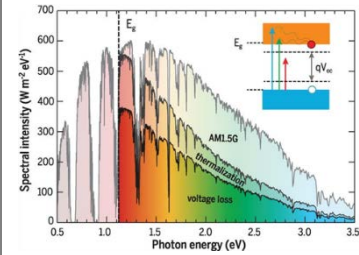




Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
Institut für Physik

Fortgeschrittenen- Praktikum

Stand: 01.11.2020



Versuch M07: Untersuchungen an photovoltaischen Halbleitersystemen

1. Aufgaben

An einer Silizium-Solarzelle und an einer Galliumarsenid-Solarzelle sind folgende Messungen durchzuführen:

1. Messen Sie unter Beleuchtung mit weißem Licht der Intensität von 1 Sonne* bei 25 °C Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung sowie die Strom-Spannung-Kennlinie im vierten Quadranten, indem Sie den Lastwiderstand variieren. Bestimmen Sie Füllfaktor und Wirkungsgrad.
2. Messen Sie Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung bei verschiedenen Temperaturen und einer Beleuchtungsintensität von 1 Sonne. Ermitteln Sie die Breite der Bandlücke.
3. Messen Sie den Kurzschlussstrom bei 25 °C unter Beleuchtung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge. Bestimmen Sie mithilfe einer Referenzmessung die externe Quanteneffizienz. Ermitteln Sie daraus die Bandlücke und schätzen Sie die Diffusionslänge und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ab.
4. Diskutieren Sie im Vergleich beider Solarzellen den Zusammenhang der ermittelten Kenngrößen mit den Eigenschaften der verwendeten Halbleiter.

* 1 Sonne ist eine für Zwecke der Photovoltaik genormte Beleuchtung mit der Intensität $0,1 \text{ W/cm}^2$; sie entspricht der Beleuchtung durch die Sonne auf der Erdoberfläche bei einem Zenitwinkel von $48,2^\circ$ und hat ein Spektrum, das als AM1.5 bezeichnet wird.

2. Kontrollfragen

Warum sind manche Solarzellentypen 100 mal dünner als andere?

Warum haben manche Halbleiter einen mehr als 100 mal größeren Absorptionskoeffizienten als andere?

Wie wirkt sich die Größe der Bandlücke auf die Absorption aus?

Was ist unter Thermalisierung und Rekombination zu verstehen?

Wie hoch kann der Wirkungsgrad einer Solarzelle maximal sein und warum kann er nicht größer werden?

Welche Gleichung beschreibt die Kennlinie einer idealen Solarzelle im Dunkeln und wie verändert sie sich unter Beleuchtung?

Wodurch werden Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung einer Solarzelle bestimmt?

Wie ist der Füllfaktor definiert und wie hängt er mit dem Wirkungsgrad zusammen?

Wo in der Kennlinie ist der Sperrsättigungsstrom zu finden und wie hängt er von der Temperatur ab?

Was ist stärker temperaturabhängig - Kurzschlussstrom oder Leerlaufspannung?

Wie hängt die Leerlaufspannung mit der Bandlücke zusammen?

Wie ist die externe Quanteneffizienz definiert und worin unterscheidet sie sich von der internen Quanteneffizienz?

Wie kann aus einer Messung der externen Quanteneffizienz die Diffusionslänge abgeschätzt werden?

3. Grundlagen

3.1 Aufbau und Absorptionskoeffizient

Halbleiterbasierte Solarzellen werden in der Regel so ausgelegt, dass sie den Teil des Sonnenlichts, bei dem die Photonenenergie größer als die Bandlücke ist, nahezu vollständig absorbieren. Bei gegebenem Absorptionskoeffizienten ist eine ausreichende Schichtdicke notwendig, um diese Forderung zu erfüllen. Solarzellen weisen daher je nach Material verschiedene Dicken auf. Als Beispiel vergleichen wir eine Silizium-Solarzelle mit einer Galliumarsenid-Solarzelle. Beide weisen einen grundsätzlich ähnlichen Aufbau auf (Abb. 1), letztere ist jedoch ca. 100 mal dünner.

