

# B12 Solarzellen

*Durchführung am 24. September 2007*

## Zusammenfassung

Solarzellen besitzen die Fähigkeit Licht in Energie umzuwandeln. Ziel unseres Versuches ist die photovolatischen Kenngrößen einer Solarzelle kennenzulernen. Im Mittelpunkt steht die elektrische Charakterisierung von Solarzellen. Zusätzlich beschäftigen wir uns mit verschiedenen Verlustmechanismen in der Solarzelle. Im Versuch betrachten wir Silizium- und Dünnschichttechnologien.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Physikalische Grundlagen des Versuchs</b>	<b>3</b>
1.1	Halbleiter . . . . .	3
1.1.1	direkte . . . . .	3
1.1.2	indirekte . . . . .	3
1.1.3	Dotierung . . . . .	4
1.1.4	intrinsisch . . . . .	4
1.2	Leitung . . . . .	4
1.2.1	Eigenleitung . . . . .	5
1.2.2	Störstellenleitung . . . . .	5
1.3	Diode . . . . .	5
1.3.1	Shockley-Gleichung der idealen Diode . . . . .	5
1.4	Solarzelle . . . . .	5
1.4.1	pn-Übergang . . . . .	5
1.4.2	Raumladungszone . . . . .	6
1.4.3	Silizium . . . . .	6
1.4.4	Dünnschicht-CIS . . . . .	6
1.4.5	IV-Kennlinie . . . . .	7
1.5	Verlustmechanismen . . . . .	8
1.5.1	Inhärente Verluste . . . . .	8
1.5.2	Rekombinationsverluste . . . . .	9
1.5.3	Optische Verluste . . . . .	10
1.5.4	Ohmsche Verluste . . . . .	10
1.6	Kenngrößen . . . . .	10
1.6.1	Kurzschlussstrom . . . . .	10
1.6.2	Leerlaufspannung . . . . .	10
1.6.3	Wirkungsgrad . . . . .	11
1.6.4	Füllfaktor . . . . .	11
1.6.5	Quanteneffizienz/Spektrale Empfindlichkeit . . . . .	11
1.6.6	Diffusionslänge . . . . .	11
1.6.7	Absorptionskoeffizient . . . . .	11
1.6.8	Diodenfaktor . . . . .	12
1.6.9	AM1.5-Spektrum . . . . .	12

<b>2</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>12</b>
2.1	Vierpunktmethode . . . . .	12
2.2	IVT . . . . .	12
2.3	SR . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>15</b>
4.1	IVT . . . . .	15
4.1.1	IV-Kennlinie im Dunkeln - Serien- und Parallelwiderstand . . . . .	15
4.1.2	IV-Kennlinie unter Beleuchtung - $J_{sc}$ , $U_{oc}$ , $FF$ und $\eta$	15
4.1.3	IV-Kennlinien in Temperaturabhängigkeit - $J_{sc}$ , $U_{oc}$ und $\eta$ - Temperaturverlauf . . . . .	18
4.1.4	Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte . . . . .	20
4.2	SR . . . . .	21
4.2.1	Spektrale Empfindlichkeit . . . . .	21
4.2.2	Quanteneffizienz . . . . .	24
4.2.3	Bestimmung der Halbleiter aus den Quanteneffizienzspektren . . . . .	24
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>26</b>

# 1 Physikalische Grundlagen des Versuchs

## 1.1 Halbleiter

Ein Halbleiter zeichnet sich durch eine Bandlücke (Bandgap  $E_{gap}$ , dies ist ein Bereich in dem keine Zustände existieren, wobei dieser zwischen dem Valenzband und Leitungsband liegt) in seinem Energiebandschema aus. Halbleiter sind an sich nicht leitend, werden dies jedoch auf Grund von thermischer Anregung bei Zimmertemperatur von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband. Die Elektronen benötigen hierfür jedoch mindestens eine thermische Energie in Größe der Bandlücke. Der Übergang der Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband ist abhängig von der Bandstruktur des Halbleiters. Man unterscheidet direkte und indirekte Halbleiter.

### 1.1.1 direkte

Bei direkten Halbleitern (s. Abb. 1) liegt das Leitungsbandminimum im E-k-Energieschema über dem Valenzbandmaximum. Es kann also durch Zufuhr von Energie (z.B. thermische oder ein Photon) ein direkter Übergang vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden. Hierdurch ist die Anregungswahrscheinlichkeit hoch, daher kann man dünne Schichten verwenden. CIS ist ein direkter Halbleiter.

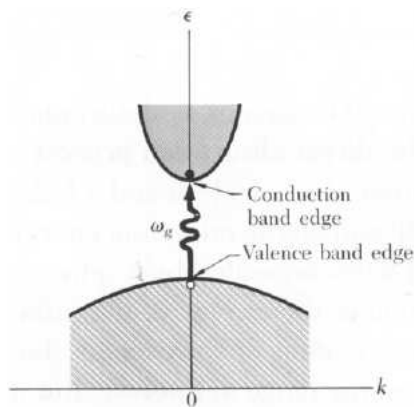


Abbildung 1: Bandschema des direkten Halbleiter[2]

### 1.1.2 indirekte

Indirekte Halbleiter (s. Abb. 2) besitzen Valenzbandmaxima, welche nicht direkt unter den Leitungsbandminima liegen. Somit ist ein direkter Übergang nicht möglich. Es werden zusätzlich Phononen benötigt, wobei die Erfüllung dieser Bedingung im Gegensatz zum direkten Übergang schwieriger ist, da Phononen einen Impuls besitzen. Somit muss auch mehr Material verwendet werden, damit die Übergänge überhaupt auftreten. Silizium ist ein indirekter Halbleiter.

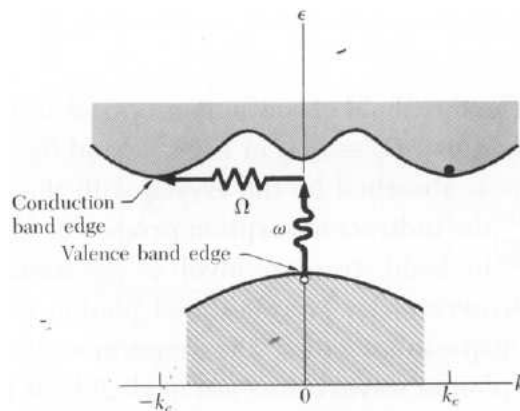


Abbildung 2: Bandschema des indirekten Halbleiter[2]

### 1.1.3 Dotierung

Einen Halbleiter nennt man dotiert, wenn in diesem Fremdatome eingebracht wurden. Speziell betrachtet man hierfür die Dotieratome, welche man in Akzeptoren und Donatoren unterteilt. Ein Akzeptor besitzt die Möglichkeit ein Elektron aufzunehmen, während ein Donator die Möglichkeit besitzt ein Elektron abzugeben. Dies folgt auf Grund der Elektronenstruktur der Dotieratome. Sie haben entweder ein Valenzelektron mehr oder weniger als die Gitteratome. Hierdurch ist das Valenzelektron, was zusätzlich im Gitter vorhanden ist weniger stark gebunden. Für den Fall das ein Elektron zu wenig da ist, wird ein Loch geschaffen, d.h. ein freier Zustand für ein Elektron. Somit bilden beide Dotieratomarten einen Zustand in der Bandlücke aus. Dieser kann genutzt werden, um die Übergangsenergie zu senken. Zum einen befindet sich das Akzeptorenergieniveau kurz über dem Valenzband, womit die Energie, welche zur Anregung benötigt wird, gesenkt ist. Zum anderen liegt das Donatorenergieniveau knapp unterhalb des Leitungsbandes, hierdurch können Elektronen mit noch weniger thermischer Energie ins Leitungsband angeregt werden.

### 1.1.4 intrinsisch

Es existiert im Idealfall keine Verunreinigung (Einkristall) in der Kristallstruktur, wobei man in diesem Fall von intrinsisch spricht aber auch wenn die Verunreinigung in einem Kristall sehr gering ist. Nimmt man einen idealen intrinsischen Halbleiter an so kommt es nur zur Eigenleitung und Störstellenleitung tritt nicht auf.

## 1.2 Leitung

Bereiche, die mit Donatoren dotiert sind, nennt man n-leitend (Elektronenleitung). Akzeptordotierte Bereiche nennt man p-leitend, wobei Elektronen die Minoritätsladungsträger und Löcher die Majoritätsladungsträger darstellen (Löcherleitung).

### 1.2.1 Eigenleitung

Mit Eigenleitung bezeichnet man die Leitung eines Halbleiters, indem Elektronen thermisch aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden und hierbei eine Lücke (hole) hinterlassen, welches als "positive Ladung" interpretiert werden kann. Die Elektronen müssen die verbotene Zone überspringen, deren Größe durch eine Energielücke (*energy gap*) definiert ist.

### 1.2.2 Störstellenleitung

Die Störstellenleitung tritt für dotierte Halbleiter auf, wobei durch Hilfe von Donator- bzw. Akzeptorniveaus die Energielücke/verbotene Zone verkleinert werden kann und so weniger Energie in Form von thermischer Anregung benötigt wird, damit ein Halbleiter leitend wird. Die Leitfähigkeit kann durch Dotierung stark erhöht werden.

## 1.3 Diode

Die Diode ist ein Halbleiterbauelement, mit dem man Ströme in eine bestimmte Richtung zwingen kann. Es lässt sich zwischen Sperr- und Durchlassrichtung schalten, indem eine äußere Spannung angelegt wird. Die Diode kann mit dem Schottky-Modell beschrieben werden.

