

■ Neue Forschungsansätze

- Neue Solarzellenkonzepte
- Optische Hochkonversion und Nanotechnologie
- Organische und Polymersolarzellen

Neue Solarzellenkonzepte

Prof. Dr. Peter Würfel
 Universität Karlsruhe
 peter.wuerfel@
 phys.uni-karlsruhe.de

Einleitung

Der beste Wirkungsgrad, mit dem Solarzellen nicht-konzentrierte Sonnenstrahlung umgewandelt haben, beträgt 25 %. Dies gilt sowohl für Zellen aus Silicium als auch für Zellen aus Galliumarsenid. Das sind drei Viertel vom maximalen Wirkungsgrad von 33 % [1], der mit diesen Zellen theoretisch möglich ist. Diese Zellen haben damit einen ähnlichen Grad technischer Reife erreicht wie moderne Kraftwerke. Wesentliche Steigerungen des Wirkungsgrades sind mit diesen Zellen nicht mehr zu erwarten.

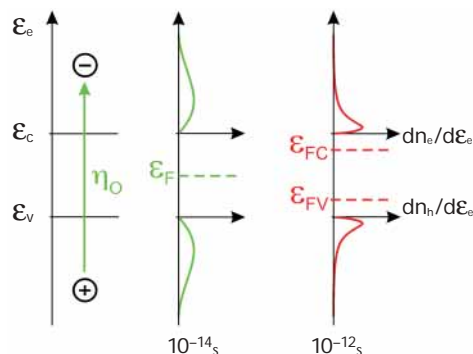
Die für die heutigen Solarzellen geltende theoretische Grenze wird allerdings in keiner Weise dem Energiepotenzial der Sonnenstrahlung gerecht. Das Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre entspricht recht gut dem Spektrum eines schwarzen Strahlers von etwa 6000K. Diese hohe Strahlungstemperatur, die bei maximaler Konzentration (Fokussierung) theoretisch auch auf der Erde erreicht wird, zeigt das große Potenzial der Sonnenenergie an. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, dass unabhängig von der speziellen Methode der Energieumwandlung Wirkungsgrade für die Erzeugung elektrischer Energie bis zu 86 % bei maximaler Fokussierung möglich sind. Bei den neuen Solarzellenkonzepten geht es daher

darum, Prozesse und Strukturen zu finden, die zumindest theoretisch einen so großen Wirkungsgrad zulassen. Da dieses Ziel mit einer herkömmlichen Solarzelle auch theoretisch nicht erreichbar ist, ist es nötig, sich den Umwandlungsprozess der Lichtstrahlung in elektrische Energie frei von engen Vorstellungen thermodynamisch schrittweise klar zu machen.

Solarzellen sind Wärmekraftmaschinen

Alle Wärmekraftmaschinen funktionieren, indem sie Energie in Form von Wärme bei hoher Temperatur aufnehmen. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist es nicht möglich, die aufgenommene Energie zu 100% in elektrische Energie umzuwandeln. Vielmehr muss ein Teil wieder als Wärme abgegeben werden und geht der Umwandlung in elektrische Energie verloren. Dieser Verlust ist umso kleiner, je höher die Temperatur der aufgenommenen Wärme und je niedriger die Temperatur der abgegebenen Wärme ist. Der wichtigste Schritt in einer konventionellen Wärmekraftmaschine ist deshalb die Abkühlung eines Arbeitsgases von der hohen Eingangstemperatur auf eine niedrige Wärmeabgabetemperatur, wozu man bei thermischen Kraftwerken die Kühltürme braucht.

Abbildung 1
 Konversion von Sonnenwärme in chemische Energie von Elektronen und Löchern



Elektronen und Löcher, durch Absorption von Photonen η_0 mit breiter Energieverteilung im Leitungsband ($\epsilon_e > \epsilon_c$) bzw. im Valenzband ($\epsilon_e < \epsilon_v$) erzeugt, werden in 10^{-12} s abgekühlt und verlieren einen großen Teil ihrer Wärmeenergie. Dabei entsteht jedoch chemische Energie ($\epsilon_{FC} - \epsilon_{FV}$) pro Elektron-Loch-Paar.

In einer Solarzelle besteht das Arbeitsgas aus Elektronen und Löchern, die durch Absorption von Photonen erzeugt werden. Jedes Photon erzeugt genau ein Elektron und ein Loch. Unmittelbar nach ihrer Erzeugung (10^{-14} s) spiegelt ihre breite Energieverteilung, wie in *Abb. 1* durch den langen grünen Pfeil dargestellt, das breite Spektrum der absorbierten Photonen und damit deren hohe Temperatur wider. Durch unelastische Stöße mit den Atomen werden die Elektronen und Löcher innerhalb von 10^{-12} s auf die Temperatur der Atome, Umgebungstemperatur, abgekühlt. Die Energieverteilung der Elektronen und Löcher ist jetzt viel schmaler. Bei

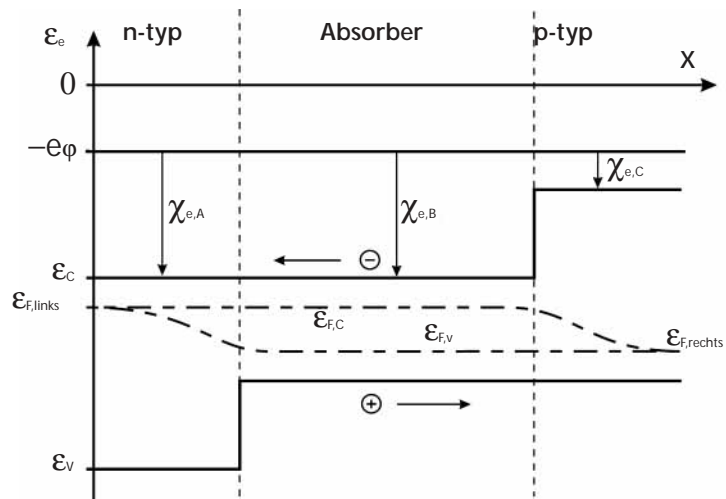
dieser Abkühlung, die aus thermodynamischer Sicht notwendig ist, geht ein großer Teil der mit den Photonen absorbierten Energie verloren. Dieser mit der Abkühlung verbundene Energieverlust ist der Hauptgrund für die theoretische Begrenzung des Wirkungsgrads auf 33%.

Interessanterweise ist aber durch die Abkühlung chemische Energie entstanden und zwar pro Elektron-Loch-Paar soviel wie die Differenz der Fermi-Energien ϵ_{FC} und ϵ_{FV} angibt (Abb. 1), die nach der Abkühlung die Besetzung des Leitungsbandes (oberhalb ϵ_C) mit Elektronen bzw. des Valenzbandes (unterhalb ϵ_V) mit Löchern festlegen. Die Erzeugung chemischer Energie geschieht durch Abkühlung der Elektronen und Löcher in jedem Halbleiter und benötigt keine spezielle Struktur. Chemische Energie ist frei von Entropie und also so wertvoll wie elektrische Energie. Ihre Umwandlung in elektrische Energie ist thermodynamisch nicht begrenzt und sollte zu 100% möglich sein.

