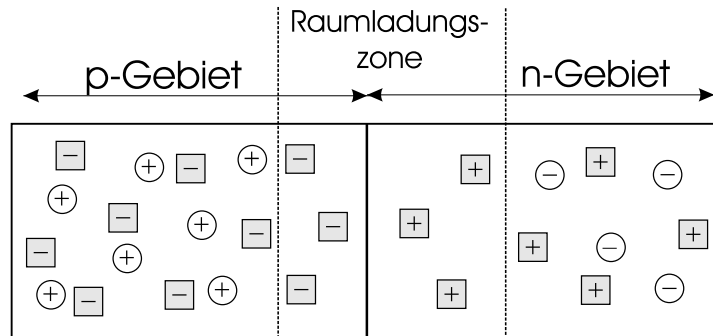


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines p-n-Übergangs im (Kreise: bewegliche Ladungsträger, Quadrate: ortsfeste Dotanden): In der Raumladungszone löschen sich die beweglichen positiven und negativen Ladungsträger gegenseitig aus, sodass nur ortsfeste, geladene Dotanden zurückbleiben, die ein lokales E-Feld ausbilden. Die äußeren Gebiete sind neutrale Gebiete mit gleicher Zahl an freien Ladungsträgern und ortsfesten, geladenen Dotanden.

die Ursache für einen Feldstrom (oder Driftstrom), der der Diffusion entgegenwirkt. Im Gleichgewicht sind Diffusion und Feldstrom im Grenzbereich der Materialien ausgeglichen, sodass kein äußerer Ladungsstrom messbar ist. Die RLZ ist mit der Verarmungszone identisch.

Die elektronischen Eigenschaften eines p-n-Übergangs sind in Abb. 10 zusammenfassend dargestellt.

4.2 Diodenverhalten

Legt man an den p-n-Übergang eine äußere Spannung so an, dass plus an der Seite des p-Halbleiters und minus an der des n-Halbleiters anliegt, so werden aus beiden Richtungen freie Ladungsträger in die Verarmungszone gedrückt. Die gleichnamigen Ladungsträger stoßen sich ab und ein Stromfluß durch die Verarmungszone wird möglich. Man spricht von Polung in *Durchlassrichtung* (Abb. 11a).

Beim Anlegen einer Spannung in entgegengesetzter Richtung werden Ladungsträger aus der Nähe der Verarmungszone zu den Kontakten gezogen. Die Verarmungszone wird breiter und es können keine neuen Ladungsträger mehr nachgeliefert werden. Es fließt nahezu kein Strom, man spricht daher von Polung in *Sperrrichtung* (Abb. 11b). Der p-n-Übergang ist in der Elektrotechnik als Diode bekannt, mit der diodentypischen Strom-

