



Technische Universität München

Walter Schottky Institut  
Zentralinstitut für Physikalische Grundlagen  
der Halbleiterelektronik

Lehrstuhl für Experimentelle Halbleiterphysik II, E25  
Prof. Martin Stutzmann

---

Fortgeschrittenen-Praktikum  
Versuch Nr. 50

# Photovoltaik

---

Autoren:

Martin Bayerl  
Rainer Janssen  
Roland Dietmüller

Betreuer:

Svetoslav Koynov  
Walter Schottky Institut  
Raum S306, Tel. 289-12765  
koynov@wsi.tum.de

Roland Dietmüller  
Walter Schottky Institut  
Raum S106, Tel. 289-12783  
dietmueller@wsi.tum.de

# INHALT

1. Bedeutung der Photovoltaik
2. Physik der Solarzelle
  - 2.1 Halbleiter
  - 2.2 Der belichtete Halbleiter
  - 2.3 Lokale Trennung von Ladungsträgern
  - 2.4 Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle
  - 2.5 Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle
3. Das Sonnenspektrum
4. Optimierungsbedingungen für den Wirkungsgrad
5. Solarzellen aus kristallinem Silizium
6. Solarzellen aus amorphem Silizium
7. Solarzellen aus ternären und quaternären Chalkopyriten (CIS:  $\text{CuInSe}_2$ , CIGS:  $\text{CuInGaSe}_2$ )
8. Solarzellen aus organischen Materialien
9. Versuchsanleitung und -durchführung
  - 9.1 Proben
  - 9.2 Reflexionsmessung
  - 9.3 U-I Kennlinien
  - 9.4 Lock-In-Verstärker
  - 9.5 Spektral aufgelöste Photoleitung

# 1. Bedeutung der Photovoltaik

Der Umsatz an Primärenergie durch die Menschen betrug 2004 weltweit  $4,6 \cdot 10^{20}$  J, an elektrischer Energie wurde 2004 weltweit  $6,3 \cdot 10^{19}$  J verbraucht (IEA). Die Steigerungsraten zwischen 1960 und 1994 betragen weltweit 3% pro Jahr bei der Primärenergie, 5% pro Jahr bei der elektrischen Energie. In den Industrieländern ist zwar keine erhebliche Steigerung des Energieumsatzes zu erwarten, aber die rasante wirtschaftliche Entwicklung in den bevölkerungsreichen Ländern China und Indien wird eine weitere Steigerung des weltweiten Energieverbrauchs verursachen.

Etwa 2/3 der elektrischen Energie wird aus fossilen Energieträgern gewonnen. Tabelle 1.1 zeigt die nach heutiger Erkenntnis wirtschaftlich nutzbaren Vorräte verschiedener Energieträger. Unter der Annahme einer Steigerungsrate von 3% pro Jahr und einem gleichbleibenden Anteil am Energieumsatz ist angeführt, wie lange die Vorräte der einzelnen Energieträger ausreichen.

Energieträger	heutiger Anteil	Reserven $10^{21}$ J	Ressourcen $10^{21}$ J	Reserven Jahre	mit Ressourcen Jahre
Kohle	0,232	20	117	65	125
Öl	0,342	9	14	34	58
Gas	0,196	6	7	38	57
Gas und Methanhydrat	0,196	6	55	38	104
Kernbrennstoff*	0,062	1	10	25	86
Kernfusion	0				

\*Ohne Brütertechnologie

Tabelle 1.1: Wirtschaftlich nutzbare Reserven und heute noch nicht wirtschaftlich nutzbare Ressourcen an Energieträgern und Zeit, bis sie verbraucht sind (Stand 2004, J.P. Gerling, F.-W. Wellmer, Chemie in unserer Zeit 39 (2005), 236)

Durch die Verbrennung fossiler Energieträger wird  $\text{CO}_2$  emittiert, welches zum Treibhauseffekt beiträgt.  $\text{CO}_2$  ist für kurzweilige Strahlung transparent aber absorbiert Infrarotstrahlung, wodurch die Abstrahlung der Erde verringert wird und sich somit die Temperatur erhöht. Nach dem IPCC-Bericht (International Panel on Climate Change) von 2007 liegt der globale mittlere Temperaturanstieg bei ca. 2 - 4 °C für die nächsten 100 Jahre. Negative Folgen dieser Klimaerwärmung sind unter anderem der Anstieg des Meeresspiegels um ca. 18 - 59 cm, mehr Wetterextreme wie Dürren, Stürme und Überschwemmungen. Wie aus den bisherigen IPCC-Berichten hervorgeht, sind die anthropogenen Ursachen der Klimaerwärmung mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit belegt. Abb. 1.1 zeigt den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre über die letzten Jahrtausende und insbesondere den drastischen Anstieg im letzten Jahrhundert.

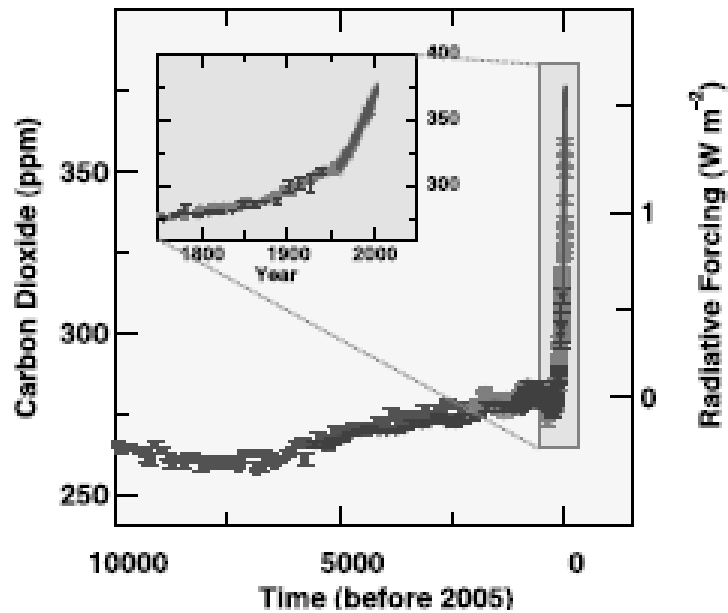


Abb. 1.1.: Entwicklung des CO<sub>2</sub>-Gehalts der Atmosphäre (IPPC)

Sowohl wegen des CO<sub>2</sub>-Problems als auch wegen der begrenzten Vorräte fossiler Energieträger muss die Menschheit ihren Energiebedarf durch andere Energieträger decken. Kernenergie ist, abgesehen von der Akzeptanz, aufgrund der limitierten Vorräte von Uran ebenfalls keine Alternative. Daher bleiben die regenerativen Energien als CO<sub>2</sub>-neutrale und unbegrenzt nutzbare Energieversorgung. Die Photovoltaik trägt in Deutschland zu 0,2% zur Elektrizitätserzeugung bei, der Anteil der gesamten regenerativen Energien in Deutschland liegt bei 10,2% (2005). Auch global ist der Anteil der Photovoltaik an der erzeugten elektrischen Energie noch sehr klein, allerdings beträgt die weltweite Steigerungsrate zurzeit über 50% im Jahr und wird bei der zukünftigen Energieerzeugung eine wichtige Rolle spielen. In Abb. 1.3. ist die Entwicklung der weltweit installierten Leistung von Photovoltaikanlagen zu sehen.

In Deutschland ließe sich unter alleiniger Nutzung von Dachflächen und Fassaden ca. 30% der elektrischen Energie aus Photovoltaikanlagen gewinnen. In Mitteleuropa und bei gängigen Silizium-Solarzellenmodulen sind die bei der Produktion entstandenen Energiekosten nach ca. 3 Betriebsjahren wieder erwirtschaftet, in Südeuropa nach ca. 1,5 Jahren. Die Kosten für Solarstrom aus Silizium-Solarzellen betragen unter den Sonneneinstrahlungsbedingungen in Deutschland zurzeit etwa 0,45 €/kWh, was etwa eine Zehnerpotenz höher als der Strom aus Kohlekraftwerken ist. Allerdings ist die Solarzellentechnologie eine vergleichsweise junge Energietechnologie, so dass die Preise für Solarzellen durch Massenproduktion und durch technologische Fortschritte, wie z.B. neue Materialien, weiter sinken werden. Strom aus fossilen Energieträgern wird sich dagegen aufgrund der Ressourcenknappheit verteuern. Außerdem gibt es bestimmte Anwendungen wie die Stromversorgung mobiler Geräte oder den Einsatz von netzunabhängigen Systemen in ländlichen Regionen, wo Solarzellen schon heute die günstigste Versorgungsmöglichkeit darstellt.

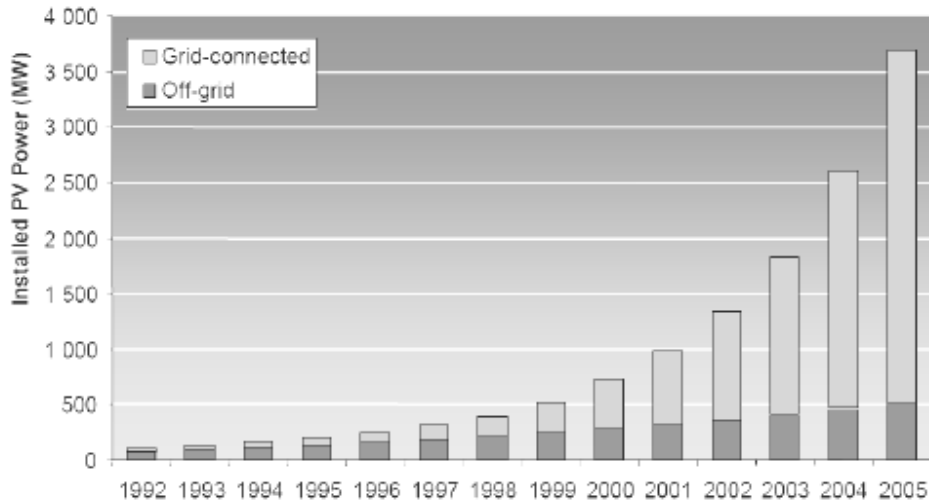


Abb. 1.3.: Entwicklung der akkumulierten installierten Leistung von Photovoltaikanlagen weltweit (IEA)

## 2. Physik der Solarzelle

Die photovoltaische Energieumwandlung beruht auf zwei physikalischen Mechanismen, die bei der Wechselwirkung von Licht mit halbleitenden Festkörpern auftreten:

- 1) Absorption von Photonen im Festkörper, also der Umwandlung eines Teils der Energie der Photonen in potentielle Energie von Ladungsträgern (innerer Photoeffekt).
- 2) Trennung von Ladungsträgern verschiedener Polarität mit Hilfe von internen elektrischen Feldern.

Für technische Anwendungen werden halbleitende Materialien verwendet, deren Bandlücken  $E_G$  im sichtbaren Bereich des Spektrums oder im nahen Infraroten liegen (1 bis 2 eV).

Der ausnutzbare Anteil der in ein photovoltaisches System eingestrahlten Energie ergibt sich damit aus der Zahl der photogenerierten Ladungsträger, die bis zu den Kontakten gelangen und dem nutzbaren Anteil der durch Photonenabsorption dazugewonnenen potentiellen Energie, die der Differenz der elektrischen Potentiale der Kontaktstellen entspricht.

### 2.1 Halbleiter

Ein anschauliches Bild zur Entstehung von Energiebändern und -lücken kann man über den wechselseitigen Einfluss von Atomen, die einander näher gebracht werden erhalten. Aufgrund der zunehmenden Wechselwirkung der Atome untereinander spalten die Orbitale auf und aus den bindenden und antibindenden Orbitalen entstehen Energiebänder. Die Valenzelektronen der Atome füllen diese Energiebänder dann bis zu einer bestimmten Energie auf. Zwischen den Bändern befindet sich die

Energielücke, in der keine Elektronenzustände erlaubt sind. Diese Aufspaltung der atomaren Niveaus bei abnehmender Distanz zwischen den Atomen zu Energiebändern ist in Abb. 2.1. anhand der  $sp^3$ -Hybridisierung bei tetrahedrisch gebundenen Halbleitern gezeigt. Ein anderer Weg zum Verständnis der Bandstruktur, auf den an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll, ist das freie Elektronengas und dessen periodische Störung durch ein Kristallpotential.

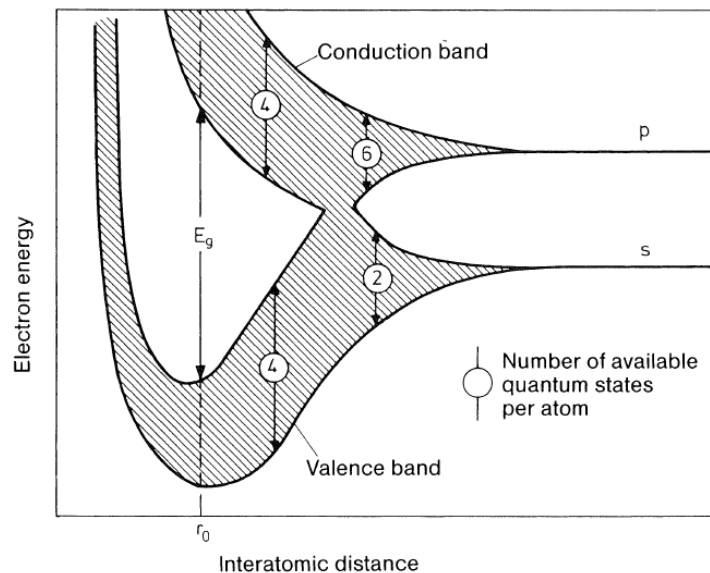


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Ausbildung von Energiebändern bei tetrahedrisch gebundenen Halbleitern,  $r_0$  zeigt den Atomabstand im Gleichgewicht an.

Je nachdem wie die Energiebänder in den jeweiligen Festkörpern mit Elektronen gefüllt sind und welchen Abstand die Energiebänder haben, haben die Festkörper unterschiedliche elektrische Eigenschaften. Ist ein Energieband vollständig besetzt, so verhält sich der Kristall wie ein Isolator, denn die Elektronen können sich nicht bewegen, da keine freien Zustände vorhanden sind welche die Elektronen besetzen könnten. Ist ein Energieband zur Hälfte gefüllt, so können die Elektronen sich bewegen und der Kristall ist ein Leiter. Von einem Halbleiter spricht man, wenn zwar ein Energieband vollständig gefüllt ist, der energetische Abstand des vollen Energiebandes, des sog. Valenzbandes, zum nächsthöheren leeren Energieband, des sog. Leitungsbandes, klein, also zwischen 0,3 eV und einigen eV ist. In Abb. 2.2 sind in einem Bandschema Metall, Isolator und Halbleiter gezeigt. Eingezeichnet ist auch die Fermi-Energie, welche diejenige Energie bezeichnet, bis zu der die Zustände bei  $T=0$  K mit Elektronen besetzt sind. Bei einem Halbleiter liegt die Fermi-Energie in der Bandlücke zwischen den Bändern.

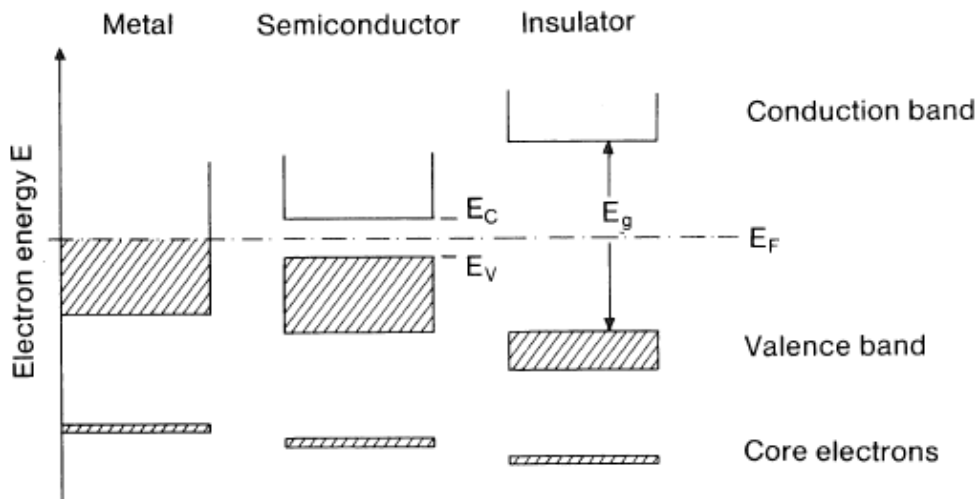


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung der Besetzung von Energiebändern durch Elektronen

Ein Photon mit einer Energie  $E_{\text{Photon}} > E_g$  kann in einem Halbleiter absorbiert werden und ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband anregen, was als direkter Absorptionsprozess bezeichnet wird. Zurück bleibt ein unbesetzter Zustand, ein sog. Loch, im Valenzband zurück, welches von Elektronen besetzt werden kann und somit zur Leitung beiträgt. Bei einem indirekten Absorptionsprozess ist außer dem Photon auch noch ein Phonon, also eine Gitterschwingung des Kristalls, mit der Energie  $E = \hbar\Omega$  nötig. Ein solcher Absorptionsprozess tritt bei einer indirekten Bandlücke auf, bei der das Maximum des Valenzbandes im reziproken Raum nicht den gleichen  $k$ -Wert wie das Minimum des Leitungsbandes hat. Abb. 2.3. a) zeigt einen direkten, Abb. 2.3 b) einen indirekten Absorptionsprozess.