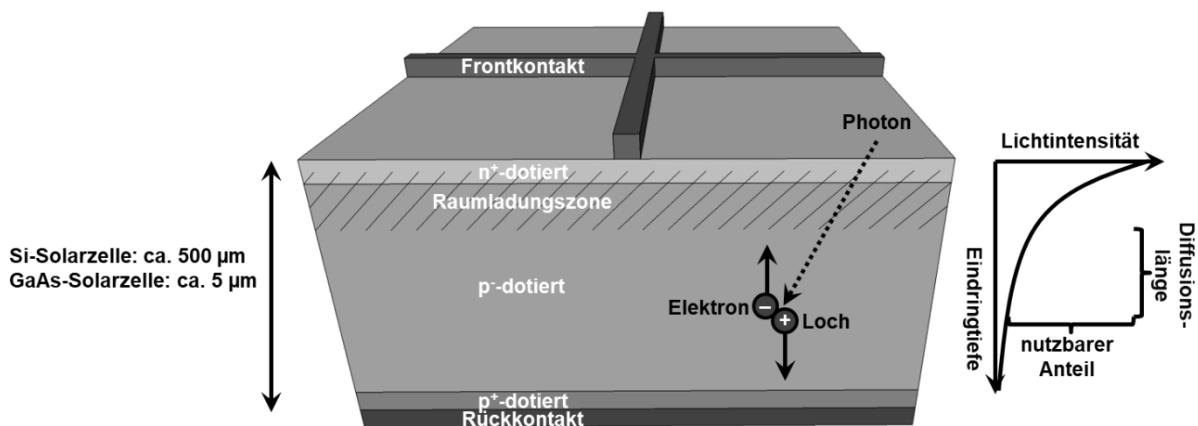


Abb. 1: Allgemeiner Aufbau und Funktionsweise einer halbleiterbasierten Solarzelle
 (nach: de.wikipedia.org/wiki/Solarzelle#/media/Datei:Solarzelle_Funktionsprinzip2.svg)

Unmittelbar unter dem metallischen Frontkontakt befindet sich ein asymmetrischer n-p-Übergang. Dessen Raumladungszone beginnt dicht unter der Oberfläche des n-dotierten Emitters und reicht weit in die p-dotierte Basis hinein. Der größte Teil des einfallenden Lichts wird in der Basis absorbiert, wobei Elektron-Loch-Paare generiert werden. Während die Löcher vom internen Feld des p-n-Übergangs zum Rückkontakt bewegt werden, driften die Elektronen durch das p-Gebiet in Richtung Frontkontakt. Außerhalb der Raumladungszone kann es dabei zur Rekombination von Elektron-Loch-Paaren kommen, so dass generierte Ladungsträger wieder verlorengehen. Die mittlere Weglänge, die die Elektronen zurücklegen können, bevor sie rekombinieren, heißt Diffusionslänge. Im Mittel erreichen also nur Elektronen, die in der Raumladungszone oder innerhalb einer Entfernung der Diffusionslänge davon erzeugt werden, den Frontkontakt und tragen zum Photostrom bei. Um darüber hinaus Rekombinationen am metallischen Rückkontakt zu minimieren, wird durch eine stark p-dotierten Schicht am Rückkontakt ein weiteres elektrisches Feld erzeugt.

