

# Kapitel 6

## Photovoltaische Nutzung von heißen Ladungsträgern

### 6.1 Photovoltaische Effizienz mit thermalisierten Ladungsträgern

Die Bestimmung der maximalen Effizienz von photovoltaischen Zellen ist ein wichtiges Gebiet in der Solarforschung [109]. Für die Abschätzung der maximal-möglichen Effizienz sind sowohl das Prinzip der *detailed balance* [1] als auch thermodynamische Überlegungen [110–112] herangezogen worden. Hierbei wird die Sonne als ein schwarzer Körper betrachtet, der ein Planck-Spektrum der Temperatur  $T_S$  emittiert ( $T_S = 5800$  K [113]). Die Solarzelle wird als schwarzer Körper beschrieben, der ein um das chemische Potential erweitertes Planck-Spektrum [114] bei Raumtemperatur  $T_C = 300$  K emittiert.

Im thermodynamischen Modell erhält die Solarzelle durch die Einstrahlung von der Sonne einen Energiestrom  $E_S$  und einen Entropiestrom  $S_S$ . Sie wandelt diese Ströme im thermodynamischen Sinne in Arbeit  $W_C$  und Wärme  $Q_C$  um. Als schwarzer Körper emittiert die Solarzelle entsprechend ihrer Temperatur  $T_C$  einen Energiestrom  $E_C$  und einen Entropiestrom  $S_C$ . Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die aufgenommenen Ströme  $E_S$  und  $S_S$  mit der Arbeit  $W_C$ , der Wärme  $Q_C$  und den abgegebenen Strömen  $E_C$  und  $S_C$  bilanziert. Die Effizienz  $\eta = \frac{W_C}{E_S}$  ergibt sich dann aus dem Quotient der Arbeit  $W_C$  und des eingestrahnten Energiestroms  $E_S$ .

Im *detailed-balance*-Modell wird eine Solarzelle als Zwei-Niveau-System beschrieben und die Zahl der optisch erzeugten Ladungsträgerpaare bilanziert [1]. Jedes absorbierte Photon des einfallenden Spektrums erzeugt genau ein Ladungsträgerpaar mit einer Energie  $E = E_g$  gleich der Bandlücke  $E_g$  des Halbleiters. Das entspricht einer vollständigen Thermalisierung aller Ladungsträgerpaare und damit dem Verlust der Überschussenergie. Im stationären

Zustand sind die Erzeugungsrate  $G$ , die strahlende und die nicht-strahlende Rekombinationsrate  $R_{rad}$  bzw.  $R_{nr}$  und der Strom  $I/e$  ausgeglichen. Die strahlende Rekombination wird von der Emission der Solarzelle als schwarzer Körper der Temperatur  $T_C$  bestimmt, bei der ein Ladungsträgerpaar rekombiniert und dabei genau ein Photon emittiert wird. Aus der Bilanzierung ergibt sich eine maximale Leistung, die relativ zur eingestrahlten Leistung die Effizienz ergibt. Im idealen Fall ohne nicht-strahlende Rekombination und ohne ohmsche Verluste erhält man für eine Einfach-Solarzelle mit der Bandlücke von Silizium ( $E_g = 1,1 \text{ eV}$ ) eine maximale Effizienz von 30% [1]. Könnte man das Sonnenspektrum in einer Serienschaltung von unendlich vielen Solarzellen mit abnehmenden Bandlücken  $E_g$  verarbeiten, so ergäbe sich eine fiktive maximale Effizienz von 86,8% [115].

