

B.12: Solarzellen

Hinweis: Die Versuche finden am Hahn-Meitner-Institut statt. Um das HMI zu betreten, brauchen Sie Ihren Personalausweis/Pass.

Sie melden sich an der Pforte, wo Sie vom Betreuer/der Betreuerin abgeholt werden.

1. Kleiner Überblick

Im Mittelpunkt steht die elektrische Charakterisierung von Solarzellen. Sie lernen die photovoltaischen Kenngrößen und verschiedene Verlustmechanismen in Solarzellen kennen. Am Ende soll das Verständnis stehen, wovon der Wirkungsgrad von Solarzellen abhängt. Sie werden mit der Bedeutung von wichtigen Halbleitereigenschaften vertraut gemacht. Ein Einblick in verschiedene Solarzellentechnologien wird vermittelt.

2. Einführung

Mit jährlichen Wachstumsraten von über 30% zählt der Photovoltaikmarkt zu den am schnellsten wachsenden globalen Märkten. Heutige Solarmodule bestehen zum weit überwiegenden Teil aus kristallinen Silizium-Solarzellen. Der immer noch relativ hohe Preis von 5€/Wp[#] entspricht einem Strompreis von etwa 0,50€/kWh. Deutliche Kostenreduktion wird von Dünnsolarzellen auf der Basis von Verbindungshalbleitern erwartet, da hier der Aufwand sowohl an Material, als auch an Energie und an Arbeitsleistung deutlich geringer ist. Diese Solarzellen werden auf Glas-scheiben aufgebracht. Ihre aktive Schicht besteht aus einer dünnen Halbleiterschicht, zum Beispiel aus Cu(In,Ga)Se₂, CuInS₂ oder CdTe, die als Absorber dient. Der p/n-Kontakt wird zwischen diesem p-leitenden Absorber und einer n-leitenden Fensterschicht aus ZnO gebildet. Die Struktur von kristallinen Si- und Dünnsolarzellen wird in Abb. 3 näher beschrieben. Si-Solarzellen erreichen im Labor Spitzenwirkungsgrade von 24,7% [1]. Die Spitzenwirkungsgrade von Dünnsolarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se₂ liegen bei 19,2% [2]. Kostengünstige Si-Module werden aus multikristallinem Si gefertigt. Die Wirkungsgrade dieser Module und von Dünnsolarzellen liegen im gleichen Bereich von 12-13%.

In diesem Versuch wird eine kristalline Si-Solarzellen, eine Dünnsolarzelle aus CuInS₂ (CIS) vermessen, sowie mehrere andere kristalline und Dünnsolarzellen. CIS-Solarzellen erreichen Spitzenwirkungsgrade von 11,4% [3]. Da jedoch ihre Bandlücke größer ist als die von Si oder Cu(In,Ga)Se₂, sind ihre Wirkungsgrade weniger temperaturabhängig. Da Solarzellen im Betrieb immer heiß werden und Temperaturen bis zu 60°C erreichen, ist der Wirkungsgrad unter Betriebsbedingungen nicht schlechter als bei Dünnsolarzellen mit Cu(In,Ga)Se₂-Absorber.

3. Grundlagenwissen^{*}

Das Kernstück einer kristallinen Si- oder einer Dünnsolarzelle ist der p/n-Übergang zwischen einem p-dotierten Bereich mit **Löcherleitung** und einem n-dotierten Bereich mit **Elektronenleitung**. Am Übergangsbereich kommt es durch

[#] Wp: Watt_{peak}: Leistung eines Solarmoduls unter Standardbedingungen, also Einstrahlung eines **AM1,5-Spektrums**, was im Sommer mittags erreicht wird.

^{*} Mit den fett gedruckten Begriffen sollten Sie vertraut sein.

