

3. Energiewandlung

3.1 Thermische Strahlung und chemische Energie im Halbleiter

Chemische Energie = Summe der elektrochemischen Potentiale

$$\eta_e + \eta_h = \mu_e + \mu_h = \mathcal{E}_{F,e} - \mathcal{E}_{F,h} = kT \cdot \ln \left(\frac{n_e \cdot n_h}{n_i^2} \right)$$

Bezug auf p-HL

$$n_e = n_e^0 + \Delta n_e$$

↑
Belichtung

$$n_h \approx n_h^0$$

↑
schwache Anregung im p-HL

$$\mu_e + \mu_h = kT \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta n_e}{n_e^0} \right) \quad (\text{nur Minoritäten sind entscheidend})$$

3.2 Maximaler Wirkungsgrad

Wann ist das Verhältnis von chemischer Energie/Photonenenergie maximal?

Idealisierte Annahmen:

1. nur strahlende Rekombination
2. keine Entnahme von e,h
3. $a(\hbar\omega = \varepsilon_G) = 1$

monochromatisches Licht
keine Thermalisationsverluste

4. Strahlungsgleichgewicht

Stationärer Zustand:

emittierter = absorbiertes Photonenstrom

Aus Kirchhoff'schen Strahlungsgesetz folgt:

$$dj_{\gamma,em.} = \frac{\Omega_{em.}}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \frac{n_e n_h}{n_i^2} \frac{\varepsilon_G^2 d\hbar\omega}{e^{\frac{\varepsilon_G}{kT_0}} - 1} \stackrel{!}{=} \frac{\Omega_{abs.}}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \frac{\varepsilon_G^2 d\hbar\omega}{e^{\frac{\varepsilon_G}{kT_s}} - 1} = dj_{\gamma,abs.}$$

„-1“ näherungsweise weglassen

Sonnentemperatur

$$\frac{n_e n_h}{n_i^2} = e^{\frac{\varepsilon_{F,e} - \varepsilon_{F,h}}{kT_0}} = e^{\frac{\mu_e + \mu_h}{kT_0}} \quad \text{einsetzen}$$

$$\mu_e + \mu_h = \varepsilon_G \left(1 - \frac{T_0}{T_S} \right) - kT_0 \cdot \ln \frac{\Omega_{em.}}{\Omega_{abs.}}$$

Bei $\Omega_{em.} = \Omega_{abs.}$ maximale chemische Energie

$$\mu_e + \mu_h = \varepsilon_G \left(1 - \frac{T_0}{T_S} \right)$$

$$\eta = \frac{\mu_e + \mu_h}{\varepsilon_G} = 1 - \frac{T_0}{T_S} \quad \text{maximale Energie pro Photon}$$

Carnot Wirkungsgrad $T_0=300\text{K}$, $T_S= 5800\text{K} \rightarrow 94,8\%$
(ohne Entropieerzeugung)

d.h. aber auch alle chem. Energie wird von Photonen emittiert
und ist somit „nutzlos“

Maximal nutzbarer Strom chemische Energie:

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = G_e - R_e - \operatorname{div} j_e \stackrel{\text{stationär}}{=} 0$$

$$\operatorname{div} j_e = G_e - R_e, \quad G_e > R_e$$

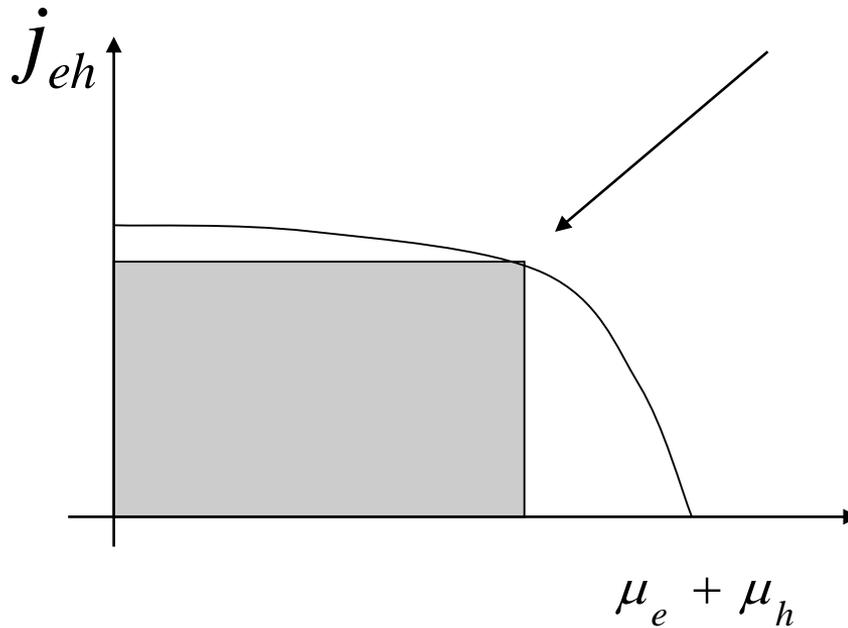
Annahme: homogene Verteilung
nur strahlende Rek.

