

3. Die Physik der Solarzelle

3.1. Einleitung

Wir werden im Folgenden die Physik der kristallinen Solarzelle berechnen. Dabei folgen wir Kapitel 3 des Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Allerdings werden wir einige Herleitungen etwas detaillierter machen, da ab und an sonst etwas zu knapp dargestellt würde.

Es ist wichtig zu verstehen, daß diese Rechnungen zum Verständnis der Solarzelle kein Selbstzweck sind, obgleich die Relationen mitunter ästhetisch ansprechend sind: Tausende von Forschern in Instituten und Unternehmen verbessern kontinuierlich den Wirkungsgrad von Solarzellen. Sie folgen dabei den Leitlinien, die die folgenden Rechnungen aufzeigen.

3.2. Grundlegende Eigenschaften von Halbleitern

Kristalle sind periodisch aufgebaute Festkörper.

Die Schrödingergleichung für ein Elektron

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (3.4)$$

beschreibt die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ des Elektrons.

Im Kristall ergibt die Periodizität

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (3.4b)$$

Und das Bloch-Theorem sagt, daß die

Wellenfunktion dann geschrieben werden kann als

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.4c)$$

wobei $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$

und n das Energieniveau bezeichnet.

Der Wellenvektor \vec{k} ist für ein freies Elektron

mit dem Impuls verknüpft: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

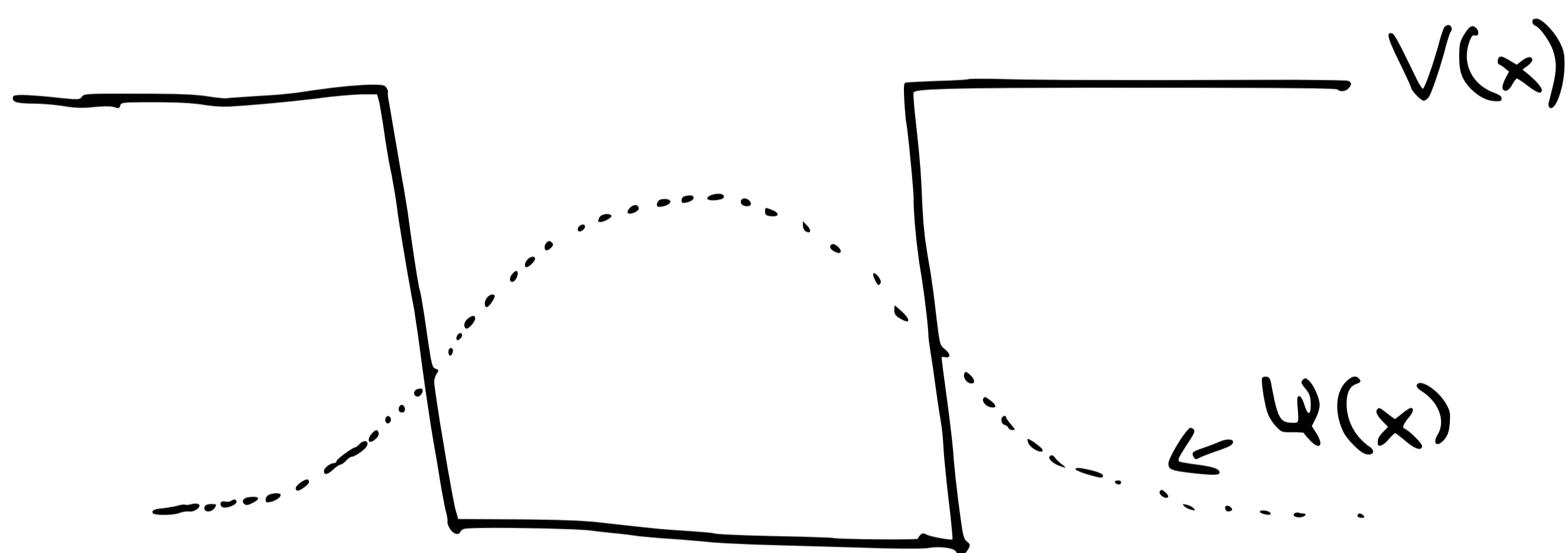
Das ist im Fall eines Festkörpers nicht zu 100%

richtig: die Größe $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ heißt dann

Kristallimpuls. Der Kristallimpuls ändert sich durch ein externes Feld, während der Wahre Impuls durch externe Felder und das periodische Feld des Kristalls beeinflusst wird.

Nichts desto trotz ist der Kristallimpuls die logische Erweiterung des Impulzbegriffes auf den Festkörper.