Diffusionsprozesse der Ladungsträger zur Ausbildung eines eingebauten elektrischen Feldes, das für das Gleichrichtungsverhalten dieser **Diode** verantwortlich ist. Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer idealen Diode (im Dunkeln) wird durch die Shockley-Gleichung beschrieben:

$$J = J_S(\exp(eU/kT) - 1), \quad (1)$$

wo J die durch die Diode fließende Stromdichte ist, J_S die **Sättigungsstromdichte**, e die Elementarladung, U die angelegte Spannung, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die Sättigungsstromdichte J_S hängt ab von den Diffusionskoeffizienten, den Diffusionslängen, sowie den **Gleichgewichtskonzentrationen** der Elektronen im p-Bereich und der Löcher im n-Bereich, also jeweils den Größen der **Minoritätsladungsträger**. Die Shockley-Gleichung gilt sowohl für Homoübergänge, wie in Si-Solarzellen, bei denen der p-Bereich und der n-Bereich aus dem gleichen Material bestehen, als auch für Heteroübergänge, wie in Dünnschicht-Solarzellen, bei denen der p- und n-Bereich aus verschiedenen Materialien bestehen. Im letzteren Fall sind Diffusionskoeffizienten und -längen in beiden Bereichen unterschiedlich.

In einer realen Diode gibt es Strompfade, die an der eigentlichen Diode vorbei führen und durch den Parallelwiderstand R_P beschrieben werden, sowie den Serienwiderstand R_S , der den ohmschen Widerstand der Kontakte und Schichten berücksichtigt. Außerdem wird durch nicht-strahlende Rekombinationsprozesse der **Diodenfaktor** $A \neq 1$. Wird die Diode beleuchtet mit Licht, das im Halbleitermaterial absorbiert wird, so werden zusätzliche Ladungsträger generiert. Diese werden auf Grund des im p/n-Übergang vorhandenen elektrischen Feldes (genauer: auf Grund der Gradienten in den Quasi-Fermi-Niveaus) beschleunigt und führen so zu Stromfluss, auch ohne von außen angelegte Spannung. Dies ist die Photostromdichte J_{ph} . Damit ergibt sich die Kennlinie einer realen Solarzelle unter Beleuchtung:

$$J = J_S(\exp(e(U - R_S J)/AkT) - 1) + \frac{U - R_S J}{R_P} - J_{ph} \quad (2)$$

Dabei sind R_S und R_P flächenbezogene Widerstände mit der Einheit Ωcm^2 , da die Kennlinie für die Stromdichte, nicht für den Strom, ausgedrückt wird. Abb. 1 zeigt die Stromspannungskurven einer Solarzelle im Dunkeln und unter Beleuchtung, sowie die Leistungsdichte ($P = U \cdot J$), die der Solarzelle unter Beleuchtung entnommen werden kann.

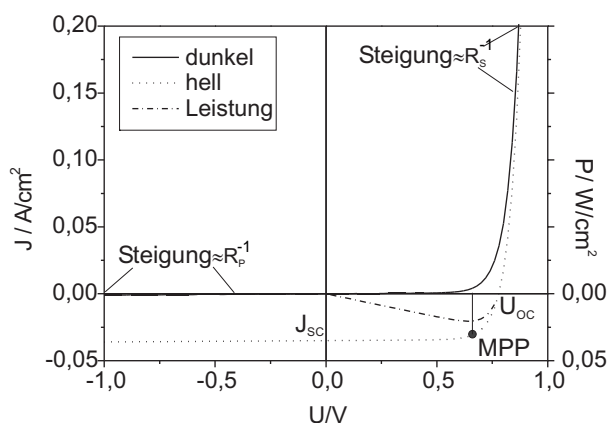


Abb. 1

IV-Kennlinien einer realen Solarzelle mit kleinem Serienwiderstand zusammen mit der Leistung, die der Solarzelle unter Beleuchtung entnommen werden kann.

Die wesentlichen photovoltaischen Parameter sind ebenfalls in Abb. 1 eingetragen: der **Kurzschlussstrom** J_{SC} (von englisch *short current*), die **Leerlaufspannung** U_{OC}

(von *open circuit*) und der Punkt maximaler Leistungsdichte MPP (*maximum power point*). Am MPP wird die Leistung $P=U_{MPP} \cdot J_{MPP}$ entnommen. Diese wird mit Hilfe des **Füllfaktors** FF durch J_{SC} und U_{OC} ausgedrückt: $U_{MPP} \cdot J_{MPP} = FF \cdot U_{OC} \cdot J_{SC}$. Der Füllfaktor ist ein Maß für die „Rechteckigkeit“ der Kennlinie und hängt ab vom Serien- und Parallelwiderstand und vom Diodenfaktor. Damit ergibt sich der **Wirkungsgrad** η einer Solarzelle zu:

$$\eta = \frac{FF \cdot U_{OC} \cdot J_{SC}}{P_{in}} \quad (3)$$

mit P_{in} der eingestrahlten Leistungsdichte.

