

2.5 Halbleiterphysikalische Grundlagen

2.5.1 Materialien für die Photovoltaik

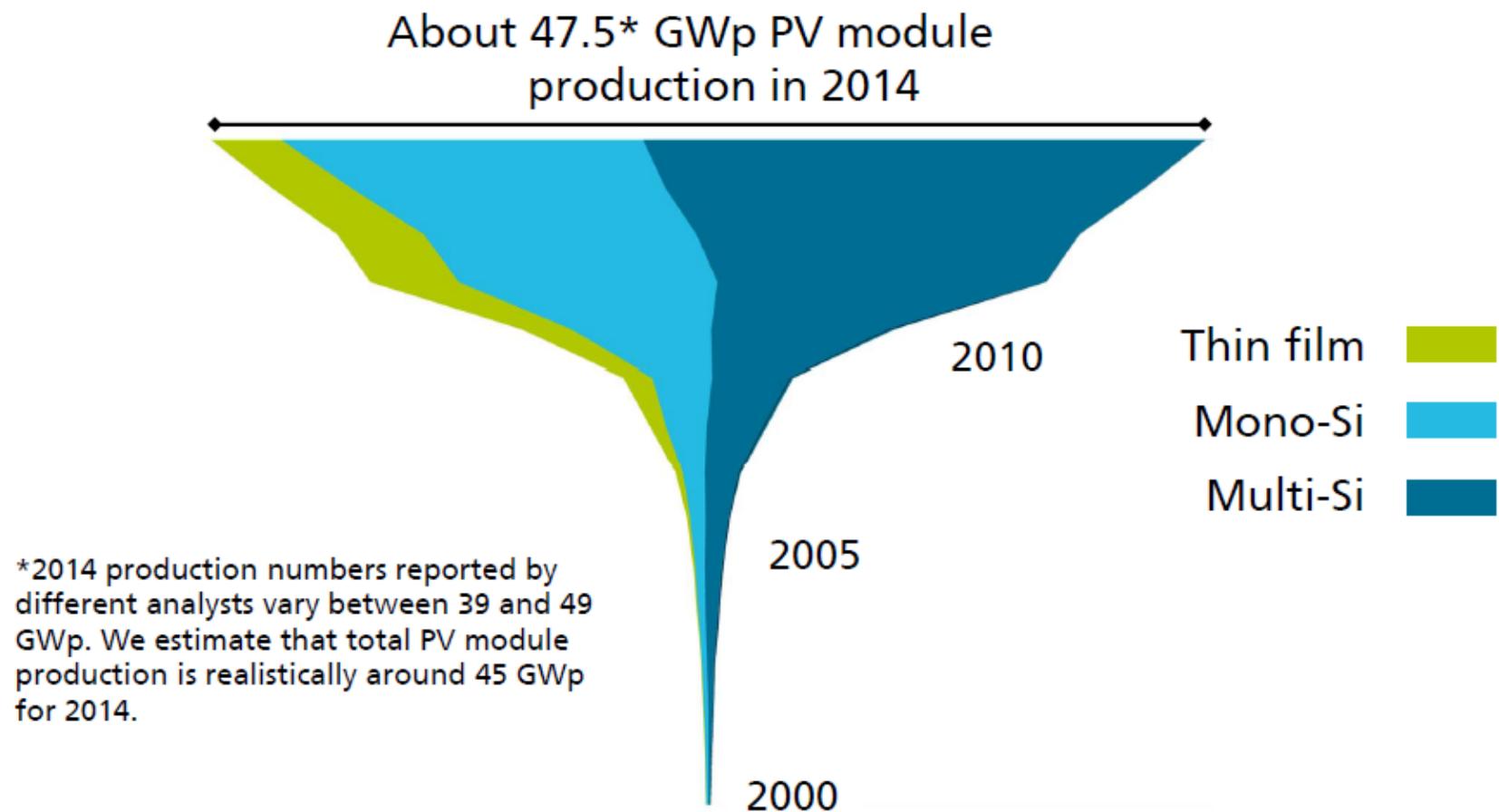
2.5.2 Elektronen in Halbleitern

2.5.3 Ladungsträgerstatistik

2.5.4 Dotierung

2.5.5 Absorption, Relaxation

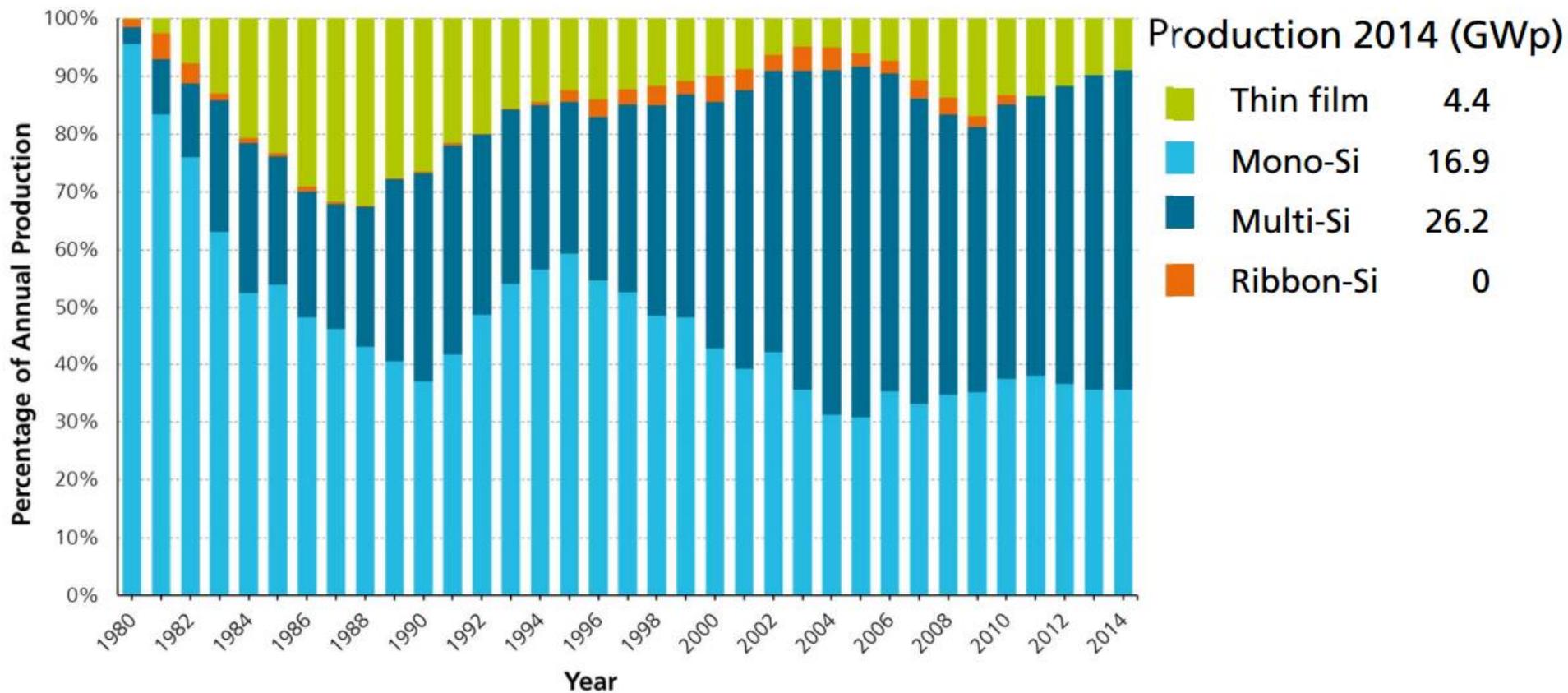
Marktanteile der verschiedenen Solarzellenmaterialien



Data: from 2000 to 2010: Navigant; from 2011: IHS (Mono-/Multi- proportion: Paula Mints). Graph: PSE AG 2015

PV Production by Technology

Percentage of Global Annual Production

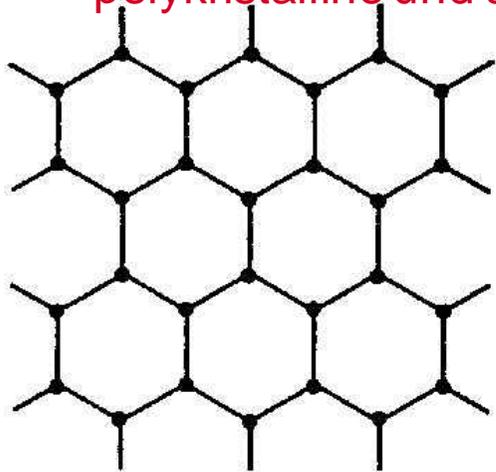


Ordnung in Festkörpern

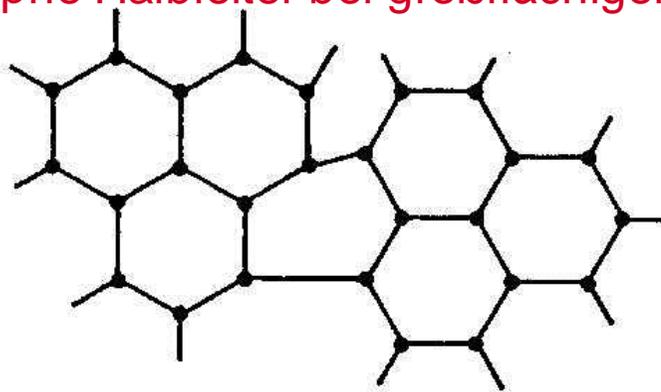
Je nach Art der Herstellung können sich die Atome verschieden geordnet zu Festkörpern zusammenschliessen.

- ⇒ Kristalle: Die Atome sind periodisch angeordnet.
- ⇒ Polykristalline Festkörper: Kristalline Bereiche, aber keine Fernordnung
- ⇒ Amorphe Festkörper: nur Nahordnung, keine Periodizität, keine Fernordnung.

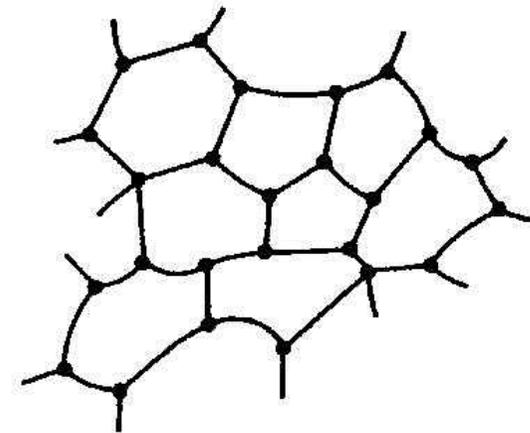
- Halbleitermikroelektronik wird dominiert durch kristalline Siliziumchips
- Halbleiteroptoelektronik wird dominiert durch Verbindungshalbleiter (mehr als ein Element)
- polykristalline und amorphe Halbleiter bei großflächiger und kostengünstiger Elektronik



kristallin

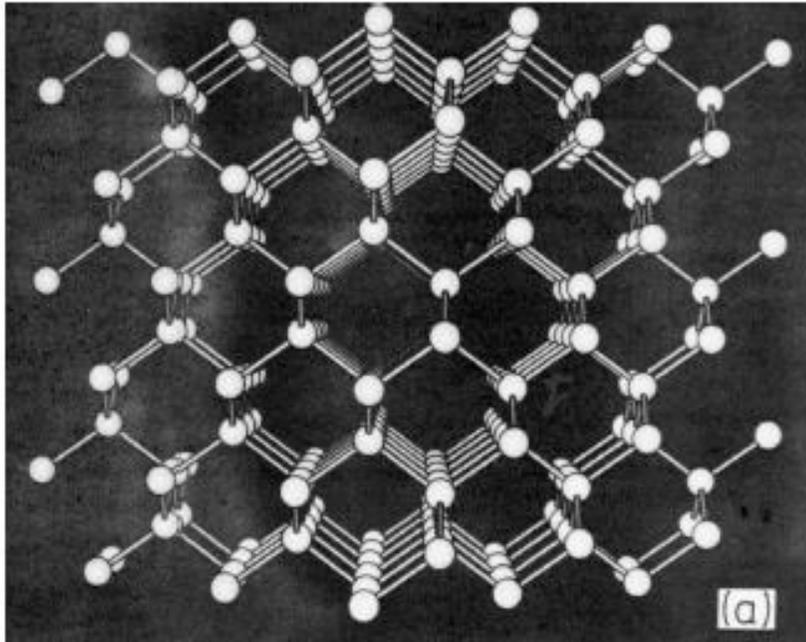


polykristallin
(multikristallin)