Sie kennen sicherlich die Lösung des einfachsten Quantenmechanischen Systems, des Potentialtopfs:



Dabei gibt es Lösungen für $\psi(x)$ mit unterschiedlichen Energie ~~Werten~~ E_n . Bringen Sie nun - wie in einem Festkörper - periodisch solche Potentialtöpfe aneinander, stellt sich ein ~~keo~~ Kontinuum von erlaubten Zuständen ψ_{nk} ein. Dabei gibt es jedoch Bereiche zwischen erlaubten Energiebändern welche nicht besetzt werden dürfen.

zu 3.2.2 Energiebänder: Mehr zu Löchern

Ich möchte kurz dem Buch von Peter Würfel folgen und das Konzept der Löcher im Valenzband besser erläutern:

Ein komplett gefülltes Band besitzt für jeden Zustand mit Impuls \vec{p}_e einen mit $-\vec{p}_e$, es findet also kein Netto-Ladungstransport statt.

Schauen wir uns nun aber ein Band an, in dem ein e^\ominus -Zustand nicht besetzt ist. Der Strom ist die Summe der Geschwindigkeiten v_e mal die Ladung der e^\ominus :

$$j = - \frac{e}{\text{Vol}} \sum_{\substack{\text{jalle besetzte} \\ \text{Zustände } i}} v_{e,i} = - \frac{e}{\text{Vol}} \underbrace{\sum_{i \in \text{alle Zustände des Bandes}} v_{e,i}}_{=0} - \left(- \frac{e}{\text{Vol}} \tilde{v}_e \right) = \frac{e}{\text{Vol}} \tilde{v}_e$$

wobei \tilde{v}_e die Geschwindigkeit des nicht besetzten e^\ominus Zustandes sein soll.

Niemand kann uns jetzt daran hindern den selben Strom mit einem voll gefüllten e^\ominus Band und einem zusätzlichen Loch mit zunächst unbekannter Ladung q_L und Geschwindigkeit \tilde{v}_L zu beschreiben.

$$j = -\frac{e}{\text{Vol}} \sum_{i \in \text{alle Zustände des Baues}} V_{e,i} + \frac{q_h}{\text{Vol}} \tilde{V}_h$$

= 0 (gefülltes Baue)

Setzen wir die beiden Ausdrücke für j nun gleich:

$$\tilde{j} = \frac{e}{\text{Vol}} \tilde{V}_e = \frac{q_h}{\text{Vol}} \tilde{V}_h$$

Nun ist die Gesamtladung eines Baues mit einem fehlenden e^- gerade dieselbe als würde man eine positive Elementarladung zu einem vollständig gefüllten Baue hinzufügen, so daß

$$\underline{\underline{q_h = +e}}$$

und aus der Gleichung für j von oben:

$$\underline{\underline{\tilde{V}_h = \tilde{V}_e}}$$

Dies bedeutet aber auch, daß die Reaktion auf ein von außen angelegtes Feld des fast voll gefüllten Baues und die des Loches gleich sind:

$$a_e = -\frac{eE}{\hbar v_F} = \frac{eE}{\hbar v_F} = a_h$$

Die effektive Masse des Loches ist demnach

$$\underline{\underline{m_p^* = -m_n^*}}$$

(Achtung: m_n^* ist hier effektive e^\ominus Masse im Valenzband!)

Da die Masse m_n^* im Valenzband negativ ist (die E-Parabel hat ja ein Maximum!), ist die effektive Masse des Loches positiv.

Dies und die Gleichheit der $\tilde{v}_e = \tilde{v}_h$ bedeutet

$$\underline{\underline{\tilde{p}_h = -\tilde{p}_e}}$$

sowie

$$\underline{\underline{E_h = -E_e}}$$

($\tilde{p}_h^2 = \tilde{p}_e^2$, aber $m_p^* = -m_n^*$)

Und es ist offensichtlich, daß die Beschreibung des fast gefüllten Valenzbandes mittels weniger Löcherzustände konzeptionell einfacher. Löcher sind aber ebenso "real" wie e^\ominus !

zu 3.2.2 Energiebänder

An den Energie-Kanten der Bänder kann man $E(p)$ als Funktion des Kristallimpulses

p Taylorreihen entwickeln:

$$E(p) = E_{\text{const}} + \frac{p^2}{2m^*}$$

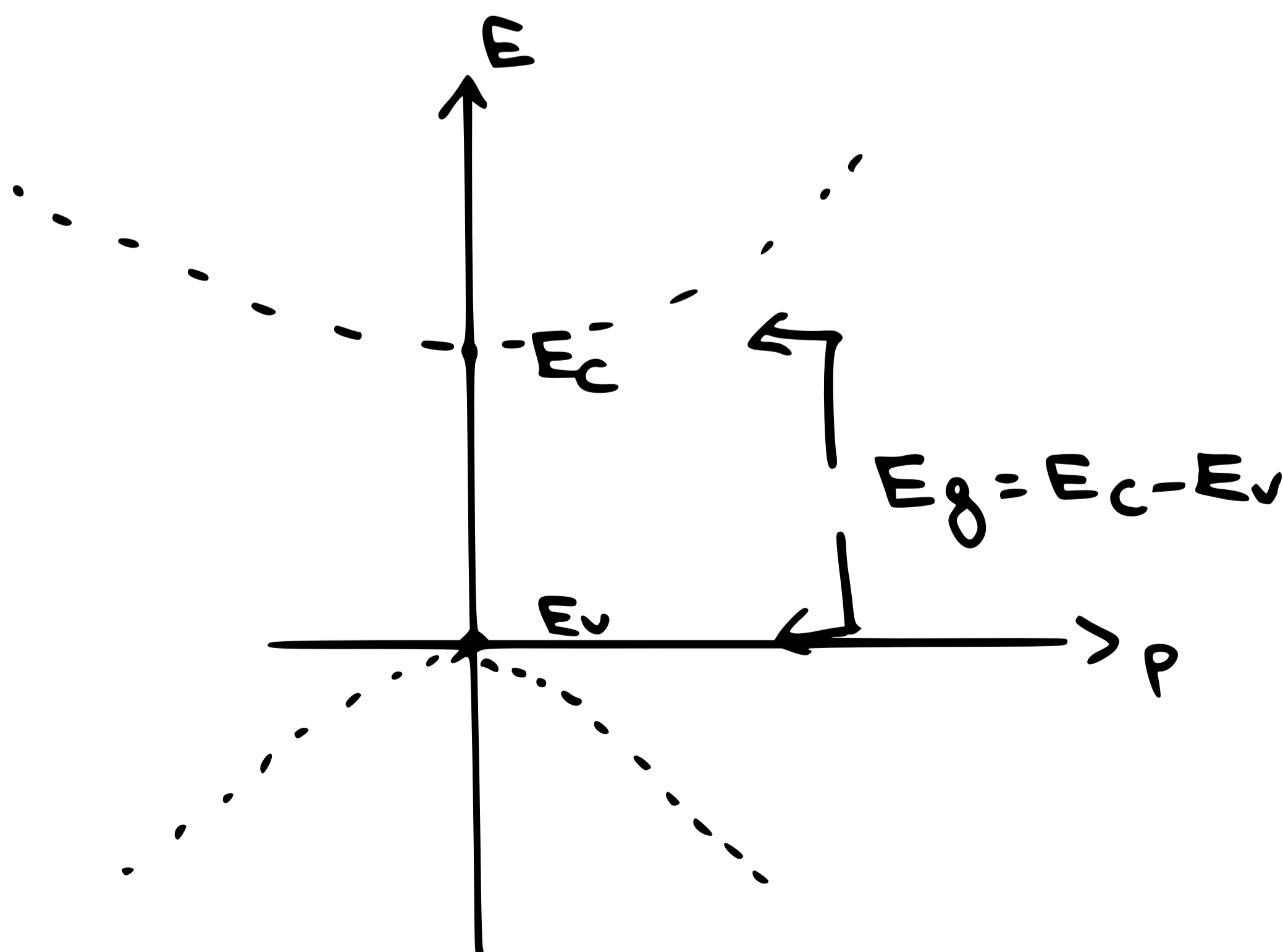
Im einfachsten Fall liegen das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes

bei gleichem p :

