

Institut für Schicht- und Ionentechnik

*Optoelektronisches Verhalten
von Dünnschichtbauelementen
aus amorphem und mikrokristallinem
Silizium*

Jürgen Zimmer

**Optoelektronisches Verhalten
von Dünnschichtbauelementen
aus amorphem und mikrokristallinem
Silizium**

Jürgen Zimmer

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3683
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3683
D 91 (Diss. Techn. Univ. München, 1999)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Abstract

Aim of this work was a detailed investigation of the optoelectronic properties of pin thin film devices based on amorphous and microcrystalline silicon for photovoltaic and sensor application. The influence of the spatial distribution as well as the charge state of the defect states within the i-layer on the device performance is demonstrated and explained by means of the temperature and illumination level dependence of the solar cell behavior. Thereby numerical simulations are compared with experimental results and show a good agreement. The gained knowledge is transferred on the investigation of new absorber materials like amorphous silicon-germanium alloys (a-SiGe:H) and microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$). The application of a-SiGe:H as a material for the absorption layer offers the possibility for a variation of the band gap as a function of depth. Besides the optical properties also the electronic behavior differs significantly with varying band gap grading. A comparison of the experimentally observed current-voltage (I/V) behavior with simulated data reveals crucial differences in the spatial distribution of the defect states as a function of the band gap design. Therefore, the transport and recombination behavior varies significantly. The device modeling enabled the development of a band gap design that shows a better extraction of photo generated carriers and a lower sensitivity with regard to light induced degradation. The theoretical prediction was confirmed in the experiment. Due to its electronic properties a-SiGe:H is also suitable for sensor application. By comparison of the experimental and simulated bias voltage and bias illumination dependent collection efficiency the operation principle of a color sensitive p-i-i-n structure with a specially designed band gap profile is discussed. Furthermore, the optoelectronic behavior of laterally-structured a-SiGe:H pin solar cells showing a lateral modulation of the thickness of the front contact layer is investigated by two-dimensional simulations. The modeling results reveal a laterally inhomogeneous distribution of the carrier generation and electric field strength, giving rise to advantageous optoelectronic properties. Moreover, the transport and recombination behavior of pin solar cells with a microcrystalline ($\mu\text{c-Si:H}$) absorption layer is investigated. A comparison of simulated and experimentally determined data (dark and illuminated I/V-behavior, bias voltage and bias light dependent quantum efficiency) suggests a microstructure of the $\mu\text{c-Si:H}$ material consisting of (perfect) crystalline grains surrounded by defect rich grain boundaries. Amorphous phase can be distributed between the crystalline columns or arranged in clusters within the material without having a significant influence on the electronic transport.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Amorphes hydrogeniertes Silizium (a-Si:H)	4
2.1 Die elektronische Struktur von a-Si:H	4
2.2 Modellierung der Zustandsdichte in a-Si:H	5
2.3 Optische Eigenschaften von a-Si:H	9
2.4 Beschreibung des Ladungsträgertransports	11
3. a-Si:H pin Solarzellen	14
3.1 Aufbau von pin Solarzellen	16
3.2 Optische Eigenschaften	17
3.3 Charakterisierungsgrößen	20
3.4 Numerische Modellierung von a-Si:H p-i-n Solarzellen.	25
3.5 Temperaturabhängigkeit der Solarzellenparameter	33
4. a-SiGe:H pin Solarzellen	40
4.1 Optische Eigenschaften	41
4.2 Elektronische Eigenschaften.	42
4.3 Parametrisierung der elektronischen Eigenschaften	43
4.4 V-Gradierung der Absorberschicht	45
4.4.1 Optische Eigenschaften.	47
4.4.2 Elektrische Eigenschaften im ungealterten Zustand	49
4.4.3 Elektrisches Verhalten nach Lichtalterung	61
4.5 U-Gradierung der Absorberschicht	69
4.6 Alternative Gradierungen: W-Gradierung der Absorberschicht	72
5. Funktionsweise von farbselektiven p-i-i-i-n Dioden	79
5.1 Struktur der p-i-i-i-n farbselektiven Dioden.	80
5.2 Optische Eigenschaften	83
5.3 Elektronische Eigenschaften.	86

6. Optoelektronische Eigenschaften von periodisch lateral-strukturierten pin Solarzellen auf der Basis von a-Si:H	96
6.1 Optische Eigenschaften	98
6.2 Elektronische Eigenschaften	111
7. Elektronischer Transport in pin Solarzellen auf Basis von mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$)	120
7.1 Wachstum und Struktur von $\mu\text{c-Si:H}$	121
7.2 Modellierung von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden	125
7.2.1 Numerische Beschreibung	125
7.2.2 Modellierung der physikalischen Eigenschaften	128
7.3 I/V - Verhalten von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzellen	131
7.4 Einfluß des p/i-Interfaces auf das I/U - Verhalten von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden	148
Zusammenfassung	153
Ausblick	155
Literaturverzeichnis	157
Anhang	
A1 Wichtige verwendete Eingangsparameter	168
A2 Dielektrische Konstanten der wichtigsten Materialien für die optische Modellierung	170
Variablendeklaration	172
Danksagung	

Kapitel 1

Einleitung

Hydrogeniertes amorphes Silizium (a-Si:H) hat sich zu einem Material für vielseitige optoelektronische Anwendungen entwickelt. a-Si:H weist im Vergleich zum kristallinen Silizium eine sehr hohe Lichtabsorption auf und lässt sich großflächig und kostengünstig z.B. durch plasmaunterstützte chemische Gasphasendeposition (plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) auf verschiedensten Substraten herstellen, was das Material sehr interessant macht. Voraussetzung für den industriellen Einsatz von a-Si:H war seine Dotierbarkeit, die vor fast 30 Jahren von Chittick et al. [Chittick 69] demonstriert wurde. Kurz danach wurde von Carlson [Carlson 76] die erste funktionsfähige pin Solarzelle präsentiert, deren Weiterentwicklung bis heute andauert und in jüngster Zeit zu einem Wirkungsgrad von 15.2 % für eine Tripelsolarzelle [Yang 98] geführt hat. Neben der Photovoltaik hat a-Si:H aber auch als Basismaterial für Dünnschichtfeldeffekttransistoren (TFT's) ([Berkel 92], [Hack 92]) zur Ansteuerung von Flüssigkristallanzeigen in Flachbildschirmen und in Form von optischen Detektoren in der Informationstechnologie und Sensorik Einzug gefunden.

Die Entwicklung von Dünnschichtbauelementen mit ganz spezifischen Eigenschaften ist mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden. Die Bauelementmodellierung mittels numerischer Simulation kann - ein "vernünftiges" Modell vorausgesetzt - durch Einblicke in das optoelektronische Verhalten, das sich experimentellen Methoden nur sehr schwierig bis gar nicht erschließt, wichtige Informationen zur Funktionsweise liefern und somit zu einer Beschleunigung des Entwicklungsprozesses beitragen. Insbesondere beim Einsatz neuer, für die Photovoltaik und Sensorik vielversprechender Materialien, wie z.B. amorphe Silizium-Germanium-Legierungen oder mikrokristallines Silizium, werden für eine gezielte Bauelemententwicklung fundierte Kenntnisse des Transport- und Rekombinationsverhaltens benötigt, die mit Hilfe der Modellierung gewonnen werden können.

Ziel der numerischen Simulation ist die Reduzierung der komplexen physikalischen Vorgänge im Bauelement durch einfache Modelle auf die wesentlichen Mechanismen, um ein beobachtetes Verhalten qualitativ und auch quantitativ wiedergeben zu können und somit ein

Verständnis für die physikalischen Zusammenhänge zu gewinnen. Dabei ist die Nähe zum Experiment ein fester Bestandteil der Modellierung, da nur mit realistischen (experimentell fundierten) optischen sowie elektronischen Eingangsgrößen eine realistische und aussagekräftige Bauelementbeschreibung erfolgen kann. Sie verbindet somit die Materialeigenschaften mit den sich im Bauelement beispielsweise aufgrund von Grenzflächenzuständen einstellenden Device-Eigenschaften.

Im Gegensatz zu manch anderen Arbeitsgruppen geht es in dieser Arbeit nicht darum, exzellente Fits an *ein* Experiment durch geschickte Variation von Eingangsparametern zu erreichen, vielmehr sollen wesentliche Tendenzen des Verhaltens von ganzen Proben- bzw. Experimentserien (z.B. i-Schichtdickenvariation, Temperaturabhängigkeit, unterschiedliche Bandgradierungen der i-Schicht u.v.m.) quali(NTI)tativ mit *einem* Parametersatz beschrieben werden können, um über ein tieferes Verständnis Kriterien für eine weitere Optimierung der Dünnschichtbauelemente zu finden.

Die vorliegende Arbeit wird in enger Anlehnung an experimentelle Ergebnisse die optoelektronischen Eigenschaften von pin Strukturen aus unterschiedlichen Materialien (a-Si:H, a-SiGe:H und μ c-Si:H) vorstellen und mit Hilfe der Modellierung der Bauelemente wichtige Informationen über das Transport- und Rekombinationsverhalten geben.

Nach einer kurzen Diskussion der physikalischen Grundlagen in Kapitel 2 sollen in Kapitel 3 die wesentlichen Eigenschaften von a-Si:H pin Solarzellen dargestellt werden. Anhand des Dunkel- und Hellverhaltens bei verschiedenen Temperaturen und Beleuchtungsintensitäten wird das überaus komplexe Verhalten der pin Strukturen aus amorphem Silizium diskutiert. Mit diesen Kenntnissen kann in Kapitel 4 das optoelektronische Verhalten von a-SiGe:H pin Strukturen mit bandlückengradierter Absorberschicht, die in Stapelsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad eingesetzt werden, besser verstanden werden. Darüber hinaus wird demonstriert, wie die gewonnenen Erkenntnisse in ein verbessertes Bandlückendesign für vorteilhaftere elektronische Solarzeleigenschaften umgesetzt werden können. In Kapitel 5 wird als weiteres Dünnschichtbauelement auf Basis von amorphen Silizium-Legierungen eine farbselektive p-i-i-n Diode vorgestellt. Mit einer Diskussion der experimentellen und simulierten optoelektronischen Eigenschaften wird das Bauelement beschrieben und seine generelle Funktionsweise erläutert. Kapitel 6 beschäftigt sich mit den optoelektronischen Eigenschaften von periodisch lateral strukturierten pin Solarzellen auf Basis von amorphen Silizium-Legierungen. Dieser Zelltyp nach Nebel und Stutzmann [Nebel 96] besitzt Kontaktschichten mit lateral modulierter Dicke. Daraus ergeben sich im Vergleich zu einer flachen Struktur geänderte optische und elektronische Eigenschaften, die im Rahmen von 2D optoelektronischen Simulationen genauer untersucht werden. Die daraus resultierenden Ergebnisse, insbesondere des elektronischen Verhaltens, sind prinzipiell auf das von

Ergebnisse, insbesondere des elektronischen Verhaltens, sind prinzipiell auf das von Solarzellen auf Basis von amorphen Silizium-Legierungen übertragbar, die auf rauhem TCO deponiert wurden. Kapitel 7 behandelt pin Solarzellen mit einer Absorberschicht aus mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$), einem weiteren vielversprechenden Material für die Sensorik und Photovoltaik. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten für langwelliges Licht eignet sich $\mu\text{c-Si:H}$ für den Einsatz als Bottomzellen in Stapelsolarzellen. Pin Strukturen auf Basis von mikrokristallinem Silizium wurden schon mit einem Wirkungsgrad von bis zu 10.2 % [Yamamoto 98] hergestellt und weisen im Gegensatz zu amorphen Strukturen nahezu keine Lichtdegradation auf. Mit $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Stapelsolarzellen hat man schon einen stabilisierten Wirkungsgrad von 12.0 % [Meier 98] realisiert, was das photovoltaische Potential dieser Materialklasse demonstriert. Mittels 2D numerischer Simulation wird der anisotropen Mikrostruktur des $\mu\text{c-Si:H}$ Materials Rechnung getragen und aus dem Vergleich des experimentellen und simulierten Strom/Spannungs-Verhaltens Rückschlüsse auf den Ladungsträgertransport und eine mögliche Mikrostruktur gezogen.

Kapitel 2

Amorphes hydrogeniertes Silizium (a-Si:H)

In diesem Kapitel soll die für Bauelemente so wichtige Zustandsdichte und deren Modellierung sowie die optischen Eigenschaften von amorphem Silizium kurz beschrieben werden. Ausführlich diskutiert wird die Physik von a-Si:H beispielsweise in den Lehrbüchern von Overhof [Overhof 89] Madan [Madan 88] Street [Street 91] und Luft [Luft 93]. Ferner soll auf den Algorithmus zur Lösung der Halbleitergleichungen für die numerische Modellierung von Bauelementen eingegangen werden.

2.1 Die elektronische Struktur von a-Si:H

Amorphes Silizium (a-Si) besitzt im Gegensatz zu seinem kristallinen Pendant eine unperiodische Struktur. Bei gleicher Nahordnung findet man beim amorphem Silizium eine Variation der Bindungswinkel und -längen, die zu Verspannungen im Netzwerk führen. Durch ein Aufbrechen von schwachen Si-Si-Bindungen kann das Netzwerk relaxieren. Als Folge dessen entstehen an den aufgebrochenen Bindungen freie Valenzen, sog. "dangling bonds", die lokalisierte Zustände (Defektzustände) innerhalb der Bandlücke zwischen den ausgedehnten Zuständen des Leitungs- und des Valenzbandes ausbilden. Die Dichte an dangling bonds in reinem a-Si beträgt ca. $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, was das Material für elektronische Zwecke nutzlos macht. Atomarer Wasserstoff kann jedoch die dangling bonds effektiv passivieren und macht durch eine Verringerung der Defektdichte auf ca. $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ das hydrogenierte amorphe Silizium (a-Si:H) zu einem optoelektronisch interessanten Material. Aufgrund der reduzierten Defektdichte ist auch eine gezielte Dotierung von a-Si:H möglich [Spear 75], was eine wichtige Voraussetzung zur Realisierung von optoelektronischen Bauelementen ist. Der Wasserstoffgehalt von a-Si:H beträgt ca. 10 Atomprozent, also mehr als etwa 10^{21} cm^{-3} , was ungefähr der 100-fachen Menge entspricht, die zur Passivierung der Dangling-Bond Zustände nötig wäre. Zusätzlich zu den Dangling-Bond - Zuständen in der Bandlücke führen die variierenden Bindungswinkel und -längen und die daraus resultierenden Potentialfluktuationen zu elektronischen Zuständen mit einer von den Bandkanten

exponentiell zur Bandmitte hin abfallenden Zustandsdichte mit lokalisierten Zuständen, den sogenannten Bandausläufern ("tails"). Da die elektronische Struktur eines Halbleiters durch die Nahordnung maßgeblich bestimmt wird [Ioffe 60], weisen amorphe und kristalline Halbleiter eine ähnliche Zustandsdichte auf. Für kristalline Materialien findet man scharfe Bandkanten zum Valenz- und Leitungsband hin, wohingegen bei amorphen Halbleitern von Beweglichkeitskanten gesprochen wird, die dem Übergang von lokalisierten Zuständen in der Bandmitte zu den delokalisierten Zuständen in den Bändern entsprechen [Cohen 69].

2.2 Modellierung der Zustandsdichte in a-Si:H

Das Standardmodell

Das Modell für die Zustandsdichte amorpher Halbleiter nach Mott und Davis [Mott 79], das sogenannte "Standardmodell", geht von einer der kristallinen sehr ähnlichen Zustandsdichte aus. Zwischen den delokalisierten Zuständen des Valenz- und Leitungsbandes befinden sich aufgrund von struktureller Unordnung im Bereich der Bandmitte lokalisierte Zustände. Diese Defektzustände können entweder mit keinem, einem oder zwei Elektronen besetzt werden, so daß je nach Lage des Fermi-niveaus die Defekte positiv (D^+), neutral (D^0) oder negativ (D^-) geladen sind. Aufgrund der Coulombabstoßung ist der D^- -Zustand um eine positive Korrelationsenergie U ($U = 0.3 - 0.4$ eV) gegenüber der energetischen Lage des D^+ - und D^0 -Zustands zur Leitungsbandkante hin verschoben. Die Zustandsdichte wird dabei so angenommen, daß sich für intrinsisches a-Si:H ($E_G = 1.7 - 1.8$ eV) eine Lage des Fermi-niveaus von ca. 0.8 eV unterhalb der Leitungsbandkante ergibt, so daß der n-leitende Charakter von nominell undotiertem Material auch in den Simulationen berücksichtigt wird.

Den ersten numerischen Simulationsmodellen zur Beschreibung von a-Si:H pin-Solarzellen lag dieses Standardmodell zugrunde [Hack 85, Schwartz 84], mit dem wesentliche experimentelle Ergebnisse gut wiedergegeben werden konnten. Allerdings können Simulationen beispielsweise des temperaturabhängigen Dunkelverhaltens oder der temperaturabhängigen Quanteneffizienz, die mit dem Standardmodell durchgeführt wurden, nicht in Einklang mit dem Experiment gebracht werden [Eickhoff 95, Stiebig 97]. Entscheidende Fortschritte in der numerischen Beschreibung gelangen mit einer Defektverteilung in Anlehnung an das Defektpool-Modell, welches den numerischen Simulationen dieser Arbeit zugrunde liegt und im folgenden kurz erläutert werden soll.

Das Defektpool-Modell

In den letzten Jahren entwickelte sich aus der "starren" Beschreibung der Defektverteilung nach dem Standardmodell eine Beschreibung im Rahmen eines thermodynamischen Gleichgewichtsansatzes ([Winer 88, Schumm 91, Powell 93]). Dabei wird die Defektbildung als Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Aufbrechen und Ausbilden von schwachen Si-Si Bindungen verstanden. Das System kann im thermodynamischen Gleichgewicht auf eine Verteilung von potentiellen Defektzuständen, dem sogenannten Defektpool zurückgreifen.

Zur Abschätzung der Defektenergien, die sich aus der Annahme eines Defektpools ergeben, wird angenommen, daß die Defekte aus dem Aufbrechen von schwachen Bindungen gebildet werden. Dies entspricht dem Ansatz von Stutzmann [Stutzmann 89], der mit seinem weak bond dangling bond Konversionsmodell die Defektbildung als ein Aufbrechen von schwachen Si-Si-Bindungen, die vorwiegend Zuständen des Valenzbandtails entsprechen, beschreibt. Oberhalb eines bestimmten Demarkationsniveaus ist die Energie, die notwendig ist, um verspannte Bindungen aufzubrechen, geringer als der Energiegewinn der damit verbundenen Netzwerkrelaxation. Es kann somit für schwache Si-Si-Bindungen energetisch günstiger sein, in Dangling-Bonds zu konvertieren. Die Energie U , die zur Bildung von Defekten (D^0 , D^+ , D^-) aus dem Aufbrechen von schwachen Si-Si-Bindungen bei E_{wb} nötig ist, geht aus Abb. 2.1 hervor:

$$\begin{aligned} U^0 &= E_D - E_{wb} \\ U^+ &= U^0 - (E_D - E_f) = E_f - E_{wb} \\ U^- &= U^0 - (E_f - E_D) + U_{Korr} = 2E_D - E_{wb} - E_f + U_{Korr} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

wobei U_{Korr} die Korrelationsenergie bezeichnet, die die energetische Verschiebung aufgrund der Coulombabstoßung, verursacht durch Doppelbesetzung eines Defektes, beschreibt. Beim Defektpool-Modell werden auch noch Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt, bei denen der Einfluß von Wasserstoff auf das Aufbrechen von schwachen Si-Si-Bindungen eine Rolle spielt. Aus den Bilanzgleichungen (Gl. 2.1) geht hervor, daß die Bildungsenergie und somit die Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung von geladenen Defekten von der Lage des Fermi-niveaus abhängt.

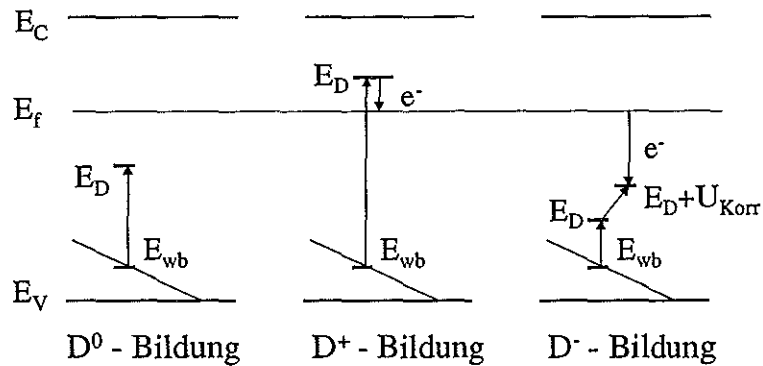


Abb. 2.1: Elektronische Energiebeiträge bei der Bildung von Defekten aus schwachen Si-Si-Bindungen (weak bonds).

Im Rahmen eines thermischen Gleichgewichtsmodells [Bar-Yam 86] ergibt sich im Gegensatz zum Standardmodell auch eine Abhängigkeit der energetischen Position der Defekte vom Fermi-niveau. Die Bildungsenergie eines Defektes ist am geringsten, wenn die Differenz zwischen der Fermi- und der Defektenergie möglichst groß ist. Für n-leitendes a-Si:H mit einem Fermi-niveau nahe der Leitungsbandkante ist der Energiegewinn ($E_f - E_D$) maximal, wenn die D^- - Defekte in der unteren Hälfte der Bandlücke entstehen. Für p-leitendes Material ist die Bildungsenergie minimal, wenn sich die D^+ - Defekte in der oberen Hälfte der Bandlücke befinden. Dementsprechend ist die Bildungsenergie für die D^+ (D^-)-Defekte für n (p) - leitendes Material sehr hoch, so daß deren Konzentration sehr gering ist. Daraus resultiert die Existenz von drei Defektbändern (Defektpeaks), jeweils eines in der unteren Hälfte (D^n), in der Mitte (D^i) und in der oberen Hälfte (D^p) der Bandlücke. Der energetische Abstand der D^p - und D^n - Defektzustände wird mit der Separationsenergie ($U_{Separation}$) charakterisiert. Aufgrund des amphoteren Charakters der Dangling Bonds ist die Anzahl der geladenen Zustände D^p und D^n dann gleich, wenn das Fermi-niveau $U_{Korr}/2$ oberhalb der Bandmitte lokalisiert ist. Untersuchungen von intrinsischen amorphen Legierungen auf Basis von a-Si:H mit einer Bandlücke von 1.1 eV bis 2.0 eV haben gezeigt, daß das Fermi-niveau dieser Schichten ca. 0.1 eV oberhalb der Bandmitte liegt, was diese Aussagen untermauert [Carius 98]. Der Ansatz von Gaußverteilungen statt eines diskreten Niveaus zur Beschreibung des Defektpools ergibt sich aus den Bindungswinkelfluktuationen des amorphen Netzwerks.

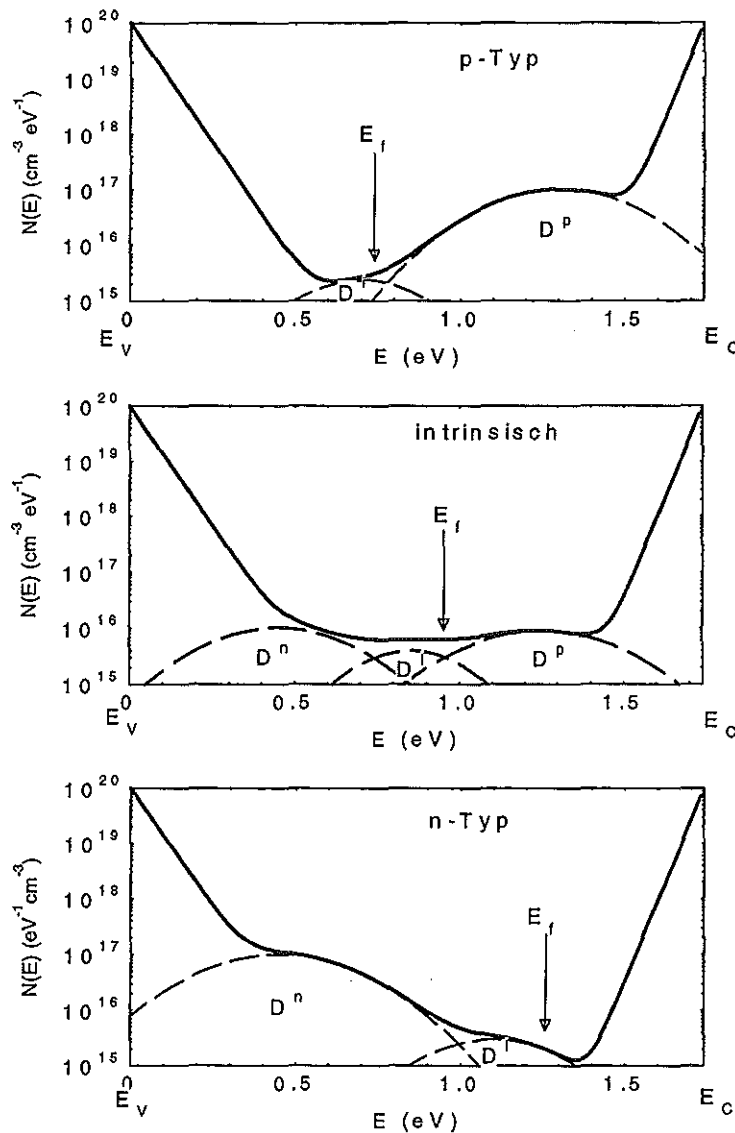


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte als Funktion des Fermi-niveaus

Aufgrund der gemäß dem Defektpool-Modell vom Fermi-niveau abhängigen Defektdichte, Defektladung und energetischen Position der Defektzustände in der Bandlücke ergibt sich eine Defektverteilung als Funktion des Fermi-niveaus wie schematisch in Abb. 2.2 abgebildet.

Verschiebt sich das Fermi-niveau z.B. als Folge von Phosphordotierung in Richtung der Leitungsbandkante, so erhöht sich die Dichte des D^n – Defektpeaks und die Dichte an positiv geladenen D^p – Zuständen geht drastisch zurück. Bei Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung Valenzbandkante z.B. durch Bor-Dotierung steigt die Defektdichte der D^p – Zustände und die Dichte des D^n – Peaks nimmt ab. Befindet sich das Fermi-niveau in der Bandmitte, so existieren neben dem neutralen D^i – Defektband gleichermaßen die geladenen D^n – und D^p – Peaks. Die Gesamtdefektdichte ist in diesem Fall minimal. Dabei sagen einige theoretische Modelle voraus, daß die Dichte an geladenen Zuständen ($D^n + D^p$) um den Faktor 2 – 10 höher ist, als die der ungeladenen D^i – Defekte [Schumm 91]. Somit ergibt sich z.B. in

einer pin-Struktur eine modellinhärente Defektverteilung mit einer erhöhten Defektdichte im Bereich des p/i- und i/n-Interfaces wegen der Nähe des Fermi-niveaus zu den Bandkanten (s. Kapitel 3).

In den numerischen Simulationen von Bauelementen auf Basis von a-Si:H in dieser Arbeit wird in Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen von Constant Photocurrent Method (CPM) - Spektren [Stiebig 95] ein Verhältnis der Dichte der geladenen zu den ungeladenen Defekten von etwa 4.8:1 (d.h. $\left(\frac{D^+ + D^-}{D^0}\right) = \frac{4.8}{1}$) verwendet. Weitere Details des in den folgenden Simulationen verwendeten Defektpool-Modells können z.B. der Arbeit von Stiebig [Stiebig 97] entnommen werden.

Die Defektzustände können durch Auslenkung des Systems aus dem thermodynamischen Gleichgewicht (z.B. durch Beleuchtung) umgeladen werden, so daß jeder dieser Defektpeaks noch mal in D^+ , D^0 , und D^- - Zustände aufspalten, was der Besetzung mit keinem, einem oder zwei Elektronen entspricht. Abb. 2.3 zeigt schematisch die Defektverteilung nach dem Defektpool-Modell.

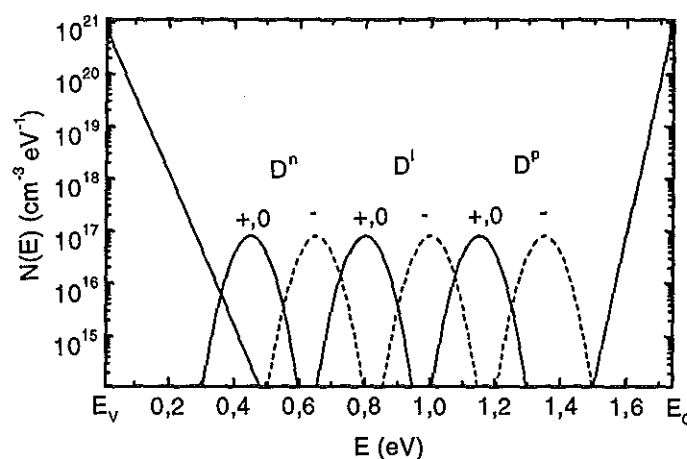


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Defektdichteverteilung nach dem Defektpool-Modell.

2.3 Optische Eigenschaften von a-Si:H

Das Fehlen der langreichweitigen Ordnung in amorphem Silizium hat nicht nur Auswirkungen auf die elektronischen sondern auch auf die optischen Eigenschaften. Abb. 2.4 verdeutlicht die Unterschiede in der optischen Absorption zwischen c-Si und a-Si:H. In weiten Bereichen des sichtbaren Spektrums weist das amorphe Silizium einen um etwa 10 mal

höheren Absorptionskoeffizienten auf. Die Unordnung der Netzwerkstruktur hat eine Reduktion der mittleren freien Weglänge der Elektronen aufgrund von Streuvorgängen zur Folge. Dies führt dazu, daß die Erhaltung des Impulses der generierten und rekombinierenden Elektron-Loch-Paare entsprechend der Heisenberg'schen Unschärfe-Relation gestört bzw. aufgehoben wird. Zum Induzieren eines Band-Band-Übergangs wird demnach kein Phonon mehr benötigt. Somit verhält sich das a-Si ähnlich einem direkten Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.6 eV – 1.9 eV, die stark vom Wasserstoffgehalt bestimmt wird. In kristallinen Halbleitern, die eine verschwindende Zustandsdichte zwischen der Leitungsbandkante E_L und der Valenzbandkante E_V besitzen, ist die optische Bandlücke als der energetische Abstand $E_L - E_V$ definiert. Eine solche Definition ist aber im amorphen Silizium wegen seiner Bandkantenausläufer (Tails) nicht möglich. Unter der Annahme von parabolischen Zustandsdichten in den Bändern kann jedoch analog zum kristallinen Material durch Extrapolation der Dichte der ausgedehnten Zustände auf Null eine Bandlücke, das sogenannte Tauc-Gap, definiert werden [Tauc 77].

Eine andere Definition der optischen Bandlücke für amorphe Halbleiter mit einer direkten Bandlücke ist die Energie, bei der der Absorptionskoeffizient auf $10^{3.5} \text{ cm}^{-1}$ abgesunken ist, das sog. $E_{03.5}$ - Gap. Die so bestimmte Bandlücke ist dem Tauc-Gap sehr ähnlich und ermöglicht so einen leichteren Vergleich mit Angaben zu Bandlücken von anderen Gruppen. Alle in dieser Arbeit angegebenen Bandlücken für amorphes Silizium beziehen sich auf diese Definition.

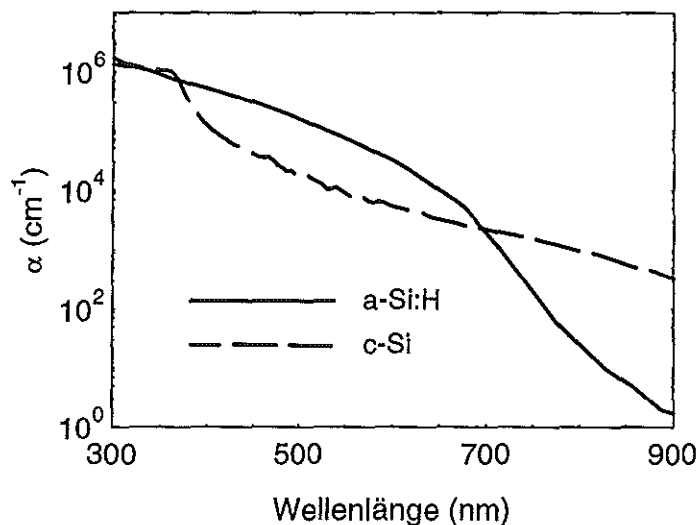


Abb. 2.4: Der Absorptionskoeffizient von a-Si:H im Vergleich zu c-Si.

2.4 Beschreibung des Ladungsträgertransports

Die Zustände in der Bandlücke (Bandausläufer und Defekte) haben Auswirkungen auf die Beschreibung des Ladungsträgertransports in amorphem Silizium, denn je nach Temperatur kann der Transport dominant in den delokalisierten oder in den lokalisierten Zuständen stattfinden. So findet man für Temperaturen < 100 K vorrangig einen Ladungsträgertransport in den lokalisierten Zuständen in Form von Tunnelübergängen (Hopping) [Monroe 87]. Für höhere Temperaturen $T > 200$ K ist der Transport im wesentlichen auf die delokalisierten Bänder beschränkt. Somit ist eine Beschreibung des stationären Ladungsträgertransports unter Einbeziehung der Ladung in den Bandlückenzuständen analog zum kristallinen Silizium möglich:

Poissongleichung:

$$\epsilon_0 \cdot \text{div}(\epsilon \cdot \text{grad}\Psi) = -\rho \quad (\text{Gl. 2.2a})$$

Stromdichtegleichungen:

$$\vec{j}_n = kT\mu_n \cdot \text{grad } n - q\mu_n n \cdot \text{grad}(\Psi + \frac{1}{q} \cdot \chi) \quad (\text{Gl. 2.2b})$$

$$\vec{j}_p = -kT\mu_p \cdot \text{grad } p - q\mu_p p \cdot \text{grad}(\Psi + \frac{1}{q} \cdot (E_G + \chi)) \quad (\text{Gl. 2.2c})$$

Kontinuitätsgleichungen:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \cdot \text{div } \vec{j}_n + G - R \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{Gl. 2.2d})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \cdot \text{div } \vec{j}_p + G - R \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{Gl. 2.2e})$$

Hierbei kennzeichnen Ψ das Potential, n und p die freien Elektronen- und Löcherdichten, μ_n und μ_p die freien Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher, χ die Elektronenaffinität, G und R die ortsabhängige Generations- und Rekombinationsrate. In die Ladungsträgerdichte ρ der Poissongleichung gehen nun neben den freien Ladungsträgern und der ortsfesten Ladung der ionisierten Dotieratome auch die Raumladung verursacht durch geladene Defektzustände ein.

Diese fünf Halbleitergleichungen, die ein System gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen darstellen, bilden das Grundgerüst für die numerische Modellierung von Bauelementen auf Basis von amorphem Silizium. Zur Lösung wird in dieser Arbeit der von Scharfetter und Gummel [Scharfetter 69] vorgeschlagene Algorithmus angewendet, der die Gleichungssysteme in n , p und Ψ löst [Kurata 82, Selberherr 84]. Eine Besonderheit dieser

Methode ist das Umschreiben der Stromdichtegleichungen in integraler Form. Dadurch wird unter Annahme einer konstanten Feldstärke zwischen zwei Gitterpunkten die Diagonaldominanz der Matrix A der dann später zu lösenden Matrix-Vektorgleichung $Ay=B$ gewährleistet, wodurch weniger Gitterpunkte notwendig sind (= weniger Rechenzeit) und eine höhere Stabilität erreicht wird. Nach einer Linearisierung der nichtlinearen Größen (j_p, j_n, G, R) durch eine Taylorentwicklung erster Ordnung nach den fundamentalen Variablen p, n, Ψ kann das Gleichungssystem am Gitterpunkt N in einer Matrixform dargestellt werden:

$$A(N)\Delta y(N-1) + B(N)\Delta y(N) + C(N)\Delta y(N+1) = F(N) \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Dabei sind A, B und C 3 x 3 Matrizen, Δy und F Dreiervektoren, wobei $\Delta y(N)$ einen Satz der zu lösenden Variablen $\Delta p(N)$, $\Delta n(N)$ und $\Delta \Psi(N)$ am Gitterpunkt N beinhaltet. Berechnet werden demnach iterativ die Änderungen für diese Variablen. Der neue (verbesserte) Lösungsvektor aus der i-ten Iteration ergibt sich mit:

$$y_i(N) = y_{i-1}(N) + \Delta y_i(N) \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems entspricht einem impliziten oder geschlossenen Verfahren, bei dem die Lösung iterativ an allen Gitterpunkten unter Berücksichtigung der Randbedingungen am ersten und letzten Gitterpunkt gleichzeitig gelöst wird. In die Matrizen A, B, C und F geht dabei die Lösung für $y(N)$ aus der vorhergehenden Iteration ein. Im Gegensatz zu einem expliziten oder offenen Verfahren, bei dem die Lösung am i+1-ten Punkt iterativ aus der Lösung am i-ten Gitterpunkt berechnet wird, zeichnet sich das implizite Verfahren durch seine geringe Anzahl an Iterationen zum Erreichen der Lösung aus.

Die Lösung und die Lösbarkeit von Differentialgleichungen hängt von der Wahl der Randbedingungen ab. Deshalb kommt für die Lösung der Halbleitergleichungen der Wahl der Randbedingungen eine besondere Bedeutung zu. Insbesondere der Kontakt zwischen der TCO (transparent conductive oxide) - und der p - Schicht spielt für die Solarzeleigenschaften eine große Rolle [Ashida 90, Böhmer 95, Kubon 95]. Die TCOs sind Halbleiter mit großer Bandlücke ($E_G > 3 \text{ eV}$) und hoch n - leitend. Der Kontakt zwischen TCO und p - dotierter a-SiC:H Schicht läßt sich daher wie der eines Metall-Halbleiter-Kontaktes beschreiben. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten für das TCO und der p-Schicht bildet sich an der Grenzfläche ein Kontaktpotential von etwa 0.45 eV aus [Itoh 87], welches je nach Dotierung der p-Schicht (Aktivierungsenergie) zu einer Bandverbiegung führt. Um dies zu

berücksichtigen, wird am TCO/p-Kontakt das Potential (Kontaktpotential) vorgegeben (Dirichlet'sche Randbedingung) und die Bandverbiegung selbstkonsistent berechnet. Der n/Silber-Rückkontakt ist dadurch gekennzeichnet, daß sich wegen sehr ähnlicher Austrittsarbeiten (für die hier verwendeten Aktivierungsenergien in der n-Schicht von etwa $E_{A,n} = 1.44 \text{ eV}$) nahezu keine Bandverbiegung ausbildet und er unter Annahme von unendlich hoher Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit als ein idealer Ohmscher Kontakt ohne Potentialbarriere beschrieben wird. Auch hier wird als Randbedingung zur Lösung der Halbleitergleichungen das Potential am letzten Gitterpunkt vorgegeben.

Kapitel 3

a-Si:H pin Solarzellen

Das Prinzip der photovoltaischen Energieumwandlung in Solarzellen beruht auf der Generation von Elektron-Loch-Paaren durch Absorption von Licht und deren Trennung und Sammlung an den Kontakten. Dadurch kommt es zu einem Stromfluß durch das Bauelement und dem Aufbau einer Spannung, die an den Kontakten abgegriffen werden kann, d.h. der Solarzelle kann Leistung entnommen werden.

Kristalline pn-Strukturen bestehen im wesentlichen aus einem ca. 300 μm schwach dotierten (meist p-typ) c-Si Substrat, bei dem an einer Seite durch einen Diffusionsprozeß eine ca. 300 nm dicke n-Schicht als Emitter eindiffundiert wird. An dem pn-Übergang entsteht je nach Dotierung des Emitters eine ca. 1 μm dicke Verarmungszone, in der sich ein elektrisches Feld aufbaut. Der Hauptteil der einfallenden Photonen wird jedoch im feldfreien Substrat wegen der großen Absorptionslänge in c-Si insbesondere für langwelliges Licht bis zu einer Tiefe von einigen 10 - 100 μm absorbiert. Somit müssen die Minoritätsladungsträger zum p-n Kontakt diffundieren, wo sie dann durch das elektrische Feld zum Kontakt driften. Kristallines Silizium besitzt Diffusionslängen von 100 - 500 μm , so daß die Diffusion der Minoritätsladungsträger zum pn-Übergang recht effizient ist. Dagegen ist in amorphem Silizium wegen der kleineren Ladungsträgerbeweglichkeit und der kürzeren Lebensdauer der Ladungsträgerlebensdauer die Diffusionslänge mit ca. 100 - 300 nm um ca. 3 Größenordnungen kleiner. In dotiertem a-Si:H (wie auch in c-Si) ist die Diffusionslänge sogar noch deutlich niedriger. Somit ist die Realisierung einer effizienten Diffusionszelle auf Basis von a-Si:H nicht möglich, denn nur die Elektron/Loch-Paare, die in der Raumladungszone, in der ein elektrisches Feld existiert, generiert werden, könnten bei einer amorphen pn-Struktur effektiv getrennt und extrahiert werden.

Deshalb wird für amorphe Solarzellen die p-i-n Struktur gewählt, bei der die Feldzone, in der die Hauptabsorption von Licht erfolgen soll (i-Schicht), in der gewünschten Dicke (typischerweise einige 100 nm) hergestellt werden kann. Die i-Schicht befindet sich zwischen den dotierten p- und n- Schichten, so daß in der intrinsischen Schicht ein elektrisches Feld

aufgespannt wird. a-Si:H besitzt im sichtbaren Spektralbereich einen – je nach Bandlücke – um bis zu 10 - 20 mal höheren Absorptionskoeffizienten, so daß bereits einige 100 nm Material genügen, um den Hauptteil des sichtbaren Sonnenspektrums zu absorbieren. Die dotierten Schichten sind wegen ihrer hohen Defektdichte im wesentlichen photovoltaisch inaktiv und sollten deshalb vom optischen Standpunkt aus betrachtet möglichst dünn sein. Auf der anderen Seite müssen die Kontaktschichten so dick sein, daß sich ausgehend vom festen Kontaktpotential Ψ_p am TCO/p-Kontakt ($\Psi_p \approx 0.45$ eV) innerhalb der p-Schicht ein Fermi-niveau möglichst nahe an der Valenzbandkante ausbildet und somit eine genügend hohe Leitfähigkeit (Aktivierung) aufweist. Dies ist Voraussetzung, um einen hohen Potentialabfall über der i-Schicht und damit eine hohe elektrische Feldstärke im Bauelement zu erreichen. Da die Extraktion der photogenerierten Ladungsträger in der pin-Struktur auf eine feldabhängige Ladungsträgerdrift beruht, kommt der Stärke und dem örtlichen Verlauf des elektrischen Feldes innerhalb der i-Schicht eine große Bedeutung zu, wie auch noch in den nachfolgenden Kapiteln gezeigt wird. So ist eine gute Sammlung der generierten Ladungsträger zu erwarten, wenn ihre mittlere Driftlänge groß gegenüber der i-Schichtdicke ist. Die Driftlänge steigt mit sinkender Defektdichte im i-Schichtmaterial und wachsendem elektrischen Feld. Die i-Schichtdicke für einen optimalen Wirkungsgrad stellt somit einen Kompromiß dar zwischen zunehmender Sammeleffizienz mit abnehmender i-Schichtdicke und zunehmender Lichtabsorption (= höherer Photostrom) mit wachsender i-Schichtdicke. Für pin-Zellen findet man für a-Si:H als Absorbermaterial eine optimale i-Schichtdicke von etwa 400 nm. Aufgrund der Metastabilität des amorphen Siliziums bilden sich unter Beleuchtung zusätzliche (geladene) Defektzustände (Staebler-Wronski-Effekt, (SWE) [Staebler 77]), die Auswirkungen auf den Verlauf des elektrischen Feldes haben und den Zellwirkungsgrad negativ beeinflussen. Deshalb muß bei der Optimierung von a-Si:H pin-Solarzellen das Hauptaugenmerk auf den stabilisierten Wirkungsgrad gerichtet werden, der sich gewöhnlich nach etwa 1000 h Beleuchtung unter einem AM1.5 (air mass) – Standardsonnenspektrum einstellt. Je höher das eingebaute elektrische Feld in der Zelle ist, desto geringer ist die beobachtete relative Abnahme der Effizienz nach der Lichtalterung. Deshalb werden zum Erzielen von hohen stabilisierten Wirkungsgraden Stapelstrukturen eingesetzt, die aus zwei (Tandemsolarzellen) oder drei (Tripelsolarzellen) übereinander gestapelten pin Dioden bestehen. Zur besseren Ausnutzung des Sonnenspektrums werden in den einzelnen pin Strukturen a-Si:H –Legierungen mit unterschiedlichen optischen Bandlücken (z.B. a-SiC:H, a-SiGe:H) als Absorbermaterial eingesetzt. Auf die optoelektronischen Eigenschaften von a-SiGe:H pin Solarzellen wird noch detailliert in Kapitel 4 eingegangen.

3.1 Aufbau von pin-Solarzellen

Abb. 3.1 zeigt den schematischen Aufbau einer a-Si:H pin-Solarzelle. Als Substrat dient ein mit einem leitfähigen transparenten Oxid (transparent conductive oxide, TCO) beschichtetes Glas. Darauf wird die Schichtenfolge p-i-n in einem PECVD Prozeß deponiert. Als Rückseitenkontakt wird Silber (oder Aluminium) auf die n-Schicht aufgebracht. Der Lichteinfall erfolgt durch die p-Schicht. Da dort generierte Ladungsträgerpaare nur zu einem Bruchteil getrennt werden können, versucht man durch Aufweiten der Bandlücke und Verringerung der Dicke die Absorption in der p-Schicht so gering wie möglich zu halten. Deshalb wird für die p-Schicht eine a-SiC:H Legierung mit einer Bandlücke von etwa 1.9 - 2.0 eV und einer Dicke von ca. 10 nm verwendet. Wie in Abb. 3.1 angedeutet, berücksichtigen die nachfolgenden Simulationen nur glatte Schichtsysteme. Solarzellen mit hoher Effizienz werden jedoch auf einem rauhen TCO abgeschieden. Dadurch kommt es am TCO/p und den anderen Interfacen zu einer Lichtstreuung und effektiven Verlängerung des Lichtwegs in der Zelle. Dies führt zu einer Erhöhung des Kurzschlußstroms um ca. 10 - 20 %, die im wesentlichen durch eine Erhöhung der Absorption für das sonst nur schwach absorbierte längerwellige Licht hervorgerufen wird. Obwohl es schon einige Ansätze gab, Solarzellen mit rauhen Grenzflächen optisch zu modellieren [Stiebig 97, Tao 94], ist der Zusammenhang zwischen TCO-Beschaffenheit, dem darauffolgenden Schichtpaket und den Streueigenschaften noch nicht gut verstanden und derzeit Gegenstand intensiver Untersuchungen. Aus diesem Grund soll im folgenden die optische Modellierung auf glatte Strukturen beschränkt sein, auch wenn in den folgenden Kapiteln teilweise experimentelle Ergebnisse herangezogen werden, die auf Strukturen beruhen, die auf texturiertem TCO deponiert wurden, da nicht in allen Fällen Zellen auf glatten Substraten zur Verfügung standen. Die Interpretation des Transport- und Rekombinationsverhaltens von den nachfolgenden Experimentserien wird dadurch jedoch nicht wesentlich beeinträchtigt.

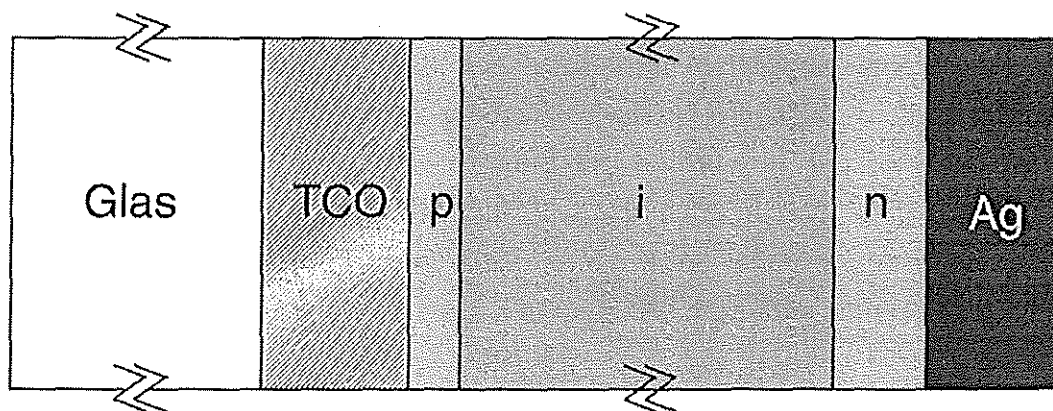


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau einer a-Si:H pin-Solarzelle.