Elektrische Energie entsteht erst durch Membranen

Elektrische Energie wird mit einem Ladungsstrom transportiert. In einer Solarzelle müssen dazu die Elektronen zu einem Kontakt fließen und die Löcher zum anderen Kontakt. Diese Vorzugsbewegung wird ermöglicht durch semi-permeable Membranen, die zu dem einen Kontakt nur Elektronen passieren lassen und zum anderen Kontakt nur Löcher. Als Elektronen-Membran eignen sich n-Leiter, die eine große Leitfähigkeit für Elektronen haben und eine kleine für Löcher. Entsprechend sind p-Leiter Löcher-Membranen, d. h. sie haben eine große Leitfähigkeit für Löcher und eine kleine für Elektronen. In Abb. 2 haben diese Membranen zusätzlich noch einen größeren Bandabstand als der Absorber, sodass die Energie-Barrieren im Valenzband vom Absorber zur Elektronen-Membran bzw. im Leitungsband zur Löcher-Membran die Selektivität der Membranen noch verstärkt [2].

Wegen der großen Leitfähigkeit für die Elektronen auf dem Weg durch die Elektronen-Membran kann der Antrieb – der Gradient der Fermi-Energie ϵ_{FC} – für die Elektronenbewegung sehr



Elektronen und Löcher werden im Absorber durch Photonen von der Sonne erzeugt. Elektronen können nur nach links über einen n-Leiter als Elektronen-Membran herausfließen, nicht aber nach rechts, wo sie von einem p-Leiter als Löcher-Membran zurück gehalten werden. Genauso können Löcher nur nach rechts heraus fließen. Elektronen und Löcher liefern bei vernachlässigbarem Transportwiderstand in den äußeren Stromkreis elektrische Energie $eU = \epsilon_{FC} - \epsilon_{FV}$.

klein sein. Er ist in Abb. 2 gar nicht zu sehen. Das Gleiche gilt für den Gradienten von ϵ_{FV} als Antrieb für Löcher auf dem Weg durch die Löcher-Membran. Im Idealfall sind die Antriebe verschwindend klein und die Differenz der Fermi-Energien zwischen den Kontakten rechts und links ist gleich der durch die Belichtung erzeugten Aufspaltung der Fermi-Energien im Absorber. Für die Spannung U gilt:

$$eU = \epsilon_{F, rechts} - \epsilon_{F, links}$$

Daher wird in der Anordnung der Abb. 2 die chemische Energie pro Elektron-Loch-Paar, die Aufspaltung der Fermi-Energien im Absorber ($\epsilon_{FC} - \epsilon_{FV}$), völlig verlustfrei in elektrische Energie eU transformiert.

Es ist nun klar, dass der Wirkungsgrad von Solarzellen im Wesentlichen von Thermalisierungsverlusten der Elektronen und Löcher bei der Umwandlung von Sonnenwärme in chemische Energie begrenzt wird.

Abbildung 2
Energieschema der Halbleiterbänder in einer theoretischen Solarzelle

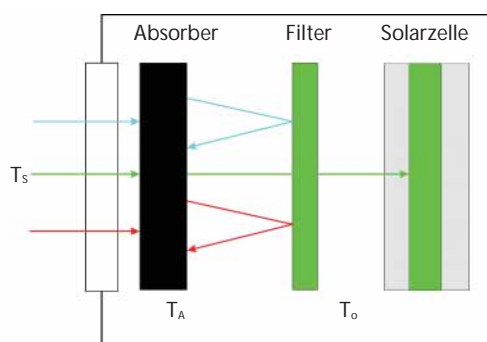
Solarzellenkonzepte für maximale Wirkungsgrade

Das Ziel aller neuen Strukturen ist die Einschränkung der Thermalisierungsverluste durch Einengung des den Elektronen und Löchern für die Thermalisierung zur Verfügung stehenden Energiebereichs [2, 3]. Einige Beispiele sollen das zeigen.

Thermophotovoltaische Konversion

Abb. 3 zeigt eine Anordnung, in der die Sonnenstrahlung nicht direkt auf die Solarzelle fällt, sondern von einem Zwischenabsorber absorbiert wird. Erst die vom Zwischenabsorber emittierte Strahlung fällt durch einen Filter auf die Solarzelle, der nur Photonen mit Energien in einem schmalen Energiebereich knapp oberhalb des Bandabstands der Solarzelle durchlässt. Alle anderen Photonen, die entweder gar nicht absorbiert würden oder große Thermalisierungsverluste verursachen würden, reflektiert der Filter zurück zum Zwischenabsorber. Da diese Photonen nicht verloren sind, sondern helfen die hohe Temperatur T_A des Zwischenabsorbers aufrecht zu halten, werden theoretisch bei Ausschluss aller nicht-strahlenden Übergänge (Rekombinationsverluste) zwischen Valenz- und Leitungsband der Solarzelle sehr große Wirkungsgrade von bis zu 85% bei maximaler Konzentration erreicht [4].

Abbildung 3
In einer thermophotovoltaischen Anordnung heizt Sonnenstrahlung einen Absorber auf die Temperatur T_A . Ein Filter lässt von der vom Absorber emittierten Strahlung nur die Photonen passieren, die geringe Thermalisierungsverluste in der Solarzelle verursachen.



Das thermophotovoltaische Prinzip hat einen weiteren Vorteil: Der Zwischenabsorber muss nicht mit der Sonne geheizt werden, er kann auch mit Gas oder anderen Brennstoffen erhitzt werden: Eine lautlose Konkurrenz zu Dieselmotoren ist denkbar.

Tandemzellen

Ein nahezu monochromatischer Betrieb von Solarzellen ohne Thermalisierungsverluste wird auch erreicht, wenn viele Solarzellen mit abnehmendem Bandabstand hintereinander platziert werden. Jede Zelle absorbiert dann nur

Photonen mit Energien zwischen dem eigenen Bandabstand und dem der davor stehenden Zelle. Für diese Anordnung werden bei Ausschluss nicht-strahlender Übergänge für maximale Konzentration der Sonnenstrahlung theoretische Wirkungsgrade von bis zu 86% vorher gesagt.