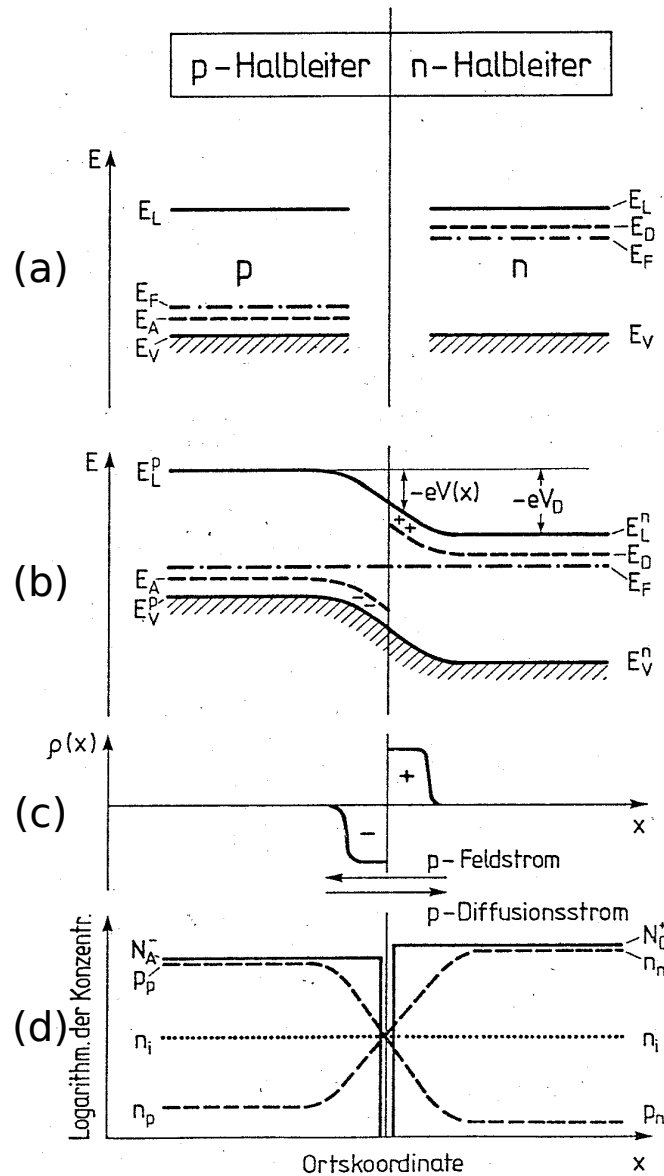
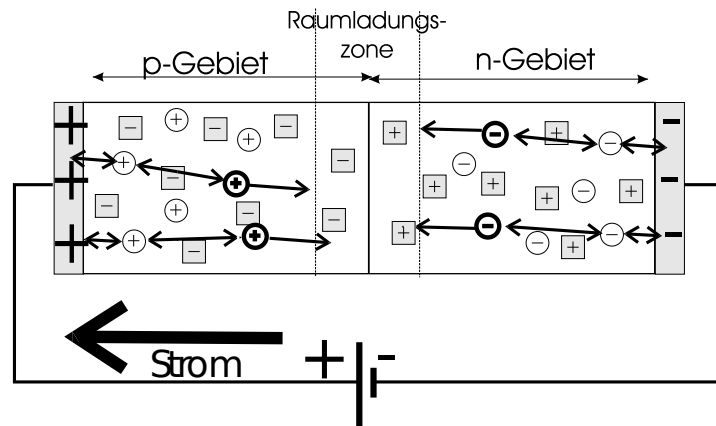
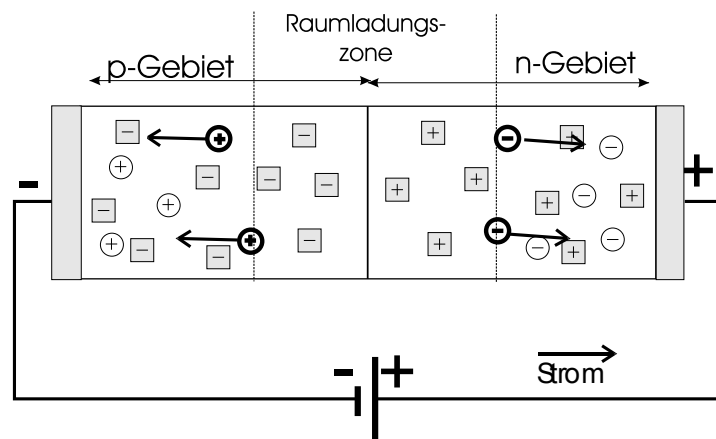


Abbildung 10: Energiebandmodell des p-n-Übergangs: (a) Bandmodell für p- und n-Seite für den gedachten Fall einer totalen Entkopplung, E_V/E_L - Ober-/Unterkante von Valenz-/Leitungsband, E_D/E_A Donator-/Akzeptorniveau, E_F - Fermi-Niveau; (b) im thermischen Gleichgewicht in einem realen Kristall müssen die Fermi-Niveaus am Dotierübergang gleich hoch liegen. Daraus ergibt sich eine Bandverbiegung in der Übergangszone, die durch das Potential $V(x)$ beschrieben wird, V_D ist die Diffusionsspannung der Diode im thermischen Gleichgewicht; (c) zeigt die Raumladung $\rho(x)$, die sich in der Verarmungszone ergibt; (d) beschreibt den qualitativen Verlauf der Konzentrationen von ionisierten Akzeptoren N_A^- und ionisierten Donatoren N_D^+ , von Löchern p und Elektronen n , sowie der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration n_i . Häufig sind Donatoren und Akzeptoren fast vollständig ionisiert. Aus [Ibach and Lüth, 1990].



(a) Durchlassrichtung



(b) Sperrrichtung

Abbildung 11: Diodenverhalten des p-n-Übergangs. (a) Bei Polung in Durchlassrichtung werden Ladungsträger in die Verarmungszone gedrückt, (b) in Sperrrichtung werden sie herausgezogen.

Spannungs-Kennlinie (Abb. 12).