### 1.3.1 Shockley-Gleichung der idealen Diode

Die Shockley-Gleichung der idealen Diode ist gegeben mit:

$$j = j_s (\exp(\beta e U) - 1)$$

mit der Sperrsättigungsstromdichte  $j_s$  (maximale Stromdichte, die erreicht wird, wenn alle erzeugten Ladungsträger zum Strom beitragen), Elementarladung  $e$ , Spannung  $U$ ,  $\beta = \frac{1}{kT}$  mit Boltzmannkonstanten  $k$  und der Temperatur  $T$ . Graphisch ergibt sich der Verlauf wie in Abb. 3 .

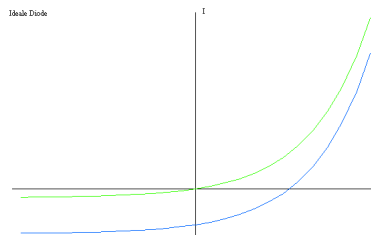


Abbildung 3: IV-Kennlinie der idealen Diode. (grün) im Dunkeln, (blau) unter Belichtung

## 1.4 Solarzelle

### 1.4.1 pn-Übergang

Der pn-Übergang (s. Abb. 4) dient zur Ladungstrennung in der Solarzelle, wobei Licht auf diesen Übergang fällt und jedes absorbierte Photon ein Elektron-Loch-

Paar erzeugt. Die Ladungsträger, die zum Übergang diffundieren, werden von dem eingebauten elektrischen Feld des Überganges getrennt. Die Ladungsträger werden in verschiedene Richtungen abgelenkt und können so als Strom (Photostrom) abgenommen werden. Ohne die Ladungstrennung kommt es zur Rekombination der Löcher mit den Elektronen, wobei thermische Energie freigesetzt wird (z.B. Phononen, Wärme, etc.). Der pn-Übergang wird somit genutzt, um Sonnenlicht in elektrische Energie umzuwandeln.

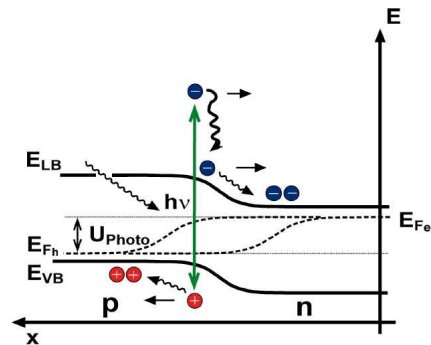


Abbildung 4: Bandschema des pn-Kontaktes unter Licht[3]

#### 1.4.2 Raumladungszone

Die Raumladungszone bildet sich am pn-Kontakt durch Diffusion von Minoritätsladungsträgern aus, wobei hierbei im Allgemeinen ein Ladungsüberschuss oder Mangel in dem Gebiet herrscht. Die Breite der Raumladungszone ist spannungs- und temperaturabhängig.

#### 1.4.3 Silizium

Siliziumsolarzellen sind die am besten erforschten Solarzellen. Sie (s. Abb. 5) bestehen aus einem dünnen n-dotierten und einem dicken p-dotierten Bereich, da nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz (s.a. 1.6.7) die Intensität des Lichtes exponentiell abnimmt. Somit muss die Raumladungszone in der Nähe der Oberfläche sein und sich möglichst weit in das Material erstrecken, um eine hohe Effizienz zu erreichen. Sie haben enorm von der Mikroindustrieforschung profitieren können. So werden heute Si-Solarzellen aus Wafern gefertigt, die gleichzeitig auch für die Mikroprozessorfertigung Verwendung finden. Silizium ist ein indirekter Halbleiter, daher ist die freie Weglänge in der Siliziumsolarzelle relativ groß, wodurch man relativ viel Material/dicke Schichten benötigt. Die Bandlücke von Si beträgt  $E_g = 1.1$  eV.

#### 1.4.4 Dünnschicht-CIS

Die CIS-Solarzellen sind direkte Halbleiter, dadurch können die Schichten relativ dünn gemacht werden. In Abb. 6 sieht man die Bandstruktur und den Aufbau einer CIS-Solarzelle, wobei die dem p- und n-dotierten Bereich äquivalenten Schichten markiert sind. Die freie Weglänge ist in ihnen sehr gering.

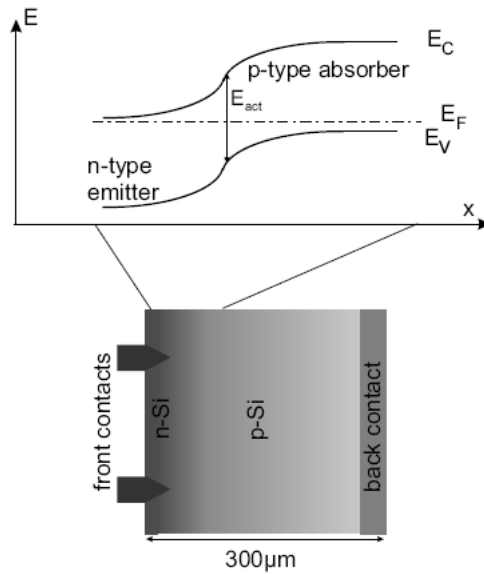


Abbildung 5: Bandschema und Aufbau der Si-Solarzelle[1]

Die Kosten für die Produktion können auf Grund der einfachen Prozessierung (Aufdampfen der Schichten und Einritzen) sehr gering gehalten werden. Der momentane Nachteil gegenüber von Si-Solarzellen ist der geringe Forschungsstand (im Ggs. zu Si). Die Bandlücke von  $\text{CuInS}_2$  (CIS) beträgt  $E_g = 1.45$  eV.

#### 1.4.5 IV-Kennlinie

Die Kennlinie einer realen Solarzelle ist gegeben durch

$$J = J_s \left( e^{(U - R_s J) \beta / A} - 1 \right) + \frac{U - R_s J}{R_p} - J_{ph}$$

dabei ist  $U$  die angelegte Spannung,  $J$  die Stromdichte,  $R_s$  ein Reihenwiderstand, der durch Kontakte und Leitungen entsteht,  $R_p$  ein Parallelwiderstand, der andere Strompfade durch die Diode modelliert, und  $J_{ph}$  die Photostromdichte. Alle Widerstände werden immer auf eine Einheitfläche bezogen ( $\Omega\text{cm}^2$ ). Für die photovoltaische Anwendung, ist die Fläche dieser Kurve im 4. Quadranten relevant. Der Punkt, an dem die Fläche im 4. Quadranten maximal wird steht für die maximale Diodenleistung und heißt demzufolge *maximum power point* (m.p.p.). Im Grenzfall einer hohen Spannung in Durchlassrichtung wird die Stromdichte nur durch den seriellen Widerstand begrenzt

$$\lim_{U \rightarrow U_{oc}} \frac{\Delta U}{\Delta J} = R_s$$

und in Sperrichtung durch den Parallelwiderstand:

$$\lim_{U \rightarrow -\infty} \frac{\Delta U}{\Delta J} = R_p.$$

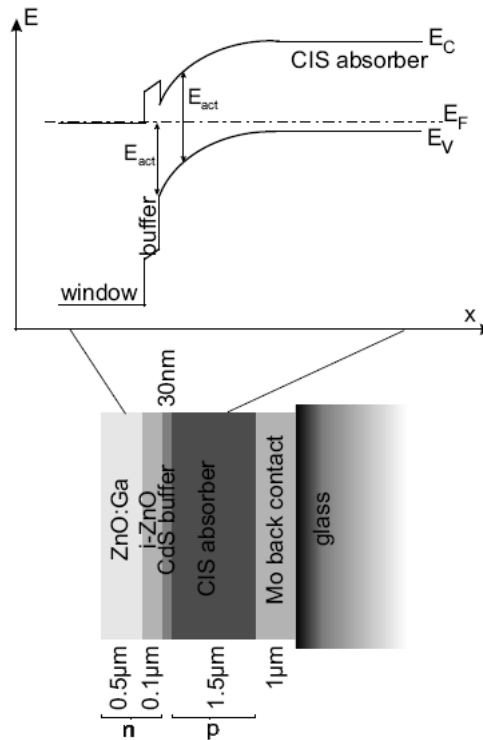


Abbildung 6: Bandschema und Aufbau der CIS-Solarzelle[1]

Eine Näherung ist für nicht zu große Serienwiderstände  $R_s \lesssim 2\Omega$  und nicht zu kleine Parallelwiderstände  $R_p \gtrsim 1\text{ k}\Omega$  (im Bereich  $U \geq 0\text{ V}$ ) möglich und ergibt sich zu:

$$J \approx J_s \exp\left(\left(\frac{eU}{A}\beta\right) - 1\right) - J_{ph}$$

Der Verlauf der IV-Kennlinie ist der Abb. 7 zu entnehmen, wobei hier zusätzlich einige photovoltaische Größen, die in Abschnitt 1.6 behandelt werden, eingetragen sind. Ein Ersatzschaltbild zeigt Abb. 8.

## 1.5 Verlustmechanismen

### 1.5.1 Inhärente Verluste

Photonen mit Energien kleiner als der Bandlücke können kein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband befördern, da die Energie des Photons nicht ausreicht um die Energielücke zu überwinden (Transmission des Photons durch die Zelle). Besitzen die Photonen Energien, die größer als die Bandlücke sind, können die relaxierenden Elektronen Phononen anregen, wodurch die ursprüngliche Photonenenergie zum Teil in thermische Energie umgewandelt wird.