Für nicht zu große Serienwiderstände ($< \approx 2\Omega\text{cm}^2$) und nicht zu kleine Parallelwiderstände ($> \approx 1\text{k}\Omega\text{cm}^2$) ist die Kurzschlussstromdichte J_{SC} gleich der Photostromdichte J_{ph} . Die Photostromdichte ist abhängig von der eingestrahlten Leistungsdichte und deren spektraler Verteilung $F(\lambda)$, sowie der **spektralen Empfindlichkeit** der Solarzelle $SR(\lambda)$:

$$J_{ph} = \int J_{ph}^s(\lambda) d\lambda = \int SR(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

In der Regel wird nicht die spektrale Empfindlichkeit, sondern die **Quanteneffizienz** $QE(\lambda)$ dargestellt, die angibt, wie viele im äußeren Kreis nutzbare Ladungsträger pro eingestrahlem Photon erzeugt werden:

$$SR(\lambda) = \frac{J_{ph}^s(\lambda)}{F(\lambda)} = QE \frac{e}{hc} \lambda, \quad (5)$$

mit h Planck'sche Konstante und c Lichtgeschwindigkeit. Der spektrale Verlauf der Quanteneffizienz erlaubt wichtige Rückschlüsse über die Anregungs- und Transporteigenschaften des Absorbermaterials, sowie der gesamten Solarzellenstruktur. Abb. 2 zeigt ein typisches QE-Spektrum einer CIS-Solarzelle. Von großen Wellenlängen (kleinen Energien) ausgehend, ist die Quanteneffizienz zunächst 0, da das Licht nicht absorbiert wird und somit keine Ladungsträger generieren kann. Beim Erreichen der **Bandlücke** steigt die Quanteneffizienz an, idealerweise auf einen Wert von 1 (eine Liste von Bandlücken verschiedener Halbleiter hängt im Labor aus). Reflexionsverluste und unzureichende **Sammlung** der generierten Elektron-Loch-Paare führen zu Werten <1 . Oberhalb der Bandlücke werden die Photonen absorbiert, die erzeugten Ladungsträger thermalisieren zu den Bandkanten. Findet der Absorptionsprozess innerhalb der Raumladungszone statt, wird das Elektronen-Loch-Paar getrennt und trägt zum Photostrom bei, findet der Absorptionsprozess außerhalb der Raumladungszone statt (insbesondere bei Photonen mit Energien knapp über der Bandlücke, deren **Absorptionskoeffizient** gering ist), so müssen die Ladungsträger erst zur Raumladungszone diffundieren, um zum Photostrom beitragen zu können. Die Sammlungseigenschaften der Solarzelle werden also durch die Breite der **Raumladungszone** des p/n-Übergangs und die **Diffusionslänge** der Minoritätsträger bestimmt. Besitzt der Absorber abgespaltene Valenzbänder, so werden diese höheren Bandlücken als Stufen im spektralen Verlauf der QE sichtbar. In Dünnsolarzellen wird die spektrale QE außerdem durch **Interferenzen** modifiziert, die zwischen den einzelnen Schichten der Solarzelle entstehen. Auf der Hochenergieseite geht die QE wieder gegen 0, aufgrund der Absorption der Photonen im Fenster oder Emitter, die dann den Absorber, bzw. den

p/n-Übergang nicht mehr erreichen und nicht zur Generation von Ladungsträgern, die den Photostrom tragen, beitragen können.