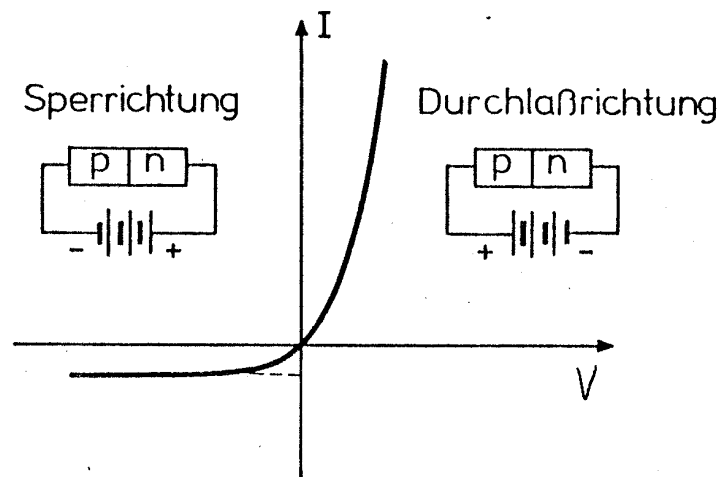


Abbildung 12: Kennlinie einer Diode.

Die Kennlinie einer idealen Diode wird beschrieben durch die Shockley-Gleichung:

$$I = I_S \cdot \left(e^{\frac{eU}{a \cdot k_B T}} - 1 \right),$$

mit dem Sättigungsstrom I_S , der angelegten Spannung U , dem Diodenidealitätsfaktor a , der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T . Der Sättigungsstrom hängt dabei wie folgt von der Temperatur T und Breite der Bandlücke E_g ab

$$I_S = I_{S0} \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T}},$$

wobei I_{S0} den Sättigungsstrom bei $T = 0K$ bezeichnet.

5 Beleuchteter p-n-Übergang: die Solarzelle

5.1 Entstehung des Photostroms

Wird der p-n-Übergang (ohne äußere Spannung) beleuchtet, werden durch Absorption zusätzliche Elektron-Loch-Paare erzeugt und der in Abschnitt 4.1 Gleichgewichtszustand gestört. Erfolgt diese Anregung in der Verarmungszone, wird das Elektron von der positiven Raumladung in Richtung n-Gebiet gezogen während das Loch von der ne-

gativen Raumladung in Richtung p-Gebiet gezogen wird. Das Elektron-Loch-Paar wird also in der Raumladungszone getrennt. Haben die Ladungsträger den jeweiligen Rand der Raumladungszone erreicht, so schieben sie andere Ladungsträger derselben Sorte vor sich her. Ist kein Verbraucher angeschlossen, dann stauen sich die Ladungen an den Kontakten, d.h. die Solarzelle erzeugt eine Spannung (vgl. Batterie). Wird ein Verbraucher angeschlossen, dann fließt ein Strom durch die gesamte Zelle und den Verbraucher hindurch, der sogenannte *Photostrom*.

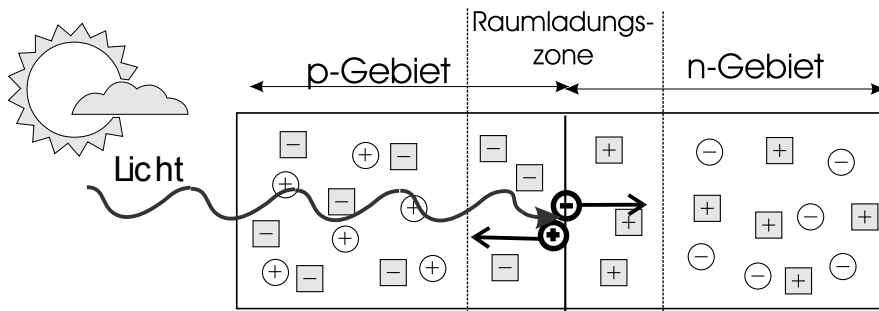


Abbildung 13: Ladungstrennung in der Raumladungszone.

Wird ein Photon außerhalb der Verarmungszone absorbiert, entsteht dort ein Ladungsträgerpaar, auf das zunächst keine Kraft wirkt. Die Ladungsträger werden durch die thermischen Schwingungen des Halbleiterkristalls umher gestoßen, d.h. sie führen willkürliche Bewegungen aus (Diffusion). Gelangen sie dabei "zufällig" in die Raumladungszone, dann werden sie dort getrennt und tragen auch zum Photostrom bei. Entscheidend für den Wirkungsgrad der Solarzelle ist, dass die angeregten Ladungsträger auf ihrem Weg in die Verarmungszone keine Störstellen (z.B. Fremdatome, Baufehler im Kristallgitter...) antreffen, bei denen sie festgehalten werden können bis sie rekombinieren.