Der Unterschied im Absorptionskoeffizienten zwischen Silizium und Galliumarsenid (Abb. 2a), der für die Differenz der benötigten Schichtdicken verantwortlich ist, resultiert aus einem signifikanten Unterschied in der Bandstruktur. Galliumarsenid ist ein

direkter Halbleiter, das bedeutet, dass Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum beim gleichen Wellenvektor liegen (Abb. 2b). Elektronen können also über die Bandlücke angeregt werden, ohne dass sich ihr Impuls ändert. Bei einem indirekten Halbleiter wie Silizium liegen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum bei verschiedenen Wellenvektoren (Abb. 2c). Die Anregung ist daher mit einem Impulsübertrag an ein Phonon verbunden, wodurch dieser Vorgang wesentlich unwahrscheinlicher ist. Folglich wechselwirken Photonen in einem indirekten Halbleiter seltener mit den Elektronen, so dass der Absorptionskoeffizient geringer ist.

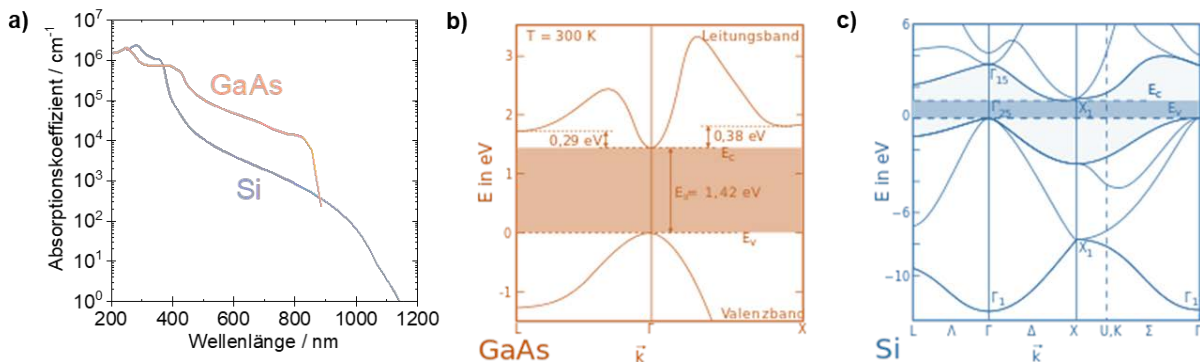


Abb. 2: **a)** Absorptionskoeffizienten von Silizium und Galliumarsenid (Daten: <https://www.pvlighthouse.com.au/refractive-index-library>)
b) Vereinfachte Bandstruktur von Galliumarsenid und **c)** Silizium (Quellen: de.wikipedia.org/wiki/Bandstruktur#/media/Datei:Bandstruktur_GaAs.svg, de.wikipedia.org/wiki/Bandstruktur#/media/Datei:Band_structure_Si_schematic.svg)

3.2 Bandlücke und Wirkungsgrad

Silizium und Galliumarsenid gehören zu den von Beginn der Solarzellenentwicklung in der Mitte des 20. Jahrhunderts an verwendeten Halbleitern. Gleichzeitig haben sie unter den herkömmlichen, sogenannten „single-junction“ Solarzellen nach wie vor die höchsten Wirkungsgrade. Einer der Gründe dafür liegt in der Lage ihrer Bandlücken im Vergleich zum Sonnenspektrum.

Für den Wirkungsgrad einer halbleiterbasierten Solarzelle spielt die Bandlücke zwei gegensätzliche Rollen (Abb. 3a). Da nur Photonen mit einer Energie, die größer als die Bandlücke ist, absorbiert werden, wird ein umso größerer Teil des Sonnenlichts absorbiert, je kleiner die Bandlücke ist.

Die Elektronen-Loch-Paare, die bei der Absorption von Photonen entsprechender Wellenlängen erzeugt werden, tragen zu fast 100 % zum Photostrom bei. Trotzdem ist der Wirkungsgrad einer Solarzelle wesentlich kleiner als 100 %, da die Ladungsträger einen erheblichen Teil der von den Photonen übertragenen Energie verlieren, bevor sie im Photostrom die Zelle verlassen.

Dabei sind die folgenden beiden Verlustmechanismen auch in idealen Solarzellen unvermeidlich.