Störstellenübergänge

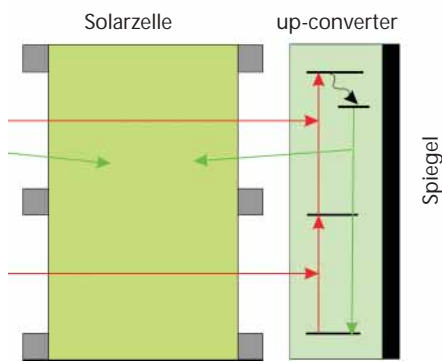
Wenn Photonen geringer Energie Elektronen vom Valenzband in ein Störstellenniveau oder ein Band innerhalb der „verbotenen“ Zone des Solarzellenabsorbers anregen können und von dort mit etwas mehr Energie auch ins Leitungsband, dann werden zusätzlich Elektron-Loch-Paare erzeugt mit Photonen, die sonst ungenutzt blieben. Durch diese zusätzliche Einführung der Störstellenübergänge wird das einfallende Sonnenspektrum in drei weniger breite Energiebereiche aufgeteilt:

- für Übergänge in die Störstelle
- aus der Störstelle
- für Band-Band-Übergänge

Die dadurch erreichte Verminderung der Thermalisierungsverluste schlägt sich in größeren Wirkungsgraden nieder, die bei maximaler Konzentration und optimaler Aufteilung des Spektrums auf 63% [5] ansteigen können. Für Störstellenübergänge ist allerdings die Annahme, dass sie nur strahlend sind, wenig berechtigt. Sie sind im Gegenteil dafür bekannt, dass sie mit nicht-strahlenden Übergängen die Rekombinationswahrscheinlichkeit auch der durch Band-Band-Übergänge erzeugten Elektronen und Löcher stark erhöhen. Wenn die nicht-strahlenden Übergänge nicht ausgeschlossen werden können, wird der Wirkungsgrad einer Solarzelle durch die Einführung von Störstellen eher verschlechtert als verbessert.

Up- und down-conversion von Photonen

Das Prinzip ist ähnlich wie bei den Störstellenübergängen. In einem hinter der Solarzelle angebrachten up-converter werden Photonen niedriger Energie, die in der Solarzelle nicht



absorbiert werden, in zwei Stufen absorbiert. Dabei erzeugen sie Elektronen und Löcher großer Energie, die bei strahlender Rekombination Photonen emittieren, die von der Solarzelle zusätzlich absorbiert werden. Damit der Zwei-Stufen-Anregungsprozess nicht wieder in einen Zwei-Stufen-Rekombinationsprozess mündet, muss ähnlich wie bei Lasern ein viertes Niveau etwas unterhalb des höchsten vorhanden sein, in das die Anregung relaxiert und aus dem heraus ein Übergang in das Zwischenniveau quantenmechanisch „verboten“ ist. Mit diesen Vorkehrungen wird für dieses System bei maximaler Konzentration ein theoretischer Wirkungsgrad von 63% und für nicht-konzentriertes Licht von 47% erreicht [6]. Anders aber als bei Solarzellen mit Störstellenübergängen werden die in Band-Band-Übergängen nicht absorbierbaren Photonen hier außerhalb der Solarzelle absorbiert. Elektron-Loch-Paare in der Solarzelle erleiden keine erhöhte Rekombination durch nicht-strahlende Übergänge. Es können Solarzellen verwendet werden, die jetzt schon existieren.

Auch die Anforderungen an den up-converter sind geringer als an eine Zelle mit Störstellenübergängen. Da der up-converter nicht an der Trennung der Elektron-Loch-Paare beteiligt ist, können seine Transporteigenschaften beliebig schlecht sein. Er muss vor allem auf gute Lumineszenzeigenschaften optimiert werden.

In Umkehrung der up-conversion ist auch eine down-conversion denkbar [7]. Dabei werden Photonen, deren Energie mehr als doppelt so groß ist wie der Bandabstand der Solarzelle, nach Absorption im down-converter mit Hilfe eines Zwei-Stufen-Rekombinationsprozesses in zwei von der Solarzelle noch absorbierbare Photonen umgewandelt.

Heiße Elektronen und Löcher

Die Thermalisierungsverluste könnte man am einfachsten dann vermeiden, wenn man die noch heißen Elektronen und Löcher so schnell aus dem Absorber heraus fließen lässt, dass ihnen zur Thermalisierung keine Zeit bleibt. Allerdings muss die Thermalisierung dann woanders passieren, denn wir hatten am Anfang gezeigt, dass sie die Grundvoraussetzung jeder Wärmekraftmaschine ist. Die Thermalisierung müsste dann in Membranen passieren, die jetzt nicht nur den selektiven Transport von Elektronen zur einen Seite und von Löchern zur anderen Seite zulassen, sondern zusätzlich den Austausch von Elektronen und Löchern jeweils nur in einem engen Energiebereich ermöglichen, wie in Abb. 5 angedeutet.

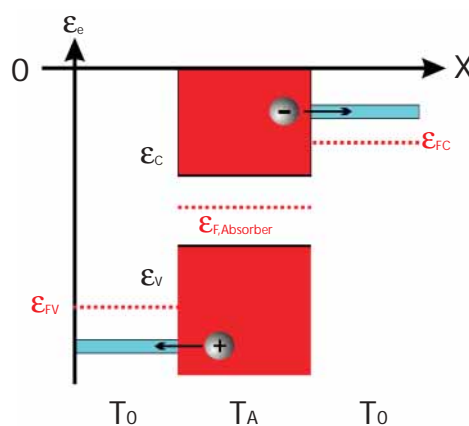


Abbildung 4
Photonen niedriger Energie, die von der Solarzelle nicht absorbiert werden, erzeugen in einem up-converter in einem Zwei-Stufen-Absorptionsprozess Elektron-Loch-Paare, die bei strahlender Rekombination Photonen emittieren, die von der Solarzelle absorbiert werden.

Abbildung 5
Heiße Elektronen und Löcher fließen vor ihrer Thermalisierung über energieselektive Membranen aus dem Absorber. Elektrische Energie $eU = \epsilon_{FC} - \epsilon_{FV}$ entsteht bei der Thermalisierung in den Membranen.

Während Stöße mit den Gitteratomen vermieden werden müssen, sollen sie unter den Elektronen und Löchern stattfinden. Nur dadurch werden Elektronen und Löcher in den Energiebereich nachgeliefert, aus dem sie durch die Membranen heraus fließen. Die theoretischen Wirkungsgrade sind unter diesen Voraussetzungen identisch mit denen für die thermophotovoltaische Energiekonversion und erreichen 85% [8]. Während dort Thermalisierungsverluste durch monochromatische Photonen vermieden werden, die allein vom Filter durchgelassen werden, sind es hier die monoenergetischen Elektronen und Löcher, auf die die Membranen den Ladungsträgertransport begrenzen.

Zusammenfassung

Von den hier besprochenen Methoden Wirkungsgrade zu erzielen, die über die herkömmlicher Solarzellen wesentlich hinaus gehen, haben nur die Tandemzellen halten können, was die Theorie verspricht. Alle anderen Prozesse sind hochgradig spekulativ. Die möglichen Verbesserungen sind aber so groß, dass es sich lohnt, diese Prozesse auch experimentell gründlich zu untersuchen.