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung des Photostroms liefert das Energieniveauschema (Abb. 14). Das Gefälle des Potentials in der RLZ und das damit verbundene elektrische Feld ist die Ursache für eine elektrische Kraft auf die Ladungsträger. Diese Kraft wirkt entsprechend der Ladung von Elektronen und Löchern in entgegengesetzte Richtung, sodass die Ladungsträgersorten getrennt werden. Löcher aus dem p-Gebiet (Majoritäten) können wegen der energetischen Barriere die Raumladungszone nicht durchdringen, photogenerierte Elektronen aus dem p-Gebiet (Minoritäten) hingegen werden von der Raumladungszone abgesaugt.

Die Potentialdifferenz ist charakterisiert durch die eingebaute Spannung U_D . Ohne Beleuchtung (d.h. im Gleichgewicht) fällt U_D ausschließlich über der Raumladungszone

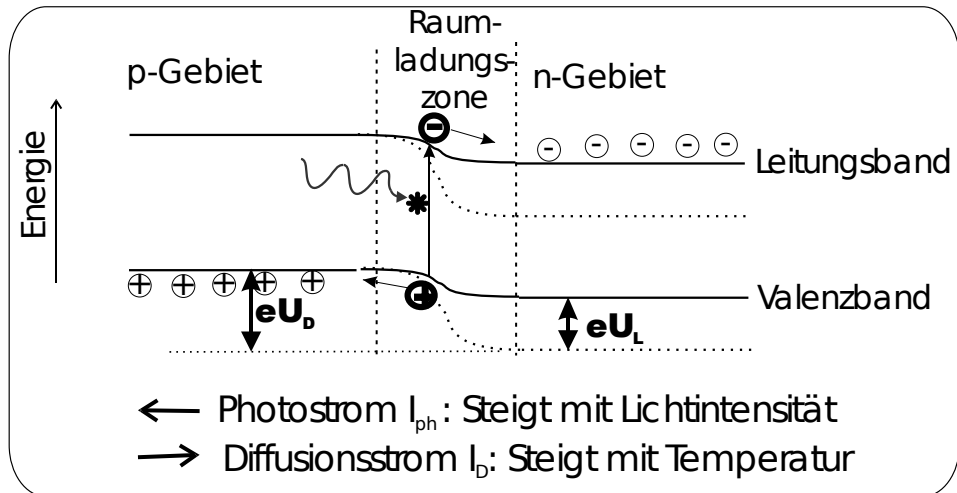


Abbildung 14: Energieniveauschema: Elektronen verhalten sich wie Steine, d.h. sie rollen nach unten, Löcher verhalten sich wie Luftblasen, d.h. sie steigen nach oben. Gepunktet: ohne Beleuchtung. Durchgezogene Linien: Energieniveaus unter Beleuchtung im Leerlauf (Strom kann nicht abfließen).

ab und kann nicht von außen abgegriffen werden (siehe auch Abschnitt 4.1 zum p-n-Übergang). Erst bei Beleuchtung wird U_D durch die zusätzlichen Ladungsträger, die in der RLZ getrennt werden, in eine außen an der Zelle abgreifbare Spannung, die (*Photo-*) *Leerlaufspannung* U_L erzeugt. Mit steigender Beleuchtungsintensität nimmt die Zahl der zusätzlichen Ladungsträgerpaare zu und damit auch die messbare Leerlaufspannung U_L , jedoch nimmt gleichzeitig die effektive Potentialbarriere ab, sodass sich U_L bei hoher Intensität an U_D annähert, aber diesen Wert nie übersteigt. Das lässt sich auch über die Diffusion erklären, denn je mehr zusätzliche Ladungsträgerpaare durch Beleuchtung erzeugt und an der RLZ getrennt werden, desto mehr Ladungsträger werden durch das Konzentrationsgefälle in die RLZ gedrückt, wo sie rekombinieren können. Der Diffusionsstrom, der dem Photostrom entgegengesetzt ist, steigt also mit der Anzahl der generierten Ladungsträger. Zudem nimmt der Diffusionsstrom mit der Temperatur zu. Entscheidend für die nutzbare Photospannung ist das Verhältnis aus Photostrom und Diffusionsstrom, d.h. je niedriger die Temperatur und je höher die Lichtintensität, desto größer U_L .