$$j_e = \int G_e(x) dx - \int R_e(x) dx$$

$$j_e = j_{\gamma, \text{abs.}} - j_{\gamma, \text{em.}}$$

$$j_e = j_{\gamma, \text{abs.}} - j_{\gamma}^0 \frac{n_e n_h}{n_i^2} = j_{\gamma, \text{abs.}} - j_{\gamma}^0 e^{\frac{\mu_e + \mu_h}{kT}}$$

Maximaler Strom chemischer Energie, aber wie erfolgt Entnahme?



$$j_{\mu} = j_{e,h} \cdot (\mu_e + \mu_h)$$

Entnommener Strom chemischer Energie

3.3 Umwandlung chemischer in elektrische Energie

Elektrische Energieströme \rightarrow Ladungen

e herausfließen aus Kontakt A und h aus B. Welche Kräfte greifen an Ladungen?

Feldstrom:

Antrieb: $E = -\text{grad}\varphi$

Teilchen der Konzentration n_i , mit $\langle v_i \rangle$ mit Ladung $z_i e$ ($\langle v_i \rangle$ ist klein gegen $\langle v_{therm} \rangle$)

$$j_{QF,i} = z_i \cdot e \cdot n_i \langle v_i \rangle$$

Beschleunigung: $a_i = \frac{z_i \cdot e \cdot E}{m_i^*} \quad \langle v_i \rangle = a_i \tau_{Si}$

Mittlere Geschw.: $\langle v_i \rangle = z_i \underbrace{\frac{e}{m_i^*} \tau_{Si}} \cdot E$

Beweglichkeit b_i

→ Feldstrom

Für die Dichte des Feldstroms gilt

$$j_{QF} = \underbrace{z_i^2 \cdot e \cdot n_i \cdot b_i}_{\text{Elektr. Leitfähigkeit}} \cdot E = \sigma_i E$$

Elektr. Leitfähigkeit

$$E = -\text{grad} (z_i e \varphi) \quad \longrightarrow \quad j_{QF_i} = \frac{-\sigma_i}{z_i e} \text{grad}(z_i e \varphi)$$

Gradienten des elektrischen Potenzials !

Diffusionsstrom:

Wenn $\text{grad} \varphi = 0$ reiner Diffusionsstrom

Fick'sches Gesetz:
$$j_{QDi} = z_i \cdot e \cdot \left(-D_i \text{grad} n_i \right)$$

mit
$$\frac{\text{grad} n_i}{n_i} = \text{grad} \ln \cdot \frac{n_i}{N_0}, \quad \mu_i = \mu_{i,0} + kT \ln \cdot \frac{n_i}{N_0}$$

Homogene Umgebung $\rightarrow \text{grad } \mu_{i,0} = 0$

$$j_{QDi} = -\frac{z_i \cdot e \cdot n_i \cdot D_i}{kT} \text{grad } \mu_i$$

Einstein-Relation: $\frac{D_i}{b_i} = \frac{kT}{e} \quad , (\sigma = n \cdot z e \cdot b)$

$$j_{QDe} = \frac{\sigma_e}{e} \text{grad } \mu_e$$

$$j_{QDh} = -\frac{\sigma_h}{e} \text{grad } \mu_h$$

3.4 Gesamtladungsstrom

$$\begin{aligned} j_{Qi} &= \frac{\sigma_i}{z_i e} \left\{ \text{grad } \mu_i + \text{grad } (z_i e \varphi) \right\} \\ &= \frac{\sigma_i}{z_i e} \text{grad } \eta_i \quad (\eta_i = \mu_i + z_i e \varphi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} j_{QD} &= -\frac{\sigma_e}{e} \text{grad } \eta_e - \frac{\sigma_h}{e} \text{grad } \eta_h \\ \varepsilon_{F,h} &= -\eta_h \quad (\text{Quasifermieenergien}) \end{aligned}$$

$$j_Q = -\frac{\sigma_e}{e} \text{grad } \varepsilon_{F,e} + \frac{\sigma_h}{e} \text{grad } \varepsilon_{F,h} \quad (\text{gilt immer, Antrieb!})$$

Feld- und Diffusionsstrom existieren in Wirklichkeit nicht (Joul'sche Wärme).
Die Darstellung des Gesamtstroms ist richtig!!