Literatur

- [1] W. Shockley, H. J. Queisser,
J. Appl. Phys. 32 (1961) 510
- [2] P. Würfel, Physik der Solarzellen, Spektrum
Akademischer Verlag, Heidelberg 2000
- [3] M. A. Green, Third Generation
Photovoltaics, Springer Verlag 2003
- [4] N. P. Harder, P. Würfel, Semiconductor
Science and Technology, 18 (2003) S151
- [5] A. Luque, A. Marti,
Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 5014
- [6] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel,
J. Appl. Phys., 92 (2002) 1668
- [7] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel,
J. Appl. Phys., 92 (2002) 4117
- [8] P. Würfel, Solar Energy Materials
and Solar Cells 46 (1997) 43

Optische Hochkonversion und Nanotechnologie

Einführung

Ziel der Photovoltaik-Forschung ist einerseits die Wirkungsgrade von Solarzellen zu erhöhen und andererseits wettbewerbsfähige Technologien zu entwickeln, um die Kosten zur Herstellung von Solarzellen weiter zu reduzieren. Die optische Hochkonversion und Nanotechnologie stehen in direktem Zusammenhang mit diesen beiden Wegen. Dieser Beitrag stellt die Konzepte der MIB-Solarzelle (metallic intermediate band) und der Nanokomposit-Solarzelle vor.

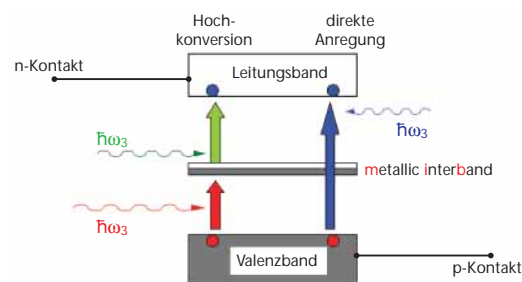
1. MIB-Solarzelle

Wirkungsgrad und Prinzip der MIB-Solarzelle

Luque und Martí zeigten 1997 [1], dass der theoretische Wirkungsgrad einer Solarzelle drastisch erhöht werden kann durch den Einbau eines zusätzlichen elektronischen Bandes (metallic intermediate band – MIB, oder Zwischenband) zwischen Leitungs- und Valenzband eines Halbleiters. Der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad für MIB – Solarzellen beträgt 63,2% mit **einem** Zwischenband [1] und 80% mit **drei** Zwischenbändern [2]. Zum Vergleich, Shockley und Queisser berechneten 1961 den theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad für konventionelle pn-Solarzellen von 40,7% [3].

Beim Konzept der MIB-Solarzelle [1] tragen nun auch solche Photonen zur Konversion von Sonnenlicht in elektrische Energie bei, deren Energie kleiner ist als die Bandlücke des Halbleiters. Die Absorption solcher Photonen erfolgt durch Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in Zustände eines Zwischenbandes und von Elektronen aus dem Zwischenband in das Leitungsband. Dies wird optische Hochkonversion genannt (Abb. 1). Da für eine effiziente Nutzung dieser Zwischenbänder dort freie als auch besetzte

Zustände vorhanden sein müssen, wird das Zwischenband auch als „metallic intermediate band“ bezeichnet. Der Vorteil des Konzeptes der MIB-Solarzelle besteht in der Erhöhung des Photostromes, wobei die Photospannung jedoch unbeeinflusst bleibt, da das Zwischenband elektrisch nicht kontaktiert wird.



Prof. Dr. Martha Lux-Steiner

HMI
lux-steiner@hmi.de

Dr. Thomas Dittrich

HMI
dittrich@hmi.de

Abbildung 1
Optische Hochkonversion in der MIB-Solarzelle

Realisierungsmöglichkeiten von MIB-Solarzellen

Es gibt zwei prinzipielle Ansätze, anhand derer versucht wird, den Effekt der Hochkonversion mittels Zwischenbändern zu demonstrieren bzw. MIB-Solarzellen zu realisieren. Der erste Ansatz verfolgt die Entstehung von Zwischenbändern aufgrund von Quantumsize-Effekten (Abb. 2). Der zweite Ansatz zielt auf die Synthetisierung kompakter Materialien mit Zwischenbändern.

Erster Ansatz

An der University of Glasgow wurde eine Erhöhung des Photostromes erreicht durch die Ausnutzung von Minibändern in sogenannten Quantumwell¹-Strukturen [4]. Diese Strukturen basieren auf III-V-Halbleitern und können z. B. mit Molekularstrahl-Epitaxie hergestellt werden oder durch die Herstellung von Quantumdots, die z. B. in dotiertem $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{As}$ eingebettet sind. Bei einer dreidimensionalen Anordnung dieser Quantumdots (Heterostrukturen vom Typ II) bilden die sich überlappenden Wellenfunktionen

¹ Paket von sehr dünnen übereinander liegenden Schichten

von gefüllten und leeren Elektronenzuständen ein Zwischenband [5].

Als technologische Herstellungsalternative für Quantumdots werden am HMI in hochporösen Halbleitern mit großem Bandabstand (z. B. TiO_2) dünnste Schichten mit Hilfe der chemischen Badabscheidung aufgetragen. Eine optische Hochkonversion mit diesen Strukturen wurde anhand photokatalytischer Reaktionen nachgewiesen [6].

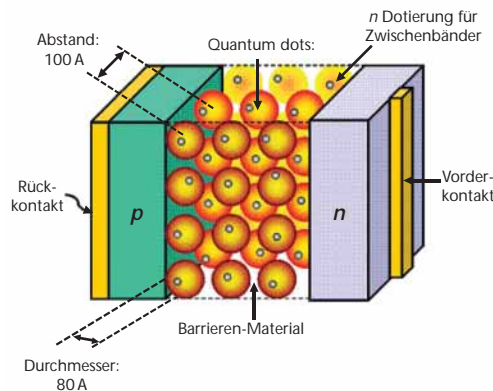
Zweiter Ansatz

Bezüglich der Synthetisierung neuer Materialien, die schon bedingt durch ihre chemische Zusammensetzung Zwischenbänder enthalten, gibt es theoretische Arbeiten zu Mischkristallverbindungen wie $\text{Ga}_x\text{As}_y\text{Ti}$ [7] und $\text{Ga}_x\text{P}_y\text{Ti}$ [8]. Die Bandstrukturberechnungen zeigten, dass in diesen Verbindungen unter bestimmten Voraussetzungen Zwischenbänder auftreten. Bislang sind jedoch keine experimentellen Arbeiten an diesen $\text{Ga}_x\text{As}_y\text{Ti}$ - und $\text{Ga}_x\text{P}_y\text{Ti}$ - Systemen bekannt.

sorption mit der Generation von Elektron-Loch-Paaren sowie Elektronen- und Löcherleitung. Außerdem kommen sekundäre Funktionen wie Photon-Management hinzu. Die Grundidee für den Einsatz von Nanokompositen in der Photovoltaik ist die drastische Verkürzung des Weges von Überschussladungsträgern im Generationsgebiet (also im Absorber). Auf diese Art und Weise soll der Einsatz von Halbleitern höchster Reinheit, die für entsprechend hohe Diffusionslängen in derzeitigen Solarzellen notwendig sind, umgangen werden. Das würde, im Zusammenhang mit preiswerten und hochskalierbaren Nanotechnologien, wesentlich zur Kostenreduzierung von Solarstrom beitragen. Auch organische Solarzellen gehören zu den Nanokomposit-Solarzellen. Sie lassen sich besonders preiswert und auf flexiblen Substraten herstellen.