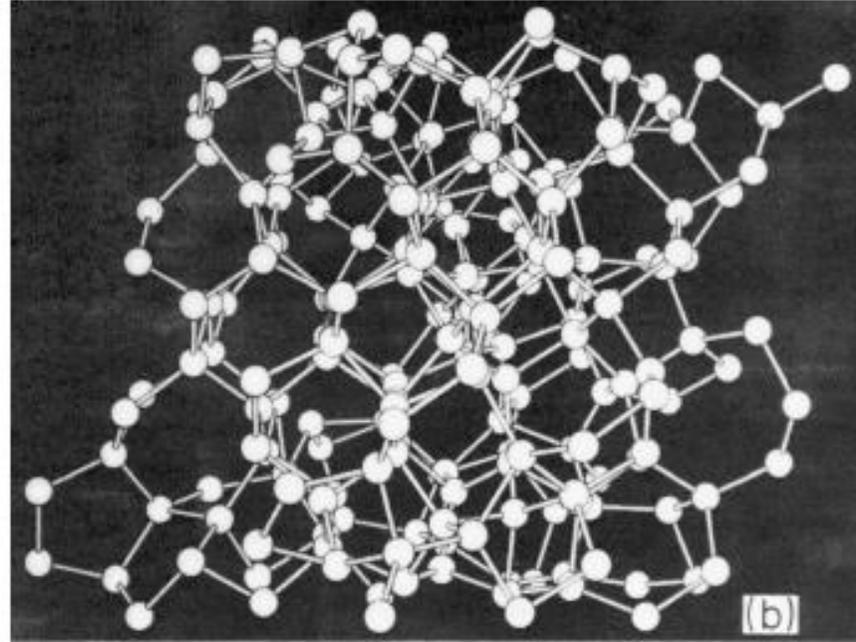


amorph

Struktur c-Si \leftrightarrow a-Si

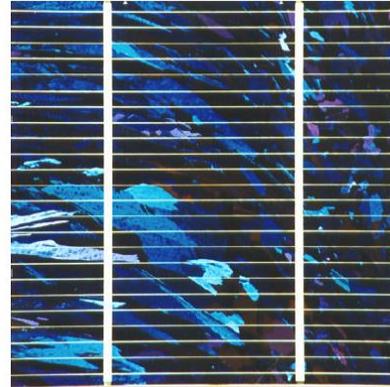
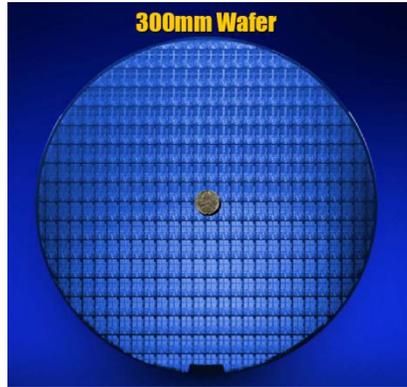


c-Si: Nah- und Fernordnung



a-Si: nur Nahordnung

Ordnung in Festkörpern



Polykristalline
Si-Solarzelle

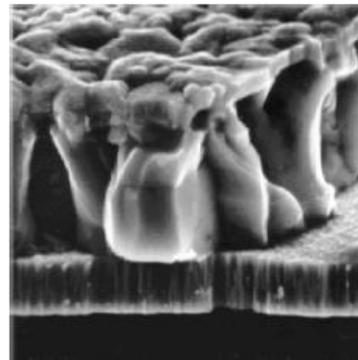


Solarmodule
aus amorphem
Silizium

300 mm-Wafer
→ Si-Mikroelektronik



monokristalline Solarzelle



1 μ m

rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme einer CIGS-Solarzelle

Anforderungen an PV-Materialien

- Sonnenspektrum soll effizient absorbiert werden
(“die ideale Solarzelle ist schwarz”)
- absorbierte Energie soll möglichst effizient in elektrische Energie umgewandelt werden können
- wenig Umwandlungsprozesse in andere Energieformen
(insbesondere wenig thermische Verluste)
- kostengünstige Herstellung !!!!
- umweltfreundlich, langlebig, „designbar“ (z.B. Integration in Fassaden), ...

2.5 Halbleiterphysikalische Grundlagen

2.5.1 Materialien für die Photovoltaik

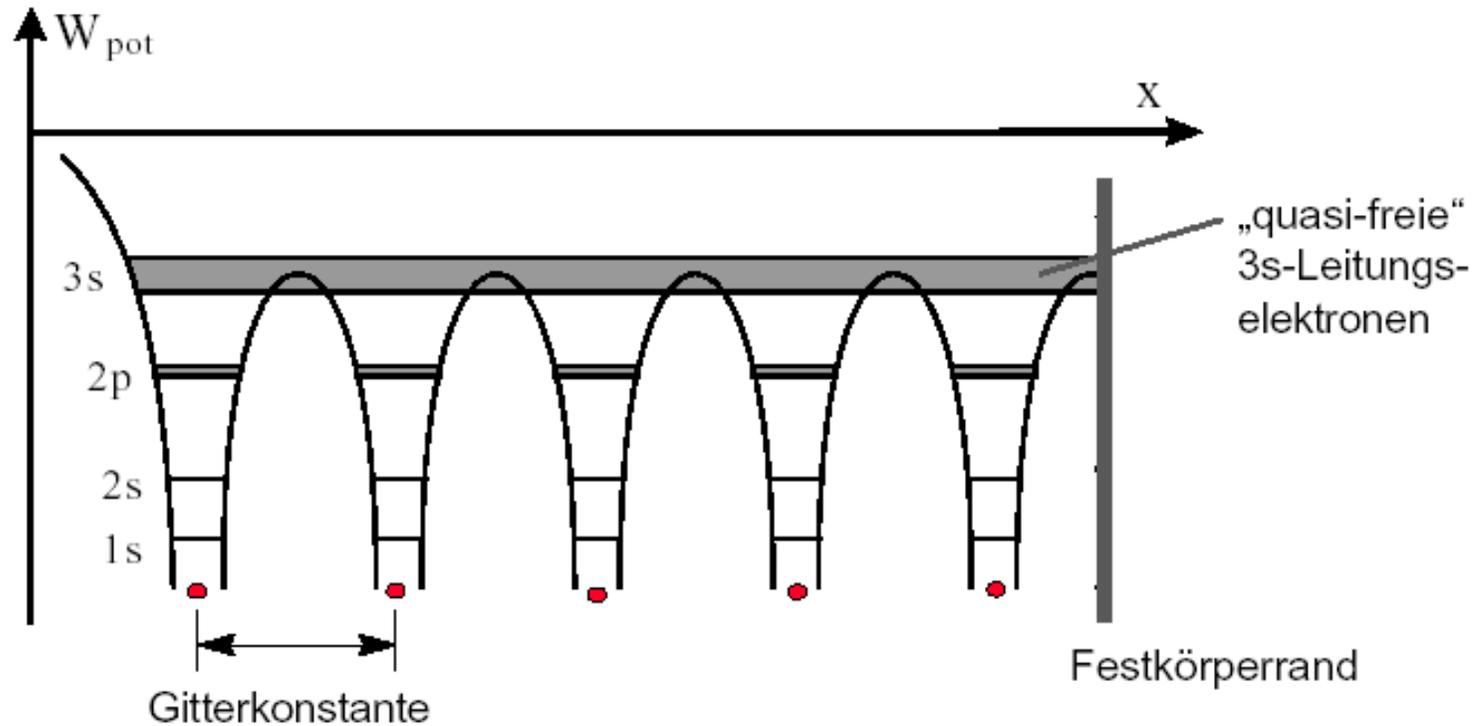
2.5.2 Elektronen in Halbleitern

2.5.3 Ladungsträgerstatistik

2.5.4 Dotierung

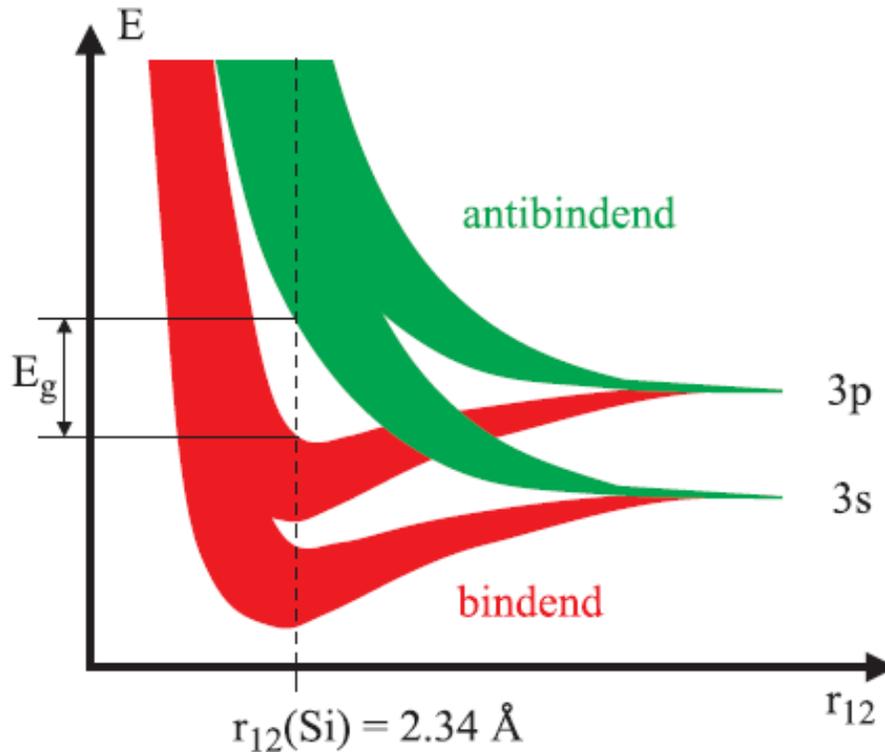
2.5.5 Absorption, Relaxation

Delokalisierte Elektronen in Festkörpern



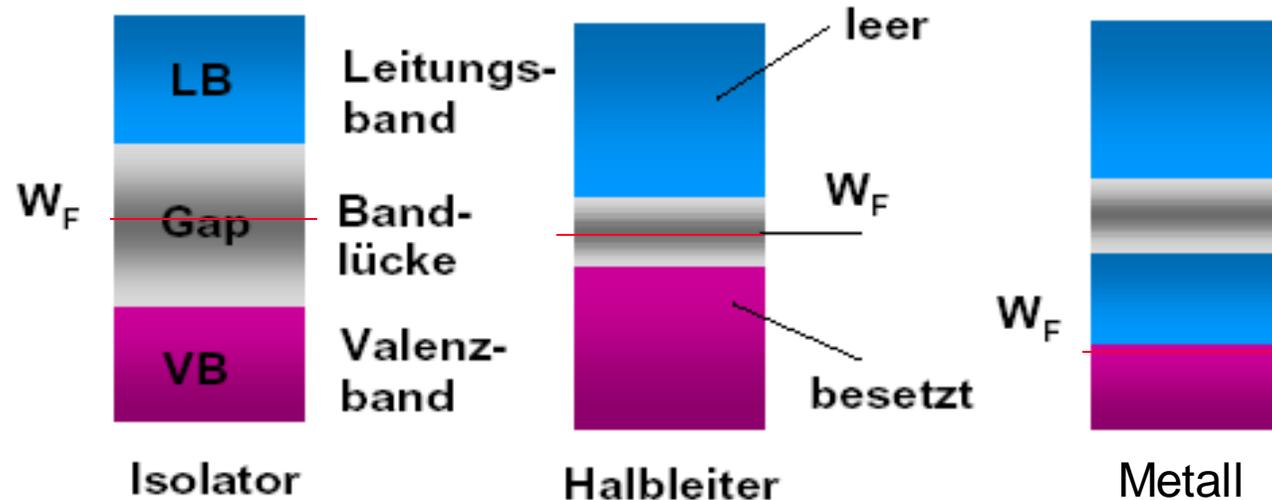
- durch Kopplung der Orbitale benachbarter Atome kommt es zur Ausbildung von Energiebändern → Transport von Elektronen möglich
- Ausbildung von verbotenen Bereichen (Bandlücken)

Delokalisierte Elektronen in Festkörpern



- Überlapp der Elektronenorbitale
- Ausbildung von Energiebändern, Bandlücken

Isolator-Halbleiter-Metall

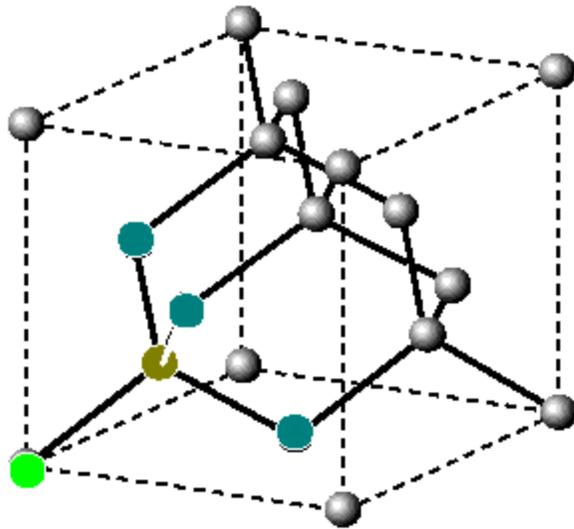


— $E_F = W_F$ („Fermi-Energie“)

- Bei $T=0$ K erfolgt die Besetzung der Elektronenniveaus nach aufsteigender Energie bis zur Fermi-Energie E_F (W_F)
- je nach Lage von E_F zur Bandlücke und nach Größe der Bandlücke Isolator, Halbleiter oder Metall

