

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.

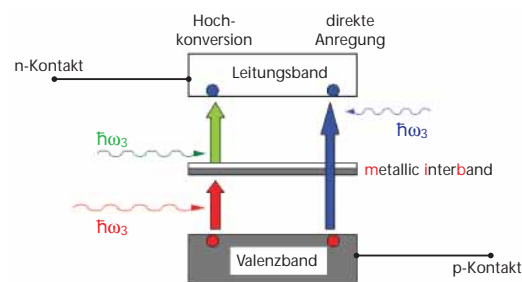
1. MIB-Solarzelle

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].

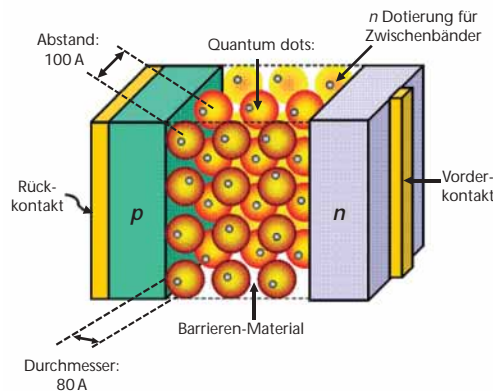
Zweiter Ansatz

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

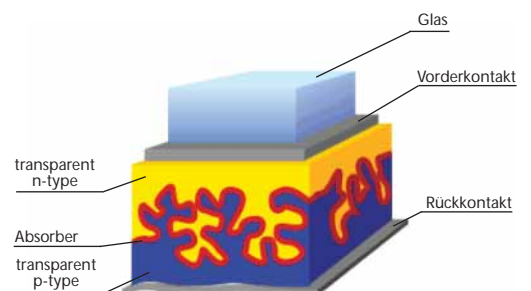
Neben der starken Lichtabsorption muss in einer Nanokomposit-Solarzelle der ungestörte Ladungstransport gewährleistet sein. Dazu bedarf es zum einen der Existenz getrennter Perkolationspfade¹ für Elektronen und Löcher

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.



Abbildung 4
Prinzip der ALD
(atomic layer deposition)

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].

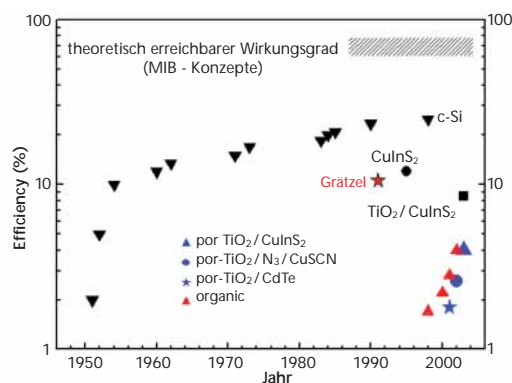


Abbildung 5
Bisher erreichte Wirkungsgrade für Nanokomposit-Solarzellen im Vergleich zu Silicium-Solarzellen

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