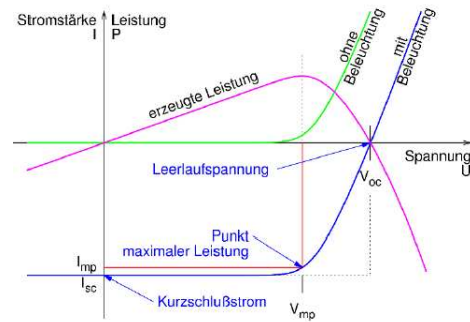


Abbildung 7: IV-Kennlinie der Solarzelle. (grün) im Dunkeln, (blau) unter Belichtung[3]

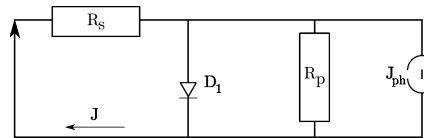


Abbildung 8: Ersatzschaltbild der Solarzelle[3]

### 1.5.2 Rekombinationsverluste

Rekombination tritt auf, wenn sich das Elektron-Loch-Paar nicht schnell genug voneinander entfernt, wie es z.B. durch eine Verarmungsschicht ermöglicht wird. Man unterscheidet die strahlende Rekombination, bei dem Loch und Elektron rekombinieren und ein Photon aussenden (dieses kann dann jedoch wieder absorbiert werden) und nichtstrahlende Verluste, wobei es derer zwei gibt. Zum einen den Shockley-Read-Hall-Mechanismus (SRH) und zum anderen den Auger-Mechanismus. Die strahlende Rekombination beschreibt die Aussendung eines Photons bei Rekombination eines Elektron-Loch-Paares (Elektron aus Leitungsband verbindet sich unter Photonaussendung beim Übergang ins Valenzband mit dem Loch im Valenzband, wobei dies bei einem direkten Halbleiter auftritt, da das Maximum des Valenzbandes hier genau unter dem Minimum des Leitungsbandes liegt und deren Abstand somit der Bandlücke entspricht), dies ist die gewünschte Rekombination um die Verluste zu minimieren, da hierbei das ausgesandte Photon erneut ein Elektron-Loch-Paar erzeugen kann. Bei der nichtstrahlenden Rekombination wird die Energie in thermische Energie umgesetzt, wobei die Zelle erwärmt wird und für diese zur Stromerzeugung nicht nutzbar ist. Im Falle der Auger-Rekombination geschieht dies, indem ein Elektron mit einem Loch rekombiniert, jedoch seine Energie an ein Elektron im Valenzband abgibt, welches dann unter Abgabe von Phononen (thermische Energie) relaxiert. SRH tritt auf, wenn ein Elektron aus dem Leitungsband in einem Dotierniveau (innerhalb der Bandlücke) gefangen wird und bevor es ins Leitungsband zurückspringt ein Loch im gleichen Zustand eingefangen wird, dann rekombinieren diese nämlich, während die frei werdende Energie in Form von Phononen abgegeben wird.

### 1.5.3 Optische Verluste

Die Verluste entstehen durch unterschiedliche Effekte. Die Reflexion an der Oberfläche sorgt für einen Verlust, da ein Teil der Photonen gar nicht in die Solarzelle eindringt. Zudem werden für den Ladungstransport Kontaktfinger benötigt, die eine gewisse Fläche direkt und einen weiteren Teil durch Schatten von Photonen abschirmen. Zudem kann Transmission auftreten ohne, dass das Photon absorbiert wird. Hierzu wird die Rückseite der Solarzelle so aufgearbeitet, dass es vermehrt zur Reflexion kommt, wobei das reflektierte Photon dann wieder die Möglichkeit besitzt auf der Frontseite der Solarzelle auszutreten, insofern es nicht auf dem Weg absorbiert wird.

### 1.5.4 Ohmsche Verluste

Die Widerstände (Serien- und Parallel-(shunt) Widerstände) verschlechtern den Füllfaktor und im schlimmsten Fall  $V_{OC}$  und/oder  $I_{SC}$ . Diese treten praktisch an allen Übergängen und im Halbleiter selbst auf.

## 1.6 Kenngrößen

### 1.6.1 Kurzschlussstrom

Für den Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  ist die Spannung  $U = 0$ .

$$I_{sc} \propto \int_{E_g}^{\infty} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d(\hbar\omega)$$

### 1.6.2 Leerlaufspannung

Für die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  ist der Strom  $I = 0$ . Mit Hilfe der Näherung

$$J \approx J_s (\exp(eU/AkT) - 1) - J_{ph}$$

ergibt sich für die Leerlaufspannung nach umstellen und nähern:

$$U_{oc} \approx \frac{kT}{q} \cdot \ln \frac{J_{ph}(T)}{J_s(T)}$$

mit der thermisch aktivierten Sättigungsstromdichte

$$J_s = J_{s0} \exp\left(\frac{-E_{act}}{AkT}\right)$$

Hiermit erhält man die Leerlaufspannung:

$$U_{oc} = \frac{E_{act}}{e} + \frac{AkT}{e} \ln \frac{J_{ph}}{J_{s0}}$$

aus der man experimentell  $E_{act}$ , durch Extrapolation gegen  $T = 0$ , bestimmen kann. ( $U_{oc}(Si) \approx 0.66 V$ )

### 1.6.3 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ist definiert, als die Differenz aus der maximal aus der Solarzelle als Strom entnehmbaren Leistung ( $P_{mp} = I_{mp} \cdot U_{mp}$ ) zur eingestrahlenen Leistung ( $P_s$ ):

$$\eta = \frac{I_{mp} \cdot U_{mp}}{P_s} = FF \cdot \frac{I_{sc} \cdot U_{oc}}{P_s}$$

mit dem Strom und der Spannung am *maximum power point*  $I_{mp}$  bzw.  $U_{mp}$ .

### 1.6.4 Füllfaktor

Der Füllfaktor beschreibt die "Rechteckigkeit" der I-V-Kennlinie:

$$FF = \frac{I_A \cdot U_A}{I_{sc} \cdot U_{oc}},$$

mit  $FF$ =Füllfaktor,  $I_{sc}$ =(short circuit) Kurzschlussstrom,  $U_{oc}$ =(open circuit) Leerlaufspannung und  $U_A$ =Arbeitspunktspannung. Füllfaktor und Wirkungsgrad betragen im Idealfall 1. Für jede reale Solarzelle liegen  $\eta$  und  $FF$  zwischen 0 und 1.

### 1.6.5 Quanteneffizienz/Spektrale Empfindlichkeit

Die Quanteneffizienz trifft eine Aussage darüber, wieviele Ladungsträger von einem einfallenden Photon erzeugt werden, die zur Leitung/Stromerzeugung beitragen. Mit der QE eng verknüpft ist die spektrale Empfindlichkeit (SR, *spectral response*) durch:

$$SR(\lambda) = QE \frac{e}{hc} \lambda.$$

SR wird definiert über die Photostromdichte  $J_{ph}$  :

$$J_{ph} = \int SR(\lambda) F(\lambda) d\lambda,$$

wobei  $F(\lambda)$  die spektrale Verteilung des einfallenden Lichtes ist. Die spektrale Empfindlichkeit einer Solarzelle ist das Verhältnis der Kurzschlußstromdichte A/cm<sup>2</sup> zu der Beleuchtungsstärke W/cm<sup>2</sup> bei einer bestimmten Wellenlänge.

### 1.6.6 Diffusionslänge

Die Diffusionslänge ist die Länge, die ein Elektron im Mittel ohne zu rekombinieren zurücklegen kann

$$L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n}$$

mit der Lebensdauer  $\tau_n$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D_n$  des Elektrons.

### 1.6.7 Absorptionskoeffizient

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$\phi(x) = \phi_0 \exp(-\alpha x)$$

wobei darauf geachtet werden sollte, dass der Absorber eine Dicke von  $d_A > \frac{3}{\alpha}$  besitzt. Somit kann sichergestellt werden, dass Transmissionsverluste gering sind. Eine Auflistung einiger Absorptionslängen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Absorptionslängen bei  $\hbar\omega = E_g + 0.2 \text{ eV}$  (aus [3])

Material	$\alpha$
Si	10 $\mu\text{m}$
GaAs	300 nm
GaInSe <sub>2</sub>	30 nm
FeS <sub>2</sub>	10 nm

### 1.6.8 Diodenfaktor

Der Diodenfaktor  $A$  beschreibt Verluste durch nicht-strahlende Rekombinationsprozesse (s.a. 1.5.2). Bei einer idealen Solarzelle ist  $A = 1$ . Bei jeder realen gilt jedoch  $A < 1$ .

### 1.6.9 AM1.5-Spektrum

Das AM1.5 Spektrum beschreibt das Spektrum, was in Deutschland mittags ankommt. Das AM steht für *air mass*. Im Weltraum in unmittelbarer Erdnähe gilt AM0. Beim direkten Einfall des Sonnenlichtes auf die Erde (AM1) muss weniger Atmosphäre durchdrungen werden. Da Deutschland jedoch nicht am Äquator liegt, liegt mehr Atmosphäre zwischen der Hülle der Atmosphäre und dem Erdboden. Umso mehr Luft durchdrungen werden muss, desto mehr Licht wird auf dem Weg absorbiert. In der Atmosphäre befinden sich Moleküle, welche bestimmte Wellenlängen absorbieren, dadurch werden im Spektrum einige Wellenlängen gefiltert, bzw. deren Intensität verringert.