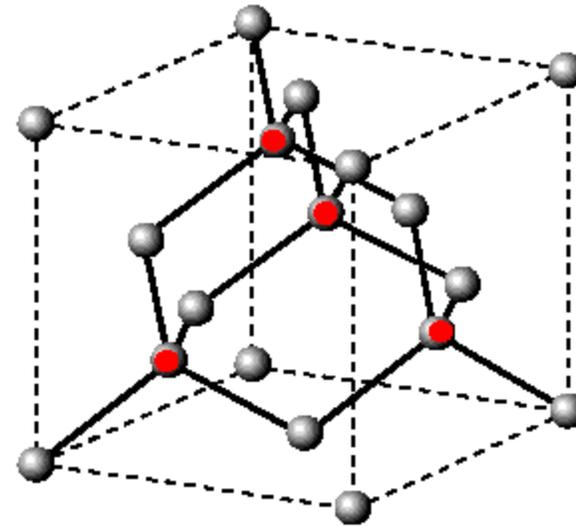
Festkörpergitter

In kristallinen Festkörpern bilden die Atome ein streng periodisches Gitter



Diamantstruktur

z.B. Si

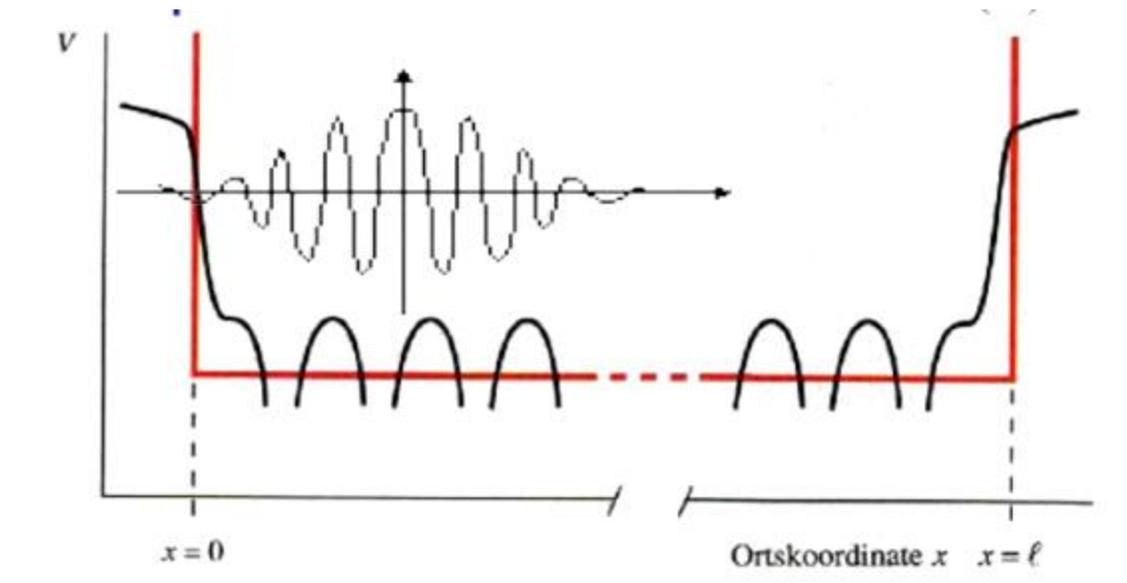


Zinkblendestruktur (ZnS)

z.B. GaAs

Elektronen als Materiewellen in periodischen Potentialen

Periodische Anordnung von Atomen \rightarrow Periodisches Potential $V(x)$

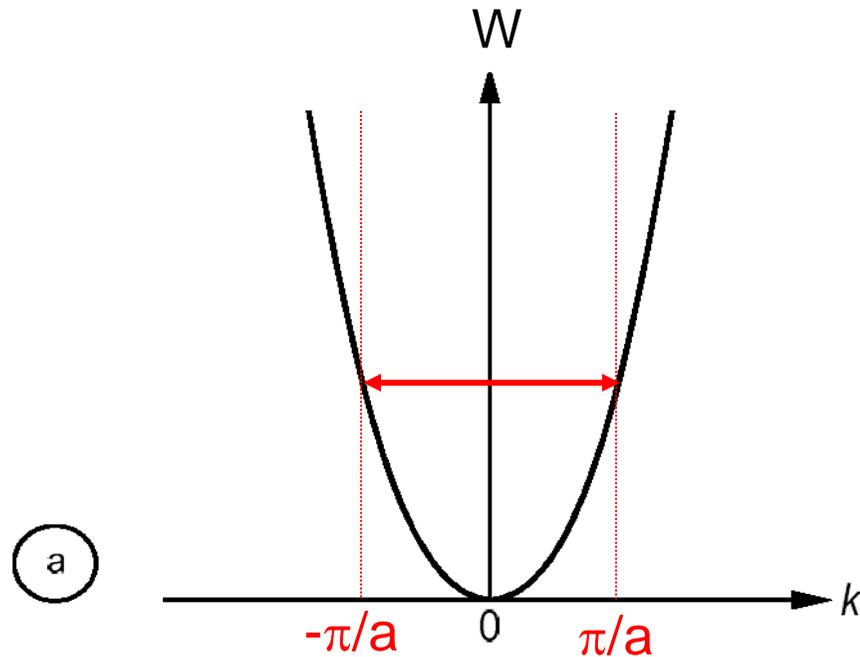


Schematische Darstellung eines quantenmechanischen Elektrons in einem periodischen Potential eines kristallinen Festkörpers

\longrightarrow Drastische Effekte, wenn die halbe Wellenlänge der Elektronen (oder ein ganzzahliges Vielfaches) gleich der Periode des Potentials ist

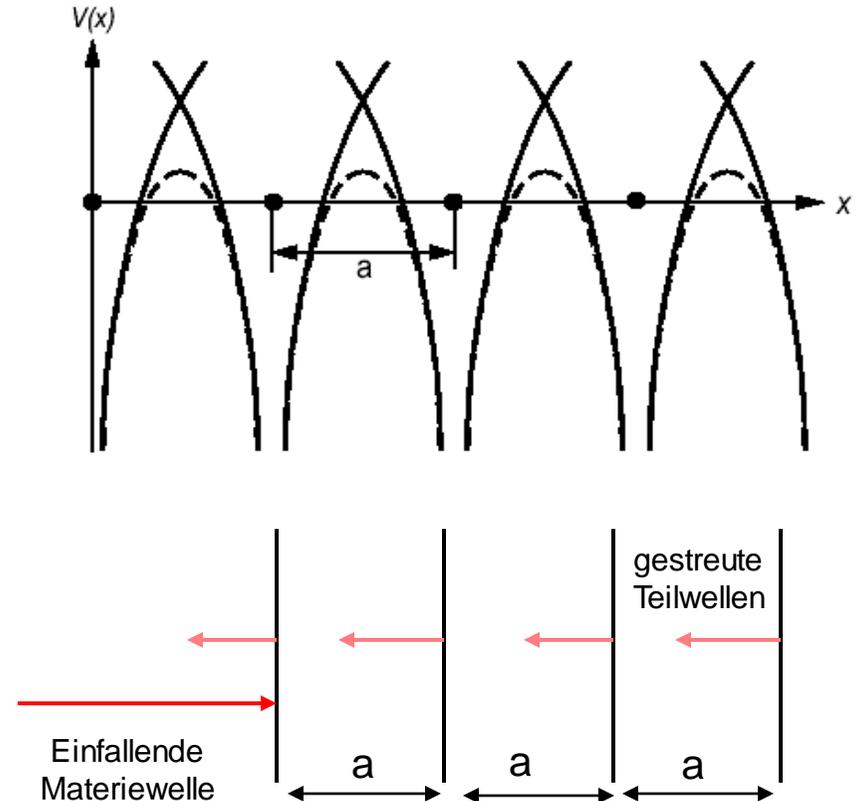
\longrightarrow Ausbildung von **stehenden Wellen**

Vom freien Elektron zum Kristallelektron

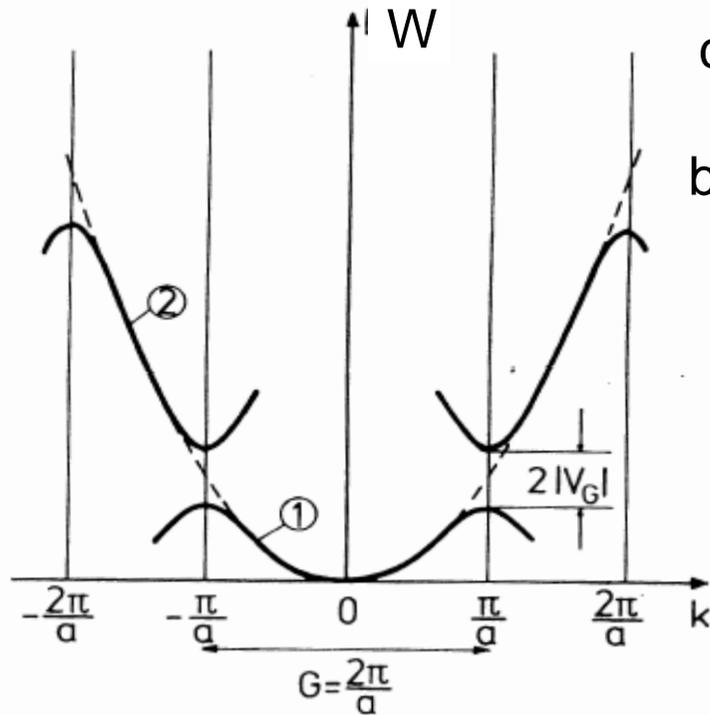


Dispersionsrelation
des freien Elektrons

$$W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

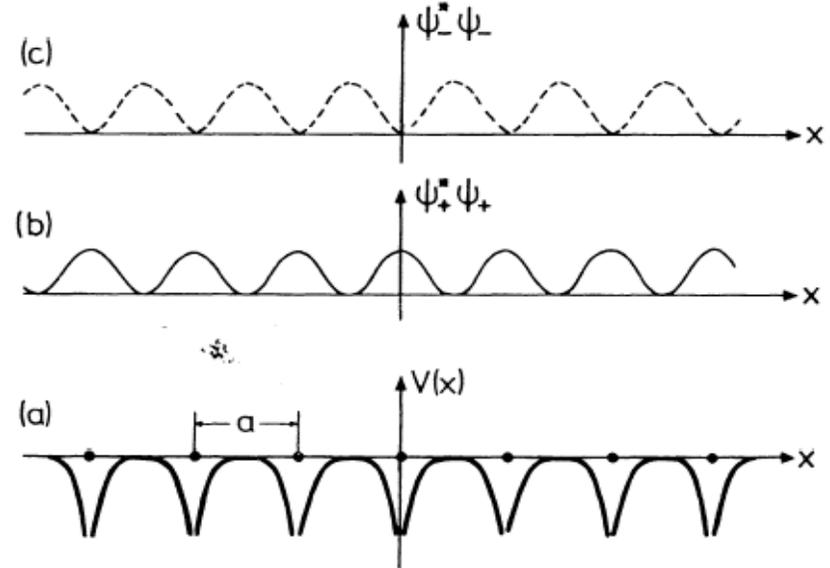


Konstruktive Überlagerung
der Teilwellen falls $\lambda/2=a$
oder $k=\pi/a$



Dispersionsrelation
des Kristallelektrons

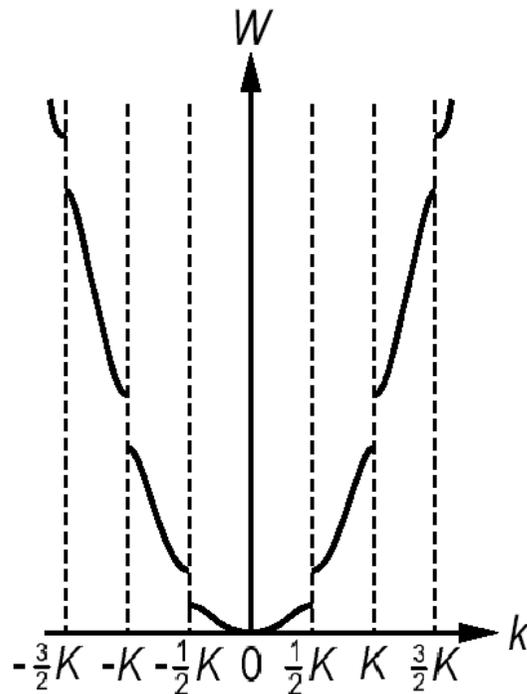
- c) Aufenthaltswahrscheinlichkeit obere „Bandkante“
(Wellenbäuche zwischen Atomrümpfen)
- b) Aufenthaltswahrscheinlichkeit untere „Bandkante“
(Wellenbäuche bei Atomrümpfen)



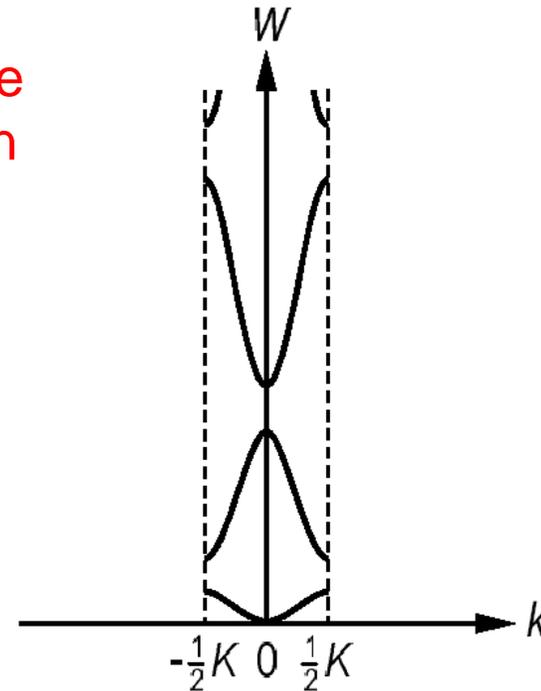
-bei einer Wellenlänge **zwei** qualitativ unterschiedliche Möglichkeiten die **stehende** Welle im Verhältnis zu den Atomrümpfen zu platzieren.