$$E - E_c = \frac{p^2}{2m_n^*}$$

$$E_v - E = \frac{p^2}{2m_p^*}$$

Direkte Halbleiter

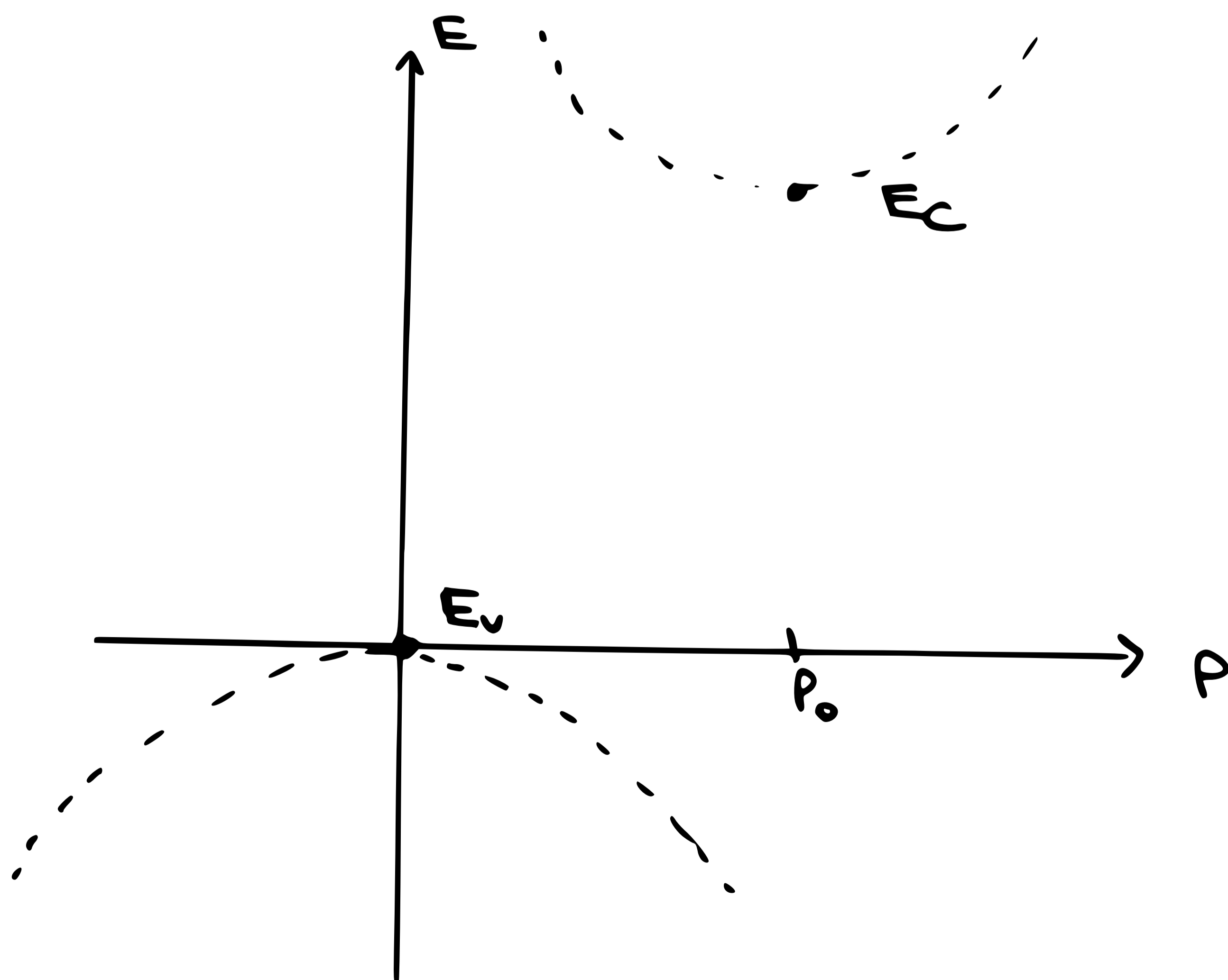


In anderen Festkörpern wie z.B. Silizium liegt das Maximum des Valenzbandes nicht beim selben p , wie das Minimum des Leitungsbandes:

$$E - E_c = \frac{(p - p_0)^2}{2m_n^*}$$

$$E_v - E = \frac{(p - p_0')^2}{2m_p^*}$$

Mit $p_0 \neq p_0'$. Diese Halbleiter heißen Indirekte Halbleiter.