3.2 Optische Eigenschaften

Für den Wirkungsgrad einer Solarzelle spielt die Lichteinkopplung eine große Rolle, da der Photostrom direkt in die Effizienz eingeht. Für eine realistische Modellierung der optoelektronischen Bauelemente ist deshalb eine akkurate numerische Beschreibung des optischen Verhaltens erforderlich. Da die verwendeten optischen Dicken ($n_i \cdot d_i$, n_i = Brechungsindex der i-ten Schicht, d_i = Dicke der i-ten Schicht) in der Größenordnung der Wellenlänge des einfallenden Lichts sind, müssen für die optische Simulation Vielfachreflexionen im Zusammenhang mit kohärenter Wellenausbreitung berücksichtigt werden. Für die Berechnung gibt es unterschiedliche Methoden. Eine ist z.B. das phasenrichtige Aufsummieren der direkt und mehrfach reflektierten und transmittierten Wellen innerhalb des Bauelements, wofür an jeder Grenzfläche vorher die komplexen Transmissions- und Reflexionskoeffizienten (Fresnelkoeffizienten) bestimmt werden müssen. Die Maxwellgleichung wird somit durch Überführung in ein Anfangswertproblem¹ gelöst, welches eine iterative Behandlung erfordert (siehe hierzu z. B. [Pai 91, Zimmer 95]). Diese Berechnung beruht also auf einer Verfolgung des Lichtwegs durch das Bauelement hindurch. Eine Alternative ist die Lösung der Maxwellgleichung als Randwertproblem. Dabei werden an jeder Grenzfläche die hin- und rücklaufenden Wellen über die Stetigkeitsbedingungen des elektrischen und magnetischen Feldes angepaßt und über einen Matrixformalismus die einzelnen Grenzflächen miteinander gekoppelt. Zur Lösung müssen die Randbedingungen am ersten Interface (einfallende Intensität) und an der letzten Grenzfläche (keine rücklaufende Welle zum letzten Interface) in den Lösungsalgorithmus eingesetzt werden. Näheres dazu siehe [Yuang 91] oder [Meer 94].

Als Eingangsparameter werden neben der Strukturgeometrie auch die wellenlängenabhängigen dielektrische Funktionen der einzelnen Schichtmaterialien benötigt. Diese Daten wurden durch Messungen an Einzelschichten für jedes Material mit Hilfe verschiedener Verfahren (Transmissions- und Reflexionsmessungen, Ellipsometrie sowie CPM- und PDS-Messungen im Sub-Bandgap-Bereich) im Energiebereich von 0.7 eV bis 4.1 eV (entsprechend 1750 nm - 300 nm) ermittelt.

¹ neben den optischen Konstanten des Schichtsystems ist nur die einfallende Intensität an der ersten Grenzfläche bekannt.

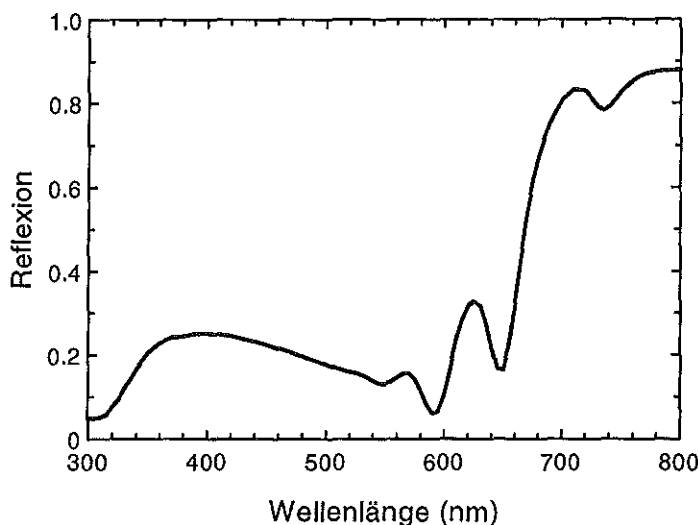


Abb. 3.2: Typisches Reflexionsspektrum einer a-Si:H pin-Solarzelle mit einer i-Schichtdicke von 455 nm.

Abb. 3.2 zeigt ein typisches Reflexionsspektrum einer a-Si:H pin-Struktur und verdeutlicht den Einfluß jeder einzelnen Schicht auf das optische Verhalten. Die Schichtdicke des TCO's beträgt 90 nm. Für Wellenlängen von 300 nm – 310 nm beobachtet man eine nahezu konstante Reflexion um 5 %, die ausschließlich vom Glassubstrat herrührt, das in diesem Spektralbereich noch nicht transparent ist. Mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Absorption im Glas ab und die darauffolgenden Schichten machen sich in der Reflexion bemerkbar. Bei etwa 400 nm tritt ein Maximum einer sich von 310 - 540 nm erstreckenden Interferenz in Erscheinung, die durch die unterschiedlichen optischen Konstanten der TCO, p- und i-Schicht verursacht wird. Der Maximalwert dieser Reflexion wird durch die p-Schichtdicke bestimmt, wohingegen die Lage und Breite des Maximums - signifikant - von der TCO Schichtdicke beeinflusst wird. So wirkt sich eine Änderung der TCO-Schichtdicke (ausgehend von 90 nm) von 10 nm in einer Verschiebung der spektralen Position des Maximums um ca. 70 nm aus. Ab einer Wellenlänge von etwa 550 nm treten erste Schichtdickeninterferenzen auf, die andeuten, daß am Rückkontakt reflektiertes Licht die Zelle wieder verläßt, da es nicht mehr absorbiert wird. Mit variierender i-Schichtdicke kann auf das Interferenzmuster im nahen Infrarot Einfluß genommen werden.

Da also die Einflüsse der einzelnen Schichten auf das Reflexionsspektrum ziemlich gut separiert werden können, ist es möglich durch Vergleich von experimentellen und simulierten Reflexionsspektren die Schichtdicken der realen Struktur, die zunächst aus den Depositionsraten und -zeiten nur abgeschätzt wurden, sehr genau zu bestimmen². Dies ermöglicht dann eine realistische Beschreibung des optischen Verhaltens der pin-Solarzelle.

² Voraussetzung dafür ist natürlich die Verfügbarkeit der genauen optischen Konstanten der Materialien.

Für die numerische Modellierung der a-Si:H Solarzelle wird für den Fall von Beleuchtung ein ortsabhängiges Generationsprofil benötigt. Abb. 3.3 zeigt berechnete Generationsprofile in einer amorphen pin-Diode mit einer i-Schichtdicke von 455 nm einmal für den Fall von AM1.5 Beleuchtung und für monochromatisches Licht der Wellenlängen 400, 500, 600 und 700 nm mit einem Photonenfluß von $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einer Intensität, wie sie in den Messungen und Simulationen des äußeren Sammelwirkungsgrades verwendet wird.

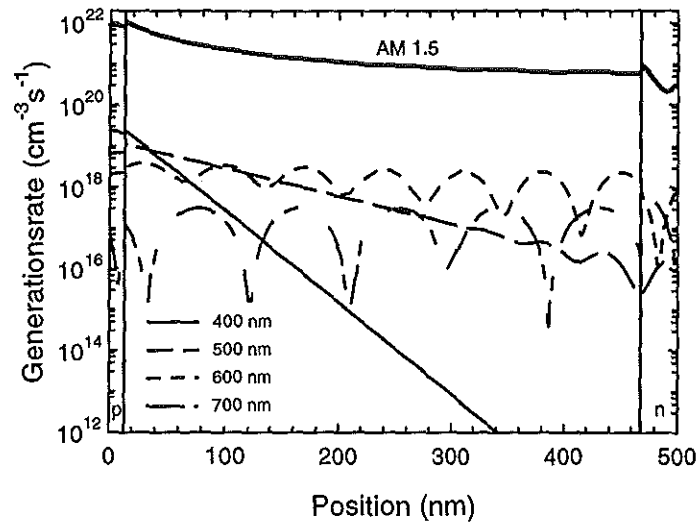


Abb. 3.3: Berechnete Generationsprofile in einer pin-Struktur mit einer i-Schichtdicke von 455 nm für ein AM1.5 Spektrum und für unterschiedliche Wellenlängen mit einem Photonenfluß von $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

In Übereinstimmung mit dem Reflexionsspektrum dieser Struktur beobachtet man wegen der geringen Absorption ab $\lambda = 600 \text{ nm}$ eine Interferenzstruktur über der gesamten i-Schicht, welche durch konstruktive und destruktive Überlagerung der hin- und herlaufenden Wellen verursacht wird. Der Modulationshub steigt dabei mit zunehmender Wellenlänge an, da die Intensität der rücklaufenden Welle sich immer mehr dem Wert der einlaufenden Welle nähert und somit die vollständige Überlagerung immer besser erfüllt wird. Gleichzeitig nimmt die integrale Generation ab. Für den Fall eines AM1.5 Spektrums ist nahezu keine Modulation in der Generationsrate zu erkennen, da bei der Einstrahlung eines Spektrums die Interferenzen mehr oder minder herausgemittelt werden. An den p/i- und i/n-Grenzflächen ergeben sich wegen Sprüngen in den komplexen optischen Konstanten Unstetigkeiten in der Generation.

3.3 Charakterisierungsgrößen

Zur Charakterisierung von a-Si:H pin-Dioden gibt es verschiedene Meßmethoden, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Dunkelkennlinien

Der Verlauf der Dunkelkennlinien von amorphen pin-Dioden wird im wesentlichen von der Rekombination und thermischen Generation von Ladungsträgern aus den Defektzuständen beeinflusst. Bei moderaten Vorwärtsspannungen werden Elektronen und Löcher von der n- bzw. p-Schicht injiziert und diffundieren durch die i-Schicht. Wegen des repulsiven Potentials der Gegenelektroden, verursacht durch die Raumladung der Dotanden, können die Ladungsträger nicht zu den Kontakten gelangen und dort abgezogen werden. Als Folge dessen müssen die Elektronen und Löcher über Defektzustände miteinander rekombinieren, weshalb die Defektverteilung für den Dunkelstrom eine große Rolle spielt. Aus diesem Grunde kann eine Analyse der Dunkelcharakteristik viele Hinweise auf die örtliche Verteilung und den Ladungszustand der Defektzustände im Bauelement liefern.

Abb. 3.4 zeigt eine gemessene Dunkelkennlinie einer pin-Diode mit einer i-Schichtdicke von ca. 455 nm. Der Verlauf läßt sich grob in 3 Bereiche A, B und C aufteilen.

Im ersten Bereich A ($0 \text{ V} < V < (0.3 - 0.4) \text{ V}$) besteht zwischen dem Strom und der angelegten Spannung ein linearer Zusammenhang, der durch einen parasitären Parallel- oder Shuntwiderstand R_{SHUNT} verursacht wird. Sein Auftreten hängt stark vom Zelldesign (i-Schichtdicke, Substrat) ab und ist somit keine zwingende Eigenschaft für a-Si:H pin-Dioden. Solange der Shuntwiderstand größer als etwa $1 \text{ M}\Omega$ bleibt, hat er auf den Wirkungsgrad der Solarzelle nur unbedeutenden Einfluß. Ein kleinerer R_{SHUNT} im $\text{k}\Omega$ -Bereich wirkt sich negativ auf den Füllfaktor aus.

Im Bereich B ($(0.3 - 0.4) \text{ V} < V < (0.7 - 0.8) \text{ V}$) beobachtet man einen exponentiellen Anstieg des Stroms mit der Spannung, was in der vorliegenden halblogarithmischen Darstellung durch eine Gerade dargestellt wird. Dieser Bereich kann gemäß der Beschreibung der Dunkelcharakteristik von kristallinen pn-Dioden durch die Shockley-Gleichung [Sze 81] ausgedrückt werden:

$$j = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{n_i kT} \right) - 1 \right) \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Dabei kennzeichnen J_0 den Sperrspannungssättigungsstrom und n_D den Diodenqualitätsfaktor. Dieser entspricht der inversen Steigung des exponentiellen Verlaufs und liegt für kristalline Dioden zwischen 1 und 2. Ein reiner Injektionsstrom liefert nach Shockley bei einer pn-Diode einen Wert von $n_D = 1$, wohingegen n_D bei einem reinen Rekombinationsstrom sich auf 2 erhöht. Bei amorphen pin-Dioden beobachtet man Diodenqualitätsfaktoren zwischen 1.3 und 2.9. Werte > 2 können sich ergeben, da n_D bei amorphen Strukturen zum einen temperaturabhängig ist und zum anderen vom Verhältnis der Rekombinationspfade über die p/i-Grenzfläche und das Volumen abhängt [Stiebig 97].

Für Spannungen > 0.8 V besteht kein exponentieller Zusammenhang mehr zwischen Spannung und Dunkelstrom. Dieses Verhalten wird durch einen zunehmenden Spannungsabfall hauptsächlich am Serienwiderstand des transparenten, leitfähigen Frontkontaktes (R_{TCO}) und auch an den Meßzuleitungen hervorgerufen. So besitzt das ca. 90 nm dicke glatte TCO einen Flächenwiderstand von $R = 150 \Omega/\square$, das ca. 500 nm dicke rauhe TCO einen Widerstand von lediglich $20 \Omega/\square$. Aber auch für Zellen, die auf dem höherleitfähigen TCO abgeschieden werden, beobachtet man eine Abweichung vom exponentiellen Verhalten für Spannungen $V > 1$ V. Aus numerischen Simulationen konnten als Ursache dafür Kontakteffekte und raumladungsbegrenzter Stromtransport (space charge limited current, SCLC) gefunden werden [Stiebig 97, Rubinelli 96]. Ein hohes Kontaktpotential am TCO/p-Interface führt auf der einen Seite zu einer Verringerung der Löcherinjektion, auf der anderen Seite stehen den am n-Kontakt injizierten Elektronen dadurch nicht mehr genügend Löcher als Rekombinationspartner zur Verfügung, was zu einem reduzierten Stromanstieg führt.

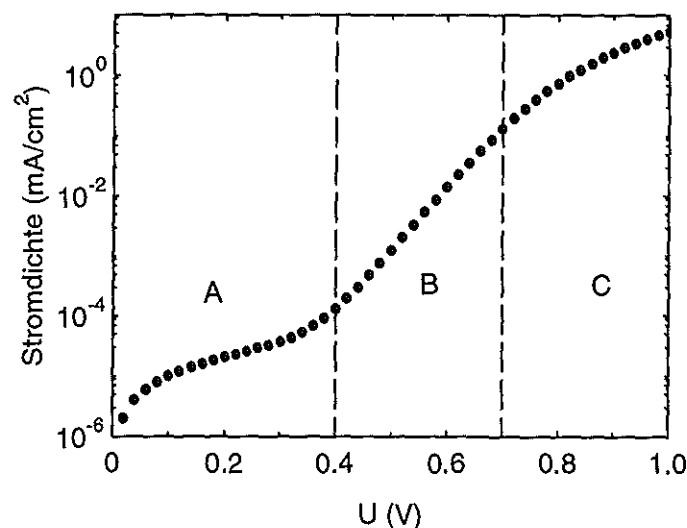


Abb. 3.4: Gemessene Dunkelkennlinie einer a-Si:H pin-Solarzelle mit einer i-Schichtdicke von 455 nm.

Um neben dem Bereich B auch die Spannungsbereiche A und C des Experiments, die vom "idealen" Diodenverhalten abweichen und meßtechnischer Natur sind, mit den Simulationen vergleichen zu können, kann in dem Simulationsmodell auch ein externes Widerstandsnetzwerk bestehend aus Serien (R_{TCO}) und Shuntwiderstand (R_{SHUNT}) berücksichtigt werden.

Hellkennlinie

Bestrahlt man eine Solarzelle mit Licht, so sollen möglichst viele generierte Elektron/Loch-Paare getrennt und an den Kontakten eingesammelt werden. Aufgrund der Defektzustände in der Bandlücke wird aber immer ein Teil der photogenerierten Ladungsträger rekombinieren. Die Extraktionswahrscheinlichkeit ist stark von der Verteilung des elektrischen Feldes in der Zelle abhängig. Unter Beleuchtung können diese Defektzustände durch die generierten Ladungsträger teilweise umgeladen werden, was auf die interne Feldverteilung Einfluß hat, so daß sich in Abhängigkeit der Wellenlänge und Intensität des eingestrahlten Lichts eine unterschiedliche Feldverteilung im Bauelement einstellt.

Die Solarzelleneigenschaften werden unter einem Sonnenspektrum gemessen, wie es im Mittel am 50. Breitengrad vorherrscht (Einstrahlung unter einem Einfallswinkel von 41.8°). Dieses sogenannte "AM1.5" – Standardspektrum besitzt eine Leistungsdichte von 100 mW/cm^2 . In dem Wellenlängenbereich, der für a-Si:H-Legierungen relevant ist ($\lambda = 300 \text{ nm} - 900 \text{ nm}$) befindet sich eine integrale Strahlungsdichte von 68 mW/cm^2 . Dies entspricht einem Gesamtphotonenfluß von etwa $\Phi_{AM1.5} = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Abb. 3.5 zeigt die spektrale Leistungsverteilung des AM1.5 – Spektrums.

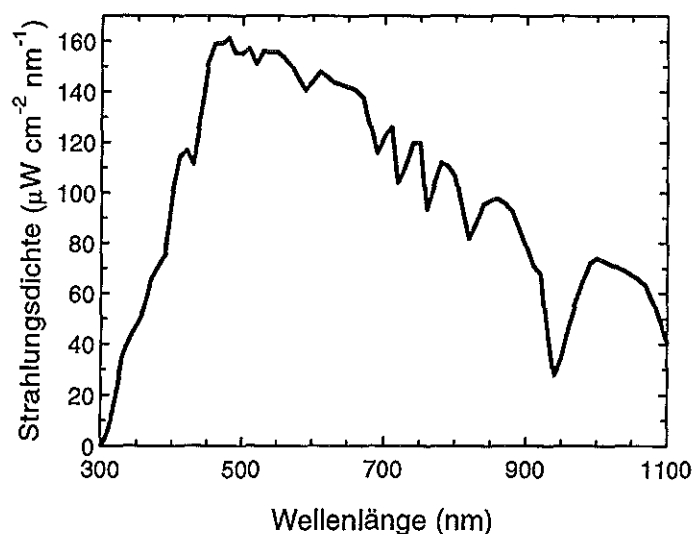


Abb. 3.5: Spektrale Leistungsdichteverteilung des AM1.5 – Standardspektrums.

Eine typische Strom-Spannungskennlinie für eine pin-Solarzelle unter einem AM1.5-Spektrum ist in Abb. 3.6 abgebildet. Die wichtigsten Parameter, die die Eigenschaften einer Solarzelle beschreiben, sind der Kurzschlußstrom I_{SC} (Strom, der durch Extraktion der photogenerierten Ladungsträger mit dem eingebauten elektrischen Feld erzeugt werden kann), die Leerlaufspannung V_{OC} (Spannung, die angelegt werden muß, damit keine Ladungsträgersammlung mehr stattfindet) und die Spannung (V_{MPP}) und der Strom (I_{MPP}) am Punkt der maximal entnehmbaren Leistung (MPP, maximum power point). Aus diesen Werten berechnet sich zusammen mit V_{OC} und I_{SC} der sogenannte Füllfaktor:

$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Für gute amorphe pin-Solarzellen werden Werte um 70 % erreicht. Der FF ist ein Maß dafür, wie stark die Sammlung der Ladungsträger mit zunehmender Schwächung des internen elektrischen Feldes abnimmt.

Der Wirkungsgrad η ist als Verhältnis der maximalen entnehmbaren elektrischen Leistung (P_{MPP}) zur eingestrahltten Lichtleistung definiert.

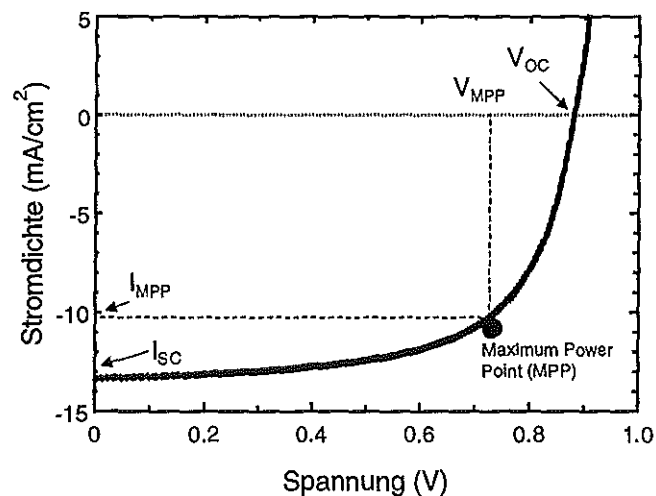


Abb. 3.6: Typische Strom-Spannungskennlinie einer a-Si:H pin-Solarzelle unter einem AM1.5 – Spektrum und Definition der Solarzellenparameter.

Äußerer Sammelwirkungsgrad

Die Messung des äußeren Sammelwirkungsgrades (Quanteneffizienz, QE) gibt Informationen darüber, wie viele der einfallenden Photonen in der Solarzelle Elektron/Loch – Paare generieren, die an den Kontakten als Funktion der Lichtwellenlänge eingesammelt werden können. In die QE gehen deshalb sowohl die optischen Eigenschaften (optische Einkopplung in die i-Schicht der Solarzelle) als auch das (ortsabhängige) Extraktionsverhalten als Funktion der Defektverteilung ein. Somit können aus dem Vergleich von Reflexions- und QE-Spektren Absorptionsverluste z.B. im Glassubstrat, in der p- und n-Schicht sowie im Rückseitenkontakt ausgemacht und durch gezielte Optimierung reduziert werden. Das spannungsabhängige Verhalten der Quanteneffizienz erlaubt durch Vergleich mit simulierten Daten Aussagen über die Defektverteilung und deren Ladungszustände zu treffen.

Zur Messung der QE wird spektral abhängig der reine Photostrom abzüglich des Dunkelstroms gemessen. Wird unter zusätzlicher Beleuchtung (Biaslicht) gemessen, so wird auch dieser Beitrag vom gemessenen Photostrom abgezogen.

$$QE(\lambda, V) = \frac{j_{Photo}(\lambda, V)}{q\Phi} = \frac{j(\lambda, V) - j_{Dunkel}(V) - j_{Biaslicht}(V)}{q\Phi} \quad (Gl. 3.3)$$

Φ bezeichnet dabei den verwendeten Photonenfluß, der sich im Bereich $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (entspricht etwa 1/10.000 – 1/1.000 der Intensität des AM1.5 – Spektrums) bewegt. Der verwendete Photonenfluß ist so niedrig gewählt, damit eine zu starke Umladung der Defektzustände vermieden wird.

Zusätzliche Informationen über die örtliche Verteilung und den Ladungszustand der Defekte in der i-Schicht werden gewonnen, wenn die Messung der QE unter zusätzlicher Beleuchtung (Biaslicht) unterschiedlicher Wellenlänge und Intensität durchgeführt wird. Dadurch soll eine gezielte Umladung von Defekten in verschiedenen Bereichen des Bauelements bewirkt werden und somit Einfluß auf die Feldverteilung genommen werden, was sich dann in der spektralen Quanteneffizienz bemerkbar macht. Diese Meßmethode wird insbesondere in den Kapiteln 4, 5 und 7 eine wesentliche Rolle spielen und dort noch detaillierter erklärt.

3.4 Numerische Modellierung von a-Si:H pin-Solarzellen

Die räumliche Defektverteilung in einer amorphen pin-Solarzelle wird im thermodynamischen Gleichgewicht (dunkel, 0V) gemäß dem Defektpool-Modell durch die energetische Lage des Fermi-niveaus bezüglich der Bandkanten bestimmt (s. Kapitel 2). In einer pin-Struktur verschiebt sich das Potential vom Kontaktpotential des TCO/p-Kontaktes (0.5 eV oberhalb der Valenzbandkante) in der i-Schicht kontinuierlich zum Kontaktpotential des n/Silber-Kontaktes (0.3 eV unterhalb der Leitungsbandkante). Durch Lösen der Poisson-Gleichung ergibt sich eine selbstkonsistente Lösung für die Defektverteilung, wie sie exemplarisch für eine a-Si:H-Zelle mit einer 455 nm dicken i-Schicht in Abb. 3.7 dargestellt ist.

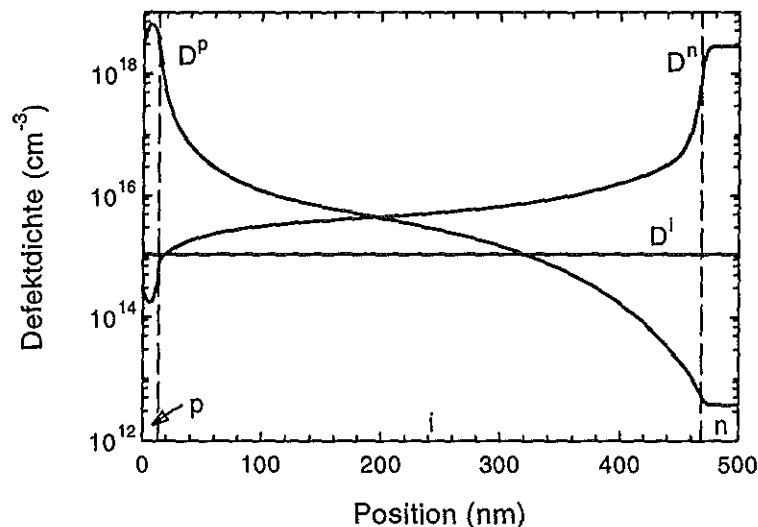


Abb. 3.7: Gemäß dem Defektpool-Modell selbstkonsistente Lösung für die Gleichgewichtsdefektverteilung in einer a-Si:H pin-Struktur.

Im Bereich des p/i-Interfaces beobachtet man wegen der Nähe des Fermi-niveaus zum Valenzband eine erhöhte Anzahl an positiv geladenen Defektzuständen (D^p), wohingegen dominant negativ geladene Defekte (D^n) im hinteren Teil der Zelle auftreten. Innerhalb der i-Schicht existiert ein Bereich mit minimaler Defektdichte. Die geladenen Defekte wirken wie eine Raumladung, die auch in die Poisson-Gleichung mit eingeht und damit das Potential und die räumliche Verteilung der elektrischen Feldstärke E beeinflusst. Da dieser Effekt für die weiteren Kapitel in dieser Arbeit eine entscheidende Rolle spielt, soll im folgenden der Einfluß der geladenen Defektzustände genauer erläutert werden.

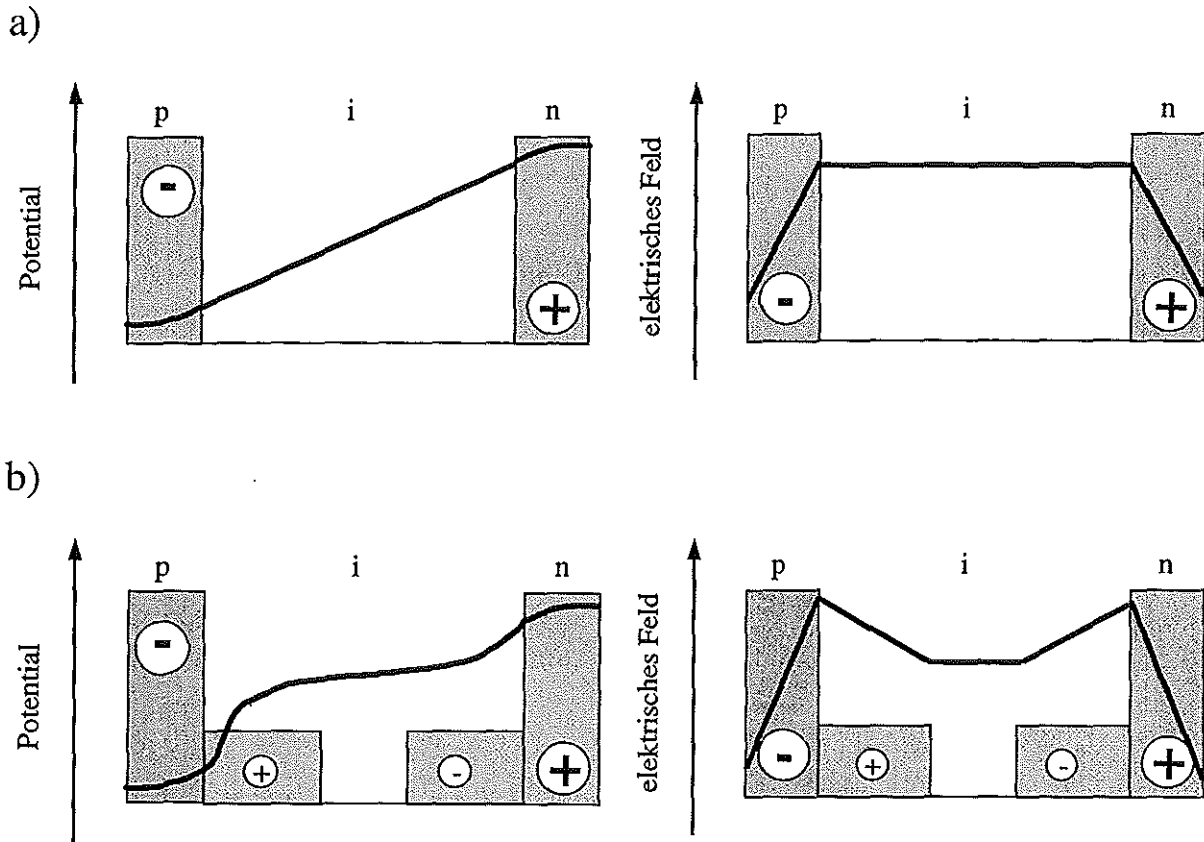


Abb. 3.8: Schematische Verteilung des Potentials und des elektrischen Feldes innerhalb einer pin-Struktur ohne (a) und mit Berücksichtigung von geladenen Defektzuständen (b) in der i-Schicht.

Abb. 3.8a und b zeigt schematisch die Potential- und Feldverteilung in einer pin-Diode ohne bzw. mit Berücksichtigung von geladenen Defektzuständen in der i-Schicht.

Durch die entgegengesetzt geladenen Dotanden in der p- und n-Schicht wird ein Potentialgefälle aufgebaut. Ohne Interfacezustände fällt das Potential homogen über der i-Schicht ab (Abb. 3.8a). Der Anfangs- und Endpunkt des Potentials sind dabei im wesentlichen durch das Kontaktpotential am TCO/p- ($\Psi_{TCO/p}$) bzw. n/Silber-Kontakt ($\Psi_{n/Silber}$) bestimmt und werden unter der Annahme einer unendlich hohen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit als fest angesehen. Unabhängig von der Ladungsverteilung im Bauelement wird also vom Beginn bis zum Ende der Zelle eine konstante Potentialdifferenz durchlaufen.

Mit $\Psi_{n/Silber} - \Psi_{TCO/p} = \int E dx = const$ folgt daraus, daß auch das Integral über die Feldverteilung in der pin-Struktur konstant sein muß. Aufgrund des homogenen Potentialabfalls in der i-Schicht, ergibt sich dort ein konstanter Verlauf der elektrischen Feldstärke, wie er schematisch in Abb. 3.8a dargestellt ist.

Befinden sich zu den Dotanden entgegengesetzt geladene Defektzustände in den Interfacebereichen, so wird die Potentialverteilung dort verstärkt beeinflusst, wobei sich ein im Vergleich zum Fall ohne Defekte nicht mehr linearer Potentialverlauf über der i-Schicht einstellt (Abb. 3.8b). Vielmehr entstehen in der Nähe der Grenzflächen stärkere Krümmungen im Potentialverlauf, die dort zu einem höheren elektrischen Feld führen. Die Felderhöhung in den Grenzflächenbereichen erfolgt allerdings zu Lasten der Feldstärke im mittleren Bereich der i-Schicht, da das Integral über das E-Feld wegen der fixen Potentiale an den Rändern konstant sein muß. Somit stellt sich ein inhomogener Feldverlauf ein, wobei innerhalb der i-Schicht ein Bereich mit minimaler Feldstärke entsteht. Die Feldabnahme zur i-Schichtmitte hin kann auch durch einen Abschirmeffekt der Dotierladung durch die entgegengesetzt geladenen Defektzustände erklärt werden, was zur vorherigen Argumentation äquivalent ist.

Bringt man das System in ein Nichtgleichgewicht, z.B. durch Anlegen einer Spannung oder Einstrahlen von Licht, so erfolgt eine Umbesetzung der Defektzustände ausgehend von der Gleichgewichtsbesetzung. Dies beeinflusst dann über eine Änderung der Raumladungsverteilung das elektrische Feld in der Zelle. Am Beispiel unterschiedlicher Beleuchtungsverhältnisse ist in Abb. 3.9 die Defektladung gezeigt. Die dicke Linie in Abb. 3.9 entspricht der Defektladungsverteilung, wie sie im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt (vgl. 3.7).

Beleuchtet man die Zelle mit monochromatischem blauem Licht ($\lambda = 400 \text{ nm}$, $\Phi = 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), so werden wegen des stark wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten von a-Si:H-Legierungen vornehmlich im vorderen Teil der i-Schicht Ladungsträger generiert (s. Abb. 3.3). Als Folge dessen können dort die positiv geladenen Defektzustände durch den Einfang von Elektronen neutralisiert bzw. umgeladen werden, was zu einem Abbau von positiver Raumladung in diesem Bereich führt (Abb. 3.9, lang gestrichelte Linie). An der Besetzung der negativ geladenen Defekte ändert sich durch blaues Licht im relevanten hinteren Bereich der i-Schicht nichts. Der Abbau der positiven Raumladung vorne wirkt sich im Vergleich zum Gleichgewichtsfall in einem flacheren Anstieg des Potentials am p/i-Interface und einem damit höheren verbleibenden Potentialabfall über der i-Schicht (Abb. 3.10) aus. Daraus resultiert eine Feldreduktion im p/i-Interfacebereich und eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke im mittleren und hinteren Teil der i-Schicht.

Rotes Licht ($\lambda = 600 \text{ nm}$, $\Phi = 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) wird in der a-Si:H-Solarzelle eher homogen absorbiert, wodurch die Defektzustände in der gesamten i-Schicht von Umladungsprozessen betroffen sind. Als Folge der photogenerierten Elektron/Loch-Paare werden die positiv geladenen Defekte vorne sowie die negativen Defekte im hinteren Teil der Zelle teilweise neutralisiert (Abb. 3.9 kurz gestrichelte Linie). Abb. 3.10 verdeutlicht, daß die

Bandverbiegungen in den Interface-Bereichen weniger stark ausgeprägt sind und das Potential linearer über der i-Schicht abfällt (vgl. auch Abb. 3.8a). Die insgesamt geringere Defektladung führt zu einem Abbau der Feldabschirmung und zu einem Anstieg des Feldes in einem Großteil der i-Schicht zu Lasten der Feldstärke in den Grenzflächenregionen.

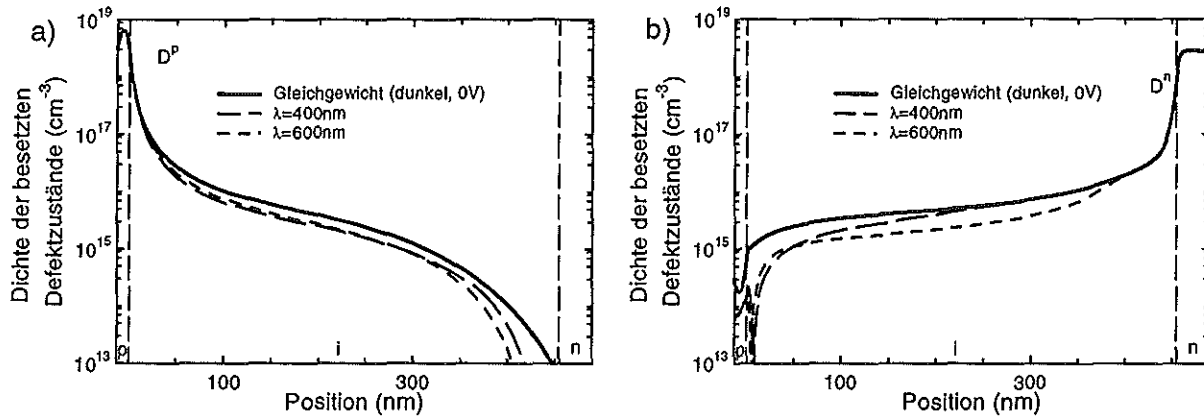


Abb. 3.9: Ladungsdichte der positiv (D^p) (a) und negativ (D^n) (b) geladenen Defektzustände im Gleichgewicht (dicke Linie) und unter verschiedener monochromatischer Beleuchtung ($\lambda = 400 \text{ nm}$ und 600 nm , $\Phi = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) im Kurzschlußfall (0 V).

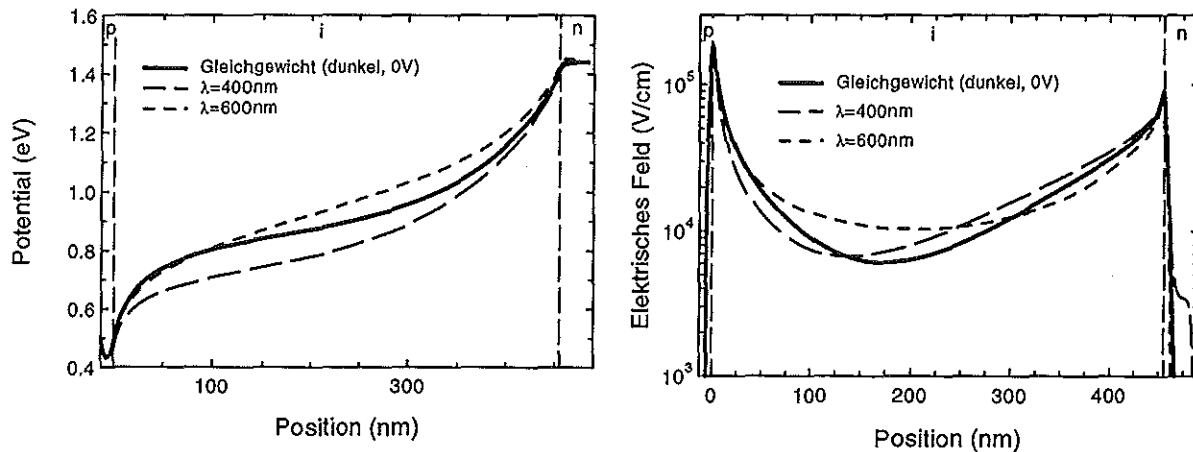


Abb. 3.10: Räumliche Verteilung des Potentials und des elektrischen Feldes im thermodynamischen Gleichgewicht (dicke Linien) und unter verschiedener monochromatischer Beleuchtung ($\lambda = 400 \text{ nm}$ und 600 nm).

Anhand dieses Beispiels wird klar, daß die Verteilung des elektrischen Feldes und damit die räumliche Ladungsträgerextraktion aufgrund der Existenz von geladenen Defekten in Bauelementen auf Basis von a-Si:H Legierungen signifikant von der Art (Wellenlänge und Intensität) der Beleuchtung abhängt.

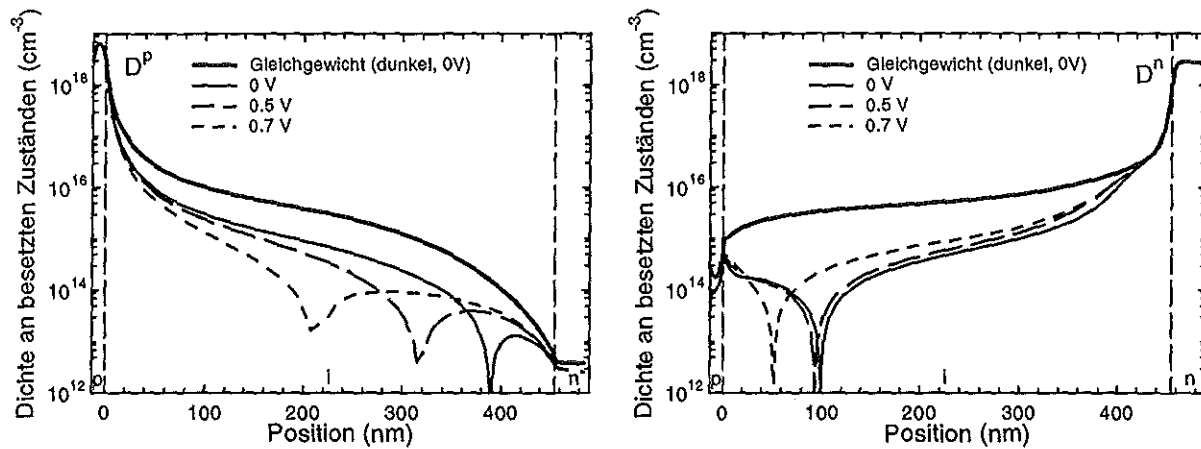


Abb. 3.11: Ladungsdichte der positiv (D^p) und negativ (D^n) geladenen Defektzustände unter AM1.5 Beleuchtung bei 0 V (dicke Linie) und unterschiedlichen Vorwärtsspannungen.

Abb. 3.11 verdeutlicht, daß das Umladungsverhalten der Defekte neben den photogenerierten Ladungsträgern auch durch die angelegte Spannung beeinflusst werden kann. Man beobachtet, daß die positiv geladenen Zustände im vorderen Teil der Zelle kontinuierlich mit steigender Vorwärtsspannung unter AM1.5 Beleuchtung neutralisiert werden, da dort wegen des abnehmenden Feldes die Dichte an freien Elektronen, die in die D^p – Zustände eingefangen werden können, zunimmt. Ganz anders präsentiert sich das Verhalten der negativ geladenen D^n – Zustände im hinteren Teil der Zelle. Dort nimmt unter Vorwärtsspannung deren Besetzung im Vergleich zum Kurzschlußfall (0 V) wieder zu. Dies resultiert in einer – zusätzlich zur angelegten Gegenspannung – weiteren Abnahme des internen elektrischen Feldes im mittleren Teil der Zelle unter Vorwärtsspannung. Aufgrund der negativ geladenen Defektzustände und deren Umladungsverhalten nimmt das Extraktionsvermögen von Ladungsträgern aus dem mittleren und hinteren Bereich der Zelle unter Vorwärtsspannung überproportional ab.

Im obigen Abschnitt wurde auf den Einfluß der Wellenlänge des einfallenden Lichtes auf die Raumladungsverteilung eingegangen. Darüber hinaus sollen im folgenden die Solarzelleneigenschaften als Funktion der Intensität des einfallenden Lichtes diskutiert werden. Abb. 3.12 stellt gemessene und simulierte Solarzellenparameter für eine ca. 500 nm dicke a-Si:H pin-Diode unter monochromatischer Beleuchtung ($\lambda = 650$ nm) mit über drei Größenordnungen variierendem Photonenfluß dar.

Der FF zeigt im Experiment beginnend bei $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ mit ansteigender Intensität eine Zunahme um ca. 6 % bis $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, um dann bei höheren Photonenflüssen wieder abzunehmen. Auch aus den Simulationen geht ein Optimum des FF bei einem Photonenfluß

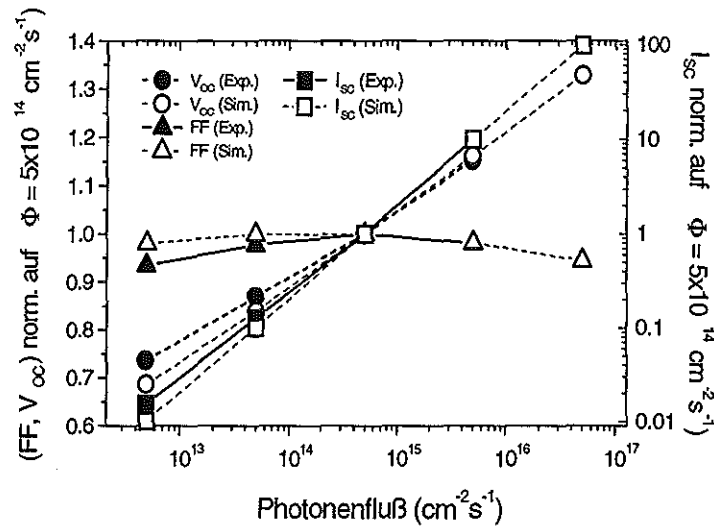


Abb. 3.12: Gemessene (gefüllte Symbole) und simulierte (offene Symbole) Werte für FF, V_{oc} und I_{sc} als Funktion der Intensität für monochromatische Beleuchtung ($\lambda = 650 \text{ nm}$). Die Daten sind auf die Werte für einen Photonenfluß von $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ normiert.

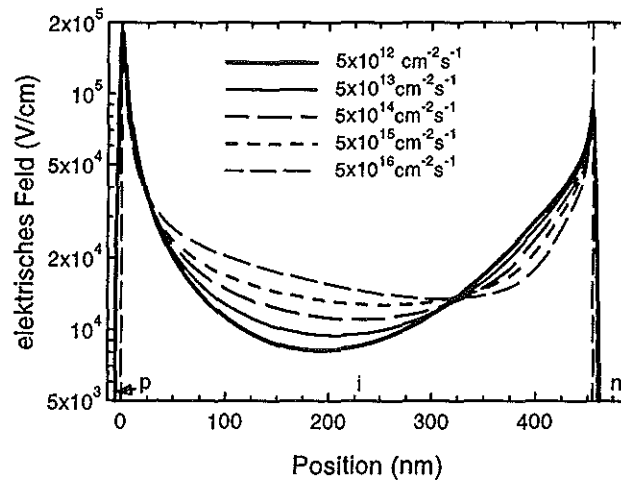


Abb. 3.13: Simulierte Verteilung des elektrischen Feldes als Funktion der Intensität für monochromatische Beleuchtung ($\lambda = 650 \text{ nm}$) im Kurzschlußfall.

von $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ hervor mit abfallenden Werten zu niedrigeren und höheren Intensitäten hin, wobei die Änderungen jedoch insbesondere unter schwacher Beleuchtung etwas zu wenig ausgeprägt sind. Mit steigender Strahlungsintensität werden die geladenen Defektzustände in der gesamten i-Schicht in zunehmendem Maße neutralisiert und das elektrische Feld im mittleren Bereich der i-Schicht erhöht sich, was in einer verbesserten Ladungsträgerextraktion resultiert. In Abb. 3.13 sind die Feldverteilungen für unterschiedliche Photonenflüsse im Kurzschlußfall gezeigt und verdeutlichen dieses Verhalten. Auch unter Vorwärtsspannung

bleibt dieser Trend als Funktion der Beleuchtungsstärke erhalten, so daß ein ansteigender FF zu erwarten ist. Die geringe Änderung im FF in den Simulationen weist auf eine Schwäche in der Beschreibung des Umladungsverhaltens im Modell hin, denn schon bei sehr kleinen Intensitäten wird das Feld im Hauptteil der i-Schicht durch Veränderung der Raumladung offenbar so gestärkt, daß eine weitere Intensitätserhöhung nur noch einen kleinen Einfluß auf den FF hat. Für hohe Beleuchtungsintensitäten beobachtet man im Experiment und in den Rechnungen gleichermaßen eine starke Abnahme im FF, die von einer zunehmenden Rekombination aufgrund des weiteren Aufspaltens der Quasi-Ferminiveaus und dem zunehmendem Abbau des Feldes in den letzten 100 nm der i-Schicht herrührt, was beides mit einem Feldanstieg im vorderen Bereich der i-Schicht durch zunehmende Neutralisation von Raumladung konkurriert.

Der Kurzschlußstrom I_{sc} zeigt im wesentlichen einen linearen Zusammenhang in der doppelt logarithmischen Darstellung. Die Ursache für eine stärkere Abweichung im Experiment von einer Geraden für kleine Lichtintensitäten im Vergleich zur Simulation könnte im Auftreten von Streulicht liegen, was sich bei den geringen Photonenflüssen stark bemerkbar macht.

Die Leerlaufspannung V_{oc} verhält sich wie zum Logarithmus der Intensität, in der gewählten Auftragung also linear. Die Simulation kann dies sehr gut reproduzieren. Pro Dekade variiert V_{oc} um ca. 100 mV. Folgende Betrachtung soll dies erklären: unter Beleuchtung versetzt man die pin-Diode in einen Nichtgleichgewichtszustand, d.h. das System kann nicht mehr mit nur einem Gleichgewichtsferminiveau charakterisiert werden, da $n \cdot p = const.$ nicht mehr gilt. Um dennoch eine gleiche formale Behandlung des Nichtgleichgewichtszustandes zu erlauben, wurden die sogenannten Quasi-Ferminiveaus E_F^n und E_F^p für die Elektronen und Löcher eingeführt [Taylor 72].

$$n = N_C \cdot e^{-\frac{E_C - E_F^n}{kT}} \quad (Gl. 3.4a)$$

$$p = N_V \cdot e^{-\frac{E_F^p - E_V}{kT}} \quad (Gl. 3.4b)$$

So berechnet sich z.B. das Quasi-Ferminiveau für die Elektronen zu:

$$E_F^n = \ln\left(\frac{n}{N_C}\right) \cdot kT + E_C \quad (Gl. 3.4c)$$

Analog verhält es sich mit dem Quasi-Ferminiveau der Löcher. Unter der Annahme, daß sich die Dichte an freien Ladungsträgern n und p in der i-Schicht proportional zum einfallenden Photonenfluß (Generation) verhält, verschiebt sich das Quasi-Ferminiveau der Elektronen und Löcher somit bei einer Änderung des Photonenflusses um den Faktor 10 bei 300 K jeweils um

$\ln(10) \cdot kT \approx 59 \text{ meV}$, zusammen also 118 meV , was mit den beobachteten 100 meV Unterschied in V_{OC} gut übereinstimmt. Das bedeutet, daß das in der i-Schicht eingebaute Potential, das für die Ladungsträgerextraktion verantwortlich ist, maßgeblich von der Differenz der Quasi-Ferminiveaus $E_F^n - E_F^p$ für die Elektronen und Löcher in der i-Schicht bestimmt wird.

Auch für den Fall einer stark inhomogenen Ladungsträgergeneration unter blauer monochromatischer Beleuchtung ($\lambda = 450 \text{ nm}$) (s. Abb. 3.3) beobachtet man eine ähnliche Intensitätsabhängigkeit der Solarzellenparameter wie für Rotbeleuchtung, die von den Simulationen gut reproduziert werden kann (Abb. 3.14). Die Erklärungen sind analog zum eben diskutierten Fall von roter Beleuchtung.