Stellvertretend für preiswerte und hochskalierbare Technologien seien hier das Siebdruckverfahren von Pasten mit TiO_2 -Nanopartikeln, die Sol-Gel-Methode und das ILGAR (ion layer gas reaction)-Verfahren [9] genannt. Beim Sol-Gel-Verfahren werden z. B. Titanoxide miteinander vernetzt und in einem Ausbrennschritt entstehen je nach Reaktionsbedingung TiO_2 -Schichten unterschiedlicher Morphologie (von kompakt bis nanoporös). Das ILGAR-Verfahren wurde am HMI entwickelt und ermöglicht die Abscheidung von Halbleitermaterialien in Poren eines anderen Materials.

Abbildung 2
Möglichkeit der Realisierung von MIB-Solarzellen mit Quantumdot-Strukturen (mit freundlicher Genehmigung von A. Luque)



Anforderungen an Nanokomposit-Solarzellen

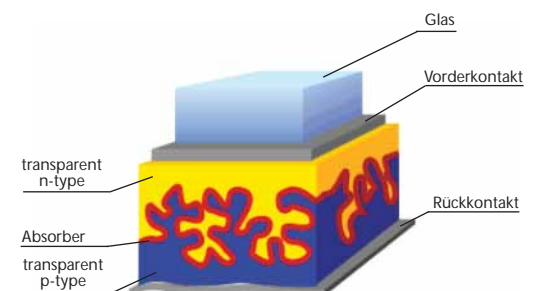
Neben der starken Lichtabsorption muss in einer Nanokomposit-Solarzelle der ungestörte Ladungstransport gewährleistet sein. Dazu bedarf es zum einen der Existenz getrennter Perkolationspfade¹ für Elektronen und Löcher

2. Nanokomposit-Solarzellen

Nanokomposite und Nanotechnologien

In einem Nanokomposit durchdringen sich Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften im Bereich weniger Nanometer. Nanokomposit-Solarzellen bestehen aus Materialien, die nach ihren spezifischen Funktionen ausgewählt wurden. Primäre spezifische Funktionen sind Lichtab-

Abbildung 3
Das eta-Konzept



¹ Perkolationspfade sind nicht unterbrochene Leitungswege mit leitenden und nicht leitenden Materialphasen.

und zum anderen der Unterdrückung von Rekombinationsprozessen im Bereich der großen internen Grenzfläche. Beide Bedingungen sind in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle [10], die man auch als eine Nanokomposit-Solarzelle bezeichnen kann, recht gut realisiert. Durch das nanoporöse Netzwerk miteinander versinterter TiO₂-Nanopartikel wird der ungestörte Transport injizierter Elektronen erreicht. Jodionen führen zur Neutralisierung positiv geladener Farbstoffmoleküle [10].

Feststoff-Nanokomposit-Solarzellen und das eta-Konzept

Aus Stabilitätsgründen möchte man von organischen Kompositbestandteilen auf anorganische Feststoffsysteme, die größere Temperaturschwankungen unbeschadet überstehen können, übergehen. Im Konzept der eta (extremely thin absorber)-Solarzelle [11] wird eine nur ca. 10 nm dünne Absorberschicht auf hochporöses TiO₂ aufgetragen (Abb. 3). Das TiO₂ dient als selektiver Elektronenleiter. Als transparenter Löcherleiter kommen Kupferverbindungen wie z. B. Kupferjodid in Frage [12]. Als anorganisches Absorbermaterial scheinen hochabsorbierende Sulfide (z. B. CuInS₂, PbS), Selenide (z. B. CuInSe₂) oder Telluride (z. B. CdTe) besonders gut geeignet.

Bei ersten Experimenten mit eta-Solarzellen wurden CdTe-Absorber elektrochemisch auf poröses TiO₂ abgeschieden [13]. Dabei wurde eigens zur Abscheidung von CuInS₂ in Nanoporen die ALD (atomic layer deposition) entwickelt [14]. Beim ALD-Verfahren können Poren praktisch vollständig mit einem Halbleitermaterial aufgefüllt werden. Das Prinzip wird schematisch in Abb. 4 gezeigt. Mit dieser Methode wurde unlängst eine 3D Nanokomposit-Solarzelle realisiert, bei der poröses TiO₂ als Elektronenleiter und CuInS₂ als Absorber und Löcherleiter eingesetzt wird [15].

Für technologische Anwendungen ist es wichtig, dass die Abscheideraten für das Aufbringen von Halbleitern in Poren nur eine untergeordnete Rolle spielen, da die Schichtdicke nur wenige 10 nm beträgt. Besondere Bedeutung hat in diesem Zusammenhang die weitere Entwicklung der ALD- und das ILGAR-Verfahren.



Bisherige Wirkungsgrade und Perspektiven

Obwohl die Entwicklung von Nanokomposit (Feststoff)-Solarzellen erst vor wenigen Jahren einsetzte, werden bereits Wirkungsgrade im Bereich einiger Prozent erzielt. Abb. 5 zeigt Beispiele für die Entwicklung des Wirkungsgrades in Nanokomposit-Solarzellen im Vergleich mit Silicium-Solarzellen. So erreicht man bei anorganischen Nanokomposit-Solarzellen inzwischen 1,8 % (por-TiO₂/CdTe) [13] bzw. ca. 4 % (por-TiO₂/CuInS₂) [14], bei organischen Solarzellen 3–4 % [17] und bei farbstoffsensibilisierten Feststoff-Solarzellen 2,5 % (por-TiO₂/N₃/CuSCN) [12].

