

Kapitel 2

Konzept der η -Solarzelle und Kriterien zur Materialauswahl

2.1 Prinzip des η -Konzeptes

Das Prinzip einer Solarzelle mit extrem dünnem Absorber (η^1) beruht darauf, daß ein im Vergleich zur optischen Absorptionslänge dünner Absorber auf eine strukturierte Halbleiteroberfläche eines Substrates aufgebracht wird. Der als Substrat verwendete Halbleiter sollte möglichst transparent sein, um durch optimale Lichteinkopplung im Absorber maximale Lichtabsorption zu ermöglichen. In dem in Abb. 2.1a) dargestellten Aufbau ist die gleiche Absorption gewährleistet, wie in einem planarem Aufbau mit deutlich dickerem Absorber (Abb. 2.1b), da das einfallende Licht die dünne Schicht des Absorbers mehrfach durchläuft.

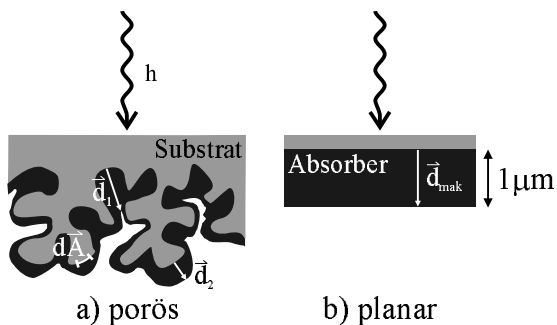


Abb. 2.1: Hochporöse Halbleitergrenzfläche in der η -Solarzelle (a). In b) ist zum Vergleich ein planarer Aufbau äquivalenter Absorption gezeigt.

Die lokale Absorberdicke d_{mik} ergibt sich als Mittelwert der mikroskopisch in der Zelle vorliegenden Dicken \vec{d}_i :

$$d_{mik} = \frac{1}{A_{mik}} \int_{A_{mik}} \vec{d}_i d\vec{A}. \quad (2.1)$$

A_{mik} - mikroskopische Substratoberfläche
 d_i - siehe Abb. 2.1

Die für die Optik entscheidende Gesamtdicke² d_{mak} erhält man über die Integration über die mikroskopische Probenoberfläche³ und die anschließende Normierung auf die makroskopische Fläche der Probe A_{mak}

$$d_{mak} = \frac{1}{A_{mak}} \cdot \int_{A_{mik}} \vec{d}_i d\vec{A}. \quad (2.2)$$

Sie ist bei gleicher abgeschiedener Materialmenge gleich der in Abb. 2.1b) skizzierten Dicke d_{mak} für einen planaren Aufbau. Tritt zusätzlich zum geradlinigen Strahlenverlauf noch Streuung aufgrund der Strukturierung auf, kann diese der Lichteinkopplung ebenfalls zugutekommen. Der optische Weg durch die Probe kann dann um den Faktor V_{opt} verlängert werden, so daß gilt:

$$V_{opt} * d_{mak}^{porös} > d_{mak}^{planar}. \quad (2.3)$$

²Die für die Optik entscheidende Gesamtdicke ist im porösen Fall zusätzlich eine Funktion des Ortes auf der Probe, was hier durch die Mittelung nicht berücksichtigt wird.

³Bem.: Die mikroskopische Substratfläche A_{mik} ist hier größer als die projizierte makroskopische Fläche A_{mak} .

¹eta = extremely thin absorber

In diesem Solarzellenkonzept ist also die makroskopische Dicke d_{mak} von der für den Ladungsträgertransport wichtigen lokalen Dicke d_{mik} zu trennen. Fällt ein Photon durch das Substrat ein, kann es dieses ungehindert passieren, sofern die Bandlücke des Substrates groß genug ist. Im Absorber wird ein Elektron-Loch-Paar generiert, das durch den pn-Übergang zwischen Absorber und Substrat getrennt werden kann. Die im Absorber maximal zurückzulegende Transportdistanz für die photogenerierten Ladungsträger ist also die lokale Absorberdicke d_{mik} .