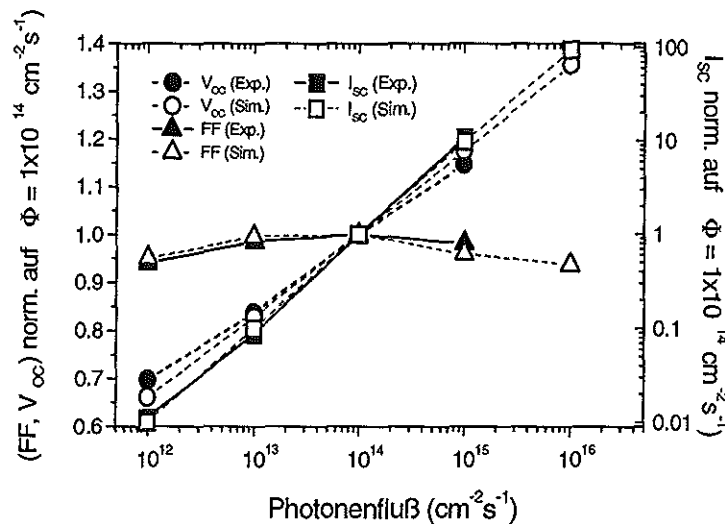


Abb. 3.14: Gemessene (gefüllte Symbole) und simulierte (offene Symbole) Werte für FF, V_{oc} und I_{sc} als Funktion der Intensität für monochromatische Beleuchtung ($\lambda = 450 \text{ nm}$). Die Daten sind auf die Werte für einen Photonenfluß von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ normiert.

Die bisherigen Ergebnisse führen zu folgenden Schlußfolgerungen:

- Die geladenen Defektzustände in der i-Schicht bestimmen im wesentlichen die Device-Eigenschaften von a-Si:H pin-Dioden.
- Die Ladung der Defekte und damit die elektrische Feldstärkeverteilung wird signifikant von der Wellenlänge und Intensität der Beleuchtung sowie der angelegten Vorwärtsspannung beeinflusst.

- Aus Messungen des äußeren Quantenwirkungsgrades, die typischerweise mit Photonenflüssen von ca. $\Phi = 10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ durchgeführt werden, kann nicht zwingend auf das spektral abhängige Extraktionsvermögen einer Solarzelle unter einem AM1.5 Spektrum ($\Phi_{\text{AM1.5}} = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) geschlossen werden.

3.5 Temperaturabhängigkeit der Solarzellenparameter

Die Rekombination von Ladungsträgern über Defektzustände hängt von den Einfangkoeffizienten der Defekte ab, die temperaturabhängig sind. Aus dem Vergleich von experimentellen und simulierten Daten der temperaturabhängigen Photoleitung konnten von a-Si:H Schichten früher schon erfolgreich Werte für die Einfangquerschnitte der Defektzustände ermittelt werden (s. z.B. [Stiebig 97]). Die numerische Modellierung des temperaturabhängigen Verhaltens der Solarzellenparameter einer a-Si:H pin Diode können neben einer Überprüfung des Simulationsmodells weitere Hinweise zum Transport- und Rekombinationsverhalten liefern. Darüber hinaus können Solarzellen bei ihrem Einsatz im Freien Temperaturschwankungen bis zu 100°C ausgesetzt sein, so daß es wichtig ist, Einblick in die Änderungen der Solarzellenperformance als Funktion der Temperatur zu gewinnen.

Für eine adäquate Simulation des Device-Verhaltens in Abhängigkeit der Temperatur T muß auch die Temperaturabhängigkeit von Eingangsgrößen berücksichtigt werden. So ändert sich die optische Bandlücke gemäß

$$E_g(T) = E_g(300\text{K}) - 4.5 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1} \cdot (T - 300\text{K}) \quad (\text{Gl. 3.5})$$

mit der Temperatur [Overhof 89], die thermische Geschwindigkeit, die in die Einfangwahrscheinlichkeit in die Defektzustände eingeht, zeigt eine $T^{1/2}$ Abhängigkeit und die Zustandsdichte an den Bandkanten verhält sich proportional zu $T^{3/2}$ [Shur 90]. Die freie Beweglichkeit in den Bändern wurde nicht mit der Temperatur variiert. Wegen der Variation der Bandlücke mit der Temperatur ändert sich auch – insbesondere für das langwellige Licht – der Absorptionskoeffizient α . Um auch die geänderten optischen Eigenschaften in die optoelektronischen Simulationen mit einzubeziehen, wurde der Verlauf des Imaginärteils κ der wellenlängenabhängigen Dielektrizitätskonstanten bei Raumtemperatur unter Annahme von parabolischen Bändern ($\kappa \propto (h\nu - E_g)^2$) mit der Änderung der Bandlücke ΔE_g verschoben, also $\kappa_T(\lambda, E_g(T)) = \kappa_{T=300\text{K}}(\lambda, E_g(T=300\text{K}) + \Delta E_g(T))$. Diese pragmatische Annahme wird im untersuchten Temperaturbereich auch durch experimentelle Daten gestützt [Eickhoff 96b].

Abb. 3.15 und 3.16 zeigen vergleichend im Bereich von 220 K bis 400 K das gemessene und simulierte Temperaturverhalten des Füllfaktors (FF), der Leerlaufspannung (V_{OC}), des

Kurzschlußstroms (I_{SC}) und des Wirkungsgrades (η). Die Werte wurden unter AM1.5 Beleuchtung bestimmt und sind auf die Daten bei Raumtemperatur normiert.

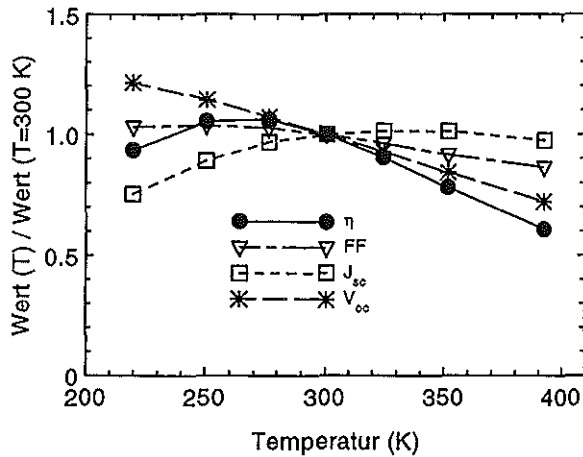


Abb. 3.15: **Gemessene** relative Änderung der Solarzellenparameter mit der Temperatur (auf $T = 300$ K normiert).

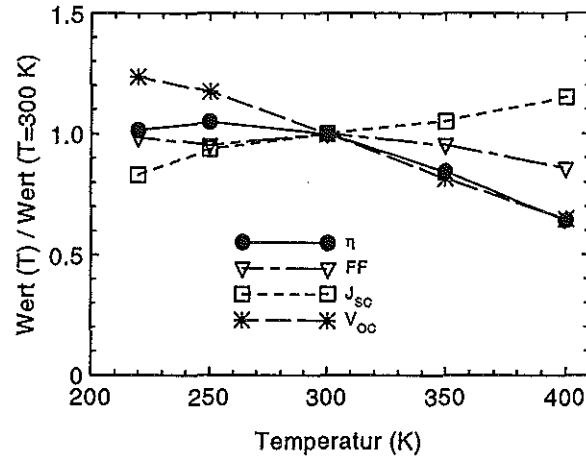


Abb. 3.16: **Simulierte** relative Änderung der Solarzellenparameter mit der Temperatur (auf $T = 300$ K normiert).

Die Simulationen geben die wesentlichen Trends relativ gut wieder: V_{OC} zeigt eine fast lineare Abnahme mit steigender Temperatur. In Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben die Simulationen einen Temperaturkoeffizienten von relativ 0.3 %/K bzw. absolut 2.5 mV/K. Der FF weist mit etwa 15 % Schwankung in dem untersuchten Temperaturbereich eine nur leichte Abhängigkeit auf. Zu tiefen Temperaturen erfährt der Kurzschlußstrom eine drastische Abnahme um ca. 25 % bei 220 K. Für $T > 300$ K bleibt I_{SC} bei der hier vorliegenden i-Schichtdicke von 455 nm nahezu konstant, ganz im Gegensatz zur Simulation, die ab 300 K einen fast linearen Anstieg bis 400 K zeigt. Die starke Zunahme von V_{OC} zu tiefen Temperaturen hin bewirkt, daß der Wirkungsgrad der a-Si:H Solarzelle ein Maximum bei Temperaturen um 275 K herum zeigt.

Der Abfall des Kurzschlußstroms mit abnehmender Temperatur hat im wesentlichen zwei Ursachen: zum einen resultiert die zunehmende Bandlücke in einer reduzierten Absorption des einfallenden Lichts. So zeigt ein Vergleich der integrierten Generationsrate bei 200 K einen ca. 4 % kleineren Wert als bei 300 K. Im Experiment und in den Simulationen werden jedoch bei tiefen Temperaturen Abnahmen im Kurzschlußstrom von 25% bzw. 20 % beobachtet, was somit nicht nur mit einem optischen Effekt erklärt werden kann, sondern elektrische Ursachen haben muß. Abb. 3.17 zeigt die Verteilung des elektrischen Feldes unter AM1.5 Beleuchtung im Kurzschlußfall (0 V) für unterschiedliche Temperaturen. Beginnend bei $T = 400$ K beobachtet man im vorderen und mittleren Teil der i-Schicht eine

kontinuierliche Zunahme der Feldstärke mit fallender Temperatur, wohingegen sich eine wachsende Reduktion im hinteren Drittel einstellt. Diese sorgt auch für eine stark zunehmende Rekombinationsrate im hinteren Teil der i-Schicht, was in Abb. 3.17 verdeutlicht ist, woraus eine zusätzlich zur reduzierten Generationsrate verringerte Ladungsträgerextraktion und Abnahme des Kurzschlußstroms mit fallender Temperatur resultiert.

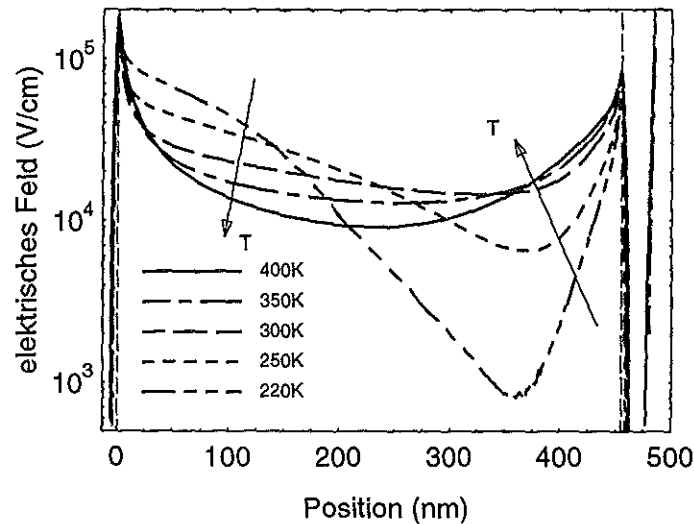


Abb. 3.17: Simulierte Verteilung des elektrischen Feldes in einer pin-Solarzelle unter AM1.5 Beleuchtung bei 0 V für unterschiedliche Temperaturen.

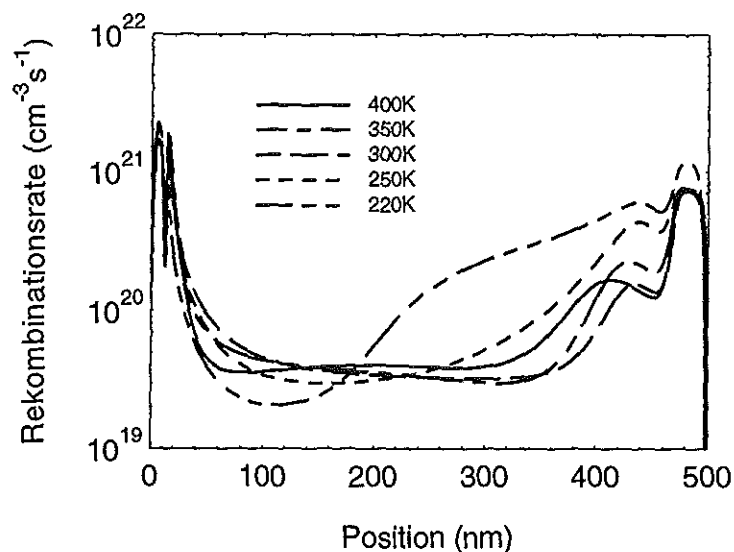


Abb. 3.18: Ortsabhängige Rekombinationsrate im Kurzschlußfall als Funktion der Temperatur unter AM1.5 Beleuchtung.

Wie aus Gl. 3.4c hervorgeht, spalten die Quasi-Ferminiveaus mit abnehmender Temperatur weiter auf. Man sollte deshalb eine gesteigerte Umladung der Defektzustände und somit Reduzierung der Raumladung in der i-Schicht erwarten, was sich in einer über den Hauptteil der i-Schicht erstreckenden Zunahme der Feldstärke auswirken sollte, so daß die drastische Feldabnahme im hinteren i-Schichtteil für 250 K und 220 K zunächst nicht plausibel erscheint. Abb. 3.19 zeigt deshalb zur Erklärung die ortsabhängige getrappte Ladung innerhalb der Zelle. Zusätzlich zu der Ladung in den Defekten sind nun auch die getrappten Löcher im Valenzbandtail aufgetragen. Die Dichte an getrappten Elektronen im Leitungsbandtail ist um 2-3 Größenordnungen kleiner und spielt somit nur eine untergeordnete Rolle, so daß sie bei der Diskussion hier vernachlässigt werden sollen. In der Tat beobachtet man mit sinkender Temperatur einen wachsenden Abbau sowohl der positiv geladenen als auch der negativ geladenen Defektzustände. Außerdem stellt man aber ein starkes Anwachsen der Dichte an getrappten Löchern im Valenzbandtail fest. Ursache ist das bei tiefen Temperaturen starke Aufspalten der Quasi-Ferminiveaus, die weit bis in die Tailzustände hineinreichen, so daß dort Zustände besetzt werden. Weil das Leitungsbandtail eine größere Steigung als das Valenzbandtail aufweist und somit weniger weit in die Bandlücke hineinragt, spielen die getrappten Elektronen im Leitungsbandtail keine tragende Rolle. Aus Abb. 3.19 ist zu entnehmen, daß für Temperaturen < 250 K die im Valenzbandtail getrappten Löcher fast in der gesamten i-Schicht die Raumladung bestimmen. Die positive Raumladung sorgt im hinteren Teil der i-Schicht für einen flacheren Verlauf des Potentials und somit für ein kleines elektrisches Feld. Andererseits steigt die Feldstärke im vorderen i-Schichtteil stark an. Dieser Trend ist mit abnehmender Temperatur stärker ausgeprägt.

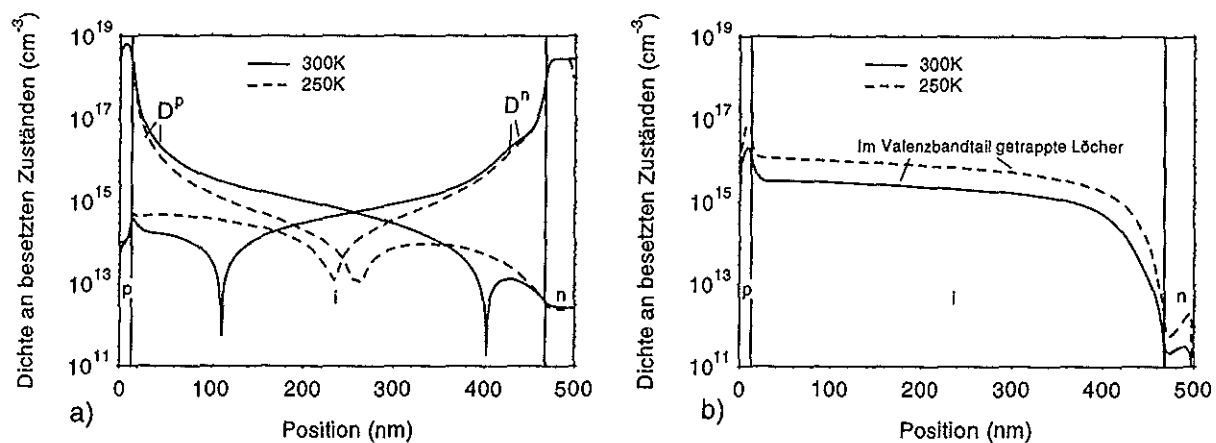


Abb. 3.19: Dichte der besetzten geladenen Defektzustände D^p und D^n (a) sowie der getrappten Löcher im Valenzbandtail (b) bei 300 K und 250 K unter AM1.5 Beleuchtung (0 V).

Für Temperaturen > 300 K zeigen die Simulationen im Gegensatz zum Experiment einen steten Anstieg im Kurzschlußstrom bei der hier vorliegenden Zelle mit einer 455 nm dicken

i-Schicht. Für diese Abweichung können zwei Ursachen gefunden werden: zum einen wurde bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften nur der Imaginärteil der dielektrischen Funktion verändert, der Realteil wurde als konstant angenommen. Es ist jedoch bekannt, daß der Realteil der dielektrischen Funktion mit abnehmender Bandlücke ansteigt, so daß mit wachsender Temperatur (abnehmender Bandlücke) höhere Reflexionsverluste am TCO/p-Interface zu erwarten wären, die insbesondere die Einkopplung des blauen und grünen Lichts in die Zelle verringern und somit für eine Abnahme des Kurzschlußstroms sorgen würden. Andererseits wurde bei der Intensitätsabhängigkeit (s. Kapitel 3.4) darauf hingewiesen, daß in den Simulationen die Umladung der Defektzustände schon bei einer geringen Aufspalten der Quasi-Ferminiveaus wohl etwas zu stark ausgeprägt ist. Dies würde bedeuten, daß bei hohen Temperaturen (geringe Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus) die feldschwächende Wirkung der geladenen Defekte insbesondere in den Interface-Bereichen zu stark aufgehoben wird und somit ein höheres elektrisches Feld in der i-Schicht als im Experiment vorliegt, was sich in einem hohen Kurzschlußstrom bemerkbar macht. Aber auch in den Messungen kann mit steigender Temperatur ein höherer Kurzschlußstrom beobachtet werden, wenn die i-Schicht dicker (ca. 800 nm) ist [Eickhoff 96b]. Mit einer dickeren i-Schicht werden die höheren Absorptionsverluste in der p-Schicht einerseits und die geringere Feldstärke in der i-Schicht andererseits bei höheren Temperaturen durch eine erhöhte Absorption des nahen Infrarotspektrums überkompensiert.

Aus der vorherigen Diskussion der Intensitätsabhängigkeit der Solarzellenparameter (s. Kapitel 3.4) ging hervor, daß V_{OC} im wesentlichen vom energetischen Abstand der Quasi-Ferminiveaus der Elektronen und Löcher in der i-Schicht bestimmt wird. Aus Gleichung 3.4c erkennt man, daß sich die energetische Lage der Quasi-Ferminiveaus abgesehen von der $T^{3/2}$ Abhängigkeit der Zustandsdichte an den Bandkanten und einer verhältnismäßig schwachen T-Abhängigkeit der freien Ladungsträgerdichte (Generation) linear mit der Temperatur verhält, wie es auch im Experiment und in den Simulationen beobachtet wird. Die stark temperaturabhängige Leerlaufspannung entsteht also hauptsächlich durch ein unterschiedlich weites Aufspalten der Quasi-Ferminiveaus mit variierender Temperatur. Die numerischen Simulationen des temperaturabhängigen Verhaltens von a-Si:H pin Solarzellen führten bezüglich des V_{OC} 's zu einem weiteren interessanten Ergebnis. Von kristallinen Solarzellen ist bekannt, daß die Leerlaufspannung unter Annahme einer linearen Superposition von Dunkel- und Photostrom mit Kenntnis des Photostroms und der Dunkelkennlinie (I_0) über die Beziehung

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (\text{Gl. 3.6})$$

bestimmt werden kann. Dabei wird angenommen, daß bei V_{oc} der Dunkelstrom den Kurzschlußstrom I_{sc} gerade kompensiert. Auch für amorphe Solarzellen hoher Qualität wurde diese Formel zur Vorabbestimmung der Leerlaufspannung eingesetzt [Sakai 90, Yoshida 88]. Nach Lichtalterung liegen die mit Gl. 3.6 berechneten Werte für V_{oc} in der Regel zu hoch [Rech 97]. Ein Vergleich des Spannungswertes, an dem die Dunkelkennlinie den Kurzschlußstrom ergibt, mit der Leerlaufspannung unter AM1.5 Beleuchtung zeigt jedoch, daß für $T = 300 \text{ K}$ bei V_{oc} der Dunkelstrom nur etwa 42 % des Kurzschlußstroms entspricht. Dies bedeutet, daß die Reduktion der restlichen 58 % des Photostroms über Rekombination bewerkstelligt werden muß. Um das genauer zu untersuchen, sind in Abb. 3.20 die temperaturabhängigen ($T = 220 - 400 \text{ K}$) räumlichen Rekombinationsraten bei $V = V_{oc}$ unter AM1.5 Beleuchtung und im Dunkeln gezeigt. Diese Auftragung gibt ein Gefühl dafür, in welchem Maße das Zellverhalten von der in Gl. 3.6 angenommenen linearen Superposition von Dunkel- und Photostrom bei $V = V_{oc}$ abweicht. Gl. 3.6 würde exakte Gültigkeit nur besitzen, wenn in der gesamten pin-Diode ein Rekombinationsverhältnis Hell/Dunkel von 1 in Abb. 3.20 zu beobachten wäre. Vielmehr erkennt man aber mit abnehmender Temperatur eine drastische Zunahme der Rekombination unter Beleuchtung im Vergleich zum Dunkelfall, was bedeutet, daß die Kompensation des Photostroms durch den Dunkelstrom mit fallender Temperatur eine geringere Rolle spielt. So beträgt bei $T = 250 \text{ K}$ bei V_{oc} der Dunkelstrom nur noch 11 % des Photostroms im Vergleich zu 42 % bei $T = 300 \text{ K}$. Ursache ist eine durch die Beleuchtung geänderte Raumladungsverteilung, die das Transport- und Rekombinationsverhalten stark beeinflusst. Dadurch ergibt sich eine aus dem Dunkelverhalten nicht absehbare Änderung des Verhältnisses aus Hell- und Dunkelrekombinationsrate bei $V = V_{oc}$, die eine exakte Berechnung der Leerlaufspannung mit Gl. 3.6 unmöglich macht. Dieser Effekt wird umso stärker, je kleiner das eingebaute elektrische Feld ist und je mehr geladene Defektzustände in der i-Schicht vorhanden sind, also für dicke Solarzellen mit i-Schichtmaterial schlechter Qualität.

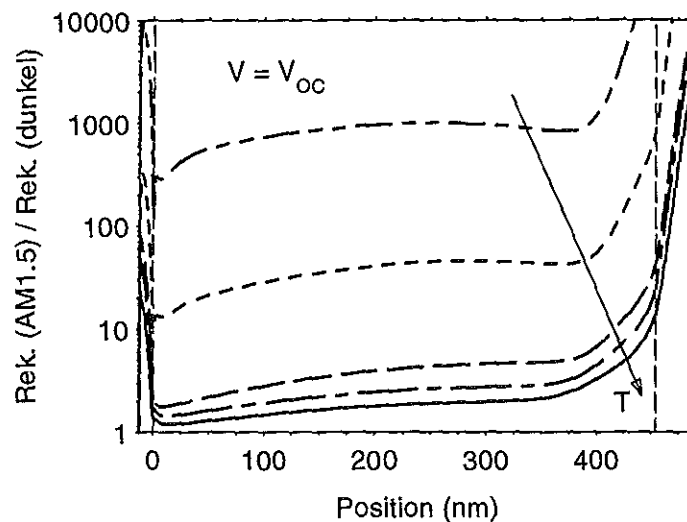


Abb. 3.20: Verhältnis der ortsabhängigen Rekombinationsrate bei $V = V_{OC}$ unter AM1.5 Beleuchtung und im Dunkeln für verschiedene Temperaturen (220 – 400 K).

Die Tatsache, daß sich V_{OC} bei Raumtemperatur für qualitativ hochwertige a-Si:H Solarzellen dennoch über Gl. 3.6 aus dem Dunkelverhalten abschätzen läßt, beruht auf dem exponentiellen Zusammenhang des Dunkelstroms und der Spannung, durch den sich moderate Unterschiede im Strom, wie sie zwischen dem Dunkelstrom bei V_{OC} und dem Kurzschlußstrom auftreten, mit nur sehr kleinen Spannungsänderungen aufgefangen werden können. Somit tritt mit der Abschätzung aus Gl. 3.6 keine signifikante Abweichung vom gemessenen V_{OC} in Erscheinung.

Zusammenfassung

Der Vergleich des experimentellen und simulierten I/V-Verhaltens von pin-Solarzellen aus amorphem Silizium zeigt, daß die Device-Eigenschaften signifikant von den geladenen Defektzuständen und der sich daraus ergebenden Raumladungsverteilung bestimmt werden. Die Raumladung wiederum wird stark von der Temperatur sowie der Intensität und Wellenlänge des einfallenden Lichts beeinflusst, so daß a-Si:H Solarzellen ein überaus komplexes Verhalten an den Tag legen, zu dessen Verständnis die numerische Simulation beitragen kann.

Kapitel 4

a-SiGe:H pin Solarzellen

Die optische Bandlücke von a-Si:H kann durch Einbau von Germanium kontinuierlich zwischen 1.1 eV und 1.8 eV variiert werden. Dazu wird während des PECVD Prozesses dem Silan (SiH_4) noch German (GeH_4) beigemischt. Chevallier et al. [Chevallier 77] haben amorphe Silizium-Germanium Legierungen (a-SiGe:H) 1977 zum ersten Mal hergestellt. Für detailliertere Informationen bezüglich der Deposition von a-SiGe:H mittels PECVD sei hier beispielsweise auf die Arbeiten von Terakawa et al. [Terakawa 93] oder Lundszen [Lundszen 96] verwiesen. Wegen ihrer im Vergleich zu a-Si:H kleineren Bandlücke und damit höheren Absorptionskoeffizienten insbesondere im längerwelligen Teil des Sonnenspektrums erschien dieses Material auch für photovoltaische Anwendungen interessant. So wurden schon seit Anfang der 80er Jahre a-SiGe:H Legierungen als Absorberschichten in Stapelsolarzellen (Tandem-, Tripelsolarzellen) eingesetzt. Mit zunehmendem Ge-Gehalt, also abnehmender Bandlücke, verschlechtern sich jedoch die elektronischen und strukturellen Eigenschaften drastisch: die Defektdichte, die inverse Steigung der Bandkanten und der Mikrostrukturfaktor¹ nehmen zu, wohingegen die ambipolare Diffusionslänge abnimmt [Fölsch 95, Bauer 88, Yang 94, Wagner 89, Lundszen 97]. Die Zunahme der Defektdichte, die sich im folgenden als größtes Problem des a-SiGe:H Materials herausstellen wird, ist zwar schon seit längerem Gegenstand intensiver Untersuchungen, jedoch noch nicht gänzlich verstanden. Paul et al. [Paul 81] erklärten die erhöhte Defektdichte mit den unterschiedlichen Bindungsenergien des Wasserstoffs für die Si-H ($E_B = 3.3$ eV) und Ge-H ($E_B = 3.0$ eV) Bindung. Die Si-H Bindung ist demnach energetisch günstiger und wird deshalb bevorzugt gebildet, so daß offene Bindungen an Ge-Atomen nicht so gut mit Wasserstoff abgesättigt werden und damit die Legierung defektreicher ist als reines a-Si:H ('preferential attachment'). Weitere Erklärungsansätze sind eine zunehmende Ausbildung von Mikrostruktur mit steigendem Ge-Gehalt [Paul 81b] und die Zunahme der Defektdichte als Folge der Abnahme der Bandlücke nach einer Gleichgewichtstheorie [Smith 87].

¹ Der Mikrostrukturfaktor R ist ein Maß für die Dichte an Mikrohöhlräumen im amorphen Netzwerk und wird durch Auswertung der Absorption, verursacht durch die Streckschwingungsmode der Si-H Bindung an inneren Oberflächen (Höhlräume) bestimmt.

Eine der ersten Stapelzellen mit a-SiGe:H wurde 1982 vorgestellt [Nakamura 82], die einen Anfangswirkungsgrad von 8.5 % aufwies. Durch die Abhängigkeit der Defektdichte von der Bandlücke kann durch die Form des Bandlückenprofils die räumliche Verteilung der Defekte und damit die interne Feldverteilung gesteuert werden. Entscheidende Fortschritte in der Entwicklung von a-SiGe:H Solarzellen konnten daher durch gezielte Gradierung der Bandlücke der Absorberschicht erreicht werden (siehe z.B. [Guha 89, Nakata 90, Araya 86]). Im Jahre 1988 stellten Guha et al. [Guha 88] eine Tripelzelle mit 13.7 % Anfangswirkungsgrad vor, der u.a. durch eine bandlückengraduierte a-SiGe:H Bottomzelle erreicht wurde. Yang et al. [Yang 97] verbesserten diesen Zellentyp weiter und berichteten 1997 von 14.6 % Anfangswirkungsgrad und 1998 gar von 15.2 % [Yang 98], der bis heute höchste Wert, der mit einer Solarzelle auf der Basis von amorphem Silizium erreicht wurde.

Frühere Studien haben gezeigt, daß insbesondere die Solarzellenparameter FF und V_{OC} stark vom Bandlückendesign abhängen, was auch schon in ersten Simulationsrechnungen bestätigt werden konnte [Pawlikiewicz 88, Block 94].

Um Solarzellen auf der Basis von a-SiGe:H weiter optimieren zu können, wird ein tieferes Verständnis des Transport- und Rekombinationsverhalten in Abhängigkeit vom Bandlückendesign benötigt. Im folgenden Kapitel werden deshalb Solarzellen mit unterschiedlichen Bandlückenprofilen experimentell und numerisch untersucht. Auf der Basis dieser Ergebnisse wird ein - insbesondere bezüglich eines hohen stabilen Wirkungsgrades - optimiertes Zelldesign vorgeschlagen und mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

4.1. Optische Eigenschaften

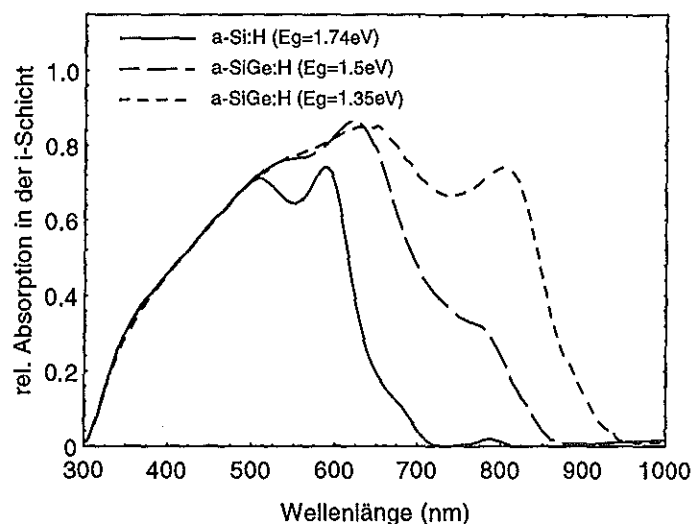


Abb. 4.1: Simulierte relative Absorption in der i-Schicht von p-i-n Dioden für drei unterschiedliche Bandlücken der Absorberschicht. Die i-Schichtdicke beträgt 200 nm.

a-SiGe:H zeigt mit zunehmendem Ge-Gehalt eine Verkleinerung der Bandlücke und somit eine Erhöhung der Absorptionskoeffizienten. Abb. 4.1 zeigt die relative Absorbanz in der i-Schicht von a-SiGe:H p-i-n Solarzellen mit zwei unterschiedlichen Bandlücken im Vergleich zu reinem a-Si:H Material. Die Absorberschichten sind für alle Zellen gleich dick ($d_{i\text{-Schicht}} = 200 \text{ nm}$) angenommen. Mit zunehmendem Ge-Gehalt beobachtet man einen Anstieg der Absorption insbesondere für $\lambda > 500 \text{ nm}$. Bei $\lambda = 700 \text{ nm}$ zeigt a-SiGe:H mit $E_G = 1.35 \text{ eV}$ einen um den Faktor 18 höheren Absorptionskoeffizienten als a-Si:H auf. Für kleinere Wellenlängen sind die Unterschiede nur marginal, da in diesem spektralen Bereich die Absorptionskoeffizienten unabhängig vom Ge-Gehalt sehr groß sind, so daß bei der hier betrachteten i-Schichtdicke alle eingekoppelten Photonen absorbiert werden.

4.2. Elektronische Eigenschaften

Abb. 4.2 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Germaniumgehalt X im a-Si_{1-x}Ge_x:H - Materialsystem und der optischen Bandlücke. Über weite Bereiche beobachtet man eine lineare Abhängigkeit. Untersuchungen von a-SiGe:H Schichten mit unterschiedlichem Ge-Gehalt mittels CPM, PDS oder auch ESR ergaben, daß die Defektdichte N_D mit abnehmender Bandlücke stark zunimmt. Aus CPM Messungen ergibt sich ein Zusammenhang wie in Abb. 4.3 verdeutlicht [Fölsch 95]. Bei kleinerem Ge-Gehalt verringert sich die Bandlücke, ohne daß die Anzahl an Defekten signifikant erhöht wird. Ab einer Bandlücke von etwa 1.6 eV steigt aber N_D nahezu exponentiell an und geht ab $E_G = 1.2 \text{ eV}$ in eine Sättigung von etwa $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Auch die inverse logarithmische Steigung E_0 des Valenzbandtails weist eine ähnliche Stufenfunktion auf (s. Abb. 4.4).

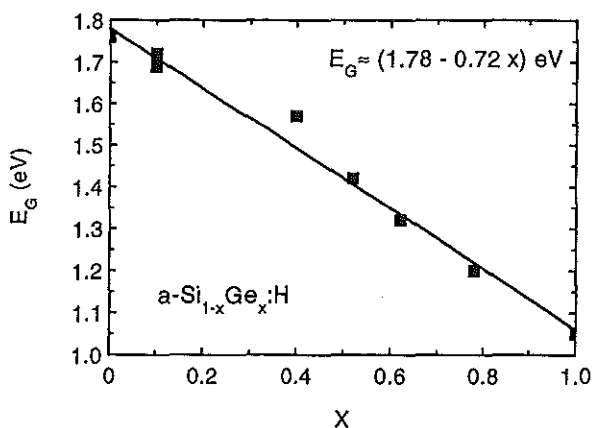


Abb. 4.2: Abhängigkeit der optischen Bandlücke ($E_{03.5}$) vom Ge-Anteil X in a-Si_{1-x}Ge_x:H.

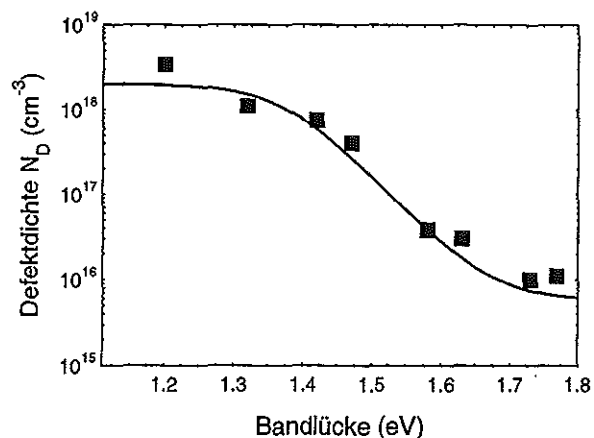


Abb. 4.3: Abhängigkeit der Gesamdefektdichte von der Bandlücke in intrinsischem a-SiGe:H.

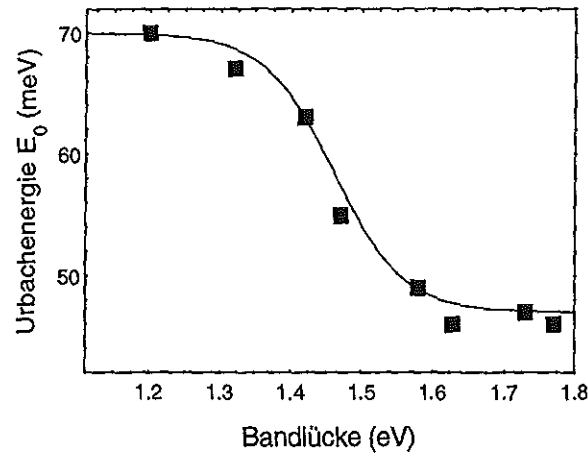


Abb. 4.4: Inverse logarithmische Steigung des Valenzbandausläufers als Funktion der Bandlücke in intrinsischem a-SiGe:H.

4.3. Parametrisierung der elektronischen Eigenschaften

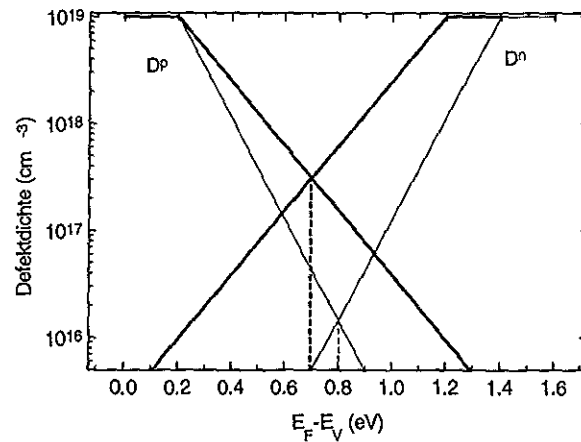


Abb. 4.5: Abhängigkeit der Dichte an positiv (D^p) und negativ (D^n) geladenen Defekten vom Bandgap und Fermi-niveau für a-SiGe:H Material mit $E_G = 1.6$ eV (dünne Linien) und $E_G = 1.4$ eV (dicke Linien).

Für eine 'realistische' Modellierung von Bauelementen auf Basis von a-SiGe:H müssen experimentell ermittelte Daten als Eingangsparameter verwendet werden. Deshalb werden die gemessenen Daten für die Defektdichte und die Urbachenergie als Funktion der Bandlücke E_G parametrisiert. So kann z.B. die Defektdichte (Abb. 4.3) durch die Funktion $N_D(E_G) =$

$$5.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} + 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_G - 1.375 \text{ eV}}{0.05 \text{ eV}}\right)}$$

werden. Die somit berechnete Gesamtdefektdichte wird wie bei a-Si:H (s. Kapitel 2) im Verhältnis 4.8/1 auf die geladenen und ungeladenen Defekte verteilt $[(D^+ + D^-)/D^0 = 4.8/1]$ [Stiebig 95]. Aus Vergleichen von simulierten und gemessenen CPM Spektren ergaben sich starke Hinweise auf ein solches Verhältnis auch bei a-SiGe:H Legierungen [Carius 98]. Ähnlich zur Defektbeschreibung in a-Si:H nehmen die geladenen Defekte mit der Verschiebung des Fermi-niveaus zu den Bandkanten hin exponentiell zu. Dies ist in Abb. 4.5 für zwei verschiedene Bandlücken dargestellt. So beträgt z. B. für $E_G = 1.6$ eV die Gesamtdefektdichte (N_D) $3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Abb. 4.3). Diese verteilt sich mit $N_D/5.8 \times 2.4 = 1.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ jeweils auf die positiv und negative geladenen Defekte und zu $N_D/5.8 = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ auf die neutralen Defekte. Schiebt das Fermi-niveau aus der Bandmitte heraus zum Valenzband (Leitungsband), so steigt die Dichte der positiv (negativ) geladenen Defekte exponentiell an. Ab 0.2 eV unterhalb der Bandkanten ist eine Sättigungsdefektdichte von $N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erreicht und es besteht keine Abhängigkeit mehr vom Fermi-niveau. Die Anzahl an neutralen Defektzuständen werden als vom Fermi-niveau unabhängig betrachtet.

Ebenfalls aus dem Vergleich simulierter und gemessener CPM und PDS Spektren geht eine Verschiebung der energetischen Lagen der Defektpeaks mit variierender Bandlücke hervor [Carius 98]. In Anlehnung an diese Ergebnisse werden bei konstanter Separationsenergie ($U_{\text{Separation}} = 0.5$ eV) die energetischen Positionen der Defektpeaks in der Bandlücke gemäß

$$E(D^n) = E_V + E_G/1.74 \text{ eV} \cdot 0.45 \text{ eV}$$

$$E(D^i) = E_F - 0.1 \text{ eV}$$

$$E(D^p) = E(D^n) + 0.7 \text{ eV}$$

mit dem Bandabstand E_G ausgehend von der Bandlücke für a-Si:H ($E_G = 1.74$ eV) verschoben.

Die Variation der Steigung des Valenzbandtails E_0 mit E_G läßt sich in Anlehnung an die

experimentellen Ergebnisse von Abb.3.4 mit $E_0 = 47 \text{ meV} + \frac{23 \text{ meV}}{1 + \exp\left(\frac{(E_G - 1.46 \text{ eV})}{0.05 \text{ eV}}\right)}$

parametrisieren.

Mit diesem experimentellen und numerischen 'Rüstzeug' sollen im folgenden die optoelektronischen Eigenschaften von pin Solarzellen mit bandlückengradierter i-Schicht modelliert und mit dem Experiment verglichen werden.

In den nächsten Abschnitten werden Strukturen mit V-förmig und U-förmig gradierter Absorberschicht genauer untersucht, um mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen über das Transport- und Rekombinationsverhalten von a-SiGe:H basierenden pin Solarzellen ein insbesondere bezüglich Langzeitstabilität verbessertes Bandlückendesign zu finden.

4.4. V-Gradierung der Absorberschicht

Da sich durch Variation des Bandgaps auch die Defektdichte ändert, kann mittels Gradierung der Bandlücke in der i-Schicht auf die räumliche Defektdichteverteilung in der Solarzelle Einfluß genommen werden. Als Beispiel für eine Vielzahl von möglichen Bandlückengradierungen soll im folgenden ein Bandlückenverlauf in der Form eines asymmetrischen 'V' genauer untersucht werden. Durch Verschieben der Position des Bandlückenminimums (L_{mb}) vom p/i-Interface ($L_{mb} = 0$ nm) in den hinteren Teil der Zelle lassen sich somit die Auswirkungen von Defektzuständen am p/i-Interface und im Volumen auf die Zelleigenschaften getrennt untersuchen.

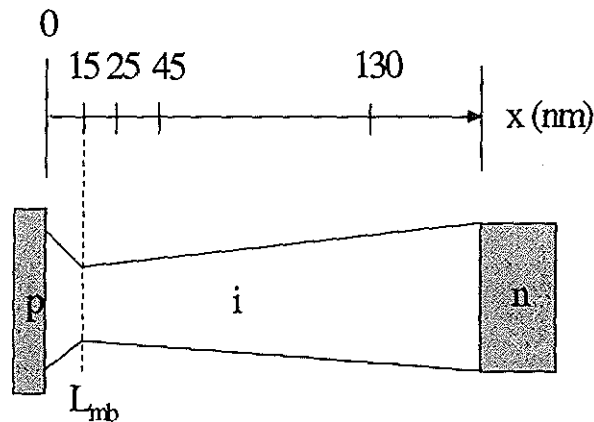


Abb. 4.6: Schematischer Bandlückenverlauf der V-Serie.

Im folgenden werden die optischen und elektrischen Eigenschaften sowohl im ausgeheilten als auch im degradierten Zustand diskutiert. Die Zellenstruktur besteht aus einer 13 nm dicken p-Schicht ($E_G = 1.9$ eV), einer 175 nm dicken i-Schicht mit V-Gradierung, einem Bandgapminimum von $E_{Gmin} = 1.5$ eV und einer n-Schicht von 30 nm Dicke (s. Abb. 4.6). Als Rückreflektor wurde Silber verwendet.

Die schematische Darstellung der Gradierung in Abb. 4.6 zeigt gleichermaßen ein Schieben der Leitungs- und Valenzbandkante mit variierendem Bandgap. Welche Bandkanten in welchem Maße in a-SiGe:H schieben, ist jedoch seit vielen Jahren umstritten und wurde in einer Vielzahl von Publikationen kontrovers diskutiert [Guha 88, Wronski 86, Evangelisti 85, Aljishi 86, Stutzmann 84, Senemaud 88]. Wegen der im Defekt-Pool Modell vom Fermi-niveau abhängigen Defektdichte spielt die Frage, in welchem Band die Gradierung stattfindet, eine große Rolle. Um diesen Punkt näher zu beleuchten, werden in den folgenden Simulationen die Extremfälle mit einem Grading ausschließlich im Valenz- bzw.

Leitungsband und eine gleichmäßige Aufteilung der Gradierung auf beide Bandkanten untersucht.

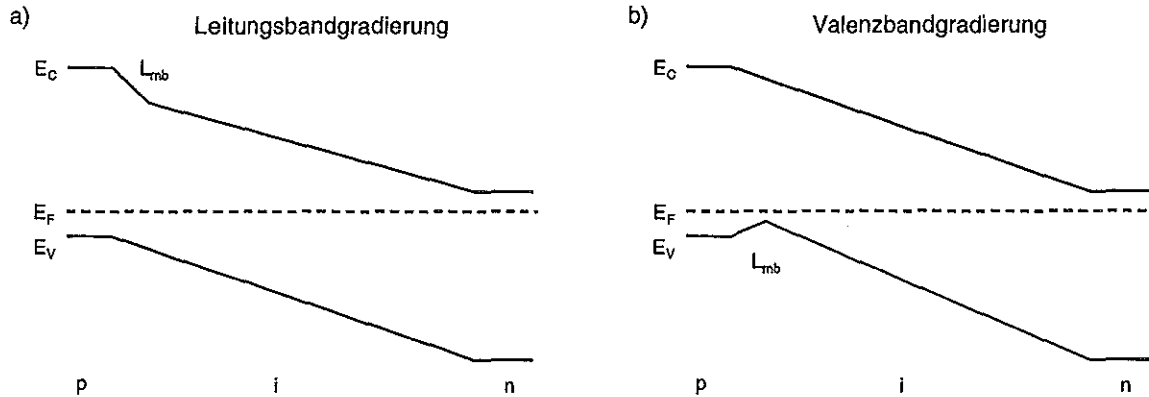


Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Lage des Leitungs- und Valenzbandes relativ zum Fermi-niveau im thermodynamischen Gleichgewicht unter der Annahme, daß nur die Leitungsbandkante (a) und nur die Valenzbandkante (b) schiebt. Gezeigt ist der Fall für ein L_{mb} im vorderen Teil der Zelle.

Abb. 4.7 verdeutlicht den Einfluß der Aufteilung des Bandoffsets auf die Leitungs- und Valenzbandkante bezüglich der energetischen Lage des Fermi-niveaus relativ zu den Bandkanten für den Fall, daß L_{mb} im vorderen Teil der i-Schicht lokalisiert ist. Wird ausschließlich ein Schieben der Leitungsbandkante berücksichtigt (Abb. 4.7a), so ergibt sich daraus keine signifikante Wirkung auf den energetischen Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante. Nimmt man an, daß mit zunehmendem Ge-Gehalt nur die Valenzbandkante schiebt (Abb. 4.7b), so wird der energetische Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante bis zum Bandlückenminimum im Vergleich zum Fall in Abb. 4.7a verringert, wodurch sich aus der vom Fermi-niveau abhängigen Defektdichte eine erhöhte Zahl an Defektzuständen bildet. Somit erhält man also eine unterschiedliche Raumladungsverteilung. Analog verhält es sich, wenn das Bandlückenminimum im hinteren Teil der i-Schicht angesiedelt ist.

Für eine Studie der grundlegenden Einflüsse der V-Gradierung auf die optoelektronischen Eigenschaften sollen in den folgenden Abschnitten die Fälle $L_{mb} = 15 \text{ nm}$ und $L_{mb} = 130 \text{ nm}$ vertieft betrachtet werden. Aufgrund der vom Fermi-niveau (Abb. 4.5) und von der Bandlücke abhängigen Defektdichte (Abb. 4.3) ergibt sich eine Gleichgewichtsdefektverteilung, wie sie in Abb. 4.8 für zwei unterschiedliche Positionen des Bandlückenminimums in der i-Schicht dargestellt ist. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Dichten der geladenen Defektzustände gezeigt, die wegen ihrer um den Faktor 5 größeren Anzahl einen viel größeren Einfluß auf das Deviceverhalten ausüben, als die neutralen Defekte. Am Ort des

Bandlückenminimums zeigen die Simulationen ein lokales Maximum in der Defektdichte. Für eine Position von L_{mb} im vorderen Bereich der i-Schicht liegt eine Erhöhung der positiv geladenen Defekte vor, wohingegen für eine Lage von L_{mb} im hinteren Bereich der Zelle ein lokales Maximum in der Dichte der negativ geladenen Defektzustände gefunden wird.

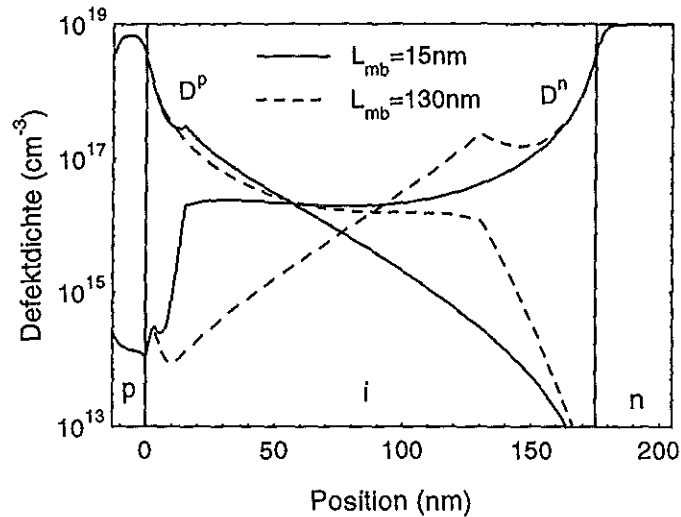


Abb. 4.8: Örtliche Verteilung der positiv geladenen (D^p) und negativ geladenen (D^n) Defektzustände für $L_{mb}=15\text{nm}$ (durchgezogene Linien) und $L_{mb}=130\text{nm}$ (gestrichelte Linien).