## 2 Versuchsaufbau

### 2.1 Vierpunktmethode

Bei der Messung mit vier Kontakten tritt im Gegensatz zur Messung mit zwei Kontakten keine Ungewissheit über die Kontaktwiderstände auf. Bei der Vierpunktmethode wird der Strom durch zwei Kontakte geführt, während über zwei andere Kontakte die Spannung gemessen wird (s. Abb. 9). Diese sind in einer Reihe angeordnet, wobei die beiden äußeren der Strommessung dienen, während die inneren zur Spannungsmessung verwendet werden. Der Abstand zwischen den Kontakten ist gleich.

Der gemessene Strom fließt in der gesamten Probe, daher fallen die Stromkontaktwiderstände nicht ins Gewicht. Die Spannungswiderstände und der Innenwiderstand des Voltmeters liegen parallel zum Probenwiderstand zwischen den Kontakten. Der Innenwiderstand des Voltmeters ist jedoch so hoch, dass die Kontaktwiderstände nicht ins Gewicht fallen und somit die Spannung zwischen den Kontakten vollständig über dem Voltmeter abfällt.

### 2.2 IVT

Siehe Abb. 10 für eine Skizze. In Abb. 11 befindet sich ein Foto von dem Aufbau.

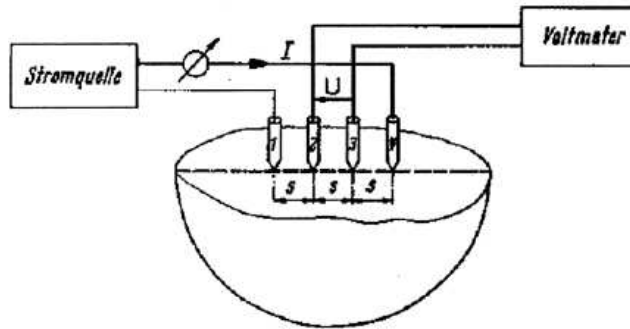


Abbildung 9: Prinzipskizze der Vierpunktmethode[4]

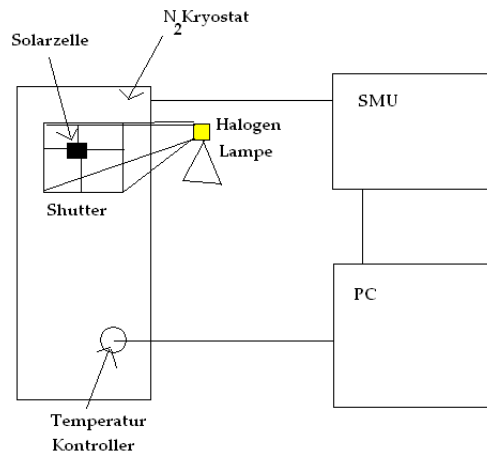


Abbildung 10: Prinzipskizze der IVT-Messung

### 2.3 SR

Siehe Abb. 12.

## 3 Durchführung

Zuerst wurde die IVT-Messung begonnen. Hierfür wurde die Silizium Solarzelle auf den Probenhalter gelegt. Die zwei Front- und zwei Rückkontakte wurden so justiert, dass der Widerstand zwischen den beiden Kontaktnadeln unter  $5 \Omega$  lag (In unserem Fall  $R_{Rck} = (3.05 \pm 0.01) \Omega$  und  $R_{Front} = (2.39 \pm 0.01) \Omega$ ). Die Kryostatenklappe wurde geschlossen und ein mit einem Shutter versehener Aufsatz angebracht. Die Aufnahme einer Dunkellinie zeigte den erwarteten Verlauf. Nachdem die Geräte wie in [1] beschrieben in Betrieb genommen waren, wurde die Temperatur auf 300 K geregelt. Eine Stromspannungskennlinie wurde im Dunkeln aufgenommen im Spannungsbereich  $-0.5 \text{ V}$  bis  $1.0 \text{ V}$ . Nachdem die Lampe auf das AM1.5-Spektrum kalibriert wurde (Kurzschlussstrom bei ca.

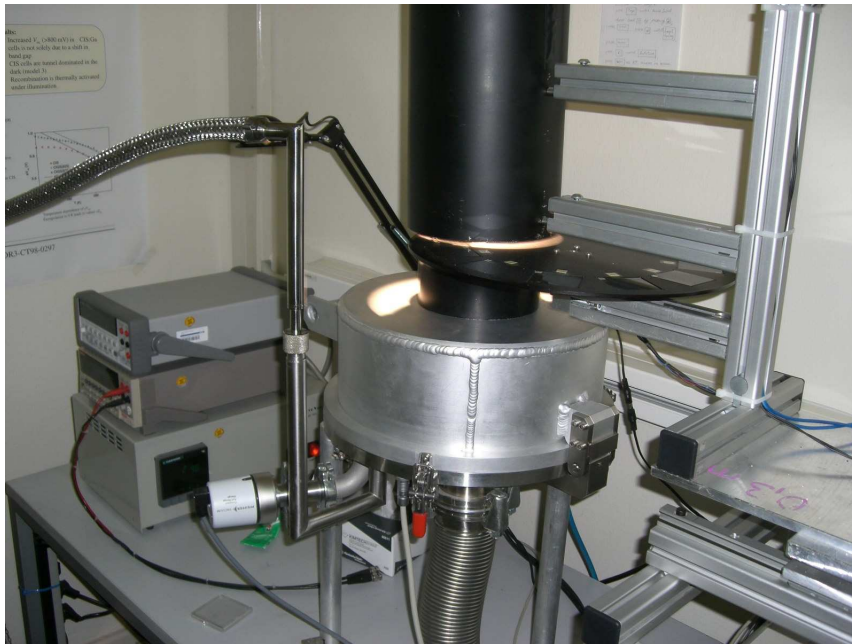


Abbildung 11: Foto des IVT-Aufbaus

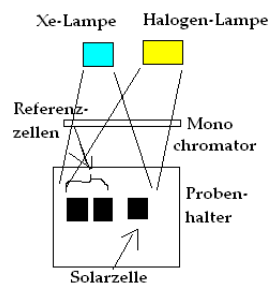


Abbildung 12: Prinzipskizze der SR-Messung

100mA), wurde eine Kennlinie unter Beleuchtung aufgenommen. Als nächstes wurde die Kühlung in Betrieb genommen. Hierzu wurde flüssiger Stickstoff eingeleitet. Die Temperatur wurde auf 200 K gestellt, wobei die Kühlung ca. 30 Minuten dauerte. In der Zwischenzeit wechselten wir zur SR-Messung. Die Halterung wurde so justiert, dass der grüne Laserpunkt (im Messprogramm (unter manuell) 550nm einstellen, Spalte jeweils 1000  $\mu\text{m}$  und nicht vergessen den Shutter auf offen zu stellen, wobei die Halogenlampe zu benutzen war) auf die Zelle (nicht die Kontakte auf der Zelle) fällt. Jetzt konnte das Spektrum von 300 nm bis 1100 nm durchgefahren werden, wobei die spektrale Empfindlichkeit aufgenommen wurde. Gleich danach wurde die bereits eingebaute Probe mit dem grünen Laserpunkt justiert und das Spektrum abgefahren. Die Kontakte lieferten für den Frontkontakt kleine Widerstände, leider war der Rückkontakt sehr viel

schwerer zu justieren, wobei evtl. ein Wackelkontakt in dem Umschaltgerät für zusätzliche fehlerhafte Widerstandsmesswerte sorgte. Der Frontkontakt lies sich leicht unter  $5 \Omega$  bringen, wobei der Rückkontakt leider nicht unter  $5 \Omega$  zu bringen war, bei einigen Messungen sogar über  $10 \Omega$  lag. Nachdem die Durchführung an einer der Zelle (Probe 4) gemeinsam durchgeführt worden war, wechselten wir zum IVT-Messplatz. Die Temperatur hatte sich inzwischen auf  $200 \text{ K}$  abgekühlt und wurde nun in  $10 \text{ K}$  Schritten bis  $330 \text{ K}$  hochgefahren. Es wurde für jeden Schritt eine IV-Kennlinie (unter Belichtung mit AM1.5) aufgenommen, um die photovoltaischen Kenngrößen im Temperaturverlauf studieren zu können. Nachdem alle Messpunkte aufgenommen wurden, konnte der Kryostat nach dem in [1] beschriebenen Verfahren geöffnet werden. Nach dem Mittagessen, während dem eine CIS-Probe im IVT-Aufbau heruntergekühlt wurde, teilten wir uns auf und führten am SR und IVT Messplatz parallel die Messungen für die übrigen Zellen durch.

## 4 Auswertung

### 4.1 IVT

#### 4.1.1 IV-Kennlinie im Dunkeln - Serien- und Parallelwiderstand

Leider haben wir bei der Aufnahme der IV-Kennlinie (s. Abb. 13) die Schrittweite auf  $0.1 \text{ V}$  gestellt. Die Messpunkte liegen daher etwas weit auseinander, jedoch liefert eine Anpassung ab  $0.6 \text{ V}$  eine genügende Anzahl (hier fünf) an Messpunkten für einen aussagekräftigen linearen Fit für die Bestimmung des Serienwiderstandes, wobei wir diesen aus der umgekehrten Steigung erhalten (s. Abb. 14). Die Anpassung für den Parallelwiderstand (s. Abb. 15) liefert ein ähnlich gutes Ergebnis, die Bestimmung erfolgt äquivalent.