5.2 Ersatzschaltbild einer Solarzelle

Die ideale Solarzelle kann als eine Diode betrachtet werden, in der durch die Beleuchtung ein zusätzlicher Photostrom I_{Ph} ($I_{Ph} < 0$) generiert wird, und kann durch die um den Photostrom erweiterte Diodengleichung beschrieben werden:

$$I = I_{Ph} - I_S \cdot \left(e^{\frac{eU}{a \cdot k_B T}} - 1 \right).$$

In einer realen Solarzelle treten jedoch Verluste auf, die durch zusätzliche Widerstände im Schaltbild (Abb. 15) dargestellt sind. Die Solarzelle ist im wesentlichen eine Diode einem parallel geschalteten Stromgenerator, den der Photostrom I_{Ph} liefert. Eine von außen angelegte Spannung U wird um den Spannungsabfall IR_S am inneren Serienwiderstand R_S vermindert, der durch den Bahnwiderstand des Halbleitermaterials und der Kontakte verursacht wird. Ein Parallelwiderstand R_P beschreibt auftretende Leckströme an der nichtidealen n-p-Grenzfläche (z.B. durch Materialunreinheiten) bzw. Kurzschlüsse am Rande der flächenhaften Diode. Der Gesamtstrom einer nichtidealen Solarzelle ergibt sich damit zu

$$I = I_{Ph} - I_S \cdot \left(e^{\frac{e(U-IR_S)}{a \cdot k_B T}} - 1 \right) - \frac{U - IR_S}{R_P}$$

mit dem Serienwiderstand R_S und dem Parallelwiderstand R_P .

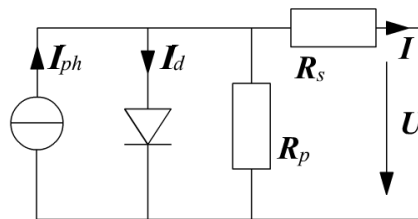


Abbildung 15: Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle: Die Diode mit dem Diodenstrom I_d wird erweitert um einen Generator, der den Photostrom I_{Ph} erzeugt, sowie je einen Parallel- und Serienwiderstand (R_P und R_S).

Aus der impliziten Gleichung ist erkennen, dass bereits ein geringer Serienwiderstand den Gesamtstrom beeinträchtigt. Bei größeren Werten von R_S wird auch der Photostrom reduziert. Die Verhinderung von Leckströmen und damit ein möglichst großer Parallelwiderstand kann die Verluste eingrenzen. In einer guten Solarzelle muss R_S klein sein und R_P groß. Die genauen Zusammenhänge zwischen Kennlinie und Wirkungsgrad werden im Folgenden besprochen.

5.3 Kennlinie einer Solarzelle

Die Strom-Spannung-Kennlinie einer Solarzelle ist in Abb. 16 für den beleuchteten und unbeleuchteten Fall dargestellt.

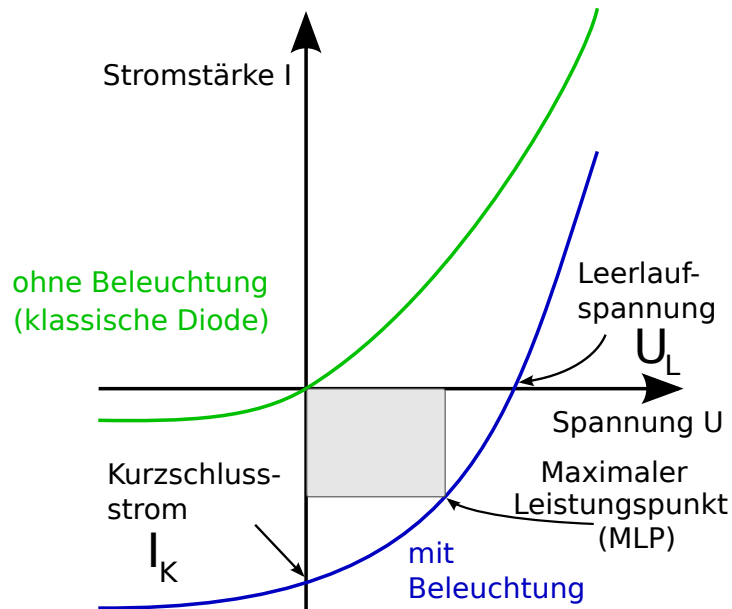


Abbildung 16: Kennlinie einer Solarzelle mit charakteristischen Punkten.

Aus der Kennlinie entnimmt man die Leerlaufspannung U_L , den Kurzschlussstrom I_K und den maximalen Leistungspunkt (MLP), bei dem die Leistung der Solarzelle $P = U_{MLP} \cdot I_{MLP}$ – repräsentiert durch die rechteckige Fläche unter dem Graphen – maximal wird. Ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung von Solarzellen ist der Füllfaktor FF , der sich bestimmt aus dem Quotienten der Leistung am MPP (Rechteckfläche) und der Rechteckfläche aus offener Klemmspannung U_L und Kurzschlussstrom I_K . Den Wirkungsgrad η einer Solarzelle bestimmt man aus der umgesetzten elektrischen Leistung P_{MLP} im Vergleich zur einfallenden Strahlungsleistung P_{ein} über:

$$\eta = \frac{|P_{MLP}|}{P_{ein}} = \frac{FF \cdot |I_K| \cdot U_L}{P_{ein}}$$

Die Kennlinie allein ermöglicht somit eine Aussage über die Effizienz der Solarzelle. Eine effiziente Solarzellen benötigt daher große Werte für Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung und Füllfaktor. Dabei ist die eingestrahlte Lichtleistung nur als Referenzwert zu verstehen und wird nicht als Anpassungsparameter behandelt. Die verschiedenen Verlustmechanismen, die die Energiegewinnung mit Solarzellen beschränken, sind in Abb.