→ **Aufspaltung der Parabeläste bei $|k| = \pi/a$, Ausbildung von stehenden Wellen**

Es genügt, den Bereich von $-\pi/a$ bis π/a oder allgemeiner von $-0.5K$ bis $0.5K$ darzustellen. Diesen Bereich nennt man die erste Brillouin-Zone.

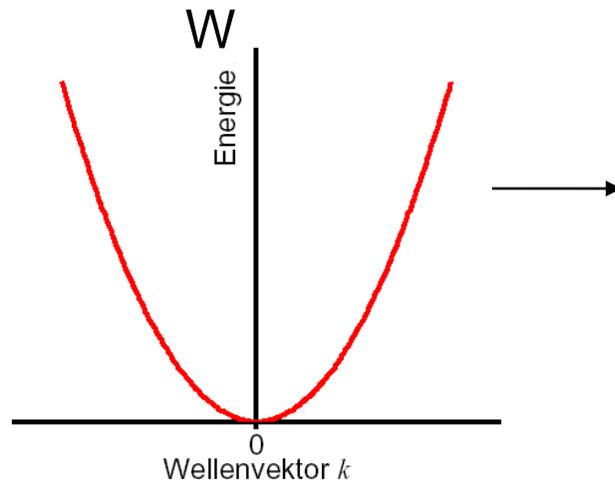


Einfachere
Darstellung
g



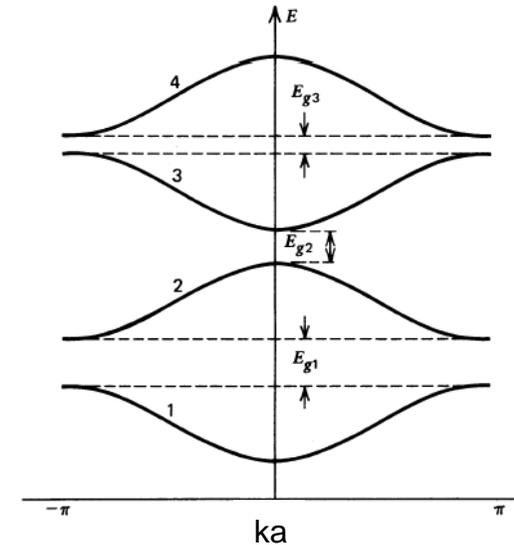
Gegenüberstellung freie Elektronen ↔ Bloch-Elektronen

Freie Elektronen



Reduktion auf die erste Brillouin-Zone

Bloch-Elektronen



Klassifizierung nach dem Wellenvektor:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{j\vec{k}\vec{r}} \quad \text{mit}$$

$$W(k) = \frac{(\hbar k)^2}{2m_0}$$

Klassifizierung nach reduziertem Wellenvektor k und Bandindex n :

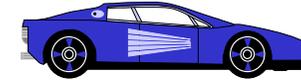
$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = e^{j\vec{k}\vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$$

$$u_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{Energie: } W_n(k)$$

(gitterperiodisch)

Autobahn-Analogie

Wir wollen Autos von Karlsruhe nach Frankfurt bringen.



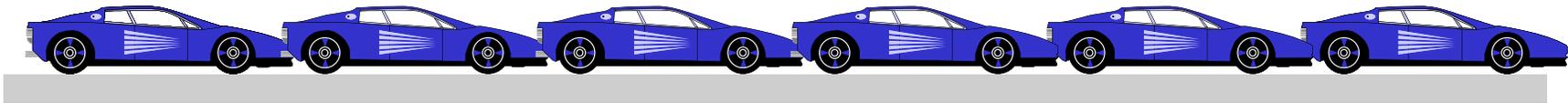
Ist die Autobahn ganz leer, so werden keine Autos transportiert.

- Aber wenn alles voll ist, geht auch nichts mehrStau auf der A5...

Elektronen sind Fermionen und können sich stauen !



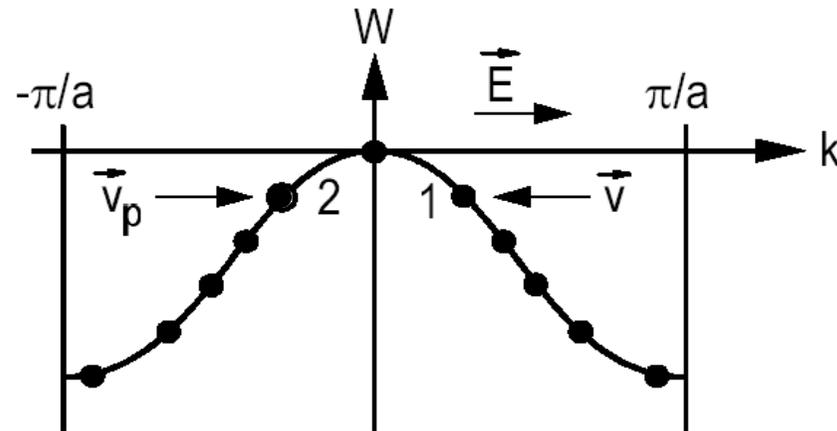
Autobahn-Analogie



Vollgefüllte Bänder tragen nicht zum Stromfluss bei !

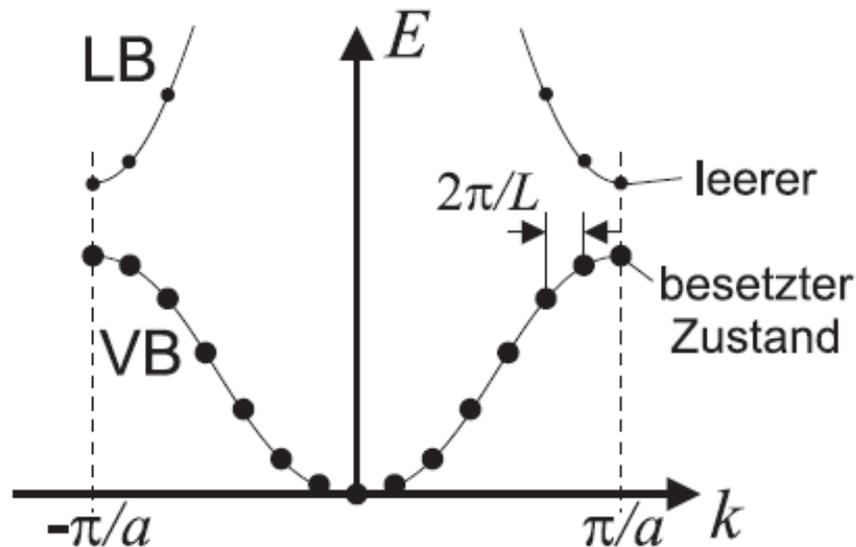
Vollbesetzte Bänder

- Strombeiträge einzelner Elektronen in einem vollbesetzten Band kompensieren sich paarweise:



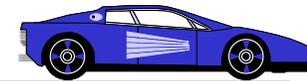
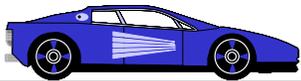
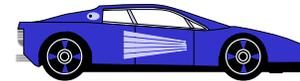
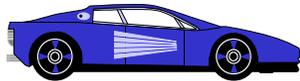
- Strom wird nur getragen von teilweise gefüllten Bändern

Transport im Bändermodell



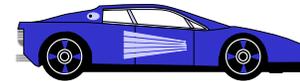
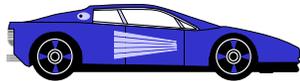
- Bandstruktur gibt Energie-Impuls-Beziehung für Elektronen
- Elektronen sind Fermionen \Rightarrow Jeder Energie-Zustand nur einfach besetzbar
- Komplet voll und komplett leere Bänder tragen nichts zum Stromfluss bei

Analogie doppelstöckige Autobahn



Stromfluss in teilweise gefüllte Bändern

Analogie doppelstöckige Autobahn



Stromfluß in teilweise gefüllte Bändern.

2.5 Halbleiterphysikalische Grundlagen

2.5.1 Materialien für die Photovoltaik

2.5.2 Elektronen in Halbleitern

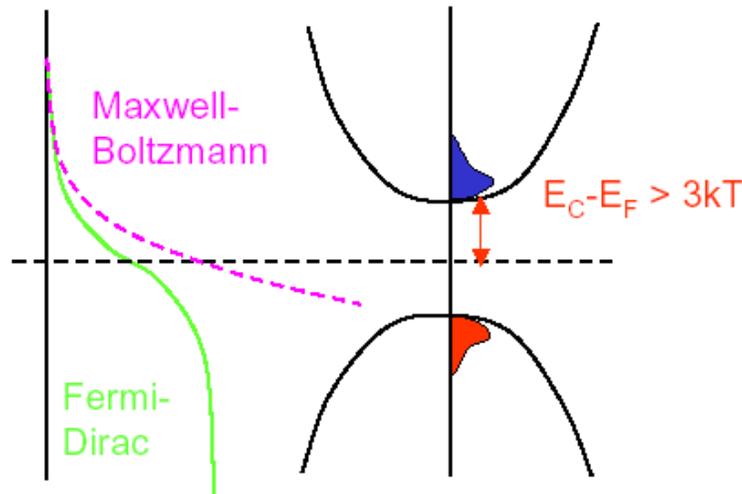
2.5.3 Ladungsträgerstatistik

2.5.4 Dotierung

2.5.5 Absorption, Relaxation

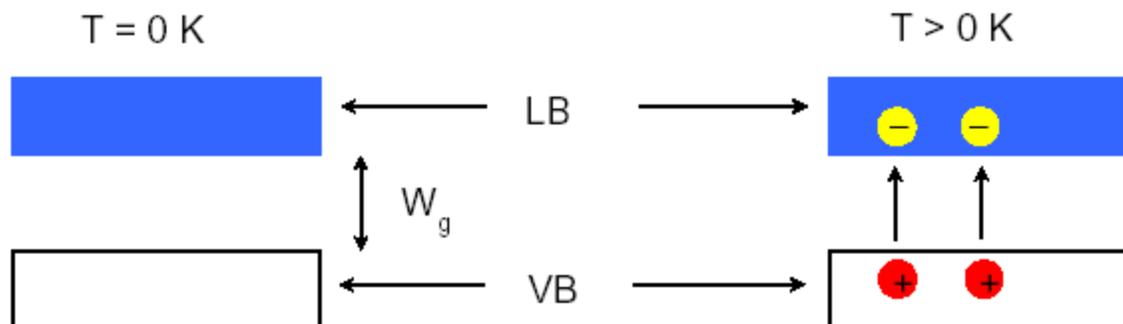
Verteilungsfunktionen

Besetzung der Zustände durch erfolgt nach der Fermi-Dirac- bzw. näherungsweise nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:



$$f_{FD}(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}$$

$$f_{MB}(E, T) = e^{-\frac{E - E_F}{kT}}$$



Minimierung der freien Energie:

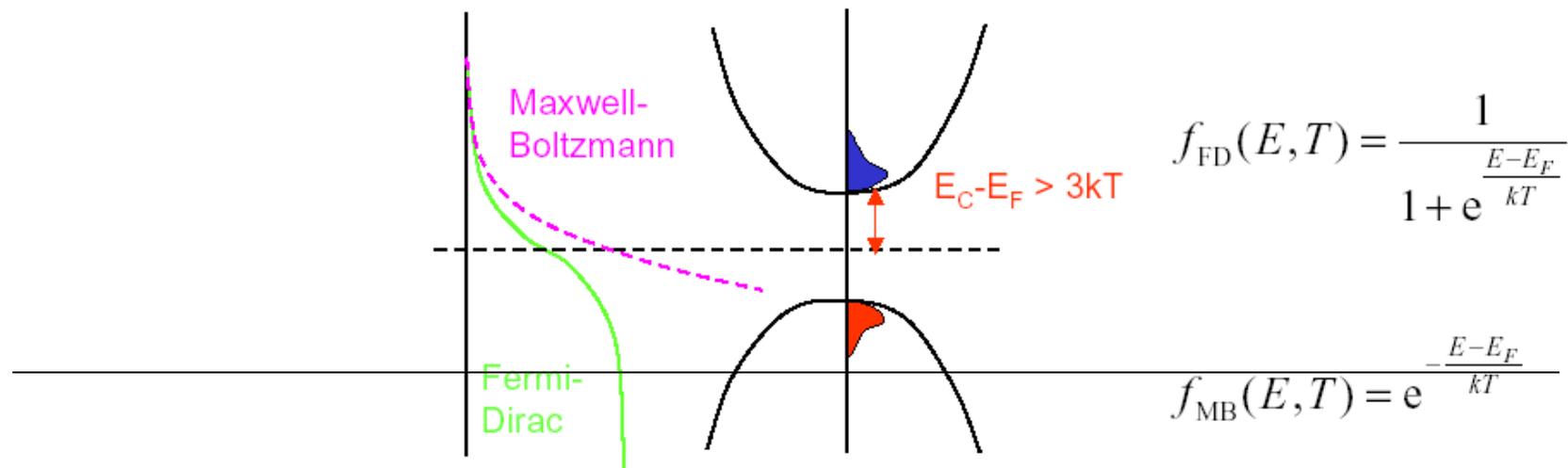
$$F = U - TS = \text{Min!}$$

Ladungsträgerstatistik

Vollkommen analog zum Fall der Elektronen im Leitungsband können die Löcher (Defektelektronen) im Valenzband betrachtet werden.