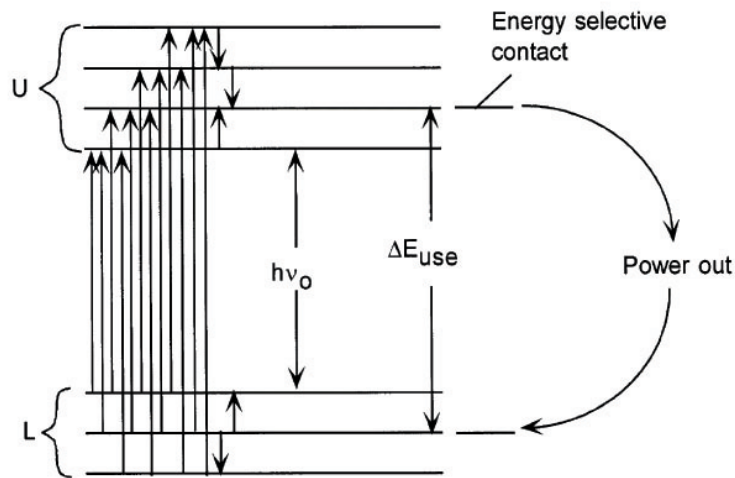
Diese Modelle gehen von einer thermischen Verteilung der photoerzeugten Ladungsträgerpaare mit einer Temperatur  $T = T_C$  aus. Bei Vorliegen nur einer Bandlücke wird die Solarzelle als schwarzer Strahler mit entsprechendem chemischen Potential behandelt. Die Emission dieser Solarzelle wird mit dem generalisierten Planck-Spektrum beschrieben [114]. Im idealisierten Fall ist die Lebensdauer  $\tau$  der erzeugten Ladungsträger durch die strahlende Lebensdauer  $\tau_{rad} \approx \text{ns}$  bestimmt, die in der Regel um Größenordnungen länger ist als die Thermalisierungszeit. Es tragen deshalb nur thermalisierte Ladungsträger zum Stromfluss bzw. zum Aufbau der Photospannung bei. Im Modell der beliebig vielen Halbleitersolarzellen dagegen entsteht durch die über das gesamte Sonnenspektrum verteilten Bandlücken kein Energieverlust durch Thermalisierung. Deswegen wäre die Effizienz 86,8%.

## 6.2 Der Solarkonverter von Ross

Ross und Nozik [13] haben einen theoretischen Solarenergie-Konverter vorgeschlagen, in dem die Überschussenergie heißer Ladungsträger genutzt werden soll (Abb. 6.1). Ladungsträger werden dabei von einem Energieband  $L$  durch Absorption eines Photons  $h\nu \geq E_g = h\nu_0$  in ein Energieband  $U$  angehoben.

Diese Bänder  $L$  und  $U$  sollen thermisch von der Umgebung mit der Temperatur  $T$  entkoppelt sein. Innerhalb der Bänder thermalisieren die Ladungsträger auf eine Temperatur  $T_H > T$ . Gelingt es, diese heißen Ladungsträger über einen energiewirksamen Kontakt  $\Delta E_{use}$  aus dem Konverter herauszuführen und ihre Überschussenergie zu nutzen, ohne dabei die heiße Ladungsträgerverteilung zu stören, kann die Solarenergie mit einer Effizienz von bis zu  $\eta = 66\%$  genutzt werden [13]. Zur Realisierung einer solchen Struktur werden zahlreiche Ansätze diskutiert [14, 16, 116, 117], die sich auf die Fragen konzentrieren: Wie kann die Relaxation der heißen Ladungsträger verhindert werden und wie lassen sich diese heiß aus dem Konverter herausführen?

Die Frage, wie man die heißen Ladungsträger schnell genug ohne Energieverlust an die



**Abbildung 6.1:** Prinzip eines Solarenergie-Konverters, der die Überschussenergie heißer Ladungsträger zur photovoltaischen Konversion nutzt [13].

Grenzfläche bringt, ist entscheidend für die Realisierbarkeit einer solchen Solarzelle. Im Wesentlichen scheint es aber bis heute keine überzeugenden Vorschläge dafür zu geben. Mit dem hier beschriebenen Transportmodell wird die Relevanz von heißen Ladungsträgern für idealisierte herkömmliche Solarzellen untersucht. Auf welche Weise die heißen Elektronen nach Erreichen der Grenzfläche ohne Verlust ihrer Überschussenergie am Kontakt nutzbar gemacht werden, war nicht Thema der Arbeit.