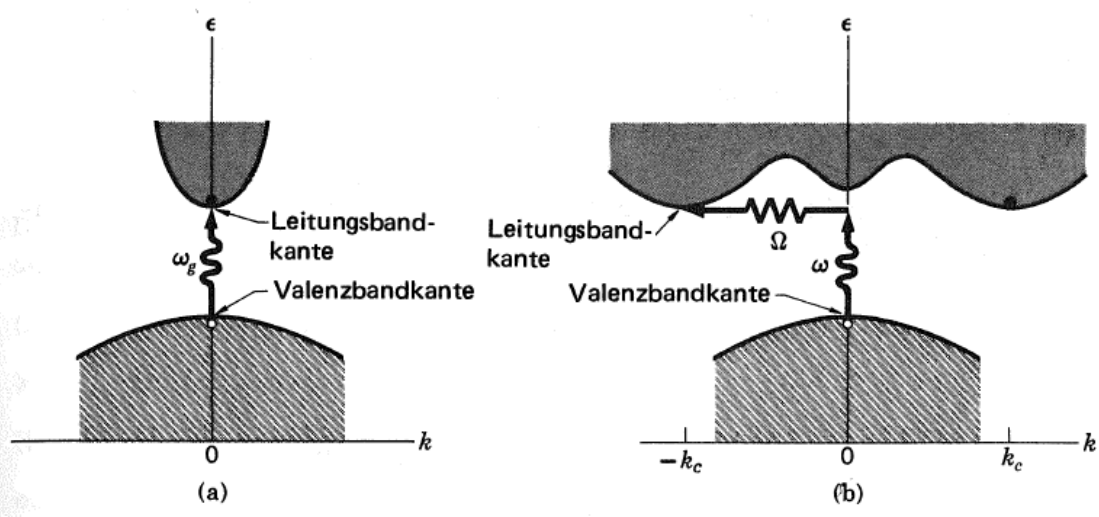


Abb. 2.3.: a) Direkter Absorptionsprozeß, b) indirekter Absorptionsprozeß

Den Leitungsmechanismus bei Halbleitern über durch Band-Band-Übergänge erzeugte Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband bezeichnet man als Eigenleitung. Daneben gibt es die Störstellenleitung, welche auftritt wenn elektrisch aktive Störstellen in einen Halbleiterkristall eingebaut werden. Durch das Einbauen, welches als Dotieren bezeichnet wird, von typischerweise  $10^{14}$ - $10^{18}$  Dotieratomen pro  $\text{cm}^3$  kann die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen erhöht werden.

Am Beispiel Silizium soll nun die Dotierung besprochen werden. Silizium ist ein vierwertiges Element und bildet in einem Siliziumkristall vier kovalente Bindungen mit seinen vier nächsten Nachbaratomen. Wird im Kristallgitter ein Siliziumatom durch ein fünfwertiges Atom, wie Phosphor, ersetzt, so bilden sich vier kovalente Bindungen aus und ein Valenzelektron des Fremdatoms bleibt übrig (Abb. 2.4. a)). Fremdatome, die ein Elektron abgeben, nennt man Donatoren. Der Kristall bleibt als Ganzes neutral, es bilden sich jedoch durch den Überlapp der Elektronenwellenfunktionen der Fremdatome ein „Störband“, welches durch die überschüssigen Elektronen besetzt wird (Abb.2.5 ). Diese Elektronen können durch die Aufwendung einer kleinen Energie in der Größenordnung der thermischen Energie bei Raumtemperatur ins Leitungsband angeregt werden und stehen dort für den Stromtransport zur Verfügung.

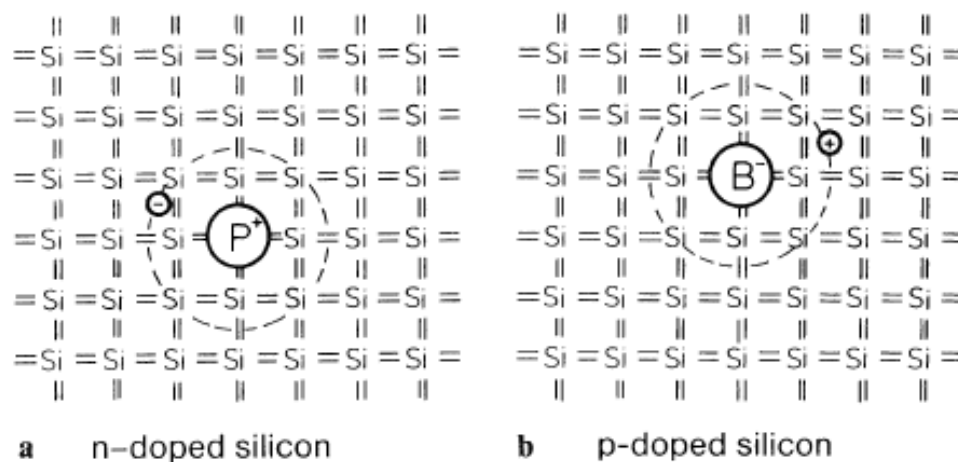


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung des Effektes eines Donors (a) und eines Akzeptors (b) in einem Silizium-Kristall

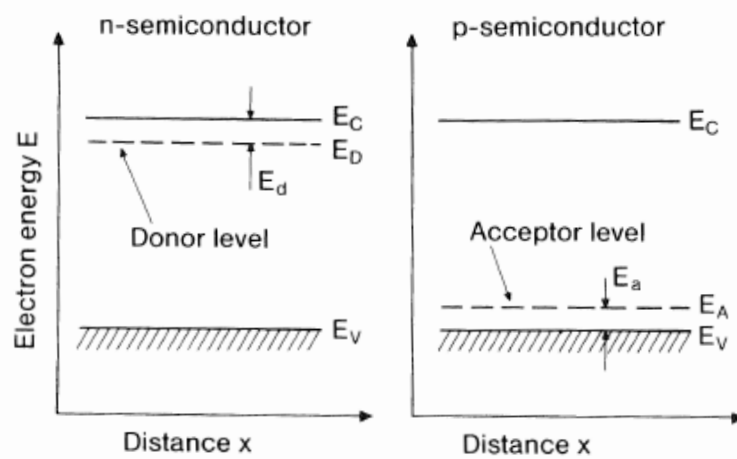


Abb. 2.5.: Qualitative Position der Donator- und Akzeptorniveaus in einem Halbleiter.

Es kann statt einem fünfwertigen Atom auch ein dreiwertiges Atom wie z.B. Bor in den Siliziumkristall eingebaut werden (Abb. 2.4.b)). Diese dreiwertigen Fremdatome werden Akzeptoren genannt. Sie besitzen eine Bindungslücke, d.h. ein Loch. Um die kovalenten Bindungen zu den Nachbaratomen zu vervollständigen, können sie leicht Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen. Dort trägt das Loch dann zum Ladungstransport bei.



## 2.2 Der belichtete Halbleiter

Trifft Strahlung, die sich im Medium Luft (Brechungsindex  $n_0=1$ ) ausbreitet, auf einen Festkörper (Brechungsindex  $n_1$ ), so wird aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes ein Teil reflektiert und der Rest in den Festkörper eingekoppelt.

$$I(h\nu) = I_0 (1 - R(h\nu)), \quad (2.1)$$

mit

$$R(h\nu) = \left( \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (2.2)$$

$I_0$  ist die einfallende Energieflußdichte,  $I(h\nu)$  der von der Energie  $h\nu$  (Lichtfrequenz  $\nu$ ) des einfallenden Lichts abhängige Anteil der Energieflußdichte, der in den Festkörper eindringen kann. Für dünne Schichten, bei denen die Phasenbeziehung der Welle zwischen Eintritts- und Austrittsfläche erhalten bleibt (Kohärenzlänge des Lichts  $\gg$  Schichtdicke), ergeben sich zudem Interferenzerscheinungen. Zur Beschreibung der Absorption eines Photons der Energie  $h\nu$  wird der energieabhängige Absorptionskoeffizient  $\alpha(h\nu)$  eingeführt. Die Dämpfung der elektromagnetischen Strahlung im Halbleiter ergibt sich also zu

$$I(x, h\nu) = I_0 (1 - R(h\nu)) \exp(-\alpha(h\nu) x) \quad (2.3)$$

Abb. 2.6 zeigt die Photonenenergieabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten für einige Halbleiter, die in Solarzellen eingesetzt werden.

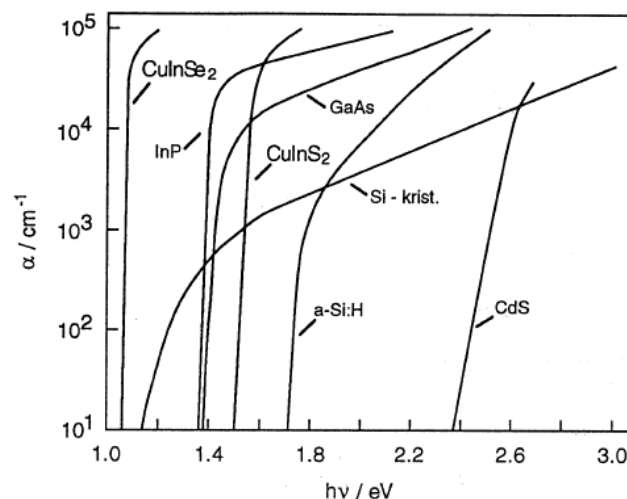


Abb. 2.6: Photonenenergieabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten

Für Halbleiter mit direkter Bandlücke ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{GaAs}$ ) ergibt sich ein starker Anstieg von  $\alpha$  für Photonenenergien, die größer als die Bandlücke sind, während für Halbleiter mit indirekter Bandlücke ( $\text{Si}$ ) ein schwächerer Anstieg erfolgt.

Tabelle 2.1 zeigt den Absorptionskoeffizient und die Eindringtiefe (Ort im Halbleiter, an dem die Lichtintensität auf 1/e des Ursprungswerts abgefallen ist) für eine Photonenenergie von  $h\nu = 2,2 \text{ eV}$ .

Halbleiter	CuInSe <sub>2</sub>	c-Si	GaAs	a-Si:H
$\alpha(h\nu=2,2\text{eV}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\approx 10^6$	$6 \times 10^3$	$5 \times 10^4$	$2 \times 10^4$
x	10 nm	2 $\mu\text{m}$	0,2 $\mu\text{m}$	0,5 $\mu\text{m}$

Tabelle 2.1: Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und Eindringtiefen x verschiedener Halbleiter bei  $h\nu = 2,2 \text{ eV}$

Zur effektiven Absorption des Lichts in kristallinem Silizium sind also Schichtdicken von mehr als 100  $\mu\text{m}$  nötig, während für amorphes Silizium und GaAs ein vergleichbarer Absorptionseffekt schon bei Dicken von etwa 1  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Dies demonstriert die Bedeutung der Verwendung stark absorbierender Halbleiter für die Solarenergienutzung. Die Materialkosten lassen sich so deutlich verringern.

Bei der Absorption eines Photons der Energie  $h\nu$  in einem Halbleiter mit  $E_G < h\nu$  wird die Energie des absorbierten Lichtquants zur Anhebung eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband verwendet. Der dem Elektron zugeführte Energiebetrag lässt sich aufteilen in einen kinetischen ( $h\nu - E_G$ ) und einen potentiellen Anteil  $E_G$ .

In Wechselwirkung mit Gitteratomen und mit anderen Elektronen gibt das photogenerierte Elektron in sehr kurzer Zeit ( $10^{-13} \text{ s}$ ) kinetische Energie ab, es thermalisiert an die Leitungsbandkante und das Gitter erwärmt sich (siehe Abb. 2.7 a).

Der Umkehrprozess zur Ladungsträgergeneration ist die Rekombination, durch die Ladungsträger unter Verlust ihrer potentiellen Energie vom Zustand höherer zu Zuständen geringerer Energie übergehen. Generell lassen sich Rekombinationsprozesse einteilen nach den energetischen Niveaus, zu denen die Übergänge stattfinden, in Band-zu-Band Rekombinationen und Rekombinationen mit Beteiligung von Störstellen und Defekten (siehe Abb. 2.7 b).

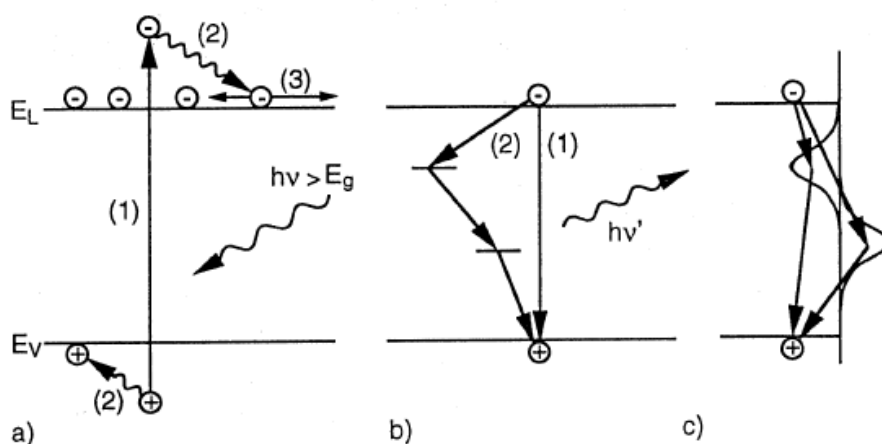


Abb. 2.7: Verlustprozesse zur Gleichgewichtseinstellung bei Belichtung: (a) Thermalisierung, (b) Band-Band Rekombination und Rekombination an Defekten im Volumen des Halbleiters (sowohl strahlend als auch nicht-strahlend), (c) Rekombination über Oberflächendefekte

Die Rate der Rekombination wird bestimmt durch die Zahl der Ladungsträger und die Dichte der verfügbaren Stellen für Rekombination (Defekte). Folglich ergibt sich die Zahl der für den Stromtransport in Halbleitern zur Verfügung stehenden Ladungsträgern im stationären belichteten Betrieb aus dem Gleichgewicht von Generation und Rekombination.

## 2.3 Lokale Trennung von Ladungsträgern

Nach der Generation von freien Ladungsträgern durch Absorption von Strahlung ist der zweite wesentliche Prozess bei der photovoltaischen Energieumwandlung die Trennung von Ladungsträgern verschiedener Polarität. Dies geschieht mit Hilfe eines elektrischen Felds, das z.B. an der Übergangsstelle von p-dotiertem zu n-dotiertem Halbleiter entsteht (p-n Übergang). Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse für den abrupten Übergang, bei dem eine konstante Dotierung im n-Bereich sprunghaft in eine konstante Dotierung im p-Bereich übergeht.

Abb. 2.8a) zeigt schematisch einen pn-Übergang, in Abb. 2.8.b) sind die Donator- und Akzepterniveaus im Bandschema gezeigt. Abb. 2.8 c) zeigt die Energieniveaus der des pn-Übergangs nach Kontakt des p- und n-Gebietes und den Verlauf des elektrostatischen Potentials im Leitungs- und Valenzband der Probe.