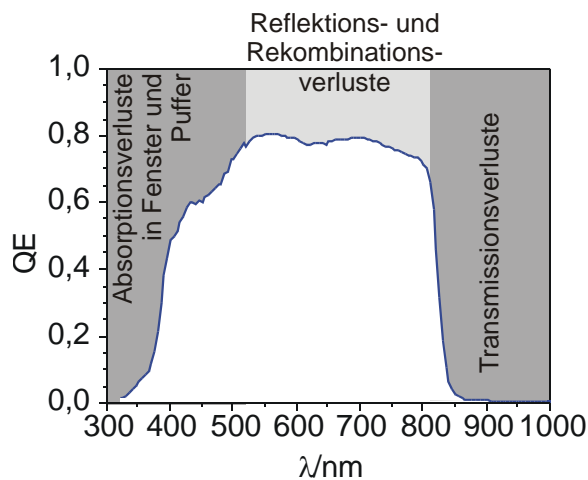


Abb. 2

Quanteneffizienzspektrum einer CuInS₂-Solarzelle

Für Serienwiderstände $< 2\Omega\text{cm}^2$ und Parallelwiderstände $> 1\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ist (1) eine gute Näherung im Bereich der Leistungsentnahme (also zwischen $U \approx 0\text{V}$ und $U \approx U_{OC}$), wenn der Photostrom und im Nenner des Exponenten der Diodenfaktor berücksichtigt wird:

$$J \approx J_S (\exp(eU / AkT) - 1) - J_{ph}, \quad 0V \leq U \leq U_{OC} \quad (6)$$

Wird in (6) die Stromdichte $=0$ gesetzt, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung ablesen:

$$U_{OC} = \frac{AkT}{e} \ln \left(\frac{J_{ph}(T)}{J_S(T)} + 1 \right) \approx \frac{AkT}{e} \ln \left(\frac{J_{ph}(T)}{J_S(T)} \right) \quad (7)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung und anderer photovoltaischer Größen X wird durch den Temperaturkoeffizienten bestimmt: dX/dT . Aus (7) sieht man, dass die Sättigungsstromdichte klein sein muss, damit die Leerlaufspannung groß werden kann. Da sie von den Gleichgewichtskonzentrationen der Minoritätsladungsträger abhängt, ist ihre Temperaturabhängigkeit thermisch aktiviert:

$$J_S = J_{S0} \exp \left(\frac{-E_{act}}{AkT} \right) \quad (8)$$

In einer Homo-Diode finden die Generations-/Rekombinationsprozesse, die die Gleichgewichtskonzentrationen der Minoritäten bestimmen, über die Bandlücke E_{gap} hinweg statt. Hier gilt also: $E_{act} = E_{gap}$. Bei einer Hetero-Diode muss unterschieden werden, ob die hauptsächlichste Rekombination in der Raumladungszone oder an der Grenzfläche stattfindet. Im ersten Fall gilt ebenfalls $E_{act} = E_{gap}$, im zweiten Fall gilt $E_{act} < E_{gap}$ (s. Abb. 3). Die Aktivierungsenergie lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit von U_{OC} bestimmen. Mit (7) und (8) ergibt sich:

$$U_{OC} = \frac{E_{act}}{e} + \frac{AkT}{e} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{S0}} \right) \quad (9)$$

Aus der Extrapolation von U_{OC} gegen $T=0K$ lässt sich also die Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte bestimmen. Die Bandlücke von Silizium beträgt 1,1 eV, die von $CuInS_2$ 1,5eV.