### 6.3 Energieverteilung an der Grenzfläche

Für die postulierte Nutzung heißer Ladungsträger in neuen photovoltaischen Zellen wie dem Solarkonverter von Ross ist es wichtig, mit welcher kinetischen Energie die Elektronen die Grenzfläche erreichen. Dies liefert eine obere Grenze für die Energie, die beim Einfang heißer Elektronen unter Erhalt dieser Überschussenergie genutzt werden könnte [13].

In Kap. 5 wurde das Modell zur Entstehung des Photostroms vorgestellt und gezeigt, dass es die experimentell bestimmten Photostromspektren bei tiefen Temperaturen qualitativ beschreibt. Die Vorhersagen sollen jetzt auf Raumtemperatur extrapoliert und die Energie ermittelt werden, mit denen die Elektronen die Grenzfläche erreichen.

Es wird dabei ein stark absorbierendes Material behandelt, wie der III-V-Halbleiter InP,

der eine sehr kurze Eindringtiefe hat, die für Photonenenergien  $h\nu > 1,68\text{ eV}$  kleiner als  $1/\alpha < 250\text{ nm}$  ist. Er besitzt auf der Seite des Lichteinfalls eine transparente, stromerzeugende Grenzfläche. Bis zu dieser Grenzfläche ist der InP-Absorber feldfrei. Strukturelle Details wie die Ausbildung einer atomar rekonstruierten Grenzfläche bzw. einer Relaxation der angrenzenden atomaren Lagen werden vernachlässigt. Auch eine Fluktuation der Störstellenkonzentration wird vernachlässigt, weil bei Solarzellen eine makroskopische Fläche beleuchtet wird und sich solche Effekte über die große Fläche heraus mitteln. Der Absorber wird deshalb bis unmittelbar an die Grenzfläche mit den physikalischen Eigenschaften des Volumenhalbleiters InP beschrieben.

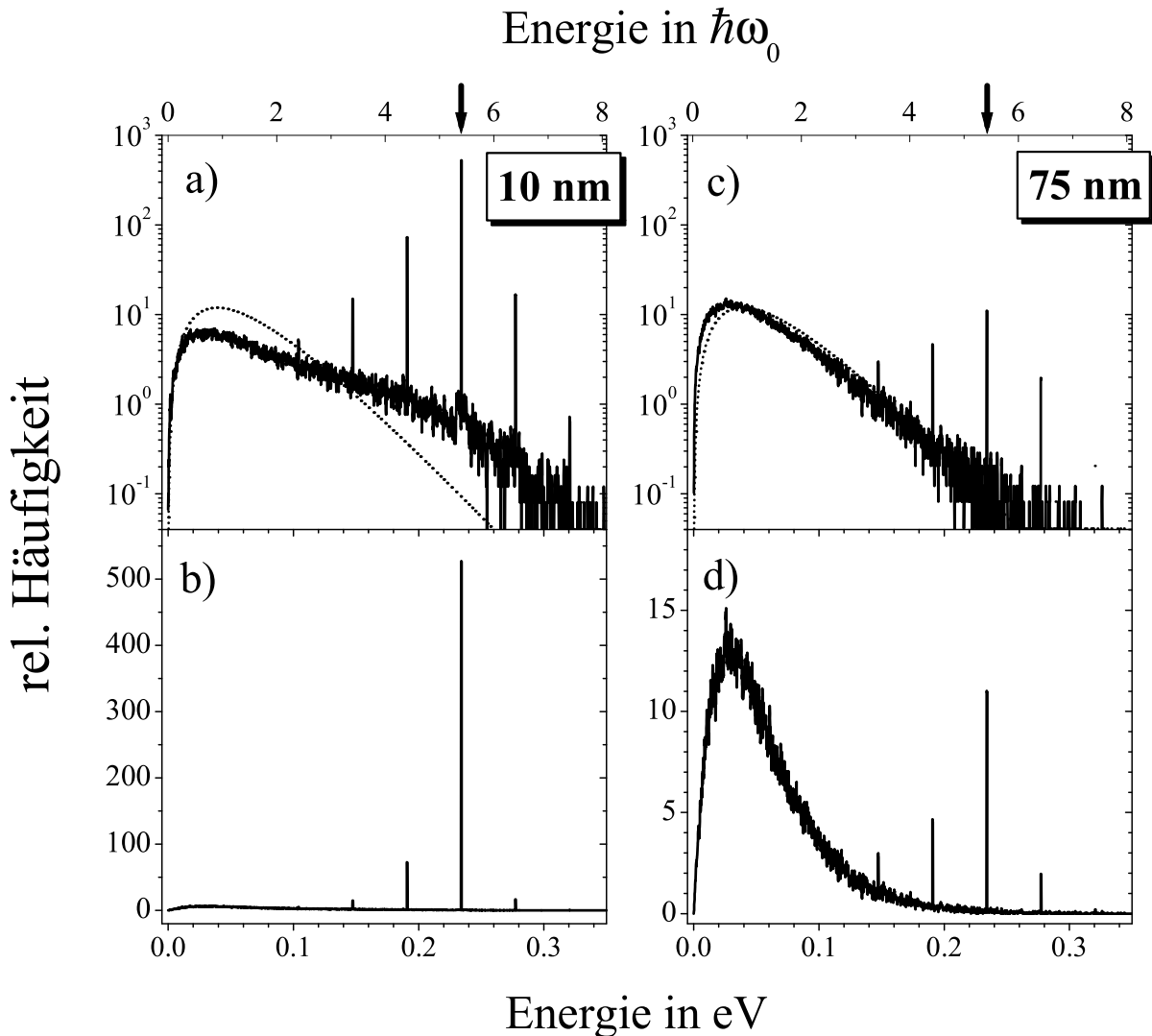
Abb. 6.2 zeigt die Verteilung der kinetischen Energie beim Erreichen der Grenzfläche für Elektronen, die im Abstand  $D_z$  mit einer Anfangsenergie  $E_{exc} = 234\text{ meV}$  erzeugt wurden. Sowohl für  $D_z = 10\text{ nm}$  als auch  $D_z = 75\text{ nm}$  unterscheiden sich die resultierenden Verteilungen signifikant von der Verteilung der Energie eines freien Elektronengases.