4.4.1. Optische Eigenschaften

Die Änderung der Bandlücke mit variierendem Ge-Anteil in a-SiGe:H ist auch mit einer Variation der dielektrischen Konstanten - neben dem Imaginärteil auch des Realteils - verbunden. Um die optische Generationsrate in bandlückengradierten a-SiGe:H Solarzellen berechnen zu können, wurden die dielektrischen Funktionen von mehreren a-SiGe:H Einzelschichten mit unterschiedlicher Bandlücke mittels Ellipsometrie und Messung der Reflexion und Transmission bestimmt. Zur Simulation von kontinuierlichen Bandlückenänderungen wurde in den Rechnungen zwischen den ermittelten Werten die optischen Konstanten interpoliert.

Obwohl das mittlere Bandgap bei der V-Serie unabhängig von der Position des Bandgapminimums in der i-Schicht ist ($E_{G\text{mittel}} = 1.62\text{ eV}$), beobachtet man im Reflexionsspektrum kleine Unterschiede, die durch ein in Abhängigkeit von L_{mb} geändertes Brechungsindexmatching verursacht werden. Abb. 4.9 zeigt gemessene und simulierte Reflexionsspektren für $L_{mb} = 15\text{ nm}$ und $L_{mb} = 130\text{ nm}$. Ähnlich wie bei a-Si:H pin Dioden kann die erhöhte Reflexion im Bereich 400-550 nm einem Interferenzeffekt zugeschrieben werden, der durch Vielfachreflexionen an den Glas/TCO-, TCO/p- und p/i-Interfacen verursacht wird. Der Hub des breiten lokalen Reflexionsmaximums wird von der p-

Schichtdicke bestimmt, die TCO-Schichtdicke beeinflusst seine spektrale Lage. Die ab 550 nm auftretende Interferenzstruktur, die im wesentlichen von der i-Schichtdicke bestimmt ist, wird durch kohärente Überlagerung der einlaufenden und am Rückkontakt reflektierten Lichtwellen hervorgerufen.

Abweichungen in der Reflexion in Abhängigkeit von L_{mb} treten v. a. in den Bereichen 400-500 nm und 600-750 nm auf, die einer geänderten optischen Anpassung aufgrund der unterschiedlichen Gradierung zugeordnet werden können. Ein Vergleich des gemessenen und simulierten Reflexionsvermögens ist ein nützliches Werkzeug, um eine Feinabstimmung der in den Rechnungen angenommenen Schichtdicken vorzunehmen. Dies erlaubt dann eine realistischere Beschreibung der optischen Eigenschaften des Multischichtsystems.

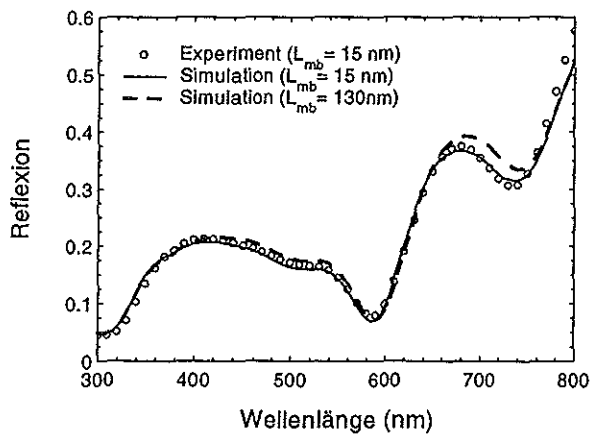


Abb. 4.9: Gemessene (Symbole) und simulierte Reflexionsspektren für $L_{mb}=15$ und 130 nm.

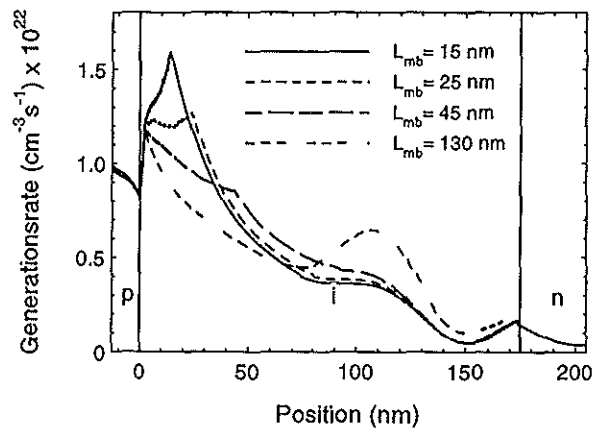


Abb. 4.10: Simuliertes Generationsprofil für verschiedene L_{mb} 's.

Um die solarzellenrelevanten Kenndaten unter Beleuchtung zu simulieren, werden ortsabhängige Generationsraten benötigt. Abb. 4.10 zeigt simulierte Generationsprofile für ein AM1.5 Spektrum für verschiedene Positionen von L_{mb} . Am Ort des Bandlückenminimums tritt ein lokales Maximum in der Generationsrate auf, das mit zunehmender Verschiebung von L_{mb} in den hinteren Teil der i-Schicht kleiner wird, da schon in dem Bereich vor L_{mb} immer mehr Photonen absorbiert werden. Lediglich für $L_{mb} = 130$ nm wird das lokale Maximum von einem Interferenzmaximum bei $x = 110$ nm überdeckt. Wie schon den Reflexionsspektren zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Integrale über die Generationsprofile nur unwesentlich; die Zellen besitzen nahezu unabhängig von L_{mb} die gleiche Gesamtgeneration.

4.4.2. Elektrische Eigenschaften im ungealterten Zustand

I/V-Verhalten im Dunkeln

Dunkelkennlinien sind wichtige Hilfsmittel zur Charakterisierung von pin Solarzellen aus amorphem Silizium. So konnte mit Hilfe der Modellierung herausgefunden werden, daß sich im Diodenqualitätsfaktor (Maß für die Steigung der Kennlinien im exponentiell ansteigenden Bereich) das Verhältnis von p/i-Interface-Rekombination zu Volumenrekombination widerspiegelt und die Sättigungsstromdichte bei hohen Vorwärtsspannungen - neben den Serienwiderständen - von der Dichte und Ladung der Defektzustände bestimmt wird (space charge limited current, SCLC) [Stiebig 97]. Abb. 4.11 zeigt für die Positionen des Bandlückenminimums $L_{mb} = 15$ nm und 130 nm die gemessenen und simulierten Dunkelkennlinien unter der Annahme, daß ausschließlich die Leitungsbandkante mit variierender Ge-Konzentration schiebt. Die Rechnungen zeigen zunächst eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. In Abhängigkeit von L_{mb} treten Unterschiede in der Steigung im exponentiellen Bereich ($0.2 < V < 0.8$ V) auf. Mit zunehmendem Verschieben des Bandlückenminimums in den hinteren Bereich der i-Schicht wird der Kennlinienverlauf flacher. Da der Dunkelstrom im wesentlichen ein Rekombinationsstrom ist, muß die Ursache in einem unterschiedlichen Rekombinationsverhalten gesucht werden, was im folgenden Abschnitt näher diskutiert wird.

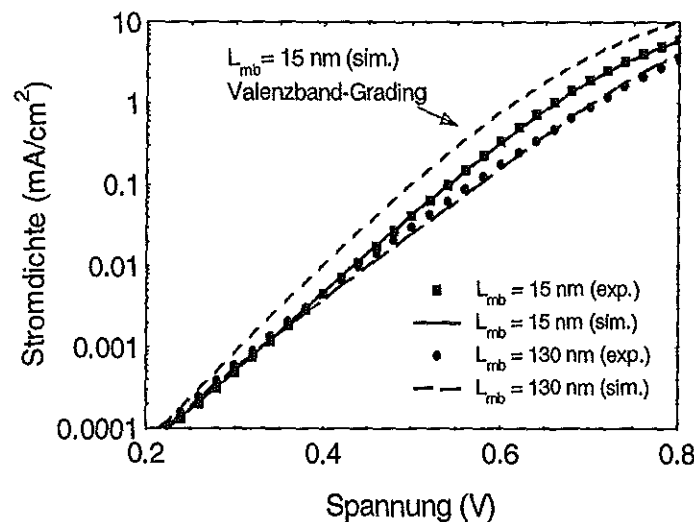


Abb. 4.11: Gemessene (Symbole) und simulierte (Linien) Dunkelkennlinien für $L_{mb}=15$ nm und 130 nm unter Annahme der Gradierung im Leitungsband. Die dünn gestrichelte Kurve zeigt eine Simulation unter der Annahme der Gradierung im Valenzband.

Abb. 4.12 zeigt spannungsabhängige Verläufe der örtlichen Rekombinationsrate für die beiden betrachteten Positionen von L_{mb} .

Für $L_{mb} = 15 \text{ nm}$ diffundieren die in die n-Schicht injizierten Elektronen durch die i-Schicht und rekombinieren hauptsächlich beim Bandlückenminimum über das dortige lokale Defektdichtemaximum (Abb. 4.8). Mit steigender Vorwärtsspannung nimmt die Rekombinationsrate nahezu homogen über die gesamte i-Schicht zu, wobei das Rekombinationsmaximum bei L_{mb} bleibt. Dieses Verhalten kann auch in den spannungsabhängigen Elektronen- und Löcherstromdichten beobachtet werden (Abb. 4.13). Mit zunehmender Vorwärtsspannung erkennt man einen Anstieg der Stromdichten gleichermaßen sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher. Die von der n-Schicht (p-Schicht) injizierten Elektronen (Löcher) gelangen ohne größere Rekombinationsverluste in den Bereich um L_{mb} . Dort können beide Ladungsträgertypen über die große Anzahl an Defektzuständen effektiv miteinander rekombinieren, wodurch im weiteren Verlauf zwischen der p-Schicht und L_{mb} (L_{mb} und n-Schicht) der Elektronenstrom (Löcherstrom) stark abnimmt.

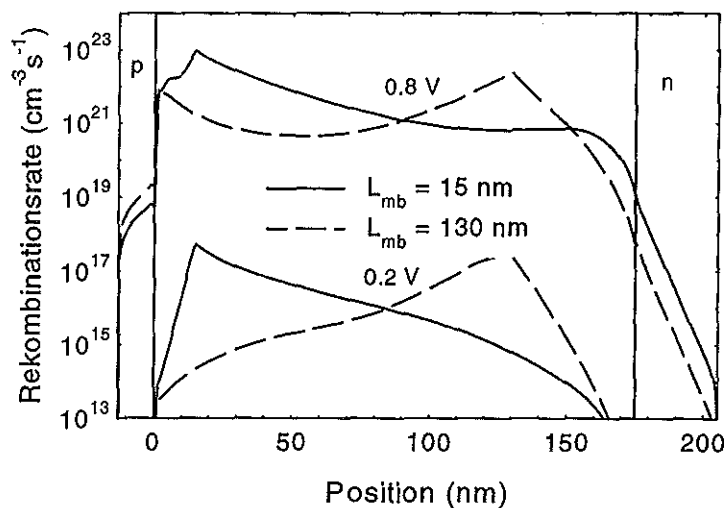


Abb. 4.12: Ortsabhängige Rekombinationsrate im Dunkeln für $L_{mb} = 15 \text{ nm}$ und 130 nm .

Befindet sich das Bandlückenminimum jedoch im hinteren Teil der i-Schicht ($L_{mb} = 130 \text{ nm}$), so hängt die Position des Rekombinationsmaximums von der angelegten Vorwärtsspannung ab. Bei kleinen Spannungen rekombinieren injizierte Elektronen mit Löchern über das lokale Maximum an Defekten im Bereich von L_{mb} , so daß dort ein Rekombinationsmaximum auftritt. Bei höheren Spannungen ($0.4 \text{ V} < V < 0.8 \text{ V}$) stehen den Elektronen im hinteren Teil nicht genügend Löcher als Rekombinationspartner zur Verfügung, da die Löcher im Vergleich zu den Elektronen eine kleinere Beweglichkeit besitzen. Dies resultiert in einer verringerten Rekombinationsrate und führt damit zu einem kleineren Dunkelstrom in diesem Spannungsbereich. Für größere Spannungen ($V > 0.8 \text{ V}$) erreichen

immer mehr Elektronen, die bei L_{mb} im hinteren Teil der i-Schicht nicht rekombinieren, den Bereich des p/i-Interfaces und rekombinieren dort mit injizierten Löchern über die zahlreichen Interface-Defektzustände, was wieder zu einem Anstieg des Dunkelstroms führt. Unabhängig von L_{mb} gelangen die Elektronen wegen ihrer höheren Beweglichkeit bei größeren Spannungen ($V > 1.0$ V) bis zum p/i-Interface, wobei das Rekombinationsmaximum sich dorthin verschiebt, so daß die Sättigungsstromdichten zu dem gleichen Wert konvergieren.

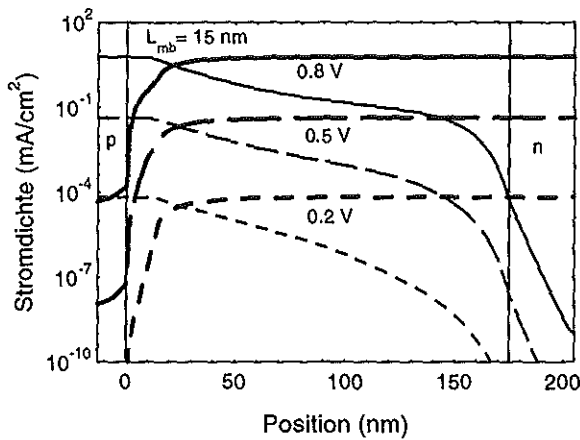


Abb. 4.13: Ortsabhängige Elektronen- (dicke Linien) und Löcherströme (dünn) im Dunkeln für $L_{mb} = 15$ nm.

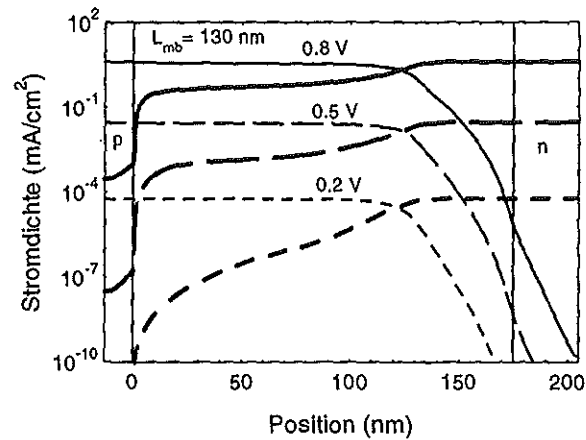


Abb. 4.14: Ortsabhängige Elektronen- (dicke Linien) und Löcherströme (dünn) im Dunkeln für $L_{mb} = 130$ nm.

Um der Frage nachzugehen, an welcher Bandkante der Offset mit variierender Bandlücke stattfindet, wurden auch Simulationen der Dunkelkennlinien mit unterschiedlichen Anteilen an Leitungsband- bzw. Valenzbandgradierung durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Dunkelkennlinien für Zellen mit einer Position des Bandlückenminimums im hinteren Bereich der i-Schicht nicht sehr sensitiv darauf reagieren, welche Bandkante schiebt. Beim Übergang von Leitungsband- zu Valenzbandgrading wird im wesentlichen die Anzahl an negativen Defekten um L_{mb} herum etwas reduziert, da sich im thermodynamischen Gleichgewicht der Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante verringert (analog zu Abb. 4.7). Im Spannungsbereich $0.4 \text{ V} < V < 0.8 \text{ V}$ stehen den Elektronen im hinteren Teil der i-Schicht sowieso nicht genügend Löcher zur Verfügung, um über die Defektzustände bei L_{mb} rekombinieren zu können, so daß eine geringfügige Abnahme an negativen Defekten dort auf das Rekombinationsverhalten keinen großen Einfluß hat. Anders ist dies, wenn L_{mb} im vorderen Teil der i-Schicht liegt. Hier wird beim Übergang von Leitungsband- zu Valenzbandgrading die Anzahl an positiv geladenen Defekten erhöht. Da jedoch den Löchern in diesem Bereich aufgrund der höheren Elektronenbeweglichkeit genügend Rekombinationspartner zur Verfügung stehen, geht eine Erhöhung der Defektdichte mit einer Zunahme der Rekombinationsrate über einen großen Spannungsbereich einher, d.h. der

Dunkelstrom steigt an. Eine Dunkelkennlinie für $L_{mb} = 15$ nm, die sich unter der Annahme eines reinen Valenzbandgradings ergibt, ist in Abb. 4.11 noch zusätzlich eingezeichnet. Aufgrund der höheren Anzahl an positiv geladenen Defekten ist die Rekombinationsrate erhöht, was sich in einer größeren Steigung und einem höheren Gesamtdunkelstrom im Vergleich zu ausschließlicher Leitungsbandgradierung bemerkbar macht.

Aus dem Vergleich des experimentell ermittelten und simulierten Dunkelverhaltens kann also zunächst geschlossen werden, daß vorrangig die Leitungsbandkante schiebt, wenn Ge in das amorphe Silizium eingebaut wird.

I/V-Verhalten unter AM1.5 Beleuchtung

Die bisherigen Rechnungen haben gezeigt, daß der Dunkelstrom im wesentlichen von der Anzahl und der räumlichen Verteilung der Defektzustände bestimmt wird. Unter Beleuchtung spielt jedoch zusätzlich der Ladungszustand und das Umladungsverhalten der Defekte eine große Rolle für das interne elektrische Feld in der i-Schicht und damit für die Solarzeleigenschaften.

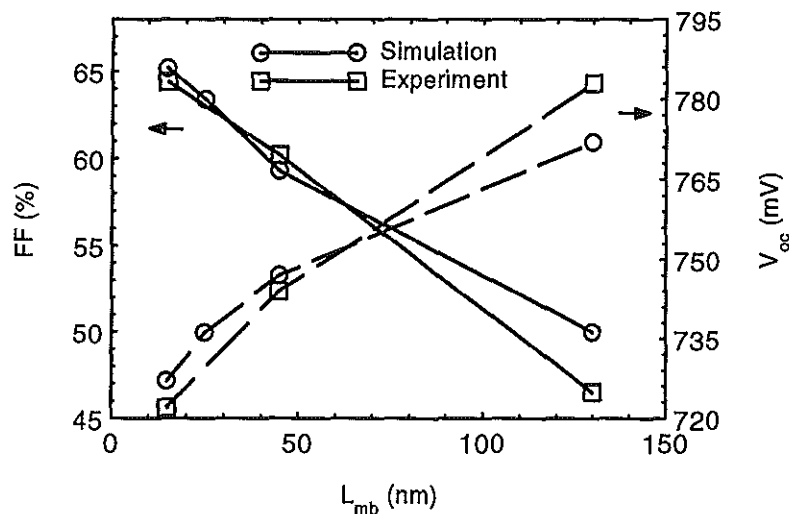


Abb. 4.15: Füllfaktor (FF) und Leerlaufspannung (V_{oc}) unter AM1.5 Beleuchtung als Funktion von L_{mb} .

Aufgrund der unterschiedlichen Defektdichteverteilung weisen die pin Strukturen je nach Lage von L_{mb} unterschiedliche Eigenschaften auf. Abb. 4.15 zeigt das experimentell bestimmte und simulierte Verhalten des FF und von V_{oc} als Funktion der Position des Bandlückenminimums. Da die Gesamtgenerationsrate nahezu unabhängig von L_{mb} ist und wegen der nur 175 nm dicken i-Schicht das elektrische Feld hoch genug ist, um im Kurzschlußfall (0 V) eine ausreichend gute Extraktion zu gewährleisten, beobachtet man für

$L_{mb} = 15$ und 130 nm fast den gleichen Kurzschlußstrom unter einem AM1.5 Spektrum. Somit beschränkt sich eine Charakterisierung der V-Serie auf einen Vergleich von FF und V_{OC} . Mit zunehmender Verschiebung von L_{mb} in den hinteren Bereich der i-Schicht beobachtet man unter AM1.5 Beleuchtung einen Anstieg von V_{OC} von 720 auf 780 mV. Andererseits nimmt der Füllfaktor von 65% auf 47% ab. Die Simulationen geben diesen Trend qualitativ und quantitativ recht gut wieder.

Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, soll in den nächsten Abschnitten detaillierter auf den Füllfaktor und die Leerlaufspannung eingegangen werden.

Füllfaktor

Obwohl die Rechnungen unter der Annahme durchgeführt wurden, daß nur die Leitungsbandkante schiebt, erscheint dieses FF - Verhalten nur unter Berücksichtigung des Einflusses des Bandkantenverlaufs auf den Transport nicht plausibel zu sein: Für reine Leitungsbandgradierung sollte die Extraktion der Elektronen von L_{mb} zur n-Schicht hin wegen einer abnehmenden Elektronenaffinität χ (Energie, die nötig ist, um ein Elektron vom Leitungsband ins Vakuumniveau zu heben) erschwert und im Bereich zwischen p/i-Grenzfläche und L_{mb} unterstützt werden, wohingegen der Löchertransport unabhängig von L_{mb} ist (s. Abb. 4.8). An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß in das effektive elektrische Feld neben dem Gradienten des Potentials Ψ ebenso der Gradient des Elektronenaffinität χ eingeht (s. Gl. 2.2b und c). Die zunehmende Elektronenaffinität zwischen dem p/i-Interface und L_{mb} bewirkt deshalb eine Unterstützung der Drift der Elektronen aus dem Gebiet mit hoher Generation im vorderen Teil der i-Schicht (vgl. Abb. 4.10) durch den Bereich mit niedriger elektrischer Feldstärke (s. Abb. 4.16) insbesondere in der Mitte der Zelle. Mit steigendem L_{mb} wäre somit ein verbesserter Elektronentransport und damit FF zu erwarten. Die Ursache für die entgegengesetzt experimentell beobachtete und simulierte Tendenz liegt darin begründet, daß der Einfluß der Elektronenaffinität χ auf das effektive elektrische Feld von der internen Raumladungsverteilung überdeckt und dominiert wird. Im Vergleich zu a-Si:H existieren in a-SiGe:H Legierungen mehr Defektzustände, die als Funktion von L_{mb} starke Auswirkungen auf das elektrische Feld haben. In Abb. 4.16 a- c sind Feldverläufe für $L_{mb} = 15$ und 130 nm gezeigt, die den Zustand im thermischen Gleichgewicht (dunkel, $0V$) und unter AM1.5 Beleuchtung für verschiedene Vorwärtsspannung beschreiben. Der Feldverlauf im thermischen Gleichgewicht zeigt eine signifikante Abhängigkeit von L_{mb} . Prinzipiell wird das elektrische Feld in der i-Schicht durch die negative Raumladung der ionisierten Dotieratome in der p-Schicht und der positiven Raumladung der ionisierten Dotieratome in der n-Schicht aufgespannt. Befindet sich L_{mb} im vorderen Teil der i-Schicht, so tritt dort ein lokales

Maximum an positiv geladenen Defekten auf, die das Feld zwar im Bereich zwischen p/i-Grenzfläche und L_{mb} verstärken, jedoch im hinteren Teil abschwächen. Für den Fall, daß das Bandgapminimum im hinteren Bereich der i-Schicht ist, schirmen die negativ geladenen Defektzustände bei L_{mb} das Feld im größten Teil der Zelle zwischen p/i-Grenzfläche und L_{mb} ab, wohingegen zwischen L_{mb} und i/n-Interface eine Feldverstärkung zu beobachten ist. Dieser Abschirmeffekt ist in Abb. 4.17 schematisch dargestellt. Allgemein erkennt man, daß sich das elektrische Feld nach Einschalten von Licht in großen Teilen der i-Schicht erhöht und mit ansteigender Vorwärtsspannung abnimmt. Durch die photoinduzierte Generation von Ladungsträgern spalten die Quasi-Ferminiveaus - je nach Beleuchtungsintensität - mehr oder weniger weit auf, so daß die geladenen Defektzustände teilweise neutralisiert oder sogar umgeladen werden können, was dann wiederum die Verteilung des elektrischen Feldes beeinflusst. Dieser Effekt hängt stark von der Position des Bandlückenminimums und der angelegten Spannung ab.

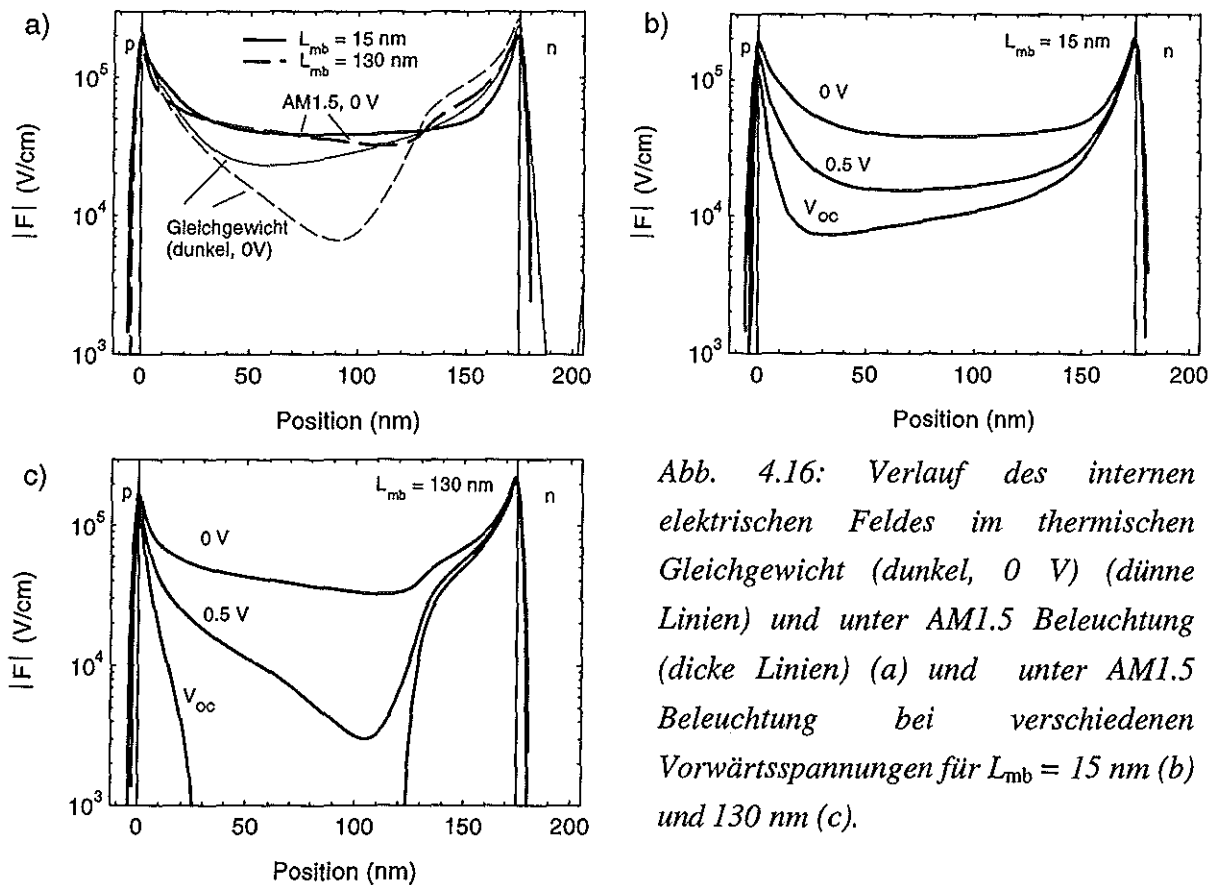


Abb. 4.16: Verlauf des internen elektrischen Feldes im thermischen Gleichgewicht (dunkel, 0 V) (dünne Linien) und unter AM1.5 Beleuchtung (dicke Linien) (a) und unter AM1.5 Beleuchtung bei verschiedenen Vorwärtsspannungen für $L_{mb} = 15$ nm (b) und 130 nm (c).

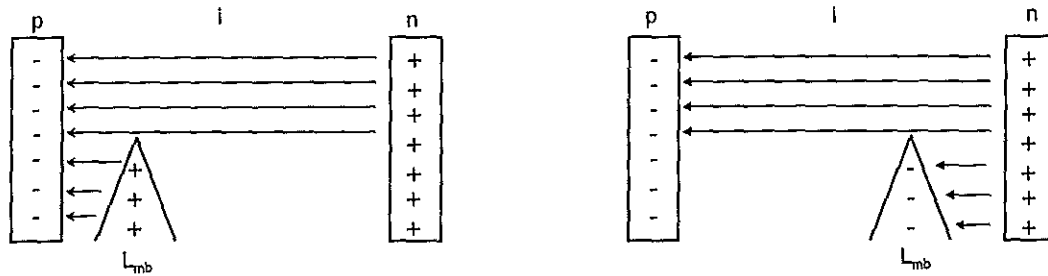


Abb. 4.17: Schematische Darstellung der Abschirmung des elektrischen Feldes durch das lokale Defektdichtemaximum bei L_{mb} .

Für $L_{mb} = 130$ nm werden die negativ geladenen Defekte bei Beleuchtung durch das Einfangen von Löchern teilweise neutralisiert, wobei die Abschirmung der positiven Raumladung der n-Schicht reduziert wird, was sich in einem Anstieg des Feldes zwischen p/i-Grenzfläche und L_{mb} bemerkbar macht (Abb. 4.16a). Durch das Anlegen einer Vorwärtsspannung wird dieser Prozeß umgekehrt; die neutralisierten Defektzustände werden teilweise durch den Einfang von Elektronen wieder negativ geladen, so daß sich zusätzlich zur Reduktion des Feldes aufgrund der angelegten Vorwärtsspannung eine weitere Feldverringerng durch den Umladungseffekt ergibt (Abb. 4.16c). Dies führt schon bei kleinen Vorwärtsspannungen zu einer drastischen Verschlechterung der Extraktion der Löcher, die vor allem im hinteren Teil der Zelle generiert werden. Der Einfluß der Defektumladung spiegelt sich in einem kleineren FF wider.

Befindet sich L_{mb} im vorderen Teil der i-Schicht, so zeigen die Simulationen eine kontinuierliche Neutralisation der positiv geladenen Defektzustände bei L_{mb} , so daß der Umladungseffekt einer Feldverringerng aufgrund der angelegten Spannung sogar entgegenwirkt (Abb. 4.16b). Dies führt dazu, daß mit zunehmender Vorwärtsspannung die Extraktion der Löcher aus dem hinteren Teil der i-Schicht im Vergleich zu $L_{mb} = 130$ nm nicht signifikant verschlechtert wird, so daß man einen höheren FF beobachtet.

Diese Erklärung unterscheidet sich von der anderer Gruppen (z.B. [Pawlikiewicz 88], [Guha 89]) in soweit, als daß neben dem Einfluß der Gradierung auf die Potential- und somit Feldverteilung hier die örtliche Verteilung der Raumladung und ihr Einfluß auf das elektrische Feld als maßgebliche Ursache für die unterschiedlichen Solarzeleigenschaften als Funktion von L_{mb} gesehen wird. Die hohe Anzahl an positiv geladenen Defekten für $L_{mb} = 15$ nm und negativ geladenen Defekten für $L_{mb} = 130$ nm, die sich aus der Gleichgewichtsverteilung ergibt, bestimmt im wesentlichen die Bauelementeigenschaften. Der Einfluß auf das effektive elektrische Feld, der von unterschiedlichen Ladungsträgeraffinitäten für verschiedene

Bandlückengradierungen herrührt, spielt nur eine untergeordnete Rolle bzw. wird sogar gänzlich überdeckt.

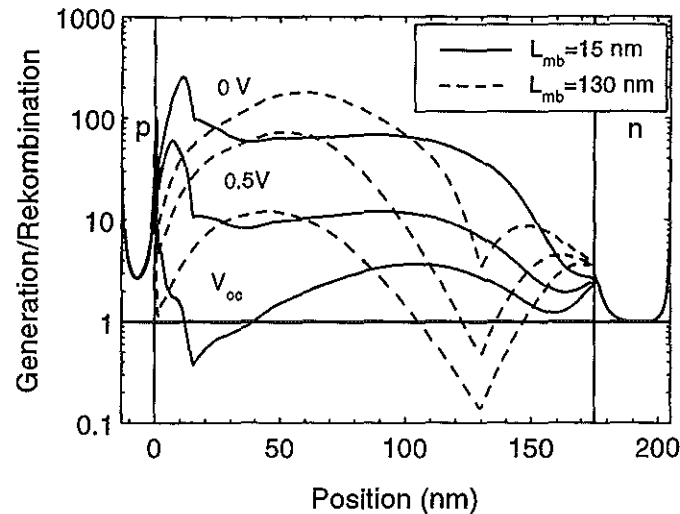


Abb. 4.18: Verhältnis der ortsabhängigen Generations- und Rekombinationsrate für $L_{mb} = 15$ nm and 130 nm.

Einen tieferen Einblick in das Extraktionsvermögen von Ladungsträgern erhält man mit einer Auftragung des Verhältnisses der ortsabhängigen Generationsrate und der Rekombinationsrate (Gen/Rek), mit deren Hilfe man eine Vorstellung darüber gewinnt, wie viele der photogenerierten Ladungsträger eingesammelt werden und zum Photostrom beitragen können (Abb. 4.18). Werte von Gen/Rek größer als 1 bedeuten, daß weniger Ladungsträger rekombinieren, als generiert werden; Orte, an denen Gen/Rek-Werte kleiner als 1 sind, geben einen Hinweis darauf, daß neben den dort generierten Ladungsträgern noch weitere, die sich durch dieses Gebiet bewegen, rekombinieren. Das spannungsabhängige Verhalten des Gen/Rek-Verhältnisses veranschaulicht das FF-Verhalten. Befindet sich L_{mb} im hinteren Teil der i-Schicht, so findet man im Gegensatz zu $L_{mb} = 15$ nm am Ort des Bandlückenminimums bei 0 V ein lokales Minimum im Gen/Rek-Verhältnis. Bei 0.5 V Vorwärtsspannung, was in etwa der Spannung maximaler Leistung (maximum power point, MPP) entspricht, rekombinieren um L_{mb} herum schon mehr Ladungsträger als generiert werden. Die Defektzustände beim Bandlückenminimum wirken gleichsam als Senke für die Elektronen und Löcher. Die Zelle mit einem $L_{mb} = 15$ nm zeigt auch bei 0.5 V noch über den Hauptteil der i-Schicht ein Gen/Rek-Verhältnis im Bereich von 10, was einer guten Extraktion entspricht. Erst in unmittelbarer Nähe von V_{oc} steigt die Rekombination bei L_{mb} drastisch an (hoher Füllfaktor), wohingegen das Gen/Rek-Verhältnis für $L_{mb} = 130$ nm nahezu kontinuierlich mit der Spannung abnimmt (kleiner FF). Obwohl natürlich unabhängig von L_{mb} bei V_{oc} gleichermaßen alle photogenerierten Ladungsträger rekombinieren müssen, soll hier

angemerkt werden, daß die Gen/Rek-Verhältnisse für verschiedene Gradierungen nicht direkt vergleichbar sind. Auf den ersten Blick würde man vielleicht vermuten, daß bei V_{OC} $\int \text{gen}(x)/\text{rek}(x) \cdot dx = 1$ gelten muß. Aus der Kontinuitätsgleichung bei $U = V_{OC}$ ($I = 0$, d.h. $\int (\text{gen}(x) - \text{rek}(x)) \cdot dx = 0$) folgt jedoch, daß $\int (\text{gen}(x)/\text{rek}(x) - 1) \cdot \text{rek}(x) = 0$ erfüllt sein muß. Somit ist Gen/Rek erst noch mit der ortsabhängigen Rekombinationsrate zu multiplizieren.

Betrachtet man die ortsabhängigen Elektronen- und Löcherströme für verschiedene Spannungen, so werden die bisherigen Aussagen untermauert. Befindet sich das Bandlückenminimum im vorderen Bereich der i-Schicht, so nehmen die Ströme bis 0.5 V nur moderat ab (Abb. 4.19). Bei der Zelle mit $L_{mb} = 130$ nm (Abb. 4.20) erkennt man bei 0.5 V im Löcherstrom im Bereich des Bandlückenminimums eine Vorzeichenumkehr. Dies bedeutet, daß die Löcher dort nicht mehr in Richtung des Feldes driften, sondern entgegen dem Photostrom diffundieren. Ursache ist ein starker Ladungsträgergradient zum Ort des Bandlückenminimums hin, der sich aufgrund der hohen Ladungsträgerrekombination über das lokale Defektdichtemaximum ausbildet. Dort wird der Drift- vom Diffusionsstrom überkompensiert.

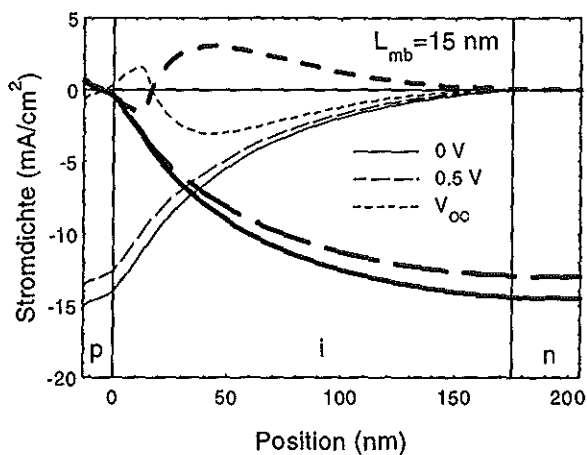


Abb. 4.19: Ortsabhängige Elektronen- (dicke Linien) und Löcherströme (dünne Linien) unter AM1.5 Beleuchtung für $L_{mb} = 15$ nm.

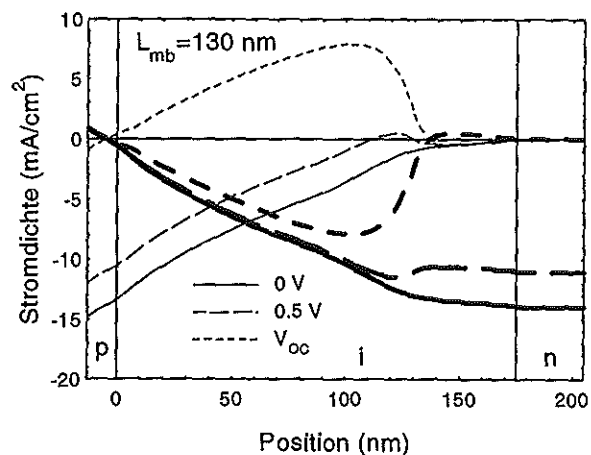


Abb. 4.20: Ortsabhängige Elektronen- (dicke Linien) und Löcherströme (dünne Linien) unter AM1.5 Beleuchtung für $L_{mb} = 130$ nm.

V_{OC}

Untersuchungen zum V_{OC} -Verhalten bei a-Si:H p-i-n Solarzellen (s. Kapitel 3) haben gezeigt, daß die Leerlaufspannung durch die Defektverteilung und vom Umladungsverhalten der Defektzustände bei Beleuchtung beeinflusst wird. Das V_{OC} -Verhalten der V-Serie kann qualitativ durch die Dunkelcharakteristik erklärt werden. Unter der Annahme, daß bei V_{OC} der

Dunkelstrom den Photostrom kompensieren muß, was im Grunde genommen nur eine strenge Gültigkeit für kristalline Solarzellen besitzt, zeigt ein Vergleich der Dunkelkennlinien (Abb. 4.11), daß für $L_{mb} = 15$ nm wegen des höheren Dunkelstroms die erforderliche Kompensation des Photostroms (der Kurzschlußstrom ist ja nahezu unabhängig von L_{mb}) schon bei kleineren Spannungen erfolgt. Dies resultiert in einem kleinerem V_{OC} im Vergleich zu der Zelle mit $L_{mb} = 130$ nm.

Bei der Diskussion des Dunkelverhaltens als Funktion von L_{mb} zeigte sich die I/V-Charakteristik davon abhängig, in welchem der Bänder die Gradierung erfolgt. Auch die Hellkennlinienparameter werden in den Simulationen davon beeinflusst. Mit einem zunehmenden Beitrag von Valenzbandgradierung beobachtet man einen starken Abfall von V_{OC} auf unter 680 mV, wenn sich L_{mb} im vorderen Teil der i-Schicht befindet. Die Ursache dafür kann in einem erhöhten Dunkelstrom gesehen werden, da mit zunehmendem Schieben der Valenzbandkante sich die Dichte an positiv geladenen Defekten bei L_{mb} erhöht. Mit wachsendem Abstand des Bandlückenminimums von der p/i-Grenzfläche verschwindet der Einfluß der Gradierungsart auf V_{OC} . Andererseits ist der FF für die Zelle mit $L_{mb} = 130$ nm von der Gradierungsart betroffen. Mit einer reinen Gradierung im Valenzband steigt der FF von 50 % auf 54 % im Vergleich zur Leitungsbandgradierung an, weil mit zunehmendem Valenzbandkantenoffset weniger negative Defektzustände eingebaut werden, so daß sich eine bessere Löcher-Extraktion einstellt.

Die Simulationen der Hellkennlinienparameter unter der Annahme einer dominanten Gradierung im Valenzband geben die experimentell beobachteten Tendenzen schlechter wieder. Zusammen mit den Simulationsergebnissen der Dunkelkennlinien führen diese Resultate zu der Annahme, daß hauptsächlich im Leitungsband ein Offset mit variierendem Ge-Anteil in a-Si:H auftritt. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß diesem Ergebnis die nach dem Defektpool-Modell vom Fermi-niveau abhängige Defektdichte zugrunde liegt. Andere Modelle der Defektverteilung in amorphem Silizium (z.B. das Standardmodell), die jedoch nicht Gegenstand der Untersuchung dieser Arbeit sind, könnten zu einem anderen Ergebnis führen.

Der äußere Sammelwirkungsgrad

Einen weiteren Einblick in das Rekombinationsverhalten und in die Verteilung des elektrischen Feldes erhält man über die spannungsabhängige Quanteneffizienz (QE), die angibt, wieviele der einfallenden Photonen zum Photostrom beitragen. Der stark wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient von Material auf der Basis von a-Si:H bewirkt die

Ausbildung von definierten Absorptionsbereichen für unterschiedliche Energien des einfallenden Lichts. Kurzwelliges Licht ($300 \text{ nm} > \lambda > 500 \text{ nm}$) besitzt einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten und wird deshalb nahezu unabhängig von L_{mb} im vorderen Bereich der Zelle absorbiert. Die Absorption von längerwelligem Licht ($500 \text{ nm} > \lambda > 900 \text{ nm}$) hingegen hängt bei den hier betrachteten Materialien stark von der Bandlücke ab. Für $L_{\text{mb}} = 15 \text{ nm}$ wird ein Großteil des roten Lichts schon im vorderen Bereich der i-Schicht absorbiert. Befindet sich das Bandlückenminimum im hinteren Teil der Zelle, so verschiebt sich auch die Hauptgeneration für rotes Licht dorthin. Abb. 4.21 und 4.22 stellen dies exemplarisch für die Wellenlängen 450 nm und 650 nm dar. Zur besseren Verdeutlichung wurden diese optischen Simulationen inkohärent durchgeführt, da die Hauptabsorptionsgebiete wegen der Interferenzen bei kohärenter Rechnung nicht so gut zu erkennen wären.

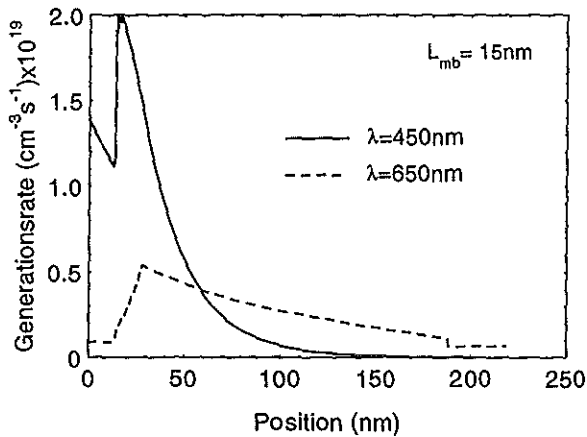


Abb. 4.21: Generationsprofile für $\lambda = 450 \text{ nm}$ und $\lambda = 650 \text{ nm}$ ($\Phi = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) für $L_{\text{mb}} = 15 \text{ nm}$.

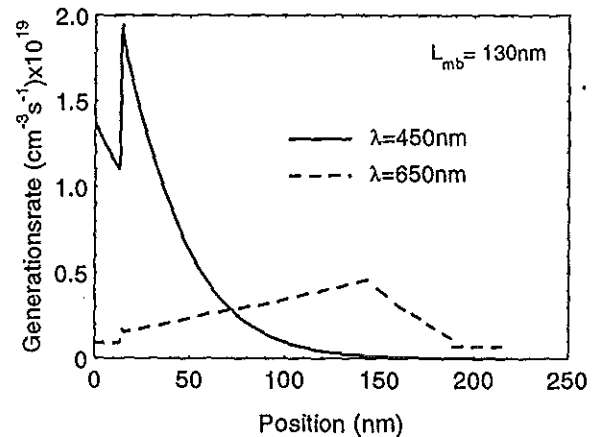


Abb. 4.22: Generationsprofile für $\lambda = 450 \text{ nm}$ und $\lambda = 650 \text{ nm}$ ($\Phi = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) für $L_{\text{mb}} = 130 \text{ nm}$.

Aufgrund des eben beschriebenen Absorptionsverhaltens spiegelt die spannungsabhängige spektrale Empfindlichkeit direkt die Größen wider, die in die Sammlungseffizienz eingehen, wie z. B. das Verhältnis der Elektronen und Löcherbeweglichkeit, die ortsabhängige elektrische Feldstärke und Rekombinationsrate.

Abb. 4.23 und 4.24 zeigen für $L_{\text{mb}} = 15 \text{ nm}$ bzw. 130 nm die Quanteneffizienz im Kurzschlußfall bei 0 V und bei 0.5 V Vorwärtsspannung. Die lokalen Maxima in der Messung bei ca. 375 nm sind meßtechnischer Natur und stehen in keinem Zusammenhang mit den Zelleigenschaften.

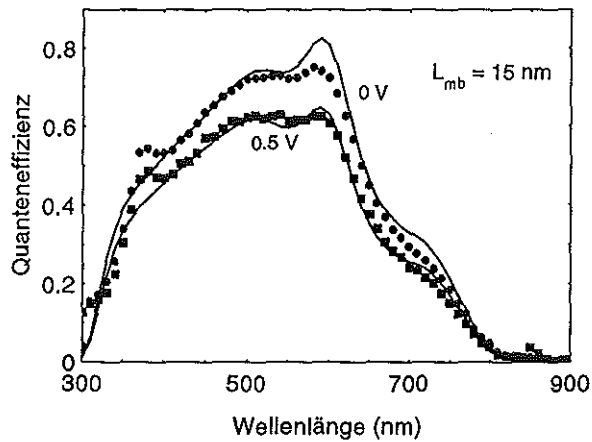


Abb. 4.23: Gemessene (Symbole) und simulierte (Linien) spannungsabhängige Quanteneffizienz für $L_{mb} = 15$ nm.

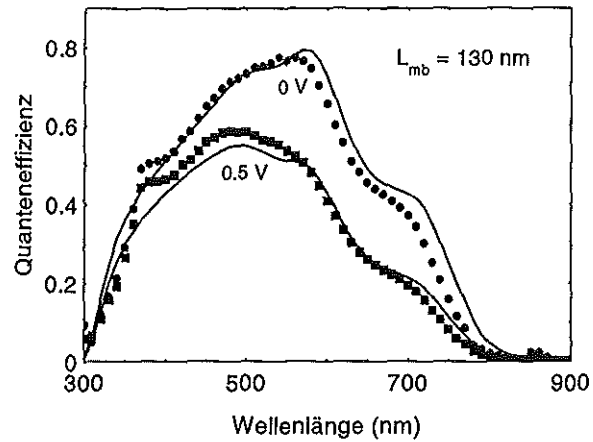


Abb. 4.24: Gemessene (Symbole) und simulierte (Linien) spannungsabhängige Quanteneffizienz für $L_{mb} = 130$ nm.

Bei der Zelle mit $L_{mb} = 130$ nm stellt man eine spektral abhängige Abnahme der QE unter Vorwärtsspannung fest. Die Extraktion wird mit wachsender Wellenlänge des einfallenden Lichts zunehmend schlechter. Die Hauptabsorption des Lichts findet mit zunehmender Wellenlänge dominant im hinteren Teil der i-Schicht um L_{mb} herum statt (s. Abb. 4.22). Dort ist jedoch das elektrische Feld aufgrund der geladenen Defekte schon relativ gering, welches mit wachsender Vorwärtsspannung wegen der schon beschriebenen Umladungseffekte der Defektzustände noch weiter verringert wird. Deshalb wird die Sammlung der Löcher aus dem hinteren Teil der Zelle, die v.a. von Licht mit $\lambda > 500$ nm generiert werden, stärker reduziert als für kürzere Wellenlängen. Folglich wird im Wellenlängenbereich von 400 - 850 nm eine Abnahme in der QE beobachtet, die von 15 % bis 50 % mit steigender Wellenlänge zunimmt.

Im Falle von $L_{mb} = 15$ nm beobachtet man ein anderes Verhalten. Die Umladung der positiv geladenen Defekte mit zunehmender Vorwärtsspannung unterstützt das elektrische Feld und den Ladungsträgertransport im mittleren und hinteren Teil der Zelle. Dies zeigt sich auch in Abb. 4.18: bei L_{mb} findet man bis zu 0.5 V ein Gen/Rek-Verhältnis größer als 10, das eine gute Extraktion der Elektron-Loch-Paare impliziert. Das hohe elektrische Feld nahe der p/i-Grenzfläche bewirkt eine effiziente Sammlung der dort generierten Löcher. Man beobachtet deshalb im Vergleich zu der Struktur mit $L_{mb} = 130$ nm eine über einen großen spektralen Bereich ($\lambda = 350$ -800 nm) nahezu homogene Abnahme der QE, die bei $U = 0.5$ V ca. 15 % beträgt.