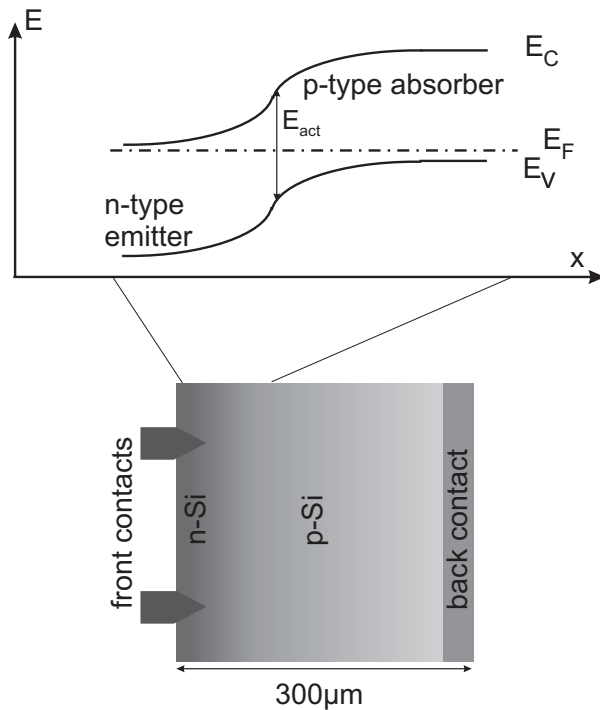


Abb. 3a

Bandschema und schematischer Aufbau einer kristallinen Si-Solarzelle

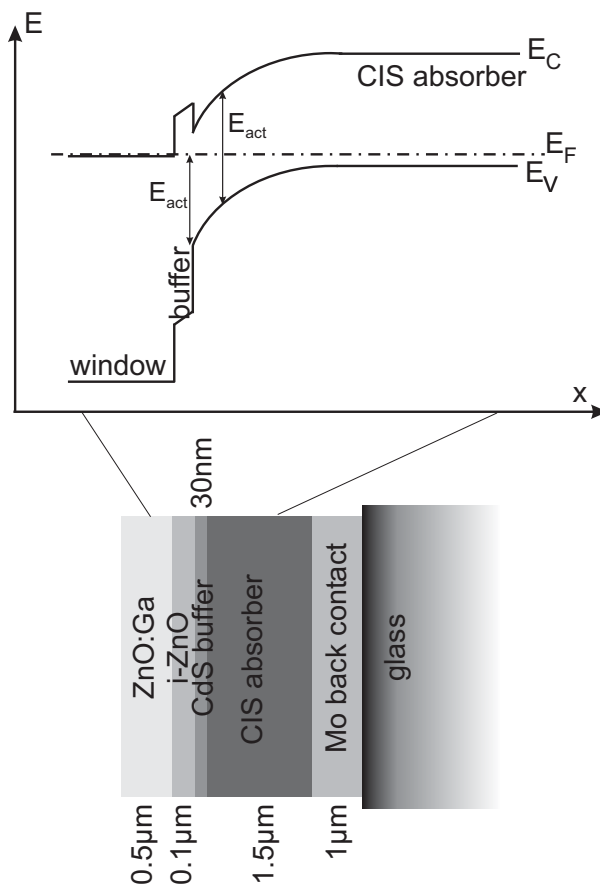


Abb. 3b

Bandschema und schematischer Aufbau einer $CuInS_2$ -Solarzelle (CIS). Der Puffer (*buffer*) zwischen dem p-Absorber und der n-Fensterschicht hilft die Rekombination an der Hetero-Grenzfläche zu unterdrücken.

4. Versuchsaufbau

Für die Messungen stehen fünf Solarzellen zur Verfügung: eine kristalline Si-Solarzelle mit 4 cm^2 Fläche und der Nummer 1 und eine CuInS_2 -Solarzelle mit $0,5\text{ cm}^2$ und der Nummer 2, sowie drei zunächst unbekannte Solarzellentypen mit den Nummern 3-5. Es werden zwei verschiedene Versuchsaufbauten benutzt: ein Aufbau mit Kryostat für temperaturabhängige Kennlinienmessungen (IVT) und ein Aufbau mit Monochromator für spektrale Messungen (SR).

Am IVT-Messplatz werden die Solarzellen in den N_2 -Kryostaten eingebaut. Die Kontaktierung erfolgt über manipulierbare Kontaktspitzen nach der **Vierpunkt-methode**, um den Einfluss von Leitungs- und Übergangswiderständen auszuschließen. Der Kryostat hat ein mit einem *Shutter* versehenes Fenster, durch das die Solarzellen beleuchtet werden. Die Beleuchtung erfolgt über eine Halogenlampe, deren Intensität durch die Höheneinstellung geregelt wird. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Temperaturkontroller, der über den Rechner angesteuert wird. Die Stromspannungskennlinien werden über eine *Source-Measure-Unit* (SMU) aufgenommen, die aus einer Stromquelle (die für diesen Versuch nicht genutzt wird), einer Spannungsquelle und einem Elektrometer besteht und ebenfalls über den Rechner angesteuert wird. Zur Auswertung steht ihnen auf dem Rechner das Programm Origin, sowie ein Drucker zur Verfügung.