In einer Tiefe  $D_z = 10\text{ nm}$  erzeugt (Abb. 6.2-links), erreicht ein Großteil der Elektronen die Grenzfläche mit einer kinetischen Energie, die gleich den Sprossen einer LO-Leiter in einem ganzzahligen Abstand  $n \cdot \hbar\omega_0$  um die Anfangsenergie  $E_{exc} = 234\text{ meV}$  liegt. Die lineare Darstellung in Abb. 6.2-b verdeutlicht dies. 46% der Elektronen befinden sich in den Energieniveaus entlang dieser LO-Leiter. Die Energie der verbleibenden Elektronen verteilt sich auf einen breiten Energiebereich. Auch dieser Teil der Verteilung unterscheidet sich in der Form deutlich von der idealen Verteilung eines freien Elektronengases bei  $T = 300\text{ K}$ . Hohe Energien um die Anfangsenergie  $E_{exc}$  treten hierbei häufiger auf als in der Referenzkurve, niedrige Energien dagegen seltener.

Elektronen, die in einer Tiefe  $D_z = 75\text{ nm}$  erzeugt werden (Abb. 6.2-rechts), erfahren bis zum Erreichen der Grenzfläche im Mittel mehr Streuprozesse, bei denen sie relaxieren. Nach wie vor erreichen sie die Grenzfläche mit einer Energie, bei deren Verteilung für hohe Energien eine Anhäufung entlang der LO-Leiter festzustellen ist. Der Anteil dieser Elektronen beträgt aber weniger als 1%. Die weitere Verteilung der kinetischen Energie an der Grenzfläche ist ähnlich der eines freien Elektronengases. Der hochenergetische Verlauf entspricht hierbei einer Temperatur von 300 K, wohingegen die Lage und die Form des Maximums eher mit einer Temperatur von 245 K beschrieben werden kann. Elektronen, die 250 nm oder weiter entfernt von der Grenzfläche erzeugt werden, erreichen diese mit einer thermischen Energieverteilung.