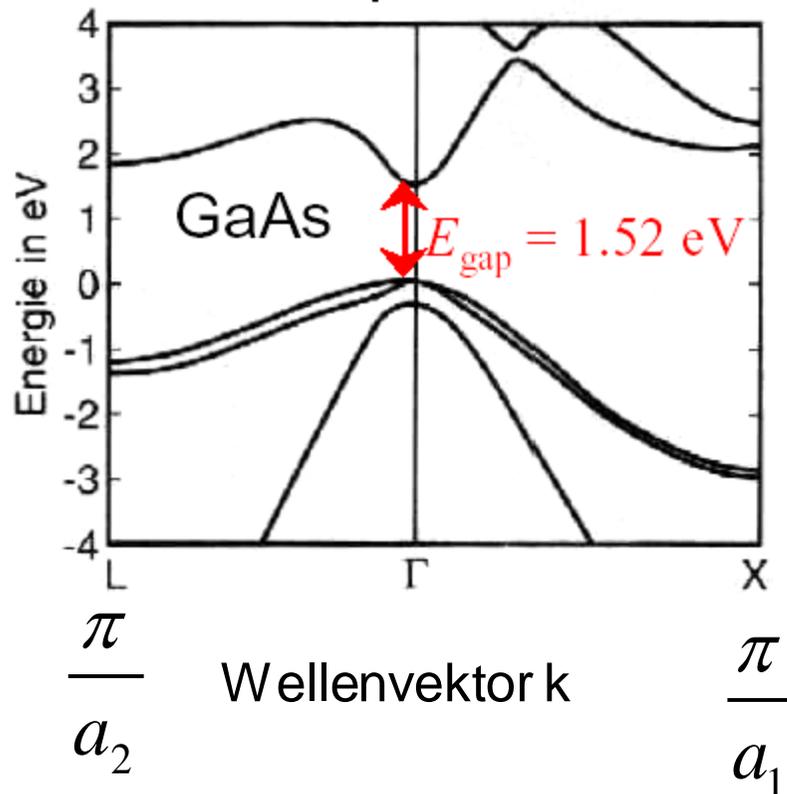
Für die Lochverteilungsfunktion gilt $f_h(E) = 1 - f_e(E) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_F-E}{k_B T}} + 1}$

→ Die Löcher haben die gleiche Verteilungsfunktion wie die Elektronen, allerdings mit umgekehrter Energieachse



Bänder in realen Halbleitern

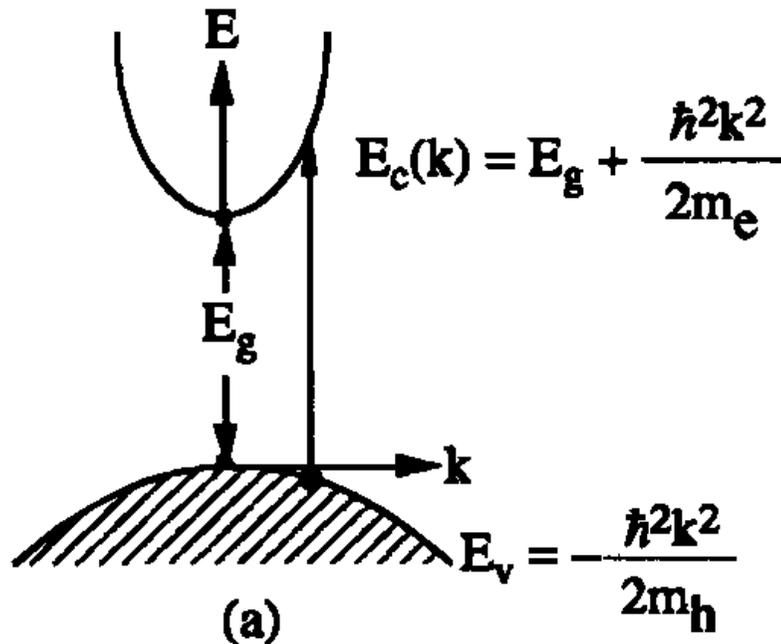
Im periodischen Potential kommt es im engeren Sinne zur Ausbildung von Bändern:



Elektronische Eigenschaften (Absorption, Transport etc.) müssen in der **Bandstruktur** diskutiert werden.

Jeder Zustand der Bandstruktur kann nur mit einem Elektron besetzt werden.

Parabolische Näherung



$m_{e,h}$: Effektive Elektron(Loch)masse

$$\vec{a} = \frac{q\vec{E}}{m_{e,h}}$$

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k^2}$$

In dieser Darstellung wird das oberste (fast) voll besetzte Band (Valenzband, engl. valence band) und das unterste (fast) leere Band (Leitungsband, engl. conduction band) berücksichtigt.

Die effektive Masse ist umgekehrt proportional zur Krümmung der Bänder und bestimmt den Transport von Ladungsträgern.

2.5 Halbleiterphysikalische Grundlagen

2.5.1 Materialien für die Photovoltaik

2.5.2 Elektronen in Halbleitern

2.5.3 Ladungsträgerstatistik

2.5.4 Dotierung

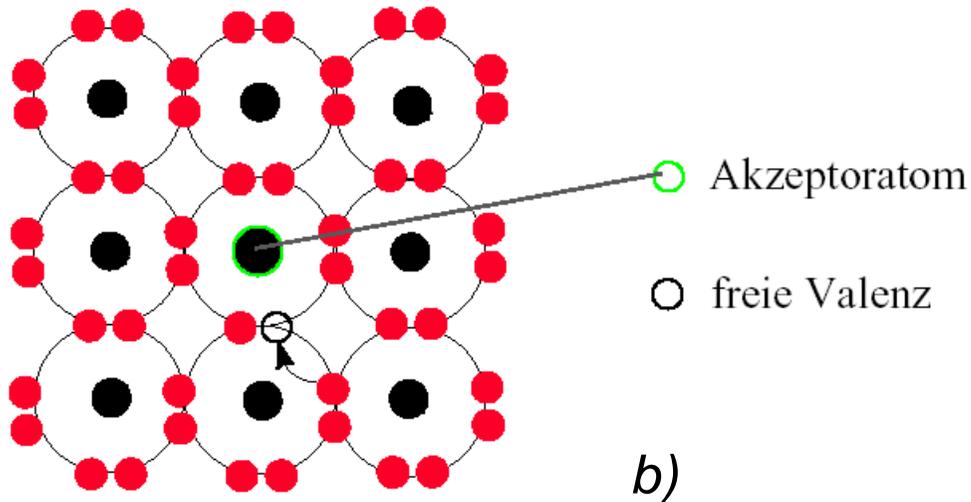
2.5.5 Absorption, Relaxation

Dotierung

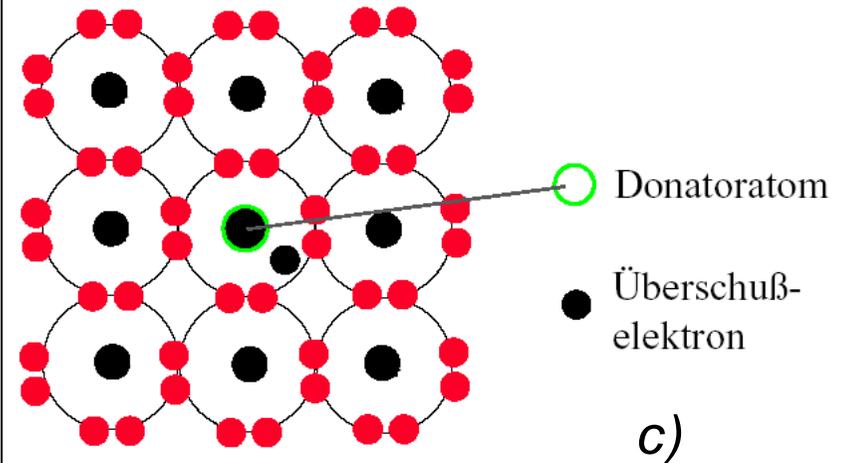
a)

II	III	IV	V	VI
Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

a) Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente. b) Schema zur p-Dotierung. c) Schema zur n-Dotierung.



p-Dotierung durch Einbau eines Atoms mit 3 Valenzelektronen



n-Dotierung durch Einbau eines Atoms mit 5 Valenzelektronen

Energieniveaus bei Dotierung

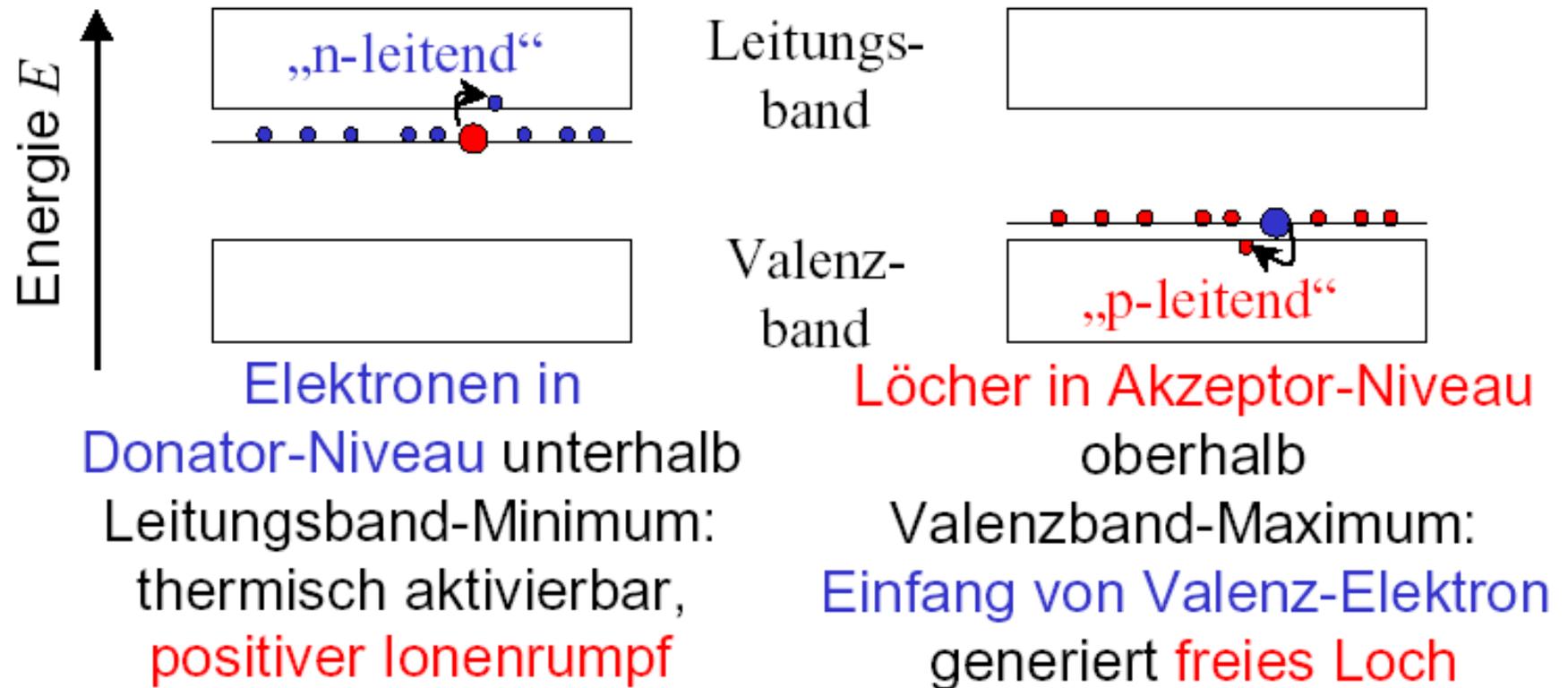


Abb. Energieniveaus bei Dotierung

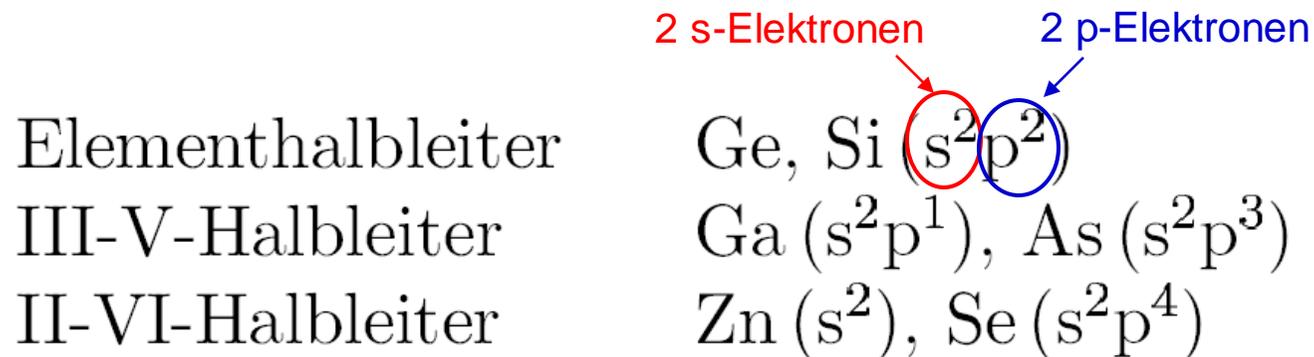
Donatoren und Akzeptoren

- Störstellen, die ein zusätzliches Elektron liefern, nennt man Donatoren.
- Störstellen, die ein zusätzliches Loch (Defektelektron) liefern, nennt man Akzeptoren.
- Si hat z.B. 4 äußere Elektronen. Elemente mit 5 äußeren Elektronen (z.B. Sb, P) sind deshalb im Donatoren in Si.