Die limitierenden Faktoren von Nanokomposit-Solarzellen wurden bislang kaum untersucht. Die por-TiO₂/CuInS₂-Zelle bietet jedoch ein gutes Modellsystem zur Untersuchung solcher grundlegender Eigenschaften von Nanokomposit-Solarzellen. Für die weitere Entwicklung von Nanokomposit-Solarzellen spielt besonders die Konditionierung der riesigen internen Grenzfläche eine überaus wichtige Rolle. Voraussetzung dafür ist die Entwicklung von Materialien und die Beherrschung von Herstellungsmethoden spezieller Schichtsysteme. So konnte z. B. die por-TiO₂/CuInS₂-Zelle erst realisiert werden, nachdem ein spezielles System aus Al₂O₃/In₂S₃ Pufferschichten entwickelt wurde [14].

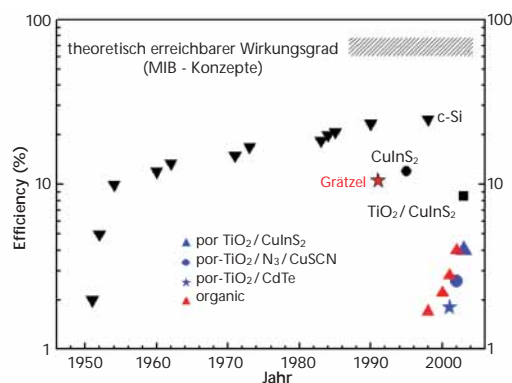


Abbildung 4
Prinzip der ALD
(atomic layer deposition)

Abbildung 5
Bisher erreichte
Wirkungsgrade für
Nanokomposit-Solarzellen
im Vergleich zu
Silicium-Solarzellen

Danksagung

Die Autoren bedanken sich herzlich bei A. Luque, A. Goossens, C. Stanley and J. Wienke für anregende Diskussionen und bei der EU für die Förderung der Projekte ENK6-CT2000-00310 und HPRN-CT-2000-00141.

Literatur

- [1] A. Luque, A. Martí, Increasing efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 5014
- [2] R. W. Peng, M. Mazzer, K. W. J. Barnham, Efficiency enhancement of ideal photovoltaic solar cells by photonic excitations in multi-intermediate band structures, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 770
- [3] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510
- [4] A. Luque, A. Martí, P. Wahnón, L. Cuadra, C. Tablero, C. Stanley, A. McKee, D. Zhou, R. Könenkamp, R. Bayón, A. Belaidi, J. Alonso, J. Ruiz, J. Fernández, P. Palacios, N. López Progress towards the practical implementation of the Intermediate Band Solar Cell, 29th IEEE PVSC, New Orleans, pp.1190-1193, (2002)
- [5] L. Cuadra, A. Martí, A. Luque, Type II broken band heterostructure quantum dot to obtain a material for the intermediate band solar cell, *Physica E14* (2002) 162
- [6] R. Bayón, A. Belaidi and R. Könenkamp. A first approach to a two-photon excitation system using microporous TiO₂ sensitized with In(OH)_xSy., ICTMC13, Paris, Oct. 2002
- [7] P. Wahnón, C. Tablero, Ab-initio electronic structure calculations for metallic intermediate band formation in photovoltaic materials, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 165115
- [8] C. Tablero and P. Wahnón, Ab-initio analysis of electronic density for metallic intermediate band formation in photovoltaic materials. *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 151
- [9] z. B. Ch.-H. Fischer, H. Muffler, M. Lux-Steiner, Verfahren zur Herstellung dünner, schwer löslicher Beschichtungen, Europäisches Patent 1169492
- [10] B. O'Regan and M. Graetzel, *Nature* 353 (1991) 737. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Graetzel, *Nature* 395 (1998) 583
- [11] C. Rost, K. Ernst, S. Siebentritt, R. Könenkamp, M.C. Lux-Steiner, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, July 1998
- [12] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, Solid state dye-sensitized solar cell fabricated with pressure-treated P25-TiO₂ and CuSCN: Analysis of pore filling and IV characteristics, *Chem. Materials* 14 (2002) 5023
- [13] K. Ernst, Dissertation A, Die eta-Solarzelle: Ein neues Konzept mit extrem dünnem Absorber auf der Basis einer strukturierten TiO₂/CdTe – Grenzfläche, Freie Universität Berlin 2001
- [14] M. Nanu, L. Reijnen, B. Meester, A. Goossens, J. Schoonman, CuInS₂-TiO₂ hetero-junctions solar cells obtained by atomic layer deposition, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 492
- [15] A. Goossens, Nanocomposites of n- and p-type semiconductors: towards a new generation 3D solar cell, presentation at the eta-project meeting, 6. – 9.9.2003, Hahn-Meitner-Institute Berlin
- [16] z. B. C. Winder, M.A. Loi, N.S. Sariciftci, P. Denk, F. Padinger, J.C. Hummelen, R. A. J. Janssen, A. Gouloumis, P. Vazquez, T. Torres, Towards Increasing the photon harvesting in bulk heterojunction polymer solar cells, *Proceeding for SPIE 2002*, Vol 4801 (2003), 22-33, und Referenzen darin

Organische und Polymersolarzellen

Einleitung

Photoeffekte und Photoleitung in organischen Materialien sind schon lange bekannt und werden in der Photographie und Xerographie technisch genutzt. Erste Untersuchungen des photovoltaischen Effekts in organischen Photoleitern in den sechziger Jahren waren aufgrund der schnellen Erfolge „klassischer“ anorganischer Solarzellen entmutigend, sodass intensive Anstrengungen zur Entwicklung organischer Solarzellen ausblieben.

In den letzten 20 Jahren wurden immer wieder kleine, meist universitäre Einzelprojekte zum Thema organische Solarzellen durchgeführt, die aber nicht zu zusammenhängenden Entwicklungsbemühungen geführt haben [1].

An der Polymersolarzelle wird erst seit ca. 10 Jahren intensiver geforscht [2]. Ihre Entwicklung ist eng an die Entdeckung halbleitender Polymere (konjugierte Polymere) und deren Anwendung in Polymerleuchtdioden gekoppelt.

Die Menge der realisierten und denkbaren organischen Halbleiter für Solarzellen ist sehr groß, da jede Änderung des Molekülbaus eines bekannten organischen Moleküls zu einem „neuen“ Material führt. Bei den bekannten Materialien handelt es sich im Wesentlichen um Farbstoffe oder um halbleitende, konjugierte Polymere.

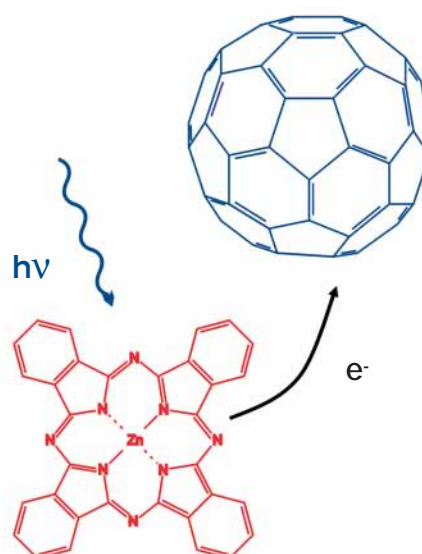
Obwohl anorganische Halbleiter (Silicium, amorphes Silicium, Galliumarsenid, Sulfide) im Fokus der Forschung und Entwicklung der Photovoltaik stehen, bieten sowohl die Photosensitivität als auch die photovoltaischen Effekte von konjugierten Polymeren und organischen Molekülen Alternativen an. Die Notwendigkeit kostengünstiger erneuerbarer Energiequellen zu entwickeln, fördert die Forschung und Entwicklung von neuen Lösungsansätzen für die Produktion von effizienten photovoltaischen Zellen.