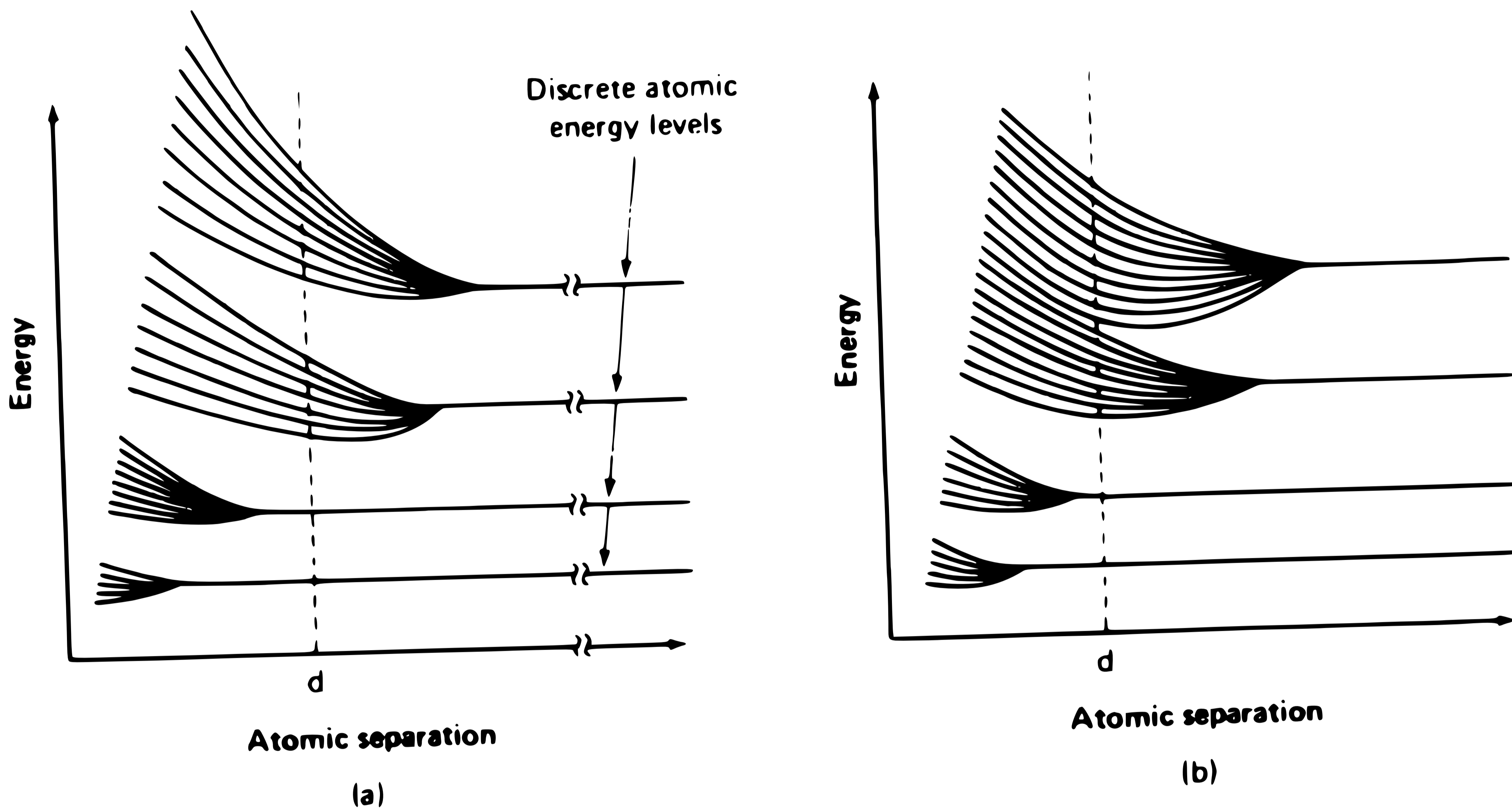
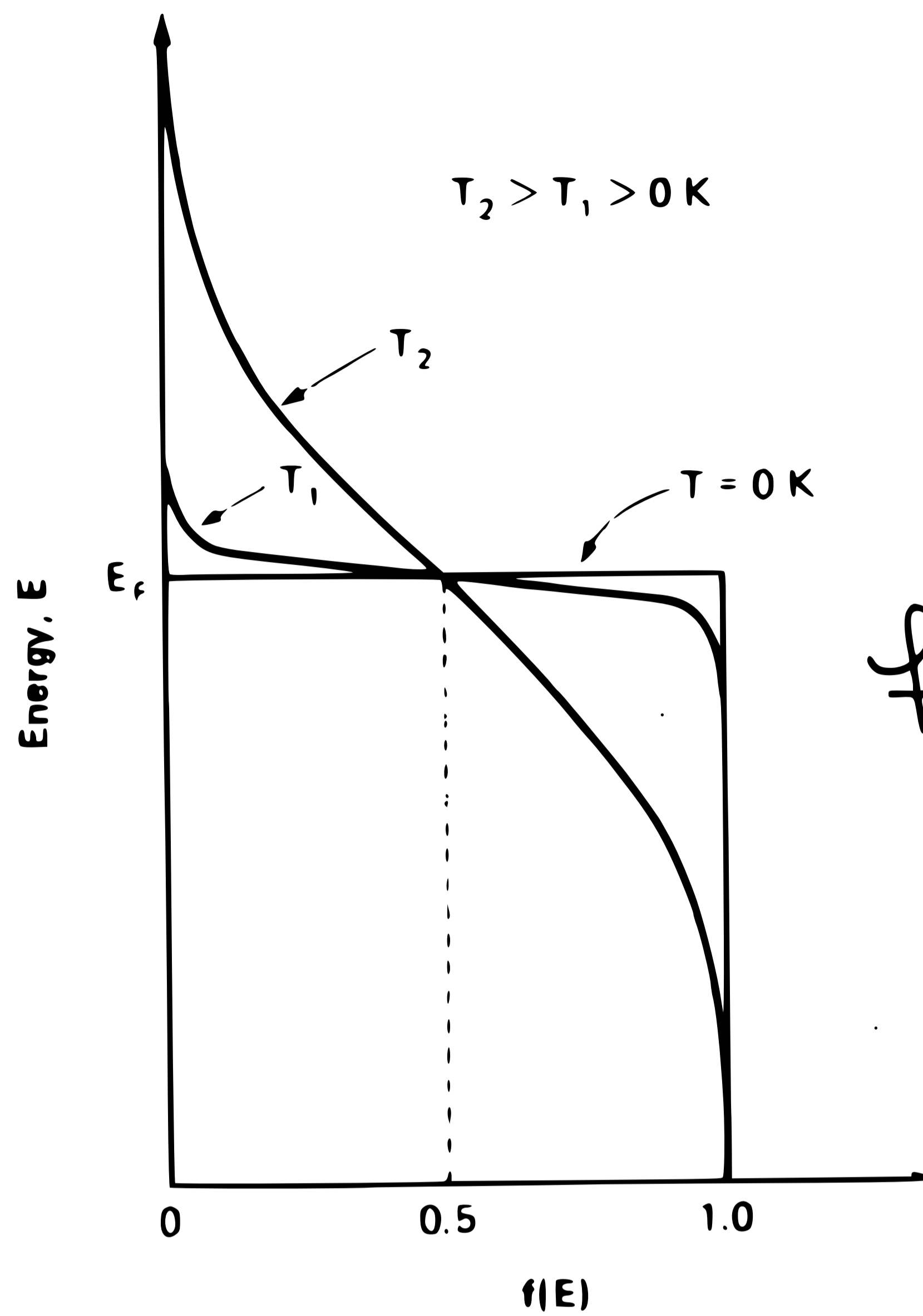