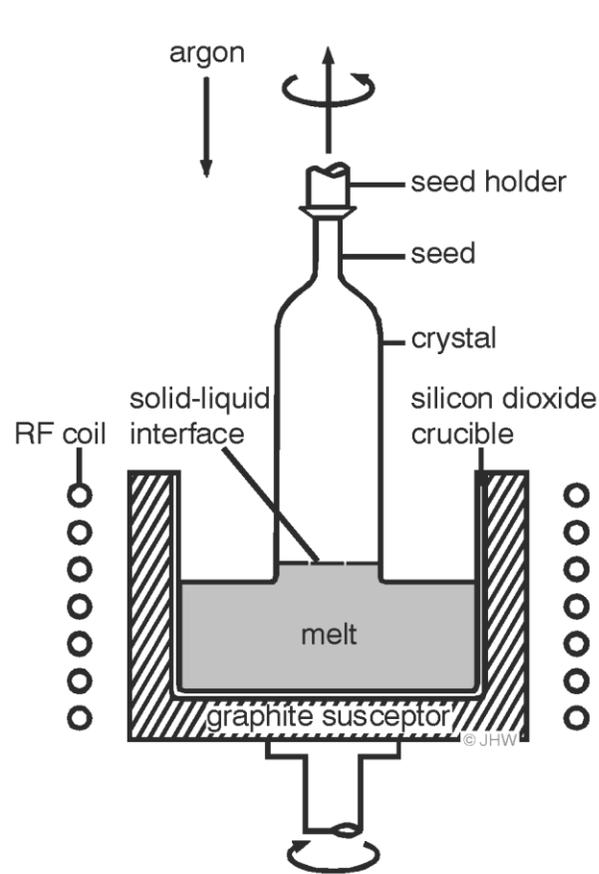
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 1 1,008							He 2 4,002
Li 3 6,34		B 5 10,82	C 6 12,01	N 7 14,00	O 8 15,99		Ne 10 20,18
Na 11 22,99		Al 13 26,97	Si 14 28,06	P 15 31,02	S 16 32,06		Ar 18 39,94
	Zn 30 65,39	Ga 31 69,72	Ge 32 72,6	As 33 74,91	Se 34 78,96		
	Cd 48 112,41	In 49 114,76		Sb 51 121,76	Te 52 127,6		
	Hg 80 200,59						

Donatoren und Akzeptoren

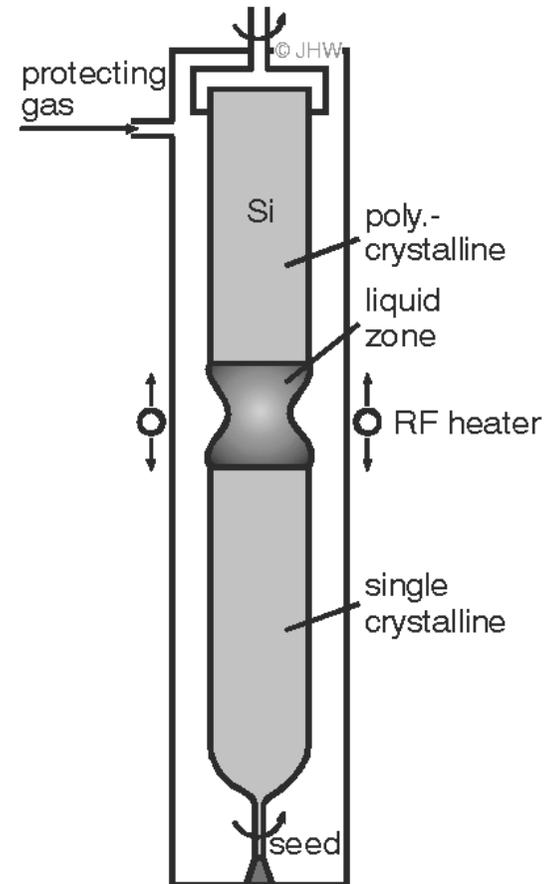
- In Verbindungshalbleitern muss man beachten, dass es zwei Elemente mit verschiedener Anzahl an Elektronen gibt.
- Zur Dotierung kommen wieder Elemente mit mehr oder weniger Elektronen als das substituierte Atom in Frage.
- Ga hat z.B. 3 äußere Elektronen. Elemente mit 2 äußeren Elektronen (z.B. Cd) sind deshalb im Akzeptoren in GaAs.
- Eine Element der IV-Gruppe (z.B. Si) kann in einem III-V-Halbleiter sowohl als Akzeptor (auf einem As-Platz) als auch als Donator (auf einem Ga-Platz) eingebaut werden. Solch eine Störstelle nennt man amphoter (zwitterhaft).



Herstellung dotierter Si-Kristalle



Czochralski-Verfahren:
Zugabe von hochdotierten Si-
Stücken in die Schmelze



Zonenziehverfahren:
Dotierung durch Anwesenheit von
Dotiergas

2.5 Halbleiterphysikalische Grundlagen

2.5.1 Materialien für die Photovoltaik

2.5.2 Elektronen in Halbleitern

2.5.3 Ladungsträgerstatistik

2.5.4 Dotierung

2.5.5 Absorption, Relaxation

Warum Halbleiter ?

1. Absorption von Licht



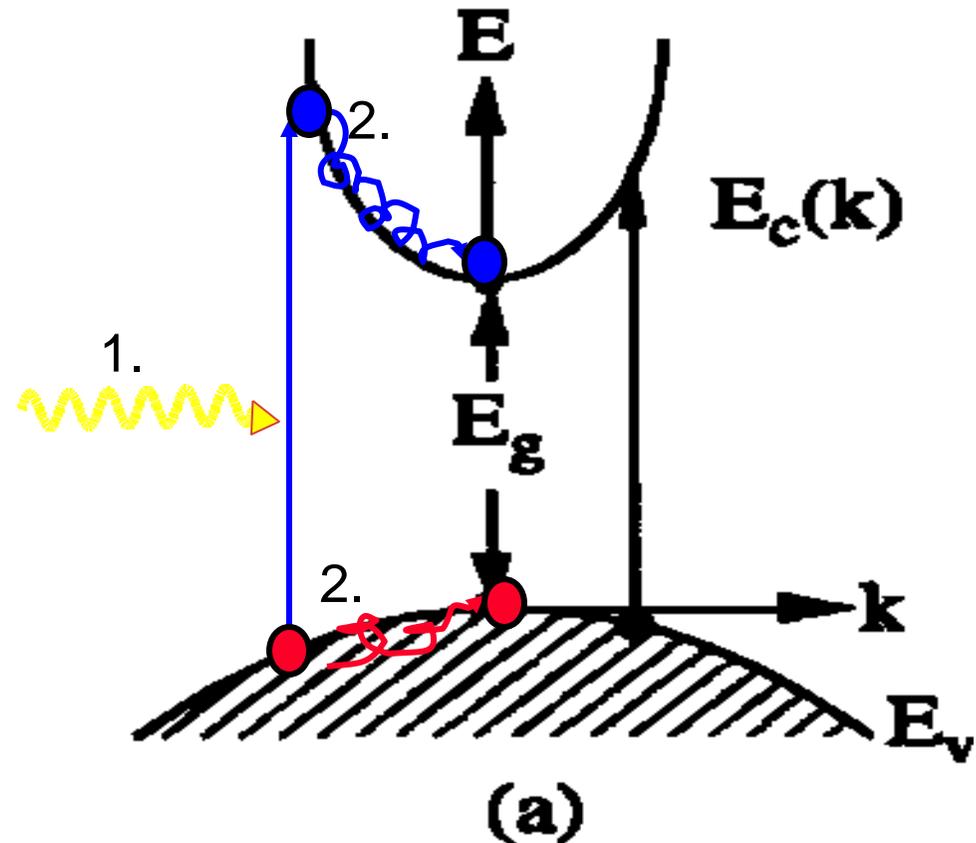
Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares (10^{-15}s)



2. Elektron (Loch) relaxiert zum Bandminimum (-maximum) (10^{-12}s)

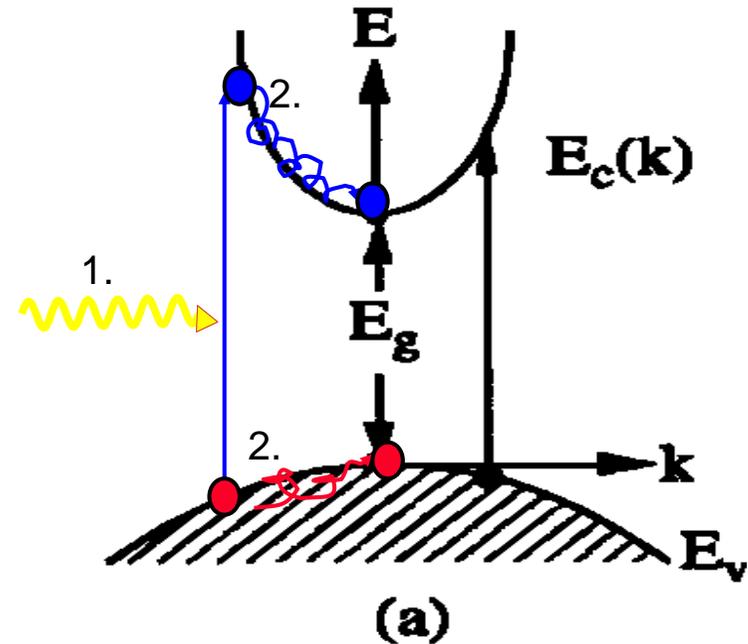
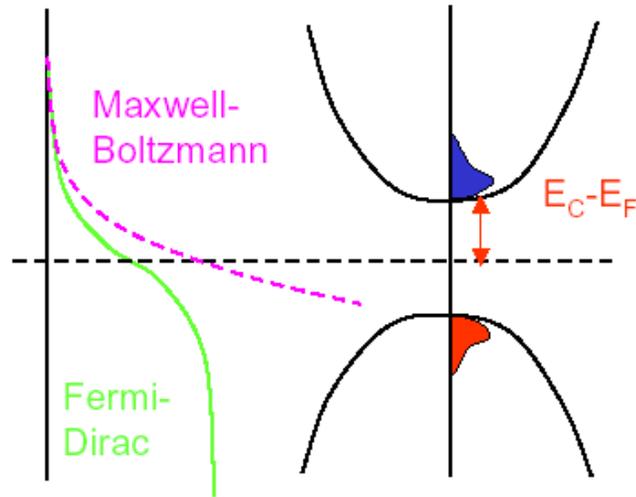


Elektron (Loch) „lebt“ am Bandminimum(maximum) (bis in ms-Bereich)



Wäre keine Bandlücke vorhanden, so würde die Anregungsenergie sofort in thermische Energie umgewandelt → keine Metalle als PV-Material

Halbleiter unter Beleuchtung



Durch Absorption von Photonen werden in der Solarzelle ständig Ladungsträger erzeugt. Je mehr Licht einfällt, desto größer müssen im obigen Bild die rote und die blaue Fläche werden. Damit die FD-Statistik stimmt, muss für die Löcher E_F in Richtung VB geschoben werden, aber gleichzeitig für die Elektronen in Richtung LB.

Beleuchtung \rightarrow mehr Elektronen $\rightarrow E_F$ näher ans LB ??

Beleuchtung \rightarrow mehr Löcher $\rightarrow E_F$ näher ans VB ??