3.5 Separation von Elektronen (e) und Löchern (h)

Notwendige Voraussetzung: Aufspaltung der Quasi-Fermienergien

$e \rightarrow$ links ; $h \rightarrow$ nach rechts

Existenz von Gradienten \rightarrow Aufspaltung der Fermieenergie

$$U = \frac{1}{e} \int_{links}^{rechts} grad \ \varepsilon_{F,e} \cdot dx$$

Beispiel: Graetzel Zelle

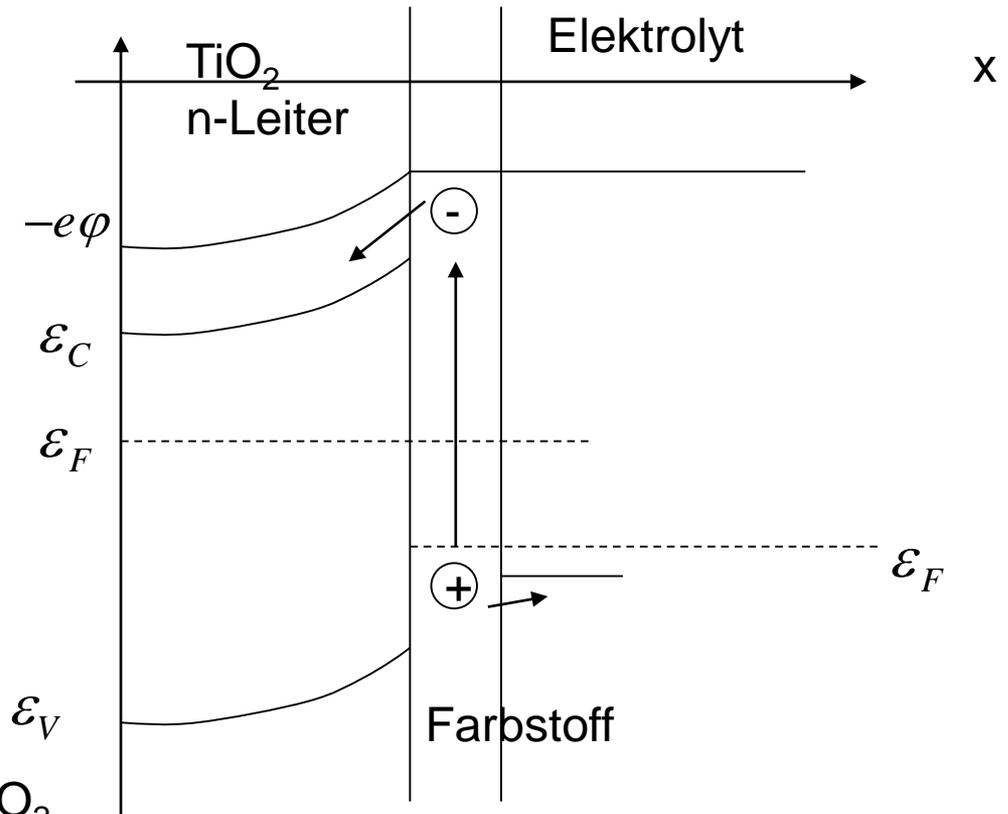
Im Farbstoff kleine Beweglichkeit
 \rightarrow dünn