Am SR-Meßplatz werden die Proben in den Probenhalter im schwarzen Kasten eingebaut. Auf dem Probenhalter befinden sich auch zwei Referenzzellen: eine Si-Zelle und eine InGaAs-Zelle. Die Proben werden mittels einer Halogen und einer Xe-Hochdrucklampe durch einen Monochromator spektral beleuchtet. Das Lampenspektrum wird zunächst mit Hilfe der Referenzzellen aufgenommen. Dann wird spektral der Kurzschlussstrom der Solarzellen gemessen und mit Hilfe des Referenzspektrums die spektrale Empfindlichkeit berechnet.

5. Aufgaben

Zu Beginn der Arbeit schalten Sie die Lampen und alle Geräte des SR-Messplatzes ein (die Lampen brauchen ca. 30 min, bis sie stabil laufen).

Am IVT-Messplatz messen Sie die Si- und CuInS_2 -Solarzelle, am SR-Messplatz messen Sie auch diese beiden und eine der drei anderen, die Sie sich aussuchen.

IVT-Messungen:

1.) Bauen Sie die Solarzelle in den Kryostaten ein, und kleben Sie sie fest. Die CIS-Solarzelle hat beide Kontakte auf der Vorderseite, die Si-Solarzelle wurde so auf Hartpapier präpariert, dass Sie beide Kontakte auf der Vorderseite kontaktieren können. Kontaktieren Sie die Solarzelle am Front- und Rückkontakt. Überprüfen Sie den Kontakt mit Hilfe des Multimeters: der Widerstand zwischen den beiden Kontaktnadeln eines Kontakts sollte nicht mehr als 5Ω betragen.

Warum kann man trotzdem Serienwiderstände messen, die kleiner als 5Ω sind?

Vorsicht: beide Solarzellen lassen sich sehr leicht verkratzen!

2.) Schließen Sie den Kryostatendeckel.

Vorsicht: beim Schließen keine Kabel einklemmen!

Achten Sie darauf, dass der *Shutter* geschlossen ist. Überprüfen Sie nochmals den Kontaktwiderstand. Schalten Sie die *Source-Measure-Unit* ein. Nehmen Sie eine Testkennlinie zwischen -0.5 V und $+0.5\text{ V}$ auf.

Sehen Sie eine Dioden-Kennlinie?

Schalten Sie die Pumpe, das Druckmessgerät und den Temperaturkontroller ein. Pumpen Sie den Kryostaten ab (ca. 10^{-3} mbar). Stellen Sie die Temperatur (im Programm) auf 300K ein (den „Set“-Knopf nicht vergessen).

3.) Nehmen Sie eine Stromspannungskennlinie im Dunkeln auf. Messen Sie in einem sinnvollen Spannungsbereich. Diskutieren Sie den Verlauf. Bestimmen Sie graphisch den Serien- und Parallelwiderstand.

4.) Schalten Sie die Lampe und deren Lüfter an. Öffnen Sie das Ventil für den flüssigen Stickstoff, schalten Sie die Stickstoffpumpe und die Heizung ein. Öffnen Sie den *Shutter*. Beobachten und diskutieren Sie den Temperaturverlauf.

Schließen Sie die Solarzelle kurz, indem Sie 0V anlegen. Dazu müssen Sie durch Betätigen der *Local*-Taste an der SMU das Gerät in den Handbetrieb schalten und 0 V manuell einstellen. Betrachten Sie den Kurzschlussstrom. Verstellen Sie die Höhe der Lampe solange, bis für die Si-Solarzelle 100 mA, für die CIS-Solarzelle 10 mA erreicht sind. Diese Werte wurden zuvor am Sonnensimulator bestimmt, entsprechen also dem Strom, der bei Beleuchtung mit einem **AM1.5-Spektrum** mit einer Leistungsdichte von $100\text{mW}/\text{cm}^2$ fließt. Diskutieren Sie den Unterschied zwischen den beiden Solarzellen.

