

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.

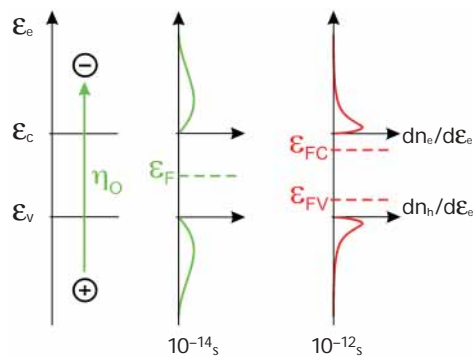
Die für die heutigen Solarzellen geltende theoretische Grenze wird allerdings in keiner Weise dem Energiepotenzial der Sonnenstrahlung gerecht. Das Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre entspricht recht gut dem Spektrum eines schwarzen Strahlers von etwa 6000K. Diese hohe Strahlungstemperatur, die 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

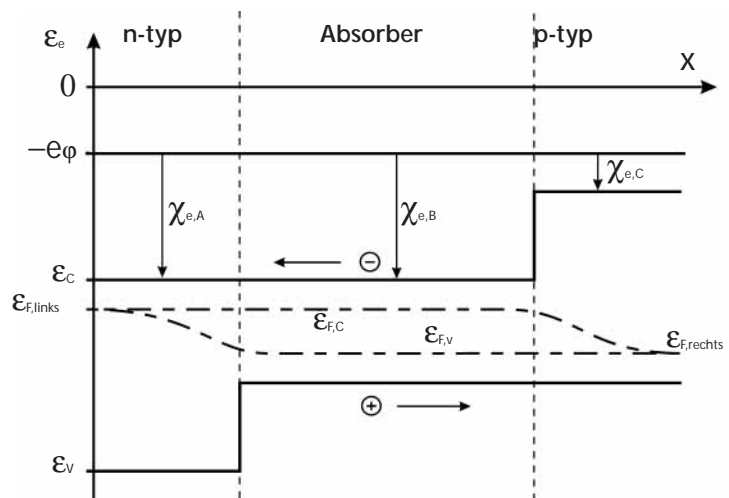
dieser Abkühlung, die aus thermodynamischer Sicht notwendig ist, geht ein großer Teil der mit den Photonen absorbierten Energie verloren. Dieser mit der Abkühlung verbundene Energieverlust ist der Hauptgrund für die theoretische Begrenzung des Wirkungsgrads auf 33%.

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 eine n-Leiter als Elektronen-Membran herausfließen, nicht aber nach rechts, wo sie von einem p-Leiter als Löcher-Membran zurückgehalten werden. Genauso können Löcher nur nach rechts herausfließen. 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.

Solarzellenkonzepte für maximale Wirkungsgrade

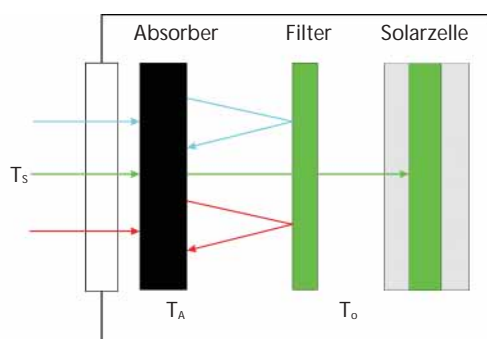
Das Ziel aller neuen Strukturen ist die Einschränkung der Thermalisierungsverluste durch Einengung des den Elektronen und Löchern für die Thermalisierung zur Verfügung stehenden Energiebereichs [2, 3]. Einige Beispiele sollen das zeigen.

Abbildung 2
Energieschema der Halbleiterbänder in einer theoretischen Solarzelle

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

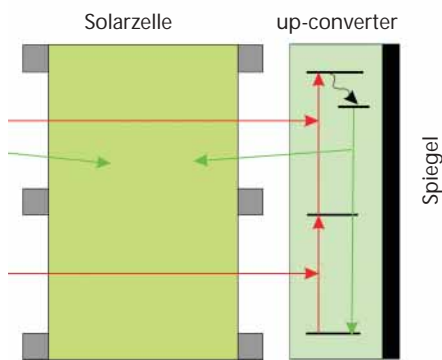
Wenn Photonen geringer Energie Elektronen vom Valenzband in ein Störstellenniveau oder ein Band innerhalb der „verbotenen“ Zone des Solarzellenabsorbers anregen können und von dort mit etwas mehr Energie auch ins Leitungsband, dann werden zusätzlich Elektron-Loch-Paare erzeugt mit Photonen, die sonst 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.

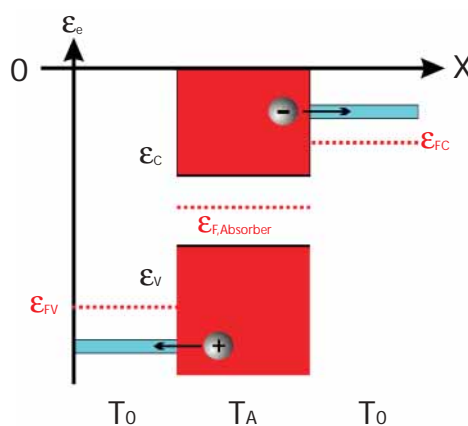


Abbildung 4 Photonen niedriger Energie, die von der Solarzelle nicht absorbiert werden, erzeugen in einem up-converter in einem Zwei-Stufen-Absorptionsprozess Elektron-Loch-Paare, die bei strahlender Rekombination Photonen emittieren, die von der Solarzelle absorbiert werden.

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