Die Untersuchung des Strom-Spannungsverhaltens unter Beleuchtung und der QE zeigt, daß sowohl das elektrische Feld, welches durch die räumliche Verteilung der Defektzustände und deren Umladungsverhalten signifikant beeinflusst wird, als auch die unterschiedlichen

Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher die elektronischen Eigenschaften von pin-Solarzellen auf der Basis von a-SiGe:H mit bandlückengradierter i-Schicht bestimmen.

4.4.3 Elektrische Eigenschaften nach Lichtalterung

Da die Defektdichte mit wachsendem Ge-Gehalt in a-SiGe:H stark zunimmt, kann bei einer V-Gradierung durch Variation der Position des Bandlückenminimums die Wirkung von Interfacedefekten (kleines L_{mb}) bzw. Volumendefekten (großes L_{mb}) auf die Solarzelleneigenschaften studiert werden. Deshalb eignet sich die V-Serie auch, um das Verhalten von Grenzflächendefekten und Volumendefekten unter Lichtalterung gezielt zu untersuchen. Im folgenden soll deshalb das Degradationsverhalten von Solarzellen mit V-gradierter Bandlücke und der Position des Bandlückenminimums im p/i-Interfacebereich ($L_{mb} = 15$ nm) und im Volumen ($L_{mb} = 130$ nm) näher betrachtet werden. Dafür wurden nach 1 h, 3 h, 10 h und 100 h Lichtalterung unter einem AM1.5-Spektrum ($T = 50^\circ\text{C}$, offene Klemmen) sowohl die Solarzellenparameter bestimmt als auch Messungen der spannungsabhängigen QE ohne und mit zusätzlichem blauem/rotem Biaslicht vorgenommen.

I/V-Verhalten unter AM1.5 Beleuchtung

Abb. 4.25 zeigt das FF - und V_{OC} - Verhalten als Funktion der Degradationszeit. Unabhängig von der Lage des Bandlückenminimums nimmt der FF stetig ab, wohingegen V_{OC} bis zu 10 h Beleuchtungsdauer nahezu konstant bleibt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse zum V_{OC} -Verhalten in Abhängigkeit von L_{mb} der 'annealten' Zellen kann geschlossen werden, daß unabhängig von L_{mb} während der ersten 10 h Degradation die Defektdichte im Bereich des p/i-Interfaces nicht signifikant zunehmen kann. Erst für Beleuchtungsdauern > 10 h nimmt V_{OC} sowohl für $L_{mb} = 15$ als auch $L_{mb} = 130$ nm ab, was teilweise durch einen Anstieg der Defektdichte im vorderen Teil der i-Schicht verursacht werden könnte. Aus Untersuchungen der Degradation von a-Si:H - Schichten ist bekannt, daß sich bei Lichtalterung zusätzliche Defekte über die Konversion von schwachen Si-Si-Bindungen durch nichtstrahlende Tail-Tail-Rekombination bilden [Stutzmann 85]. Da das Produkt aus der freien Elektronen- und Löcherdichte ein Maß für die Besetzung der Tailzustände darstellt, kann die Defektkreation dN_D/dt gemäß

$$dN_D/dt = c_{sw} A_r np \quad (\text{Gl. 4. 1})$$

beschrieben werden, wobei A_r die Rate für die nichtstrahlende Band-Band-Rekombination ist und c_{sw} der Anteil der Übergänge, die zur Defekterzeugung, also zum Staebler-Wronski-

Effekt, führen. Aus Degradationsuntersuchungen von a-SiGe:H Einzelschichten mit unterschiedlichen Bandlücken geht hervor, daß die Effizienz der Defekterzeugung c_{sw} zusätzlich zum np - Produkt auch von der Anzahl der freien Ladungsträger im Dunkeln (n_0 , p_0) und somit von der Bandlücke abhängt ($dN_D/dt \propto np/n_0p_0$) [Schumm 92]. Die Abnahme der Photoleitung der Schichten wird mit abnehmender Bandlücke kleiner. Eine Abweichung der Bildung neuer Defektzustände von einer Defektkreation, die sich lediglich proportional dem Produkt aus der freien Elektronen- und Löcherdichte (np-Produkt) für unterschiedliche Bandlücken verhält, geht auch aus dem Vergleich des simulierten und experimentell beobachteten I/U-Verhaltens der lichtgealterten V-gradierten Solarzellen hervor. Insbesondere für die Zelle mit dem Bandlückenminimum in der Nähe des p/i-Interfaces würde eine Defektkreation nur gemäß dem np-Produkt den experimentellen Beobachtungen widersprechen. Da man ein Maximum des np-Produktes um L_{mb} herum findet (dort, wo die Bandlücke ein Minimum aufweist), würde man in den Simulationen für diese Diode eine signifikante Zunahme an Defekten im Bereich des p/i-Interfaces erwarten, was jedoch eine stärkere Abnahme in V_{OC} im Vergleich zur Struktur mit $L_{mb} = 130$ nm zur Folge hätte.

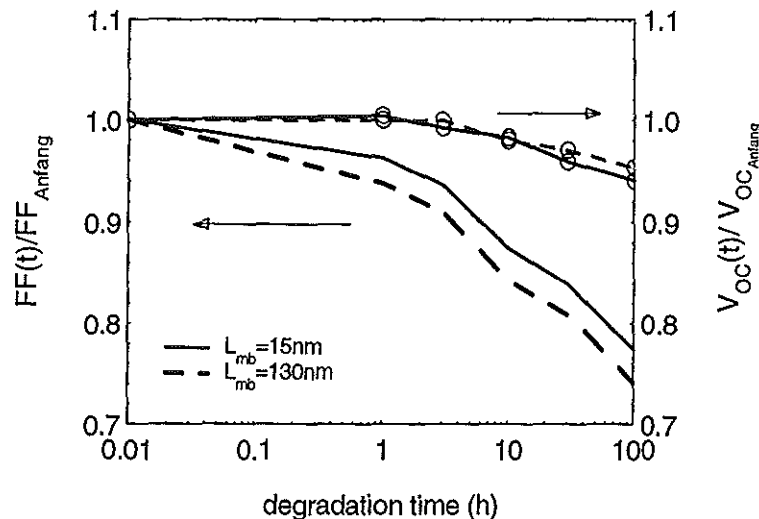


Abb. 4.25: Zeitabhängiges Verhalten des FF und V_{OC} (Symbole) nach Lichtalterung (AM1.5) für die Zellen mit $L_{mb} = 15$ nm (durchgezogene Linien) und $L_{mb} = 130$ nm (gestrichelte Linien).

In den vorherigen Abschnitten hat man gesehen, daß die Messung der spannungsabhängigen Quanteneffizienz Informationen über die Verteilung und den Ladungszustand bzw. das Umladungsverhalten von Defektzuständen bei Beleuchtung liefert. Um mehr über die Defektverteilung und deren Ladungszustand während der Lichtalterung zu erfahren, sollen in den nächsten Abschnitten spannungs- und biaslichtabhängige Quanteneffizienzen für die beiden Strukturen mit $L_{mb} = 15$ und 130 nm diskutiert werden.

Spannungsabhängige Quanteneffizienz

In Abb. 4.26 und Abb. 4.27 sind gemessene Quanteneffizienzen für die Zelle mit $L_{mb} = 15$ nm bzw. $L_{mb} = 130$ nm für unterschiedliche Degradationszeiten im Kurzschlußfall ($U = 0$ V) und unter 0.5 V Vorwärtsspannung gezeigt.

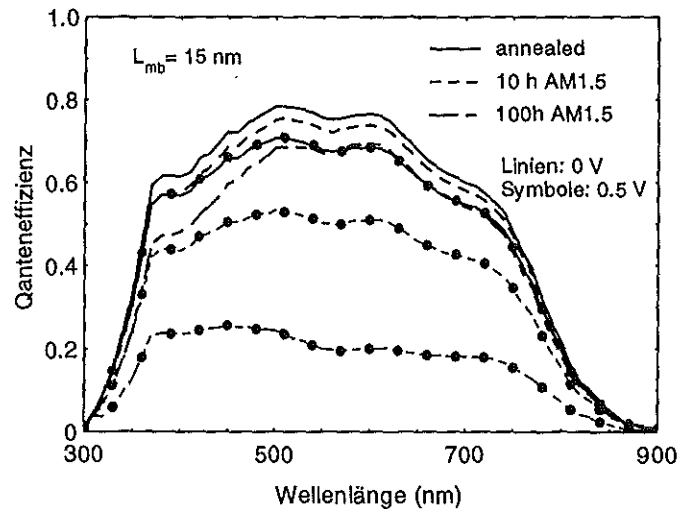


Abb. 4.26: Gemessene Quanteneffizienz der Struktur mit $L_{mb} = 15$ nm bei 0 V (Linien) und 0.5 V (Symbole) im annealten Zustand und nach unterschiedlichen Degradationszeiten.

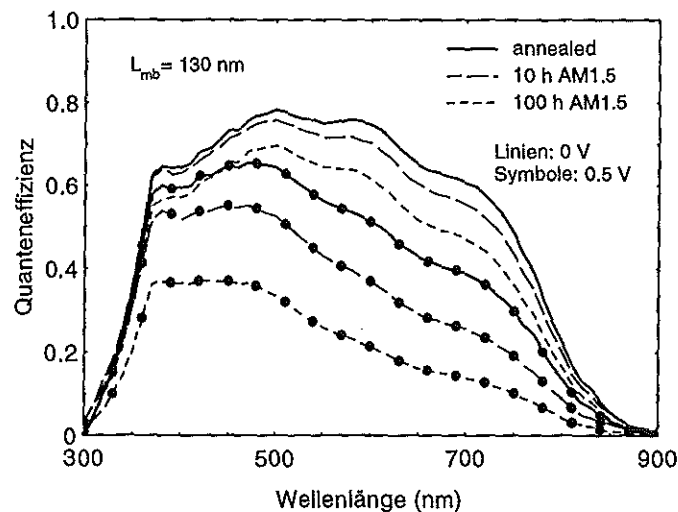


Abb. 4.27 Gemessene Quanteneffizienz der Struktur mit $L_{mb} = 130$ nm bei 0 V (Linien) und 0.5 V (Symbole) im annealten Zustand und nach unterschiedlichen Degradationszeiten.

Das Umladungsverhalten der positiv geladenen Defektzustände bei der Struktur mit dem Bandlückenminimum im vorderen Bereich der i-Schicht bewirkt, wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, eine Erhöhung des elektrischen Feldes im mittleren und hinteren

Teil der i-Schicht unter Vorwärtsspannungen im Vergleich zur Struktur mit $L_{mb} = 130$ nm. Deshalb wird im getemperten (annealten) Zustand nur eine leichte und nahezu spektral unabhängige Abnahme der QE unter Vorwärtsspannung beobachtet. Mit zunehmender Degradation (10 h) ist nur eine leichte Abnahme der Quanteneffizienz bei 0 V zu beobachten, die zudem auch noch spektral unabhängig ist. Die relativ starke Abnahme der QE im blauen Spektralbereich nach 100 h Beleuchtung weist auf einen Elektronen-limitierten Transport hin. Die Degradation zeigt jedoch deutliche Auswirkungen auf den äußeren Sammelwirkungsgrad insbesondere bei Vorwärtsspannung. Hier stellt man eine Abnahme von ca. 70 % bei $U = 0.5$ V im annealten Zustand auf ca. 20% nach 100 h Beleuchtung mit einem AM1.5 Spektrum fest.

Für die Zelle mit $L_{mb} = 130$ nm beobachtet man eine wachsende Abnahme der QE mit zunehmender Wellenlänge und fortschreitender Degradation, die bei Vorwärtsspannungen stärker ausgeprägt ist. Auffallend ist, daß die absolute Abnahme der QE bei $U = 0.5$ V mit zunehmender Degradationszeit kleiner ist, als bei der Zelle mit dem Bandlückenminimum im vorderen Bereich der i-Schicht, obwohl die Zelleigenschaften (FF , η) viel schlechter sind. Dieses Verhalten verdeutlicht den Einfluß von zunehmender Raumladung während der Lichtdegradation. Zudem scheint der Blau/Grün Response nicht so sehr von der Degradation beeinflusst zu werden. Nach 100 h ist er um ca. 15 Prozentpunkte höher als der der Struktur mit $L_{mb} = 15$ nm. Ein Vergleich zeigt somit deutlich die Elektronenlimitierung des Transports für $L_{mb} = 15$ nm nach Degradation.

Informationen über die Dichte, Ladungszustand und Verteilung der Defektzustände können gewonnen werden, wenn man während der Messung der QE zusätzliches Biaslicht unterschiedlicher Wellenlänge verwendet.

Bei Beleuchtung spalten die Quasi-Ferminiveaus auf und können Defektzustände neutralisieren bzw. umladen, wobei dann aufgrund der geänderten Raumladung das elektrische Feld in der Zelle beeinflusst wird. Je nach Wellenlänge dringt das Licht verschieden tief ein und erreicht somit unterschiedliche Defektzustände. Mit blauem Biaslicht mit einer kleinen Eindringtiefe können deshalb gezielt die positiven Defektzustände im Bereich des p/i-Interfaces erfaßt werden, wohingegen bei Verwendung von rotem Biaslicht, welches in der gesamten i-Schicht mehr oder weniger homogen absorbiert wird, nahezu alle Defektzustände in den Neutralisations- bzw. Umladungsprozeß involviert sind.

Blaues Biaslicht bewirkt einen Abbau der positiven Raumladung im vorderen Teil der i-Schicht, wodurch die Abschirmung des elektrischen Feldes, welches von den Ladungen in den dotierten Schichten aufgespannt wird, reduziert wird. Demnach erhöht sich dadurch das Feld im mittleren und hinteren Teil der Zelle, wohingegen es im Bereich des p/i-Interfaces geringer wird. Dieser Effekt wird verstärkt, je mehr positiv geladene Defekte im vorderen

Bereich der Zelle vorhanden sind und je höher die Biaslichtintensität ist (die Quasi-Fermi-niveaus spalten weiter auf und erreichen dadurch mehr Defektzustände in der Bandlücke). Auf der anderen Seite führt die Umladung der Defekte in der ganzen i-Schicht durch Anwendung von rotem Biaslicht zu einem Anstieg des elektrischen Feldes in der Mitte der intrinsischen Schicht (Abschirmeffekt wird reduziert) und zu einer Verringerung an den Interfacebereichen.

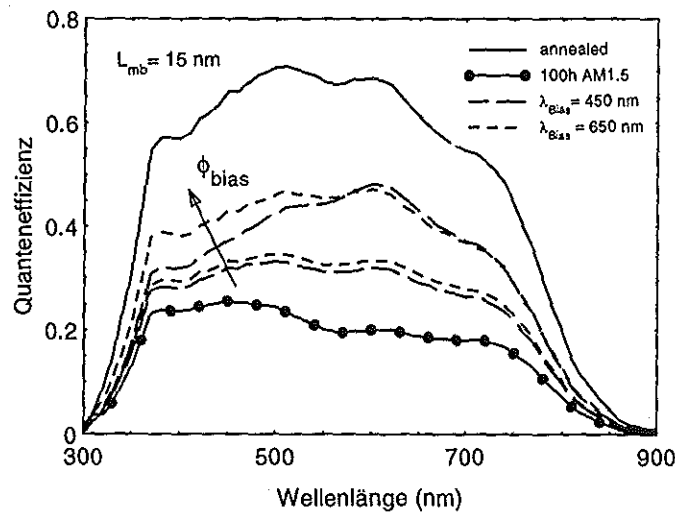


Abb. 4.28: Gemessene Quanteneffizienz der Zelle mit $L_{mb} = 15 \text{ nm}$ bei 0.5 V Vorwärtsspannung im annealten Zustand (Linie) und nach 100 h Beleuchtung (Symbole) mit zusätzlichem blauem ($\lambda = 450 \text{ nm}$) (lang gestrichelt) und rotem ($\lambda = 650 \text{ nm}$) (kurz gestrichelt) Biaslicht unterschiedlicher Intensität.

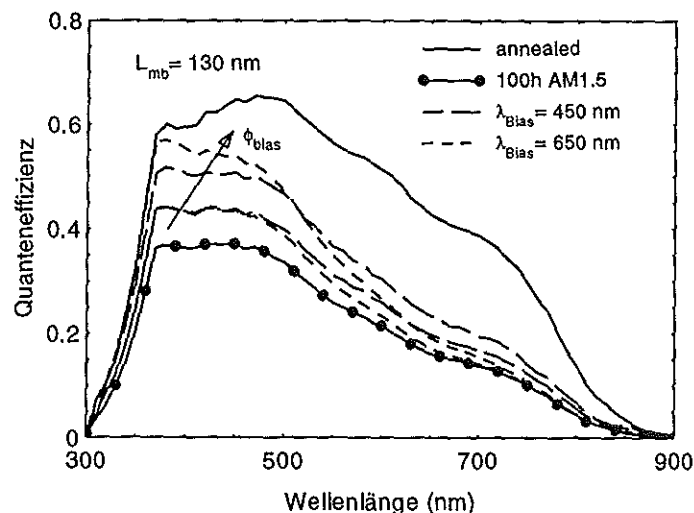


Abb. 4.29: Gemessene Quanteneffizienz der Zelle mit $L_{mb} = 130 \text{ nm}$ bei 0.5 V Vorwärtsspannung im annealten Zustand (Linie) und nach 100 h Beleuchtung (Symbole) mit zusätzlichem blauem ($\lambda = 450 \text{ nm}$) (lang gestrichelt) und rotem ($\lambda = 650 \text{ nm}$) (kurz gestrichelt) Biaslicht unterschiedlicher Intensität.

Abb. 4.28 und Abb. 4.29 zeigen die gemessene Quanteneffizienz unter Verwendung von zusätzlichem blauem ($\lambda = 450 \text{ nm}$) und rotem ($\lambda = 650 \text{ nm}$) Biaslicht für die beiden Zellentypen bei 0.5 V Vorwärtsspannung nach 100 h Beleuchtung mit einem AM1.5 Spektrum. Die Biasintensitäten betrugen 10^{15} und $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Zum Vergleich ist auch die QE der annealten Zelle bei 0.5 V ohne Biasbeleuchtung gezeigt. Ganz allgemein beobachtet man unter Einfluß von Biaslicht eine Zunahme der Extraktion im gesamten betrachteten Wellenlängenbereich unabhängig von der Position des Bandlückenminimums.

Für die Zelle mit $L_{\text{mb}} = 15 \text{ nm}$ macht es bei kleiner Biaslichtintensität fast keinen Unterschied, welche Wellenlänge verwendet wird. Die QE ist in dem gesamten Spektralbereich erhöht. Bei einer um den Faktor 10 höheren Biasintensität beobachtet man neben einer weiteren Verbesserung der Extraktion im gesamten Wellenlängenbereich auch eine Aufspaltung im Blauesponse zwischen der Messung mit blauem und rotem Biaslicht. Zwischen 350 nm und 550 nm ist die QE bei zusätzlicher Blaubeleuchtung reduziert im Vergleich zu Rotbeleuchtung. Die Ursache dafür ist die Feldverringerng im vorderen Teil der Zelle aufgrund der Neutralisierung der positiven Defekte. Dadurch wird die Extraktion der Elektronen, die im vorderen Bereich von blau/grünem Licht generiert werden, verschlechtert.

Aus dem geringen Unterschied der QE unter dem Einfluß von blauem und rotem Biaslicht (Abb. 4.30) läßt sich schließen, daß während der Degradation sich nicht dominant im vorderen Bereich der i-Schicht zusätzliche Defektzustände bilden. Diese Vermutung wird auch durch das I/U -Verhalten (Abb. 4.25) gestützt. Um nach 100 h Beleuchtung die QE Messungen zusammen mit einer FF Verringerung von 12 % und einer Abnahme in V_{OC} von nur 20-30 mV beschreiben zu können, muß ein elektronenlimitierter Transport vorliegen. Dieses Verhalten kann im Rahmen der Simulation nur reproduziert werden, wenn hauptsächlich im hinteren Teil der i-Schicht die Dichte der Defektzustände unterhalb der Bandmitte (D^n) zunimmt. Dies führt zu einer verschlechterten Extraktion aufgrund der Absenkung des Feldes im vorderen und mittleren Teil der Zelle. Blaues Biaslicht führt dann durch die Erhöhung des Feldes im mittleren und hinteren Teil der Zelle zu einer Verbesserung der Extraktion, insbesondere im grün/roten Spektralbereich. Rotes Biaslicht verursacht durch Umladung der zusätzlichen Defekte im hinteren Teil der i-Schicht eine Erhöhung des Feldes im Hauptteil der Absorberschicht und führt damit ebenfalls zu einer Erhöhung der QE im gesamten betrachteten Wellenlängenbereich. Nur eine Erhöhung der Dichte an neutralen Defektzuständen (D^i) oder der Einfangquerschnitte dieser Defekte für Elektronen und Löcher kann das beobachtete Verhalten nicht beschreiben, insbesondere, wenn man mit dem gleichen Parametersatz auch das FF - Verhalten und die V_{OC} - Abnahme korrekt wiedergeben will. So ist zum Beispiel die Abnahme in V_{OC} für eine gefundene Defektverteilung, für die das FF - Verhalten mit zunehmender Degradation gut beschrieben werden kann, viel zu hoch, da eine Zunahme der neutralen Defekte auf Elektronen und Löcher gleichermaßen wirkt und somit

hauptsächlich die Rekombination erhöht wird. Auch kann mit einer Zunahme an neutralen Defekten die QE bei Vorwärtsspannung insbesondere im Bereich großer Wellenlängen nicht wiedergegeben werden, wo die Rechnungen sogar bei 0.5 V schon einen sekundären Photostrom zeigen.

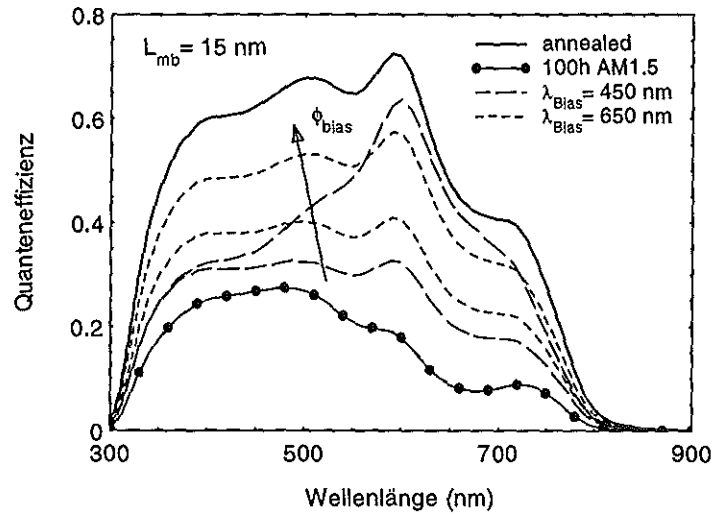


Abb. 4.30: Simulierte Quanteneffizienz der Zelle mit $L_{mb} = 15 \text{ nm}$ bei 0.5 V Vorwärtsspannung im annealten (Linie) und degradierten Zustand (Symbole) mit zusätzlichem blauen ($\lambda = 450 \text{ nm}$) (lang gestrichelt) und roten ($\lambda = 650 \text{ nm}$) (kurz gestrichelt) Biaslicht unterschiedlicher Intensität.

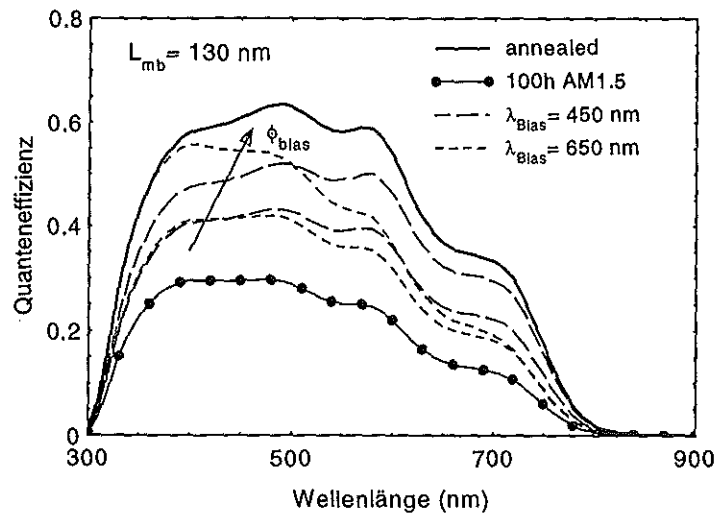


Abb. 4.31: Simulierte Quanteneffizienz der Zelle mit $L_{mb} = 130 \text{ nm}$ bei 0.5 V Vorwärtsspannung im annealten (Linie) und degradierten Zustand (Symbole) mit zusätzlichem blauen ($\lambda = 450 \text{ nm}$) (lang gestrichelt) und roten ($\lambda = 650 \text{ nm}$) (kurz gestrichelt) Biaslicht unterschiedlicher Intensität.

Die Struktur mit $L_{mb} = 130$ nm zeigt ein leicht unterschiedliches Biaslichtverhalten (Abb. 4.29). Schon bei kleineren Biasintensitäten zeigt sich im grün/roten Spektralbereich eine Aufspaltung der QE: unter zusätzlicher Blaubeleuchtung wird die Extraktion insbesondere der Löcher aus dem hinteren Bereich der Zelle verbessert, was im Vergleich zum roten Biaslicht zu einer erhöhten Quanteneffizienz für größere Wellenlängen ($\lambda = 500 - 850$ nm) führt. Im Bereich $\lambda = 350 - 500$ nm ist kein Unterschied zu sehen. Mit zunehmender Biaslichtintensität wächst die Differenz in der QE bei zusätzlicher Blau- und Rotbeleuchtung noch an. In den Simulationen kann dieser Sachverhalt mit einem Ansteigen der Volumenrekombination durch eine Zunahme an Defektzuständen in der ganzen i-Schicht oder eine Erhöhung der Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher gleichermaßen beschrieben werden. Wegen des großen Einflusses von blauem Biaslicht auf die Quanteneffizienz für langwelliges Licht würde man erwarten, daß insbesondere die positiven Defektzustände im Bereich des p/i-Interfaces bei Degradation anwachsen. Die Simulationen zeigen aber, daß die Anzahl dieser Defektzustände, die schon im annealten Zustand aufgrund der vom Fermi-niveau abhängigen Defektdichte vorliegt, ausreicht, um durch deren Umladung das elektrische Feld insbesondere im hinteren Bereich der Zelle zu verändern, so daß die experimentellen Ergebnisse wiedergegeben werden können (Abb. 4.31). Dies widerspricht aber den Resultaten von Schumm et al. [Schumm 92], die mit zunehmender Bandlücke (zunehmende Si-Konzentration) eine verstärkte Defektkreation gefunden haben. Somit müßte insbesondere bei der Struktur mit $L_{mb} = 130$ nm im p/i-Interfacebereich eine signifikante Zunahme der Defektdichte zu erwarten sein, denn eine Analyse der np-Produkte bei V_{OC} (unter dieser Bedingung wurde gealtert) und im thermodynamischen Gleichgewicht ergeben im vorderen Bereich der hohen Bandlücke ein um über eine Größenordnung höheres np/n_0p_0 - Verhältnis. Ursache für die hohe Biaslichtempfindlichkeit auch ohne starke Zunahme an Defektzuständen am p/i-Interface ist das von Anfang an schon geringe elektrische Feld im mittleren und hinteren Teil der Zelle (Abb. 4.16). Dadurch reagiert die Solarzelle sehr sensitiv schon auf kleine Erhöhungen des elektrischen Feldes in diesem Bereich durch die Umladung der positiven Defektzustände in Bereich des p/i-Interfaces. Die Simulationen zeigen, daß dies dann dazu führen kann, daß durch das blau/grüne Meßlicht wegen der Felderhöhung im hinteren Bereich der Zelle Teile der Elektronen und Löcher, die dort vom Biaslicht generiert wurden, extrahiert werden. Dies wird auch im Experiment beobachtet: bei einem hohen roten Biaslichtfluß ($\Phi_{bias} = 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) mißt man bei $\lambda = 400$ nm und 0.5 V Vorwärtsspannung eine QE um 80 %, was sogar deutlich höher ist als der Wert im Kurzschlußfall ($U = 0$ V). Das blaue Meßlicht bewirkt eine Felderhöhung im hinteren Bereich der i-Schicht und Teile der Ladungsträger, die durch das rote Biaslicht entstehen, werden mit extrahiert. Somit ist der Blauresponse mit rotem Biaslicht nur scheinbar erhöht.

Aus dem Vergleich von experimentellen und simulierten Hellkennlinienparametern in Kombination mit spannungs- und biaslichtabhängigen Quanteneffizienzen der lichtdegradierten Zellen der V-Serie kann also geschlossen werden, daß eine Defektkreation proportional dem np-Produkt nicht erfolgen kann, wie auch schon von Schumm et al. [Schumm 92] experimentell beobachtet wurde. Allerdings kann auch eine Defektkreation proportional zum np/n_0p_0 – Verhältnis die Solarzeleigenschaften nach Degradation nicht beschreiben. Vielmehr scheint die Defektdichte mehr homogen im Bulk zuzunehmen, unabhängig von der Lage des Bandlückenminimums. Dies deutet auf einen Unterschied im Degradationsverhalten von Schichten und Bauelementen hin. Dadurch, daß der Ladungsträgertransport signifikant durch Biaslicht beeinflußt wird, kann mit einer QE Messung ohne Biaslicht (insbesondere für degradierte Zellen) nicht auf das spektrale Extraktionsvermögen unter Standard AM1.5 Beleuchtung geschlossen werden.

4.5 U-Gradierung der Absorberschicht

Bottomzellen müssen für ihren Einsatz in Tandem- und Tripelzellen zur Erzielung eines optimalen Wirkungsgrades einen ähnlichen Strom liefern wie die Topzelle(n). Die Topzelle(n) absorbiert(en) aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten einen Hauptteil des blauen und grünen Lichtes. Das Spektrum, welches zur Bottomzelle gelangt, enthält daher vornehmlich längerwelliges Licht, welches aufgrund des wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten schwächer absorbiert wird. Zellen mit einer V-gradierten i-Schicht und einem Bandlückenminimum von $E_G = 1.5$ eV besitzen eine mittlere Bandlücke von $E_{G\text{mittel}} = 1.62$ eV und müssen daher mit einer dickeren Absorberschicht ausgelegt werden, als Strukturen mit einem kleineren, konstanten Bandgap von z.B. $E_G = 1.5$ eV. Zur Vermeidung von Bandoffsets werden bei Strukturen mit einem konstanten Bandgap an den Interfacebereichen kurze Gradierungen zur niedrigen Bandlücke hin vorgenommen (U-Gradierung). Für die hier untersuchten Strukturen sind dies 25 nm am p/i-Interface und 15 nm am i/n-Interface. Bei Verwendung eines konstanten Bandgaps von $E_G = 1.5$ eV genügen unter einem OG590 gefilterten AM1.5 Spektrum zur Generation des gleichen Photostroms wie bei der V-gradierten Zelle statt 175 nm lediglich 100 nm. Ohne Berücksichtigung von Defektzuständen würde sich daraus eine Erhöhung des elektrischen Feldes in der i-Schicht von ca. 40 % ergeben ($E \propto 1/d$). Mit abnehmender Bandlücke wird die für einen bestimmten Strom benötigte i-Schichtdicke zwar kürzer, jedoch werden auch mehr Defekte in das Material eingebaut, die die elektrische Feldstärke wieder etwas verkleinern, so daß der Effekt der Schichtdickenreduzierung kompensiert oder sogar überkompensiert wird.

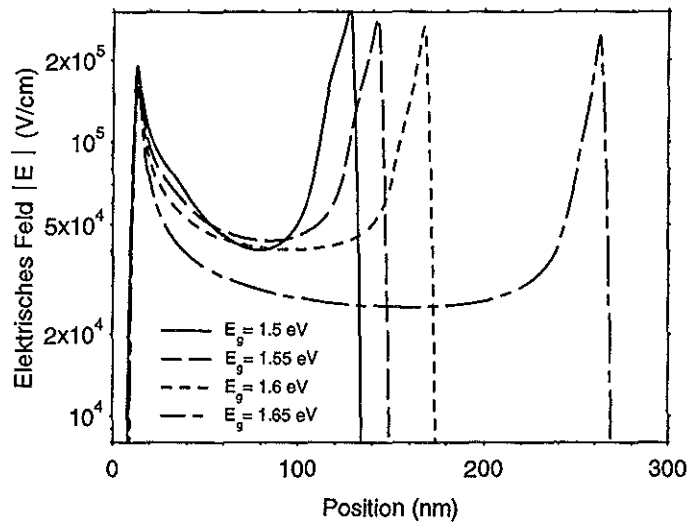


Abb. 4.32: Simulierte elektrische Feldstärke für a-SiGe:H Zellen mit einer U-gradierten Bandlücke für verschiedene Bandlückenenergien. Die Dicke der Zellen ist so angepaßt, daß sie den gleichen Kurzschlußstrom unter AM1.5 Beleuchtung liefern.

Für eine genauere Untersuchung dieses Sachverhalts zeigt Abb. 4.32 die simulierte elektrische Feldstärkeverteilung unter AM1.5 Beleuchtung bei 0 V für Zellen mit vier verschiedenen Bandlückenenergien und i-Schichtdicken, die den gleichen Kurzschlußstrom liefern. Bei einer Erhöhung der Bandlücke von z. B. 1.5 eV auf 1.65 eV muß die Dicke der i-Schicht fast verdoppelt werden, um die gleiche Absorption zu erzielen. Mit abnehmender Bandlücke steigt das E-Feld zunächst kontinuierlich an. Bei einer Bandlücke von etwa 1.55 eV beobachtet man in den Simulationen ein Maximum der elektrischen Feldstärke in der i-Schichtmitte, die dann bei weiterer Verringerung der Schichtdicke und der Bandlücke nicht weiter ansteigt. Ursache ist die nahezu exponentielle Zunahme an Defekten des a-SiGe:H Materials um 1.5 eV. Dadurch nehmen die geladenen Defekte insbesondere in den Interfacebereichen überproportional zu und bewirken eine wachsende Abschirmung des elektrischen Feldes, das durch die Dotanden in den dotierten Schichten aufgespannt wird. Das heißt, ein weiterer Anstieg des Feldes durch Schichtdickenverringering wird durch die Materialeigenschaften von a-SiGe:H verhindert. Es ist einsichtig, daß die Bandlücke, bei der ein optimales Feld in der i-Schicht vorliegt, von der Defektdichte als Funktion der Bandlücke abhängt (siehe Abb. 4.4). So wurde beispielsweise gezeigt, daß bei der Deposition von a-SiGe:H mit sehr hoher Wasserstoffverdünnung die Defektdichte insbesondere für Bandlücken < 1.5 eV deutlich verringert werden kann [Lundszien 97]. Somit würde sich für dieses Material eine Verschiebung des Wertes der für das elektrische Feld optimalen Bandlücke zu kleineren Werten hin ergeben.

Die spannungsabhängige Quanteneffizienz einer Zelle mit U-gradierter i-Schicht und einer Bandlücke von $E_g = 1.5$ eV (Abb. 4.33) zeigt eine ähnlich gute Extraktion wie die V-Serie mit

$L_{mb} = 15$ nm. Die QE nimmt bei einer Vorwärtsspannung im Bereich von 400 - 800 nm nahezu homogen um ca. 15 % ab, was insbesondere im hinteren Bereich der i-Schicht für eine gute Sammlung spricht.

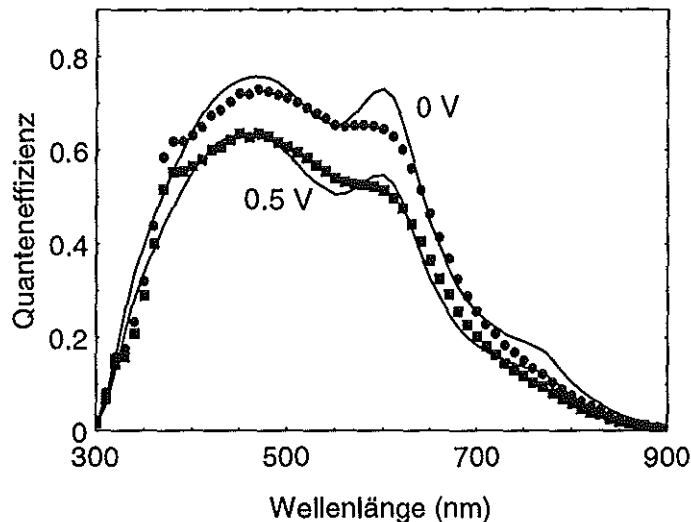


Abb. 4.33: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) spannungsabhängige Quanteneffizienz bei einer Struktur mit U-gradierter Bandlücke und $E_g = 1.5$ eV (Z95).

Der Zellentyp mit einer U-gradierten i-Schicht und einer Bandlücke von $E_G = 1.5$ eV im Bereich konstanten Bandabstandes (Z95) zeigte bisher die besten Eigenschaften unter Rotbeleuchtung und wurde am Forschungszentrum Jülich (ISI-PV) schon erfolgreich in Tandemstrukturen als Bottomzellen eingesetzt, womit ein Anfangswirkungsgrad von 10.5 % (stabilisiert 9 %) erreicht werden konnte [Fölsch 97]. Alterungsstudien zeigen jedoch, daß der stabilisierte Wirkungsgrad der Stapelsolarzellen noch zu stark von der a-SiGe:H Bottomzelle bestimmt wird, deren Wirkungsgrad nach 1000 h schon um über 20 % abgenommen hat. Es stellt sich nun die Frage, ob mit den Erkenntnissen, die durch die V-Serie sowohl im getemperten als auch im degradierten Zustand gewonnen werden konnten, ein verbessertes Bandlückendesign gefunden werden kann, das sich insbesondere bezüglich Langzeitstabilität im Vergleich zur bisher besten Zelle Z95, die im folgenden als Referenzzelle dienen soll, vorteilhafter verhält.

4.6 Alternative Gradierungen: W-Gradierung der Absorberschicht

Theoretische Überlegungen

Aus dem Vergleich von Experiment und Simulation der V-Serie können folgende Verbesserungskriterien gefunden werden:

- a) Defekte im hinteren Teil der Zelle wirken sich ganz besonders nach Degradation negativ auf das elektrische Feld und damit auf die Ladungsträgerextraktion aus diesem Bereich aus.
 - Verringerung der Defektzustände v.a. im hinteren Bereich der Zelle, d.h. Verwendung einer größeren Bandlücke.
- b) Das elektrische Feld in der Zelle nimmt mit abnehmender i-Schichtdicke zu.
 - möglichst geringe Dicke der i-Schicht.
- c) Verwendung von a-SiGe:H mit kleiner Bandlücke im Bereich des p/i-Interfaces führt zu einer Abnahme von V_{OC} .
 - Verwendung einer größeren Bandlücke am p/i-Interface.

Alle drei Kriterien zusammen schließen sich aus. So führt z.B. die Berücksichtigung von Punkt a) und c) zwangsläufig zu einer Erhöhung der i-Schichtdicke, wenn der gleiche Strom geliefert werden soll wie bei der Referenzzelle mit U-förmig gradierter i-Schicht.

Um einen Vergleich mit der Referenzzelle Z95 zu ermöglichen, soll das neue Zelldesign die gleiche i-Schichtdicke und den gleichen Strom unter OG590 gefiltertem AM1.5 Spektrum aufweisen.

Abb. 4.34 zeigt den Bandlückenverlauf für das neue Bandlückendesign (W-Gradierung) im Vergleich zur U-Gradierung (Z95). Die W-Gradierung (ZF1) besteht im wesentlichen aus zwei hintereinander angeordneten U-Gradierungen mit einer kleinen Bandlücke im vorderen Bereich ($E_G=1.47$ eV) und einer größeren ($E_G=1.58$ eV) Bandlücke im hinteren Teil der i-Schicht, so daß die integrale Generationsrate und damit der Kurzschlußstrom mit den Werten der Z95 vergleichbar sind.

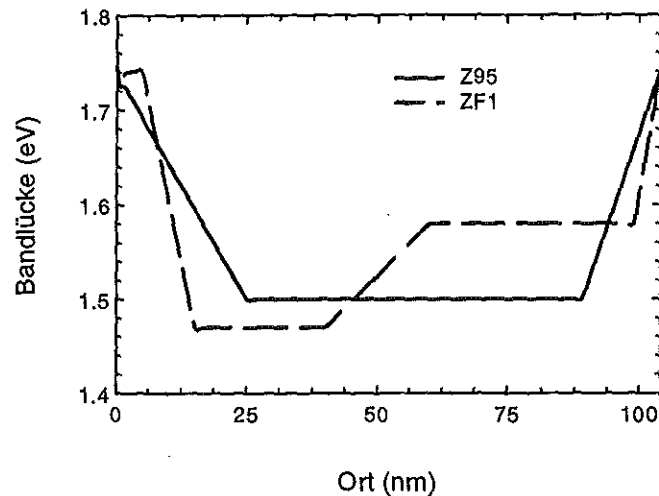


Abb. 4.34: Neue Bandlückengradierung der i-Schicht (W-Form, 'double u', ZF1) im Vergleich zur U-gradierten Referenzzelle (Z95).

Ziel dieser Gradierung ist, die Dichte an geladenen Defekten im hinteren Zellenteil zu reduzieren. Die simulierte Gleichgewichtsdefektverteilung (Abb. 4.35) zeigt, daß dies mit der W-Gradierung der Absorberschicht ermöglicht wird: die Anzahl an negativ geladenen Defekten im mittleren und hinteren Zellenbereich, wo gewöhnlich das E-Feld ein Minimum aufweist, nimmt fast um den Faktor 2 ab. Wegen der im Vergleich zur Z95 kleineren Bandlücke im vorderen Diodenteil nimmt dort die Dichte an positiv geladenen Defektzuständen (und auch an negativ geladenen) nur unwesentlich zu. Dies bedeutet für die Löcher insbesondere im hinteren Teil der Zelle ein größeres $\mu\tau E$ (Beweglichkeit-Lebensdauer-elektrisches Feld) -Produkt und verspricht damit eine verbesserte Extraktion, was zu einer Steigerung der Quanteneffizienz im langwelligen Spektralbereich führt.

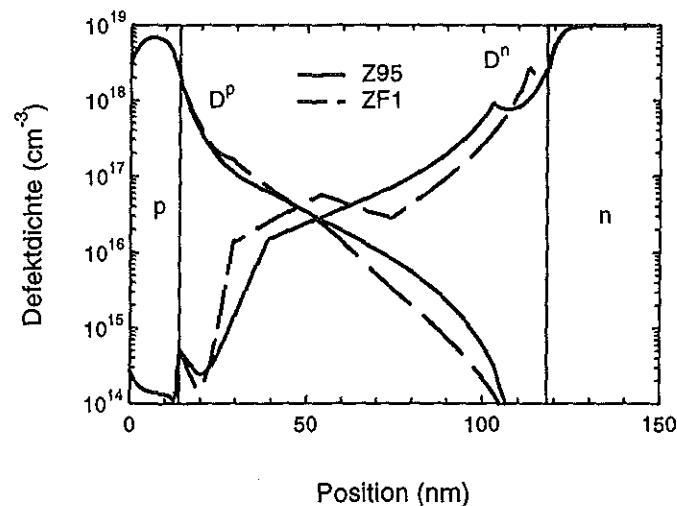


Abb. 4.35: Gleichgewichtsverteilung der positiv und negativ geladenen Defektzustände für die Standardzelle (Z95, Linie) und dem veränderten Zelldesign (ZF1, gestrichelt).

Die Auswirkungen der geänderten Defektverteilung auf das elektrische Feld ist in Abb. 4.36 abgebildet für den Kurzschlußfall bzw. bei 0.5 V Vorwärtsspannung unter AM1.5 Beleuchtung. Bei 0 V erkennt man noch keinen allzu großen Unterschied: über den größten Teil der i-Schicht ist das E-Feld bei der ZF1 leicht höher, zu Lasten der Feldstärke im i/n-Interfacebereich. Daraus resultiert bei 0 V ein ähnliches Extraktionsvermögen und damit bei nahezu der selben Generationsrate ein vergleichbarer Kurzschlußstrom.

Bei 0.5 V Vorwärtsspannung bietet sich aber ein anderes Bild. Aufgrund des Umladungsverhaltens der negativ geladenen Defekte im hinteren Zellenbereich (sie werden negativer unter Vorwärtsspannung) nimmt der Abschirmeffekt des elektrischen Feldes bei der Zelle Z95 im mittleren i-Schichtbereich unter Vorwärtsspannung zu, so daß das E-Feld dort stark verringert wird. Die Struktur ZF1 verhält sich anders. Wegen der geringeren Anzahl an negativ geladenen Defekten ist auch der wachsende Abschirmeffekt unter Vorwärtsspannung nicht so stark ausgeprägt. Als Folge dessen ist die Feldabnahme bei 0.5 V im Vergleich zur Zelle Z95 geringer und es stellt sich eine Feldstärke ein, die im mittleren i-Schichtbereich um fast einen Faktor 2 höher ist. Dies resultiert in den Simulationen für die ZF1 - Struktur in einem um ca. 8 % (relativ) höheren Füllfaktor.

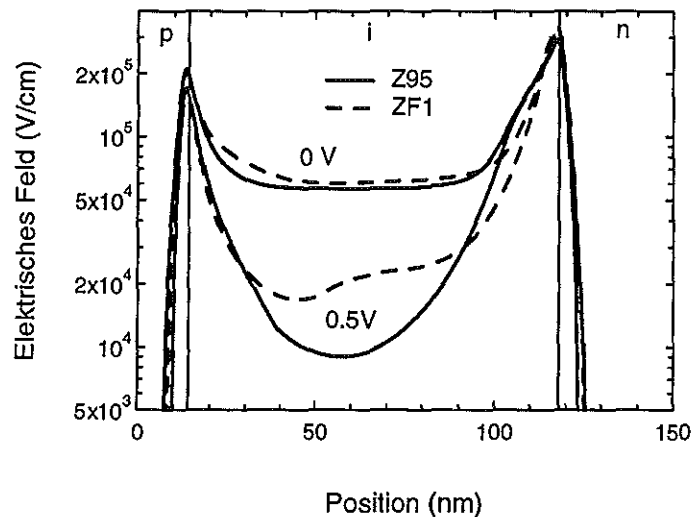


Abb. 4.36: Simulierte elektrische Feldstärke für die Referenzzelle (Z95) und der W-gradierten Struktur (ZF1) unter AM1.5 Beleuchtung im Kurzschlußfall und bei $U = 0.5$ V.

Den Effekt der Kombination aus erhöhtem elektrischen Feld und der geringeren Defektdichte im hinteren Teil der Zelle kann man in der ortsabhängigen Rekombinationsrate beobachten, die in Abb. 4.37 und 4.38 für den Kurzschlußfall und bei 0.5 V gezeigt ist. Der kantige Kurvenverlauf v.a. für die ZF1 rührt von der Bandlückengradierung her. So wird z.B. die Abnahme der Rekombination zwischen $x = 54$ nm und $x = 74$ nm durch ein Aufweiten der

Bandlücke verursacht, da damit sowohl die Defektdichte als auch die Ladungsträgerdichte und als Folge die Rekombination abnimmt.

Wie schon aus der Defektverteilung zu erwarten ist, findet man für die Solarzelle ZF1 im hinteren Zellenbereich mit der erhöhten Bandlücke eine reduzierte und im vorderen Teil mit niedriger Bandlücke eine leicht erhöhte Rekombinationsrate. Schon bei 0 V ist die Gesamtrekombination in der i-Schicht für die Z95 - Struktur 1.2 mal höher als für die ZF1 - Diode. Dieses Verhältnis verstärkt sich bei Anlegen einer Vorwärtsspannung. Bei 0.5 V ergibt sich aufgrund des schlechteren Extraktionsvermögens für die Diode Z95 eine um 50 % höhere Rekombinationsrate im Vergleich zur ZF1 - Zelle. Grund dafür ist der starke Einbruch im elektrischen Feld im mittleren Bereich der i-Schicht.

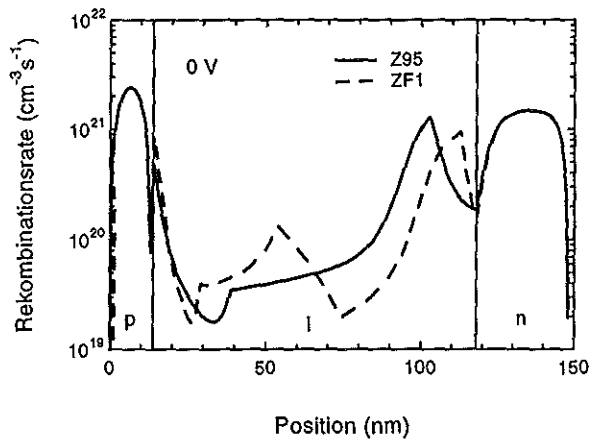


Abb. 4.37: Ortsabhängige Rekombinationsrate der Zellen Z95 und ZF1 (vgl. Abb. 4.34) unter AM1.5 Beleuchtung bei 0 V.

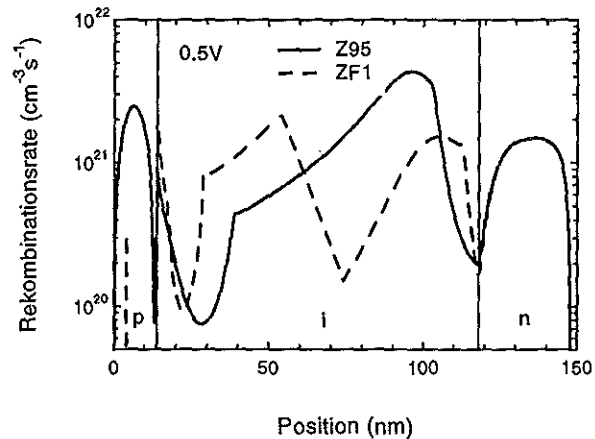
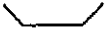
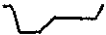
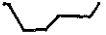


Abb. 4.38: Ortsabhängige Rekombinationsrate der Zellen Z95 und ZF1 (vgl. Abb. 4.34) unter AM1.5 Beleuchtung bei 0.5 V.