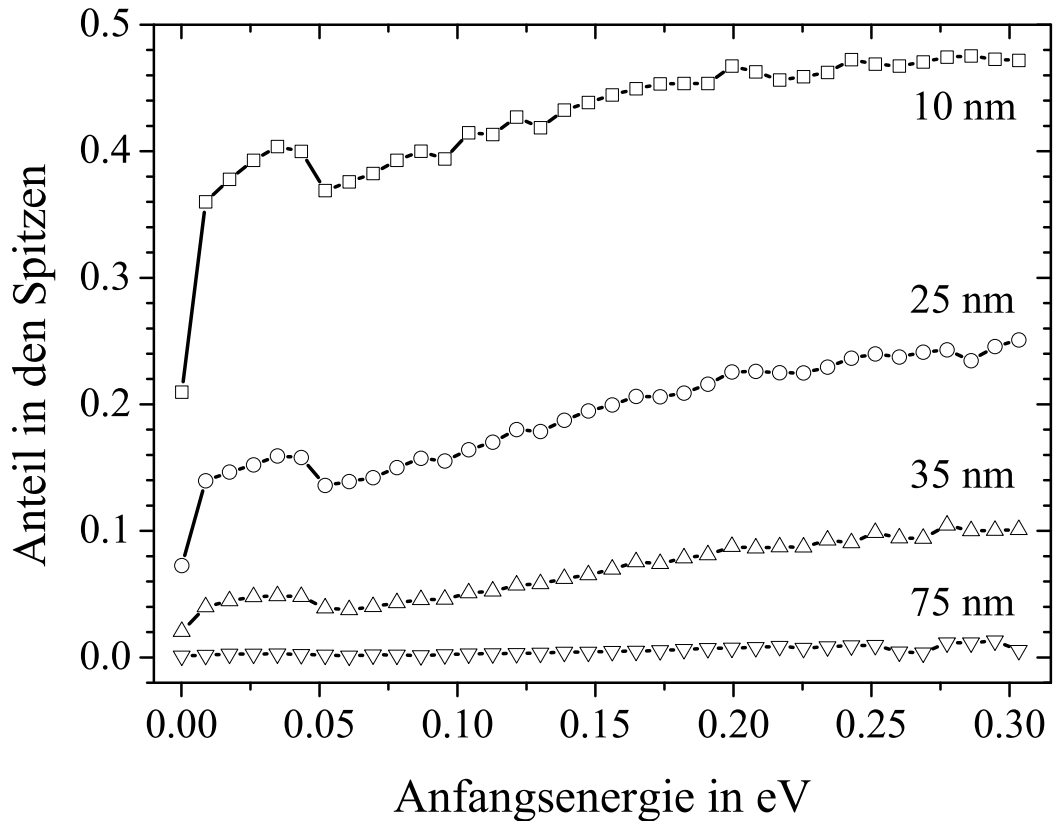
Abb. 6.3 zeigt den Anteil der heißen Elektronen in Abhängigkeit von der Anfangsenergie für die Startabstände  $D_z = 10, 25, 35$  und  $75\text{ nm}$ . Bei einem Abstand von 10 nm ist der Anteil heißer Elektronen an der Grenzfläche rund 40%. Dieser Anteil fällt auf 1%, wenn die Elektronen 75 nm von der Grenzfläche entfernt erzeugt werden.

Der prozentuale Anteil der heißen Elektronen ist abhängig von der Anfangsenergie der Elek-



**Abbildung 6.2:** Verteilung der kinetischen Energie der Elektronen beim Erreichen der Grenzfläche bei 300 K für Anfangsabstände  $D_z = 10$  nm (links) und  $D_z = 75$  nm (rechts), und Anfangsenergie  $E_{exc} = 234$  meV, oben in logarithmischer und unten in linearer Darstellung. Zum Vergleich wird die Energieverteilung eines freien Elektronengases gezeigt.