17 dargestellt.

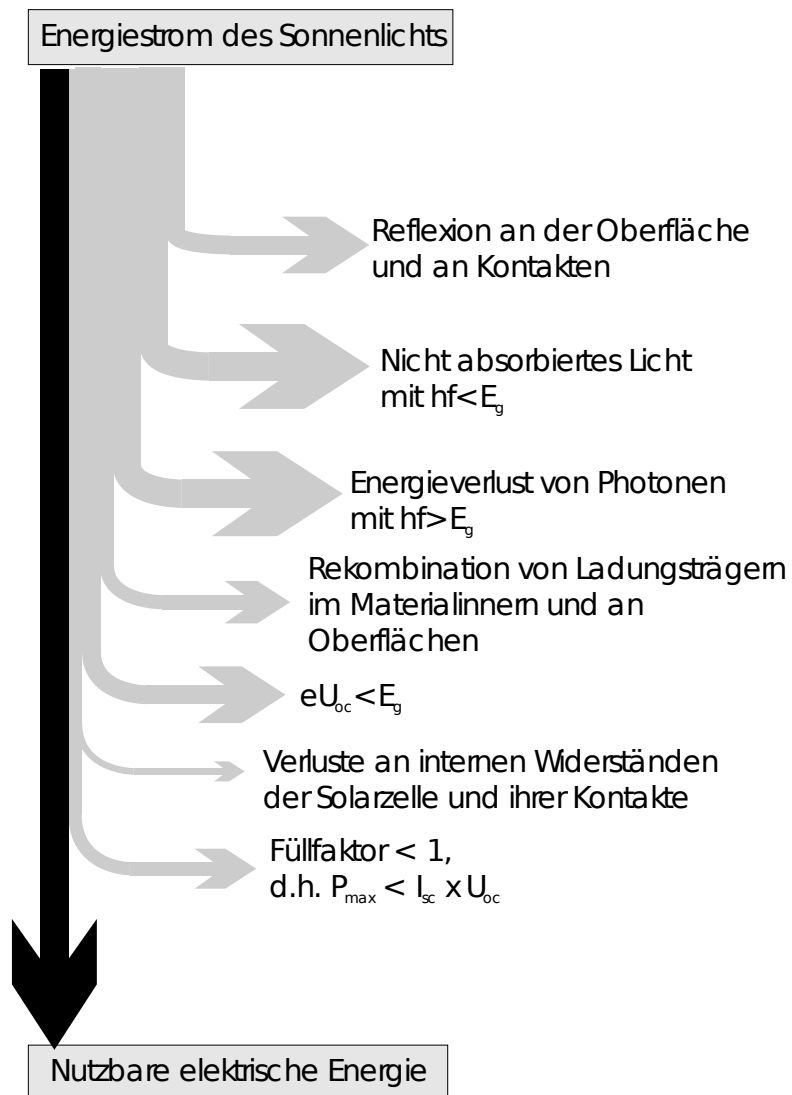


Abbildung 17: Verlustmechanismen in Solarzellen

6 Organische Solarzellen

(nach W. Tress: Die organische Solarzelle (2010).)

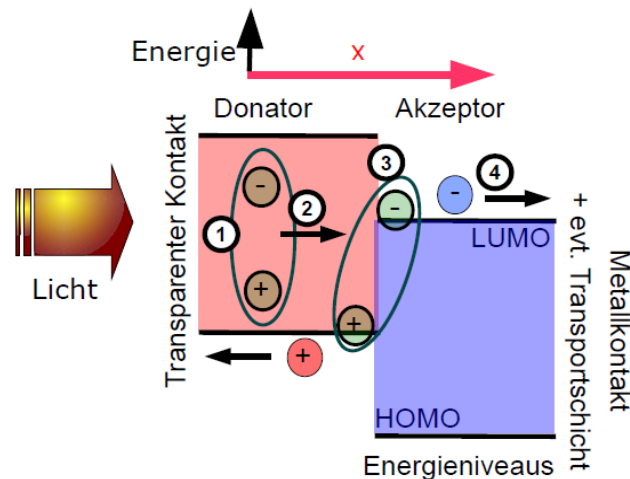
Organische Solarzellen unterscheiden sich von anorganischen, kristallinen Solarzellen (Silizium, Galliumarsenid,...) durch die Verwendung von organischen Materialien (Kohlenwasserstoffverbindungen wie z.B. Polymere), die über eine Delokalisation von Elektronen