Wegen des hohen Konzentrationsunterschieds der jeweiligen Trägerdichten im p- und im n-Gebiet werden die Elektronen von den Donatoren im n-Gebiet zu den Akzeptoren im p-Gebiet diffundieren. Im Gleichgewichtszustand bildet sich eine Raumladungszone zwischen den nun negativ geladenen Akzeptoren und den positiv geladenen Donatoren aus. Abb.2.8 d) zeigt die Verteilung der ortsfesten ionisierten Donatoren und Akzeptoren. Abb. 2.8 e) zeigt den Verlauf der Konzentration der freien Ladungsträger im jeweiligen Gebiet. Dabei bezeichnet  $p_p$  die Löcherkonzentration im p-Gebiet,  $p_n$  die Löcherkonzentration im n-Gebiet,  $n_i$  die Trägerkonzentration im intrinsischen Halbleiter, etc. . Es gilt:

$$\text{p-Bereich: } p_p = N_A; \quad n_p = n_i^2/N_A \quad (2.4)$$

$$\text{n-Bereich: } n_n = N_D; \quad p_n = n_i^2/N_D \quad (2.5)$$

Werden Elektronen im p-Gebiet (Minoritätsladungsträger) durch Beleuchtung erzeugt, so können diese entweder mit den dort vorhandenen Löchern (Majoritätsladungsträger) rekombinieren oder zur Raumladungszone diffundieren. Driftprozesse spielen keine Rolle, da außerhalb der Raumladungszone kein elektrisches Feld existiert. In der Raumladungszone bewegen sich die Elektronen den Potentialgradienten hinunter in Richtung des n-Gebiets. Die dabei entstehende Photospannung hat dann maximal die Größe  $V_{bi}$  des durch die Raumladungszone erzeugten Potentialabfalls. Es gilt:

$$q V_{bi} = E_G - (E_c - E_F)_n - (E_F - E_v)_p \quad (2.6)$$

Die Elektronen im n-Gebiet (Majoritätsladungsträger) können nicht gegen das Potential anlaufen und verbleiben im n-Gebiet. Für Löcher gilt sinngemäß die gleiche Argumentation.

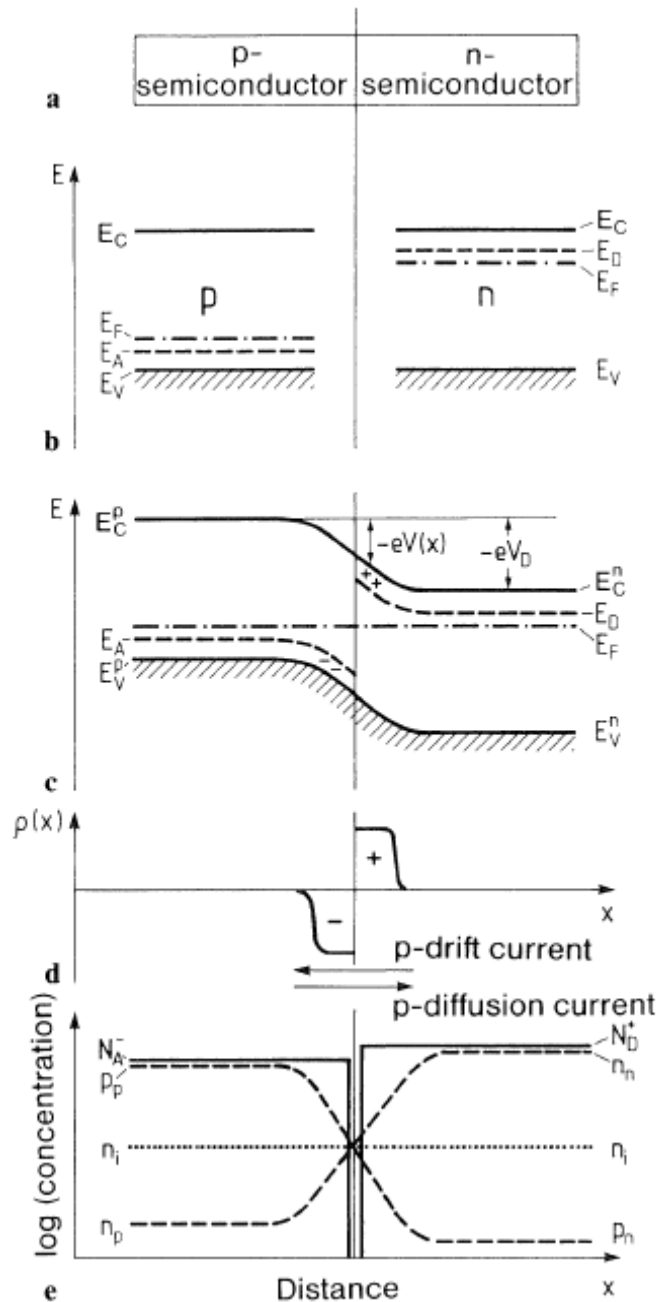


Abb. 2.8 a) Schematische Darstellung des Halbleiter-Kristalls  
 b) Energieniveaus von p- und n-Halbleiter,  $E_F$  ist das Fermi-niveau,  $E_D$  das Donator-,  
 $E_A$  das Akzeptorniveau  
 c) Energieniveaus des pn-Übergangs nach Kontakt  
 d) Ladungsverteilung in der Raumladungszone  
 e) Verlauf der Konzentration der freien Ladungsträger im pn Übergang

Legt man zusätzlich eine Sperrspannung an den p/n Übergang an (negativ an p, positiv an n), so wird durch weitere Umladung von Donatoren und Akzeptoren die Breite der Raumladungszone größer. Das bedeutet, dass der Potentialunterschied größer wird, wobei die Spannung nur an der Raumladungszone abfällt. Außerhalb der Raumladungszone existiert weiterhin kein elektrisches Feld in der

Diode. Bei Vorwärtsspannung wird der Potentialunterschied abgebaut und Majoritätsladungsträger können in das jeweilige andere Gebiet diffundieren.

Die Gleichung für die Strom-Spannungs Charakteristik eines pn Übergangs lautet:

$$I = I_S ( \exp(qV/AkT) - 1) \quad (2.7)$$

$$I_S = q ( p_{n0} L_p / \tau_p + n_{p0} L_n / \tau_n ) \quad (2.8)$$

$I_S$  ist der Sperrsättigungsstrom,  $e$  die Elementarladung,  $L_p$  die Diffusionslänge der Löcher und  $\tau_p$  die Lebensdauer der Löcher (analog für  $n$ ).

$A$  ist ein Diodenfaktor mit  $A=1$  für vernachlässigbare Rekombination in der Raumladungszone und  $A=2$  für starke Rekombination in der Raumladungszone.

## 2.4 Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle

Beleuchtet man nun eine Solarzelle (p/n Übergang), so ergibt sich folgender energieabhängiger Photostrom:

$$dI_L = e (dn_{ph}/dh\nu) Q(h\nu) dh\nu \quad (2.9)$$

Dabei ist  $dn_{ph}/dh\nu$  die pro Energieintervall einfallende Photonendichte und  $Q(h\nu)$  die Quantenausbeute, d.h. die Zahl der pro einfallendes Photon gesammelten Ladungsträger. Der gesamte Photostrom ergibt sich durch Integration zu:

$$I_L = e \int Q(h\nu) (dn_{ph}/dh\nu) dh\nu \quad (2.10)$$

Die Strom-Spannungs Charakteristik einer beleuchteten Solarzelle lautet damit:

$$I = I_S ( \exp (qV/AkT) - 1) - I_L \quad (2.11)$$

Abb. 2.9 zeigt die Kennlinie (im 4. Quadranten nach elektrotechnischer Notation) einer beleuchteten und zum Vergleich die einer unbeleuchteten Solarzelle.

Der Strom der beleuchteten Zelle ist negativ, d.h. der Solarstrom fließt entgegen der konventionellen Richtung einer in Durchlass gepolten Diode. Das Produkt aus Strom und Spannung ist somit ebenfalls negativ. Dies bedeutet, dass die Zelle elektrische Leistung nach außen abgibt, im Gegensatz zum positiven Strom-Spannungsprodukt der unbeleuchteten Zelle im 1. und 3. Quadranten (Umwandlung externer elektrischer Leistung in Wärme bzw. Licht).

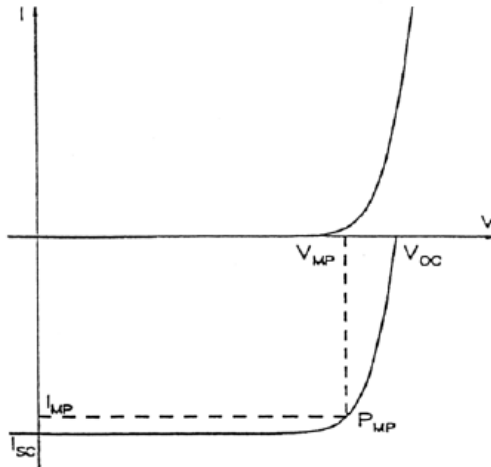


Abb.2.9: Strom-Spannungs Charakteristik einer Solarzelle

Die wichtigsten Solarzellenparameter sind:

- Der **Kurzschlußstrom**  $I_{sc}$  (short-circuit current): Die Solarzelle ist kurzgeschlossen, d.h.  $V = 0$ . Aus Gl. (2.11) ergibt sich dann  $I_{sc} = -I_L$ , der Kurzschlußstrom ist gleich dem Photostrom.
- Die **Leerlaufspannung**  $V_{oc}$  (open-circuit voltage) erhält man, wenn der Solarzelle kein Strom entnommen wird, d.h.  $I = 0$ . Sie ergibt sich aus (2.11) zu

$$V_{oc} = AkT/q \ln(I_L/I_S + 1) \quad (2.12)$$

Da man schon bei recht geringen Stromdichten den Wert 1 gegen  $I_L/I_0$  vernachlässigen kann und  $I_L \approx I_{sc}$  ist gilt:

$$V_{oc} = AkT/q \ln(I_{sc}/I_S) \quad (2.13)$$

Die Leerlaufspannung ist also proportional zu dem Logarithmus des Verhältnisses von Kurzschlußstrom zu Dunkelstrom. Da bei guten Solarzellen der Kurzschlußstrom sehr schnell einem Sättigungswert zustrebt, ist die Steigerung der Leerlaufspannung und damit des Wirkungsgrads im Wesentlichen eine Frage der Reduzierung des Sättigungsstroms,  $I_S$  (hauptsächlich durch eine Verringerung der Defektdichte).

- Eine Optimierung der Leistungsentnahme erfordert den Abschluss des äußeren Kreises mit einem entsprechend angepassten Arbeitswiderstand  $R_a$ , der dann dem Verhältnis  $V_m/I_m$  entspricht (Abb. 2.4).  $V_m$  und  $I_m$  sind definitionsgemäß Spannung und Strom am optimalen Arbeitspunkt (maximum power point) und  $P_m$  die maximal erzielbare Leistungsabgabe. Das Verhältnis von maximaler Leistung ( $V_m I_m$ ) zur Größe ( $V_{oc} I_{sc}$ ) ist der **Füllfaktor** FF einer Solarzelle:

$$FF = V_m I_m / V_{oc} I_{sc} \quad (2.14)$$

Füllfaktor deshalb, weil er bildlich dargestellt angibt, wieviel Fläche unter der Kennlinie von dem Rechteck  $V_m I_m$  gegenüber  $V_{oc} I_{sc}$  ausgefüllt wird.

Normalerweise liegt der Füllfaktor in der Größenordnung 0,75 bis 0,85.

- Der **Wirkungsgrad** einer Solarzelle ist definiert als das Verhältnis der von der Zelle photovoltaisch erzeugten elektrischen Leistung zur einfallenden Lichtleistung.

$$\eta = I_m V_m / P_{\text{Licht}} = FF I_{sc} V_{oc} / P_{\text{Licht}} \quad (2.15)$$

## 2.5 Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle

Zur Beschreibung des Verhaltens einer realen photovoltaischen Diode bedarf es allerdings noch der Berücksichtigung von Serien- und Parallelwiderstandsverlusten, die im elektrischen Ersatzschaltbild (Abb. 2.10) durch die Widerstände  $R_s$  und  $R_p$  angedeutet sind und die Diodengleichung (2.5) modifizieren zu:

$$I = I_s \left( \exp \left( \frac{q(V - IR_s)}{kT} \right) - 1 \right) - I_L + \frac{(V - IR_s)}{R_p} \quad (2.16)$$

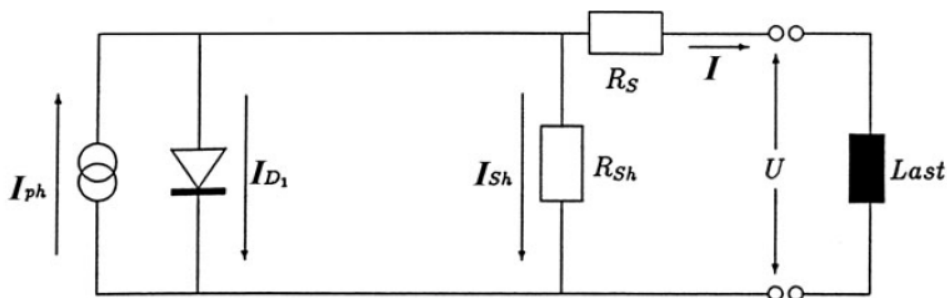


Abb. 2.10: Elektrisches Ersatzschaltbild einer Solarzelle

Dabei setzt sich der Serienwiderstand  $R_s$  aus dem Kontaktwiderstand Metall-Halbleiter und den ohmschen Widerständen in den Metallkontakten und im Halbleitermaterial zusammen.

Der Parallelwiderstand  $R_p$  tritt z.B. auf bei Kriechströmen längs der Kanten der Solarzelle (sog. Leckströme) und bei punktuellen Störungen des p-n Übergangs, die zu lokalen (geringen) Kurzschlüssen führen können.

Abb. 2.11 zeigt den Einfluss von Serien- und Parallelwiderstand auf die Kennlinie einer Solarzelle. Der Serien- und Parallelwiderstand ergibt sich aus folgenden Formeln:

$$R_s \approx \left. \frac{\partial U}{\partial I} \right|_{I=0} \quad R_p \approx \left. \frac{\partial U}{\partial I} \right|_{U=0}$$

Dabei kann  $R_s$  durch Ableiten der Kennlinie an der Stelle  $I = 0$  und  $R_p$  durch Ableiten der Kennlinie bei  $U = 0$  abgeschätzt werden.

Ebenso ist es möglich,  $R_s$  und  $R_p$  aus dem Verlauf der Dunkelkennlinie der Solarzelle bei großen bzw. kleinen angelegten Spannungen zu bestimmen.

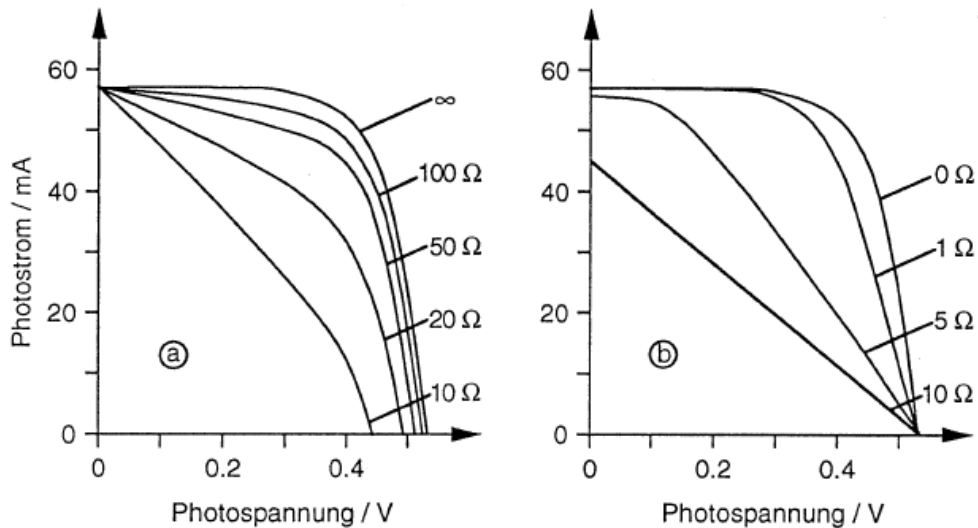


Abb. 2.11: Einfluss von (a) Parallel- und (b) Serienwiderstand auf die Kennlinie einer Solarzelle

### 3. Das Sonnenspektrum

Das Sonnenspektrum außerhalb der Atmosphäre ähnelt dem eines schwarzen Strahlers mit der Temperatur  $T = 5762 \text{ K}$  (Abb. 3.1). Die Strahlungsleistung auf der Erde beträgt  $135 \text{ mW/cm}^2$  (Solar-konstante) für das AM0 Spektrum.