tronen. Mit steigender Anfangsenergie steigt auch der Anteil der heißen Elektronen; im Wesentlichen deswegen, weil die mittlere Geschwindigkeit zu- und damit die Flugzeit abnimmt, also weniger Zeit zum Relaxieren bleibt. Bemerkenswert ist die Abnahme des Anteils der heißen Elektronen bei  $E_{kin} = 52$  meV. Dieser Effekt hat eine vergleichbare Ursache wie die Minima im Photostrom bei tiefen Temperaturen. Wie auf Seite 97 im Zusammenhang mit der mittleren Energie erklärt wird, ändert sich oberhalb von 44,5 meV das Verhältnis der



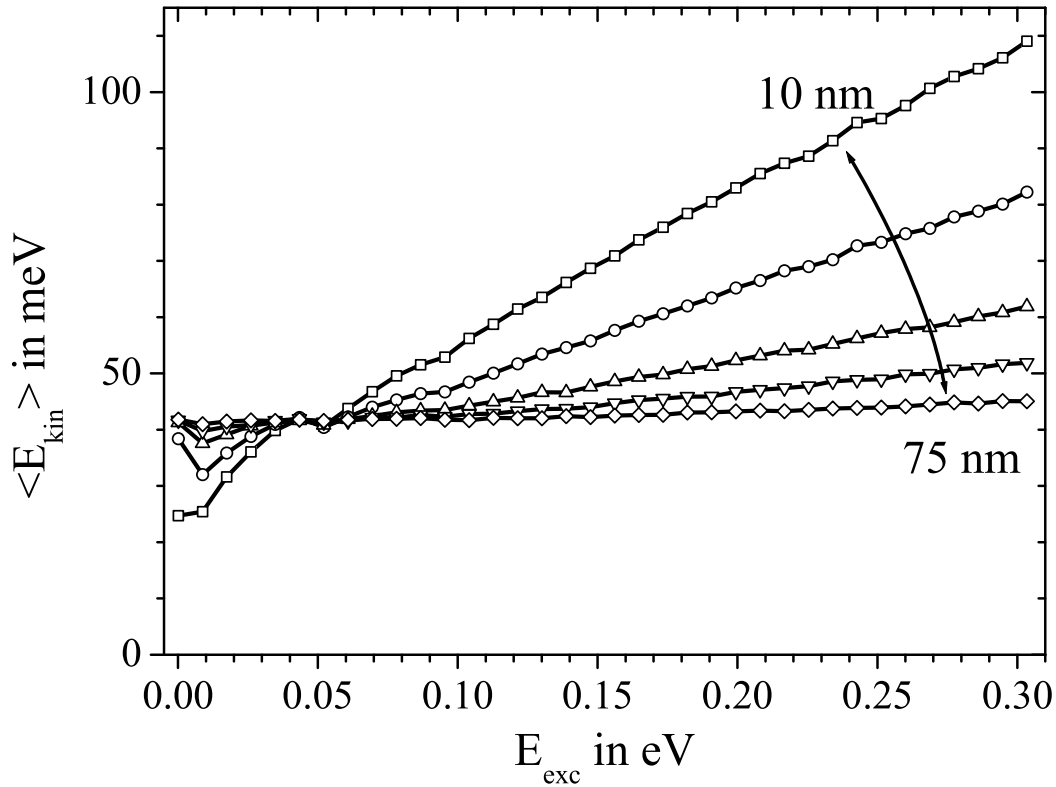
**Abbildung 6.3:** Anteil der heißen Elektronen an der Grenzfläche. Dargestellt ist der Anteil der Elektronen, die sich bei Energien befinden, an denen die Energieverteilung Spitzen wie in Abb. 6.2 aufweist.

Streuraten der LO-Emission und LO-Absorption.

Um den Energiebetrag abzuschätzen, der im Mittel in den Emitter übertragen werden kann, ist in Abb. 6.4 die mittlere Energie der auftreffenden Elektronen in Abhängigkeit vom Startabstand  $D_z$  und der Anfangsenergie  $E_{exc}$  dargestellt.

Für eine an der Grenzfläche thermisch verteilte Elektronendichte ist die mittlere übertragene kinetische Energie  $\langle E \rangle_{therm}$  konstant. Sie hängt nicht von der Anfangsenergie der Elektronen ab. Abb. 6.4 zeigt jedoch, dass Elektronen, die in kleinen Startabständen  $D_z$  erzeugt werden, die Grenzfläche mit einer mittleren Energie erreichen, die abhängig von der Anfangsenergie ist.