Figure 2.4. Schematic indicating how the discrete energies allowed to electrons in an isolated atom split up into bands of allowed energies when a number of similar atoms are brought together in a crystal:

- (a) For this case, d , the characteristic spacing of atoms in a crystal, is such that there are bands of energies allowed to electrons separated by bands of forbidden



$$f(E) = \left[1 + e^{(E - E_F) / kT} \right]^{-1}$$

Figure 2.5. Fermi-Dirac distribution function. States above the Fermi level, E_F , have a low probability of being occupied by electrons, whereas those below are likely to be so occupied.

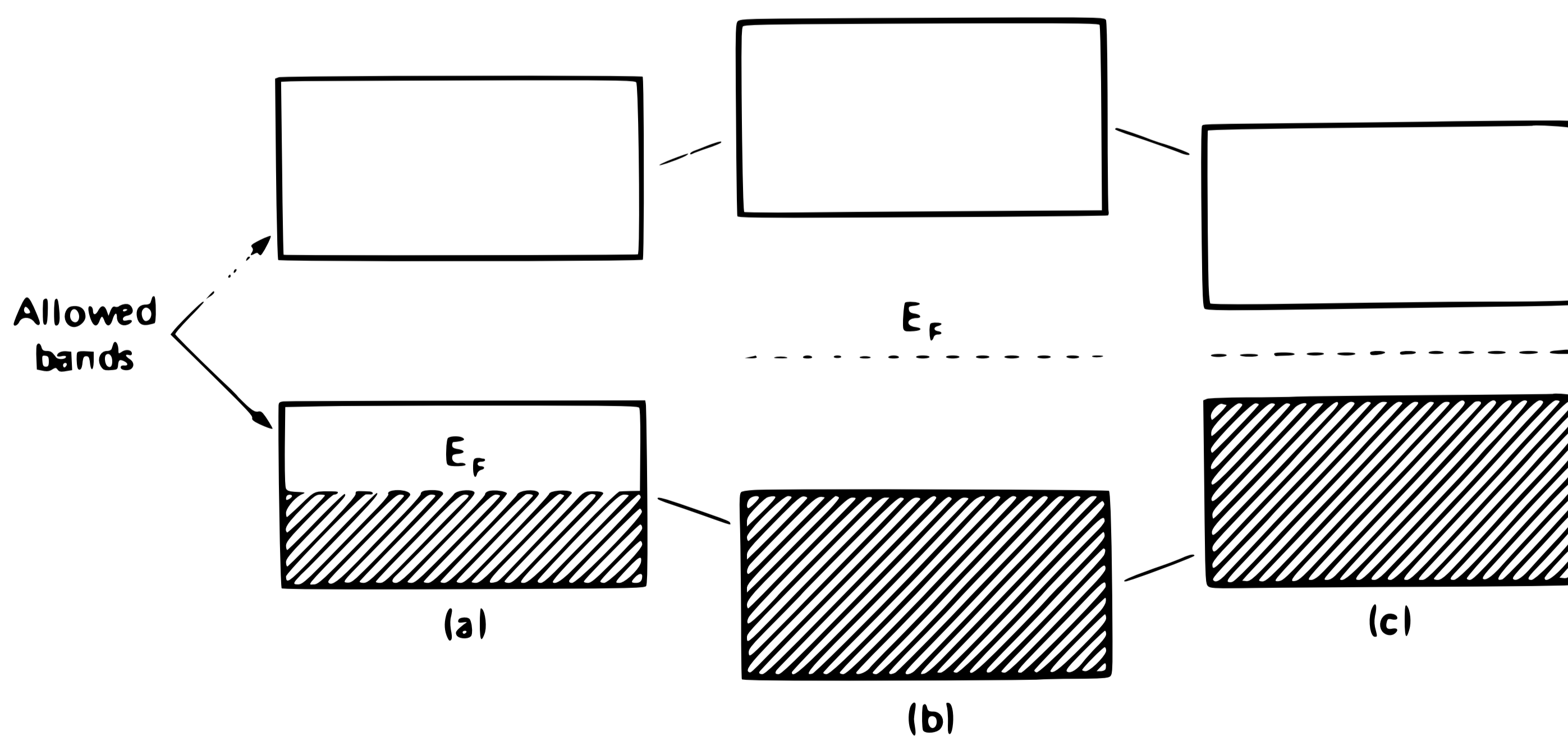


Figure 2.6. Diagrams showing the way in which allowed states are occupied by electrons in:

- (a) A metal.
- (b) An insulator.
- (c) A semiconductor.

Zu 3.2.3 Leitungsband + Valenzband Zustandsdichten

Wir wollen verstehen, wieviele e^- bei Raumtemperatur im Leitungsband des Halbleiters vorhanden sind.