Aus den Anpassungen erhalten wir für die Widerstände:

$$\begin{aligned} R_s &= (2.558 \pm 0.001) \Omega \\ R_p &= (6.667 \pm 0.065) k\Omega \end{aligned}$$

somit ist auch die Näherung für nicht zu große Serienwiderstände und nicht zu kleine Parallelwiderstände anwendbar, für die sich die allgemeine Formel (s.a. 1.4.5):

$$J \approx J_s \exp\left(\left(\frac{eU}{A}\beta\right) - 1\right) - J_{ph}$$

ergibt. Leider haben wir nur für Silizium eine Dunkelkennlinie aufgenommen. Somit können wir leider hiermit nicht die Serien- und Parallelwiderstände im Vergleich zu CIS betrachten.

#### 4.1.2 IV-Kennlinie unter Beleuchtung - $J_{sc}$ , $U_{oc}$ , $FF$ und $\eta$

Wir betrachten eine IV-Kennlinie und deren photovoltaische Kenngrößen unter Beleuchtung bei Zimmertemperatur. Sobald das Shutter geöffnet wurde, erhöhte sich die Temperatur in der Kammer, wobei sich der Verlauf langsam einer konstanten Temperatur näherte. Dies folgt vermutlich daraus, dass der

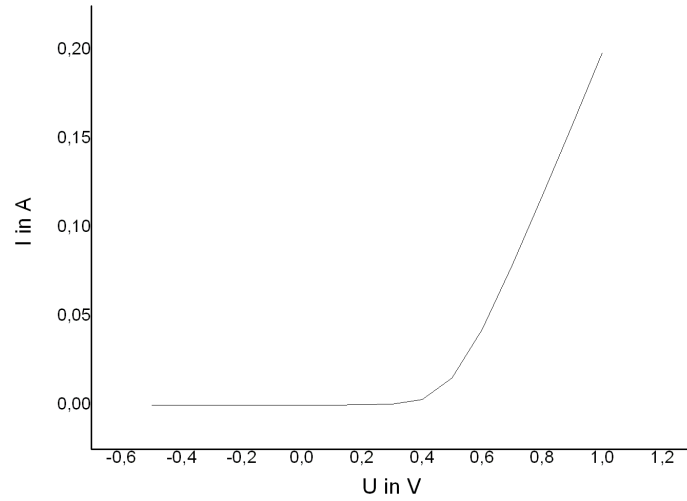


Abbildung 13: IV-Kennlinie bei T=303 K

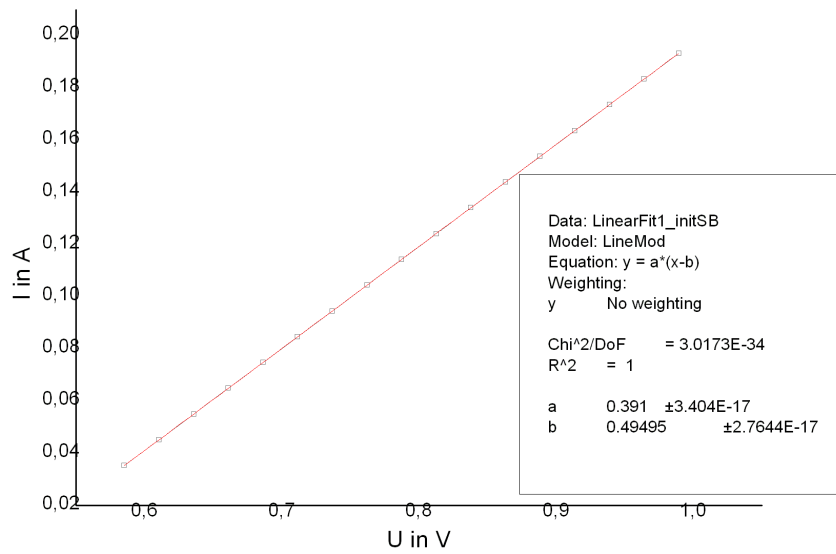


Abbildung 14: Fit für die Bestimmung des Serienwiderstandes an der IV-Kennlinie bei T=303 K

Temperaturkontroller direkt dem Licht exponiert wurde. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die Temperatur hierdurch zusätzlich nach oben ge-



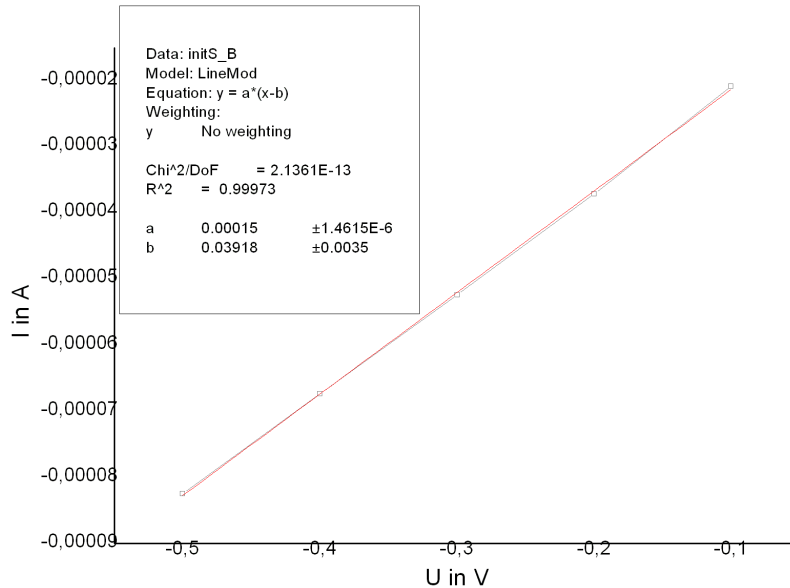


Abbildung 15: Fit für die Bestimmung des Parallelwiderstandes an der IV-Kennlinie bei  $T=303$  K

trieben wurde. Dies hätte eine systematisch zu hohe Temperatur zur Folge. Das eine Temperaturerhöhung durch Öffnen des Shutters stattgefunden hat ist jedoch zu erwarten gewesen. Durch die eintreffenden Photonen, wird das umgebende Material auf Grund von Thermalisierungseffekten erwärmt. Hierdurch steigt die Umgebungstemperatur. Zusätzlich erwärmt sich die Zelle selbst auch durch Thermalisierung. Die Kontaktfinger sollten sich schneller als die Zelle erwärmen. Dies sollte jedoch nur einen minimalen Einfluss, auf Grund der geringen Kontaktfingerfläche, haben. Für die photovoltaischen Kenngrößen ergaben sich die in Tab. 2 zu findenden Werte,

Tabelle 2: Kenngrößen für Si und CIS bei Raumtemperatur (300 K)

Kenngröße	Silizium	CIS
$J_{sc}$	$-100 \pm 0.5 \text{ mA}$	$-11.4 \pm 0.5 \text{ mA}$
$U_{oc}$	$0.49 \pm 0.05 \text{ V}$	$0.63 \pm 0.06 \text{ V}$
$FF$	$0.46 \pm 0.09$	$0.55 \pm 0.11$
$\eta$	$(8 \pm 2)\%$	$(6 \pm 2)\%$

welche man Abb. 16 entnehmen kann. Man sieht bereits, dass die Wirkungsgrade in einem ähnlichen Bereich von etwas unter 10 % liegen. Die Leerlaufspannungen und Füllfaktoren unterscheiden sich auch nicht stark. Jedoch ist zu beachten, dass die Kurzschlussströme einen starken Unterschied aufweisen.

Die Si-äquivalente Leistung wird von CIS schon mit einem erheblich niedrigeren Kurzschlussstrom (ca. eine Größenordnung kleiner) erreicht. Dies resultiert vermutlich daher, dass CIS ein direkter Halbleiter ist, dadurch in Dünnschichtbauweise gebaut werden kann und somit weniger Teilchen im Material verloren gehen, als im "dicken" Si, welches ein indirekter Halbleiter ist.