Entscheidend an diesem Konzept ist, daß hier die lokale Dicke d_{mik} für den Transportweg der Minoritätsladungsträger bestimmend ist, und nicht, wie in herkömmlichen Dünnschichtszellen, die makroskopische Dicke d_{mak} . Die lokale Dicke liegt um ein Vielfaches unter der makroskopischen Dicke: Legt man eine Transportdistanz von 100-200nm zugrunde, die sich auch mit Halbleitern von niedriger elektronischer Qualität oft realisieren läßt, so müßte mit einer Oberflächenvergrößerung von A_{mik}/A_{mak} von etwa 5-10 gearbeitet werden, damit eine makroskopische optische Gesamtdicke von $d_{mak}=1-2\mu\text{m}$ erreicht wird. Diese Größenordnung reicht für hochabsorbierende Verbindungshalbleiter aus, um eine vollständige Absorption des Sonnenlichts zu gewährleisten.

2.2 Materialauswahl

Das vorgestellte Solarzellenkonzept stellt schon bei kurzer Betrachtung eine Vielzahl von Anforderungen sowohl an das zu verwendende transparente Substrat, als auch an den Absorber.

Für das Substrat sollte gelten:

- Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich,
- Transport der Majoritätsladungsträger über $1-2\mu\text{m}$,
- Strukturierung mit einer Oberflächenvergrößerung von 5-10,
- möglichst isotrope Streuung der einfallenden Strahlung.

Für den Absorber stellen sich folgende Anforderungen:

- Absorption des Sonnenlichts innerhalb von $1-2\mu\text{m}$,
- Präparation sollte konformale Bedeckung des porösen Substrates ermöglichen,
- Bandlagen angepaßt an das Substratmaterial (für einen p-Halbleiter muß das Valenzband z.B. energetisch über dem des Substrates liegen).

Den ersten elektronischen Anhaltspunkt für die Materialauswahl stellt die Lage von Valenz- und Leitungsband der jeweiligen Halbleiter dar. Als Richtwerte hierfür können die Werte für Einkristalle (abhängig von der Oberflächenorientierung) dienen, wie sie in Abb. 2.2 für verschiedene Metalloxide und die Materialklasse der Chalkogenide dargestellt sind.

Nach [Fra96] gehört eine Heterogrenzfläche zwischen einem Metalloxid und einem Chalkogenid meistens zum Typ II, d.h. sowohl Leitungs- als auch Valenzband des Chalkogenids liegen energetisch über denen des Metalloxids.

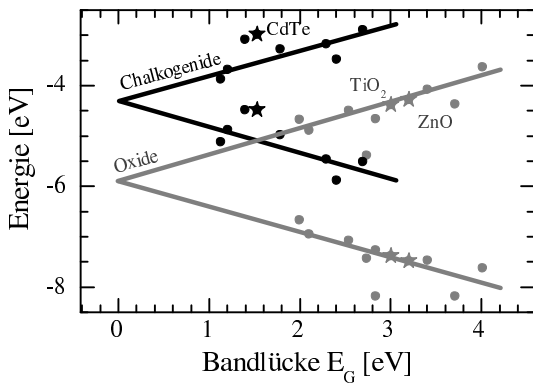


Abb. 2.2: Energetische Lagen von Valenz- und Leitungsbandkanten für Metalloxide und Chalkogenide (aus [Mor80]). Mit eingezeichnet sind Trendlinien zur Verdeutlichung. Die in dieser Arbeit diskutierten Materialien sind benannt.

Der Elektronentransfer von einem Chalkogenid in ein Metalloxid ist also möglich, wie es experimentell auch schon verschiedentlich demonstriert wurde, z.B. für PbS/TiO₂ [Kön95] oder CdTe/ZnO [Ara80]. Damit ist mit diesen beiden Materialklassen die Anforderung des leichten Ladungstransfers vom Absorber in das Substrat erfüllt. Zur Übersicht sind die verschiedenen Materialien und deren Eigenschaften, wie z.B. Leitungstyp, Bandlücke und Präparationsmethode, in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Nach dieser Tabelle bieten sich als Substrat aufgrund der hohen Bandlücke bei den Metalloxiden die n-Halbleiter TiO₂, SnO₂, ZnO und WO₃ als auch bei den Chalkogeniden die p-Halbleiter ZnTe, MgTe und MnS an. In dieser Arbeit richtet sich das Hauptaugenmerk vorerst auf die Morphologie des Substrates: welche von diesen Materialien können entweder mit großer Oberfläche hergestellt oder aber nachträglich aufgeraut werden? TiO₂ ist chemisch sehr resistent, so daß hier die nachträgliche Strukturierung glatter Filme nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand erreicht werden könnte. Verschiedene Präparationsverfahren bieten jedoch die Möglichkeit, strukturierte Filme direkt herzustellen: mit Solgel-Verfahren, also durch Aufbringen der

