

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Energierelaxation ist ein elementarer Prozess in Halbleitern, über den angeregte Ladungsträger zurück in ihren Gleichgewichtszustand gebracht werden. In Solarzellen wird bei der Absorption eines Photons ein angeregtes Ladungsträgerpaar erzeugt, das den Überschuss der Photonenergie gegenüber der Bandlücke als kinetische Energie erhält. Diese Überschussenergie geht innerhalb weniger Piko-Sekunden durch die Energierelaxation an das Halbleitergitter verloren. Man spricht hierbei von der Thermalisierung der Ladungsträger auf die Gittertemperatur. Für eine idealisierte Solarzelle dieser Art bestimmen Shockley und Queisser eine maximale Effizienz von 30% [1], wenn die Zelle außerhalb der Erdatmosphäre von der Sonne beleuchtet wird. Berücksichtigt man die Absorption des niederenergetischen Spektralbereichs durch die Erdatmosphäre, erhöht sich die Effizienz auf 33% [2]. Aus einem thermodynamischen Modell ergibt sich dagegen für Photoabsorber eine maximal erreichbare Effizienz von 86% [3]. Für diese Differenz gibt es zwei Ursachen: zum einen die Relaxation der Überschussenergie, zum anderen, dass alle Photonen mit niedrigeren Energien als der Bandlücke nicht absorbiert werden und ungenutzt bleiben. Diese Verluste können in sogenannten *Tandem-* oder *multi-junction-*Solarzellen reduziert werden. Im Idealfall unendlich vieler Halbleiter mit von oben nach unten hin abnehmender Bandlücke könnte das Sonnenspektrum mit einer Effizienz von 67% genutzt werden. Bei Fokussierung des einfallenden Lichts wird ein theoretischer Wirkungsgrad von 86% berechnet [4].

Auch andere Ansätze werden diskutiert, wie Energieverluste durch die Relaxation der Ladungsträger und die Transmission von niederenergetischen Photonen verringert werden können [5]: Multiband- bzw. Störstellen-Solarzellen [6], Ladungsträgermultiplikation [7–9], Exzitonen in Solarzellen [10, 11], Thermophotovoltaik [12] und der Einfang heißer Ladungsträger am Kontakt (*hot carrier solar cells*). Letzteren Ansatz zur Effizienzsteigerung haben Ross und Nozik postuliert [13]. Sie beschreiben einen Solarkonverter mit zwei Bändern, die beide thermisch von der Umgebung entkoppelt sind und in denen die angeregten Ladungsträger auf einer höheren Temperatur als der Umgebungstemperatur thermalisieren. Gelingt

es über energieselektive Kontakte Ladungsträger einer bestimmten Energie abzuführen, ohne den heißen Ladungsträgern Energie zu entnehmen, so können Wirkungsgrade bis 65,7% erzielt werden. Das entspricht der Effizienz einer Solarzelle mit unendlich vielen Bandlücken. Dieser Ansatz kann so interpretiert werden, dass in dem System der Relaxationsprozess stark verlangsamt ist bzw. die heißen Ladungsträger auf sehr kurzen Zeitskalen stabilisiert werden. Solche Solarkonverter versucht man z. B. mit niedrig-dimensionalen Halbleiterstrukturen [14–16] oder mit geeigneten Halbleiter-Elektrolytkontakten zu realisieren [17, 18].

Die experimentelle Fragestellung der vorliegenden Arbeit lautet: Können heiße Ladungsträger in einem realen Halbleitermaterial die Grenzfläche erreichen? Mit fs-Spektroskopie können dynamische Prozesse wie der Ladungsträgertransfer oder die Energierelaxation direkt zeitaufgelöst gemessen werden [19]. Hierzu wird in der Regel die *pump & probe*-Methode verwendet. Ein kurzer (einige fs) Laserpuls (*pump*) regt das Material an. Mit einem zweiten, zeitlich versetzten Laserpuls (*probe*) wird abgefragt und über die zeitliche Verzögerung der Pulse das Fortschreiten des dynamischen Prozesses abgetastet. In Bezug auf die Photovoltaik hat die fs-Spektroskopie jedoch den Nachteil, dass dort hohe Anregungsdichten ( $\geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) notwendig sind, die signifikant höher sind als bei normaler Beleuchtung durch die Sonne ( $\leq 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ). Dadurch können bei der Kurzzeitspektroskopie sehr schnelle Prozesse wie die Elektron-Elektron-Streuung dominieren, die bei den niedrigen Anregungsintensitäten in Solarzellen vernachlässigt werden können. Viele Ergebnisse aus der fs-Spektroskopie können deshalb nicht direkt auf photovoltaisch relevante Bedingungen angewandt werden.

Zur Bestimmung der energetischen Verteilung der Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche wurde hier deshalb das Anregungsspektrum des stationären Photostroms am photovoltaischen InP:Zn/SnO<sub>2</sub>:F-Heterokontakt bei tiefen Temperaturen gemessen. Mit Monte-Carlo-Technik wurden die Streuprozesse simuliert. Bei tiefen Temperaturen sind viele Relaxationsprozesse stark verlangsamt. Es treten charakteristische Minima in den Photostromspektren auf [20, 21]. Der Einfluss der Grenzfläche auf das Photostromspektrum wird hier in einem Modell simuliert und die Simulation mit dem Experiment bei tiefen Temperaturen verglichen. Auf diese Weise werden die Materialparameter überprüft bzw. angepasst. Schließlich kann mit diesem Modell eine Extrapolation auf die bei Raumtemperatur vorliegende Dynamik gemacht werden, die für die Photovoltaik relevant ist.

In Kap. 2 werden die Theorie des Ladungsträgertransportes skizziert und die relevanten intrinsischen Streuprozesse sowie Rekombinationskanäle beschrieben.

In Kap. 3 werden die experimentellen Techniken zur Präparation und Charakterisierung des untersuchten InP:Zn/SnO<sub>2</sub>:F-Heterokontaktes erläutert.

In Kap. 4 werden die experimentellen Ergebnisse aus der Photostromspektroskopie bei tiefen Temperaturen vorgestellt. An dieser Stelle werden auch die Messungen der Photolumi-

neszenz, d. h. die strahlenden Rekombinationskanäle des InP:Zn/SnO<sub>2</sub>:F-Heterokontaktes, dargestellt und deren Relevanz für den Photostrom diskutiert.

Kap. 5 stellt das Modell zur Beschreibung der Photostromspektren vor. Es werden die simulierten Spektren mit den experimentellen Spektren bei tiefen Temperaturen verglichen. Daraus lassen sich die zugrunde liegenden Elektronenverteilungen und die Temperaturabhängigkeiten bestimmen. Schließlich wird die energetische Verteilung der Elektronendichte an der Grenzfläche bei Raumtemperatur ermittelt.

In Kap. 6 wird ein Solarkonverter zur Nutzung heißer Elektronen beschrieben. Es wird untersucht, inwieweit heiße Ladungsträger auch in herkömmlichen Solarzellen die Grenzfläche erreichen können.

Kap. 7 enthält eine Zusammenfassung und einen Ausblick auf weitere mögliche Untersuchungen zu der hier behandelten Fragestellung.