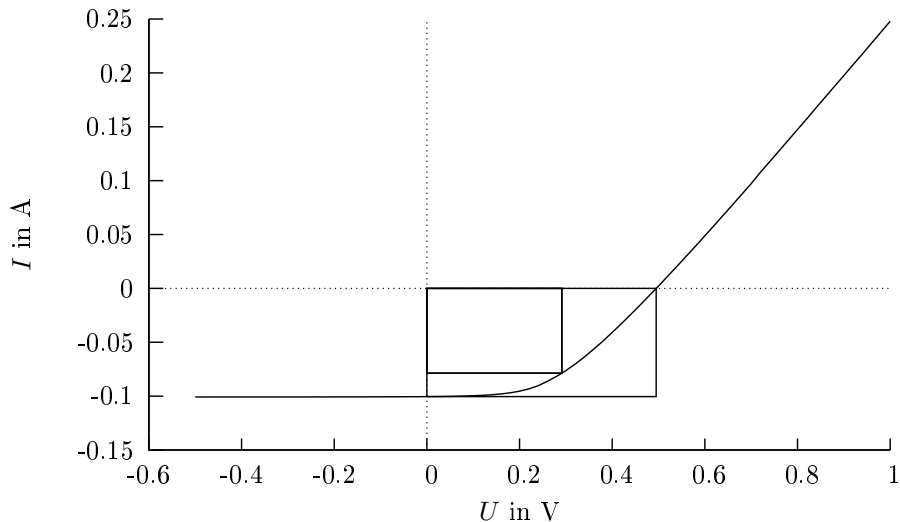


Abbildung 16: IV-Kennlinie bei Zimmertemperatur unter Beleuchtung

#### 4.1.3 IV-Kennlinien in Temperaturabhängigkeit - $J_{sc}$ , $U_{oc}$ und $\eta$ - Temperaturverlauf

Man kann gut erkennen, dass sich die Kurzschlussstromdichte (s. Abb. 18) und Leerlaufspannung (s. Abb. 17) linear verhalten. Das Verhalten der Füllfaktoren (s. Abb. 19) zeigt bereits ein nicht triviales Verhalten, woraus bereits erkennbar ist, dass der Wirkungsgrad ein ähnliche komplexes Verhalten besitzen wird, da diese eng miteinander verbunden sind. Der Wirkungsgrad (s. Abb. 20) für CIS zeigt im Gegensatz zu Silizium kein triviales Verhalten. Für Silizium wirkt das Verhalten bis auf einen kleinen Einbruch linear. Es scheinen mehrere temperaturrelevante Effekte einen Einfluss auf den Wirkungsgrad zu nehmen. Da die thermische Anregung der Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband sehr viel höhere Temperaturen erfordert, ist dieser Effekt auszuschließen. Die Ursache ist viel mehr in der Rekombination zu suchen. Da wir verschiedene Rekombinationseffekte beobachten können (s.a. 1.5.2), scheinen diese verschiedene Temperaturabhängigkeiten zu besitzen. Die strahlende Rekombination ist nicht direkt als Verlust zu werten, da ein Photon entsteht, welches wiederum zur Elektronen-Loch-Paar-Erzeugung genutzt werden kann. Daher sind nur die SRH-Rekombination und Auger-Rekombination relevant. Eine genauere Bestimmung, welcher Effekt was für einen Einfluss hat, bleibt jedoch mit dieser Messung nicht möglich und könnte nur theoretisch überlegt werden. Legt

man den Fokus neben den Rekombinationsverlusten noch auf die Veränderungen des Materials, speziell die Veränderung der Breite der Raumladungszone, dessen Verlauf linear zu erwarten ist, besitzt man noch andere Effekte, die den Verlauf des Wirkungsgrades beschreiben könnten. Leider ist eine Abschätzung des Einflusses dieser Effekte aus dieser Messung nicht möglich. Da der Einfluss der Temperatur für Silizium relativ linear ist, während er für CIS ein nicht triviales Verhalten (oszillatorisch, jedoch im Mittel konstant auf dem betrachteten Temperaturabschnitt) zeigt, ist anzunehmen, dass der Hetero-Übergang hierfür die Hauptursache spielt. Das heisst die Aktivierungsenergie  $E_{act}$  spielt hier die Hauptrolle, welche für Silizium immer gleich der Bandlücke ist, jedoch für CIS im Fensterbereich gilt  $E_{act} < E_{gap}$ .

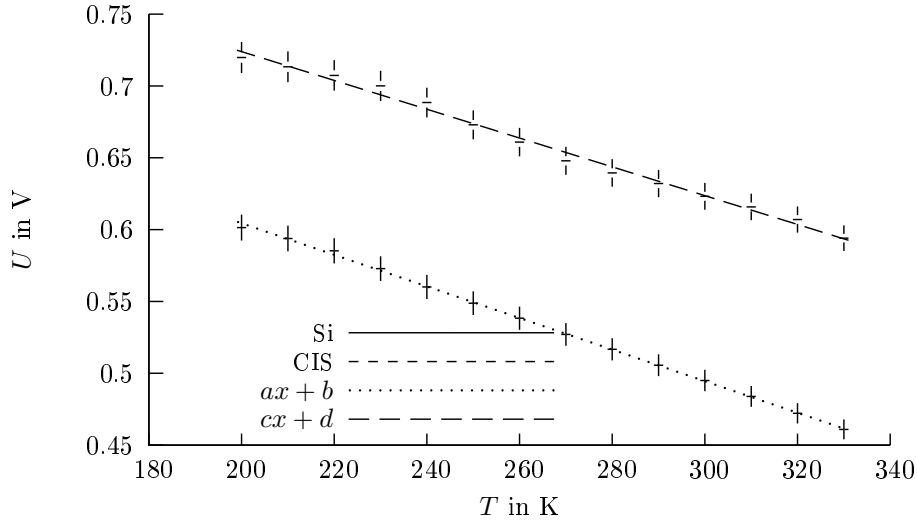


Abbildung 17: Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der Temperatur

Die Extrapolation von der Leerlaufspannung für  $T = 0\text{K}$  ergibt

$$U_{oc,Si}(T = 0\text{K}) = (0.8 \pm 0.4) \text{ V}$$

$$U_{oc,CIS}(T = 0\text{K}) = (0.9 \pm 0.3) \text{ V}$$

Der Fehler ergibt sich hier aus der Streuung der Messwerte.

Die Temperaturkoeffizienten ergeben sich zu

$$\frac{\Delta\eta_{Si}}{\Delta T} = -2.14(78) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta\eta_{CIS}}{\Delta T} = -5.9(1.4) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

sowie

$$\frac{\Delta U_{oc,Si}}{\Delta T} = -1.099(87) \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

$$\frac{\Delta U_{oc, Si}}{\Delta T} = -1.00 (24) \cdot 10^{-3} \frac{V}{K}$$

für den untersuchten Bereich  $T = 200K - 330K$ .

Trotz der großen Streuung beim Wirkungsgrad lässt sich hier ablesen, dass der Wirkungsgrad der CIS Zelle deutlich weniger von der Temperatur abhängt als bei der Si Zelle. Die Änderung der Leerlaufspannung ist im Bereich des Messfehler jedoch gleich.

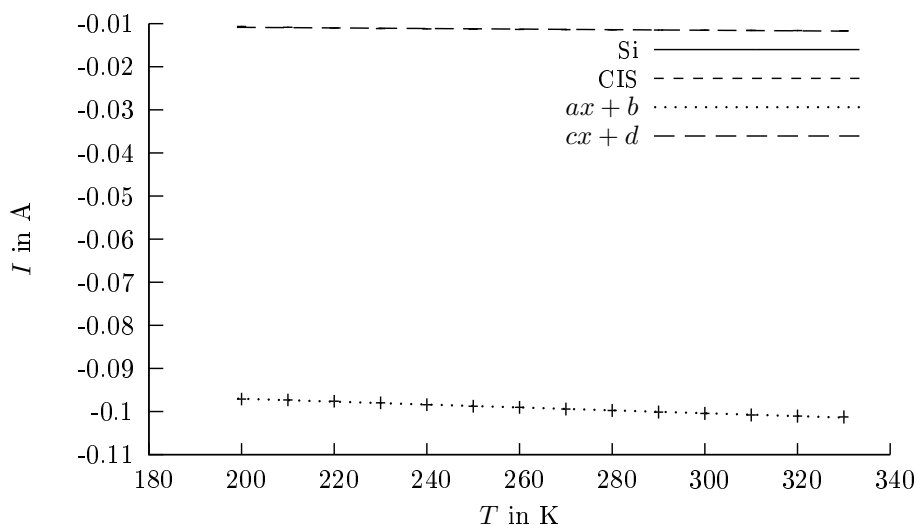


Abbildung 18: Kurzschlussströme in Abhängigkeit der Temperatur

#### 4.1.4 Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte

Die Aktivierungsenergie erhalten wir aus:

$$U_{oc} = \frac{E_{act}}{e} + \frac{AkT}{e} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_{s0}} \right)$$

indem wir die Leerlaufspannung für  $T = 0$  K extrapolieren. Hierfür vereinfacht sich die Formel zu:

$$E_{act} = eU_{oc}.$$

Mit den in 4.1.3 bestimmten Leerlaufspannungen können wir die Aktivierungsenergien für Silizium und CIS bestimmen:

$$\begin{aligned} E_{act}(\text{Si}) &= (0.8 \pm 0.4) \text{ eV} \\ E_{act}(\text{CIS}) &= (0.9 \pm 0.3) \text{ eV} \end{aligned}$$

Die Erwartung war, dass die Aktivierungsenergie von Silizium gleich der Bandlücke sein würde. Dies zeigt, dass die Messung ungenau war, da der erwartete Literaturwert nur im Fehler liegt (s.a. 4.2.2). Die Si-Zelle sollte  $E_{act} = E_{gap} = 1.11$  eV besitzen. Für die CIS Zelle erwarteten wir ein  $0.9 \text{ eV} = E_{act} < E_{gap} = 1.45$  eV, was mit der theoretischen Erwartung also übereinstimmt.