Thermalisierung: Energie, die über die Größe der Bandlücke hinausgeht, wird durch die Anregung von Phononen an das Atomgitter abgegeben und von diesem im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung ausgetauscht.

Rekombination: Parallel zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch die Absorption eines Photons findet auch der umgekehrte Vorgang, die Rekombination eines Elektronen-Loch-Paares unter Abstrahlung eines Photons statt. Die erzeugten Photonen werden im Strahlungsgleichgewicht mit der Umgebung ausgetauscht.

In beiden Fällen nimmt der Energieverlust mit kleiner werdender Bandlücke zu. Wird die Bilanz der drei Vorgänge Absorption, Thermalisierung und Rekombination unter Berücksichtigung der Energieverteilung der Photonen im Sonnenlicht gebildet, so ergibt sich der Wirkungsgrad einer idealen Solarzelle in Abhängigkeit von der Bandlücke (Abb. 3b). Dieser Zusammenhang wird nach W. B. Shockley und H.-J. Queisser, die ihn 1961 fanden, Shockley-Queisser-Limit genannt. In der Nähe der Bandlücken von Silizium und Galliumarsenid erreicht das Shockley-Queisser-Limit jeweils ein Maximum zwischen 33 und 34 %.

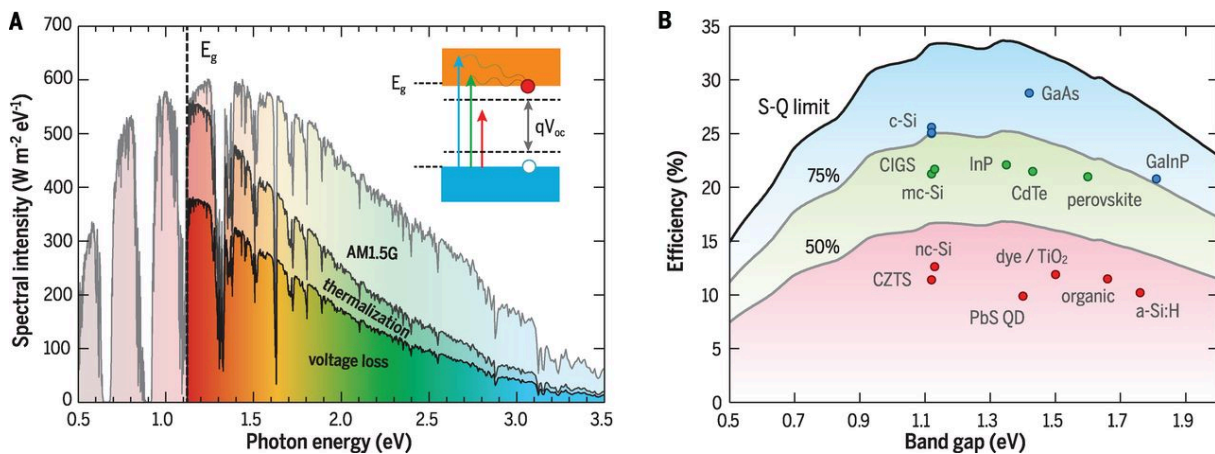


Abb. 1: **a)** Reduzierung des nutzbaren Anteils des AM1.5-Sonnenspektrums durch Transmission für Photonenenergien unterhalb der Bandlücke sowie durch Thermalisierung und Rekombination für Photonenenergien oberhalb der Bandlücke. **(b)** Shockley-Queisser-Limit für den Wirkungsgrad von single-junction-Solarzellen in Abhängigkeit von der Bandlücke. Die farbigen Bereiche markieren die angegebenen Bruchteile des maximalen Wirkungsgrads.