über die Moleküle (sog. π -Systeme) halbleitende Eigenschaften aufweisen. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist gering, weshalb organischen Schichten meist amorph sind. Im Gegensatz zur Anorganik ist nach der Absorption eines Photons das erzeugte Elektronen-Loch-Paar nicht frei beweglich, sondern auf dem Molekül lokalisiert, es ist ein Anregungszustand des Moleküls, mit anderen Worten ein *Exziton*. Organische Materialien haben einen geringen Polarisierungseffekt, d.h. eine *kleine Dielektrizitätszahl* und somit starke Bindung des erzeugten Elektronen-Loch-Paares an das Molekül.

Der eigentliche Ladungsträgertransport geschieht über einen thermisch aktivierten und feldunterstützten Hüpfprozess (im Gegensatz zur klassischen Bandleitfähigkeit in anorganischen Halbleitern), da die Elektronenwellenfunktionen stark lokalisiert sind. Die *Beweglichkeiten* von Ladungsträgern sind daher wesentlich *geringer* ($< 10 - 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Vergleich zu Werten $> 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für kristalline anorganische Halbleiter). Dies ermöglicht die Verwendung sehr geringer Schichtdicken (100 nm), damit bei Spannungen, wie sie in Solarzellen auftreten, noch Strom fließen kann. Dafür ist wiederum ein *sehr großer Absorptionskoeffizient* des aktiven Materials notwendig, was bei vielen organischen Stoffen in gewissen Wellenlängenbereichen der Fall ist. Das so erzeugte Exziton hat eine sehr hohe Bindungsenergie (Differenz zum freien Elektronen-Loch-Paar, Werte $> 0.3 \text{ eV}$), die durch die Temperatur oder das Feld in der Schicht nicht aufgebracht werden kann, sodass das Exziton nicht getrennt wird.

Zur Exzitonentrennung wird ein Heteroübergang benötigt, d.h. ein anderes, benachbartes Molekül mit Orbitalenergien, die einen Ladungstransfer begünstigen (analog zu einem p-n-Übergang, siehe Abb. 18). Nach der Trennung am Heteroübergang befindet sich das Elektron auf dem sogenannten (Elektronen-)Akzeptormaterial und das Loch auf dem (Elektronen-)Donator, von wo die entstandenen Ladungsträger jeweils zu den Kontakten abtransportiert werden.

In der Regel erfolgt die Erzeugung der Exzitonen allerdings nicht im direkten Umfeld einer Grenzfläche. Um zu einem Heteroübergang zu gelangen, muss das Exziton über Diffusion eine gewisse Strecke zurücklegen, wobei die Diffusionslängen von Exzitonen in organischen Materialien sehr gering (ca. 10 nm) sind. Trifft es innerhalb seiner Lebensdauer auf keine Grenzfläche, relaxiert es. Deshalb werden die beiden Materialien in einer Mischschicht abgeschieden, wobei eine Phasenseparation mit Domänen im Bereich der Diffusionslänge angestrebt wird, sodass möglichst alle Exzitonen ein Heterointerface erreichen (Abb. 19). Dabei kann der Abtransport nur gut funktionieren, wenn die



Energieumwandlung:

- ① Exzitonengeneration durch Lichtabsorption
- ② Exzitonendiffusion
- ③ Dissoziation
- ④ Ladungsträgertransport/-extraktion

Abbildung 18: Exzitonentrennung am Heteroübergang.

Mischschicht noch geschlossene Pfade der einzelnen Materialien zulässt, da sonst erhebliche Rekombinationsverluste zwischen sich begegnenden Elektronen und Löchern auftreten.

7 Aktueller Stand der Forschung

Die Entwicklung der Photovoltaik hat in den letzten 30 Jahren viele Fortschritte erzielt und ist auf dem Weg sich auf dem Markt der erneuerbaren Technologien zur Energieversorgung zu etablieren. Dafür spielt die kontinuierliche Verbesserung der Effizienz eine wichtige Rolle (aktuelle Entwicklungen der Effizienzen unter <http://www.iapp.de/iapp/agruppen/osol/?download=Efficiencies.pdf>). In der anorganischen Photovoltaik sind die effektivsten Solarzellen nicht für die Massenproduktion geeignet, da die Grundmaterialien (oft Seltene Erden) nicht ausreichend verfügbar bzw. zu teuer sind. Siliziumsolarzellen sind derzeit für die Massenproduktion die geeignetsten, da Silizium in Form von Sand als Ausgangsmaterial quasi unendlich zur Verfügung steht. Dennoch geht der Trend zu-