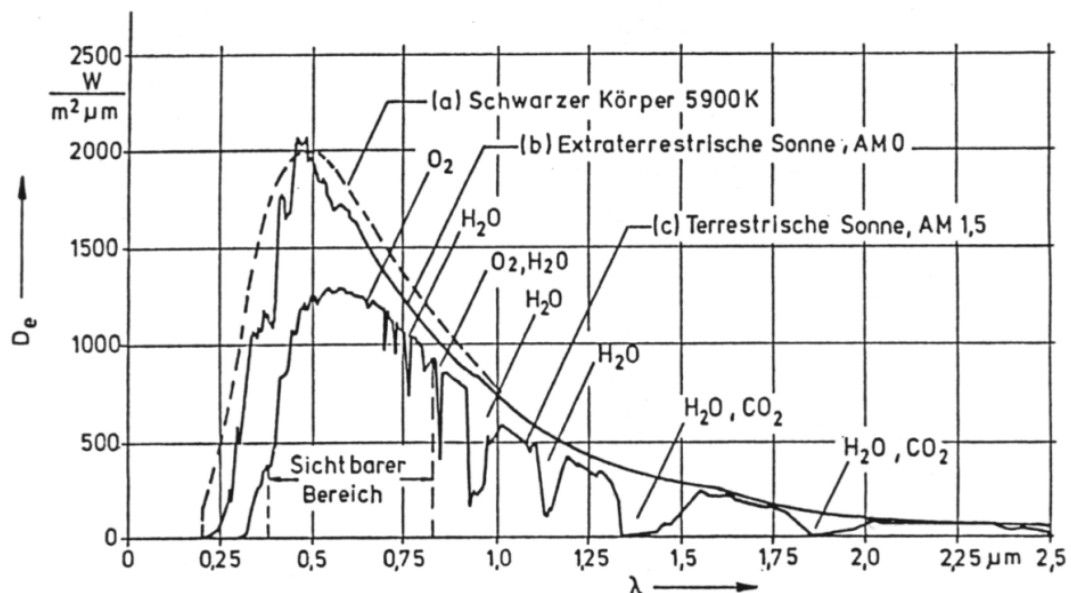


Abb. 3.1: Solares Spektrum als Funktion der Energie für AM0 und AM2 Bedingungen

Als AM0 Spektrum bezeichnet man die Strahlencharakteristik außerhalb der Erdatmosphäre. AM ist die Abkürzung für air mass, Begriffe wie AM1, AM1.5, bzw. AM2 beschreiben die Länge des Weges, den das eingestrahelte Licht in der Atmosphäre zurücklegt (Abb. 3.2).



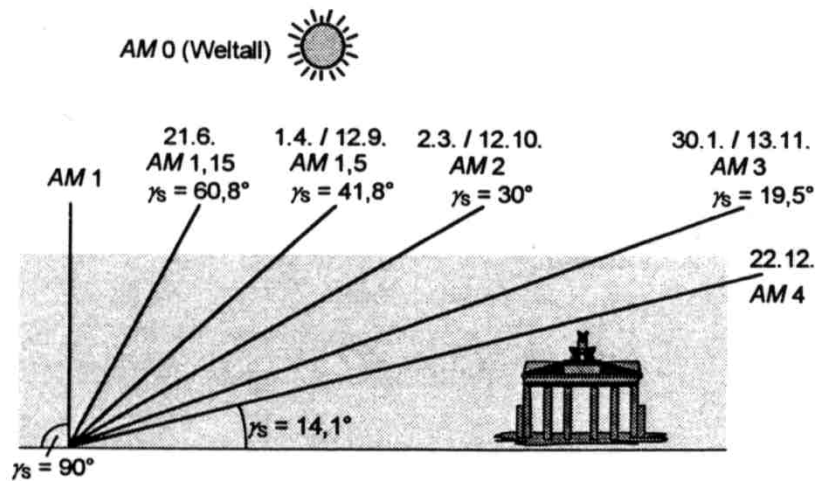


Abb. 3.2: Illustration zur Bedeutung der AM (air mass) Zahl

Für AM1 gilt, daß das Licht senkrecht durch die Atmosphäre einfällt. AM1.5 bedeutet einen 1.5 fachen Lichtweg durch die Atmosphäre, so daß der Einfallswinkel  $41,8^\circ$  beträgt. Dieser Wert ist relevant für unsere Breitengrade.

Die Strahlung wird beim Durchgang durch die Lufthülle zum Teil absorbiert und gestreut. Im nahen Infrarot bewirken der Wassergehalt der Atmosphäre und das Kohlendioxid eine Abnahme der Intensität. Die Absorption im sichtbaren und blauen Bereich wird vornehmlich durch Absorption des Sauerstoffs (Bildung von Ozon) bestimmt.

Zusätzlich zu den Verlusten muß der Einfluß der diffusen Strahlung auf die spektrale Charakteristik berücksichtigt werden. So hängt die Intensität der diffusen Strahlung von der Schwebeteilchenkonzentration, der Bewölkung und den Reflexionseigenschaften der Erdoberfläche ab. Selbst an klaren Tagen kann sie mittags bereits einen Betrag von 10% der Gesamteinstrahlung ausmachen. Man unterscheidet daher oft zwischen direkter und globaler Sonneneinstrahlung, wobei die globale Strahlungscharakteristik aus dem direkten und dem diffusen Teil zusammengesetzt ist.

## 4. Optimierungsbedingungen für den Wirkungsgrad

Für die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie müssen Füllfaktor, Kurzschlußstrom und Leerlaufspannung optimiert werden. Der Kurzschlußstrom wird groß, wenn die Energielücke möglichst klein ist, so daß viele Photonen aus dem Sonnenspektrum absorbiert werden können.

Abb. 4.1 zeigt die maximal theoretisch zu erwartende Photostromdichte  $j_L$  als Funktion der Energielücke.

Da die maximal erreichbare Photospannung durch die Kontaktpotentialdifferenz begrenzt ist, und diese wiederum größer gemacht werden kann, wenn die Energielücke größer ist, können besonders große Photospannungen nur für Halbleiter mit großer Energielücke erwartet werden. Aus den beiden sich widersprechenden Forderungen folgt, daß es bei einer bestimmten Energielücke ein Leistungsmaximum geben muß. Die Lage des Maximums hängt wiederum von der Strahlungscharakteristik des einfallenden Lichts ab.

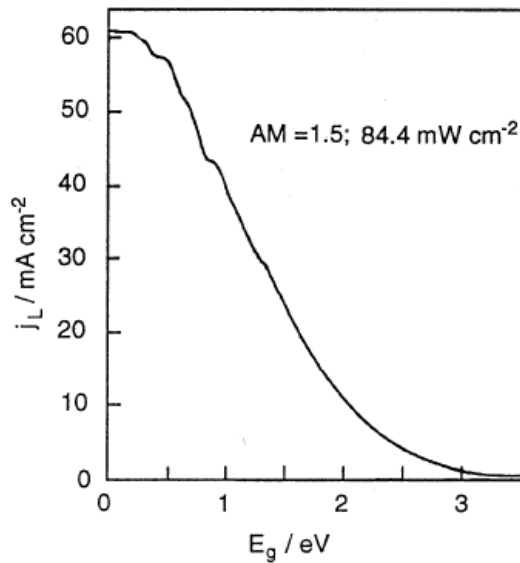


Abb 4.1: Maximal theoretisch zu erwartende Photostromdichte  $j_L$  als Funktion der Energielücke  $E_G$

Abb 4.2 zeigt den theoretischen Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Energielücke. Es ergibt sich ein Maximum für Energielücken von 1,0 eV bis 1,5 eV. Ebenfalls angegeben sind die Energielücken von einigen Halbleitern, die in Solarzellen eingesetzt werden.

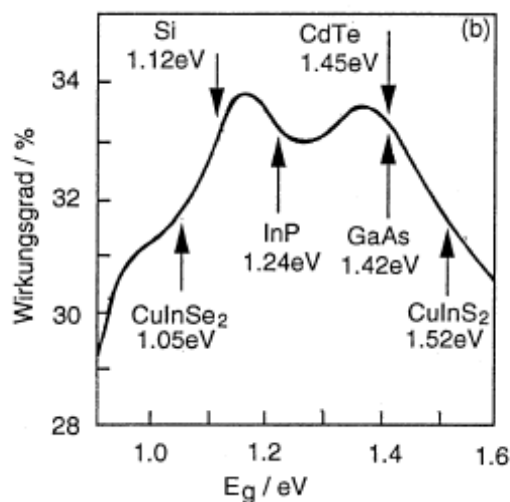


Abb. 4.2: Theoretische Grenze des Wirkungsgrades von Solarzellen als Funktion der Energielücke  $E_G$  unter AM1,5

In Abb. 4.3 sind Verlustprozesse von Solarzellen dargestellt. Die Reflexion an der Oberfläche bedingt, daß nur ein Teil der ankommenden Strahlung in die Zelle eintritt und dort absorbiert werden kann. Photonen mit Energien  $h\nu < E_G$  werden nicht absorbiert und Photonen mit  $h\nu > E_G$  führen zu einer kinetischen Überschussenergie der Ladungsträger. Weiterhin können die photogenerierten Ladungsträger an Oberflächen oder im Volumen des Halbleiters rekombinieren und es treten ohmsche Verluste an Serien- und Parallelwiderständen auf.

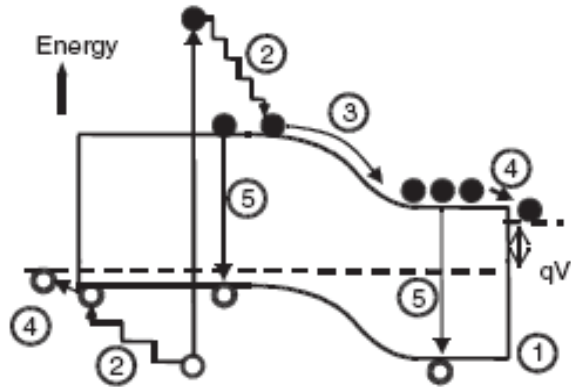


Abb. 4.3: Verlustprozesse in einer Solarzelle: (1) nicht absorbierte Photonen mit  $h\nu < E_g$  (2) Thermalisierungsverluste von Photonen mit  $h\nu > E_g$  (3) und (4) Verluste durch Übergang- und Kontaktspannung (5) Rekombinationsverluste

Eine Methode zur Erhöhung des Wirkungsgrades besteht in der separaten Nutzung von Anteilen der Sonnenstrahlung mit verschiedenen Photonenenergien. Diese Anteile werden in Solarzellen mit unterschiedlichen Bandabständen absorbiert. Mit Hilfe solcher Systeme wird ein größerer Anteil der Photonen aus dem Sonnenspektrum ausgenutzt und die Überschussenergie der Photonen erheblich reduziert, die als Wärme an das Gitter des Halbleiters abgegeben wird.

Die Wirkungsgrade, die sich mit solchen Anordnungen erreichen lassen, hängen von der Zahl der Barrieren (Abb.4.4 a)) und von den Werten der gewählten Bandabstände ab (Abb. 4.4 b)).

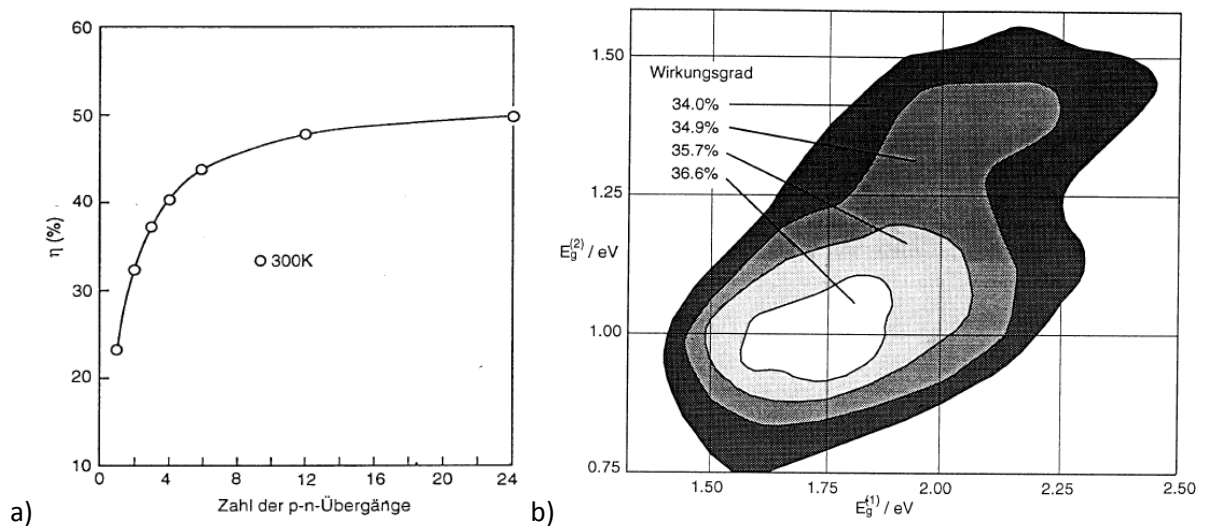


Abb. 4.4 a) Maximaler theoretischer Wirkungsgrad für ein AM0-Sonnenspektrum  
 b) Maximaler theoretischer Wirkungsgrad für ein System mit zwei pn-Übergängen

Weitere Verfahren zur Verbesserung des Wirkungsgrades sind:

- die Beschichtung der Oberfläche mit hochleitenden und hochtransparenten Antireflexbelägen
- die Texturierung der Oberfläche zur Verringerung der Reflexion

- die Ausbildung des Rückkontakts als guten optischen Reflektor
- die Ausbildung von elektrischen Feldern am Rückkontakt oder am Frontkontakt zur besseren Ladungsträgersammlung

## 5. Solarzellen aus kristallinem Silizium

Ausgehend von Reinstsilizium ("electronic grade") oder künftig möglicherweise von Silizium mit Reinheitsgraden, die für Solarzellen tolerierbar sind ("solar grade") werden mittels Tiegelziehverfahren (Czochralski) einkristalline zylindrische Stäbe hergestellt. Siliziumscheiben erhält man, wenn man diese Stäbe in jeweils ca. 400  $\mu\text{m}$  starke Scheiben zersägt, oder direkt aus Bändern der gewünschten Dicke (ca. 100  $\mu\text{m}$ ), die nach verschiedenen Verfahren aus einer Siliziumschmelze gezogen werden. Kristallines Silizium ist ein indirekter Halbleiter, der im spektralen Bereich der Sonnenemission schwach absorbiert (siehe Abb. 2.6). Dadurch müssen die meisten lichtgenerierten Minoritätsträger den gleichrichtenden Kontakt durch Diffusion erreichen. Nun sind die Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher um den Faktor 3 verschieden. Bei Verwendung der Einstein-Relation  $D = kT\mu/e$  ergibt sich für die Diffusionslänge  $L = (D\tau)^{1/2}$ . Es ist  $D$  die Diffusionskonstante,  $\mu$  die Beweglichkeit und  $\tau$  die Lebensdauer der Ladungsträger. Die Diffusionslänge für Elektronen ist etwa doppelt so groß wie die für Löcher. Daher empfiehlt es sich, den photoaktiven Teil als p-Halbleiter auszulegen und eine möglichst hohe und abrupte Barriere durch starke n-Dotierung der Frontschicht zu erreichen.

Abb. 5.1 zeigt einen solchen  $n^+p$  Übergang vor und nach Kontaktbildung.

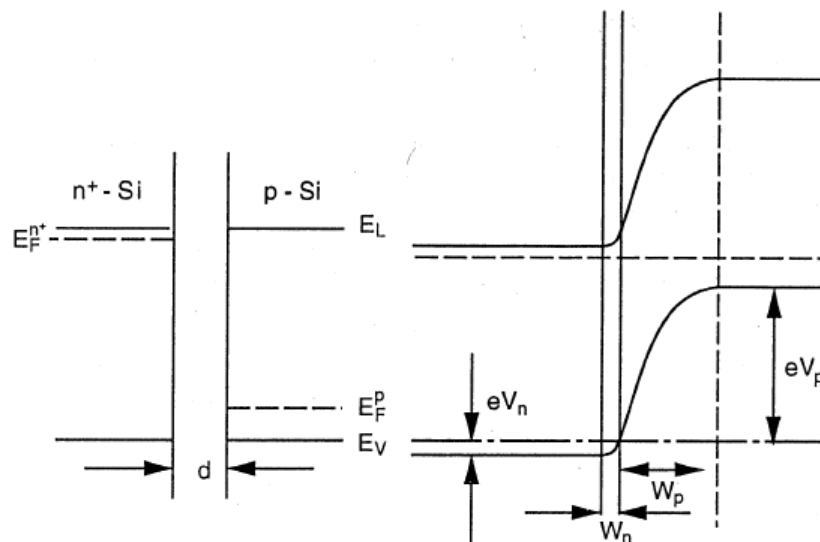


Abb. 5.1  $n^+p$  Übergang vor und nach Kontaktbildung.