Die potenziellen Vorteile von organischen bzw. Polymersolarzellen gegenüber herkömmlichen Siliciumsolarzellen liegen klar auf der Hand:

- geringe Herstellungskosten aufgrund billiger Produktionstechnologien und geringem Materialaufwand
- Herstellung flexibler und leichter Solarzellen
- hohe Umweltverträglichkeit (Kunststoffe auf Kohlenstoffbasis)
- farbige Solarzellen für Architektur und Design

Arbeitsprinzip, Aufbau und Herstellung

Das Arbeitsprinzip sowohl der organischen als auch der Polymersolarzelle beruht auf dem lichtinduzierten Elektronentransfer in einem sogenannten Donor-Akzeptor-System (*Abb. 1*). Da der Elektronentransfer (Ladungsseparierung) in den verwendeten Systemen ungefähr 1000 mal schneller ist als alle anderen konkurrierenden strahlenden und nicht strahlenden Relaxations-



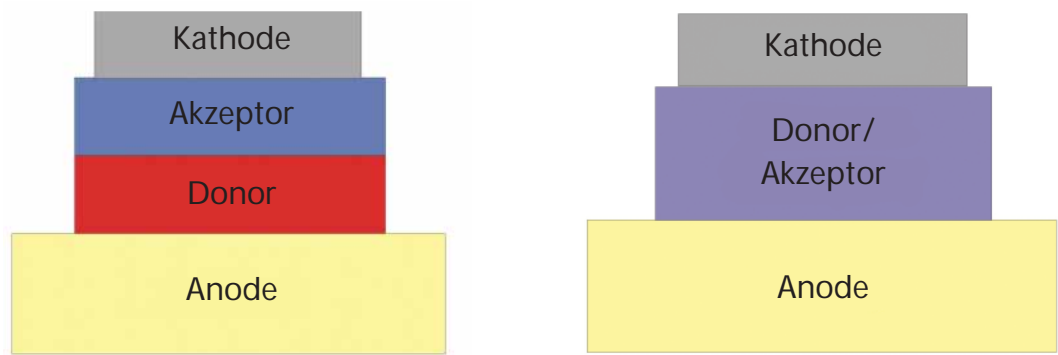
Dr. Markus Scharber
Konarka Austria,
Altenbergerstrasse 69,
A-4040 Linz, Österreich
Markus.scharber@jku.at

Dr. Andreas Hirsch
Fraunhofer ISE
andreas.hirsch@ise.fraunhofer.de

Dr. Konstantinos Fostiropoulos
HMI
fostiropoulos@hmi.de

Abbildung 1
Schematische Darstellung des lichtinduzierten Ladungstransfers in einem Donor-Akzeptor-System:
Zn-Phthalocyanin-Molekül (Donor) rot,
Fullerene-Molekül (Akzeptor) blau

Abbildung 2a und b
Typische Zellenstruktur
organischer und Poly-
mersolarzellen



a) Die besten organischen Solarzellen werden z. Z. als Donor-Akzeptor-Zweischichtsystem hergestellt. Die Schichten werden im Vakuum auf einer transparenten Elektrode thermisch aufgedampft.

b) Bei den Polymer-Solarzellen hat sich das Donor-Akzeptor-Mischsystem durchgesetzt. Die Mischung wird durch Aufschleudern oder einen Druckprozess aus einer Lösung aufgebracht.

prozesse, ist die Quanteneffizienz für diese optisch induzierte Ladungserzeugung nahezu 100 Prozent [3]. Die einzige Voraussetzung für diese außergewöhnlich hohen Quanteneffizienzen ist die räumliche Nähe der Donor- und Akzeptormoleküle.

Die photoaktiven Schichten in organischen und Polymersolarzellen bestehen normalerweise aus einem Elektronen-Donor- und einem Elektronen-Akzeptor-Material. Für organische Solarzellen werden häufig Farbstoffe aus der Gruppe der Phthalocyanine (Abb. 1) als Donoren und das Fulleren C_{60} (Abb. 1) oder verschiedene Perylen-derivate als Akzeptoren verwendet [1]. Für die besten bis heute hergestellten organischen Solarzellen wurden zwei Schichten bestehend aus reinem Donor- bzw. reinem Akzeptor-Material zwischen einer transparenten Anode und einer Kathode angeordnet (Abb. 2a) [1]. Diese Anordnung erlaubt eine einfache selektive Kontaktierung der aktiven Komponenten. Durch sorgsames Aufbringen der photoaktiven Materialien können geordnete molekulare Schichten mit hohen Ladungsträgermobilitäten erzeugt werden. Der Nachteil der Zweischichtstruktur ist die Limitierung der Ladungsträgergenerierung auf einen dünnen Bereich an der Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptorschicht.

Die aktiven Schichten organischer Solarzellen werden häufig durch Abscheidung der verschiedenen Materialien aus der Gasphase im Hochvakuum ($< 10^{-2}$ Pa) erzeugt. Diese Methode erlaubt eine präzise Kontrolle der Herstellungsparameter. Gleichzeitig erhält man sehr saubere und defektfreie Proben.