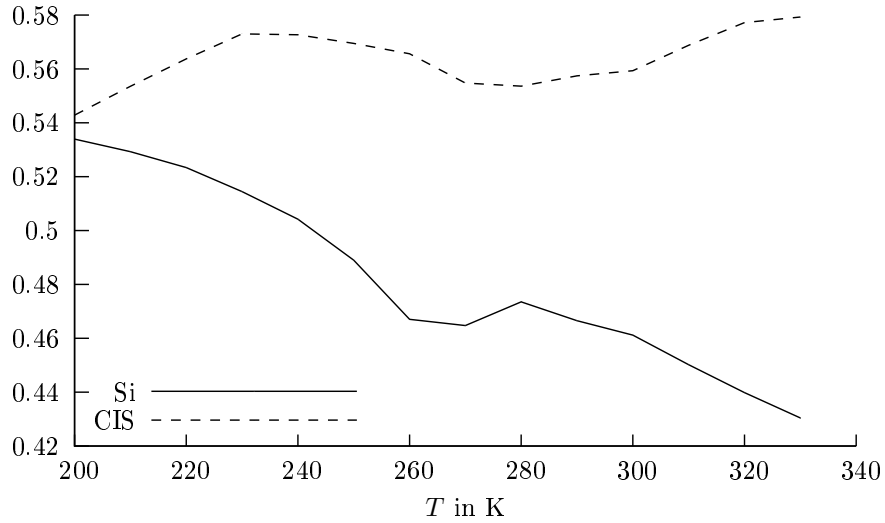


Abbildung 19: Füllfaktoren in Abhängigkeit der Temperatur

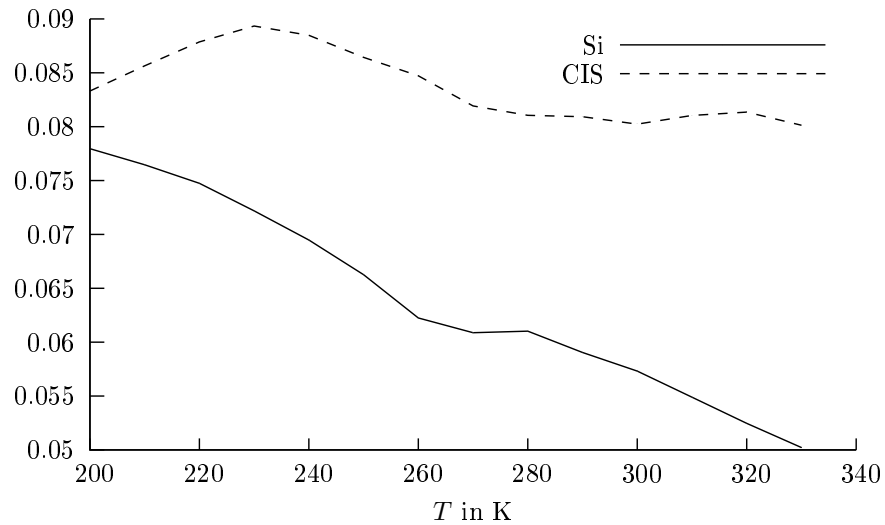


Abbildung 20: Wirkungsgrade in Abhängigkeit der Temperatur

## 4.2 SR

### 4.2.1 Spektrale Empfindlichkeit

Die Referenzspektren befinden sich in Abb. 21 und 22. Die spektralen Empfindlichkeiten sind in Abb. 23 und 24 zu finden. Die spektralen Empfindlichkeiten der beiden Referenzzellen zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Für die Siliziumzelle nimmt die spektrale Empfindlichkeit ab einer Wellenlänge von ca.

1000 nm ab, während sie für InGaAs bis ca. 850 nm relativ gering ist und erst dann ansteigt. Somit sind die Referenzen für verschiedene Bereiche nutzbar und auch für verschiedene Bereiche geeignet. Um ein größeres Spektrum abzudecken, benötigt man beide Referenzspektren.

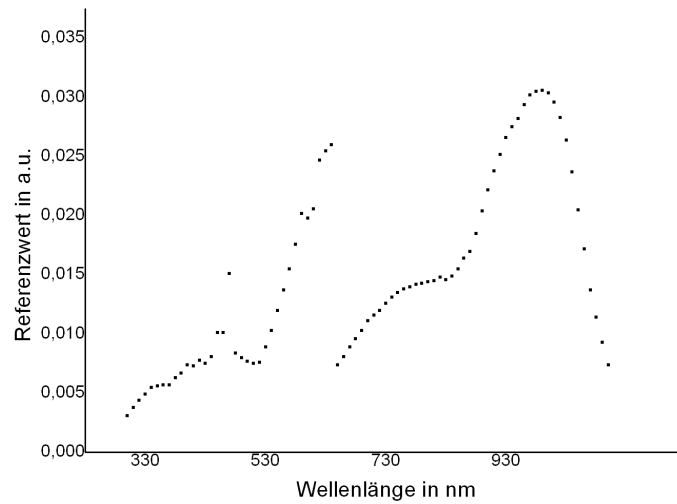


Abbildung 21: Referenzspektrum der Si-Zelle

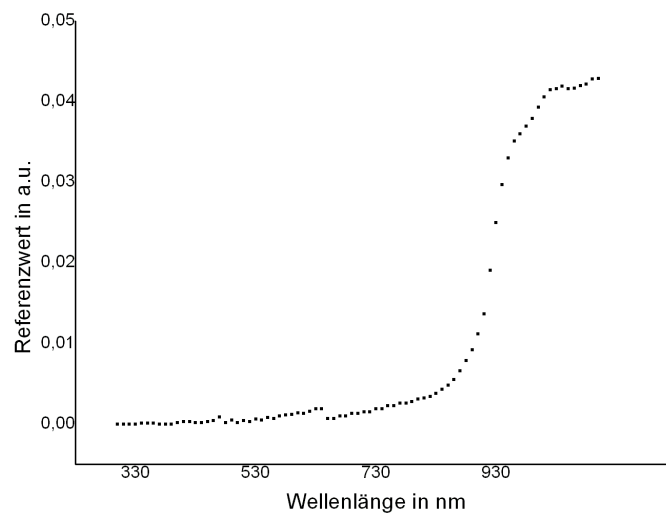


Abbildung 22: Referenzspektrum der InGaAs-Zelle

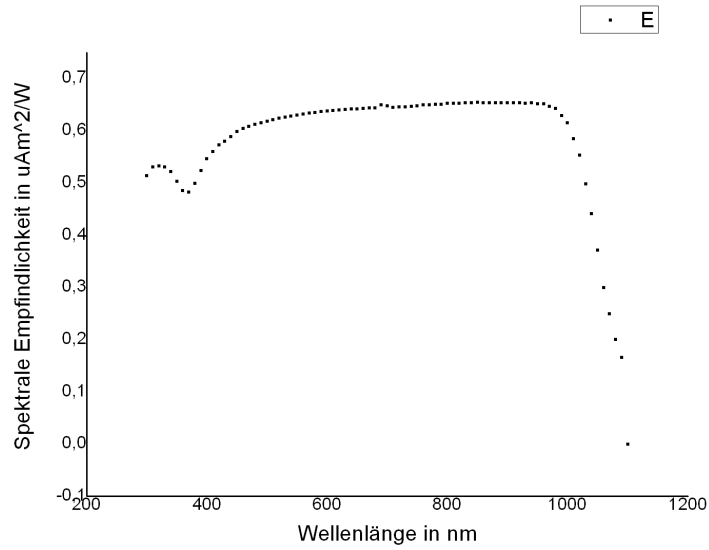


Abbildung 23: Spektrale Empfindlichkeit für die Si-Zelle

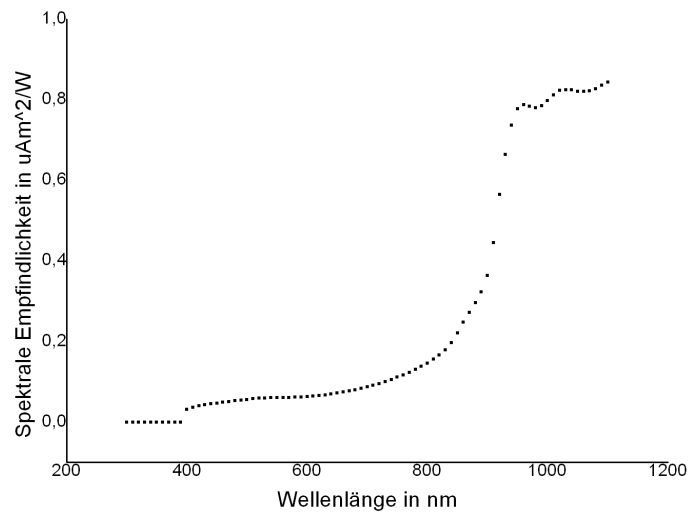


Abbildung 24: Spektrale Empfindlichkeit für die InGaAs-Zelle

Das Licht sollte bei den Messungen nicht auf die Kontaktfinger fallen, da hierdurch ein Teil der Photonen an den Kontakten verloren geht. Die Kontakte schatten die Solarzelle ab und somit können diese Photonen keine Elektronen-

Loch-Paare erzeugen. Sie erwärmen nur die Kontaktfinger und sind für eine Messung somit verloren. Die Unterschiede der Zellen für die spektrale Empfindlichkeiten sind die verschiedenen sensitiven Bereiche der Wellenlänge.

#### 4.2.2 Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienzspektren sind in Abb. 25, 26 und 27 zu finden. Man erkennt bei den ersten beiden (Probe 4 und Probe 5) den steilen Abfall auf der Seite hoher Wellenlängen (niedriger Energien), dies folgt aus der Bandlücke, welche wir zur Bestimmung des Halbleitermaterials nutzen können. Leider ergab die Siliziumsolarzelle auch nach vier Messungen kein brauchbares Quanteneffizienzspektrum. Es sieht nach einem Einbruch in der Mitte aus, dieser würde jedoch einer Bandlücke von  $\lambda_g = (645 \pm 5)$  nm bzw.  $E_g = (1.924 \pm 0.015)$  eV entsprechen, welche für Silizium untypisch ist. Durch eine lineare Regression an den langsam sinkenden Teil erhält man eine Wellenlänge von  $\lambda_g = (1065 \pm 18)$  nm bzw.  $E_g = (1.17 \pm 0.02)$  eV was mit der Erwartung verträglich ist. Die Quantenausbeute liegt über 1 innerhalb des Spektrums, was mit einer Siliziumsolarzelle nicht zu erwarten ist. Es besteht hier die Möglichkeit einer Verunreinigung, was jedoch die Quantenausbeute größer 1 nicht erklärt. Jedoch ist das weitere Verhalten auch fraglich, da hier ein langsam abklingendes (nicht lineares) Verhalten beobachtbar ist. Dies wird vermutlich keinen trivialen Grund haben und kann im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums leider nicht tiefergehend untersucht werden. Sollte diese Messung bei anderen Gruppen jedoch das gleiche Ergebnis liefern, ist davon auszugehen, dass die Probe fehlerhaft ist, da die Messung und die Kontakte neu justiert wurden. Dies sollte dazu beitragen mögliche Fehler im Aufbau (z.B. Laserpunkt auf den Kontakten) zu eliminieren, konnte aber das Ergebnis nicht verbessern. Eventuell lag es jedoch an den äußeren Bedingungen, die bei einer anderen Gruppe nicht gegeben sein müssen, wodurch eine sinnvolle Messung erzielt werden könnte.