5.) Nehmen Sie eine Kennlinie bei Beleuchtung auf. Bestimmen Sie J_{sc} , U_{oc} , FF und η . Diskutieren Sie die Unterschiede zwischen den Solarzellen.

6.) Variieren Sie die Temperatur zwischen 200K und 330K. Fangen Sie bei 200K an (Runterkühlen dauert etwa 30min, messen Sie inzwischen am spektralen Messplatz) Nehmen Sie jeweils Kennlinien auf. Bestimmen Sie Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung und Wirkungsgrad. Tragen Sie deren Verlauf über der Temperatur auf. Diskutieren Sie den Verlauf. Bestimmen Sie die Temperaturkoeffizienten für U_{oc} und η . Extrapolieren Sie die Leerlaufspannung für $T \rightarrow 0\text{K}$ und bestimmen Sie die Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte. Vergleichen Sie die beiden Zellen.

7.) Stellen Sie wieder 300K ein. Schalten Sie Lampe und Lüfter aus. Schalten Sie die Stickstoffpumpe aus, und schließen Sie das Stickstoff-Ventil. Schalten Sie die Heizung aus. Öffnen Sie das Stickstoff-Gasventil für die Belüftung. Schalten Sie die Vakuumpumpe aus. Dadurch wird der Kryostat nach wenigen Minuten mit Stickstoff belüftet, und Sie können ihn wieder öffnen.

SR-Messungen:

1.) Nehmen Sie die Referenzspektren der Si- und InGaAs-Referenzdiode auf (die InGaAs-Zelle muss gekühlt sein!). Im Programm müssen Sie noch unter „weitere Parameter“ und „Messverlauf“ auf die Referenz-Diode umstellen. Dann stellen Sie den Monochromator auf eine Wellenlänge im sichtbaren Bereich (im Programm unter „manuell“). Verfahren Sie den Probenhalter so, dass das Licht komplett auf die Referenzzelle fällt. Starten Sie die Referenzmessung im Programm. Warum brauchen Sie beide Referenzspektren?

2.) Bauen Sie die zu messende Zelle in den Probenhalter ein. Er kann dafür geschwenkt werden. Die Probe wird durch die Klemmvorrichtung gehalten oder festgeklebt. Überprüfen Sie die Kontakte mit Hilfe des Multimeters, die Widerstände zwischen den Kontaktfingern sollten unterhalb von 5Ω liegen.

3.) Messen Sie die spektrale Empfindlichkeit der Si- und der CuInS_2 -Solarzelle und einer von Ihnen ausgewählten Solarzelle aus den anderen drei. Verfahren Sie den Probenhalter so, dass das Licht komplett auf die zu messende Zelle fällt. Warum darf das Licht nicht auf die Kontaktfinger fallen? Starten Sie die Messung im Programm. Diskutieren Sie den Verlauf und die Unterschiede zwischen den Zellen. Um welche Zellen (welchen Halbleiter) handelt es sich wohl bei den unbekanntenen Zellen?

4.) Am Ende schalten Sie die Lampen und alle Geräte wieder ab.

Für die Auswertungen steht Ihnen am IVT-Messplatz das Programm Origin zur Verfügung.

6. Literatur

Bergmann-Schäfer „Lehrbuch der Experimentalphysik 6 Festkörper“, v.a. Kap. 1.6, 6.9
S. M. Sze „Physics of Semiconductor Devices“ , Kapitel 1, 2 und 14
A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch „Sonnenenergie: Photovoltaik“
H.-J. Lewerenz, H. Jungblut „Photovoltaik“
D. Meissner „Solarzellen“, v.a. Seiten 14ff, 27ff, 44ff
P. Würfel „Physik der Solarzellen“

sowie:

- 1 M. A. Green, J. Zhao, A. Wang and S. R. Wenham. *Progress and Outlook for High Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells*. Solar Energy Mat. Solar Cells **65**, 9-16 (2001).
- 2 K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda. *Properties of 19.2% Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Thin-film Solar Cells*. Prog. Photovolt. Res. Appl. **11**, 225-30 (2003).
- 3 K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk and D. Bräunig. *Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP)*. Solar Energy Mat. Solar Cells **67**, 159-166 (2001).