Nanopartikel, poröse Schicht

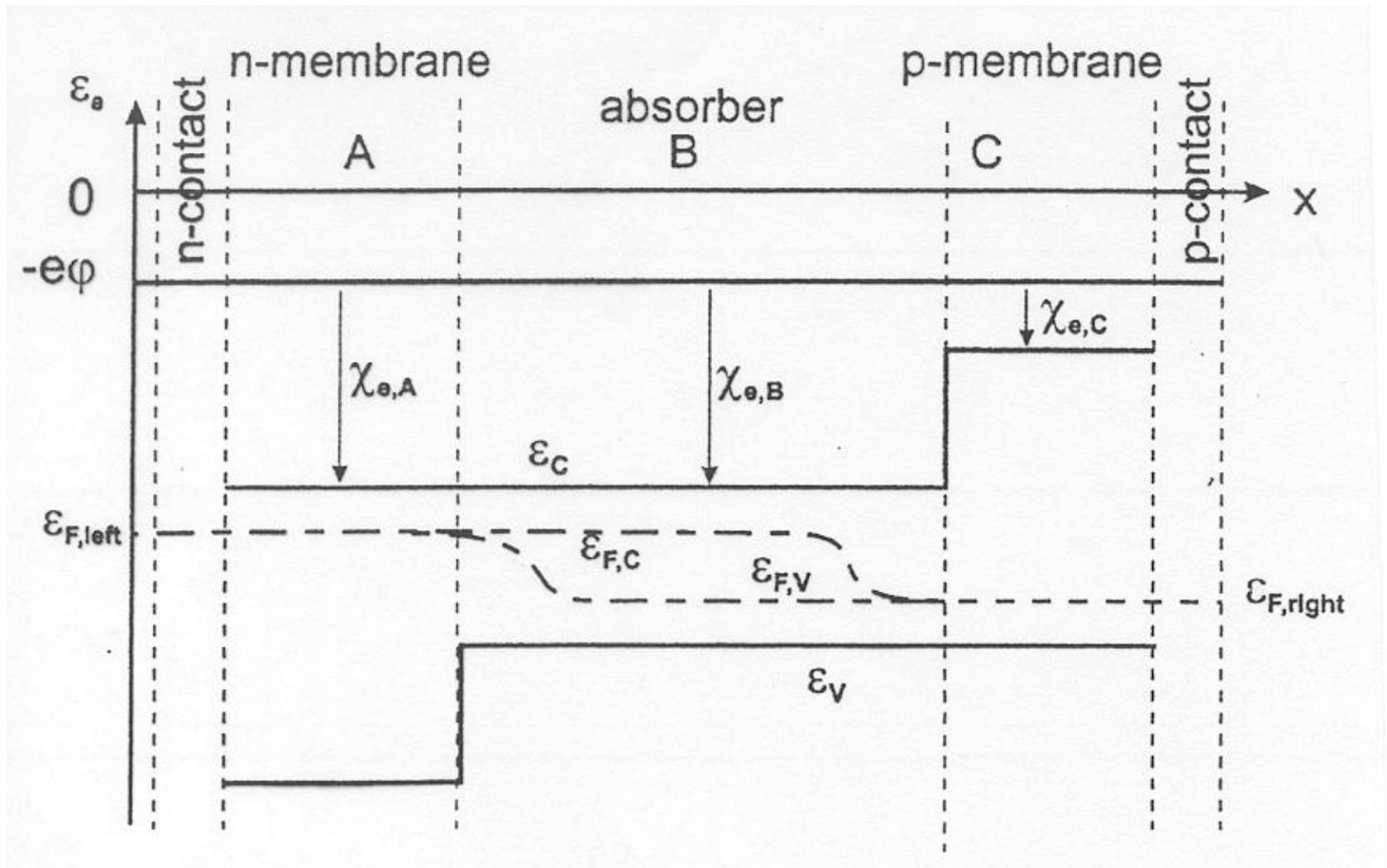
h schwer heraus, deswegen
 flüssiger Elektrolyt
 Jod Redox-Paar

Selektiver Transport von e in n-TiO₂

U: Spannung an Klemmen der Solarzelle



Wie sieht eine „Ideale Solarzellenstruktur aus?