(Quelle: A. Polmann et al., Science 352 (2016) aad4424)

3.3 Strom-Spannung-Kennlinie

Die von den absorbierten Photonen erzeugten Elektron-Loch-Paare tragen den Photostrom, der in Sperrrichtung fließt und vom internen Feld des p-n-Übergangs angetrieben wird. In einer idealen Solarzelle ist der Photostrom gleich dem Kurzschlussstrom I_{sc} , der auch ohne äußere Spannung fließt. Bei Anlegen einer äußeren Spannung U fließt gleichzeitig der Dioden-Dunkelstrom, für den in guter Näherung die Shockley-Gleichung $I_{dc} = I_0 (\exp(qU/kT) - 1)$ gilt. Hierbei ist I_0 der Sperrsättigungsstrom der Diode, q die Elementarladung, A der Diodenqualitätsfaktor, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Kurzschlussstrom und Dioden-Dunkelstrom addieren sich zum Gesamtstrom I , so dass:

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qU}{AkT}\right) - 1 \right) - I_{sc} \quad (1)$$

Die Dunkelkennlinie einer idealen Solarzelle verschiebt sich bei Beleuchtung also um den Betrag von I_{sc} in negativer Richtung entlang der Ordinatenachse (Abb. 4). Dadurch verläuft die Kennlinie durch den vierten Quadranten, in diesem Bereich wird die elektrische Leistung $I \cdot U$ abgegeben.

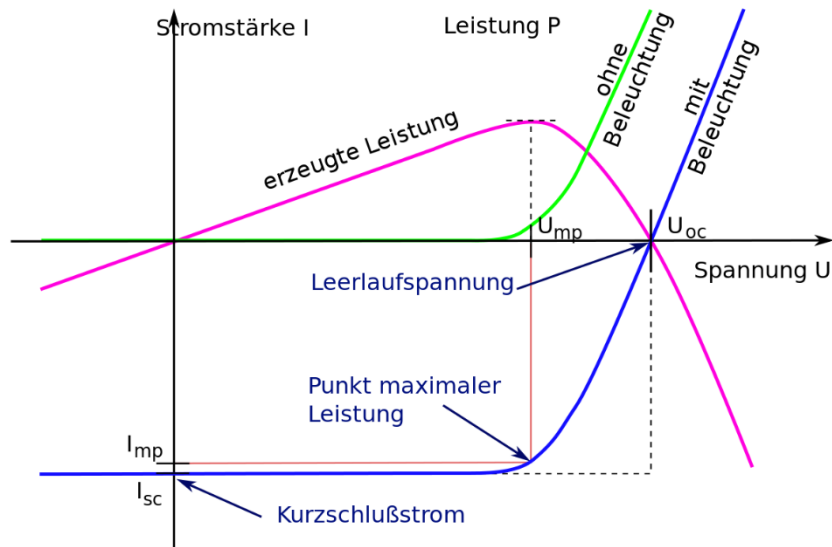


Abb. 4 Kennlinien und Kenngrößen einer Solarzelle
(Quelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Solarzelle#/media/Datei:Standard_iv_de.svg)

Für den maximalen Wirkungsgrad η gilt:

$$\eta = \frac{I_{mp} U_{mp}}{P_\gamma} \quad (2)$$

wenn I_{mp} und U_{mp} der Strom bzw. die Spannung am Punkt maximaler Leistung und P_γ die einfallende Lichtleistung sind. Mit der Leerlaufspannung U_{oc} , bei der sich Diodenstrom und Kurzschlussstrom kompensieren, so dass kein äußerer Strom fließt, kann der Füllfaktor FF definiert werden als:

$$FF = \frac{I_{mp} U_{mp}}{I_{sc} U_{oc}} \quad (3)$$

Damit folgt:

$$\eta = \frac{I_{sc} U_{oc}}{P_\gamma} FF \quad (4)$$

3.4 Temperaturabhängigkeit

Das Verhalten einer Solarzelle bei variierender Temperatur wird hauptsächlich durch die thermische Aktivierung intrinsischer Ladungsträger über die Bandlücke bestimmt.