Quasi-Fermi-Verteilungen

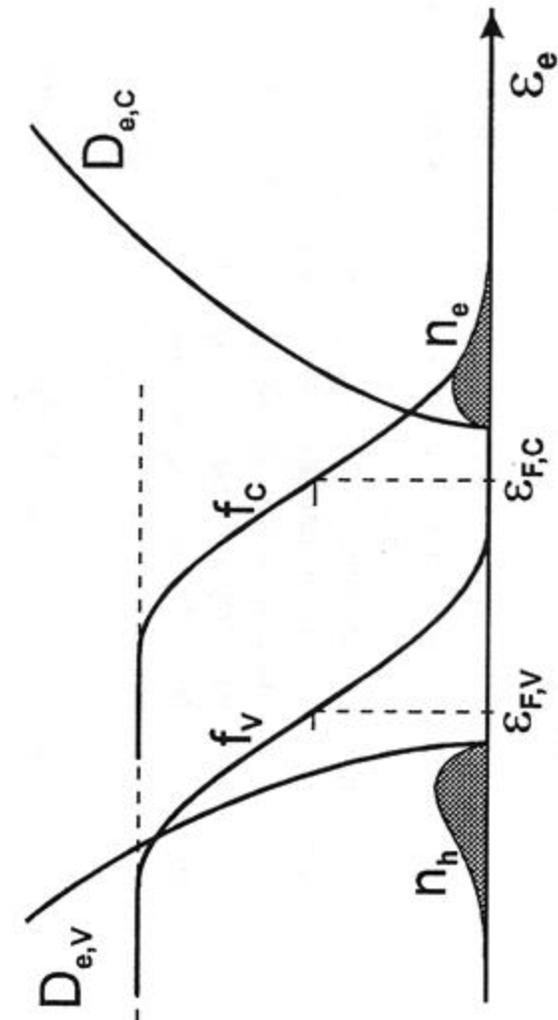
Beschreibung der Ladungsträger durch zwei Quasi-Fermi-Verteilungen:

Ausweg: Statt durch *eine* Fermi-Verteilung erfolgt die Beschreibung der Ladungsträgerstatistik im Beleuchteten Halbleiter durch *zwei* Quasi-Fermi-Verteilungen, jeweils eine für die Löcher und eine für die Elektronen.

$$n_e \equiv n = N_C \exp\left(\frac{E_{F,e} - E_C}{kT}\right)$$

$$n_h \equiv p = N_V \exp\left(-\frac{E_{F,h} - E_V}{kT}\right)$$

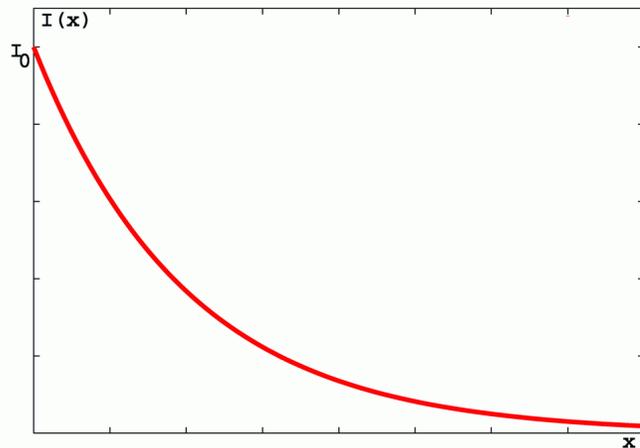
- Solarzelle: Beleuchtung sorgt für $E_{F,h} \neq E_{F,e}$



Materialauswahl: Optische Erwägungen

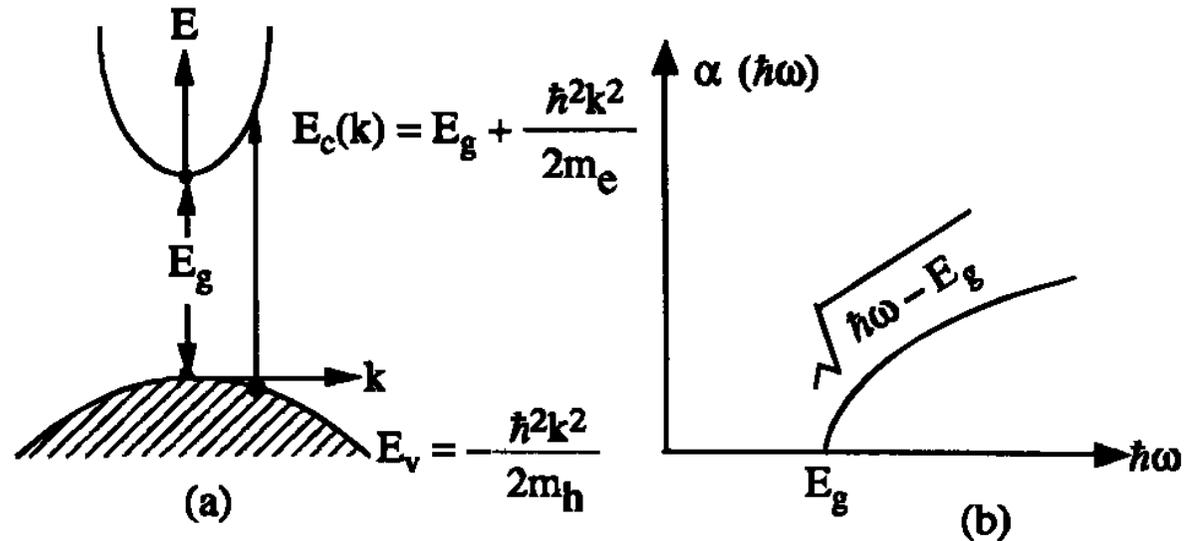
Die optischen Eigenschaften werden wesentlich bestimmt durch den

- Absorptionskoeffizienten α



$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

Verlauf der Intensität in einem absorbierenden Medium



In Halbleitern hat der Absorptionskoeffizient näherungsweise eine wurzelförmige Abhängigkeit und ist erst für $h\nu > E_g$ ungleich Null.

Indirekte Übergänge: Silizium

\vec{k} -Erhaltung

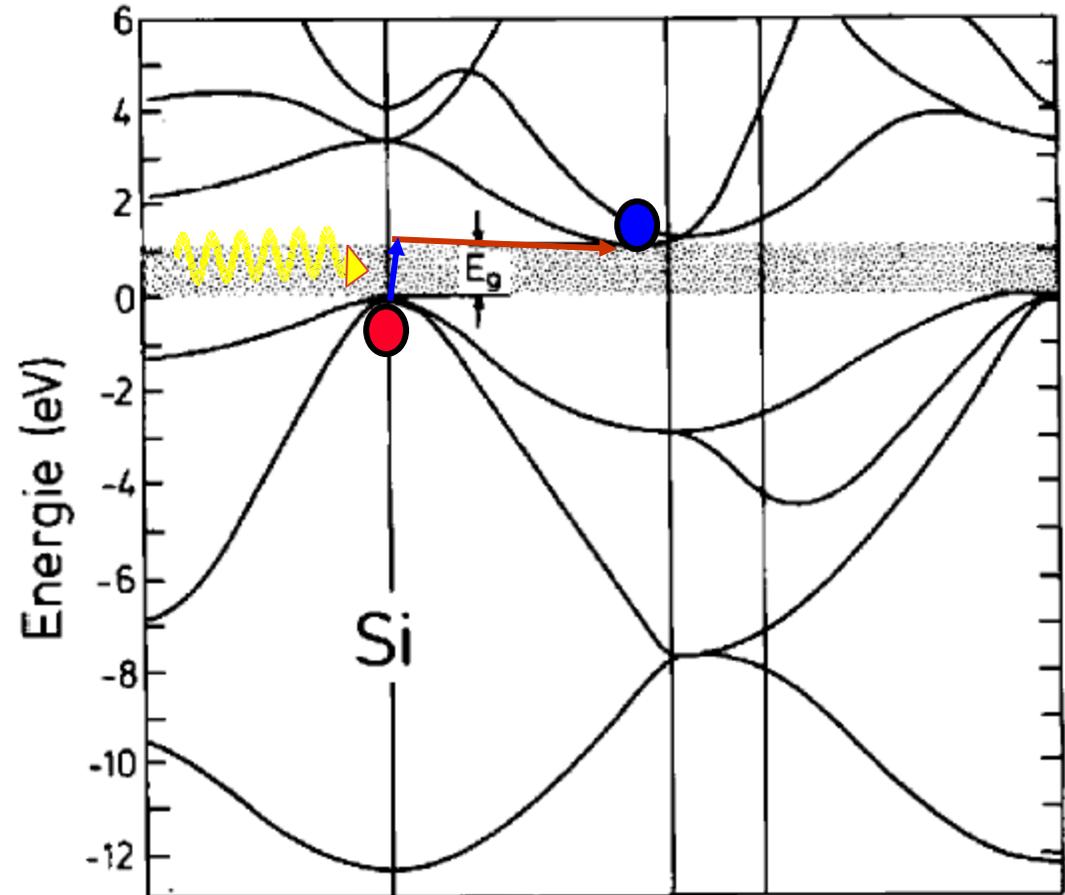


Beteiligung eines Phonons,
um \vec{k} zu erhalten

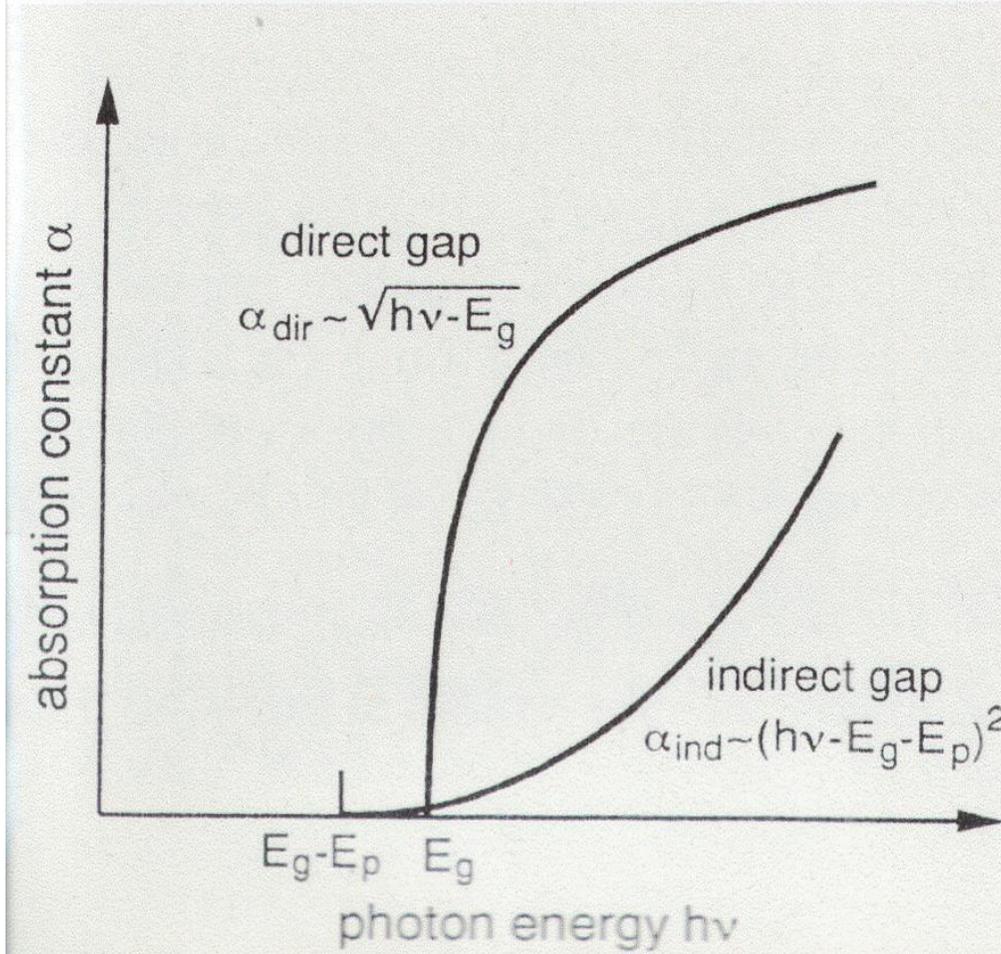


Optischer Übergang
ist zweistufiger Prozess
mit viel geringerer
Wahrscheinlichkeit

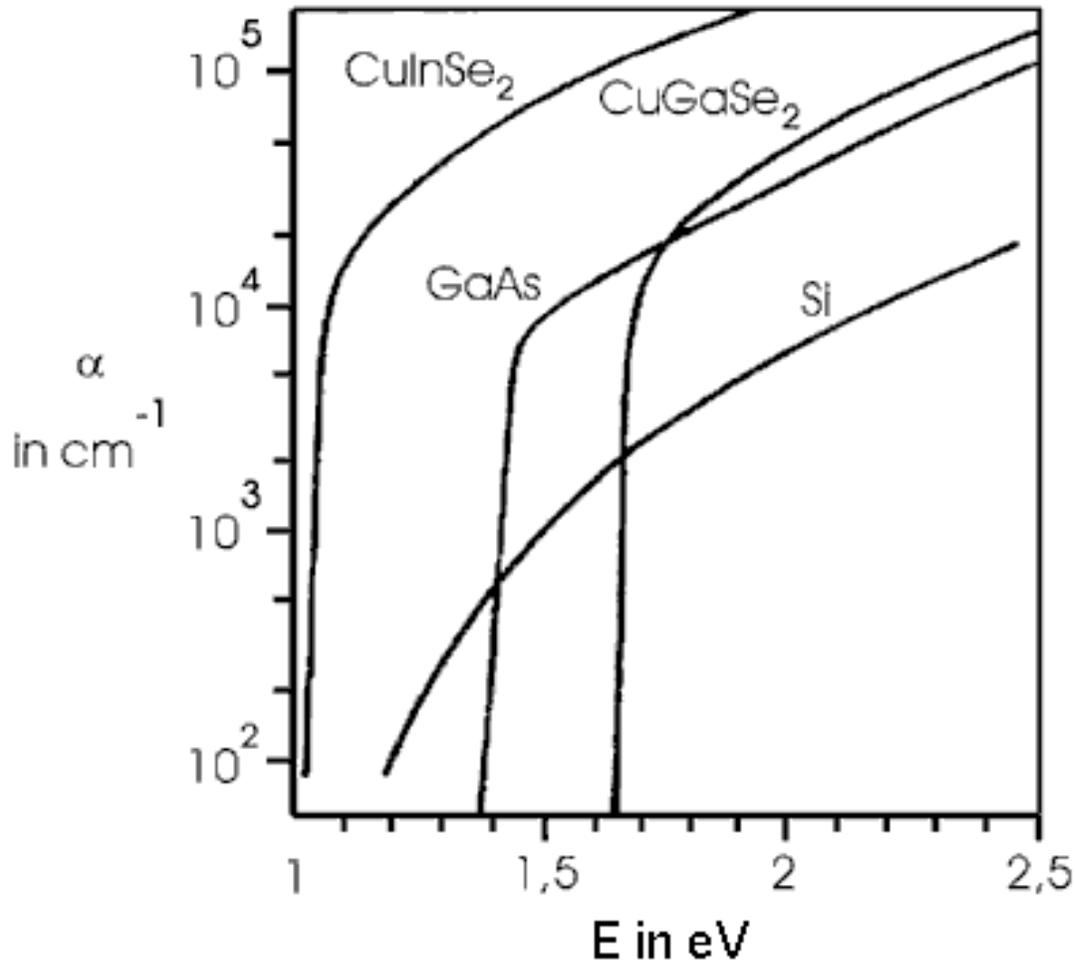
(→ eine Größenordnung
geringere Absorption in Si
gegenüber GaAs)