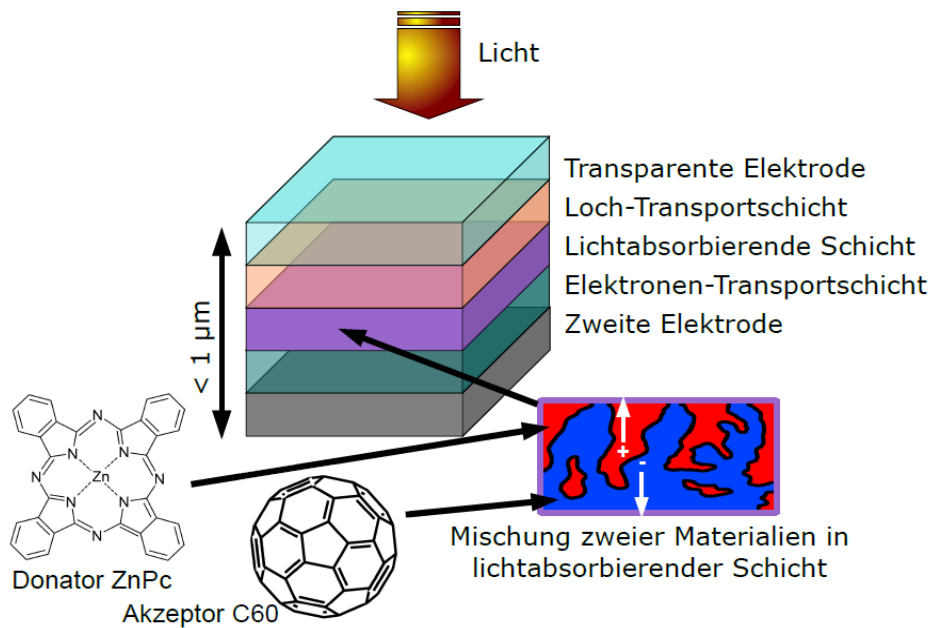
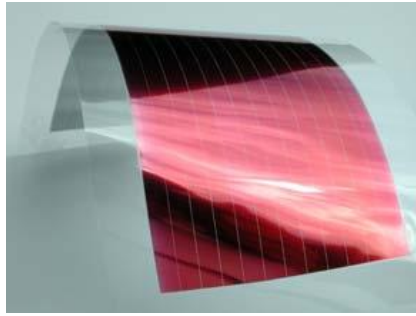


Abbildung 19: Schematische Darstellung der verschiedenen Schichten einer organischen Solarzelle mit einer Mischschicht aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc) und Fulleren (C₆₀) zur Exzitonentrennung. Wie in der Dünnschichttechnologie üblich werden die aktiven Schichten auf eine transparente Kontaktschicht aufgebracht (Glas mit transparentem, leitfähigem Oxid) und mit einer reflektierenden Elektrode abgeschlossen. Aufgrund der geringen Schichtdicken (10 – 100nm), die kleiner sind als die Kohärenzlänge des Lichtes, müssen Interferenzeffekte berücksichtigt werden, um die Absorption zu maximieren. Dies wird durch die Transportschichten, die als Abstandhalter dienen, realisiert.

7 Aktueller Stand der Forschung



(a) Flexibles Solarmodul, FhG ISE.



(b) Sun Bag mit Akku zum Aufladen mobiler Geräte, Konarka.

Abbildung 20: Erste kommerziell erhältliche Produkte aus der organischen Photovoltaik.

nehmend zu Si-Dünnschichttechnologien, die den kristallinen Si-Zellen insbesondere in den Herstellungskosten überlegen sind, bei vergleichbarer Qualität.

Ein junger Zweig der Photovoltaik basiert auf organischen Materialien, die zwar derzeit (noch?) nicht die Effizienzen der Anorganik erreichen, jedoch durch enorme Variabilität der Materialien sowie flexible Formen und Farben eine sehr große Produktvielfalt erwarten lassen. Die Herausforderungen dieses jungen Forschungsbereichs liegen hier insbesondere in der Steigerung der Effizienz und Lebensdauer mit anschließender Marktreife durch günstige Produktionskosten. Derzeit sind in diesem Bereich erste Nischenprodukte auf dem Markt (Abb. 20).

Literatur

[Ibach and Lüth, 1990] Ibach, H. and Lüth, H. (1990). *Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin.

[Würfel, 2000] Würfel, P. (2000). *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg · Berlin, 2nd edition.