Dazu ist der 1. Schritt herauszufinden, wieviele quantenmechanisch erlaubte Zustände es gibt. Man macht dies wie aus der Statistischen Physik gewohnt

unter zu Hilfeahme der Tatsache, daß an den Kanten des Leitungs- (und ^{aus} Valenzbandes) $(E-E_c) = \frac{p^2}{2m^*}$

Näherungsformel gilt. Die e^- werden in der Sprache der effektiven Masse dabei ja als frei betrachtet.

Fangen wir also an mit einem freien Teilchen in einem 1-dimensionalen Kasten der Länge 'L':

$$\frac{L}{\lambda} = n_x \quad \text{mit} \quad \lambda: \text{Wellenlänge} \\ n_x \in \mathbb{N}$$

$$\text{Da } p_x = \hbar \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{\hbar}{p_x} \quad \text{mit } p_x: \text{Kristallimpuls in } x\text{-Richtung}$$

$$\Rightarrow L p_x = h n_x$$

Und um von einer erlaubten Mode n_x zur nächsten zu kommen: $n_x \rightarrow n_x + 1$ ist eine Impulsänderung dp_x von:

$$L dp_x = h$$

notwendig.

In 3 Dimensionen demnach

$$L^3 dp_x dp_y dp_z = h^3$$

Das Impulsraumvolumen $dp_x dp_y dp_z$ für einen Einheitsquader $L=1$ ist demnach h^3 .

Jedes Tupel (n_x, n_y, n_z) bezeichnet einen erlaubten Zustand im Impulsraum, welcher h^3 Volumen einnimmt.

In Kugelkoordinaten hat ein Kugelschalen element

$$\text{das Volumen } dV_{\vec{p}} = 4\pi p^2 dp$$

(Wir interessieren uns ja nicht für p_x, p_y, p_z sondern nur für den Betrag, bzw p^2)

Da jeder Zustand mit Spin \uparrow oder \downarrow vorkommt multipliziert man dies noch mit 2 und dividiert durch h^3 um an die im Differentialen dp enthaltenen Zustände zu gelangen:

$$g_c(E) dE = \frac{2 \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3}$$

Da wir im nächsten Schritt mit E statt p als Variable rechnen werden habe ich oben schon mal $g_c(E) dE$ geschrieben und ersetze nun $p^2 dp$ auf der rechten Seite ebenfalls:

$$(E - E_c) = \frac{p^2}{2m_n^*} \rightarrow dE = \frac{p dp}{m_n^*}$$

$$\text{und } p = \sqrt{2m_n^*(E - E_c)}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow p^2 dp &= p^2 \frac{m_n^*}{p} dE = p m_n^* dE \\ &= \sqrt{2} m_n^{*3/2} \cdot \sqrt{E - E_c} dE \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow g_c(E) dE &= \frac{8\pi}{L^3} \sqrt{2} m_n^*{}^{3/2} \sqrt{E-E_c} dE \\
&= \frac{8\pi \cdot \sqrt{2}}{L^3 \cdot (2\pi)^3} m_n^*{}^{3/2} \sqrt{E-E_c} dE \\
&= \frac{m_n^* \sqrt{2m_n^* (E-E_c)}}{\pi^2 L^3} dE
\end{aligned}$$

Was Glu. (3.7) entspricht. Analog erhält
 man den Ausdruck für das Valenzband, Glu. (3.8).

zu 3.2.4. Gleichgewichtskonzentration

Wir berechnen im Detail die Konzentration n_0 der e^- im Leitungsband ($\frac{\#}{\text{cm}^3}$):

$$n_0 = \int_{E_c}^{E_c^{\max}} f(E) g_c(E) dE$$

Bei Raumtemperatur ist offensichtlich $E_c - E_F \gg kT$, da der Halbleiter sonst ja sehr gut leiten würde.

Daher $f(E) = [1 + e^{(E - E_F)/kT}]^{-1} \approx e^{-(E - E_F)/kT}$

Und da $f(E)$ exponentiell $\rightarrow 0$ für $E \rightarrow \infty$, kann in guter Näherung $E_c^{\max} = \infty$ gesetzt werden. Somit

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} dE \frac{m_n^*{}^{3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c} e^{(E_F - E)/kT}$$

$$= \frac{\sqrt{2} m_n^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{E_F/kT} \int_{E_c}^{\infty} dE \sqrt{E - E_c} e^{-E/kT}$$

Substituiere $x \equiv \frac{E - E_c}{kT} \Rightarrow dx = \frac{dE}{kT}$

$$\Rightarrow n_0 = \frac{\sqrt{2} m_n^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{(E_F - E_c)/kT} \int_{E_c}^{\infty} dE \sqrt{E - E_c} e^{-(E - E_c)/kT}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} (m_n^* kT)^{3/2} e^{(E_F - E_c)/kT} \underbrace{\int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x}}_{= \frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

$$\Rightarrow n_0 = \underbrace{2 \left(\frac{m_n^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}}_{N_c} e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}}$$

$$= N_c e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}}$$

Wobei N_c bei gegebener Temperatur eine Konstante ist, nämlich die effektive Dichte der Zustände im Leitungsband.