Halbleiter



Absorptionsspektren



GaAs:

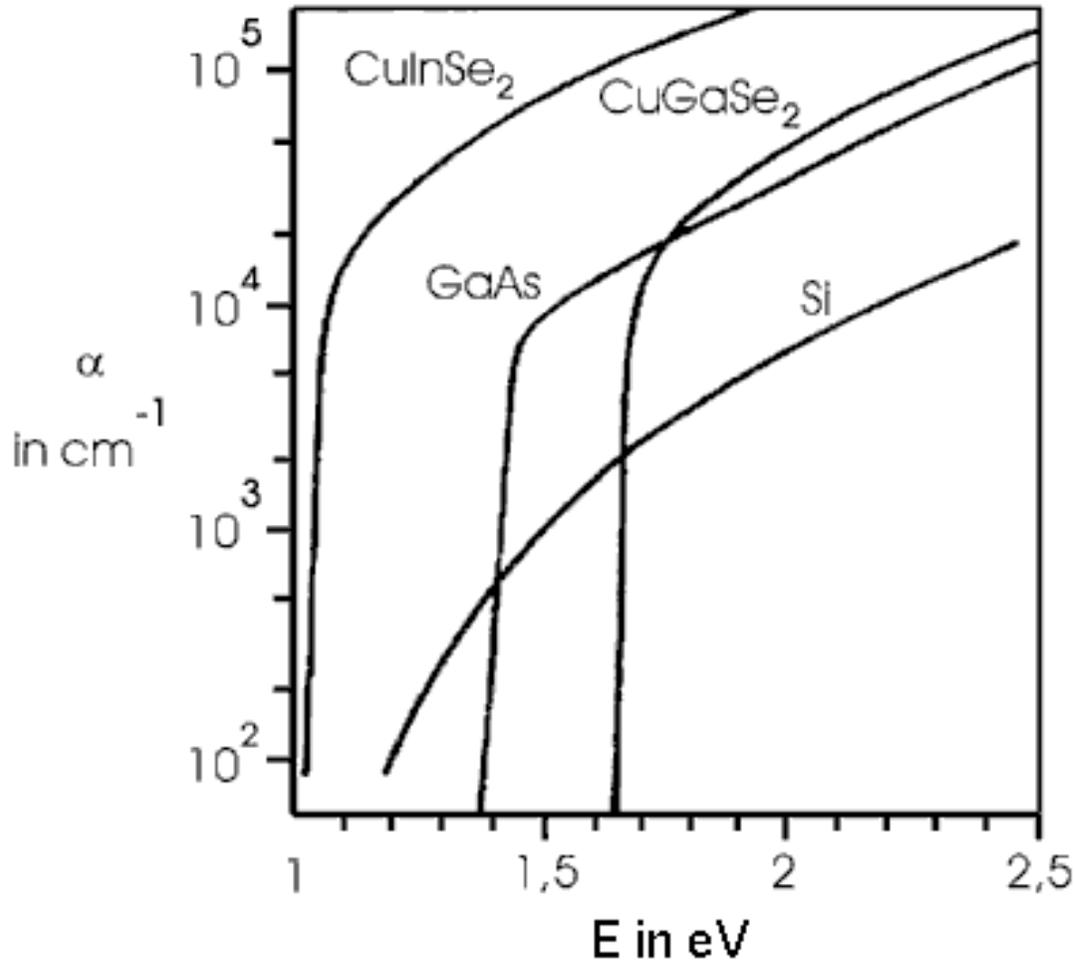
$$\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ @ } 1.5 \text{ eV}$$

d.h.

$$I(1\mu\text{m}) = I_0 \exp(-\alpha \cdot d) = I_0 \exp(-10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot 10^{-4} \text{ cm}) = I_0 \cdot e^{-1} = 0.368 \cdot I_0$$

→ $\approx 63\%$ der Energie werden in $1\mu\text{m}$ dünner Schicht absorbiert

Absorptionsspektren



Si:

$$\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ @ } 1.5 \text{ eV}$$

d.h.

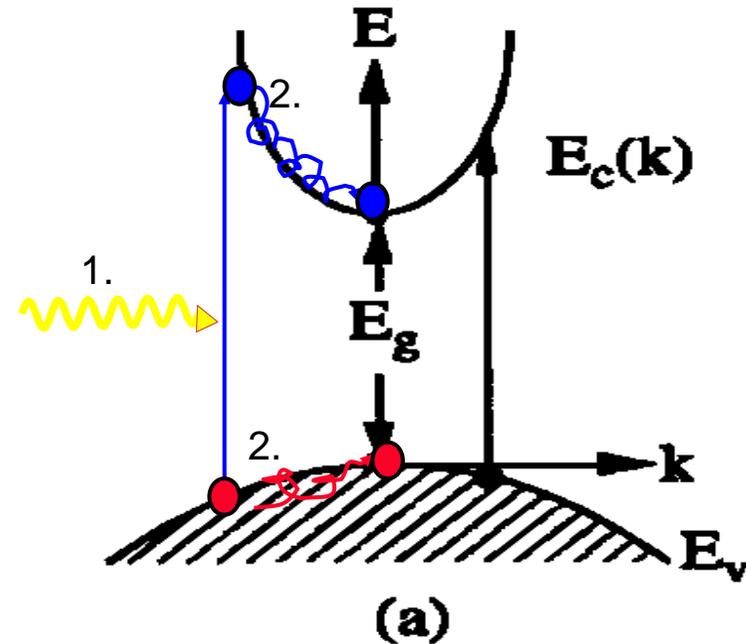
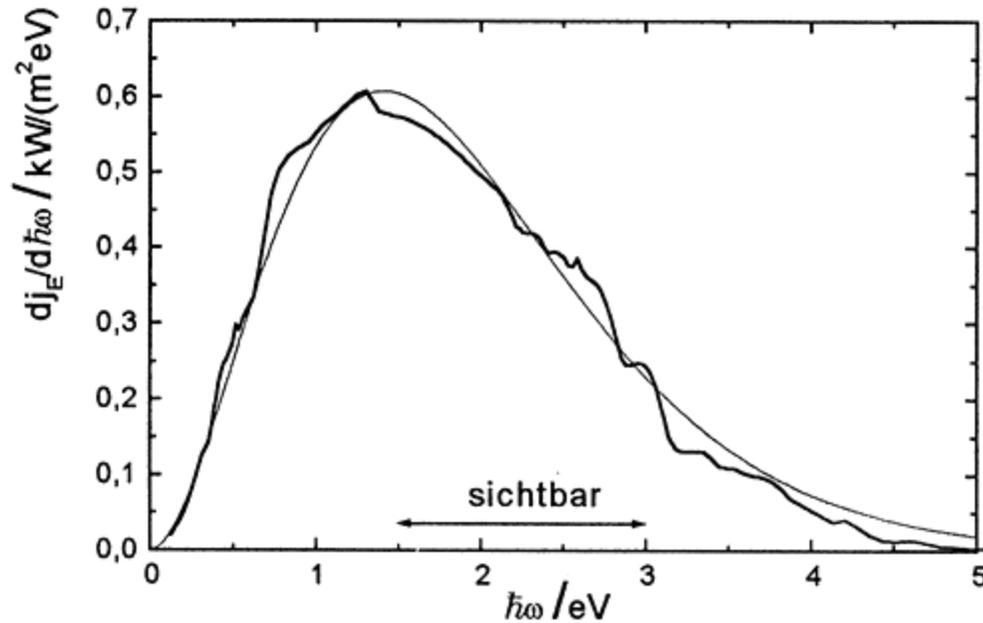
$$I(1 \mu\text{m}) = I_0 \exp(-\alpha \times d) =$$

$$I_0 \exp(-10^3 \text{ cm}^{-1} \times 10^{-4} \text{ cm}) =$$

$$I_0 \times e^{-0.1} = 0.904 \times I_0$$

→ \approx nur 10 % der Energie werden in 1 μm dünner Schicht absorbiert

Maximale Wirkungsgrade

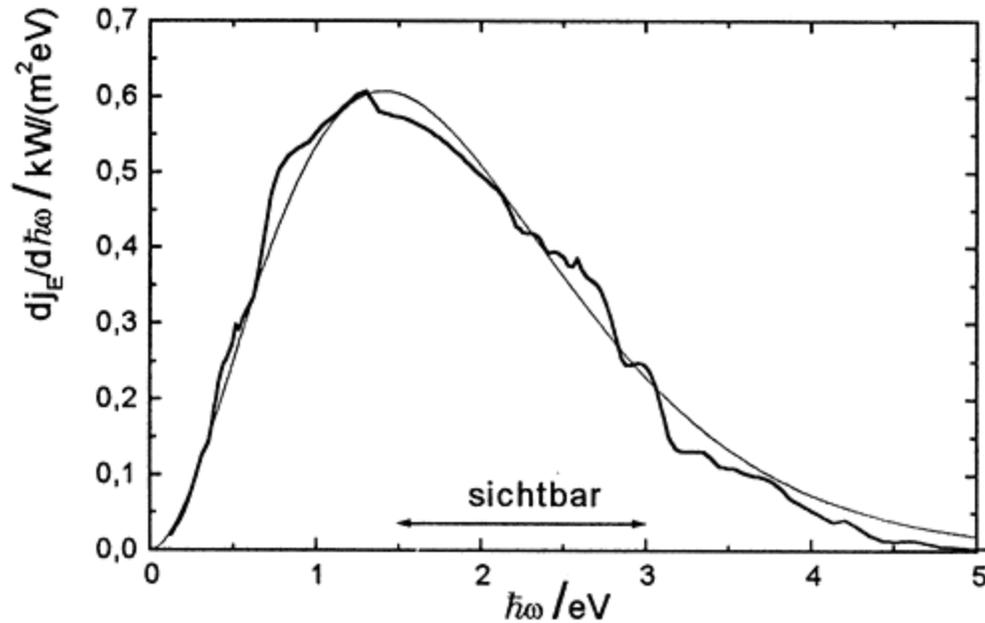


Energiestromdichte von der Sonne pro Photonenenergieintervall außerhalb der Erdatmosphäre (dick) im Vergleich mit einem schwarzen Körper der Temperatur 5800K (dünn)

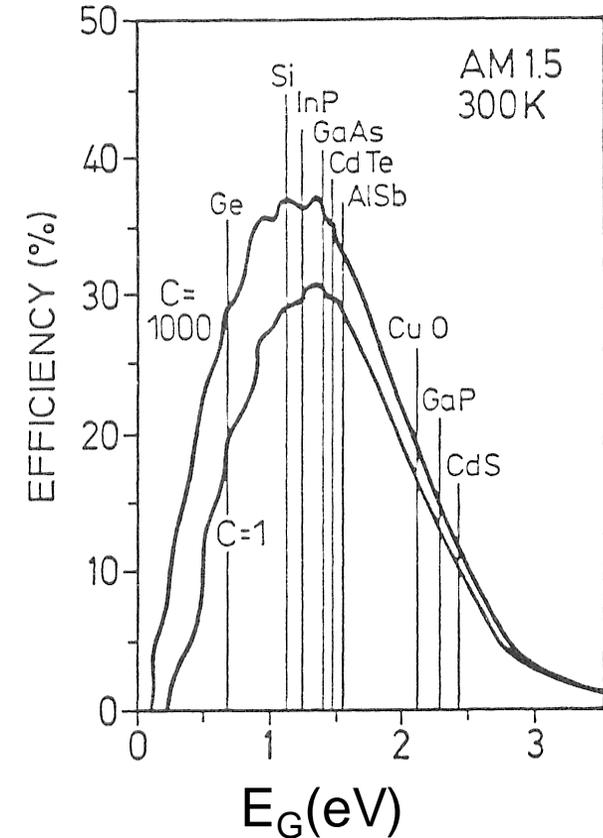
Kompromiss zwischen

- Absorption eines möglichst großen Spektralbereiches
- und Verlusten durch Relaxation zur Bandkante

Maximale Wirkungsgrade



Energiestromdichte von der Sonne pro Photonenenergieintervall außerhalb der Erdatmosphäre (dick) im Vergleich mit einem schwarzen Körper der Temperatur 5800K (dünn)



(C=1000: 1000-fach konzentrierte Sonnenstrahlung)

Kompromiss zwischen

- Absorption eines möglichst großen Spektralbereiches
- und Verlusten durch Relaxation zur Bandkante