Für Anfangsenergien  $E_{exc} > 50$  meV wird bei kleinen Startabständen im Mittel mehr kinetische Energie  $\langle E_{kin} \rangle$  an die Grenzfläche gebracht, als es bei thermalisierten Verhältnissen zu erwarten ist. Dieser Energieüberschuss  $\langle E_{kin} \rangle - \langle E \rangle_{therm}$  steigt im hier betrachte-



**Abbildung 6.4:** Mittlere kinetische Energie der Elektronen beim Erreichen der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Erzeugungstiefe  $D_z = 10, 25, 35, 50$  und  $75$  nm.

ten Energiebereich nahezu linear mit der Anfangsenergie der Elektronen an. Die Steigung beschreibt den relativen Energieverlust auf dem Weg zur Grenzfläche, der im Wesentlichen nur von der Entfernung  $D_z$  abhängt. Der relative Energieverlust ist deshalb weitgehend unabhängig von der Anfangsenergie des Elektrons. Das heißt, dass ein konstanter Anteil der Anfangsenergie als Überschussenergie  $\langle E_{kin} \rangle - \langle E \rangle_{therm}$  auf die Grenzfläche übertragen wird. Für Elektronen mit einem Startabstand von  $10$  nm sind das ca.  $26\%$  der Anfangsenergie  $E_{exc}$ . Haben sie dagegen bereits eine Entfernung von  $75$  nm bis zur Grenzfläche zurückgelegt, geht im Mittel annähernd  $99\%$  der Überschussenergie an das Gitter verloren.

Für Anfangsenergien  $E_{exc} < 3/2 k_B T$  verhält es sich umgekehrt. Die mittlere kinetische Energie ist beim Erreichen der Grenzfläche für geringe Entfernungen  $D_z$  deutlich kleiner als  $\langle E \rangle_{therm}$  und nähert sich erst bei zunehmender Flugstrecke  $D_z$  an. Die Elektronen werden eingefangen, bevor sie einen adäquaten Energiebetrag aus der Gitterumgebung aufgenommen haben.

Auffallend ist der Verlauf der mittleren Energie für sehr kleine Anfangsenergien. Bei einer

Anfangsenergie von  $E_{exc} = 0,1 \text{ meV}$  ist eine signifikant stärkere Energieaufnahme festzustellen als für höhere Anfangsenergien. Elektronen mit  $E_{exc} = 0,1 \text{ meV}$  werden primär durch Absorption eines LO-Phonons auf Energien  $\hbar\omega_0 + 0,1 \text{ meV}$  angehoben. Bei kinetischen Energien  $\hbar\omega_0 < E_{kin} < \hbar\omega_0 + 1,2 \text{ meV}$  ist für Elektronen bei  $T = 300 \text{ K}$  die LO-Emissionsrate kleiner als die LO-Absorptionsrate (siehe Abb. 2.1). In diesem Energiebereich ist deswegen die Energieabgabe via LO-Phononen gegenüber der Energieaufnahme verlangsamt. Damit steigt die mittlere Aufenthaltsdauer in diesem Energiebereich im Vergleich zu benachbarten Energien und damit die mittlere Energie. Übersteigt die kinetische Energie des Elektrons  $E_{kin} > \hbar\omega_0 + 1,2 \text{ meV}$ , überwiegt die Emission von LO-Phononen gegenüber der LO-Absorption. In diesem Fall wird im Mittel mehr Energie emittiert als absorbiert. Dies führt netto zu einer Energieabgabe. Dieser Effekt ist bei  $E_{exc} = 0,1 \text{ meV}$  zu sehen, aber ebenso in der leichten Absenkung der mittleren Energie der  $D_z=10 \text{ nm}$ -Kurve bei  $E_{exc} = 95,4 \text{ meV}$ , der ersten Anfangsenergie, die größer als  $(\hbar\omega_0 + 1,2 \text{ meV}) + \hbar\omega_0$  ist.