Die am stärksten temperaturabhängige Größe ist daher der von diesen Ladungsträgern getragene Sperrsättigungsstrom, für den gilt:

$$I_0 = I_{00} \exp\left(-\frac{E_a}{AkT}\right) \quad (5)$$

mit dem nur schwach temperaturabhängigen Parameter I_{00} und der Aktivierungsenergie E_a/A . Zur Bestimmung der Anregungsenergie E_a wird (1) im Leerlauf, in dem für den Gesamtstrom $I = 0$ und für die Spannung $U = U_{oc}$ gilt, betrachtet:

$$I_{sc} = I_0 \left(\exp\left(\frac{qU_{oc}}{AkT}\right) - 1 \right) \quad (6)$$

Für $qU_{oc} \gg AkT$ kann der negative Term vernachlässigt werden und durch Einsetzen von (5) ergibt sich:

$$qU_{oc} = E_a + AkT \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_{00}}\right) \quad (7)$$

I_{sc} ist ebenfalls nur schwach von der Temperatur abhängig, daher kann E_a aus einer Auftragung von U_{oc} als Funktion von T bestimmt werden.

Dieser Wert entspricht jedoch nicht genau der Bandlücke, da aufgrund der Aufweichung der Bandkanten bei endlicher Temperatur die Anregung der Ladungsträger aus einem Bereich der Breite $3/2 kT$ unterhalb der Oberkante des Valenzbandes in einen ebensolchen Bereich oberhalb der Unterkante des Leitungsbandes erfolgt. Daher gilt für die Anregungsenergie:

$$E_a = E_g + 3kT \quad (8)$$

3.5 Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz $EQE(\lambda)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der einfallende Photonen einer bestimmten Wellenlänge λ Elektronen-Loch-Paare erzeugen, die zum Photostrom beitragen. Sie ist daher das Verhältnis der Elektronendichte im Kurzschlussstrom $I_{sc}(\lambda)/q$ und des einfallenden Photonenflusses, der mit der einfallenden Lichtleistung nach $P_\gamma(\lambda) \cdot \lambda/hc$ (h ist die Planck-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit, hc/λ also die Energie eines Photons) zusammenhängt:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc I_{sc}(\lambda)}{q\lambda P_\gamma(\lambda)} \quad (9)$$

Das Verhältnis $I_{sc}(\lambda)/P_\gamma(\lambda)$ wird als spektrale Empfindlichkeit bezeichnet. In die externe Quanteneffizienz geht auch der Anteil $R(\lambda)$ der einfallenden Photonen ein, der von der Solarzelle reflektiert wird. Wird nur der nicht reflektierte Anteil berücksichtigt, so ergibt sich die interne Quanteneffizienz $IQE(\lambda)$ nach:

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (10)$$

Diese Größen sind in Abb. 5 dargestellt.