#### 4.2.3 Bestimmung der Halbleiter aus den Quanteneffizienzspektren

Um das Material einer Solarzelle zu bestimmen, benötigt man die Bandlücke, diese war am Messplatz tabelliert (s. Tab. 3). Aus dem Quanteneffizienzspektrum lässt sich nun die Bandlücke bestimmen. Ab der Wellenlänge, welcher der Energie der Bandlücke entspricht, findet keine Anregung von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband mehr statt. Die Quantenausbeute verschwindet also für größere Wellenlängen (kleinere Energien). Man kann nun die Wellenlängen in Energien umrechnen und muss dann nur in der Tab. 3 nachschauen um die möglichen Kandidaten zu finden. Auf Grund des Fehlers ist eine eindeutige Bestimmung nicht immer sofort möglich. Jedoch kann man dann mit chemischen Methoden weiterarbeiten, wobei der Kandidatenkreis dann schon so eingeschränkt ist, das eine schnelle Bestimmung möglich wird.

Für die zwei auswertbaren Proben ergeben sich Bandlücken von:

$$\begin{aligned}\lambda_g (\text{Probe 4}) &= (835 \pm 15) \text{ nm} \\ \lambda_g (\text{Probe 5}) &= (885 \pm 15) \text{ nm}\end{aligned}$$

bzw. in Energien:



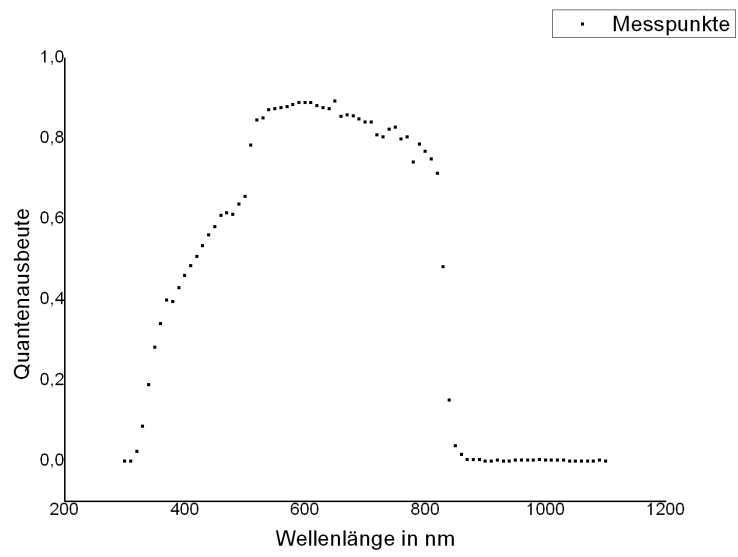


Abbildung 25: Quanteneffizienzspektrum der Probe 4

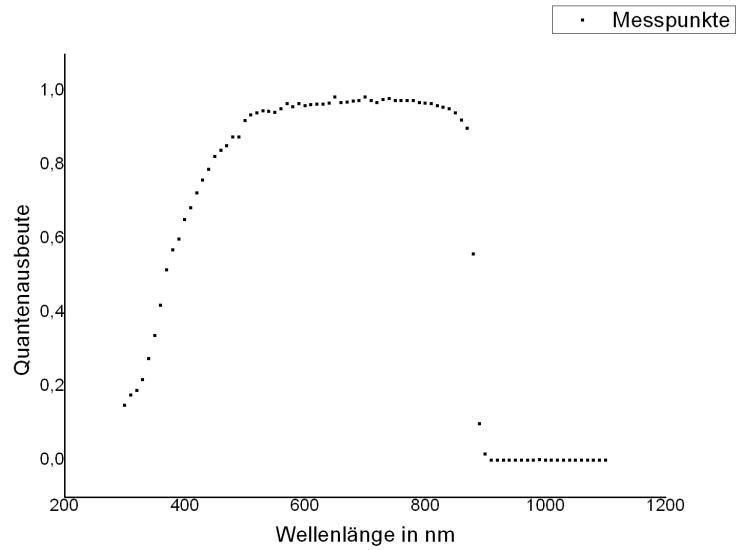


Abbildung 26: Quanteneffizienzspektrum der Probe 5

$$E_g(\text{Probe 4}) = (1.486 \pm 0.027) \text{ eV}$$

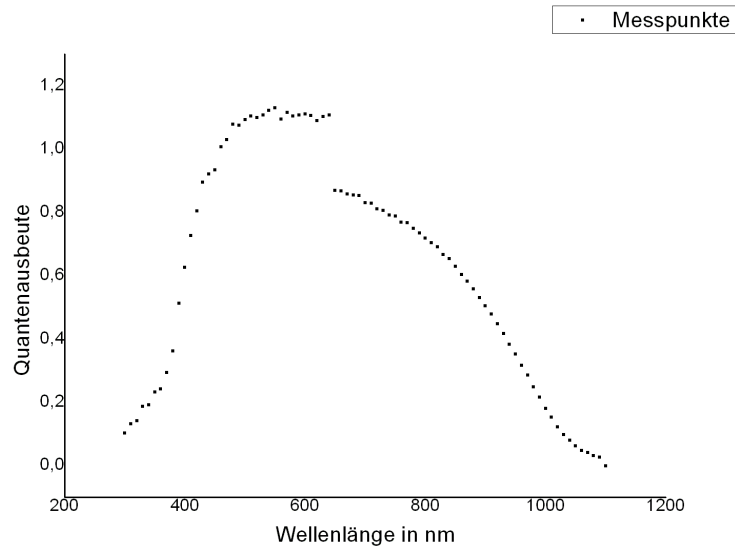


Abbildung 27: Quanteneffizienzspektrum der Silizium-Solarzelle

Tabelle 3: Bandlücken für einige Halbleitermaterialien

Material	Bandlücke in eV	Bandlücke in nm	Halbleiterart
Si	1.11	1118	indirekt
Ge	0.664	1869	indirekt
GaAs	1.43	868	direkt
InP	1.34	926	direkt
CdTe	1.49	833	direkt
ZnSe	2.7	460	direkt
CuInSe <sub>2</sub>	1.01	1229	direkt
CuGaSe <sub>2</sub>	1.68	739	direkt
CuInS <sub>2</sub>	1.45	856	direkt

$$E_g(\text{Probe 5}) = (1.402 \pm 0.024) \text{ eV}$$

Somit ist Probe 4: CdTe und Probe 5: GaAs oder ein nicht aufgelistetes Material.

## 5 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden Solarzellen und ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht. Dies dient zur Charakterisierung von Solarzellen. Es konnten die wichtigsten Kenngrößen bestimmt werden, wobei diese die Leerlaufspannung, der Kurzschluss-

trom, der Füllfaktor und der Wirkungsgrad sind. In einem weiteren Experiment konnten die Quanteneffizienzen bzw. deren Spektren betrachtet werden. Zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit der Kenngrößen betrachtet, wobei diese zum großen Teil lineare Verläufe zeigten. Hauptsächlich der Wirkungsgrad von CIS zeigte ein nicht triviales Verhalten, was auf die Bauweise zurückzuführen ist. CIS ist eine Heterodiode und somit besitzt diese unterschiedliche Aktivierungsenergien in der Raumladungszone und an den Grenzflächen. Die Vermessung der Si-Zelle gelang leider nicht vollständig. Die Bandlücke wurde über die Aktivierungsenergie zu  $E_{act}(\text{Si}) = E_{gap}(\text{Si}) = (0.8 \pm 0.4) \text{ eV}$  bestimmt, welche mit dem Literaturwert von  $E_{gap}(\text{Si}) = 1.11 \text{ eV}$  nur auf Grund des relativ großen Fehlers gleich ist. Die Bestimmung der Bandlücke aus dem Quanteneffizienzspektrum war nicht möglich, da die Messwerte für die Quantenausbeute zum Teil über 1 lagen und ein Fehler in der Messtechnik erwartet wird. Bestimmt man diese dennoch aus dem langsam sinkenden Anteil ergibt sich jedoch die erwartete Bandlücke von  $E_{gap} = (1.17 \pm 0.02) \text{ eV}$ . Die Quanteneffizienzspektren der unbekanntenen Proben konnten hingegen sehr gut ausgewertet werden und die Bestimmung des verwendeten Materials war für beide Proben möglich, wobei eine geringe Unsicherheit auf Grund des Fehlers blieb. Diese könnte jedoch nun leicht durch wenige chemische Reaktionen ausgeräumt werden.

## Literatur

- [1] Fachbereich Physik Freie Universität Berlin. *Fortgeschrittenen Praktikum Versuch B12 - Solarzellen*, 2004.
- [2] Ch. Kittel. *Festkörperphysik*. Oldenbourg.
- [3] Thomas Hannappel Thomas Dittrich. Vorlesung: Einführung und grenzflächenaspekte der photovoltaik.
- [4] [www.krist.uni-freiburg.de](http://www.krist.uni-freiburg.de). Vierkontaktmessung.