Kontakte = semipermeable Membrane
Kontakte möglichst nah an „Absorber“

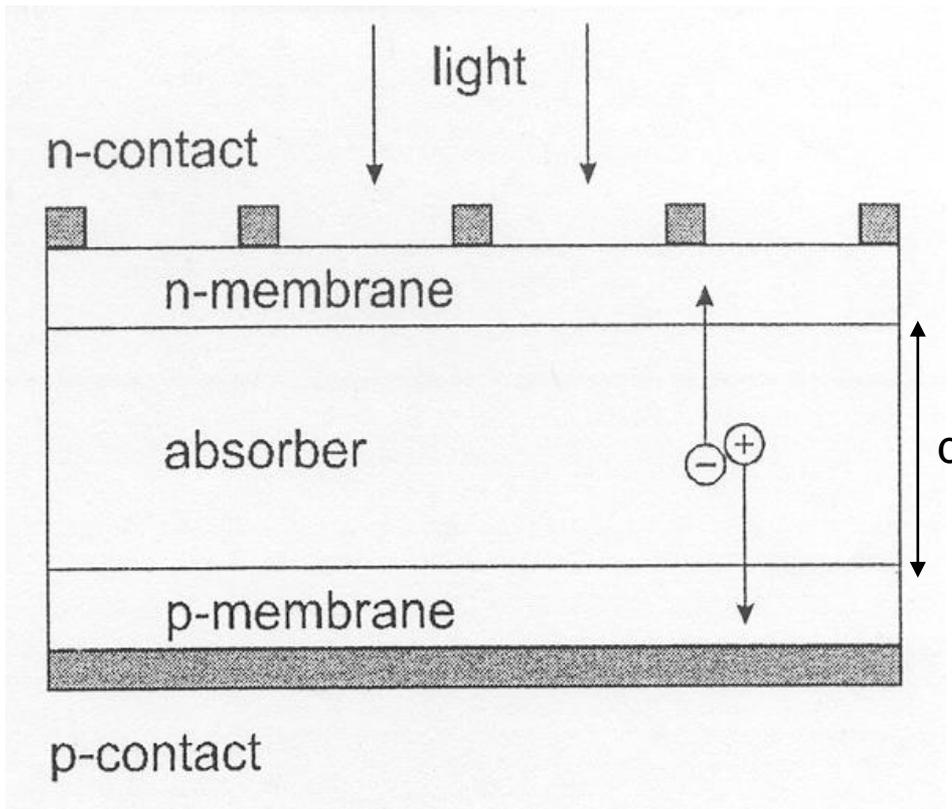
n-Membran transportiert e
p-Membran transportiert h

Bedingung für Struktur

Ausreichende Bedingung:

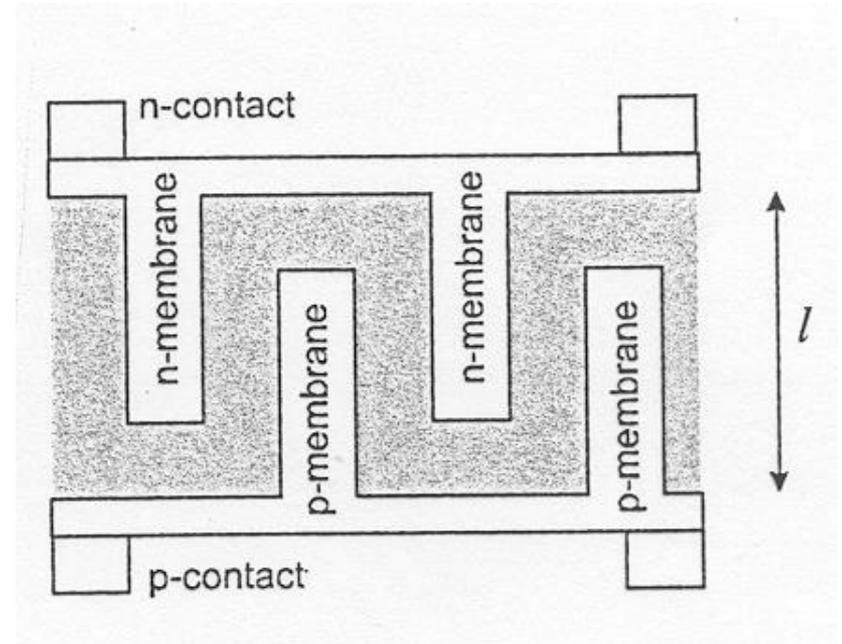
$$L_e, L_h \gg d \gg 1/\alpha$$

keine HL mit kleiner Beweglichkeit



Notwendige Bedingung:

$L_e, L_h \gg$ Abstand zwischen Membranen



Reale Zelle

→ Zell-Dicke (optischer Lichtweg) muss groß genug sein, um Photonen zu absorbieren.

→ Aber kleiner als Diffusionslänge !

⇒ leicht bei großem α

aber ⇒ großes α führt zu kleiner Minoritätenlebensdauer !
(strahlende Rekombination !)

⇒ $L > L_\alpha$ ⇒ wenn α groß ist, sehr hohe Beweglichkeit notwendig

→ für Si ⇒ optimale Dicke $\approx 100\mu\text{m}$ $L_\alpha \gg 1/\alpha$

→ Diffusionslänge muss größer sein als der Abstand zu den Membranen.