Experimentelle Ergebnisse

Beide Zelltypen wurden mittels PECVD auf einem Glassubstrat mit texturiertem TCO hergestellt und zeigen unter AM1.5 Beleuchtung und einem OG590 gefilterten Spektrum im annealten Zustand folgende Kenndaten:

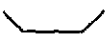
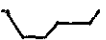
annealter Zustand		η (%)	FF (%)	V_{OC} (mV)	I_{SC} (mA/cm ²)
	Z95 AM1.5	8.52	63.5	718	18.6
	OG590	3.80	63.9	687	8.63
	ZF1 AM1.5	8.2	65.7	676	18.4
	OG590	3.67	66.5	641	8.6
	ZF3 AM1.5	8.24	66.8	692	17.8
	OG590	3.75	67.8	659	8.4

Tab. 4.1: Hellkennlinienparameter der Referenzzelle (Z95) und den Zellen mit W-gradierter i-Schicht ZF1 und ZF3 im annealten Zustand unter AM1.5 und OG590 gefiltertem AM1.5 Spektrum.

Die Werte wurden durch Mittelung von 3 Zellen mit einer Fläche von 1cm² bestimmt. Wie aus den Simulationen schon hervorgeht, haben die ZF1 - Struktur und die Referenzzelle Z95 nahezu den gleichen Kurzschlußstrom. Der um über 2.5 Prozentpunkte höhere Füllfaktor der ZF1 - Solarzelle unter einem OG590 Spektrum deutet schon auf ein verbessertes Extraktionsvermögen und erhöhtes elektrisches Feld in der i-Schicht hin. Der Bereich niedriger Bandlücke im vorderen Teil der Zelle führt jedoch aufgrund der angestiegenen Defekt- und Ladungsträgerdichte zu einem um 46 mV kleineren V_{OC} ein. Die Erklärung dafür ist analog zur V-Serie für kleines L_{mb} in einer erhöhten Interfacerekombination und einem dadurch ansteigenden Dunkelstrom zu finden. Um diesem Nachteil zu begegnen, wurde eine weitere Struktur mit W-gradierter Bandlücke deponiert (ZF3), deren Gradierung am p/i-Interface von 10 nm auf 20 nm verlängert wurde. Sowohl die Bandlücke als auch die Dicke des Niedriggapbereichs blieb mit $E_G = 1.48$ eV und $d_{Egmin} = 25$ nm im Vergleich zur ZF1 unverändert. Aufgrund der längeren Gradierung am p/i-Interface hat man etwas an Absorption verloren, was durch ein Absenken der Bandlücke im hinteren Bereich von 1.58 eV nach 1.56 eV wieder aufgefangen wird. Diese Diode weist unter Rotbeleuchtung im Vergleich zur ZF1 ein 18 mV höheres V_{OC} auf, welches aber immer noch um 28 mV kleiner als bei der Referenzzelle ist. Der FF ist sogar noch mal um 1.3 Prozentpunkte gegenüber der ZF1 angestiegen, wohingegen der Kurzschlußstrom ein wenig niedriger ausfällt.

Da für den Einsatz der a-SiGe:H Zellen in Stapelzellen das I/V-Verhalten unter Rotbeleuchtung relevant ist, sollen im folgenden auch nur noch die Eigenschaften bei Beleuchtung mit einem OG590 gefilterten AM1.5 Spektrum diskutiert werden.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß es mit einem geänderten Bandlückendesign, wie es aus den Simulationen hervorging, möglich ist, die Feldverteilung positiv zu beeinflussen und damit eine Verbesserung der Ladungsträgerextraktion im Vergleich zu einer Struktur mit konstanter Bandlücke (U-Gradierung) zu erreichen. Nachteil ist jedoch, daß mit einer Verschiebung des Hauptgenerationsgebietes in die Nähe des p/i-Interfaces eine Verringerung in V_{OC} verbunden ist, die verhindert, daß der Rotwirkungsgrad über den der Referenzzelle gelangt. Durch eine Verlängerung der Gradierung und der damit verbundenen Verschiebung des Bereichs kleiner Bandlücke vom p/i-Interface weg konnte zwar eine Verbesserung in V_{OC} erzielt werden, der Wert der Referenzzelle Z95 wird jedoch nicht ganz erreicht.

nach 1100 h OG590 gefilterten AM1.5 Spektrum		η (%)	FF (%)	V_{OC} (mV)	I_{SC} (mA/cm ²)
	Z95 AM1.5	6.86	55.7	686	17.9
		(-19.4%)	(-12.3)	(-4.5%)	(-3.6%)
	OG590	2.87	55.4	646	8.04
		(-24.5%)	(-13.3%)	(-6.0%)	(-6.8%)
	ZF1 AM1.5	6.7	58.2	653	17.6
		(-18.3%)	(-11.4%)	(-3.4%)	(-4.3%)
	OG590	2.92	59.9	619	7.9
		(-20.4%)	(-9.9%)	(-3.4%)	(-8.1%)
	ZF3 AM1.5	6.9	59.8	669	17.2
		(-16.2%)	(-10.5%)	(-3.3%)	(-3.4%)
	OG590	3.03	60.9	632	7.87
		(-19.2%)	(-10.2%)	(-4.1%)	(-6.3%)

Tab. 4.2: Hellkennlinienparameter der Referenzzelle (Z95) und den Zellen mit W-gradierter i-Schicht ZF1 und ZF3 unter Rotbeleuchtung nach 1100 h Degradation mit OG590 gefilterten AM1.5 Spektrum. In Klammern sind die relativen Abnahmen im Vergleich zum annealten Zustand (s. Tab.4.1) angegeben.

Auch wenn mit dem neuen Design nur der Rotwirkungsgrad der Referenzzelle erreicht wird, so läßt der höhere FF auf eine geringere Sensitivität gegenüber Degradation hoffen. Um

dies zu untersuchen, wurden die drei Zellen (Z95, ZF1 und ZF3) bis zu 1100 h unter einem OG590 gefilterten AM1.5 Spektrum gealtert und die Hellkennlinienparameter bestimmt, die in Tab. 4.2 zusammengefaßt dargestellt sind. Die Werte wurden durch Mittelung über die gleichen 3 Zellen wie im getemperten Fall bestimmt. Die Werte in den Klammern geben die relative Änderung der einzelnen Parameter in Bezug auf die Werte vor der Lichtalterung an.

Zwischen dem Alterungsverhalten der Referenzzelle Z95 und den beiden W-gradierten Strukturen zeichnet sich ein bemerkenswerter Unterschied ab: obwohl die Wirkungsgrade der Solarzellen ZF1 und ZF3 zu Beginn hauptsächlich aufgrund des kleineren V_{OC} etwas geringer waren, sind sie nach 1100 h Rotdegradation sogar um bis zu 5 % höher, d.h. diese Zellentypen weisen eine geringere Alterung auf als die Struktur mit einer einfachen U-gradierten Absorberschicht.

Der reduzierte Degradationseffekt ist im wesentlichen in einem stabileren FF begründet. Hier ist die lichtinduzierte Abnahme bei der Referenzstruktur Z95 um über 30 % (relativ) höher als bei den beiden anderen Strukturen. Die Erhöhung des elektrischen Feldes im hinteren Teil der i-Schicht durch eine Doppel-U-Gradierung kann offenbar auch nach Lichtalterung aufrecht erhalten werden. Zudem beobachtet man auch eine geringere Abnahme von V_{OC} , wohingegen die Degradation des Stromes annähernd vergleichbar ist.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der numerischen Simulation konnte also eine Bandgradierung gefunden werden, die durch gezielte Beeinflussung der Defektverteilung bei gleicher i-Schichtdicke und vergleichbarem Anfangswirkungsgrad nach 1100 h Alterung unter einem OG590 gefilterten AM1.5 Spektrum eine um bis zu 22 % (relativ) geringere Degradation aufweist als eine Referenzzelle mit einfachem U-Grading. Insbesondere der FF bleibt aufgrund einer Felderhöhung in der i-Schicht viel stabiler. Nachteil dieser Struktur ist jedoch das noch zu kleine V_{OC} , das insbesondere beim Einsatz in Stapelstrukturen ja direkt in den Wirkungsgrad eingeht. Zukünftige Arbeiten müßten demnach auf eine weitere Erhöhung der Leerlaufspannung z.B. durch Einführen von Wide-Bandgap Pufferschichten [Rech 97] konzentriert werden, um auch in Tandem- bzw. Tripelzellen von der höheren Stabilität der Strukturen mit W-gradierter i-Schicht profitieren zu können.

Kapitel 5

Funktionsweise von farbselektiven p-i-i-n Dioden

Im dritten und vierten Kapitel wurde der Einfluß der optischen und elektronischen Eigenschaften von pin Solarzellen auf der Basis von amorphem Silizium und seinen Legierungen auf das Device-Verhalten diskutiert. Neben der optischen Absorption hat sich auch das elektronische Extraktionsvermögen der generierten Ladungsträger als stark abhängig vom Bandlückendesign der intrinsischen Schicht herausgestellt. Aufgrund des stark wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten von a-Si:H Legierungen und der geringeren Löcherbeweglichkeit im Vergleich zu den Elektronen, ist die Extraktion der Löcher aus dem hinteren Bereich der i-Schicht, die vornehmlich von längerwelligem Licht generiert werden, bei pin Solarzellen der limitierende Faktor für einen höheren Wirkungsgrad. Was jedoch bei Solarzellen die Performance einschränkt, kann - richtig angewandt - dazu verwendet werden, der pin Struktur eine Farbselektivität zu verleihen. Im Prinzip benötigt man zur Farberkennung drei linear unabhängige Farbvektoren, die Information über den Blau-Grün- und Rotanteil der zu erkennenden Farbe beinhalten (RGB-Signal). Dies kann, wie in diesem Kapitel gezeigt wird, durch eine Dreiteilung der i-Schicht mit unterschiedlicher Bandlücke bewerkstelligt werden (p-i-i-n-Struktur) [Neidlinger 96, Knipp 97]. Farbsensoren auf der Basis von amorphem und mikrokristallinem Silizium wurden auch schon erfolgreich mit n-i-p-i-n- [Tsai 88, Stiebig 96]- und p-i-i-n-i-p-Strukturen [Knipp 98, Zhu 98, Caputo 96] realisiert. Die p-i-i-n Struktur bietet jedoch einige Vorteile, wie kleine unipolare Betriebsspannungen, die Voraussetzung für eine hohe Kompatibilität mit einer CMOS Ausleseelektronik sind [Knipp 99].

In diesem Kapitel soll zunächst der Aufbau einer farbselektiven p-i-i-n Diode vorgestellt und ihr Funktionsprinzip anhand der Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften diskutiert werden. Ferner soll mit dem Vergleich von experimentellen und simulierten Daten die Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von zusätzlicher Biasbeleuchtung untersucht und erklärt werden. Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich auf den stationären Zustand. Für detailliertere Informationen des transienten Bauelementverhaltens sei hier

deshalb auf die Arbeiten von Knipp [Knipp 97, Knipp 99] und Stiebig [Stiebig 98, Stiebig 97] verwiesen.

5.1 Struktur der p-i-i-i-n farbselektiven Dioden

Zur Farberkennung mit einer farbselektiven pin Struktur ist es notwendig, mindestens 3 linear unabhängige spektrale Empfindlichkeitsverläufe mit Maxima im blauen, grünen und roten Wellenlängenbereich zu generieren. Dazu muß zunächst das einfallende Licht in der i-Schicht räumlich spektral getrennt werden. Dies kann durch einen angepaßten Bandlückenverlauf der i-Schicht erreicht werden. Die Absorptionsschicht wird in 3 Bereiche mit abnehmender Bandlücke von der p- zur n-Schicht aufgeteilt. a-Si:H Legierungen bieten sich durch ihre einfache Deposition und Variation der Bandlücke dafür an. So vergrößert sich der Bandabstand beim Hinzulegieren von Methan (CH_4), wohingegen die Bandlücke unter Zumischen von German (GeH_4) während der Deposition von 1.8 eV bis 1.1 eV kontinuierlich verkleinert werden kann.

Abb. 5.1a zeigt den schematischen Verlauf der Bandlücke als Funktion des Ortes im Bauelement. Der Bandabstand in den einzelnen i-Schichtbereichen beträgt 2.0 eV, 1.65 eV und 1.5 eV bei einer Dicke von 125 nm, 70 nm und 100 nm. Aufgrund der vom Fermi-niveau und von der Bandlücke abhängigen Defektdichte ergibt sich aus den Simulationen für diese Struktur eine Gleichgewichtsdefektverteilung, wie sie in Abb. 5.1c gezeigt ist. Die Dichte an Defektzuständen nimmt von der p- zur n-Schicht stark zu. Dementsprechend nimmt auch das $\mu\tau$ -Produkt in diese Richtung hin ab (Abb. 5.1b).

Wird durch die p-Schicht Licht eingekoppelt, so wird wegen des Bandlückendesigns in der ersten i_1 Schicht vornehmlich blaues Licht absorbiert, der grüne und rote Anteil passieren dieses Gebiet wegen des kleineren Absorptionskoeffizienten in a-SiC:H. In der zweiten i-Schicht (i_2) wird im wesentlichen der grüne Spektralbereich absorbiert, und Rot schließlich dominant in der letzten Schicht i_3 . Das einfallende Licht liegt damit aufgrund des gewählten Bandlückendesigns in der i-Schicht schon räumlich spektral in Blau- Grün- und Rotanteile zerlegt vor. Zur Generation eines Farbsignals müssen die Ladungsträger noch aus den einzelnen i-Schichten separat extrahiert werden. Dies wird durch die stark unterschiedlichen $\mu\tau$ -Produkte ermöglicht, wobei die Löcherextraktion wegen der im Vergleich zu den Elektronen kleineren Beweglichkeit in a-SiGe:H Legierungen [Nebel 90] der limitierende Faktor ist. Abb. 5.2 gibt einen Eindruck über die Verteilung des elektrischen Feldes im Gleichgewichtszustand (dunkel, 0 V). Man erkennt eine Abnahme von der ersten zur zweiten i-Schicht um fast eine Größenordnung. In der dritten i-Schicht ist die Feldstärke nochmal um

den Faktor 3 abgesunken. Ursachen sind das Bandlückendesign und die Defektverteilung. Dies spielt für die Farbdetektion eine entscheidende Rolle.

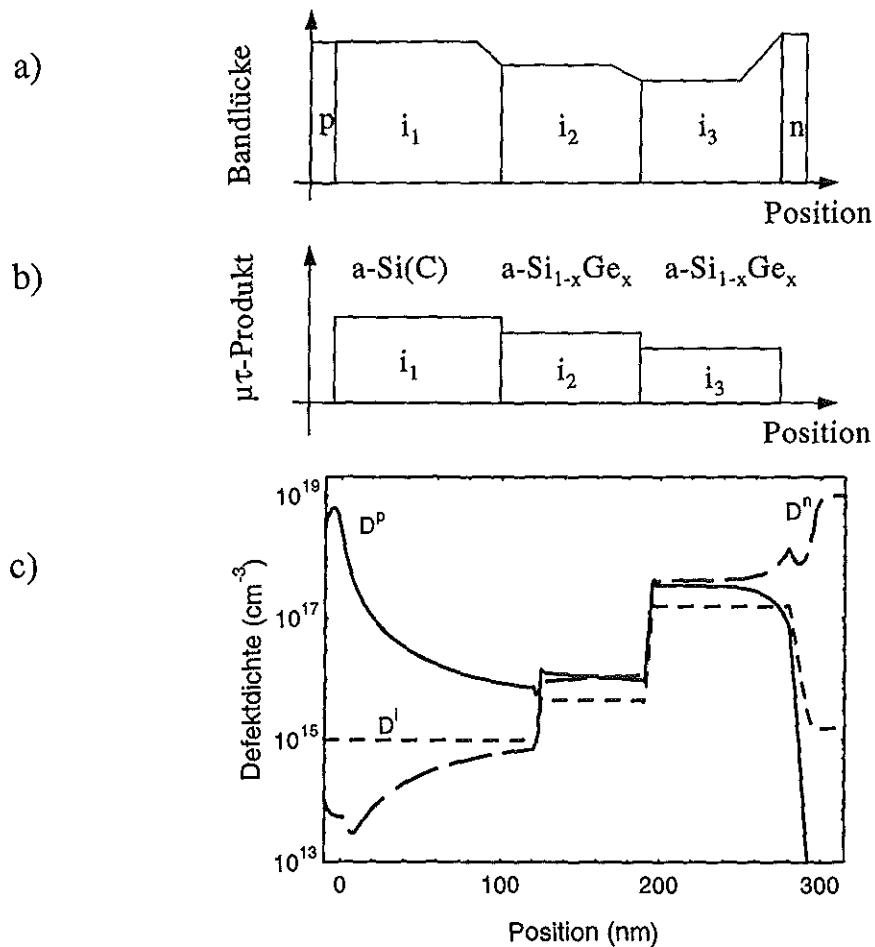


Abb. 5.1: Schematischer Verlauf der Bandlücke (a) und des $\mu\tau$ -Produkts der untersuchten p-i-i-n Struktur (b). Darunter ist die simulierte Gleichgewichtsdefektverteilung für die positiv (D^p) und negativ (D^n) geladenen Defekte sowie für die neutralen Zustände (D^i) gezeigt (c).

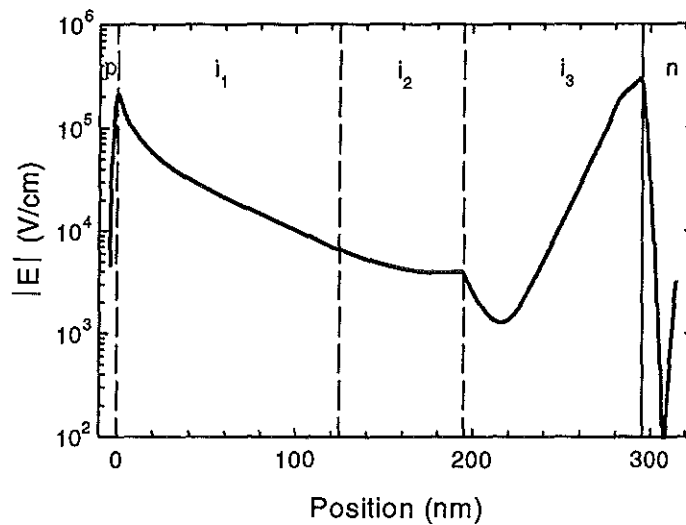


Abb. 5.2: Verteilung der elektrischen Feldstärke in der p-i-i-n Diode im Gleichgewicht (dunkel, 0 V).

Im Kurzschlußfall (0 V) ist das elektrische Feld nur in der vorderen i-Schicht hoch genug, um die dort generierten Löcher zu extrahieren. Die Ladungsträger, die in der zweiten und dritten i-Schicht entstehen, können wegen des kleinen Feldes in der i_2 - Schicht und im vorderen Bereich der i_3 - Schicht nicht getrennt werden und rekombinieren. Die Diode zeigt eine Blauempfindlichkeit. Legt man eine kleine Sperrspannung an, dann steigt das Feld über der gesamten i-Schicht, wodurch nun zusätzlich zu den Ladungsträgern aus der ersten i-Schicht auch die der zweiten extrahiert werden können. Das Feld ist noch klein genug, daß die Elektronen und Löcher in der hinteren i-Schicht nicht eingesammelt werden können und folglich rekombinieren. Das Maximum der spektralen Empfindlichkeit schiebt dann zu größeren Wellenlängen und zeigt eine Grünempfindlichkeit. Bei hohen Sperrspannungen ist das elektrische Feld hoch genug, so daß auch die Ladungsträger aus der hinteren i-Schicht zusätzlich zu denen der ersten und zweiten zu einem Signal beitragen und die spektrale Empfindlichkeit eine weitere Verschiebung zu größeren Wellenlängen erfährt und somit eine Rotempfindlichkeit aufweist. Abb. 5.3 zeigt gemessene Verläufe der spektralen Empfindlichkeit für die Struktur in Abb. 5.1. Bei angelegten Spannungen von 0 V, -0.4 V und -1.0 V schiebt das Maximum der spektralen Empfindlichkeit von 490 nm über 540 nm zu 610 nm.

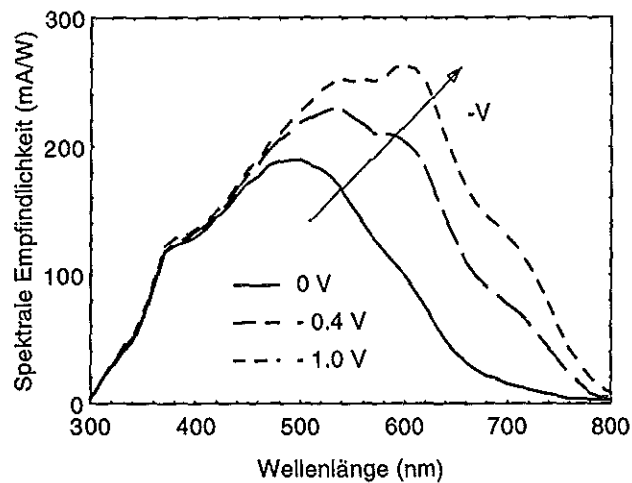


Abb 5.3: Gemessene spektrale Empfindlichkeitsverläufe für die p-i-i-n Struktur in Abb. 5.1 für die Spannungen 0 V, -0.4 V und -1.0 V. Der Photonenfluß betrug $\Phi_{\text{photon}} = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

5.2. Optische Eigenschaften

Ähnlich wie bei der optischen Modellierung von pin Solarzellen gibt ein Vergleich von experimentellen und simulierten Reflexionsspektren die Möglichkeit, die nominellen Dicken der einzelnen Schichten des Detektors, die über die Depositionsdauer abgeschätzt wurde, auf die in realiter in der Struktur vorliegenden Werte abzustimmen, um eine realistische numerische Beschreibung des Bauelements zu gewährleisten. Abb. 5.4 zeigt die gemessene und simulierte Reflexion der p-i-i-n Diode. Das lokale Maximum zwischen 380 und 500 nm kann einem Interferenzeffekt verursacht durch das TCO-, p- und i_1 - Schichtsystem zugeschrieben werden. Sein Maximalwert hängt von der Dicke der p-Schicht ab, wohingegen die spektrale Position von der TCO Schichtdicke bestimmt ist. Im nahen Infrarot werden Interferenzstrukturen beobachtet, die von der Dicke der gesamten i-Schicht, ihrer Bandlücken, sowie dem Rückreflektormaterial beeinflusst werden. Ausgehend von den aus der Deposition abgeschätzten Werten für die Schichtdicken und Bandlücken gelingt es, durch eine Feinabstimmung der Einzelschichtdicken die optischen Eigenschaften des Dünnschichtensors zu beschreiben. Ein Vergleich der spektralen Empfindlichkeit mit der Reflexion des Bauelements (s. Abb. 5.4) zeigt deutlich, wie sich die Reflexionsminima (d.h. gute optische Einkopplung) in Maxima in der spektralen Empfindlichkeit bei hohen Sperrspannungen (s. Abb. 5.3) widerspiegeln.

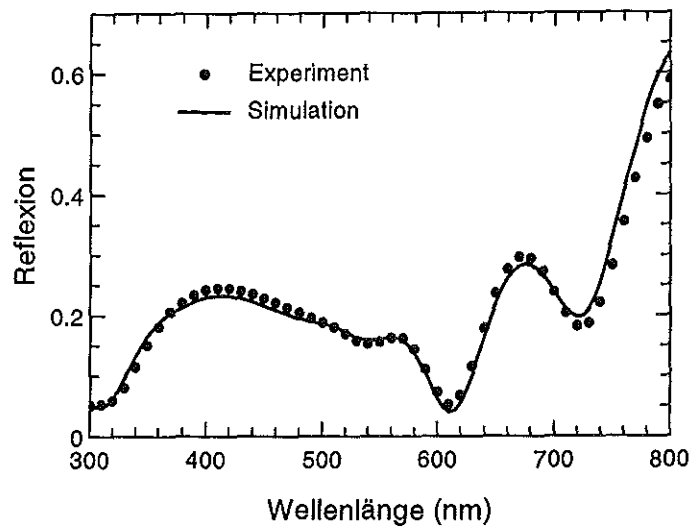


Abb. 5.4: Gemessenes (Symbole) und simuliertes (Linie) Reflexionsvermögen des p-i-i-i-n-Sensors.

Voraussetzung für die Extraktion eines RGB-Signals mit dem p-i-i-i-n Sensor ist eine räumliche spektrale Zerlegung des Lichts in die fundamentalen Bestandteile Blau, Grün, Rot. Dies funktioniert um so besser, je höher der Kontrast in der Generation für eine bestimmte Farbe in den drei i-Schichtbereichen ist. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 5.5 die Generationsprofile für monochromatisches Licht mit den Wellenlängen $\lambda = 450$ nm (blau), $\lambda = 550$ nm (grün) und $\lambda = 650$ nm (rot) in der p-i-i-i-n Struktur aufgetragen, die hier exemplarisch für einen breiteren spektralen Bereich im Blauen, Grünen und Roten stehen sollen. Die Berechnungen wurden inkohärent durchgeführt¹, da bei kohärenter Simulation die Hauptabsorptionsgebiete wegen auftretender Interferenzstrukturen nicht mehr gut zu erkennen wären. Da die gemittelte Generation für kohärente und inkohärente Wellenausbreitung jedoch sehr ähnlich ist, ändert sich dadurch nichts an der Interpretation. Aus den Generationsprofilen in Abb. 5.5 lassen sich demnach normierte Verhältnisse der integralen Generation in den einzelnen i-Schichten $i_1 : i_2 : i_3$ für blaues Licht von 1 : 0.06 : 0.005, für grünes Licht von 1.35 : 1 : 0.78 und für rotes Licht von 0.11 : 0.36 : 1 bestimmen. Blaues Licht wird also dominant in der ersten i-Schicht und rotes Licht vornehmlich in der hinteren i-Schicht absorbiert. Grünes Licht hingegen generiert Elektron-Loch-Paare mehr oder minder homogen in der gesamten i-Schicht. Dieses schwache Kontrastverhältnis für den mittleren Wellenlängenbereich verursacht deshalb schon allein aufgrund des Absorptionsverhaltens eine Verbreiterung der spektralen Empfindlichkeit bei 0 V. Mit zunehmender Sperrspannung stellt sich deshalb eine kleinere Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit nach Grün ein, als sie für ein höheres Kontrastverhältnis in der Grünabsorption zu erwarten wäre. Die Farbtrennung wird reduziert. Neben den optischen Eigenschaften der einzelnen i-Schichten spielt aber auch der

Rückkontakt eine wichtige Rolle. Insbesondere die Absorption in der i_3 -Schicht wird stark vom Rückreflektormaterial bestimmt. So weisen Silber oder auch Aluminium ein gutes Reflexionsvermögen im nahen Infrarot auf, wohingegen Chrom eher schlechter reflektierende Eigenschaften besitzt, so daß sich bei gleicher i_3 -Schichtdicke das Maximum der spektralen Empfindlichkeit als Funktion des Rückreflektormaterials verschiebt.

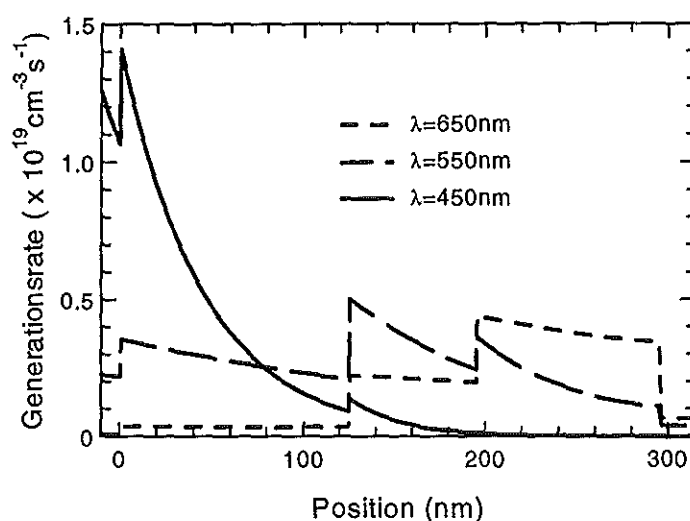


Abb. 5.5: Simulierte Generationsprofile in der p-i-i-n-Diode für monochromatisches blaues ($\lambda = 450 \text{ nm}$), grünes ($\lambda = 550 \text{ nm}$) und rotes ($\lambda = 650 \text{ nm}$) Licht ($\Phi_{\text{photon}} = 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Um zu untersuchen, welche Farbtrennung vom optischen Standpunkt aus möglich ist, sind in Abb. 5.6 die integrierten Generationsraten in den einzelnen i-Schichten umgerechnet in eine spektrale Empfindlichkeit aufgetragen (dünne Linien). Die erste simulierte spektrale Empfindlichkeit entspricht der integralen Generationsrate als Funktion der Wellenlänge in der ersten i-Schicht, die zweite der Gesamtgeneration in der ersten und zweiten i-Schicht, und dementsprechend beschreibt der dritte Empfindlichkeitsverlauf die Generation in der ersten, zweiten und dritten i-Schicht. Zum Vergleich sind noch die gemessenen spektralen Empfindlichkeiten bei 0 V, -0.4 V und -1.0 V eingezeichnet (dicke Linien). Im Kurzschlußfall weist das Experiment im Vergleich zum simulierten Verlauf eine größere Halbwertsbreite (FWHM) und ein leicht rotverschobenes Maximum der spektralen Empfindlichkeit auf. Dies deutet darauf hin, daß unter diesen Bedingungen zusätzlich zu den Ladungsträgern, die in der ersten i-Schicht generiert werden, schon einige aus der zweiten i-Schicht extrahiert werden können. Andererseits werden aber selbst bei hohen Sperrspannungen ($U = -1.0 \text{ V}$) nicht alle generierten Elektron-Loch-Paare aufgrund von Rekombinationsverlusten aus dem Bauelement herausgezogen, so daß im Vergleich zur optischen Absorption die Empfindlichkeit für größere Wellenlängen kleiner und das Maximum ein wenig Blau-verschoben ist.

¹ Es wurden die Intensitäten statt der Amplituden der ein- und rücklaufenden Wellen aufsummiert.

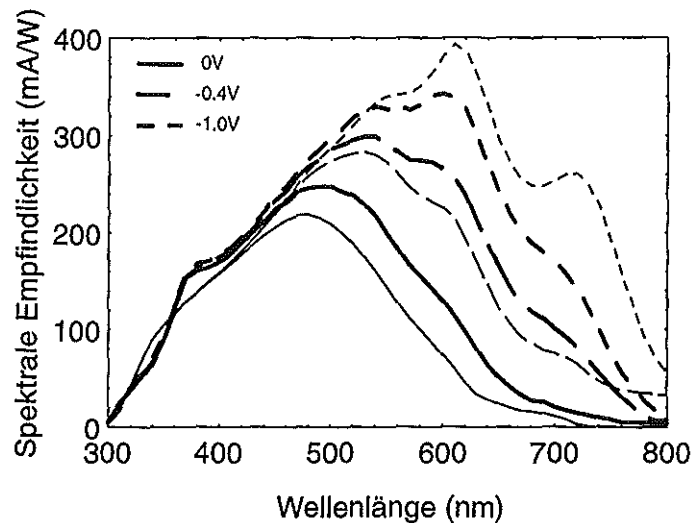


Abb. 5.6: Optisch simulierte spektrale Empfindlichkeiten der ersten, der ersten und zweiten, der ersten und zweiten und dritten i-Schicht (dünne Linien) im Vergleich zu experimentellen Daten (dicke Linien).

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die optische Absorption eine untere und obere Grenze für die mögliche Blau- und Rotempfindlichkeit angibt und die optimal mögliche Farbtrennung für eine gegebene Struktur bestimmt. Dieses Ergebnis unterstreicht die Bedeutung der optischen Modellierung für die Optimierung dieser Farbsensoren. Neben den optischen spielen jedoch auch die elektronischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle für die Farbtrennung, die im folgenden näher betrachtet werden sollen.

5.3 Elektronische Eigenschaften

Aufbauend auf den Modelling - Erkenntnissen, die aus der Simulation von a-SiGe:H basierenden pin-Solarzellen gewonnen werden konnten (s. Kapitel 3), wurde das Transport- und Rekombinationsverhalten der p-i-i-n-Sensoren numerisch untersucht und ihre spannungsabhängige spektrale Empfindlichkeit simuliert. In Abb. 5.7 sind die Simulationsergebnisse im Vergleich mit den experimentellen Daten dargestellt. Sie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Aus den Rechnungen geht ein löcherlimitierter Transport hervor, d.h. wegen der höheren Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu den Löchern ist die Sammeleffizienz vornehmlich durch das Extraktionsverhalten der Löcher bestimmt. Aufgrund der Verteilung des elektrischen Feldes werden bei 0 V nur der Hauptteil der Ladungsträger in der ersten und nur eine geringe Anzahl aus der zweiten i-Schicht extrahiert. Die übrigen photogenerierten Ladungsträger rekombinieren wegen des geringeren μ_{τ} -

Produkts (s. Abb. 5.1b) in Kombination mit einer kleinen elektrischen Feldstärke und können deshalb nicht zum Photostrom beitragen. Zusammen mit dem Absorptionsverhalten des Sensors ergibt sich in der optoelektronischen Simulation somit eine Blauempfindlichkeit mit einem Maximum bei $\lambda = 480 \text{ nm}$. Mit zunehmender Sperrspannung ($U = -0.4 \text{ V}$) erhöht sich das Feld in allen drei i-Schichten, ist aber nur im ersten und zweiten intrinsischen Bereich hoch genug, um die dort generierten Ladungsträger extrahieren zu können. Als Folge dessen wird in den Rechnungen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment eine Grünempfindlichkeit ($\lambda_{\text{Maximum}} = 540 \text{ nm}$) ermittelt. Bei einer Sperrspannung von $U = -1.0 \text{ V}$ wächst das elektrische Feld auch über den dritten i-Schichtbereich so an, daß die generierten Elektron/Loch-Paare dort zum Photostromsignal beitragen können, wobei das Maximum der Empfindlichkeit zu längeren Wellenlängen schiebt ($\lambda_{\text{Maximum}} = 610 \text{ nm}$).

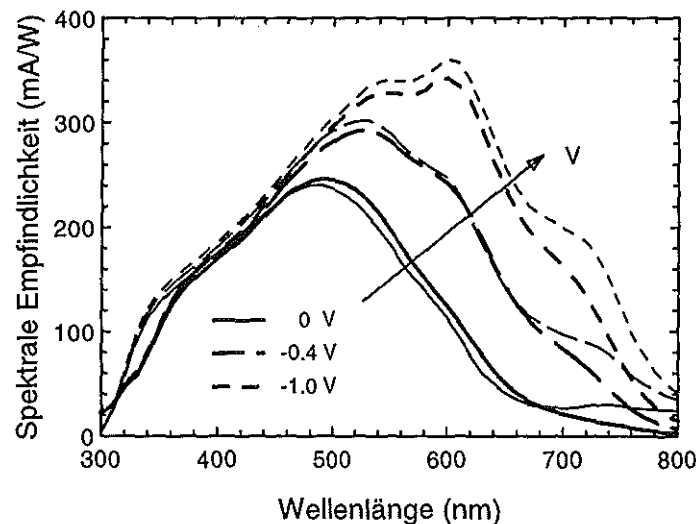


Abb. 5.7: Gemessene (dicke Linien) und simulierte (dünne Linien) spannungsabhängige spektrale Empfindlichkeit der p-i-i-n-Diode bei angelegten Spannungen von $U = 0 \text{ V}$, $U = -0.4 \text{ V}$ und $U = -1.0 \text{ V}$.

Eine Auftragung der ortsabhängigen Rekombinationsrate (Abb. 5.8) unter gleichzeitiger Beleuchtung mit blauem ($\lambda = 450 \text{ nm}$), grünem ($\lambda = 550 \text{ nm}$) und rotem ($\lambda = 650 \text{ nm}$) Licht ($\Phi = 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) untermauert diese Argumentation: es ist für die beiden 'Extremfälle' 0 V und -1.0 V Sperrspannung die Rekombination im Vergleich zur Generationsrate gezeigt. Mit steigender Sperrspannung erkennt man eine Abnahme der Rekombination über den gesamten i-Schichtbereich. Diese ist jedoch für die einzelnen i-Schichten unterschiedlich. Im i_1 -layer ist die Extraktion schon ohne angelegte Spannung gut genug, wie aus dem Vergleich mit der dortigen Generationsrate geschlossen werden kann. Die Rekombination bei -1.0 V wird dann nicht mehr wesentlich abgesenkt. In der grün-sensitiven i_2 -Schicht rekombinieren aber selbst bei 0 V nur etwa 2 % der dort generierten Ladungsträger, so daß zunächst vermutet werden

könnte, daß die restlichen 98 % zum Photostrom beitragen. Trotzdem zeigt der Sensor eine Blauempfindlichkeit und nur ein kleiner Teil der in der i_2 -Schicht generierten Ladungsträger kann extrahiert werden. Auch kann die Abnahme der Rekombination von ca. 2 % auf ca. 0.4 % bei - 1.0 V (s. Abb. 5.8) nicht für die beobachtete Grünverschiebung der spektralen Empfindlichkeit verantwortlich sein. Die Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs sieht man in der Rekombinationsrate in der i_3 -Schicht. Bei 0 V ist sie im Hauptteil sogar fast um den Faktor 2 höher als die Generationsrate. Das bedeutet, daß dort mehr Ladungsträger rekombinieren als generiert werden, was nur möglich ist, wenn Ladungsträger von der i_2 -Schicht in die i_3 -Schicht gezogen werden, wo sie dann rekombinieren. Tatsächlich beobachtet man in den ortsabhängigen Elektronen- und Löcherströmen bei 0 V in einem Teil der zweiten i-Schicht und im Bereich der i_3 -Schicht einen diffusiven Löchertransport, d.h. die Löcher bewegen sich dort entgegen der Photostromrichtung. Als Ursache kann dafür die hohe Rekombinationsrate in der i_3 -Schicht gesehen werden, die für einen Gradienten an freien Löchern sorgt und diese in die 'Ladungsträgersenke' zieht. Als Folge dessen sinkt die Rekombination in den 'verarmten' Bereichen und die dort generierten Ladungsträger können nicht zum Photostrom beitragen.

Die numerische Beschreibung des optoelektronischen Verhaltens des p-i-i-n-Sensors gibt die Messung in allen Bereichen sehr gut wieder und liefert somit eine Ausgangsbasis für eine gezielte Optimierung dieses Bauelements.

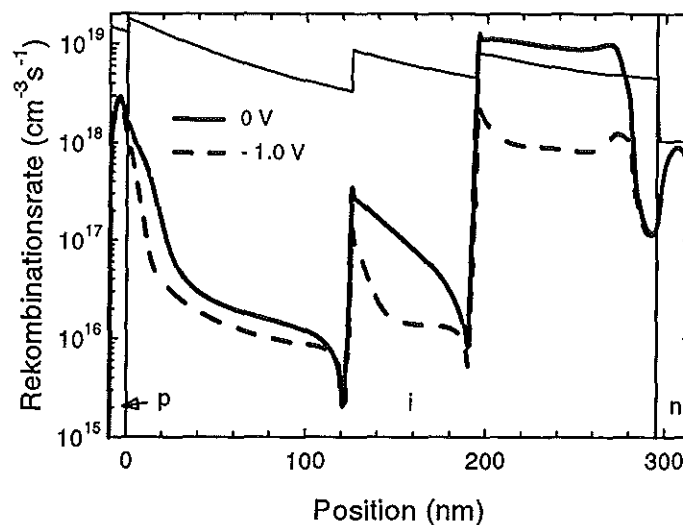


Abb. 5.8: Ortsabhängige Rekombinationsrate unter 'weißem' Licht (450 nm + 550 nm + 650 nm) bei 0 V (dicke Linie) und - 1.0 V (dick gestrichelte Linie). Zum Vergleich ist auch die ortsabhängige Generationsrate aufgetragen (dünne Linie).

Ähnlich wie schon bei den Solarzellen mit V-förmig gradiertem i-Schicht (s. Kapitel 4) spielt auch bei der Modellierung der Farbsensoren eine veränderte Ladungsträgeraffinität χ

aufgrund von unterschiedlichen Anteilen von Leitungs- und Valenzbandoffset bei variabler Bandlücke nur eine untergeordnete Rolle. Eine Variation der Anteile des Leitungs- und Valenzbandes an den Offsets zwischen Bereichen unterschiedlicher Bandlücke bewirkt ein Verschieben des Fermi-niveaus relativ zu den Bandkanten. Wegen der nach dem Defekt-Pool Modell vom Fermi-niveau abhängigen Defektdichte resultiert daraus eine Änderung der Defektverteilung, die das Device-Verhalten entscheidend beeinflusst. In den Farbsensor-Simulationen wurde in Anlehnung an die Ergebnisse von Kapitel 4 der Hauptteil des Bandoffsets im Leitungsband angenommen und repräsentativ für mögliche Aufteilungen in einem Verhältnis von 2/3 zu 1/3 auf die Leitungsband- bzw. Valenzbandkante verteilt.

Für den Einsatz der p-i-i-n-Dioden als Farbdetektoren ist von entscheidender Wichtigkeit, daß die spannungsabhängigen spektralen Empfindlichkeitsverläufe unabhängig von der Intensität des Lichtsignals und unabhängig von zusätzlicher Biasbeleuchtung sind. Ein Detektor, der diese Voraussetzungen nicht erfüllt, könnte zwar derartig kalibriert werden, monochromatisches Licht einer Intensität für unterschiedliche Wellenlängen korrekt zu detektieren. Sobald aber die Lichtintensität schwankt oder ein Farbgemisch auf den Sensor eingestrahlt wird, so daß sich die spektralen Empfindlichkeitsverläufe im Vergleich zur Kalibration verschieben, ist es nicht mehr möglich, aus dem gemessenen RGB-Signal die 'richtige' Farbe zu errechnen.

Im nächsten Abschnitt soll wegen ihrer großen Bedeutung für den Einsatz der p-i-i-n-Sensoren zur Farberkennung die Biaslichtabhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit genauer untersucht und die Ursachen dafür mit Hilfe der numerischen Simulation gefunden werden.

Biaslichtabhängige spektrale Empfindlichkeit

In Kapitel 3.4 wurde der Einfluß von geladenen Defektzuständen auf die Verteilung des elektrischen Feldes diskutiert. Unter Beleuchtung können die geladenen Defekte durch das Aufspalten der Quasi-Fermi-niveaus teilweise neutralisiert oder sogar umgeladen werden. Dadurch wird über eine Variation der Feldverteilung Einfluß auf das Extraktionsverhalten genommen. Es ist leicht einzusehen, daß dieser Effekt von der Intensität (d.h. wie weit die Quasi-Fermi-niveaus aufspalten) und der Wellenlänge des Lichts abhängt. So wirkt blaues Licht aufgrund seines hohen Absorptionskoeffizienten in den Legierungen des amorphen Siliziums vornehmlich auf die positiv geladenen Defekte im Bereich des p/i-Interfaces. Als Folge der Reduktion der dort vorhandenen Raumladung nimmt die Feldstärke im mittleren und hinteren i-Schichtbereich zu, am p/i-Interface jedoch ab. Rotes Licht hingegen wird

hauptsächlich im hinteren Teil des Bauelements absorbiert, so daß die Anzahl der negativ geladenen Zustände verringert wird, was eine Anhebung des Feldes im vorderen und mittleren Teil der i-Schicht zur Folge hat. In Abb. 5.9 ist die Verteilung des elektrischen Feldes in der p-i-i-i-n-Struktur in Abhängigkeit von der Beleuchtung gezeigt.

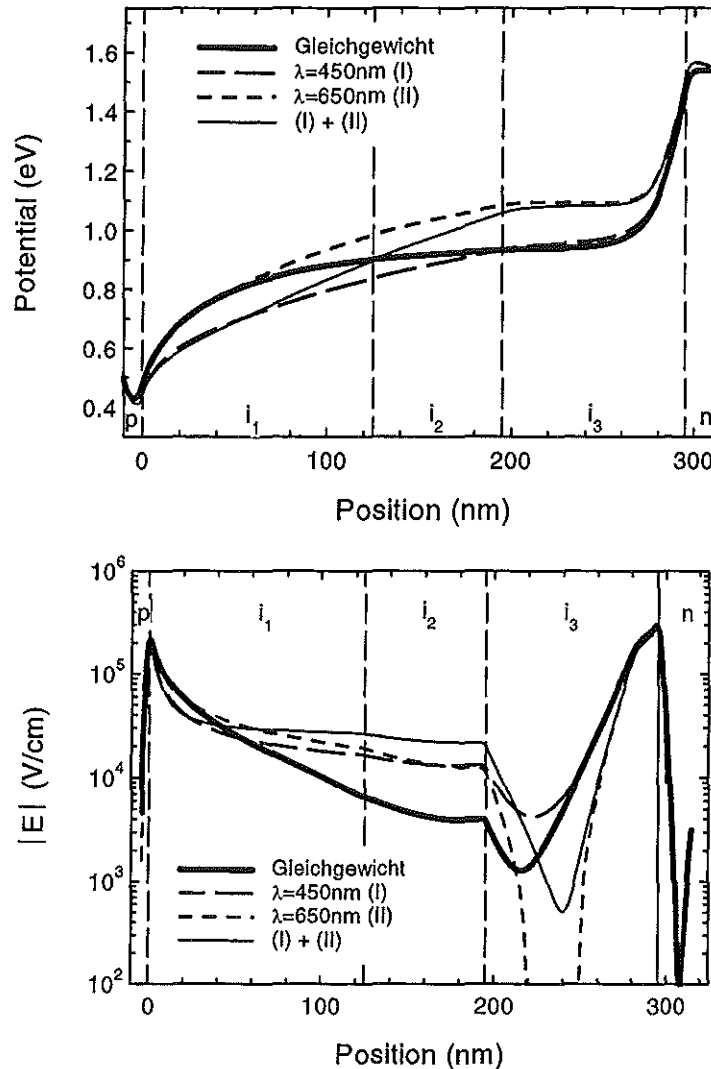


Abb. 5.9: Simulierte Verteilung des Potentials und des elektrischen Feldes in der p-i-i-i-n-Struktur im Gleichgewicht (dunkel, 0V) und bei unterschiedlicher monochromatischer Beleuchtung ($\Phi_{\text{photon}} = 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) im Kurzschlußfall (0 V).

Aufgrund der Beeinflussung des elektrischen Feldes ist bei einer Messung der spektralen Empfindlichkeit mit zusätzlicher Biasbeleuchtung eine Veränderung zu erwarten. Abb. 5.10 zeigt Messungen der Sammeleffizienz ohne und mit zusätzlichem blauen ($\lambda = 450 \text{ nm}$) Biaslicht mit einer Intensität von $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Der Photonenfluß des Meßstrahls beträgt $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Im wesentlichen kann im Vergleich zur Messung ohne Zusatzbeleuchtung ein Anstieg der Empfindlichkeit für $\lambda > 500 \text{ nm}$ aus den oben diskutierten

Gründen beobachtet werden. Bei 0 V nimmt im Wellenbereich $\lambda = 600 - 750 \text{ nm}$ die spektrale Empfindlichkeit nahezu linear um einen Faktor 1.1 bei 600nm bis zu 2.0 bei 740 nm unter einem Photonenfluß des Biaslichts von $\Phi_{\text{Bias}} = 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (um einen Faktor 1.2 auf 3.0 für einen Fluß von $\Phi_{\text{Bias}} = 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) zu verglichen mit dem Fall ohne zusätzlicher Beleuchtung. Dieser Effekt ist bei hohen Sperrspannungen ($U = -1.0 \text{ V}$) nur noch schwach vorhanden, da die Variation der Feldstärke durch die Umladungseffekte mit zunehmendem Feld in der i-Schicht relativ gesehen an Bedeutung verliert.

