

3 Pyritschichten als Absorber in Solarzellen

Der maximale theoretische Wirkungsgrad einer Solarzelle wird durch die Bandlücke des absorbierenden Materials bestimmt. Photonen mit einer Energie kleiner als die Bandlücke werden nicht absorbiert, wodurch sich die maximal mögliche Photostromdichte reduziert. Photonen mit Energien größer als die Bandlücke werden absorbiert, die Differenz zwischen Photonenenergie und Bandlücke wird jedoch im Absorber in Wärme umgewandelt und geht der Umwandlung in elektrische Energie verloren. Dadurch reduziert sich die maximale Photospannung V_{OC} . Die optimale Bandlücke für eine Energieverteilung der Photonen entsprechend AM1.5 (Sonnenspektrum auf der Erdoberfläche mit Sonnenstand 45° über dem Horizont) liegt bei ca. $E_G = 1.4$ eV. Pyrit mit seiner Bandlücke von ca. $E_G = 0.95$ eV liegt unterhalb dieses Optimums, der theoretische maximale Wirkungsgrad ist jedoch mit über 20 % [14], gegenüber ca. 28 % bei optimaler Bandlücke, immer noch wirtschaftlich interessant.

Für das Erreichen hoher Photoströme müssen möglichst alle einfallenden Photonen mit $E_{Ph} \geq E_G$ absorbiert werden. Bei einem Absorptionskoeffizienten von Pyrit von $\alpha = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (bei $h\nu > 1.8$ eV) werden auf einer Länge $l = 1/\alpha = 20$ nm 63 % der Photonen absorbiert und nach $l = 60$ nm sind bereits 95 % der Photonen absorbiert. Berücksichtigt werden muß allerdings, daß der Absorptionskoeffizient für Photonenenergie kleiner 1.8 eV geringer ist. Simulationsrechnungen unter Verwendung eines von Dasbach gemessenen Absorptionsspektrums [56] zeigen, daß der Photostrom bei homo-pn-Solarzellen ab Schichtdicken um 1 μm in einen Sättigungsbereich gelangt [61].

Bisher wurden drei Typen experimenteller Solarzellen mit Pyrit als Absorber realisiert:

- Photoelektrochemische Zellen (PEC) [7, 9, 10]
- Schottky-Kontakt mit Platin [12]
- Sensibilisierungssolarzelle auf Basis von TiO_2 [62, 63]

Eine zusammenfassende vergleichende Beschreibung dieser Zellen findet sich in [7, 29].

Die maximal mögliche Photostromdichte liegt bei Einstrahlung entsprechend AM1.5 bei knapp 50 mA/cm^2 . Die entsprechend der Bandlücke von Pyrit theoretisch mögliche Photospannung liegt bei ca. 500-600 mV [4].

Die an photoelektrochemischen Zellen (PEC) mit Pyrit-Einkristallen gemessenen Photoströme von $I_{SC} = 42 \text{ mA/cm}^2$ [10] reichen bereits an das theoretische Maximum heran. Dagegen liegen die beobachteten Photospannungen bei Raumtemperatur von $V_{OC} = 208 \text{ mV}$ für PEC [11] und $V_{OC} = 11 \text{ mV}$ bzw. 25 mV bei Schottky-Kontakten mit natürlichen bzw. synthetischen Kristallen [12] weit unter dem theoretischen Limit. Die niedrigen Photospannungen können auf die hohen Dunkelströme dieser Zellen zurückgeführt werden. An PEC aus synthetischen Zellen konnte Ennaoui einen Zusammenhang des Dunkelstroms mit dem Schwefel-/Eisen-Verhältnis nachweisen [11]. Zellen mit niedrigeren Photospannungen waren aus Kristallen mit niedrigerem S:Fe-Verhältnis hergestellt (S:Fe = 1.98 ..1.88), die besten Photospannungen wurden mit Kristallen erzielt, für die S:Fe nahe 2 war. Abschätzungen der Defektbildungsenergie für Schwefelleerstellen in Pyrit lassen nur eine maximale Konzentration der S-Leerstellen von $7 \cdot 10^{-5}$ erwarten, viel kleiner als die Schwefeldefizite der von Ennaoui verwendeten Kristalle. Es ist daher anzunehmen, daß die verwendeten Kristalle Beimengungen von anderen Eisensulfid-Verbindungen enthielten. Für die hohen Dunkelströme an Schottky-Kontaktzellen machen Büker et al. Defektzustände in der Mitte der Bandlücke im Volumen oder an der Oberfläche des Pyrits verantwortlich, welche als Rekombinationszentren wirken. Diese Defektzustände werden ebenfalls auf das Vorhandensein von Schwefelleerstellen zurückgeführt [37]. Unterstützt wird diese Annahme durch ligandenfeldtheoretischen Berechnungen von Bronold et al., nach denen im Volumen pro Schwefelleerstelle drei besetzte Zustände oberhalb des Valenzbandkante, sechs besetzte Zustände in der Mitte der Bandlücke sowie drei unbesetzte Zustände unterhalb der Leitungsbandkante entstehen [64].

Die Einsatzmöglichkeiten von Pyrit in einer Dünnschichtsolarzelle (diffusionsbegrenzte pn-Zelle) wurden von Altermatt et al. mittels einer numerischen Simulation mit dem Programm PC-1D untersucht [61]. Er konnte zeigen, daß die theoretisch erreichbaren Photospannungen in solchen Zellen im wesentlichen durch die Lebensdauer der photogenerierten Überschuß-Ladungsträger bestimmt werden. Für eine Photospannung von etwa 500 mV müssen die Pyritschichten Ladungsträgerlebensdauern von 10 ns ... 100 ns aufweisen. In diesem Fall lassen die Simulationsrechnungen bei 1 μm dicken Absorberschichten und Dotierungen im

Bereich $N_{\text{dop}} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei Vernachlässigung von Verlusten durch Oberflächenrekombination Wirkungsgrade von 10 bis 15 % erwarten.

Für das Ausschöpfen dieses Potentials von Pyrit für photovoltaische Anwendungen erweist sich die Synthese von kontrolliert n- und p-dotierten phasenreinen Pyritschichten als notwendig. Zum Erreichen hoher Ladungsträgerlebensdauern muß die Rekombination sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche unterdrückt werden. Die physikalisch nicht vermeidbare Auger-Rekombination im Volumen des Materials hängt von der Höhe der Dotierungskonzentration ab. Nach den Ergebnissen der Berechnungen von Altermatt sind Dotierungskonzentrationen im Bereich 10^{19} cm^{-3} zu erreichen. Für vorhandene Oberflächendefektzustände sollte eine Passivierung gefunden werden. Damit ergeben sich die in der Einleitung bereits formulierten Zielstellungen für diese Arbeit.