Um eine große Raumladungszone und Diffusionsspannung im  $p$ -Gebiet zu erhalten, muß die Dichte der Donatoren  $N_D$  sehr viel größer sein als die der Akzeptoren  $N_A$ . Die Dotierung im Silizium sollte in der absorbierenden Basis  $\leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bleiben, da die Löcherbeweglichkeit bei höherer Dotierung abnimmt (Streuung an ionisierten Störstellen).

Für die Herstellung eines  $p$ - $n$  Übergangs läßt man nun in den (etwa durch B, Al, Ga)  $p$ -dotierten Kristall ein Dotiermittel (z.B. P, As, Sb) eindiffundieren, das ihn in diesem Bereich  $n$ -leitend macht. Dafür

gibt es die Möglichkeiten, das Dotiermittel (As, Sb) aufzudampfen und anschließend zu heizen oder das Dotiermittel in Gasform ( $P_2O_5$  in einem trockenen Gas) einzubringen.

Zur Kontaktierung der Solarzelle werden dann ein flächiger, gut reflektierender Rückkontakt (z.B. Al) und fingerförmige Frontkontakte aufgebracht, die nur eine geringfügige Abschattung der Zelle verursachen.

In Abb. 5.2 ist schematisch der Aufbau einer  $n^+p$  Solarzelle aus kristallinem Silizium gezeigt.

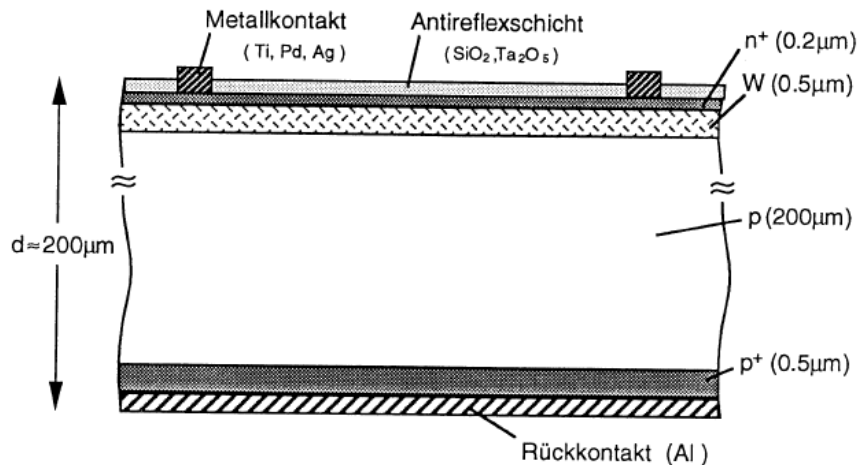


Abb. 5.2: Aufbau einer kommerziell erhältlichen Solarzelle aus kristallinem Silizium (Die dünne  $n^+$ -Schicht wird auch als Emitter, die dicke  $p$ -Schicht als Basis bezeichnet.)

Aufgrund der großen Diffusionslänge der Elektronen (Minoritätsladungsträger in  $p$ -Silizium) können diese bis zur Oberfläche des Rückkontakts diffundieren und dort durch Rekombination über Oberflächenzustände verlorengehen. Das kann dadurch verhindert werden, daß man einen schmalen Bereich am Rückkontakt hoch  $p$ -dotiert. Dadurch entsteht ein kleiner Potentialwall im Leitungsband, an dem die Elektronen reflektiert werden. Dadurch können sie in die Raumladungszone gelangen und so zum Photostrom beitragen.

Abb. 5.3 verdeutlicht die Wirkungsweise dieses sog. Back Surface Fields (BSF).

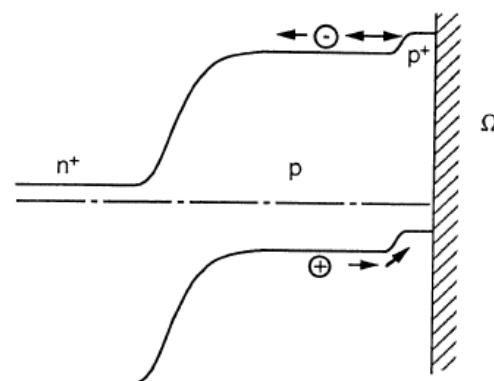


Abb. 5.3: Back Surface Field (schematisch)

Eine weitere Verbesserung entsteht dadurch, daß man eine (100)- Oberfläche alkalisch (z.B. mit Methanol oder NaOH) ätzt. Diese Ätzverfahren sind anisotrop, d.h. es werden Terrassen der thermody-

namisch stabileren (111)- Oberfläche erzeugt. Diese sind gegenüber der (100)- Fläche um  $35^\circ$  geneigt. Es entstehen durch das Ätzen vierseitige Pyramiden mit einem eingeschlossenen Winkel von  $70,5^\circ$  (Abb. 5.4).

Diese Texturierung der Oberfläche hat zwei wesentliche Vorteile:

- Zum einen führt sie zur Verringerung von Reflexionsverlusten, da ein von einer Pyramidenseite reflektierter Lichtstrahl von der benachbarten Pyramidenseite absorbiert werden kann.
- Zudem wird die effektive Eindringtiefe des Lichts erhöht, d.h. die effektive Absorptionslänge wird somit deutlich verringert. Dies verbessert den Wirkungsgrad besonders für niederenergetisches Licht.

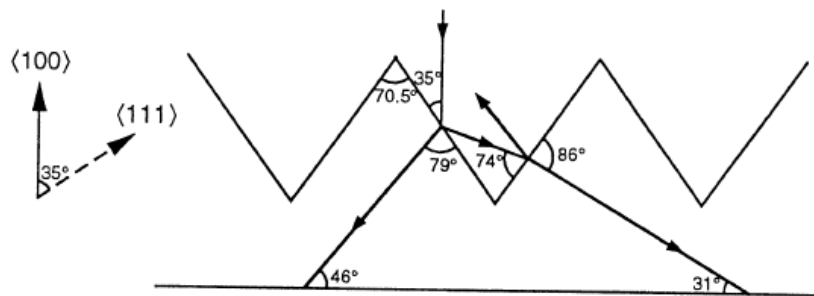


Abb 5.4: Wirkungsweise einer texturierten Oberfläche.

Eine weitere Möglichkeit, die Reflexionsverluste der Solarzellen zu verringern, ist der Einsatz von transparenten Antireflexschichten (z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ) mit Brechungsindizes, die zwischen dem von Luft und kristallinem Silizium liegen. Kristalline Si-Solarzellen erreichen im Labor Wirkungsgrade von ca. 24%, industriell hergestellte Module erreichen ca. 17%.

## 6. Solarzellen aus amorphem Silizium

Hydrogeniertes amorphes Silizium ist ein glasartiger Halbleiter aus Silizium mit 1-12 % Wasserstoff. Neben seinen Halbleitereigenschaften ist es für die Photovoltaik insbesondere wegen seiner guten Absorptionseigenschaften interessant (siehe Abb. 2.1), die die Möglichkeit eröffnen, Solarzellen aus dünnen Filmen herzustellen. Der Einsatz von dünnen Filmen (typisch  $0,5 - 0,7 \mu\text{m}$ ) führt dabei zu einer deutlichen Materialersparnis bei der Herstellung von Solarzellen.

Die Herstellung von amorphem Silizium (a-Si:H) ist beispielsweise möglich durch thermische oder plasmaunterstützte (HF Plasma, typ. Frequenz: 13,56 MHz) Zersetzung einer gasförmigen Siliziumverbindung, meist Silan ( $\text{SiH}_4$ ). A-Si:H kann dabei kostengünstig bei niedriger Temperatur auf nahezu jedem Substrat großflächig abgeschieden werden.

Aufgrund der ungeordneten atomaren Struktur dieses Halbleiters lassen sich physikalische Phänomene beobachten, die in geordneten Halbleitern nicht auftreten. Besonders geprägt von der fehlenden Fernordnung sind die Transporteigenschaften der Elektronen und Löcher. Die Bindungslängen- und Bindungswinkelfluktuationen der Si-Atome im ungeordneten Halbleiter bewirken eine Lokalisierung der elektronischen Zustände an den Bandkanten des Leitungs- und Valenzbands, die in folgenden als Bandausläufer bezeichnet werden.

Abb. 6.1 zeigt schematisch die Zustandsdichteverteilung von a-Si:H.

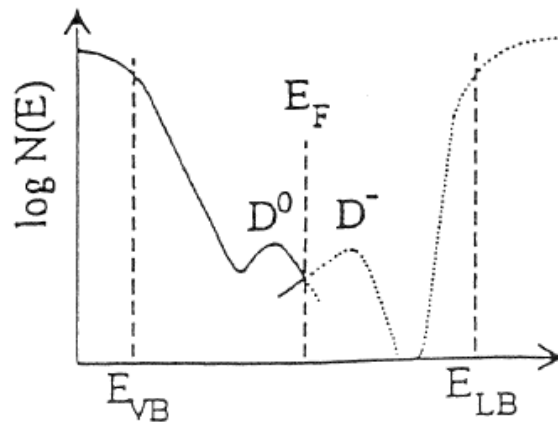


Abb.6.1: Zustandsdichteverteilung von amorphem Silizium. Zustände zwischen den Beweglichkeitskanten  $E_{VB}$  des Valenzbandes und  $E_{LB}$  des Leitungsbandes sind lokalisiert (keine Blochwellen).  $D^0$ ,  $D^-$  sind zwei Ladungszustände des für Rekombination wichtigen dangling bond Defektes.

Im Gegensatz zu kristallinen Halbleitern besitzt a-Si:H eine sog. Beweglichkeitslücke zwischen Valenz- und Leitungsband, die sich aus lokalisierten elektronischen Bandkantenzuständen und Defekten zusammensetzt. Bei Raumtemperatur bewegen sich die Ladungsträger in ausgedehnten Zuständen oberhalb der Beweglichkeitskante des Leitungsbandes  $E_{LB}$ , und unterhalb der Kante des Valenzbandes  $E_{VB}$ . Dabei werden sie in die lokalisierten Zustände gestreut und daraus wieder thermisch reemittiert (siehe Abb. 6.2).

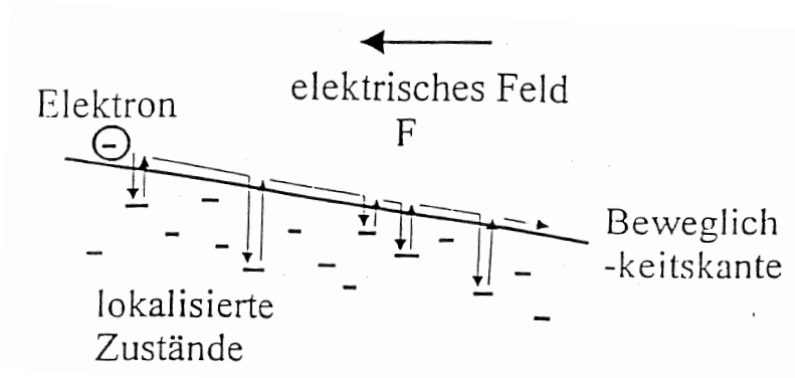


Abb. 6.2: Bewegung von Elektronen in amorphen Halbleitern im elektrischen Feld

Der Ladungsträgertransport wird somit maßgeblich durch die Wechselwirkung mit den lokalisierten Zuständen der Bandausläufer bestimmt. Die Diffusionslänge der Elektronen und Löcher ist dadurch sehr klein ( $< 150$  nm) und der Aufbau einer Solarzelle muß sich von dem der kristallinen Zelle, in der photogenerierte Ladungsträger in die Raumladungszone diffundieren können, prinzipiell unterscheiden. Abb 6.3 zeigt den Aufbau einer amorphen p-i-n Solarzelle.

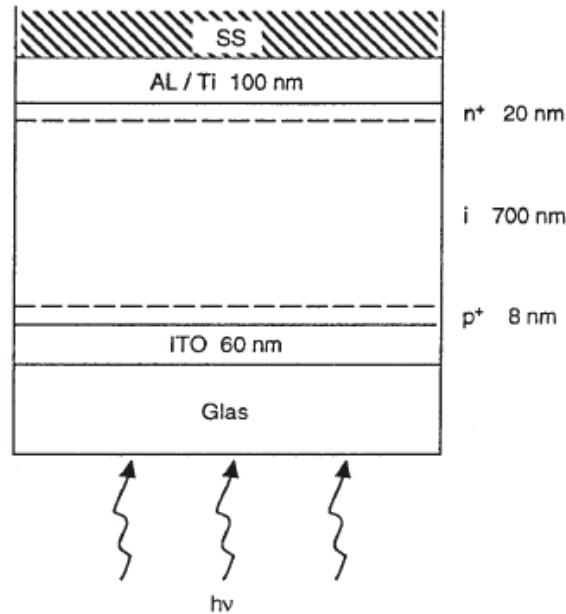


Abb. 6.3: p-i-n Solarzelle aus amorphem Silizium

Das Licht tritt durch ein mit einem transparenten, leitfähigen Oxid (z.B. ITO, Indium-Zinn-Oxid) beschichtetes Glassubstrat in die Zelle und wird hauptsächlich in der etwa  $0.7 \mu\text{m}$  dicken undotierten (intrinsischen) Schicht absorbiert. In diesem Bereich existiert das durch die p- und n-dotierten Schichten aufgebaute interne Feld und führt zu einer Trennung der generierten Ladungsträger.

Um die Absorptionsverluste in der p-Schicht zu reduzieren, wird amorphes SiC eingesetzt, da dieses Material wegen seiner größeren Energielücke ein besseres Kontaktmaterial darstellt.

Ein reflektierender Rückkontakt führt zu einer erhöhten Absorption von langwelligem Licht und durch den Einsatz von texturiertem TCO kann die optische Weglänge des Lichts in der Zelle erhöht werden.

Neben den im Vergleich zu kristallinem Silizium geringeren Wirkungsgraden muß ein weiterer Nachteil von Solarzellen aus a-Si:H erwähnt werden, die sog Photodegradation (Staebler-Wronski Effekt). Beleuchtet man a-Si:H für längere Zeit, so beobachtet man eine Reduzierung des Photostroms. Ein Modell hierfür ist das Aufbrechen schwacher Si-Si Bindungen infolge Elektron-Loch Rekombination und der Bildung zusätzlicher tiefer Defekte in der Bandlücke, die durch Rekombinationen die Lebensdauer der Ladungsträger in der Zelle verringern. Diese Degradation führt zu einer Verringerung des Wirkungsgrads der Zellen um etwa 20% im Laufe ihres Betriebs. Die Wirkungsgrade von im Labor hergestellten Solarzellen liegen bei ca. 10%, die in der industriellen Produktion hergestellten Module haben einen Wirkungsgrad von ca. 7%.