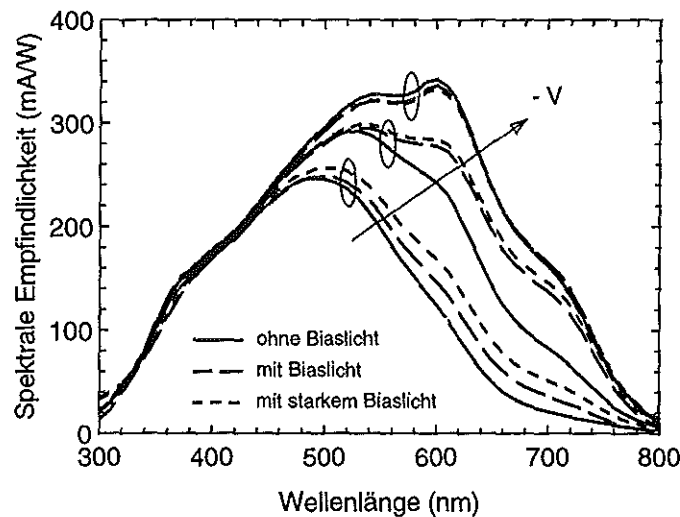


Abb. 5.10: Gemessene spannungsabhängige spektrale Empfindlichkeit der p-i-i-n-Struktur ohne und mit zusätzlichem blauen Biaslicht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) unterschiedlicher Intensität ($\Phi_{\text{Bias}} = 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

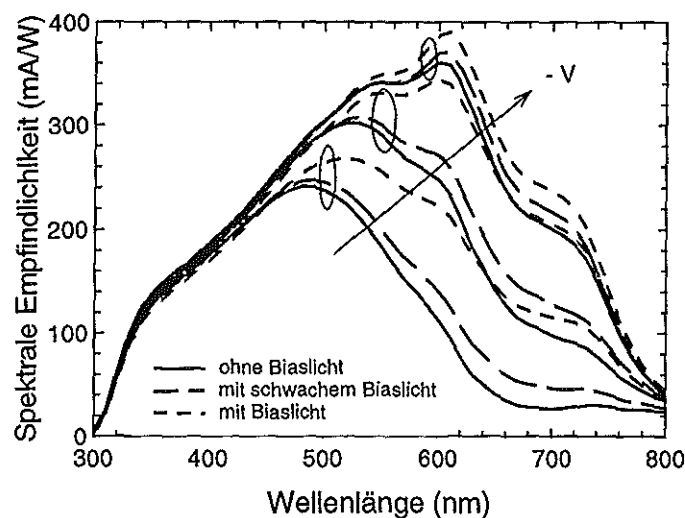


Abb. 5.11: Simulierte spannungsabhängige spektrale Empfindlichkeit der p-i-i-n-Struktur ohne und mit zusätzlichem blauen Biaslicht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) unterschiedlicher Intensität ($\Phi_{\text{Bias}} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

Die Simulationen geben dieses Verhalten qualitativ sehr gut wieder. Man erkennt auch, daß der Einfluß der Feldveränderung auf die Sammlung aufgrund der Umladung von Defektzuständen mit zunehmender Sperrspannung geringer wird. Auf der anderen Seite muß aber eingeräumt werden, daß die Simulationen quantitativ viel zu sensitiv auf den Einfluß von Biaslicht reagieren. Deshalb wurden die Rechnungen mit einer Biaslichtintensität von $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bzw. $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt, also eine Größenordnung niedriger als die Messungen. Die Ursache dafür könnte in einer zu starken Gewichtung der geladenen Defektzustände gemäß dem Defektpool-Modell liegen. Trotzdem erlaubt eine Analyse der Simulationen einen wichtigen Einblick in das Transport- und Rekombinationsverhalten dieser Bauelemente, wie auch noch im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

Der Einfluß von rotem Biaslicht ($\lambda = 650 \text{ nm}$) mit einer Intensität von $\Phi_{\text{Bias}} = 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $\Phi_{\text{Bias}} = 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf die spektrale Empfindlichkeit im Experiment ist in Abb. 5.12 gezeigt. Zwischen 350 und 500 nm kann eine signifikante Erhöhung der Sammeleffizienz beobachtet werden, die mit zunehmender Biaslichtintensität zunimmt. Wie auch bei blauem Biaslicht spielt dieser Effekt bei hohen Sperrspannungen keine tragende Rolle mehr. Die Simulationen der elektrischen Feldverteilung (Abb. 5.9) bei roter Beleuchtung ergaben eine Erhöhung im Bereich der ersten i-Schicht, so daß somit der beobachtete Anstieg des Blau/Grün-Response erklärt werden könnte. Ein Vergleich der gemessenen Empfindlichkeit z.B. bei $U = -0.4 \text{ V}$ und der stärksten Biasbeleuchtung mit dem Wert, der über die optische Absorption berechnet wurde (Abb. 5.6), zeigt aber, daß zwischen 350 und 500 nm ca. 20% mehr Elektron/Loch-Paare extrahiert, als dort Photonen absorbiert werden. Dies scheint zunächst ein Widerspruch zu sein. Auch wenn die geringe Lebensdauer der generierten Ladungsträger in der p-Schicht vernachlässigt wird (d.h. auch sie können zum Photosignal beitragen), kann diese Diskrepanz nicht vollständig erklärt werden. Aufgrund der qualitativ guten Beschreibung dieses Verhaltens in den Rechnungen (Abb. 5.13) kann mit Hilfe der numerischen Simulation auch hierfür die Ursache gefunden werden. In Abb. 5.14 sind exemplarisch die Löcherstromdichten² als Funktion des Ortes bei $U = -0.4 \text{ V}$ dargestellt für den Fall, daß zusätzlich zum Meßstrahl von $\lambda = 400 \text{ nm}$ ein um eine Größenordnung stärkeres Biaslicht mit $\lambda = 650 \text{ nm}$ eingeschaltet ist (Abb. 5.14, dick durchgezogene Linie, Fall (I)). Die dick gestrichelte Linie in Abb. 5.14 beschreibt die Summe der Einzelbeiträge, also den Löcherstrom, der sich unter einer Beleuchtung von $\lambda = 400 \text{ nm}$ ($\Phi = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) plus dem Strom, der sich für die Löcher unter der 650 nm Biasbeleuchtung ($\Phi = 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) einstellt (Fall (II)). Man kann sehen, daß der Gesamtstrom größer ist als die Summe der sich

²Man könnte auch die Elektronenströme zeigen, die nachfolgende Interpretation wäre die gleiche.

ergebenden Einzelströme, wenn während der Blaumessung noch rotes Biaslicht eingestrahlt wird, was sich ja in der biaslichtabhängigen spektralen Empfindlichkeit widerspiegelt hat.

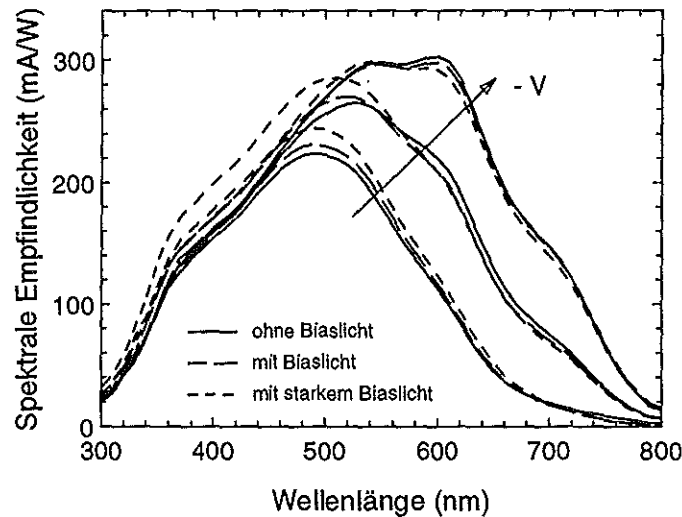


Abb. 5.12: Gemessene spannungsabhängige spektrale Empfindlichkeit der p-i-i-n-Struktur ohne und mit zusätzlichem roten Biaslicht ($\lambda = 650 \text{ nm}$) unterschiedlicher Intensität ($\Phi_{\text{Bias}} = 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

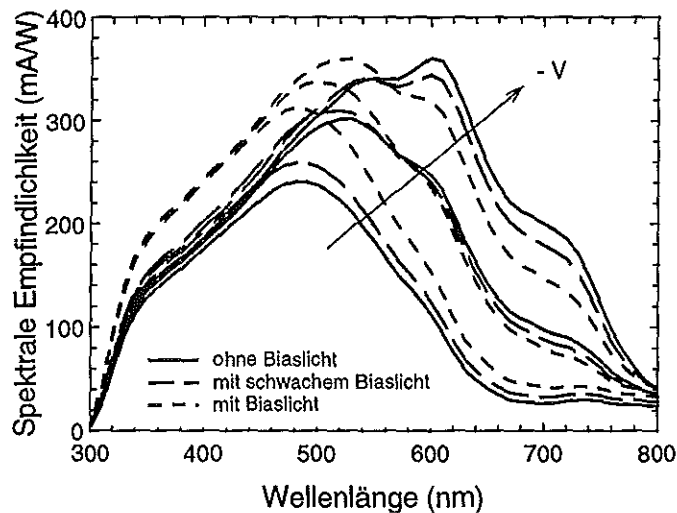


Abb. 5.13: Simulierte spannungsabhängige spektrale Empfindlichkeit der p-i-i-n-Struktur ohne und mit zusätzlichem roten Biaslicht ($\lambda = 650 \text{ nm}$) unterschiedlicher Intensität ($\Phi_{\text{Bias}} = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

Um herauszufinden, wovon der zusätzliche Strom bei Biasbeleuchtung herrührt, ist in Abb. 5.14 die Differenz zwischen Fall (I) und Fall (II) dünn gestrichelt dargestellt. Es ist festzustellen, daß der Unterschied seinen Ursprung maßgeblich in einem Beitrag aus der hinteren i_3 -Schicht hat. In den beiden anderen i-Schichten ist die Differenz nahezu konstant,

d.h. aus diesen Bereichen werden keine Ladungsträger zusätzlich eingesammelt. Berücksichtigt man das Absorptionsverhalten der p-i-i-n-Struktur (Abb. 5.5) zusammen mit dem feldverstärkenden Effekt von blauem Licht insbesondere im hinteren Teil der i-Schicht, so kann aus diesen Ergebnissen folgendes geschlossen werden: Der blau/grüne Meßstrahl hebt das Feld in der dritten i-Schicht an, so daß ein Teil der Elektron/Loch-Paare, die durch das rote Biaslicht dort generiert werden, mit den Ladungsträgern des Meßstrahls eingesammelt werden, was dann in der Messung als eine *scheinbare* Erhöhung des Blauresponses in Erscheinung tritt. Dieser Effekt verstärkt sich dann erwartungsgemäß auch mit höherer Biasintensität.

Wie auch schon im Falle von blauem Biaslicht, ist das simulierte Verhalten zu stark ausgeprägt, jedoch werden die allgemeinen Trends durch die Rechnungen gut beschrieben und können dadurch erklärt werden. Die Simulationen zeigen weiter, daß die Beeinflussung der Sammeffizienz nur in einem begrenzten Intensitätsfenster stattfinden kann: Ist die Biaslichtintensität im Vergleich zur Meßintensität zu klein, so können bei rotem Biaslicht verhältnismäßig nur sehr wenige Ladungsträger zusätzlich eingesammelt werden, d.h. die Überhöhung des Blauresponses ist nur schwach ausgeprägt. Ist der Biaslichtfluß viel größer als der des Meßlichtes, so spielen die Umladungseffekte, verursacht durch das Meßlicht im Vergleich zu denen des Biaslichts, nur noch eine untergeordnete Rolle und die spektrale Empfindlichkeit wird ebenfalls nur noch sehr wenig beeinflusst.

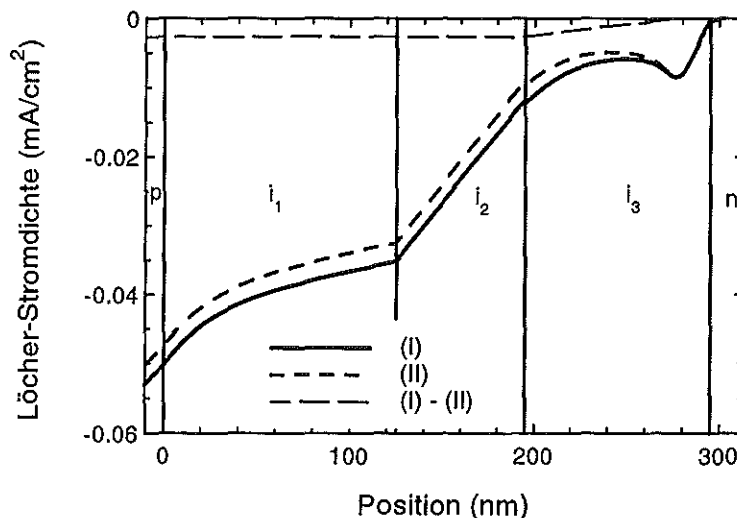


Abb. 5.14: Simulierte Löcherstromdichte in der p-i-i-n-Struktur bei gleichzeitiger Bestrahlung mit blauem Meßlicht ($\lambda = 400 \text{ nm}$) und einem 10 mal stärkeren roten Biaslicht ($\lambda = 650 \text{ nm}$) (Fall (I)), die Summe der Löcherströme für das Meß- und Biaslicht getrennt (Fall (II)) und die Differenz von Fall (I) und Fall (II) bei $U = -0.4 \text{ V}$.

Zusammenfassung

Ein Vergleich von experimentellen und simulierten Daten der spektralen Empfindlichkeit ohne und mit zusätzlichem Biaslicht unterschiedlicher Wellenlänge und Intensität führen zu dem Schluß, daß hauptsächlich Defektzustände am p/i-Interface für Nichtlinearitäten und Biaslichtempfindlichkeiten verantwortlich sind, die einen Einsatz der p-i-i-n-Dioden als farbselektive Bauelemente erschweren. Aus den numerischen Simulationen geht hervor, daß für eine erfolgreiche Unterdrückung dieser Effekte hohe Defektdichten insbesondere im vorderen Teil der i-Schicht vermieden werden müssen. Ein Ansatzpunkt zur Realisierung wäre z.B. der Einsatz von hoch wasserstoffverdünnten a-Si:H Schichten als erste i-Schicht [Platz 97]. Diese weisen wie die hier verwendete a-SiC:H Schicht eine für die optischen Eigenschaften wichtige große Bandlücke > 1.9 eV auf, haben jedoch den Vorteil einer wesentlich geringeren Lichtalterung. Weitere Arbeiten in diese Richtung sind für die Zukunft geplant.

Kapitel 6

Optoelektronische Eigenschaften von periodisch lateral - strukturierten pin Solarzellen auf Basis von a-Si:H

Die bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, daß eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades von Solarzellen auf der Basis von amorphem Silizium durch Optimierung des Füllfaktors und von V_{oc} nur noch in begrenztem Umfang möglich ist: der FF ist mit ca. 70 % bei 'Standard' a-Si:H Solarzellen mit einer i-Schichtdicke von 300 nm schon sehr hoch und V_{oc} wird im wesentlichen von der Bandlückenenergie, also einem materialinhärenten Parameter bestimmt. Ein großes Potential zur Wirkungsgradsteigerung birgt jedoch eine Erhöhung der Absorption in der i-Schicht von Photonen geringerer Energie, die aufgrund eines kleinen Absorptionskoeffizienten nicht in die Zelle eingekoppelt werden können und wieder reflektiert werden. Reflexionsspektren von 'Standard' Zellen mit einer i-Schichtdicke von 300 nm, die auf einem glatten TCO deponiert wurden, zeigen ab etwa 650 nm einen starken Anstieg der Reflexion, so daß Licht dieses Wellenlängenbereichs nur noch unwesentlich zum Photostrom beitragen kann. Deshalb versucht man mit der Deposition der Zellen auf einem - statistisch - rauhen TCO Substrat die Lichteinkopplung im längerwelligen Teil des Sonnenspektrums durch Ausnutzung von Streueffekten zu verbessern [Tsuda 93]. Das Licht wird dabei nicht nur in Einfallsrichtung in die Zelle eingekoppelt, sondern tritt durch Streuung insbesondere am TCO/p Interface mit einer bestimmten Winkelverteilung in das Dünnschichtsystem ein. Daraus resultiert zum einen eine vom Streuwinkel abhängige Verlängerung der effektiven i-Schichtdicke, was in einer erhöhten Absorption vor allem des längerwelligen Teils des Sonnenspektrums resultiert. Auf der anderen Seite kann Licht, das nach Reflexion am Rückseitenkontakt unter einem bestimmten Winkel wieder zum TCO/p-Interface zurückgeführt wird, aufgrund des Übergangs der Brechungsindizes ($n_{TCO} = 1.9$, $n_{p-Schicht} = 3.0$) dort total reflektiert werden, so daß es ähnlich wie in einem Wellenleiter in der Solarzelle geführt wird und diese nicht mehr verlassen kann ("light-trapping"). Die Streueigenschaften von rauhem TCO sind sehr stark mit seiner Morphologie verknüpft. Zur

Charakterisierung der optischen Eigenschaften wird der sogenannte Haze $H(\lambda)$ angegeben, der ein Maß für das Streuvermögen des TCO/Luft-Übergangs bei einer bestimmten Wellenlänge ist:

$$H(\lambda) = \frac{T_{ges}(\lambda) - T_{spek}(\lambda)}{T_{ges}(\lambda)} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

wobei $T_{ges}(\lambda)$ die Transmission in den gesamten Halbraum (2π) und $T_{spek}(\lambda)$ den in Einfallrichtung, also ungestreuten Anteil der Transmission bedeutet.

Aus Haze - Messungen kann zwar der am TCO/Luft Interface gesamt gestreute Anteil wellenlängenabhängig bestimmt werden, jedoch kann keine Aussage über die für eine effektive Wegverlängerung und für den Light-trapping-Effekt¹ so wichtige winkelabhängige Streufunktion getroffen werden. Diese kann über winkelaufgelöste Messungen der Transmissions/Reflexionsintensität mit einem Goniophotometer ermittelt werden.

Kommerziell erhältliche Substrate mit rauhem TCO, wie z. B. das ASAHI 'U', sind jedoch sehr teuer. Ein neues Konzept, mit dem eine erhöhte Absorption des Rotanteils erzielt werden soll, ist eine laterale Modulation der p-Schichtdicke über die Mehrstrahl-Interferenz Laserrekristallisierung und anschließender Deposition der folgenden i- und n-Schicht [Nebel 96]. Als Ausgangspunkt wird dabei eine amorphe p-Schicht, die auf einem - weniger kostenintensiven - glatten TCO deponiert wurde, holographisch mit einem thermischen Streifen- (Zweistrahlinterferenz) bzw. Punktgitter (Dreistrahlinterferenz) beleuchtet. Dieses Intensitätsgitter kann nun dazu benutzt werden, temperaturabhängige Prozesse räumlich moduliert zu induzieren. Dazu gehören Schwellwertprozesse, wie z.B. die Rekristallisation von amorphem Silizium zu mikrokristallinem Silizium, die ab einer Temperatur von etwa 650°C exergonisch (spontan und exotherm) abläuft. Die Laserintensität wird dabei so gewählt, daß die Spitzenintensitäten des thermischen Gitters ausreichen, um eine Rekristallisation des amorphen Siliziums zu bewirken. In Bereichen kleinerer Intensität wird die Aktivierungsenergie nicht erreicht und eine Kristallisation des amorphen Siliziums findet nicht statt. Aufgrund der strengen Periodizität des holographischen Gitters bilden sich deshalb streng periodisch abwechselnd amorphe und mikrokristalline Bereiche aus. Durch selektives Abätzen der amorphen Gebiete entstehen so höhenmodulierte Gitter, mit denen sich durch weitere Depositionsschritte periodisch lateral strukturierte Solarzellen mit moduliertem Front- und Rückkontakt herstellen lassen. In neuerer Zeit wurde auch gezeigt, daß derartige Strukturen mit Wirkungsgraden um ca. 8% realisiert werden können [Nebel 98]. Um jedoch

¹ Wird das Licht unter flachen Winkeln gestreut, so daß an einem Übergang zum optisch dünneren Medium Totalreflexion auftritt, so kann das Licht die Zelle nicht mehr verlassen (Light-trapping-Effekt).

eine Aussage über eine Erhöhung der Effizienz im Vergleich zu Solarzellen auf glatten Substraten treffen bzw. theoretische Betrachtungen mit experimentellen Daten untermauern zu können, müssen in der Zukunft noch weitere Zellen reproduzierbar hergestellt werden.

Zur Abschätzung des Potentials dieser neuartigen strukturierten Solarzellen sollen in den folgenden Abschnitten sowohl die optischen (Kapitel 5.1) als auch die elektronischen (Kapitel 5.2) Eigenschaften mittels numerischer Simulationen untersucht werden. Ferner werden die wichtigsten geometrischen Parameter diskutiert, die das optoelektronische Verhalten beeinflussen.

6.1. Optische Eigenschaften

Abb. 6.1 zeigt eine schematische Darstellung einer periodisch lateral strukturierten Solarzelle, wie sie im folgenden näher untersucht wird. Der Ausschnitt zeigt in Y-Richtung eine Periodenlänge P der Zelle.

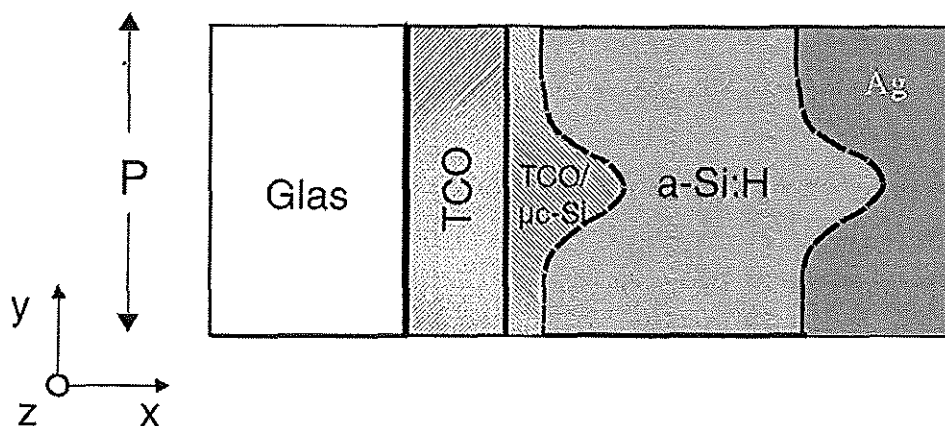


Abb. 6.1: Schematischer Aufbau der periodisch lateral modulierten pin Solarzelle.

Die Struktur besteht aus einem Glassubstrat mit einer lateral höhenmodulierten (strukturierten) Schicht, die bei der neuartigen Solarzelle aus rekristallisiertem, p-dotiertem amorphem Silizium (p- μ c-Si:H) besteht. Die Beleuchtung erfolgt von der Glassubstrat-Seite her. Darauf folgt das Multischichtsystem (i-n - Schicht) und der Metallrückkontakt, der hier schematisch zunächst mit dem Hub der Frontstruktur moduliert angenommen wird. Auf die Rolle des Rückkontaktes für die optischen Eigenschaften wird im folgenden noch näher eingegangen. Um weitere Einblicke in die optischen Eigenschaften von Zellen auf einem Substrat mit rauhem TCO zu gewinnen, wurden die optischen Simulationen auch mit TCO als lateral strukturierter Schicht durchgeführt.

Da sich die angenommenen Perioden - ähnlich wie bei texturiertem TCO die mittleren Abstände der Strukturen - im Bereich von 150 nm bis 500 nm und somit in der Größenordnung der Wellenlänge bewegen, treten Licht-Beugungseffekte an der Struktur auf, d.h. das Licht wird partiell in diskrete Winkel gebeugt, so daß für einen Teil des einfallenden Lichts eine Verlängerung der effektiven Schichtdicke zu erwarten ist. Der prinzipielle Zusammenhang zwischen den Beugungswinkeln der Beugungsordnungen, Lichtwellenlänge und der Periode der Struktur ist durch

$$\sin \Theta = \frac{m \lambda_{\text{medium}}}{P} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

mit Θ = Beugungswinkel bezüglich zur Lichteinfallsrichtung
 m = Beugungsordnung
 λ_{medium} = Wellenlänge im Material
 P = Periode der Struktur

gegeben [Hecht 87].

Eine numerische Beschreibung der optischen Eigenschaften eines periodisch lateral strukturierten Mehrschichtsystems kann über die elektromagnetische Beugungstheorie, die in der Literatur auch oft als rigorose Beugungstheorie bezeichnet wird, erfolgen [Yuang 91, Nyssönen 91]. Damit lassen sich die Amplitude und Phase der Welle in den gebeugten Ordnungen und die Feldstärke auch in unmittelbarer Nähe der Beugerstruktur ermitteln. Gelöst werden müssen dazu die Maxwellgleichungen. Für das elektrische Feld E können diese zu folgender Wellengleichung zusammengefaßt werden:

$$\nabla^2 \mathbf{E}^j - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon^j(y) \frac{\partial^2 \mathbf{E}^j}{\partial t^2} + \nabla \left[\mathbf{E}^j \cdot \frac{\nabla \epsilon^j(y)}{\epsilon^j(y)} \right] = 0 \quad (\text{Gl. 6.3})$$

wobei $\epsilon^j(y)$ die komplexe Dielektrizitätskonstante in der j -ten Schicht darstellt (y -Richtung ist senkrecht zur Lichteinfallsrichtung), die aufgrund der angenommenen Anisotropie (höhenmodulierte p -Schicht) von x (parallel zur Lichteinfallsrichtung) abhängt.

Nimmt man TE-Polarisation der einfallenden Welle an, d.h. der E -Feldvektor schwingt parallel in z -Richtung senkrecht zur Einfallsebene, dann liefert der dritte Term keinen Beitrag und die zu lösende Wellengleichung für das E -Feld vereinfacht sich zu:

$$\nabla^2 \mathbf{E}^j - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon^j(y) \frac{\partial^2 \mathbf{E}^j}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Um beliebig geformte Strukturen berechnen zu können, wird das gesamte Bauelement in Lichteinfallrichtung (x - Richtung) in einzelne Schichten diskretisiert und für jede Schicht die Eigenfunktionen (Eigenwerte und Eigenvektoren) berechnet. Bei der hier verwendeten numerischen Wellenleitermethode (WGM), der RCWA (rigorous coupled wave analysis), wird das Beugungsproblem mit einer Entwicklung der Dielektrizitätskonstanten in eine Fourierreihe angegangen, weil die Differentialgleichung in diesem Falle nach dem Floquet - Theorem recht einfach zu lösen ist. Da die Anzahl der berücksichtigten Fourierkoeffizienten aus numerischen Gründen beschränkt ist, erfüllt die berechnete Lösung die Maxwell-Gleichung je nach Anzahl der berücksichtigten Ordnungen jedoch nur näherungsweise. Mehr Details zu diesem Verfahren sind in [Burckhardt 66], [Kaspar 73], [Nyyssonen 88] oder auch [Yuan 91] zu finden.

Die Berechnungen berücksichtigen die wellenlängenabhängigen dielektrischen Funktionen des Multischichtsystems. Da jedoch die optischen Eigenschaften von $\mu\text{-Si:H}$ stark von seiner Mikrostruktur und Entstehungsweise abhängen [Brüggemann 98, Diehl 98, Vanecek 98] und zur Zeit noch kontrovers diskutiert werden, wurde zur Beschreibung der optischen Eigenschaften des $\mu\text{-Si:H}$ - Materials die dielektrische Funktion von kristallinem Silizium herangezogen.

Im folgenden sollen nun mit der rigorosen Beugungstheorie die zweidimensionalen ortsabhängigen Generationsraten unter AM1.5 Beleuchtung und der vereinfachenden Annahme von TE polarisiertem Licht und senkrechtem Einfall als Funktion von wichtigen geometrischen Größen bestimmt und miteinander verglichen werden. Bei Berücksichtigung von TM - Polarisation müßte auch der dritte Term in Gl. 6.3 mit in die Berechnungen mit einbezogen werden ($\frac{\partial \epsilon^j(y)}{\partial y} \neq 0$), was zu Instabilitäten bei der Lösung der Maxwell-Gleichungen führen kann (s. z.B. [Yuan 91]), so daß zur Beschreibung der wesentlichen Trends die nachfolgenden Betrachtungen auf TE - polarisiertes Licht beschränkt bleiben sollen. Als Struktur wird in den nachfolgenden Simulationen die Schichtenfolge

TCO (90 nm) - $\mu\text{-Si:H}$ (bzw. TCO) (13 - 63 nm, moduliert) - a-Si:H (332 nm) - Silber

behandelt. Stellvertretend für viele mögliche Topographien der strukturierten Schicht wird eine $\sin^4$ - Funktion verwendet mit einem Modulationshub von 50 nm.

Einfluß der Periode der Struktur

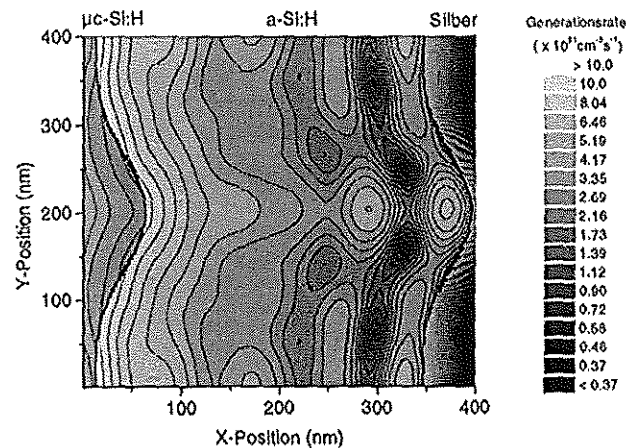


Abb. 6.2: Ortsabhängige Generationsrate einer periodisch lateral strukturierten pin-Diode ($P = 400 \text{ nm}$) mit einer $p\text{-}\mu\text{c-Si:H}$ Frontschicht unter AM1.5 Beleuchtung.

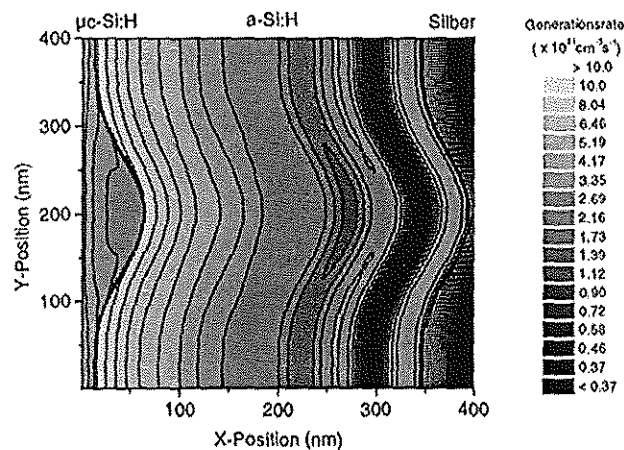


Abb. 6.3: Ortsabhängige Generationsrate der Struktur von Abb. 6.2, jedoch ohne Berücksichtigung von Beugungseffekten. (1D-Lösung)

In Abbildung 6.2 ist die ortsabhängige Generationsrate einer 332 nm dicken a-Si:H Solarzelle mit einer periodisch lateral strukturierten $\mu\text{c-Si:H}$ p-Schicht unter Beleuchtung mit einem AM1.5 Spektrum gezeigt. Dargestellt ist eine Periode der Zellstruktur, die man sich nach oben und unten unendlich oft fortgesetzt denken kann. Der Lichteinfall erfolgt von links durch die strukturierte Schicht. Die Periode beträgt $P = 400 \text{ nm}$, der Hub der Struktur, der für Front und Rückkontakt gleich angenommen wurde, 50 nm. Schon allein ohne Berücksichtigung von Beugungseffekten (1D-Lösung, d.h. $P \rightarrow \infty$) beobachtet man aufgrund

der in y-Richtung unterschiedlichen Dicke der strukturierten Schicht und dem Absorptionsverhalten von a-Si:H sowie dem Auftreten von Schichtdickeninterferenzen eine räumlich inhomogene Generationsratenverteilung, wie sie in Abb. 6.3 dargestellt ist. Am Anfang der Absorberschicht findet man hohe Generationsraten, die zum Ende der Zelle stark abnehmen und moduliert sind. Diese räumliche Verteilung der Generation bleibt im Groben erhalten, wenn Beugungseffekte berücksichtigt werden (Abb. 6.2). Darüber hinaus erkennt man aber auch eine Überstruktur an inhomogener Generationsratenverteilung mit ausgeprägten Minima und Maxima. Ein Vergleich von Abb. 6.3 mit 6.2 zeigt, daß durch die Beugungseffekte insbesondere in den Bereichen links und rechts des Strukturpeaks (valleys) im Vergleich zur 1D-Lösung eine erhöhte Generation von Elektron-Loch-Paaren verursacht wird. Betrachtet man die über die gesamte i-Schicht integrierte Generationsrate für die 1D-Lösung und für den Fall, daß Beugungseffekte auftreten, so stellt man eine Erhöhung der Absorption im Wellenlängenbereich von 550 - 850 nm von ca. 20 % fest, die im wesentlichen durch Beugung am $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H-i}$ - Interface und am n-Schicht/Rückkontakt-Interface und damit einer effektiven Wegverlängerung des Lichts in der Zelle verursacht wird.

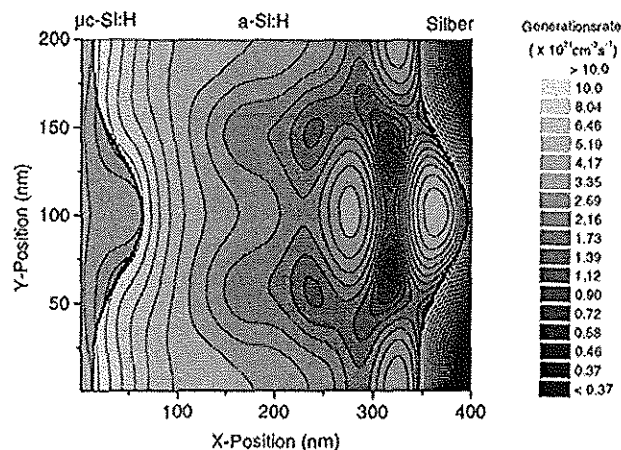


Abb. 6.4: Ortsabhängige Generationsrate der Struktur von Abb. 6.2, jedoch mit einer Strukturperiode von $P = 200$ nm.

Reduziert man die Periode von 400 nm auf 200 nm bei sonst gleichbleibenden Geometrien, so ergibt die zweidimensionale optische Simulation eine Generationsrate wie in Abb. 6.4 dargestellt. Im Vergleich zu einer Periode von $P = 400$ nm beobachtet man eine zunehmende Lichtabsorption in den vorderen Bereichen neben dem Strukturpeak. Durch Verkleinerung der Strukturabstände findet also eine weitere Verschiebung der Hauptgenerationsgebiete in die Seitenbereiche statt. Diese Tendenz läßt sich mit Gl. 6.2 qualitativ erklären: mit abnehmender Periode werden die Beugungswinkel der

Beugungsordnungen, die noch ausbreitungsfähig sind (die sogenannten propagierenden Moden, für die gilt: $\sin \theta < 1$), zunehmend flach. Insbesondere das blaue und grüne Licht mit hohen Absorptionskoeffizienten wird am $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ -Interface in die Seitenbereiche hineingebeugt und dort absorbiert und bestimmt im wesentlichen im vorderen Teil der Zelle das Generationsprofil. Dieser zunehmende Beugungseffekt führt zu einer noch inhomogeneren Ausleuchtung der i-Schicht im Vergleich zu größeren Periodizitäten.

Das Integral der Generationsrate über die gesamte i-Schicht der Struktur wird jedoch durch die Verringerung der Periode trotz Veränderung der Generationsratenverteilung im hier interessierenden grün/roten Spektrum nicht signifikant beeinflusst. Der Grund hierfür ist, daß a-Si:H in dem Wellenlängenbereich, der auf eine Änderung der Periode von 400 nach 200 nm sensitiv ist ($\lambda > 650\text{nm}$), nur noch einen kleinen Absorptionskoeffizienten besitzt und sich daher eine Variation des Strukturabstandes in der Gesamtabsorption nur schwach bemerkbar macht. Näheres dazu wird später diskutiert.

Unabhängig von der Strukturperiode erkennt man jedoch eine deutliche Lichtabsorption in der mikrokristallinen p-Schicht. Diese ist vor allem für Licht mit $\lambda < 450\text{ nm}$ aufgrund des großen Absorptionskoeffizienten und der Dicke der p-Schicht, die in der Simulation von 13 bis 63 nm variiert, relativ hoch. Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß Solarzellen, die auf einem lateral strukturierten $\mu\text{c-Si:H}$ - Substrat abgeschieden werden, einen je nach Modulationshub und damit Dicke der mikrokristallinen Schicht verringerten Blauresponse im Vergleich zu Zellen auf einem Substrat mit glattem oder rauhem TCO zeigen. Auf das spektrale Absorptionsverhalten wird später noch genauer eingegangen. Da bei den konventionellen a-Si:H Solarzellen Substrate mit rauhen TCO-Schichten verwendet werden, soll im folgenden TCO als strukturierte Schicht zum Vergleich herangezogen werden.

Einsatz von TCO als Frontschichtmaterial

Abb. 6.5 zeigt die zweidimensionale Lösung der ortsabhängigen Generationsrate der Struktur von Abb. 6.2, jedoch ist hier TCO anstatt der $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht verwendet worden. Prinzipiell beobachtet man eine ähnlich inhomogene Generationsratenverteilung wie mit dem $\mu\text{c-Si:H}$ Frontkontakt. Die Minima und Maxima in der Generation erscheinen jedoch noch stärker ausgeprägt. Durch die größeren Unterschiede sowohl im Realteil als auch im Imaginärteil der dielektrischen Funktion von TCO und a-Si:H im Vergleich zu $\mu\text{c-Si:H}$ und a-Si:H ergeben sich größere Fourierkoeffizienten für die höheren Ortsfrequenzen, wodurch die höheren Beugungsordnungen von stärkerer Intensität sind und damit der light-trapping Effekt stärker zum Tragen kommt. Vergleicht man die integrale Generationsrate in der Absorptionsschicht aus der 1D Berechnung (Abb. 6.6) mit der, die sich unter Berücksichtigung von Beugungseffekten bei einer Periode von $P = 400\text{ nm}$ ergibt (Abb. 6.5),

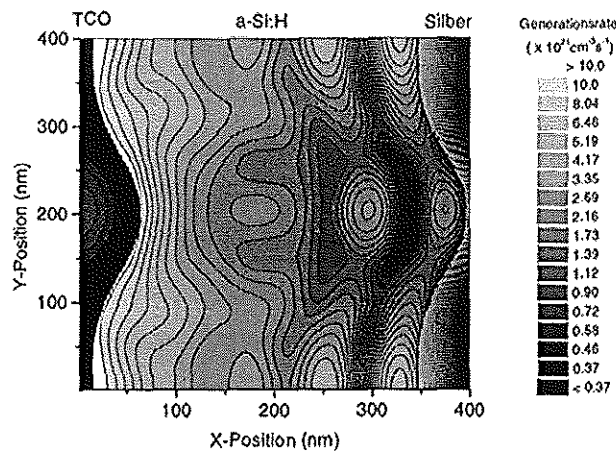


Abb. 6.5: Ortsabhängige Generationsrate einer periodisch lateral - strukturierten pin-Diode ($P = 400 \text{ nm}$) mit einer TCO Frontschicht unter AM1.5 Beleuchtung.

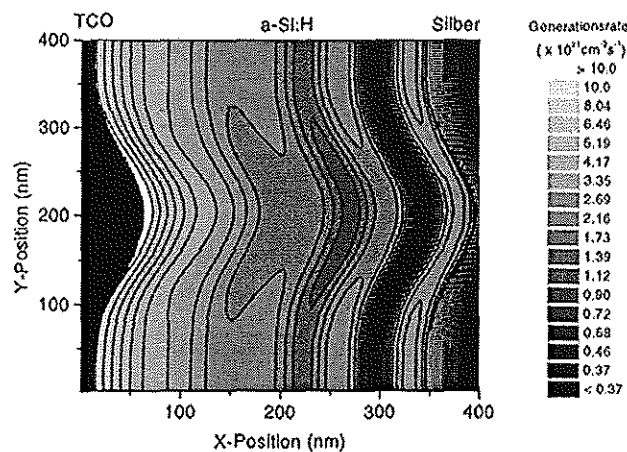


Abb. 6.6: Ortsabhängige Generationsrate der Struktur von Abb. 6.5, jedoch ohne Berücksichtigung von Beugungseffekten. (1D-Lösung).

so kann eine Erhöhung der Absorption im Wellenlängenbereich von 550 - 850 nm von ca. 10 % festgestellt werden. Da TCO einen fast um den Faktor 30 kleineren Absorptionskoeffizienten im blau/grünen Wellenlängenbereich besitzt als c-Si, stellt man eine deutliche Reduzierung der Absorptionsverluste in der Frontschicht fest (vgl. Abb. 6.2). Trotz der geringeren Absorptionsverluste in der strukturierten Frontschicht fällt die Gesamtgeneration in der a-Si:H Schicht etwas geringer aus. Ursache ist die starke Abhängigkeit der spektralen Lichteinkopplung von der TCO-Schichtdicke in dem hier vorliegenden Schichtdickenbereich von etwa 100 nm. Bei der Struktur von Abb. 6.5 schwankt diese ja zwischen $90 + 13 \text{ nm}$ und $90 + 63 \text{ nm}$. Um dies zu verdeutlichen, wurden die

optischen Absorptionen spektral abhängig eindimensional für den Fall einer 103 nm und einer 153 nm dicken TCO-Schicht vor dem a-Si:H berechnet. (Abb. 6.8). Zum Vergleich ist ebenfalls die 1D spektrale Absorption für das System 90 nm TCO + 13 nm $\mu\text{c-Si:H}$ und 90 nm TCO + 63 $\mu\text{c-Si:H}$ vor der a-Si:H-Schicht in Abb. 6.7 eingezeichnet. Für beide Fälle ist auch die eindimensionale Gesamtlösung der spektralen Absorption gezeigt.

An den 1D Lösungen für die Absorption in der i-Schicht gemittelt über eine Periodenlänge (dünne durchgezogene Linie) läßt sich schon erkennen, daß das optische Verhalten stark von dem Material der strukturierten Schicht auch ohne Berücksichtigung von Beugungseffekten beeinflußt wird. Bei der Zelle mit mikrokristallinem Silizium beobachtet man im Bereich kürzerer Wellenlängen bis zu etwa 450 nm einen deutlich reduzierten Blauresponse im Vergleich zur Struktur mit TCO Frontschicht aufgrund der hohen Absorption in $\mu\text{c-Si:H}$. Mit zunehmender Wellenlänge ist die optische Einkopplung aber in weiten Bereichen besser als für die TCO-Struktur. Aus den großen Unterschieden der Absorption in der i-Schicht für unterschiedliche TCO-Schichtdicken geht deutlich der Einfluß der Dicke des TCOs vor der Absorberschicht auf das spektrale Verhalten der Solarzelle hervor.

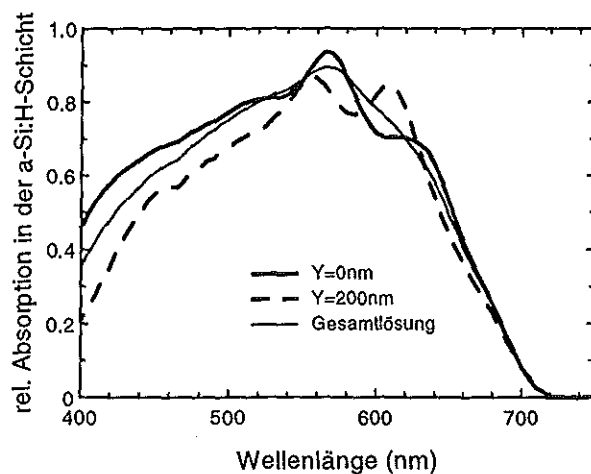


Abb. 6.7: Spektral abhängige 1D Absorption für die Struktur in Abb. 6.2 ($\mu\text{c-Si:H}$ Frontstruktur) an den Stellen $Y = 0 \text{ nm}$ und $Y = 200 \text{ nm}$. Zudem ist die 1D Gesamtlösung eingezeichnet.

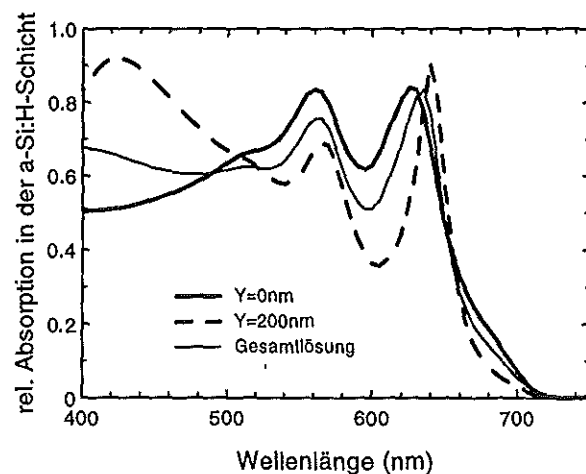


Abb. 6.8: Spektral abhängige 1D Absorption für die Struktur in Abb. 6.5 (TCO-Frontstruktur) an den Stellen $Y = 0 \text{ nm}$ und $Y = 200 \text{ nm}$. Zudem ist die 1D Gesamtlösung eingezeichnet.

Die unerwartet geringe Generation für die TCO-Frontstruktur im Vergleich zu $\mu\text{c-Si:H}$ ist also trotz eines signifikant höheren Blauresponses in einer schlechteren Einkopplung des Lichts für $450 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$ begründet. Ohne Berücksichtigung von Beugungseffekten ist deshalb im ortsabhängigen Generationsprofil (Abb. 6.8) im Gegensatz zur Zelle mit einer strukturierten Schicht aus $\mu\text{c-Si:H}$ (Abb. 6.3) in der Mitte der i-Schicht ein ausgeprägtes

Minimum in der Generation zu beobachten. Dagegen tritt um die Strukturspitze herum eine höhere Absorption von kurzwelligem Licht auf.

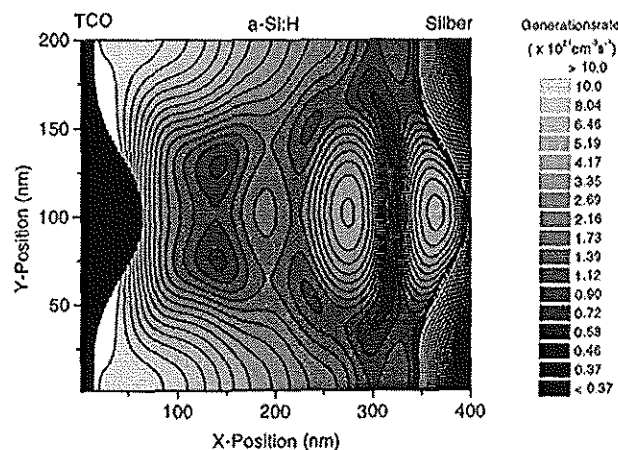


Abb. 6.9: Ortsabhängige Generationsrate der Struktur von Abb. 6.5 unter AM1.5 Beleuchtung, jedoch mit einer Strukturperiode von $P = 200$ nm.

Eine Verkleinerung der Periode von $P = 400$ nm auf $P = 200$ nm macht sich ähnlich wie bei der Struktur mit $\mu\text{-Si:H}$ als Frontschicht hauptsächlich in einer Verschiebung der Hauptgeneration von dem Bereich um die Strukturspitze herum in die Seitenbereiche bemerkbar (Abb. 6.9). Wegen der effizienteren Beugung am TCO/a-Si:H - Interface tritt dieser Effekt stärker zu Tage als in Abb. 6.4. Das Gesamtintegral über die i-Schicht unter einem AM1.5 Spektrum bleibt ähnlich wie bei $\mu\text{-Si:H}$ als strukturierte Schicht durch eine Verkleinerung der Strukturperiode von 400 nach 200 nm für a-Si:H als i-Schichtmaterial nahezu unbeeinflusst, obwohl im Wellenlängenbereich 550 - 850 nm jedoch mit ca. 17 % eine stärkere Erhöhung der Absorption von niederenergetischerem Licht im Vergleich zur 1D-Lösung zu beobachten ist.

Hishikawa et al. [Hishikawa 97] haben in ihren zweidimensionalen Simulationen der optischen Generation in einer pin-Struktur auf einem rauen TCO-Substrat ein ähnliches Absorptionsverhalten festgestellt. Sie wendeten die finite Element Methode (FEM) an, um eine 2D-Lösung der Maxwellgleichungen für inkohärente Wellenausbreitung in dem Multischichtsystem zu finden. Als Struktur nahmen sie TCO in Form von Dreiecken an, mit einer mittleren Höhe von ca. 100 nm und einem mittleren Abstand (entspricht hier der Periode P) von ca. 150 nm. Diese Werte sind also mit den hier angenommenen Geometrien vergleichbar. Auch in ihren Berechnungen, die für monochromatisches Licht mit $\lambda = 640$ nm durchgeführt wurden, zeigten sich in den Seitenbereichen der Strukturspitzen lokal um über

eine Größenordnung höhere Generationsraten als in dem i-Schichtbereich zwischen der Strukturspitze und dem Rückkontakt, was sich qualitativ mit den Berechnungen in dieser Arbeit deckt.

Einfluß der Geometrie der Beugerstruktur

Eine Änderung der Geometrie der Beugerstruktur wirkt sich in erster Linie über eine Variation der Verhältnisse der Fourierkoeffizienten auf die optischen Eigenschaften aus. So zeigen z.B. eckige Strukturen einen stärkeren Anteil an höheren Ortsfrequenzen (= Beugungsordnungen) als eine 'weiche' Struktur, wie z.B. der hier verwendeten $\sin^4$. Demnach weist eine Zelle mit einer rechteckförmigen Struktur (Abb. 6.10) aufgrund des stärkeren Beugungseffektes ein noch inhomogeneres Generationsprofil auf, als die $\sin^4$ -Struktur (Abb. 6.2). Die Erhöhung der Generationsrate in den Seitenbereichen des Strukturpeaks und der Kontrast sind etwas stärker ausgeprägt.

Auf die Gesamtgenerationsrate jedoch hat dies nur einen marginalen Einfluß.

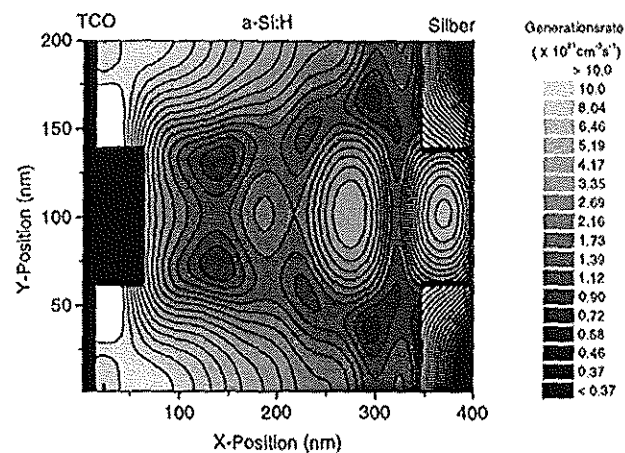


Abb. 6.10: Ortsabhängige Generationsrate der Zelle in Abb. 6.9, jedoch mit einem rechteckigen Front- und Rückkontakt ($P = 200 \text{ nm}$).