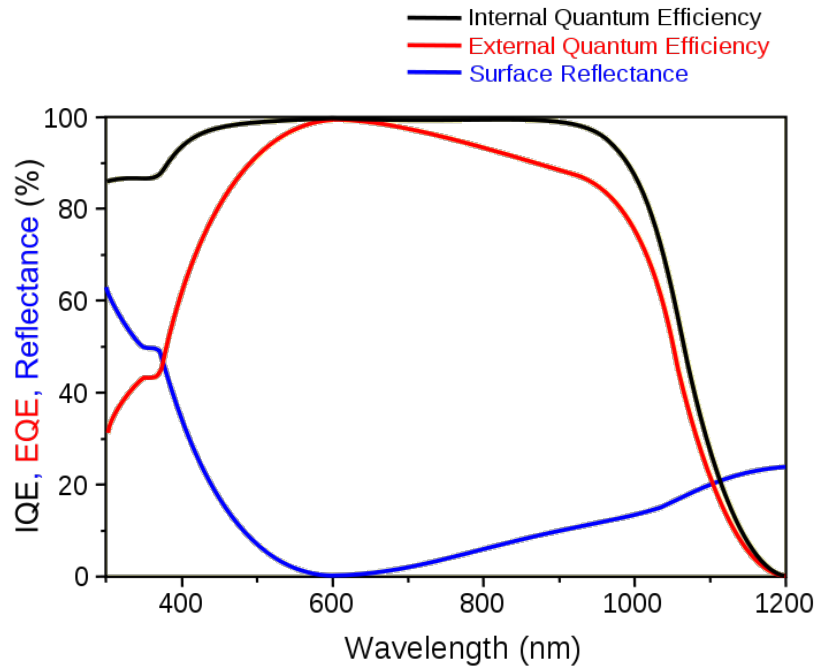


Abb. 5: Externe und interne Quanteneffizienz sowie Reflektivität einer Solarzelle. (Quelle: en.wikipedia.org/wiki/Quantum_efficiency#/media/File:Solarcellige-en.svg)

Da Photonen mit einer Energie, die kleiner als die Bandlücke ist, nicht absorbiert werden und damit nicht zum Photostrom beitragen, ist die Bandlücke im Verlauf der internen und externen Quanteneffizienz deutlich erkennbar. Für Photonenenergien, die größer als die Bandlücke sind, nimmt der Absorptionskoeffizient mit größer werdender Energie weiter zu, so dass kurzwelliges Licht näher an der Oberfläche absorbiert wird, während langwelliges Licht tiefer in die Solarzelle eindringt. Dieser Zusammenhang lässt sich ausnutzen, um die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger aus einer Messung der Quanteneffizienz abzuschätzen.

3.6 Literatur

<http://pveducation.org/pvcdrom>

H.-G. Wagemann, H. Eschrich: „Photovoltaik.“ Teubner, Wiesbaden (2007)

H.-J. Lewerenz, H. Jungblut: „Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen.“ Springer, Berlin (1995)

A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch: „Sonnenenergie: Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzelle.“ Teubner, Stuttgart (1997)

4. Hinweise zum Versuch

4.1 Hinweise zu den Aufgaben

Zu Aufgabe 1

Für die Messung der Kennlinie wird die Solarzelle mit einer Halogenlampe beleuchtet.

Vorsicht! Die Lampe wird im Betrieb sehr heiß.

Achtung! Der Lampenstrom darf 8 A nicht überschreiten.

Die Beleuchtungsintensität wird mithilfe der Referenzdiode eingestellt. Ihr Kurzschlussstrom beträgt 24,1 mA bei Beleuchtung mit 1 Sonne und wird, ebenso wie bei den Solarzellen, aus dem Spannungsabfall über einem kleinen Messwiderstand bestimmt. Begründen Sie, warum der Kurzschlussstrom nicht direkt mit einem Multimeter gemessen werden kann. Die Leerlaufspannung hingegen kann direkt mit einem Voltmeter gemessen werden, indem die Anschlusskabel der Solarzelle entsprechend umgesteckt werden.

Achtung! Die Solarzellenaufbauten sind empfindlich. Die Solarzellen und die Anschlussdrähte dürfen nicht berührt werden; achten Sie auch auf herumhängende Kabel.

Um die verschiedenen Punkte der Kennlinie zu erreichen, wird die Solarzelle mittels einer Kaskade von Dekadenwiderständen belastet. Strom und Spannung werden wie zuvor gemessen, wobei sich das Umstecken durch Verwendung eines Umschalters vermeiden lässt. Achten Sie darauf, dass die Stecker gut sitzen, damit die Kontaktwiderstände gering sind, sowie auf eine gleichmäßige Verteilung der Messpunkte über die Kennlinie.

Die Bestimmung von Wirkungsgrad und Füllfaktor erfolgt nach (2) und (3).

Zu Aufgabe 2

Die Temperatur der Solarzelle wird mithilfe eines Peltier-Elements und eines Temperatur-Controllers variiert. Die Messung von Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung sollte jeweils nach einer Wartezeit von mindestens einer Minute, nachdem die Temperaturanzeige den Zielwert erreicht hat, erfolgen, damit auch die Solarzelle die entsprechende Temperatur angenommen hat.