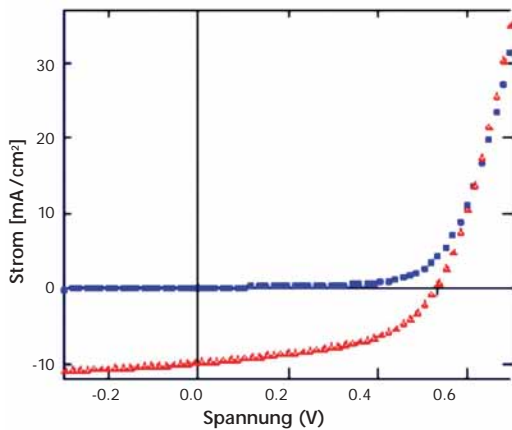
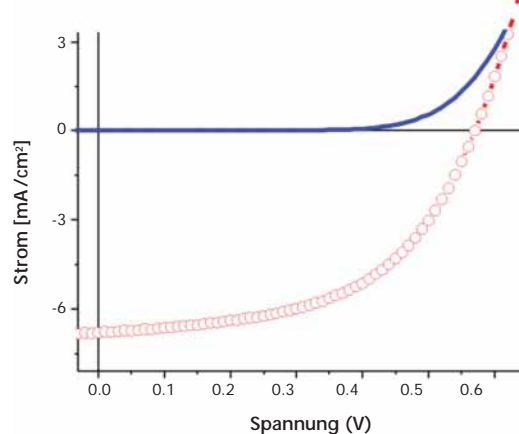
In Polymersolarzellen kommen konjugierte Polymere (Polyphenylene, Polyvinylphenylene, Polythiophene oder Polyaniline) als Donor, in einigen Fällen aber auch als Akzeptor zum Einsatz [1, 4]. Oft werden auch C_{60} -Derivate als Elektronen-Akzeptor eingesetzt. Der Aufbau der Polymersolarzelle ist ähnlich der organischen Solarzelle. Die photoaktive Schicht der Polymersolarzelle besteht jedoch jetzt aus einer statistischen Donor-Akzeptor-Mischung (Abb. 2b). Dadurch steht nun das gesamte Volumen der Schicht zur Ladungsträgergenerierung zu Verfügung. Andererseits wird die selektive Kontaktierung der aktiven Komponenten erschwert.

Die Herstellung der aktiven Schicht einer Polymersolarzelle ist sehr einfach. Zuerst werden die Donor- und Akzeptor-Materialien in einem Lösungsmittel aufgelöst und danach durch Auftragen, Aufschleudern oder auch Aufdrucken auf einem passenden Substrat deponiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels entsteht ein dünner homogener Film von ca. 100 nm Dicke. Durch die Einfachheit des Prozesses kann man mit sehr geringen Herstellungskosten rechnen. Außerdem könnte die Anwendung von bereits bekannten Drucktechnologien eine großtechnische Umsetzung erleichtern.

Effizienz und Stabilität

Die Effizienzen der organischen und Polymersolarzellen gemessen bei Sonneneinstrahlung (AM 1,5)¹ sind im Vergleich zu anorganischen Solarzellen eher bescheiden. Ein typischer Wert

¹ AM 1,5 bezeichnet die Luftmasse (air mass), die das Sonnenlicht durchqueren muss, bevor es auf die Solarzellen fällt.

a) $V_{OC}=530$ mV, $j_{sc}=9,8$ mA/cm²
 $FF=0.49$, =2.5%, 100 mW/cm² AM 1.5

 b) $V_{OC}=560$ mV, $j_{sc}=6.95$ mA/cm²
 $FF=0.64$, =3.1%, 80 mW/cm² AM 1.5

 Abbildung 3a und b
 Typische Strom-
 spannungskennlinien
 einer organischen
 Solarzelle (links) und
 einer Polymersolarzelle
 (rechts)

Strom-Spannungskennlinien gemessen im Dunkeln (blau) und unter Beleuchtung (rot) einer organischen Solarzelle (links) und einer Polymersolarzelle (rechts). Die aktive Schicht der organischen Solarzelle besteht aus 30 nm Zn-Phthalocyanin und 30 nm C₆₀. Die aktive Schicht (Schichtdicke ~ 100 nm) der Polymersolarzellen besteht aus einer Mischung auf Poly-3-Hexylthiophen und [6,6]-Phenyl C61 Buttersäuremethylester.

für kleinflächige Laborzellen ist ca. 3% sowohl für organische als auch für Polymersolarzellen. In Abb. 3 sind typische Strom-Spannungskennlinien einer am HMI hergestellten organischen Solarzelle und einer von Konarka Austria hergestellten Polymersolarzelle gezeigt. Die Hauptfaktoren für die niedrige Effizienz sind die kleine Klemmenspannung, die geringe Leitfähigkeit der photoaktiven Schicht und die nichtideale Anpassung der Absorption der aktiven Schicht an das Sonnenspektrum.

Die Stabilität der hier diskutierten Solarzellen ist noch nicht ausreichend untersucht worden. Für Polymersolarzellen wurden aber schon erste Stabilitätsversuche erfolgreich durchgeführt. So wurde die thermische Stabilität über 1000 Stunden bei 55 °C und 85 °C nachgewiesen. Außerdem konnten Polymersolarzellen für mehr als 1000 Stunden bei 85 °C und 60 mW/cm² Weißlichtbeleuchtung mit weniger als 20% Effizienzverlust (relativ zum Startwert) betrieben werden [5]. Prinzipiell sollten ähnliche Stabilitätswerte auch für organische Solarzellen möglich sein. Die heute hergestellten organischen Solarzellen sind aber noch sehr instabil, was manchmal eine vollständige Charakterisierung der Zellen ohne Degradationseinfluss nicht erlaubt [6].

Schlussfolgerungen

Trotz der bemerkenswerten Fortschritte bei der Entwicklung der organischen Solarzellen und der Polymersolarzellen sind beide Materialkonzepte noch nicht für die großflächige Markteinführung bereit. Neben der fehlenden Langzeitdaten und der unbekanntenen Produktionskosten erschwert die geringe Effizienz von ca. 3% eine konkrete Produktentwicklung. Derzeit ergeben sich nur Anwendungen in Nischenmärkten mit schwer abschätzbaren wirtschaftlichen Rahmenbedingungen.

Voraussetzungen für eine erfolgreiche Produktentwicklung sind:

- Kostengünstige Produktion mit einer etablierten Dünnschichttechnologie (z. B. Drucken)
- Effizienzen 5 – 10%
- Ausreichende Lebenszeit der Solarzelle (≥ Produktlebenszyklus)

Jeder dieser Punkte ist derzeit Gegenstand intensiver Forschungen an verschiedenen Universitäten, Forschungseinrichtungen wie dem HMI aber auch kleinen Start-up Firmen (Konarka Austria). Es besteht die berechtigte Hoffnung, dass in einiger Zeit organische Solarzellen und/oder Polymersolarzellen, zumindest in einigen Marktsegmenten, eine wirkliche Konkurrenz zu den derzeit verwendeten PV-Technologien darstellen werden.

Literatur

- [1] J. Simon, J. J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag 1985;
G. A. Chamberlain, *Solar Cells* 8, 47, 1983;
C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48, 183, 1986;
P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 93, 3693, 2003

- [2] G. Yu, C. Hummelen, F. Wudl and
A. J. Heeger, *Science* 270, 1789, 1995;
C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen,
Adv. Funct. Mat. 11, 15, 2001

- [3] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger
and F. Wudl, *Science* 258, 1474, 1992

- [4] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias,
A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend,
Nature 395, 257 1998

- [5] Diese Stabilitätstests wurden sowohl von
der Firma Konarka Austria als auch von
Siemens Erlangen (Materials & Manufactu-
ring, Innovative Electronics) durchgeführt.

- [6] P. Peumans, S. R. Forrest,
Appl. Phys. Lett. 80, 338, 2002