## 7. Solarzellen aus ternären und quaternären Chalkopyriten (CIS: $\text{CuInSe}_2$ , CIGS: $\text{CuInGaSe}_2$ )

Die Suche nach alternativen Materialien für Dünnschicht solarzellen erfolgt teilweise empirisch, folgt andererseits aber durchaus einem Schema. Dieses ist in Abb. 7.1 veranschaulicht:



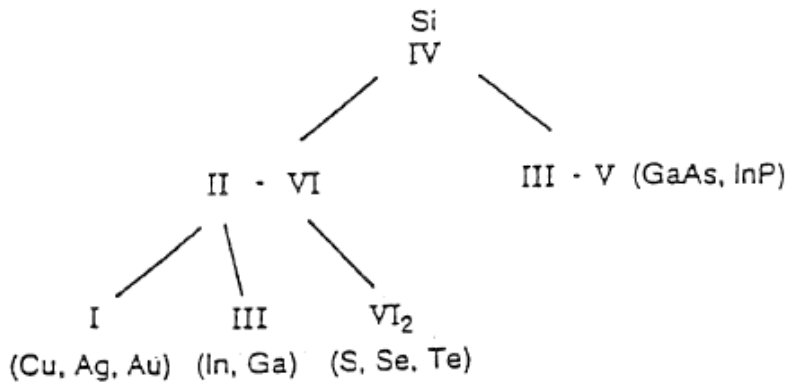


Abb. 7.1: Materialien für Dünnschichtsolarzellen

Ausgehend von Silizium (IV Hauptgruppe des Periodensystems) lassen sich zunächst II-VI Verbindungen wie CdS oder ZnO und III-V Halbleiter wie GaAs und InP ableiten. Die weitere Aufspaltung des zweiwertigen Teils der II-VI Verbindungen führt zu den I-III-VI<sub>2</sub> Verbindungen. Sie werden aufgrund ihrer Struktur und Zusammensetzung als ternäre Chalkopyrite bezeichnet. Chalkopyrite kristallisieren in einer doppelten Zinkblende- (ZnS-) Struktur, wobei die Metalle (z.B. Cu und In) jeweils abwechselnd schichtweise angeordnet sind.

Quaternäre Chalkopyrite erhält man beispielsweise, wenn der dreiwertige Teil der I-III-VI<sub>2</sub> Verbindung aus In und Ga besteht. Dabei kann das Mischungsverhältnis In/Ga variiert werden.

Der große Vorteil der Materialien CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> gegenüber kristallinem Silizium ist ihr hoher Absorptionskoeffizient (siehe Abb. 2.1, S.6). Mit einem Absorptionskoeffizienten von  $\alpha \approx 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  nur wenige Zehntel eV oberhalb der Energielücke ( $E_G(\text{CuInSe}_2) = 1,05 \text{ eV}$ ,  $E_G(\text{CuGaSe}_2) = 1,65 \text{ eV}$ ) werden nur etwa 1-2  $\mu\text{m}$  des Materials zur Absorption des Sonnenlichts benötigt. Die höchsten im Labormaßstab erreichbaren Wirkungsgrade für CIGS-Solarzellen liegen bei ca. 18%. CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen lassen sich als Heteroübergang zwischen CuInSe<sub>2</sub> und CdS beschreiben, wobei letzteres ein n- und ersteres ein p-Typ Halbleiter ist.

## 8. Solarzellen aus organischen Materialien

Eine weitere Möglichkeit Solarzellen herzustellen besteht in der Verwendung organischer Materialien. Die Eigenschaften organische Moleküle werden durch die Molekülorbitale bestimmt. Dabei ist das HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) das höchste besetzte Orbital, während das LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) das energetisch nächsthöhere unbesetzte Molekülorbital ist. In halbleitenden Molekülen sind die sogenannten  $\pi$ -Molekülorbitale delokalisiert, so dass sich ein angeregter Ladungsträger frei über das Molekül bewegen kann. In Abb. 8.1 sind die chemischen Strukturen zweier organischer Halbleiter gezeigt.

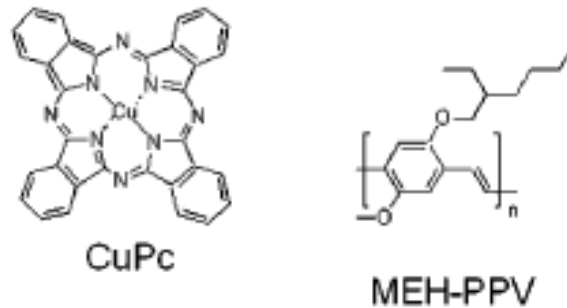


Abb. 8.1: Chemische Struktur zweier organischer Halbleiter

Bei der Absorption von Licht durch das Molekül wird ein Exziton gebildet, welches eine hohe Bindungsenergie hat. Um freie Ladungsträger zu generieren muss das Exziton an einer Potentialstufe dissoziieren. Die dadurch entstandenen freien Ladungsträger diffundieren dann zu den Kontakten. Dies geschieht über ein Hüpfprozess der Ladungsträger von Molekül zu Molekül. In anorganischen Halbleitern wie Silizium dissoziieren die Exzitonen hingegen thermisch zu freien Ladungsträgern mit hoher Beweglichkeit, welche dann durch ein elektrisches Feld getrennt werden können.

Folgende verschiedene Ansätze für organische Solarzellen existieren:

Farbstoff-sensibilisierte elektrochemische Solarzellen (sog. Grätzel-Zellen) verwenden einen organischen Farbstoff zur Lichtabsorption. Der Farbstoff gibt das Elektron sehr schnell an nanostrukturiertes  $\text{TiO}_2$  weiter. Der Farbstoff wird über ein Redox-Paar ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) aus der Lösung mit Elektronen versorgt. Wirkungsgrade von bis zu 11% wurden bisher erreicht, allerdings stellt die Verkapselung des Elektrolyten ein großes Problem dar. In Abb. 8.2 ist die Funktionsweise einer Grätzel-Zelle dargestellt.

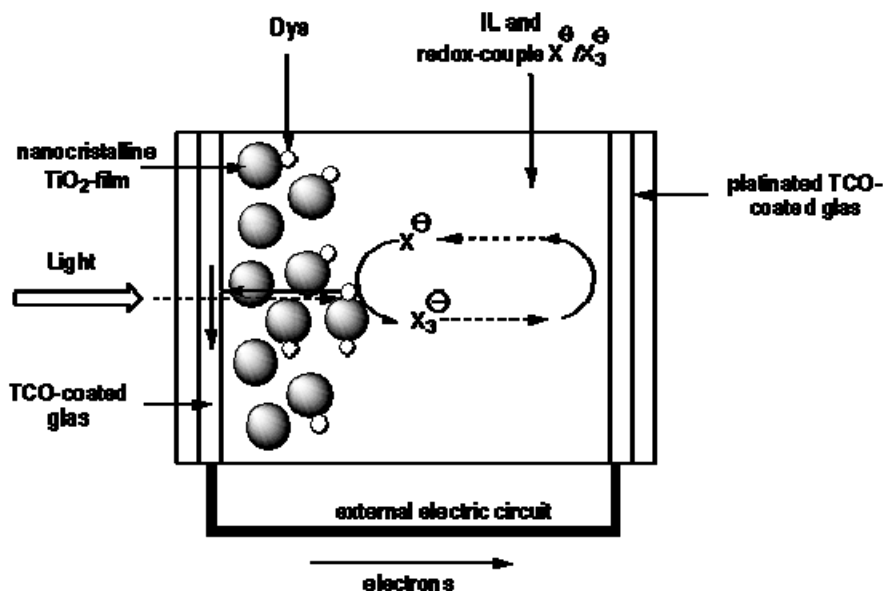


Abb. 8.2.: Schema einer Farbstoff-sensibilisierte Solarzelle

Solarzellen mit halbleitenden Polymeren kommen ohne Elektrolyt aus und bestehen aus zwei verschiedenen organischen Halbleitern, von denen das eine ein Loch- und das andere ein Elektronenleiter ist. Photogenerierte Exzitonen, welche zur Grenzfläche diffundieren, werden dort getrennt gelangen über den Loch- bzw. den Elektronenleiter zu den Kontakten. Abb. 8.3 a) zeigt den Aufbau einer

Polymer-Solarzelle. Da die Diffusionslänge der Exzitonen sehr kleine ist (10-100 nm) versucht man eine möglichst große Grenzfläche zwischen den beiden Polymeren zu erzeugen (Abb. 8.3 b)). Solarzellen aus halbleitenden Polymeren können prinzipiell aus der Lösung hergestellt werden und haben dadurch ein großes Potential für eine preisgünstige Produktion. Die besten im Labormaßstab hergestellten organischen Polymersolarzellen haben einen Wirkungsgrad von ca. 5%.

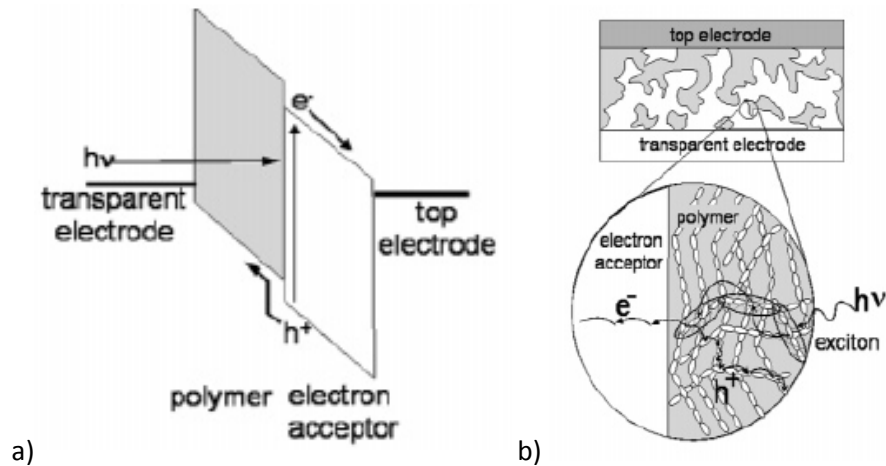


Abb. 8.3.: Funktionsweise einer Polymer-Solarzelle: a) Bandschema der Solarzelle b) Ladungsträgertrennung an der Grenzfläche des Polymers

Außerdem gibt es organische Solarzellen aus halbleitenden Molekülen, welche über Epitaxieverfahren aufgebracht werden. Die guten Transporteigenschaften solcher Schichten werden allerdings durch eine aufwendige und teure Herstellung kompensiert.

Die „Plastikelektronik“ hat mit OLEDs (organischen Leuchtdioden) bereits ihre Marktreife bewiesen. Damit organische Solarzellen diesen Schritt ebenfalls machen können, müssen allerdings noch der Wirkungsgrad erhöht und die Langzeitstabilität, ein großes Problem der organischen Halbleiter, erhöht werden.

## Vorbereitung der Versuchsdurchführung:

- 1) Skizzieren Sie den Verlauf des Absorptionskoeffizienten von Halbleitern mit direkter bzw. indirekter Bandlücke.
- 2) Skizzieren Sie schematisch den Bandkantenverlauf eines pn Übergangs und erklären Sie die physikalische Ursache des eingebauten Felds.
- 3) Skizzieren Sie typische beleuchtete I-U Kennlinien von Solarzellen mit großer bzw. kleiner Bandlücke ( $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$ ).
- 4) Erklären Sie den Aufbau von Solarzellen aus kristallinem (pn Struktur) und amorphem Silizium (pin Struktur).
- 5) Erklären Sie die Verwendung von TCO bei Solarzellen aus  $CuInGaSe_2$  und amorphem Silizium.
- 6) Erklären Sie die Funktionsweise eines Lock-In-Verstärkers.

## Literaturangaben:

- 1) S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons New York Chichester Brisbane Toronto Singapore (1981)
- 2) K. Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik, B.G. Teubner Stuttgart (1989)
- 3) R. Müller, Grundlagen der Halbleiter-Elektronik, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1979)
- 4) D. Meissner (Hrsg.), Solarzellen, Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik, vieweg Umweltwissenschaften Braunschweig/Wiesbaden (1993)
- 5) H. J. Lewerenz, H. Jungblut, Photovoltaik, Grundlagen und Anwendung, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1995)
- 6) A. Goetzberger, B Voß und J. Knobloch, Sonnenenergie: Photovoltaik, Physik und Technologie der Solarzelle, B.G. Teubner Stuttgart (1997)
- 7) P. Würfel, Physik der Solarzellen, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, Berlin (2000)

## 9. Versuchsanleitung und -durchführung

### 9.1 Proben

Zur Messung stehen zwei verschiedene Typen von Solarzellen zur Verfügung, eine kristalline Siliziumzelle und eine amorphe Siliziumzelle.

Die kristalline Siliziumzelle wurde auf die bereits im Theorieteil beschriebene Weise hergestellt. In einen p-Typ Wafer wurde ein n-Typ Kontakt eindiffundiert. Anschließend wurde die Solarzelle zur Verringerung der Reflexion noch oberflächenbehandelt.

Die ebenfalls konventionelle amorphe Solarzelle besteht aus einer in folgender Weise auf TCO gewachsenen p-i-n Struktur. Die n- und p-Kontakte haben eine Dicke von ca. je 30 nm. Die Schichtdicke des i-Absorbers soll aus der Reflexionsmessung abgeschätzt werden.

**Bitte achten Sie besonders beim Umgang mit den Zellen auf eine vorsichtige und sorgfältige Arbeitsweise.**

Die Silizium-Solarzellen stehen jeweils in zwei Ausführungen zur Verfügung. Für die elektrischen Messungen wurden die Zellen ankontaktiert und in ein Aluminiumgehäuse integriert. Die Beleuchtung findet durch eine 4 mm durchmessende Öffnung statt. Die beiden Pole der Zellen wurden jeweils mit dem Innenleiter eines Koaxialanschlusses verbunden.

**Um eine Zerstörung zu vermeiden, dürfen Sie keinesfalls die für die verschiedenen Zellen angegebenen Spannungen überschreiten. Vergewissern Sie sich vor jeder Messung von der richtigen Polung der Solarzellen.**

Die Reflexionsmessungen werden an identischen Zellen ohne Kontaktierung und Gehäuse durchgeführt. Bitte behandeln Sie auch diese sorgfältig und vermeiden Sie ein Verkratzen der Oberflächen. Für Vergleichs- und Eichmessungen sind außerdem ein Stück einseitig polierter Siliziumwafer und ein metallischer Spiegel vorhanden.

Sollten im Verlauf der Versuchsdurchführung experimentelle oder Verständnisschwierigkeiten auftreten, wenden Sie sich bitte an Ihre Betreuer!

## 9.2 Reflexionsmessung

Abb. R1 zeigt den Aufbau eines UV/Vis Spektrometers, mit dem sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen durchgeführt werden können. Licht, das von einer Deuterium- (DL) oder einer Halogenlampe (HL) erzeugt wird, gelangt über ein Spiegelsystem in einen Doppelmonochromator (G1 und G2). Dort wird es spektral zerlegt und nur eine bestimmte, von der Stellung der Gittermonochromatoren abhängige Wellenlänge gelangt durch den Austrittsspalt des Monochromators auf die Common Beam Mask (CBM). Mit dieser wird die Größe des Lichtstrahls eingestellt. Anschließend wird das Licht mit einem Chopper (C), auf dem ein Spiegel montiert ist, abwechselnd auf den Referenz-(R) und auf den Probenstrahl (S) gelenkt. Ein Photomultiplier (PM) oder ein Bleisulfid-Detektor (PbS) detektieren das Referenzsignal, bzw. das von der Probe reflektierte oder durch die Probe transmittierte Licht. Der Quotient aus Proben- und Referenzsignal wird zur Auswertung an den Rechner weitergeleitet. Mit dieser Anordnung kann ein spektraler Bereich von 185nm bis 3300nm abgedeckt werden.