Die Bestimmung Bandlücke erfolgt aus der Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung nach (7) und (8). Zeigen Sie, dass die zur Herleitung verwendete Näherung $qU_{oc} \gg kT$ gültig ist. Stellen Sie auch die Temperaturabhängigkeit des Kurzschlussstroms dar.

Zu Aufgabe 3

Zur Bestimmung der externen Quanteneffizienz wird die Solarzelle mit monochromatischem Licht variabler Wellenlänge bestrahlt und der dadurch erzeugte Kurzschlussstrom gemessen. Um das aufgrund der niedrigen Lichtleistung kleine Signal zu detektieren, wird das Licht periodisch unterbrochen und das Wechselstromsignal mit einem Lock-in-Verstärker aufgenommen. Die einfallende Lichtleistung muss unter identischen Bedingungen mit einer Referenzdiode, von der die spektrale Empfindlichkeit bekannt ist, bestimmt werden.

Der Lock-in-Verstärker liefert eine zum Eingangsstrom proportionale Ausgangsspannung, wobei die Phase so abgeglichen werden muss, dass das Ausgangssignal maximal ist. Die übrigen Einstellungen dürfen gegenüber der Referenzmessung nicht verändert werden.

Leiten Sie den zur Abschätzung der Diffusionslänge L_n aus der externen Quanteneffizienz benötigten Zusammenhang wie folgt ab. Es wird lediglich das p-Gebiet betrachtet und sowohl die Absorption im dünnen darüber liegenden Bereich als auch die Reflexion an der Oberfläche vernachlässigt. Der Absorptionskoeffizient sei $\alpha(\lambda)$, die Breite der Raumladungszone sei b .

Nach dem Lambert-Beer-Gesetz wird im Abstand z von der Oberfläche ein Anteil von $A(\lambda, z) = \alpha(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) z)$ der Photonen mit der Wellenlänge λ absorbiert. Die dabei erzeugten Elektronen-Loch-Paare tragen mit einer Wahrscheinlichkeit W zum Photostrom bei, die in der Raumladungszone nahezu 1 ist und die außerhalb der Raumladungszone wie $\exp(-(z - b)/L_n)$ abfällt.

Das Produkt der beiden Größen ist der Anteil der Photonen, die ein Elektron-Loch-Paar erzeugen, das zum Photostrom beiträgt. Wird dieses Produkt über die gesamte Dicke d integriert, so ergibt sich die interne Quanteneffizienz

$$\text{IQE}(\lambda) = \int_0^d A \cdot W \, dz$$

Führen Sie die Integration für $d \rightarrow \infty$ (d. h. dass $d \gg b + L_n$) aus, wenden Sie die Näherung $\exp(-\alpha(\lambda) b) \approx 1$ (d. h. dass nahezu das gesamte Licht außerhalb der Raumladungszone absorbiert wird) an und nehmen Sie an, dass $\text{IQE}(\lambda) \approx \text{EQE}(\lambda)$ (d. h. dass Reflexion an der Oberfläche vernachlässigt wird).

Sie erhalten einen Zusammenhang zwischen $\text{EQE}(\lambda)$ und $\alpha(\lambda)$, aus dessen Auftragung die Diffusionslänge bestimmt werden kann. Werte für die Absorptionskoeffizienten sind zu finden unter www.pvlighthouse.com.au/refractive-index-library.

Zu Aufgabe 4

Diskutieren Sie insbesondere die Zusammenhänge zwischen der Dicke der Solarzelle und dem Absorptionskoeffizienten einerseits und der Diffusionslänge und dem Kurzschlussstrom andererseits sowie zwischen Bandlücke und Leerlaufspannung. Wie schlagen sich diese Zusammenhänge im Wirkungsgrad nieder?