Angabe gilt für das Valenzband.

Besetzung des Leitungsbandes

- $N(E) = \text{const.} \sqrt{E - E_c}$
- $n = \text{Anzahl der } e^- \text{ im Leitungsband} = \int_{E_c}^{E_c^{\text{max}}} f(E) N(E) dE$
- $\Rightarrow n = N_c e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}}$
- \Rightarrow # Löcher im Valenzband: $p = N_v e^{-\frac{E_v - E_F}{kT}}$

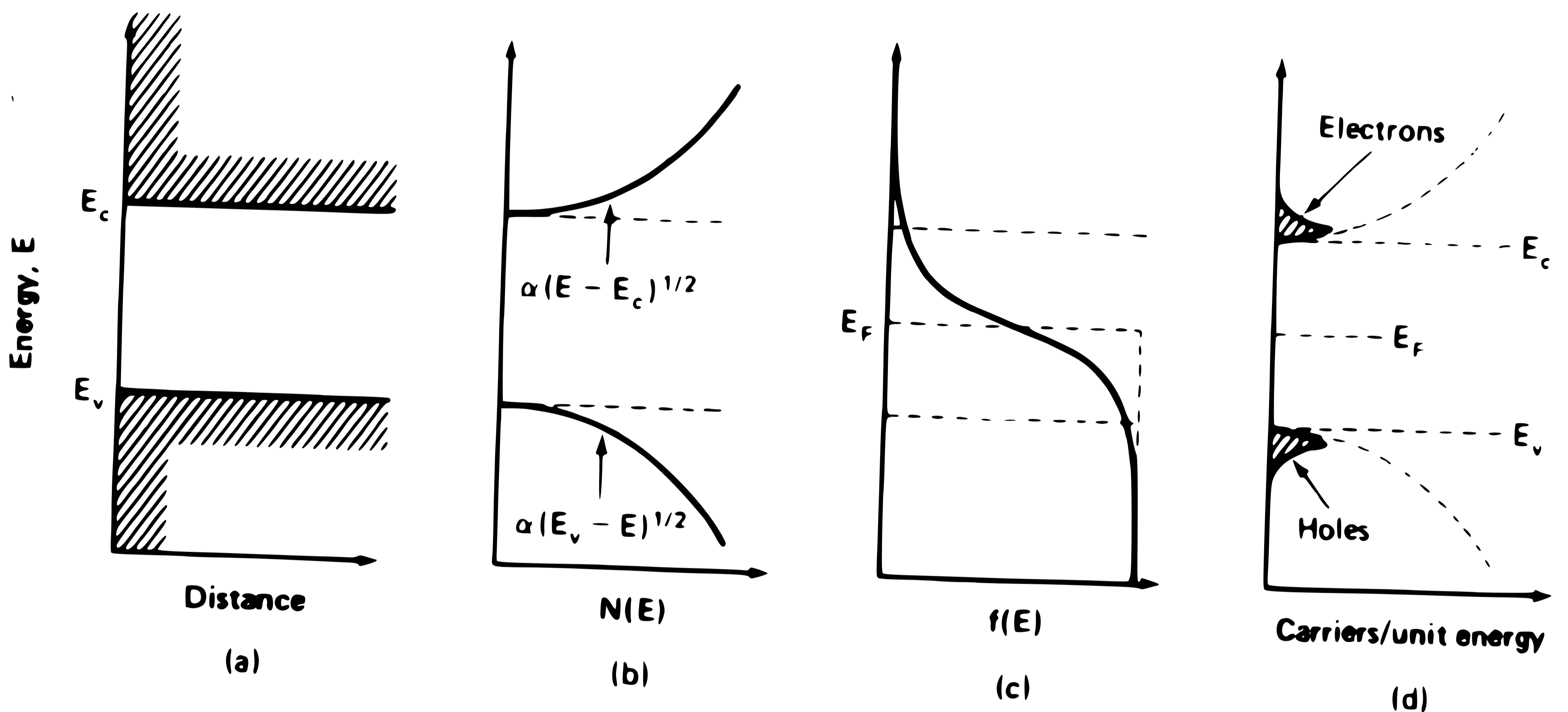


Figure 2.10. (a) Band representation of a semiconductor. (b) Corresponding energy density of allowed states for electrons. (c) Probability of occupation of these states. (d) Resulting energy distribution of electrons and holes. Note that most are clustered near the edge of the respective band.

- ideales Halbleiter: $n = p \equiv n_i \leftarrow$ intrinsische Konzentration
- $n \cdot p = n_i^2 = N_c N_v e^{(E_v - E_c)/kT} \equiv N_c N_v e^{-E_g/kT}$
- $n = p \Rightarrow E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c}$