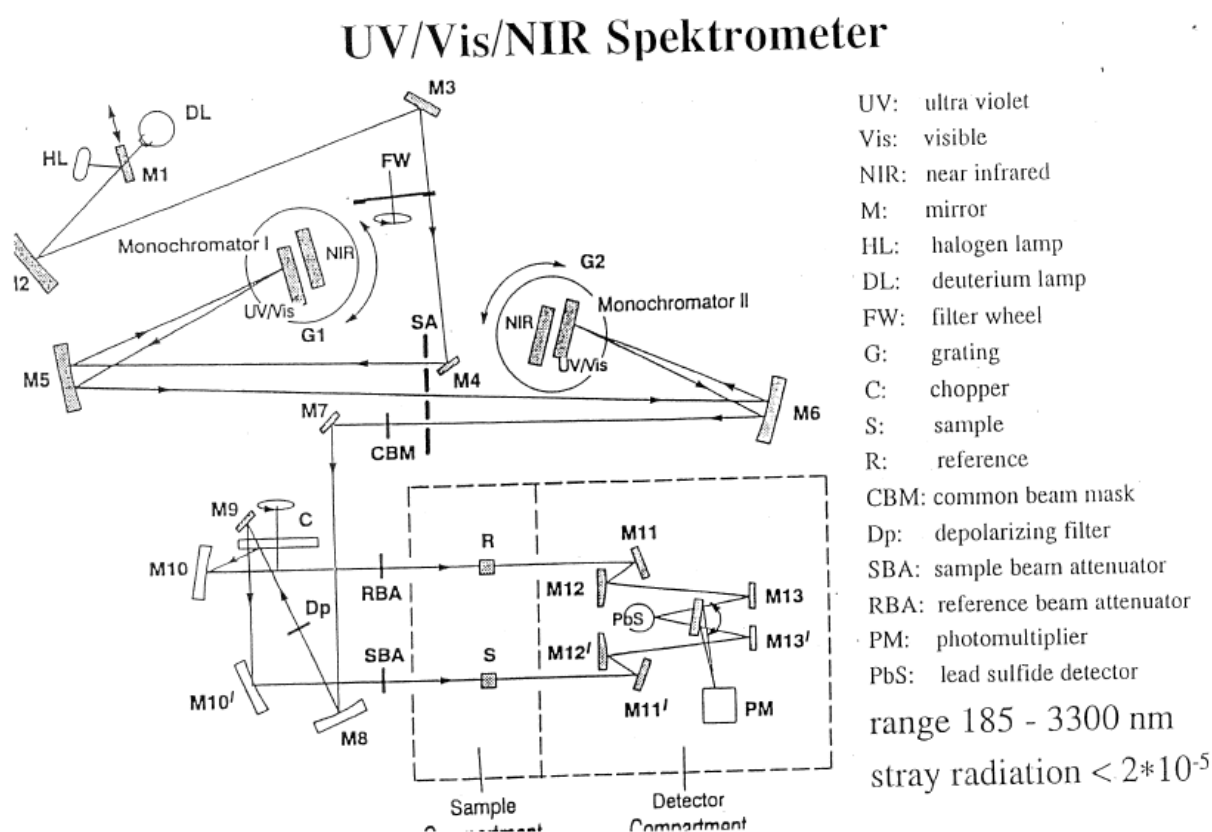


Abb. R1: UV/Vis Spektrometer

Während bei Transmissionsmessungen die Probe nur senkrecht zur Strahlrichtung in den Probenstrahl gehalten werden muss ist der Aufwand für Reflexionsmessungen etwas größer. Über ein Spiegelsystem, das man zusätzlich einbaut, wird der Probenstrahl senkrecht nach oben abgelenkt, dort von der Probe reflektiert und dann auf die Detektoren weitergeleitet. Um auch diffuse Streuung zu erfassen kann alternativ eine reflektierende Hohlkugel, eine sogenannte Ulbrichtkugel, montiert werden.

### Experiment:

Zu Versuchsbeginn sollte das Spektrometer bereits eingeschaltet sein. Die reflektierende Kugel sollte bereits montiert sein, andernfalls wenden Sie sich bitte an die Betreuer. An die Hohlkugel wird zuerst ein Reflektor geklemmt. Mit diesem wird zunächst eine Baseline gemessen, die den Meß- auf den Referenzstrahl normiert. Am Meßrechner muss u.U. erst das **Meßprogramm Lambda 900** unter Windows gestartet werden. Als nächstes werden in diesem Fall die Grundeinstellungen mit dem **File FPRAK.MSC** vorgegeben.

Jetzt erscheint das Scan-Fenster, dessen Einstellungen nicht verändert werden müssen. Bitte wechseln Sie in das **Inst. Fenster**. Hier muß eine neue **Baseline** eingegeben werden. Tippen Sie dazu in das Fenster rechts oben das aktuelle Datum gefolgt von den Buchstaben pr ein (z.B. 060607pr). Wählen Sie nun das **Sample Fenster** an und geben Sie bei Sample Identity die Bezeichnung für die jeweils zu messende Probe gefolgt von Ihrer Praktikumsgruppennummer ein (z.B.: CIGS48, aSi48, cSi48, etc.). Optional können Sie bei Sample Info Kommentare eintippen. Mit der über den Eingabefenstern befindlichen **START Taste** beginnt nach einer weiteren Bestätigung die automatische Aufnahme der Baseline. Nach Beendigung dieser Messung ersetzen Sie den Spiegel gegen die bereits eingetippte erste Probe und starten die eigentliche Messung. Für die weiteren Messungen müssen Sie nur im Sample Fenster jeweils die neue Probe eingeben und anschließend zum Scan Fenster zurückkehren und die Messung starten. Die Baseline (hier 060607pr) wird nicht mehr neu aufgenommen. Insgesamt sind folgende fünf Proben im Bereich von **300 nm -1000 nm** zu charakterisieren:

Solarzellen:	a-Si
	c-Si
	CIGS
Silizium-Wafer:	glatte Seite
	rauhe Seite

### Auswertung:

- Bestimmen Sie wellenlängenabhängig den Brechungsindex von kristallinem Silizium aus der Reflexionsmessung am glatten Silizium-Wafer.
- Bestimmen Sie die Schichtdicke der amorphen Silizium-Solarzelle, indem Sie als erste Näherung die Brechungsindexwerte für kristallines Silizium verwenden.

### Fragen:

1. Wieso misst man für die raue Siliziumwaferseite einen geringeren Reflexionsverlust als für die glatte Seite?
2. Wieso zeigen die kristallinen Siliziumproben bei ca. 366 nm ein lokales Maximum?
3. Wieso ist die kristalline Siliziumsolarzelle so schwarz?
4. Wie kann man die Reflexion sonst noch reduzieren?
5. Warum sind die Messungen bei den großen Wellenlängen so verrauscht?

### 9.3 U-I-Kennlinien

Mit Hilfe der U-I-Messungen sollen der Wirkungsgrad, der Füllfaktor, der Serien- und der Parallelwiderstand der verschiedenen Solarzellen bestimmt werden. Der Messaufbau besteht aus einem konventionellen, rechnergesteuerten U-I-Messplatz, einer Blende und einer Halogenlampe mit Kaltlichtreflektor. Mit dieser soll das Sonnenspektrum für AMI simuliert werden.

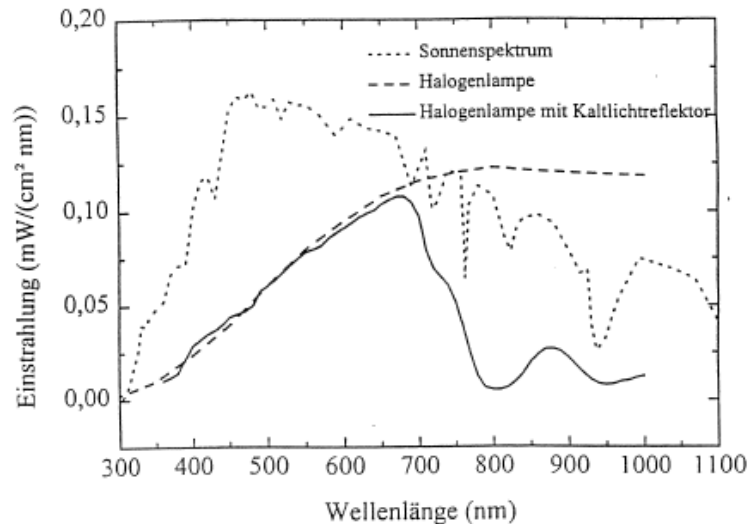


Abb. U1: Vergleich zwischen Halogenlampenspektrum und dem Sonnenspektrum

#### Experiment:

Machen Sie sich vor Beginn der Messungen mit der Funktionsweise der Spannungsquelle Keithley 2400 vertraut. Montieren Sie nun die erste Solarzelle im Probenhalter und fixieren Sie diese leicht durch die zwei Kunststoffschrauben. Bevor Sie die elektrischen Anschlüsse vornehmen, müssen Sie sich vergewissern, **dass die Spannungsquelle ausgeschaltet ist**. Verbinden Sie nun die Diode mit der Spannungsquelle über Koaxialkabel.

Dabei muß jeweils der Innenleiter der Kabel mit dem Plus- bzw. Minuspol verbunden werden. Testen Sie vor Inbetriebnahme unbedingt die **richtige Polung** der Schaltung. Zum Beginn der Messung starten Sie auf dem Laufwerk F:\FP\ das Programm **UI2400PR.exe**. Zuerst soll für die beiden Solarzellen eine Dunkelkennlinie aufgenommen werden. Deshalb muss das Beleuchtungsloch der Zellen abgedeckt werden. Bei der Messung darf der Spannungsbereich für die einzelnen Zellen auf keinen Fall überschritten werden, da sonst die Solarzellen zerstört werden können. Die **Spannungsbereiche bei Dunkelmessungen** für die verschiedenen Zellen sind:

	$U_{\text{MIN}}$	$U_{\text{MAX}}$
c-Si:	- 0.5V	+ 0.5V
a-Si:	- 0.5V	+1.0V

Als **Strombereich** geben Sie **-1e-3 bis 1e-2 Ampere** ein. Führen Sie die Messung mit einer **Schrittweite von 10 mV** durch. Speichern Sie nach Beendigung der Messung diese unter dem Namen der Solarzelle gefolgt von Ihrer Praktikumsgruppennummer und einem d für Dunkelmessung (z.B.: aSi48d, cSi48d) als ASCII File ab. Nehmen Sie danach die Dunkelkennlinien der anderen Solarzelle auf und



speichern Sie diese ebenfalls ab. **Vorsicht: Vor jeder Messung unbedingt die richtige Polung der Zelle überprüfen!**

Bevor die Kennlinien unter Beleuchtung aufgenommen werden können, muss die **Halogenlampe** in Betrieb genommen werden. Schalten Sie dazu die Versorgungsspannung ein und regeln Sie diese auf 12V. Es sollte dann ein Strom von ca. 9A fließen. Achten Sie darauf, dass das Netzgerät nicht im strombegrenzten Modus läuft. Nach ca. 5 Minuten können Sie dann mit der Leistungsmessung beginnen.

Setzen Sie dafür den Sensor direkt unter die Messingblende (Durchmesser 3mm). Nun müssen Sie den Sensor in Betrieb nehmen. Dazu müssen beide Schalter am blauen Messgerät eingeschaltet werden. Stellen Sie den Regler für den Wellenlängenbereich auf Weißlicht. Nachdem Sie die Blende abgedeckt haben führen Sie im relevanten Meßbereich mit dem oberen rechten Drehregler einen Nullpunktsabgleich durch. Messen Sie nun die durch die Blende tretende Lichtleistung. Stellen Sie diese durch Variation des Abstandes zwischen Lampe und Blende so ein, dass die Beleuchtungsichte der des Sonnenspektrums bei AM1 entspricht ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ).

Jetzt ersetzen Sie den Wärmesensor durch die erste Solarzelle (möglichst nah an die Blende setzen). Verbinden Sie die elektrischen Anschlüsse (**Polung beachten!**). **Legen Sie von Hand -0.3V** an und maximieren Sie den Betrag des Photostromes, indem Sie die Positionierungsschrauben am x-y-Verstelltisch unter der Solarzelle drehen. Nehmen Sie nun wieder eine U-I-Kennlinie auf. Achten Sie dabei wieder auf den zulässigen Spannungsbereich! Die **Spannungsbereiche für die Hell-Messungen** sind:

	$U_{\text{MIN}}$	$U_{\text{MAX}}$
c-Si:	-0.5V	+0.5V
a-Si:	-0.5V	+1.0V

Als **Strombereich** geben Sie diesmal **-1e-2 bis 1e-2 Ampere** ein. Führen Sie die Messung wieder mit einer **Schrittweite von 10 mV** durch. Speichern Sie nach Beendigung der Messung diese unter dem Namen der Solarzelle gefolgt von Ihrer Praktikumsgruppennummer (z.B.: aSi48, cSi48) als ASCII File ab. Nehmen Sie danach die Kennlinien der anderen Solarzelle auf und speichern Sie diese ebenfalls ab.

#### Auswertung:

- Bestimmen Sie den Parallel- und den Serienwiderstand der einzelnen Solarzellen.
- Geben Sie die Leerlaufspannung und den Kurzschlußstrom für alle Zellen an.
- Berechnen Sie den Füllfaktor für jede Solarzelle.
- Schätzen Sie den Wirkungsgrad der Solarzellen ab.

#### Fragen:

1. Wie kann man den Serien- und den Parallelwiderstand aus der Dunkelkennlinie ausrechnen?
2. Der Hersteller der kristallinen Solarzelle gibt für den Parallelwiderstand  $R_p$  mehr als  $10^5 \Omega$  an. Warum ist der gemessene Wert viel kleiner?
3. Was sind die dominanten Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wirkungsgrades? Bitte eine ausführliche Diskussion!
4. Warum sind die Leerlaufspannungen und die Kurzschlußströme der verschiedenen Solarzellen bei konstanter Beleuchtung so unterschiedlich

## 9.4 Lock-In-Verstärker

Lock-In-Verstärker sind ein wichtiger Bestandteil des nächsten Versuches (8.5) und sollen daher hier kurz erläutert werden.

Die Aufgabe eines Einkanal Lock-In-Verstärkers besteht darin, aus einem Signalgemisch am Eingang einen Anteil mit einer bestimmten Frequenz  $\omega$  und Phasenlage  $\phi$  relativ zu einem Referenzsignal gleicher Frequenz herauszufiltern und zu verstärken. Dies lässt sich am einfachsten mit Hilfe einer Fouriertransformation realisieren, deren reelle Koeffizienten z.B. durch folgende zwei Gleichungen gegeben sind:

$$a_{\omega} = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \cdot \cos(\omega t) dt \quad (1)$$

$$b_{\omega} = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \cdot \sin(\omega t) dt \quad (2)$$

Dabei ist  $f(t) = f(t+T)$  eine beliebige periodische Funktion mit  $\omega = 2\pi/T$ . Weiterhin gilt, dass sich  $\sin(\omega t)$  von  $\cos(\omega t)$  nur um einen Phasenwinkel von 90 Grad unterscheidet und deshalb (1) und (2) allgemeiner für beliebige Phasenwinkel  $\phi$  durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können:

$$c(\omega, \phi) = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \cdot \cos(\omega t + \phi) dt \quad (3)$$

Die Größe des Koeffizienten  $c(\omega, \phi)$  hängt also neben der Frequenz  $\omega$  auch noch vom Phasenwinkel  $\phi$  ab. Gleichung (3) kann nun auf einfache Weise in ein Blockschaltbild übertragen werden. Abb. L1 zeigt schematisch die Grundkomponenten, aus denen sich ein Lock-In-Verstärker zusammensetzt und deren Zuordnung zu (3).