TiO₂-Teilchen aus kolloidaler Lösung [O'R90], als auch mit Sprühpyrolyse (Abschnitt 4.2.1) lassen sich Filme mit unterschiedlichen Porositäten je nach Wahl der Präparationsbedingungen herstellen. ZnO läßt sich in Elektrodeposition über geeignete Wahl der Präparationsbedingungen sowohl glatt als auch strukturiert herstellen [Peu98]. Ähnliches gilt für das ebenfalls in Elektrodeposition herzustellende ZnTe [Kön98]. Ein Beispiel für nachträgliche Strukturierung glatter Oberflächen findet sich in der elektrochemischen Nachbehandlung von ZnTe, die analog zur Strukturierung von kristallinem Si je nach Kristallorientierung zu unterschiedlichen Oberflächentexturierungen führen kann [Zen99]. Die verschiedenen erzielten Morphologien werden in Abschnitt 6.1 ausführlich diskutiert.

Für die Auswahl des passenden Absorbers steht neben einer Bandlücke möglichst um 1.5eV für bestmögliche Ausnutzung des Sonnenspektrums die möglichst gleichmäßige Beschichtung der porösen Substrate im Vordergrund. Da bei einer Gasphasenabscheidung durch die Emission aus der Quelle eine Vorzugsrichtung definiert ist, kommt diese nur für Substrate mit eher vertikaler Strukturierung in Frage. Bei komplexer strukturierten Substraten tritt Schattenbildung auf. Für komplexere Strukturen kommen also nur Badabscheidungen in Betracht, da nur diese eine komplette Benetzung des Substrates mit dem abzuschneidenden Halbleiter garantieren können. Damit bieten sich im wesentlichen das per Elektrodeposition herzustellende CdTe [Pan78] und das per Badabscheidung mit anschließender Sulfurisierung (ILGAR = Ion Layer Gas Reaction) abzuschneidende CuInS₂ [Möl00] an. Dabei bietet nach dem heutigen Stand der Technik nur CdTe die Möglichkeit, das Material entweder n- oder p-leitend abzuschneiden [Bas85]. Es kann also bei entsprechender Lage der Bänder sowohl für p- als auch n-leitende Substrate verwendet werden. Der Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt daher auf dem II-VI-Halbleiter CdTe als Absorber.

Tab. 2.1: Überblick über Materialien für eine mögliche Verwendung in der η -Solarzelle (aus [Mad84b, Mad84c, Mad84a])

| Verwendung | Material | Typ | E_G [eV] | χ [eV] | Präparation |
|------------|--------------------|-----|------------|-------------|--------------------------------------|
| Substrat | TiO ₂ | n | 3.2 | 4.4 | Solgel, Sprühpyrolyse |
| | SnO ₂ | n | 3.6 | 4.4 | Sprühpyrolyse |
| | ZnO | n | 3.4 | 4.3 | Elektrodeposition |
| | WO ₃ | n | 2.6 | | Elektrodeposition |
| | ZnTe | p | 2.3 | 3.5 | Elektrodeposition, therm. Verdampfen |
| | MgTe | p | 3.6 | | Sputtern |
| | MnS | p | 2.8 | | Chemisch |
| Absorber | CdTe | n/p | 1.5 | 4.3 | Elektrodeposition |
| | CuInS ₂ | p | 1.5 | 4.1 | chemisch |

Zusammenfassend bieten sich für die Realisierung der η -Solarzelle folgende Materialkombinationen an, die im weiteren Verlauf der Arbeit detaillierter diskutiert werden:

- p-ZnTe/n-CdTe
- n-ZnO/p-CdTe
- n-TiO₂/p-CdTe