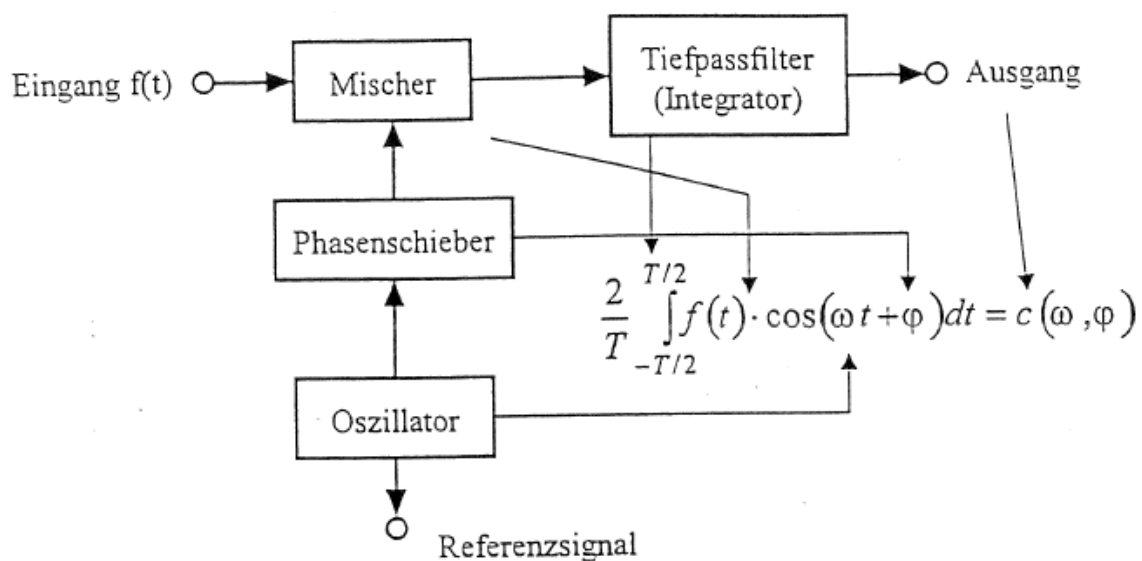
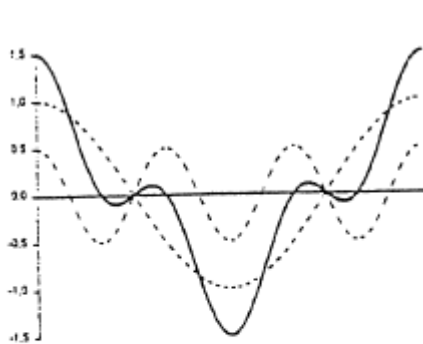


Abb. L1: Blockschaltbild eines Lock-In-Verstärkers

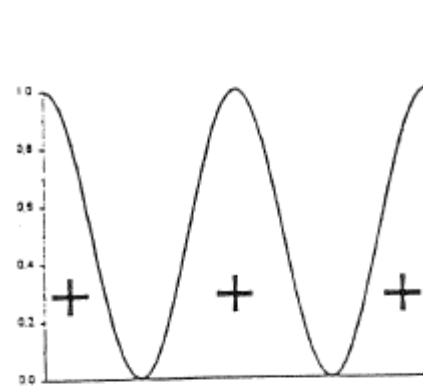
Anschaulich kann man sich die Eigenschaften eines Lock-In-Verstärkers mit Hilfe der Nachfolgenden Abbildungen verdeutlichen, in der  $f(t)$  beispielsweise aus zwei verschiedenen Frequenzanteilen zusammengesetzt ist:

$$f(t) = \cos(t) + 0,5 \cdot \cos(3t)$$



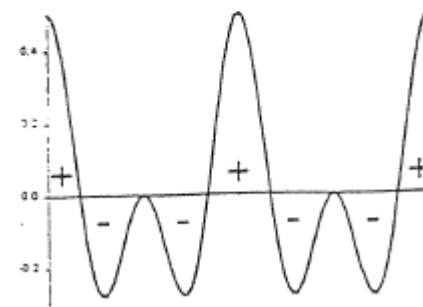
$\cos(t)$   
 $0,5 \cdot \cos(3t)$

Bildet man das Produkt  $f(t) \cdot \cos(t)$  für die einzelnen Summanden von  $f(t)$  (mit  $\omega = 1$ , weil wir uns für den Anteil der Grundwelle interessieren) so erhält man:



$\cos(t) \cdot \cos(t)$

$\cos(t) \cdot 0,5 \cdot \cos(3t)$



Es ist leicht zu erkennen, dass durch Integration über eine Periode nur der Anteil mit  $\omega = 1$  ( $=\omega_0$ ) beiträgt, da nur für diese Frequenz alle Flächenbeiträge positiv sind. Für  $\omega = 3$  ergibt die Summation null, da sich positive und negative Anteile exakt aufheben. Dies gilt für alle  $\omega_k$  mit  $k > 1$ .

Genau diese Eigenschaft macht sich der Lock-In zu Nutze. Allerdings wird im Integrator nicht präzise über eine Periode der Referenzfrequenz aufsummiert, da für reale  $f(t)$  die Bedingung  $f(t) = f(t+T)$  zumeist nicht erfüllt ist. Vielmehr stellt man die Integrationszeitkonstante des analogen Tiefpasses so ein, dass er viele Perioden der Referenzfrequenz aufintegriert. Dadurch lässt sich die Filtereigenschaft des Lock-In-Verstärkers weiter verbessern, weil sich dann auch Frequenzanteile herausmitteln, die nahe bei der Referenzfrequenz liegen und sich um kein ganzzahliges Vielfaches von ihr unterscheiden. Versuchen Sie sich diesen Zusammenhang an einem Beispiel graphisch klar zu machen, bei dem die Zeitfunktion  $f(t)$  folgendes Aussehen hat:  $f(t) = \cos(t) + 0,5 \cdot \cos(1,1t)$ .

Allerdings ergibt sich eine enorme schaltungstechnische Vereinfachung, wenn man das Eingangssignal nicht mit einem reinen Cosinus (bzw. Sinus) multipliziert, sondern mit einer Rechteckspannung synchron gleichrichtet.

Bei dieser Betrachtung ist der Phasenwinkel zwischen Meßsignal und Lock-In-Eingang gleich null gesetzt worden. Im Experiment treten jedoch häufig Phasendifferenzen durch Zuleitungsinduktivitäten und -kapazitäten zwischen Meß- und Referenzsignal auf. Diese können durch den Phasenschieber zwischen Oszillator und Mischer kompensiert werden, so dass sich ein Maximum des Ausgangssignals einstellen lässt.

Frage:

Nehmen Sie an, die Ausgangsspannung  $U$  sei maximal und Sie verändern die Phasenlage nun um 90 bzw. 180 Grad. Welche Ausgangsspannungen erwarten Sie?

## 9.5 Spektral aufgelöste Quanteneffizienz

Die letzte Messung erfasst die wellenlängenaufgelöste Quanteneffizienz der verschiedenen Solarzellen. Die Quanteneffizienz gibt an, wie viele Elektron-Loch-Paare von einem eingestrahlenen Photon generiert werden und zum Photostrom beitragen. Der Meßaufbau ist in Abb. S1 dargestellt.

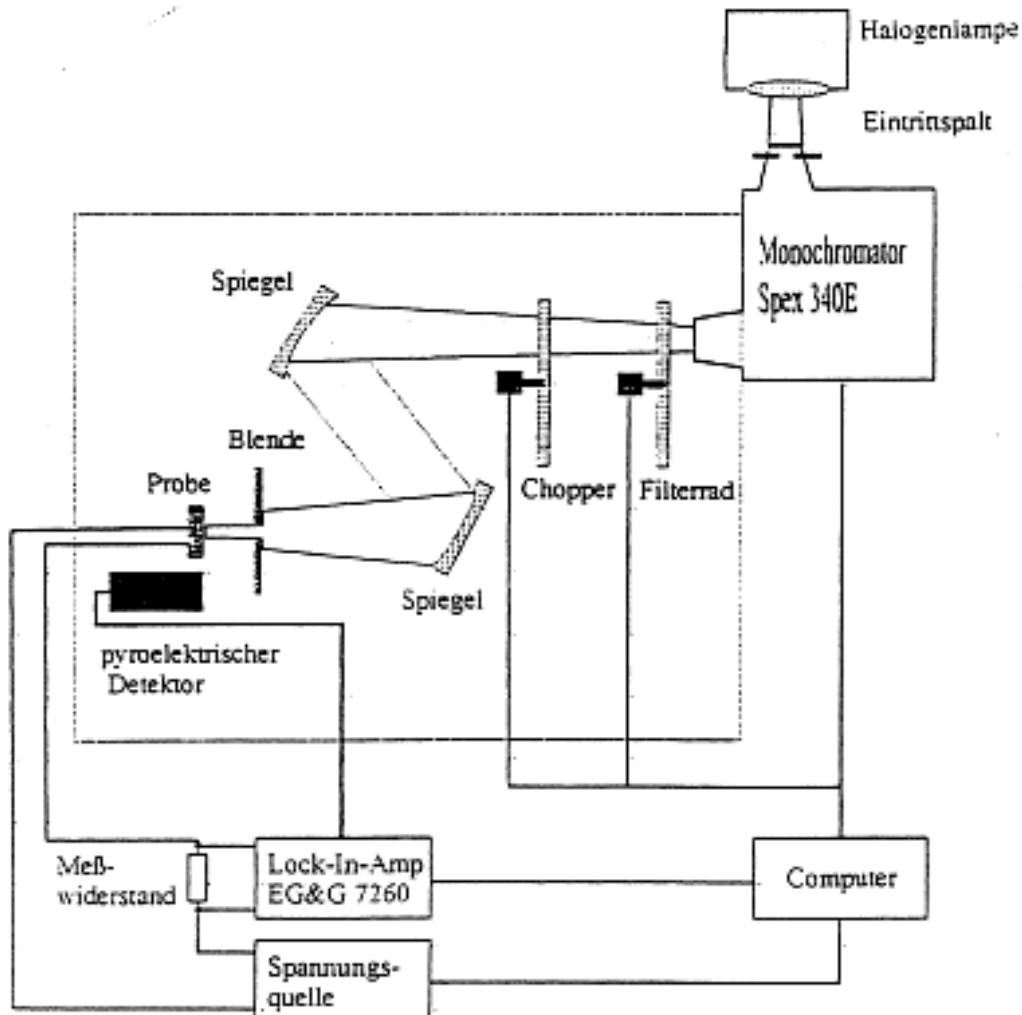


Abb. S1: Schematischer Aufbau der Meßapparatur zur Bestimmung der Quanteneffizienz.

Das Licht einer Halogenlampe tritt durch den Eingangspalt in den Gittermonochromator. Dort wird es spektral zerlegt und anschließend über zwei Spiegel auf die Probe fokussiert. Das Filterrad sorgt dafür, dass nur das Licht einer Wellenlänge auf die Probe gelangt. Licht mit halber Wellenlänge (Licht der zweiten Beugungsordnung), das der Monochromator ebenfalls durchlässt, wird in den Filtern absorbiert. Der Chopper moduliert die Lichtintensität und liefert das Referenzsignal für den Lock-In-Verstärker. Mit einem pyroelektrischen Detektor wird die Intensität des Lichtes am Probenort bestimmt. Die Probe wird elektrisch ankontaktiert, der Strom wird über den Spannungsabfall an einem Meßwiderstand, der in Serie zur Solarzelle geschaltet ist, bestimmt. Mit dem Lock-In-Verstärker mißt man eine Spannungsmodulation, die zu dem Photostrom proportional ist. Der Dunkelstrom wird

durch die Messtechnik eliminiert. Aus der Intensität des Lichtes lässt sich die Anzahl der eingestrahlenen Photonen und aus dem Photostrom die Anzahl der photogenerierten Elektronen pro Zeiteinheit bestimmen. Daraus wird die Quanteneffizienz bestimmt.

#### Experiment:

#### Messprogramme:

Zur Steuerung des Experiments stehen Ihnen zwei Programme am Rechner zur Verfügung. Zur **Veränderung der Monochromatorstellung** drücken Sie die Funktionstaste F5 oder geben den Befehl „**Mono**“ ein. Nun werden Sie nach der aktuellen Position des Monochromators gefragt. Diese kann rechts des Monochromators abgelesen werden. **Achten Sie darauf den Monochromatorstand stets richtig abzulesen und einzugeben**, sonst kann der Monochromator Schaden nehmen. Anschließend müssen Sie die gewünschte neue Monochromatorstellung eingeben. Vergewissern Sie sich, dass nach Programmende die richtige Monochromatorposition erreicht ist, ansonsten wiederholen Sie den Vorgang. Das **Messprogramm** wird dann durch Eintippen von „**messonly**“ gestartet.

#### Versuchsablauf:

1. Inbetriebnahme des Messplatzes (gemeinsam mit dem Betreuer)  
Zuerst müssen folgende Geräte eingeschaltet werden:
  - Lock-In Verstärker EG&G 7260
  - Choppersteuerung HMS und auf 21.7 Hz eingestellt
  - Steuerung für Filterrad
  - Eurothermregler
  - Spannungsversorgung für Pyrodetektor
  - Halogenlampe
  - Computer
  - Spannungsquelle Keithley 617
  
2. Aufnahme des Intensitätsspektrums
  - a. Der Monochromator wird mit dem Programm „mono“ auf 550 nm gefahren. Der gelbe Pfeil auf dem Filterrad wird waagrecht gestellt, so dass kein Filter im Strahlengang steht.
  - b. Montieren Sie den Spiegel vor dem Flansch und lenken Sie den Strahl auf den Pyrodetektor um.
  - c. Das Intensitätsspektrum wird mit einem kalibrierten Pyrodetektor gemessen. Dazu wird der Pyrodetektor mit dem Magnetfuß in den fokussierten Strahl gestellt. Der Strahldurchmesser sollte 3-4 mm betragen. Stecken Sie die Spannungsversorgung ein und verbinden Sie mit einem Koaxialkabel Detektor und den Eingang A des Lock-In Verstärkers. **Bitte beachten: Koaxialstecker des Detektors keinesfalls mit der Spannungsquelle verbinden!**
  - d. Meßbereich des Lock-In-Verstärkers wird nun dem Meßsignal entsprechend so klein wie möglich eingestellt. Die Zeitkonstante (TC) sollte mindestens dreimal so groß sein wie eine Periode, bei 21.7 Hz also rund 200ms.

- e. Zuletzt wird das Filterradauf seine Startposition gestellt. Gelber Pfeil soll auf dem Metallzeiger stehen. Nun kann die schwarze Box geschlossen werden.
- f. Aufruf des Messprogramms „**messonly**“ und Eingabe der Parameter:

Gitter:	1200
Blazewellenlänge:	500 nm
Lampe:	h
Meßbereich:	1150nm – 300nm
Schrittweite:	10 nm
Spannung:	0V
Scans:	1
Max. Readings:	10
Standardabweichung:	5%
Messwiderstand:	0 Ohm
Abspeichern unter:	pyro + „Gruppennummer“
Zeitkonstante am Lock-In:	0.5 s
Delay	2s

### 3. Aufnahme des Photostromspektrums:

- a. Fahren Sie den Monochromator auf 550 nm und stellen Sie den gelben Pfeil des Filterrades waagrecht.
- b. Bauen Sie die Solarzellen anstelle des Pyrometers ein und achten Sie darauf dass sie sich auf der gleichen Position befinden.
- c. Benutzen Sie die XY-Schrauben des Spiegels um die Solarzellen komplett zu beleuchten.
- d. Verbinden Sie die Probe mit der Spannungsquelle und Lock-In-Verstärker (auf Polung achten!). Verbinden Sie den „Out“-Ausgang der Widerstandsbox mit dem Eingang des Lock-In-Verstärkers. Legen Sie -0.3V Spannung an die Probe.
- e. Wählen Sie einen geeigneten Widerstand. Beachten Sie dabei, dass das Signal proportional zum Widerstand sein sollte; ist dies für den gewählten Widerstand im Vergleich zum nächstkleineren nicht mehr gegeben, so ist der Widerstand bereits zu groß.
- f. Stellen Sie nun den Meßbereich des Lock-In-Verstärkers geeignet ein und maximieren Sie das Signal wie zuvor bei dem Pyrodetektor. Das Meßsignal wird nun durch die Feinjustage des Spiegels maximiert um sicherzustellen, dass das Licht vollständig auf die Solarzelle fällt.
- g. Drehen Sie nun den Pfeil des Filterrades wieder auf die Startposition und schließen Sie die schwarze Box.
- h. Starten Sie das Meßprogramm „**messonly**“ erneut und geben Sie folgende Parameter ein:

Gitter:	1200
Blazewellenlänge:	500 nm
Lampe:	h
Meßbereich:	900 nm – 300 nm (a-Si)

	1150 nm – 300 nm (c-Si)
Schrittweite:	10 nm
Spannung:	-0.3V
Scans:	1
Max. Readings:	10
Standardabweichung:	5%
Messwiderstand:	entsprechend Einstellung
Abspeichern unter:	asi oder csi + „Gruppennr.“
Zeitkonstante am Lock-In:	0.5 s
Delay	2s

Führen Sie diese Messung für beide Solarzellen durch.

Auswertung:

- Nehmen Sie die gemessenen Spektren (Spalte Wellenlänge und Messwert) und berechnen Sie daraus spektral abhängig die Quanteneffizienz der Stromerzeugung für die Solarzellen. Dafür benötigen Sie folgende Angaben:
  - o Der Pyrodetektor liefert eine Spannung von 2878 V pro 1W eingestrahlte Lichtleistung.
  - o Die Lichtleistung auf der Solarzelle ist um einen konstanten Faktor größer als die Leistung am Pyrodetektor. Bestimmen Sie diesen, indem Sie das Plateau der Quantenausbeute für die cSi-Zelle auf 0.9 normieren. Diesen Geometriefaktor benutzen Sie dann auch für die andere Solarzelle.
- Multiplizieren Sie die Effizienz anschließend mit dem Sonnenspektrum für AM1, welches Sie von ihrem Betreuer erhalten, und berechnen Sie damit den erwarteten Kurzschlußstrom.

Fragen:

1. Warum sinkt die Quantenausbeute der verschiedenen Zellen bei 300 nm auf Null (verschiedene Ursachen bei den verschiedenen Zellen)?
2. Gibt es einen Zusammenhang zwischen Abfall der Quanteneffizienz nahe der Bandkante und der Art der Bandlücke des Absorbermaterials?