Einfluß der Modulation des Rückkontaktes

Bisher wurde angenommen, daß sich die Kontur der Frontstruktur nach der Deposition der Solarzelle unverändert bis zur n-Schicht bzw. zum Rückkontakt fortsetzt. Um den Einfluß der Geometrie des Rückkontaktes auf das optische Verhalten abzuschätzen, zeigen Abb. 6.11 und Abb. 6.12 die ortsabhängigen Generationsraten für die Zellen mit einer $\mu\text{-Si:H}$ bzw. TCO strukturierten Frontschicht mit einem glatten Rückkontakt, wobei darauf geachtet wurde,

daß das Gesamtvolumen der i-Schicht mit dem von Abb. 6.2 ($\mu\text{c-Si:H}$ Frontstruktur) und Abb. 6.5 (TCO Frontstruktur) identisch ist, so daß die integralen Generationsraten verglichen werden können.

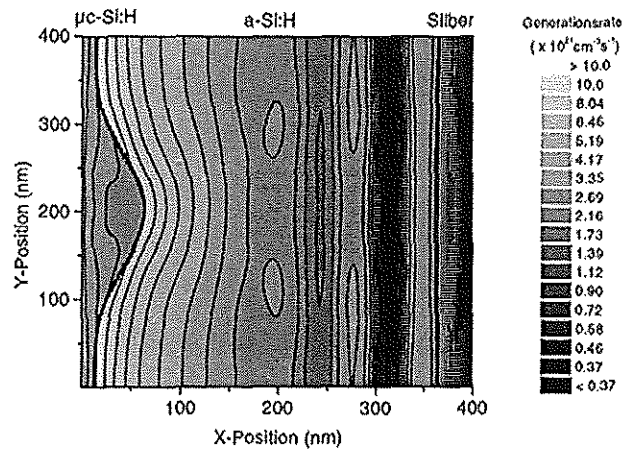


Abb. 6.11: Ortsabhängige Generationsrate der Struktur in Abb. 6.2 ($\mu\text{c-Si:H}$ Frontstruktur) jedoch mit glattem Rückkontakt. Das Absorbervolumen ist das gleiche.

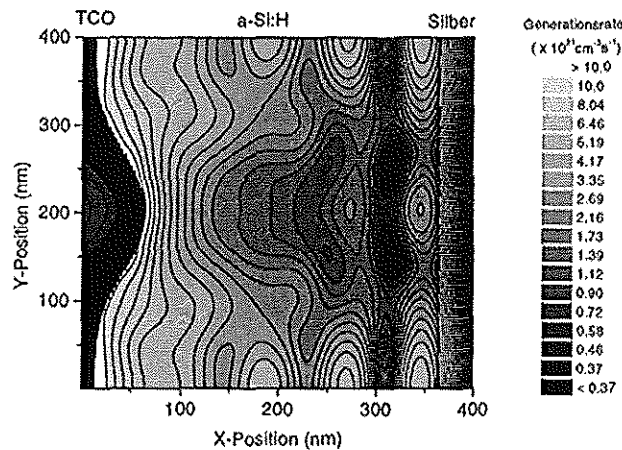


Abb. 6.12: Ortsabhängige Generationsrate der Struktur in Abb. 6.5 (TCO Frontstruktur), jedoch mit glattem Rückkontakt. Das Absorbervolumen ist das gleiche.

Aus den Simulationen geht hervor, daß der Unterschied in der integralen Generationsrate zwischen einem glatten und modulierten Rückkontakt größer ist, wenn die Frontstruktur aus $\mu\text{c-Si:H}$ besteht. Für diesen Fall wird mit einem glatten Rückkontakt in der i-Schicht bei identischem Absorptionvolumen um ca. 10 % weniger generiert als mit moduliertem Silberreflektor. Die Ursache ist eine verringerte Beugung des Lichts mit einer

Wellenlänge > 500 nm am Silberrückkontakt und damit einer erniedrigten Absorption in der i-Schicht. In Abb. 6.11 erkennt man dies an einer Generationsratenverteilung, die der 1D-Lösung (Abb. 6.3) schon sehr ähnlich ist. Dies bedeutet aber, daß der Absorptionsgewinn im roten Wellenlängenbereich unter Berücksichtigung von Beugungseffekten (Abb. 6.2) fast gänzlich durch Beugung am modulierten Silberrückkontakt zustande kommt.

Für den Fall von TCO als Frontstrukturmaterial zeigen die Rechnungen nur einen geringen Einfluß des Rückkontaktes auf die optische Generation. Der Grund hierfür liegt in einer schon verhältnismäßig starken Beugung auch des grün/roten Lichts am TCO/a-Si:H-Interface wegen der großen Unterschiede in den dielektrischen Funktionen der Materialien. Somit fällt der fehlende Beugungseffekt am flachen Rückkontakt nicht mehr so stark ins Gewicht. Im Gegensatz dazu wird das rote Licht am $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ - Interface wegen den nur kleinen Unterschieden in den optischen Konstanten so gut wie nicht 'vorgebeugt', so daß ein nichtmodulierter Rückkontakt der strukturierten Zelle optisch planare Eigenschaften verleiht. Für Licht kleinerer Wellenlänge spielt der schwache Beugungseffekt am $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ -Interface wegen hoher Absorptionskoeffizienten für die Gesamtabsoption keine Rolle. Lediglich die örtliche Verteilung der Generationsrate ist davon betroffen.

Einfluß der Strukturgeometrie auf die spektral abhängige Absorption (Quanteneffizienz)

Bisher wurden die ortsabhängigen Generationsraten unter einem AM1.5 Spektrum als Funktion der Strukturgeometrie betrachtet. Dabei erhält man jedoch nur wenig Informationen darüber, in welchem Spektralbereich sich das optische Verhalten ändert. Exemplarisch für die bisher diskutierten Variationen der Geometrie soll im folgenden der Einfluß der Periodenlänge auf das spektrale Verhalten der lateral strukturierten Solarzelle mit einer $\mu\text{c-Si:H}$ und TCO Frontstruktur behandelt werden. Um die Auswirkungen insbesondere im Wellenlängenbereich > 600 nm besser sichtbar zu machen, wurde als i-Schichtmaterial a-SiGe:H mit einem Bandgap von $E_G=1.5$ eV gewählt, da es bei z.B. 650 nm einen ca. 6-mal höheren Absorptionskoeffizienten besitzt als a-Si:H. Die i-Schichtdicke wurde dabei auf 150 nm reduziert, was den realen Bedingungen der Solarzellen aus a-SiGe:H entspricht.

Abb. 6.13/6.14 zeigt die integrierte relative spektrale Absorption in der i-Schicht der Struktur für Perioden $P = 180$ nm bis $P = 400$ nm für eine Zelle mit einer mikrokristallinen bzw. einer TCO Frontstruktur. Zum Vergleich ist auch der Verlauf für den 1D Fall, also ohne Berücksichtigung von Beugungseffekten, wie es sich für eine Struktur mit sehr großer Periode ergeben würde, eingezeichnet (dick durchgezogen).

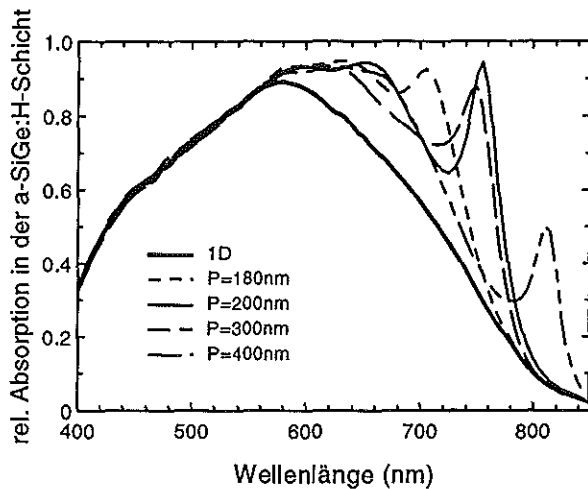


Abb. 6.13: Rel. spektrale Absorption in der Absorberschicht für eine a-SiGe:H-Zelle ($E_G = 1.5$ eV) mit μ c-Si:H Frontstruktur für unterschiedliche Perioden.

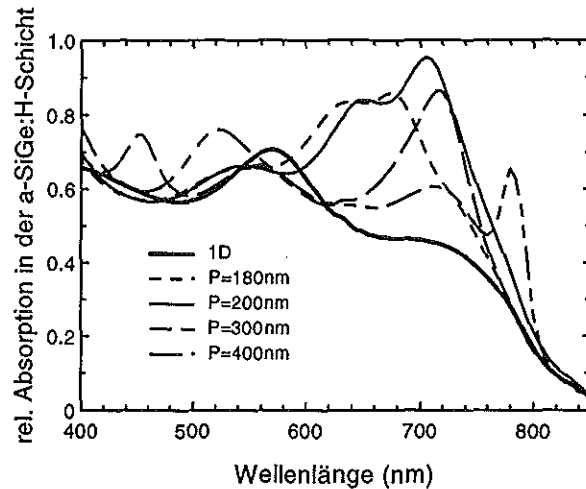


Abb. 6.14: Rel. spektrale Absorption in der Absorberschicht für eine a-SiGe:H-Zelle ($E_G = 1.5$ eV) Zelle mit TCO Frontstruktur für unterschiedliche Perioden.

Für den angenommenen Periodenbereich kann unabhängig von dem Frontstrukturmaterial ein signifikanter Anstieg der Absorption im Wellenlängenbereich 600 - 850 nm in Form von ausgeprägten Maxima im Vergleich zu einer Struktur mit unendlich großer Periodenlänge beobachtet werden. Dies wird durch Beugung am Front- und Rückkontakt verursacht. Durch eine geänderte optische Anpassung nimmt die Generation bei der TCO Struktur allerdings zwischen 550 und 650 nm leicht ab. Mit abnehmendem Abstand der Strukturpeaks (Periode) schieben die Absorptionsmaxima im wesentlichen zu kürzeren Wellenlängen, da die Beugungswinkel, die notwendig sind, damit reflektiertes Licht am TCO/p-Interface total reflektiert werden kann ('light-trapping'), schon für Licht mit kleinerer Wellenlänge erreicht werden (siehe Gl. 6.2, im Prinzip muß gelten $\sin \Theta > n(\text{TCO})/n(\text{a-Si:H})$). Diese Erhöhung der Absorption findet allerdings nur in einem begrenzten Periodenfenster statt: Wenn die Periode zu klein wird ($P < 150$ nm), so existieren nur noch für blaues Licht ausbreitungsfähige, propagierende Beugungsmoden, wohingegen für rotes Licht die alle Beugungsordnungen mit $m > 0$ evaneszente Wellen sind. Deren Eigenwerte sind rein reell, so daß die Lösung exponentiell abfallende Wellen sind, die sich nicht mehr ausbreiten können ($\sin \Theta$ in Gl. 6.2 wird > 1). Ein Beugungseffekt mit propagierenden Moden ($\sin \Theta < 1$) ergibt sich somit nur noch für Licht mit kleiner Wellenlänge, das aufgrund seines hohen Absorptionskoeffizienten ohnehin schon im vorderen Teil der Zelle absorbiert wird. Ist die Periode zu groß ($P > 500$ nm), dann sind die Beugungswinkel der intensitätsstarken ersten Beugungsordnungen insbesondere für das rote Licht nicht flach genug, um eine signifikante Verlängerung des optischen Weges und light-trapping Effekte beobachten zu können. Eine

signifikant erhöhte Absorption für Licht größerer Wellenlänge findet somit in den Legierungen des amorphen Siliziums nicht mehr statt.

Die 2D Berechnungen der optischen Generationsrate in periodisch lateral strukturierten Solarzellen haben gezeigt, daß sowohl die räumliche als auch die spektrale Verteilung der Absorption innerhalb der i-Schicht über das Material und die Geometrie der Beugerstruktur beeinflusst werden kann. Eine Variation der Strukturperiode bewirkt im wesentlichen eine Änderung der örtlichen Verteilung der Generation innerhalb des Bauelements. Bei Verwendung von i-Schichtmaterial, das auch im längerwelligen Spektralbereich noch eine signifikante Absorption zeigt, kann auch eine Erhöhung der Generationsrate im Bereich $600 \text{ nm} < \lambda < 850 \text{ nm}$ für Perioden von 180 - 400 nm im Vergleich zu glatten Strukturen beobachtet werden. Bei der Struktur mit der $\mu\text{c-Si:H}$ Frontschicht beruht dieser Effekt fast gänzlich auf einer Beugung am modulierten Rückreflektor, wohingegen für die strukturierte Frontschicht aus TCO die hauptsächliche Beugung schon am TCO/a-Si:H - Interface erfolgt. Trotzdem zeigen die Zellen mit einer strukturierten $\mu\text{c-Si:H}$ -Frontschicht einen reduzierten Blau/Grün-Response im Vergleich zu Zellen auf glattem oder rauhem TCO aufgrund höherer Absorptionsverluste in der strukturierten Kontaktschicht. Bei geänderter örtlicher Verteilung der Generationsrate ist aber eine ähnliche Erhöhung der optischen Absorption für $\lambda > 650 \text{ nm}$ festzustellen wie für die Zelle mit TCO Frontstruktur hauptsächlich aufgrund von Beugung am modulierten Silber-Rückkontakt.

Da jedoch die Zelleigenschaften nicht nur von der Generationsrate sondern auch von der Extraktion der generierten Ladungsträger bestimmt wird, sollen im folgenden Kapitel die elektronischen Eigenschaften der periodisch lateral strukturierten Solarzelle untersucht werden.

6.2 Elektronische Eigenschaften

Verteilung des elektrischen Feldes

Neben den optischen Eigenschaften wird durch die modulierten Kontaktschichten auch das elektronische Verhalten der Zelle wegen der dadurch entstehenden Inhomogenität des internen elektrischen Feldes verändert. Aus der Elektrostatik ist bekannt, daß in den Gebieten, in denen die Kontaktschichten konvex (negativ) gekrümmt sind (Strukturspitzen), das elektrische Feld im Vergleich zu einer glatten Struktur mit gleicher i-Schichtdicke erhöht ist, wohingegen es in den Regionen konkaver (positiver) Krümmung ('valleys') erniedrigt ist.

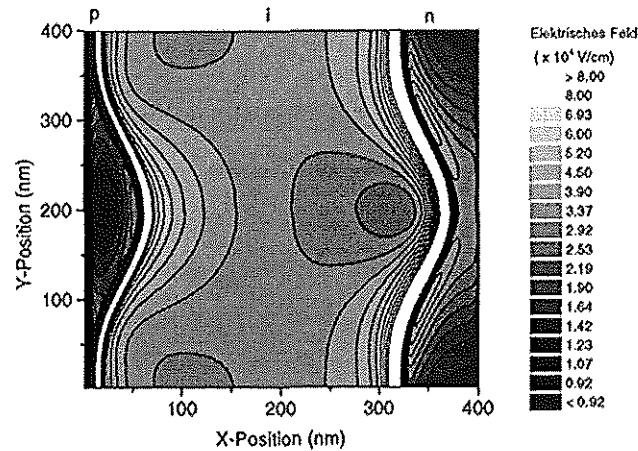


Abb. 6.15: Räumliche Verteilung des elektrischen Feldes ($|E| = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}$) für die Struktur von Abb. 6.2 ($P = 400$ nm) im Kurzschlußfall und bei AM1.5 Beleuchtung.

Abb. 6.15 zeigt die räumliche Verteilung des elektrischen Feldes (Betrag der x - und y - Komponente) in der a-Si:H-Zelle von Abb. 6.2 im Kurzschlußfall ($U = 0$ V) unter AM1.5 Beleuchtung. In den Bereichen, wo die Kontaktschichten hohe konvexe Krümmungen aufweisen, ist das Feld erhöht, wohingegen es in den Valleys Minima besitzt. Diese Inhomogenitäten setzen sich in der gesamten i-Schicht in abgeschwächter Form fort. Im Mittel besitzt diese Struktur eine elektrische Feldstärke in der i-Schicht von $E_{2D} = 3.6 \times 10^4$ V/cm im Gegensatz zu $E_{1D} = 3.4 \times 10^4$ V/cm für eine planare Zelle mit gleicher i-Schichtdicke (1D). Durch die Modulation der Kontaktschichten ergibt sich somit eine Erhöhung des Feldes im Schnitt von ca. 5 %. Die 1D Lösung wurde ermittelt, in dem die einzelnen Strompfade in Y-Richtung unabhängig voneinander betrachtet und für jeden Pfad separat die Halbleitergleichungen gelöst wurden. Dabei wurde auch eine Gleichgewichtsdefektverteilung berücksichtigt, wie sie sich aus der 1D Lösung ohne Kopplung in y - Richtung ergibt. Die optische Generation ist bei der Berechnung der 1D Lösung jedoch die gleiche, wie für die 2D Lösung, um die optischen und elektrischen Eigenschaften nicht zu vermischen und ausschließlich den Einfluß der modulierten Kontaktschichten auf das elektrische Feld zu studieren.

Die Feldverteilung ist, wie auch die optische Generation, von der Strukturgeometrie abhängig. Abb. 6.16 zeigt die gleiche Zelle mit einer Periode von 200 nm. Man kann erkennen, daß die Bereiche eines erniedrigten Feldes in den Valleys im Vergleich zur Struktur mit $P = 400$ nm kleiner werden. Der Grund für dieses Verhalten ist, daß das Potential in den Bereichen zwischen den Strukturpeaks in y - Richtung mit abnehmender Periode weiter auf das Dotier-Ferminiveau der Kontaktschichten gezogen wird (und damit in y - Richtung homogener wird), so daß sich das eingebaute Potential in x - Richtung und damit die x -

Komponente des Feldes in den Bereichen zwischen den Valleys und Rückkontakt der Zelle erhöht. Gleichzeitig nimmt jedoch der Potentialgradient in y - Richtung im Bereich der konvexen Krümmungen ab und damit die Y -Komponente des elektrischen Feldes, so daß die Felderhöhung in den Seitenbereichen zu Lasten der Maxima an den Strukturspitzen erfolgt. Das mittlere elektrische Feld in der i -Schicht ist mit $E_{2D} = 3.7 \times 10^4$ V/cm um ca. 8 % gegenüber einer planaren Struktur angewachsen und damit etwas höher als in der Struktur mit doppelter Periodenlänge.

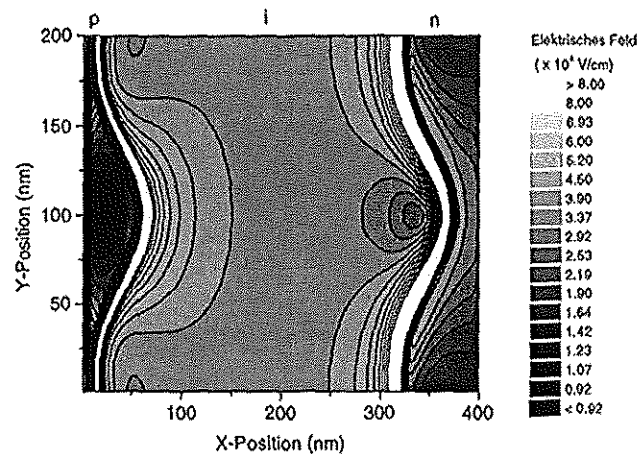


Abb. 6.16: Räumliche Verteilung des elektrischen Feldes ($|E| = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}$) für die Struktur von Abb. 6.4 ($P = 200$ nm) im Kurzschlußfall und unter AM1.5 Beleuchtung.

Um jedoch den Einfluß der lateral strukturierten Kontaktschichten auf die Feldverteilung im Vergleich zu flachen Strukturen zu verdeutlichen, eignet sich besser eine Auftragung des Verhältnisses der 2D Lösung und der 1D Lösung für das elektrische Feld ($E_{2D/1D}$). Abb. 6.17 zeigt dies für obige Zelle ($d_i = 300$ nm, $P = 200$ nm) im Kurzschlußfall unter AM1.5 Beleuchtung.

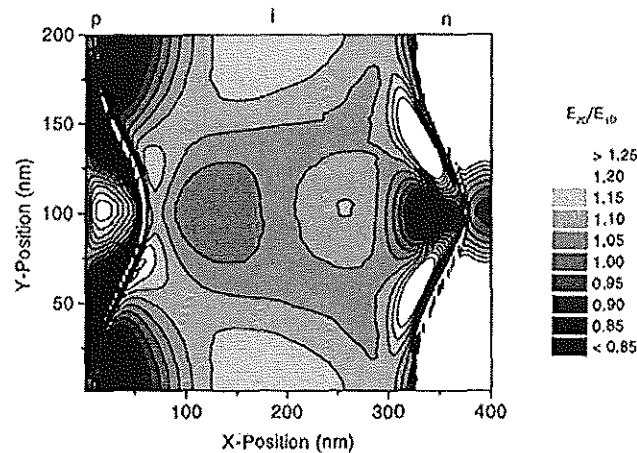


Abb. 6.17: Ortsabhängiges Verhältnis des elektrischen Feldes im 2D-Fall und 1D-Fall ($E_{2D/1D}$) für die Struktur von Abb. 6.4 ($P = 200 \text{ nm}$) im Kurzschlußfall und unter AM1.5 Beleuchtung.

In Gebieten, in denen das $E_{2D/1D}$ -Verhältnis größer 1 ist, ist das elektrische Feld in der strukturierten Zelle im Vergleich zu einer planaren Struktur erhöht, Werte kleiner 1 deuten auf eine Abschwächung des Feldes im Vergleich zur flachen Struktur hin.

In weiten Bereichen der i-Schicht ist das Feld um ca. 5 - 15% im Vergleich zur flachen Struktur erhöht. Lediglich in den Valley-Gebieten zeigt sich eine Feldreduktion von bis zu 20 %. Dies hat zwei Gründe: zum einen führt die oben besprochene Nivellierung des Potentials in den Valleys auf das Potential der Strukturpeaks zu einem Abbau der Potentialgradienten in x - und y - Richtung und damit zu einer Reduktion des Feldes. Zum anderen sorgt die vom Fermi-niveau abhängige Defektdichte in den Valleys für eine Zunahme an geladenen Defektzuständen, da die Potentialshift dort zu den Bandkanten hin erfolgt (im p/i-Interfacebereich zur Valenzbandkante, im i/n-Interfacebereich zur Leitungsbandkante). Diese Defekte resultieren in einer zusätzlichen Abschirmung des elektrischen Feldes im Vergleich zu einer glatten Struktur vergleichbarer Dicke. Ursache für eine Nettoerhöhung der Feldstärke ist eine Vergrößerung der effektiven Oberfläche der p- und n-Schicht im Vergleich zur glatten Struktur, so daß bezogen auf die gleiche Zellfläche mehr Dotierladung auf die Kontaktschichten aufgebracht werden kann. Inwieweit ein hohes Feld mit einer hohen Generationsrate in Überlapp kommt, läßt sich anhand der ortsabhängigen Stromdichte ($j \propto E \times G$) beurteilen, was im nächsten Abschnitt noch diskutiert wird.

Aufgrund eines unterschiedlichen Umladungsverhaltens der Defektzustände beobachtet man im Vergleich zur 1D Lösung mit zunehmender Vorwärtsspannung einen Anstieg des Feldverstärkungseffektes aufgrund der modulierten Kontaktschichten. In Abb. 6.18 ist das Verhältnis der 2D Lösung und der 1D Lösung für das elektrische Feld ($E_{2D/1D}$) bei $U = 0.8 \text{ V}$

(nahe V_{OC}) der Zelle von Abb. 6.4 abgebildet. Stellt man einen Vergleich mit den Werten an, die sich im Kurzschlußfall ergeben (Abb. 6.17), so beobachtet man einen wachsenden Anstieg des Verhältnisses unter Vorwärtsspannung insbesondere im mittleren bis hinteren Teil der i-Schicht. In den Valleys hingegen bricht das Feld um bis zu 60 % stärker ein als im eindimensionalen Fall. Insgesamt steigt aber die mittlere Feldstärke gegenüber dem 1D-Feld um ca. 20 % an. Zum Vergleich: im Kurzschlußfall wurde eine Erhöhung von ca. 10 % gefunden. Diese Erhöhung der mittleren Feldstärke und des Feldes insbesondere im mittleren und hinteren Teil der Zelle könnte sich vorteilhaft auf das lichtinduzierte Alterungsverhalten auswirken.

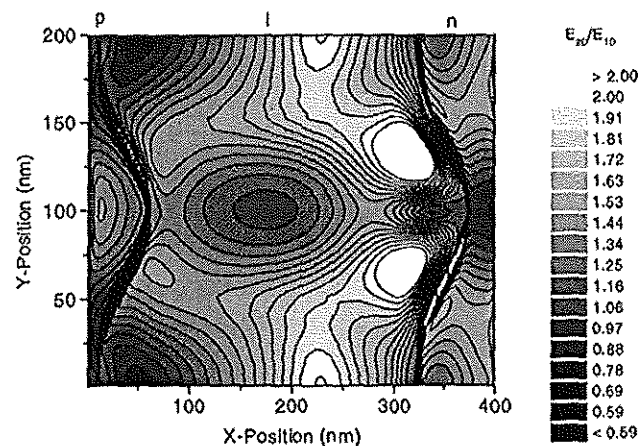


Abb. 6.18: Ortsabhängiges Verhältnis des elektrischen Feldes im 2D-Fall und 1D-Fall ($E_{2D/1D}$) für die Struktur von Abb. 6.4 ($P = 200$ nm) bei $U = 0.8$ V unter AM1.5 Beleuchtung.

Im folgenden soll der Einfluß der i-Schichtdicke bei gleichbleibendem Modulationshub auf die Feldverteilung untersucht werden. Dafür wurde wie schon bei der optischen Simulation für eine Struktur mit einer 100 nm dicken a-SiGe:H i-Schicht ($E_G = 1.5$ eV) das optoelektronische Verhalten simuliert. Eine Verkürzung der i-Schicht von 300 nm auf 100 nm bei gleichbleibendem Strukturhub bewirkt eine zunehmende Inhomogenität des $E_{2D/1D}$ -Verhältnisses (Abb. 6.19). Die i-Schichtdicke und der Strukturhub stehen nun in einem Verhältnis von 2/1, wohingegen es bei der längeren Zelle 6/1 beträgt.

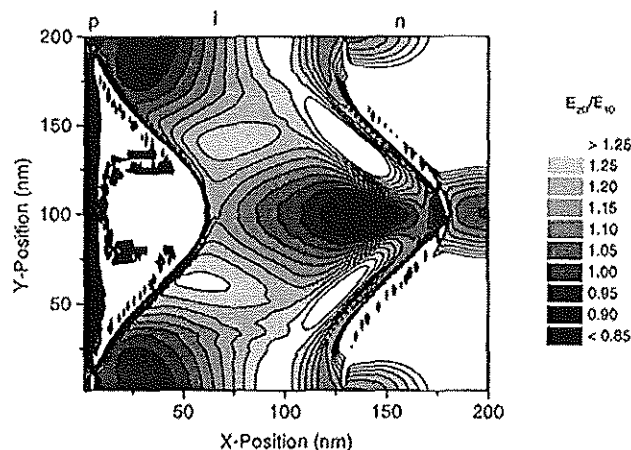


Abb. 6.19: Ortsabhängiges Verhältnis des elektrischen Feldes im 2D-Fall und 1D-Fall ($E_{2D/1D}$) für die Struktur von Abb. 6.4 ($P=200\text{nm}$) mit einer auf 100nm verkürzten i -Schicht.

Abb. 6.19 zeigt, daß die Verlustbereiche in den Valleys nun verhältnismäßig weiter in die i -Schicht hineinragen. Dafür gibt es aber auch Bereiche, die vom p/i - bis zum i/n -Interface durchgehend eine Felderhöhung von 15% - 25% zeigen. Dies sind im wesentlichen Gebiete, die aufgrund der Modulation einen minimalen Abstand zwischen p - und n -Schicht aufweisen, der kleiner ist als die Dicke der i -Schicht in x -Richtung. Bei der längeren Struktur spielt dieser Effekt aufgrund eines höheren Schichtdicke/Modulationshub-Verhältnisses nur eine untergeordnete Rolle. Dies zeigt die Wichtigkeit der Berücksichtigung des 2D-Effektes auf das elektrische Feld bei der Diskussion von (i.a. nur ca. 100 nm dicken) $a\text{-SiGe:H}$ - Solarzellen, die auf rauhem TCO deponiert werden. Eine Beschreibung des elektronischen Verhaltens solcher Strukturen mit einem auf eine Dimension reduzierten Modell erscheint nach obigen Ergebnissen als problematisch.

Ortsabhängige Stromdichten

Wegen der räumlichen Inhomogenität des elektrischen Feldes und der Generationsrate treten in der periodisch lateral strukturierten Zelle ortsabhängige Stromdichten mit Komponenten in x - und y - Richtung auf. Anders als im 1D Fall können durch Berücksichtigung einer zweiten Dimension die Gesamtströme (Elektronen- plus Löcherstrom) in x - und y - Richtung lokal unterschiedlich sein, um die Kontinuitätsgleichung zu erfüllen.

Da die betrachtete Struktur streng periodisch ist, kann es keinen Nettostrom in y -Richtung senkrecht zur Transportrichtung geben, d.h. die Summe der y - Komponente der Ströme an jedem Ort x muß null ergeben. Zugleich muß die Summe der Ströme in x - Richtung an jedem Ort x gleich sein (Kontinuitätsbedingung, siehe auch Kapitel 3). Dies ist auch ein gutes

Kriterium, um die Konvergenz der Simulation zu überprüfen. Das bedeutet, daß neben der Verteilung der x - Stromdichten auch die der y - Ströme symmetrisch ist bezüglich einer Achse durch die halbe Periodenlänge. Abb. 6.20 und 6.21 zeigen die berechneten ortsabhängigen Stromdichten in x - bzw. y - Richtung für die Zelle von Abb. 6.9.

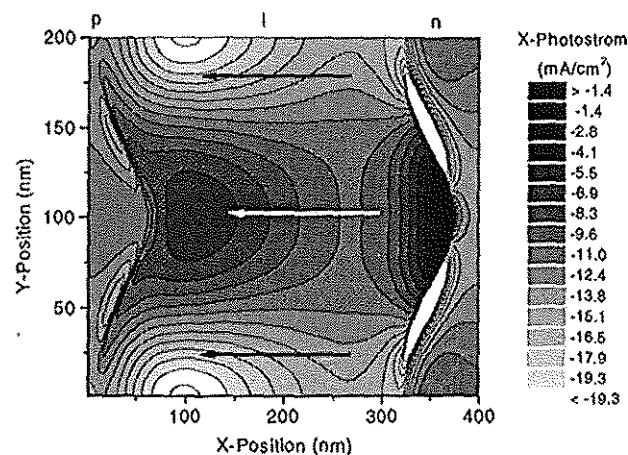


Abb. 6.20: Ortsabhängige Verteilung der Gesamtstromdichte in x-Richtung im Kurzschlußfall unter AM1.5 Beleuchtung in der Struktur von Abb. 6.9.

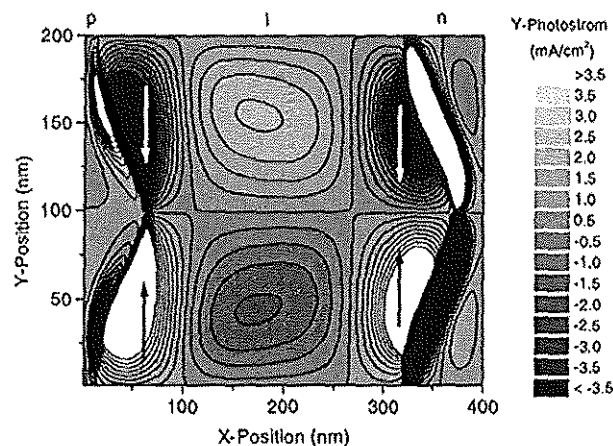


Abb. 6.21: Ortsabhängige Verteilung der Gesamtstromdichte in y-Richtung im Kurzschlußfall unter AM1.5 Beleuchtung für die Struktur von Abb. 6.9.

Für die x-Komponente (Abb. 6.20) des Gesamtstroms beobachtet man ausgeprägte Maxima und Minima. Da sich der Strom in nullter Näherung proportional zum Produkt aus freier Ladungsträgerdichte, d.h. der Generationsrate, und dem elektrischen Feld verhält, kann die Stromverteilung unter Berücksichtigung der korrespondierenden Generationsraten (Abb.

6.9) und elektrischen Felder (Abb. 6.16) folgendermaßen erklärt werden: In den Bereichen neben dem Strukturpeak im vorderen Teil der Zelle treten Strommaxima auf, die durch das Zusammentreffen von einem elektrischen Feld mittlerer Stärke und einer hohen Generationsrate entstehen. Obwohl um die Strukturspitze herum ein sehr hohes elektrisches Feld vorliegt, beobachtet man dort ein Minimum in der Stromdichte in x-Richtung, da nur sehr wenige Elektron/Loch-Paare generiert werden. Dagegen steht dem lokalen Generationsmaximum in dem Gebiet des konkav gekrümmten i/n-Interfaces ein Minimum in der elektrischen Feldstärke gegenüber, so daß auch dort der Photostrom in x-Richtung nur gering ist. Insgesamt schwankt die ortsabhängige x-Komponente lokal zwischen ca. 1 mA/cm^2 und 20 mA/cm^2 bei einer Gesamtstromdichte dieser Solarzelle von 12.7 mA/cm^2 .

Die Ströme in y-Richtung (Abb. 6.21) zeigen vor allem im Bereich der modulierten dotierten Schichten sehr hohe Werte, die betragsmäßig lokal die Maximalwerte der x-Komponente erreichen können. Grund hierfür sind die starken Gradienten in der freien Ladungsträgerdichte und des Potentials sowie der Defektdichte im Bereich des p/i- und i/n-Interfaces. Die Stromverteilung ist symmetrisch mit entgegengesetztem Vorzeichen, so daß sich die Summe der y-Ströme an einem Ort x zu null ergibt.

Zusammenfassung

Die numerische Modellierung von periodisch lateral strukturierten Solarzellen auf Basis von a-Si:H zeigt, daß bei einer Periodizität in der Größenordnung der Wellenlänge ($P \approx 150 - 500 \text{ nm}$) ein signifikanter Anstieg der Rotabsorption in der i-Schicht zu erwarten ist. Ursache ist das Auftreten von Beugungseffekten, die eine effektive Verlängerung des Absorptionsweges durch die Solarzelle bewirken und somit für eine erhöhte Absorption sorgt. Für $\mu\text{c-Si:H}$ als gewähltes Material für die strukturierte Frontschicht wird allerdings ein kleinerer Blauesponse beobachtet und die Erhöhung des Rotresponses hängt nahezu vollständig von einer Modulation des (metallischen) Rückkontaktes ab, da wegen der Ähnlichkeit der optischen Konstanten von $\mu\text{c-Si:H}$ und der folgenden a-Si:H Schicht der Beugungseffekt am $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ - Interface nur schwach ausgeprägt ist.

Unabhängig vom Material der strukturierten Frontschicht bewirken aber die modulierten Kontaktschichten eine signifikante Erhöhung des eingebauten elektrischen Feldes, die bei den hier untersuchten Zellen in Abhängigkeit des Verhältnisses von Modulationshub und i-Schichtdicke sowie der Periodizität im Kurzschlußfall bis zu 10 % beträgt. Unter Vorwärtsspannung allerdings nimmt die Feldstärke im Mittel in der i-Schicht sogar um 20 % (lokal um bis zu einem Faktor von 3) im Vergleich zu einer planaren Struktur zu. Dies läßt eine verringerte Sensitivität gegenüber der lichtinduzierten Degradation erwarten.

Die Berechnungen der optischen Generation wurden vereinfachend nur unter senkrechtem Lichteinfall durchgeführt. Für Einfallswinkel $\neq 90^\circ$ ist eine Verschiebung des Generationsprofils ähnlich der Beugung an einem Gitter zu erwarten, wobei die Verteilung des elektrischen Feldes im wesentlichen gleich bleibt, wodurch auch das Transport- und Rekombinationsverhalten beeinflusst wird. Zukünftige Untersuchungen müßten also noch die optoelektronischen Eigenschaften als Funktion des Einfallswinkels berücksichtigen.

Kapitel 7

Elektronischer Transport in pin Solarzellen auf Basis von mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$)

In den vorherigen Kapiteln wurde deutlich, daß die nachteiligen elektronischen Eigenschaften von amorphem Silizium den Einsatz dieses Materials für die Photovoltaik erschweren. Dies gilt insbesondere für die Verwendung von Silizium-Germanium Legierungen als Absorberschichten in Bottomzellen von Stapelstrukturen. Eine Alternative stellt das mikrokristalline Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) dar, welches ebenfalls mittels PECVD hergestellt werden kann. Dieses Material weist ebenso wie a-SiGe:H im infraroten Spektralbereich eine erhöhte optische Absorption gegenüber a-Si:H auf und darüber hinaus keine nennenswerte lichtinduzierte Degradation, so daß $\mu\text{c-Si:H}$ schon erfolgreich in Tandemstrukturen eingesetzt wurde [Meier 96]. Die elektronischen Eigenschaften sind in jüngster Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen, trotzdem ist der Transport in $\mu\text{c-Si:H}$ Material noch nicht sehr gut verstanden (s. z.B. [Carius 97], [Wyrsh 98]). Im folgenden Kapitel wird deshalb das Transport- und Rekombinationsverhalten von mikrokristallinem Silizium anhand von simulierten und gemessenen Kenndaten von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzellen direkt am Device untersucht.

Zunächst werden die Präparation, Details des Wachstums und der Mikrostruktur sowie prinzipielle Materialeigenschaften des mikrokristallinen Siliziums vorgestellt. Nach einer Diskussion der numerischen und physikalischen Modellierung von $\mu\text{c-Si:H}$ wird das Strom-Spannungsverhalten von pin Dioden im Dunkeln und unter Beleuchtung betrachtet und ein Modell für die Mikrostruktur abgeleitet.

7.1 Wachstum und Struktur von $\mu\text{c-Si:H}$

Mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) lässt sich ähnlich wie amorphes Silizium (a-Si:H) mittels PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) als dünne Schicht auf unterschiedlichsten Substraten abscheiden. Im Vergleich zur a-Si:H Deposition ist bei vergleichbarer Leistungsdissipation im Plasma eine viel höhere Wasserstoffverdünnung (Verhältnis $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ in der Gasphase) erforderlich, um eine Mischphase aus kristallinen und amorphen Anteilen im Material zu erhalten. In der Literatur findet man viele Diskussionen bezüglich des Wachstumsmechanismus und des Einflusses des Wasserstoffs auf das Wachstum [Veprek 89, Matsuda 83, Shibata 87, Tsai 88b, Solomon 93, Fortman 96]. Die Kristallinität sowie die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ hängen stark von den Depositionsbedingungen, wie dem Silangehalt in der Gasphase, der Plasmaanregungsfrequenz und der Plasmaleistung ab. Insbesondere die strukturellen Eigenschaften werden beispielsweise in [Hapke 95, Finger 97, Houben 98a, Luysberg 97] ausführlich dargestellt.

Das Wachstum mikrokristalliner Schichten zeigt eine Nukleationsphase und ein nachfolgendes stationäres Wachstum¹, welches unabhängig von den Einzelheiten der Nukleation, insbesondere der Art des Substrates, eine charakteristische kolumnare Struktur hervorruft. Die Nukleation auf Fremdsubstraten ist durch ein Inselwachstum mit einem typischen Abstand der Keime von etwa 5 - 10 nm beschrieben. Verschiedene Keime wachsen in Konkurrenz zueinander. Dabei werden in ihrer Größe langsam zunehmende Keime zunächst überwachsen. Ab einer Schichtdicke von etwa 30 - 50 nm stellt man dann ein ungestörtes Wachstum benachbarter Säulen fest [Houben 98b]. Dieses stationäre Wachstum entwickelt als Funktion der Depositionsparameter unterschiedliche Morphologien, die sich schematisch in Abhängigkeit des kristallinen Volumenanteils darstellen lassen (Abb. 7.1). Es sind folgende Merkmale zu erkennen [Houben 98b]: Ein hoher kristalliner Volumenanteil ist mit einem Wachstum in Form von Säulen verbunden, deren Durchmesser unter den gegebenen Bedingungen auf weniger als 100 nm limitiert ist; die kristalline Phase von $\mu\text{c-Si:H}$ besteht aus einer Subdomänenstruktur, die durch Zwillingskorngrenzen gebildet wird. Die Größe der Domänen beträgt unabhängig von den Abmessungen der Säulen im Mittel nur wenige nm. Mit abnehmendem kristallinen Volumenanteil verkleinern sich die Säulen, bis bei sehr kleinem kristallinem Volumenanteil die Kristallite isoliert in einer amorphen Matrix vorliegen.

¹ Der kristalline Volumenanteil und die Korngrößen sind keine Funktion der Schichtdicke mehr.

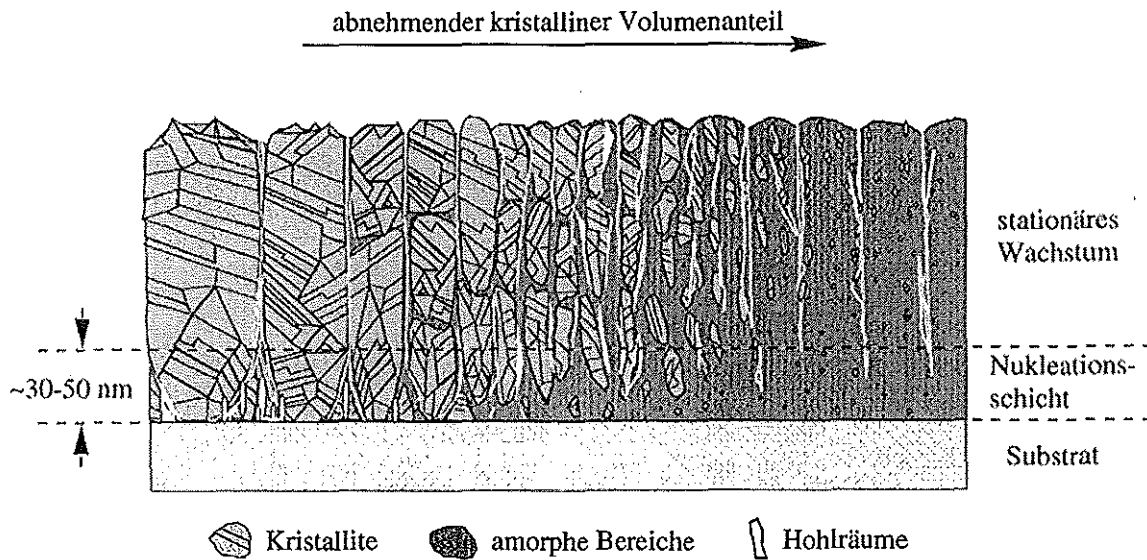


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Volumenstruktur von $\mu\text{c-Si:H}$ mit variierendem kristallinen Volumenanteil (aus [Houben 98b])

Abb. 7.2 zeigt eine TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)-Dunkelfeldaufnahme einer $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht mit hohem kristallinen Volumenanteil ($> 90\%$) im Querschnitt. Dabei zeigen sich Kristallite einer Kristallrichtung hell, d.h. die dunklen Bereiche können kristalline Gebiete mit anderen kristallographischen Orientierungen oder nicht-kristallines Material sein. Man erkennt recht deutlich die einzelnen Säulen, von denen jede zunächst von einem Nukleationskeim ausgehend kegelförmig vom Substrat aus wächst. Bei der hier vorliegenden Schicht beträgt die Kolumnenbreite etwa 50-70 nm. Zwischen diesen Kolumnen, die sich durch den gesamten $\mu\text{c-Si:H}$ Film erstrecken, befindet sich ungeordnetes (amorphes) Material oder Phase geringer Dichte (Voids) [Houben 98a]. Ein hochauflösendes TEM Bild (Abb. 7.2b) zeigt, daß die Säulen von kleineren einkristallinen Domänen in der Ausdehnung von typischerweise 10-20 nm durchzogen sind. Die einzelnen Domänen sind voneinander in der Regel durch Stapelfehler und Zwillingskorngrenzen erster Ordnung getrennt. Für diese Art von Korngrenzen kann gezeigt werden, daß sie sich in ihrer energetisch stabilsten Form ohne deutlich gestörte tetraedrische Nächste-Nachbar-Koordination konstruieren lassen [Kohyama 86]. Demzufolge ist die Existenz elektrisch aktiver Defekte in solchen Domänengrenzen nicht notwendig.

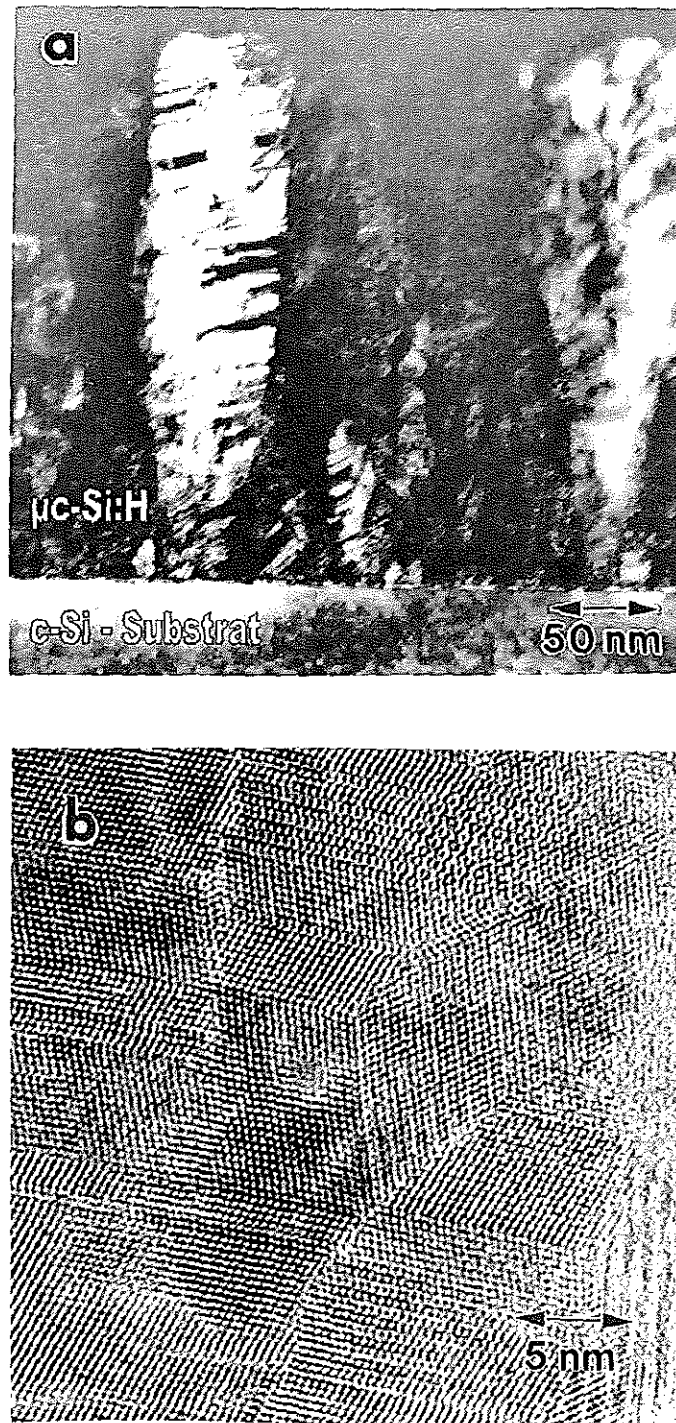


Abb. 7.2: Dunkelfeldaufnahme (a) und hochauflösende TEM Aufnahme (b) einer einkristallinen Säule in mikrokristallinem Silizium mit hohem kristallinen Volumenanteil, abgeschieden auf einem c-Si Substrat (TEM-Aufnahmen von L. Houben).

Auch wenn in den TEM Bildern die kristallinen Säulen frei von einer ausgedehnten ungeordneten Phase zu sein scheinen, so soll darauf hingewiesen werden, daß kleine amorphe Bereiche in einer kristallinen Matrix mit hochauflösender TEM wegen des geringen Kontrastes nicht detektiert werden können [Luysberg 97]. Demnach gestaltet sich ein experimenteller Nachweis von kleineren amorphen Gebieten in $\mu\text{c-Si:H}$ als äußerst schwierig.

Zur Ermittlung der Anteile der amorphen bzw. kristallinen Phase in $\mu\text{c-Si:H}$ wird vielfach die Raman - Streuung verwendet. Die Raman - Spektren weisen für amorphes und kristallines Silizium charakteristische Maxima bei einer Stokes-Verschiebung von 480 cm^{-1} bzw. 520 cm^{-1} auf, deren Intensitätsverhältnisse eine Maßzahl für die Kristallinität bzw. der kristallinen Ausprägung darstellt. In diesem Zusammenhang wiesen Veprek und Mitarbeiter [Veprek 87] darauf hin, daß ebenso verspannte Bereiche in $\mu\text{c-Si:H}$, wie sie z.B. an Korngrenzen denkbar sind, zu einem dem des a-Si ähnlichen Signals bei 480 cm^{-1} führen können, ohne daß ausgedehnte amorphe Phase im Material vorhanden ist. Einen zuverlässigen Einblick in die kristallographische und morphologische Struktur einer $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht erhält man daher lediglich durch die Kombination der Raman-Messungen mit Ergebnissen aus der Röntgenbeugung und TEM [Houben 98a].

Der elektronische Transport in $\mu\text{c-Si:H}$ wurde bisher fast ausschließlich senkrecht zur Wachstumsrichtung mit Meßmethoden untersucht, die eine koplanare Kontaktierung erfordern, wie. z.B. Hall- und Leitfähigkeitsmessungen. So wird mittels Hallmessungen die freie Ladungsträgerdichte bestimmt, mit der dann durch Messung der Leitfähigkeit eine Ladungsträgerbeweglichkeit μ ermittelt werden kann. [Backhausen 96, Harder 98]. Zum Transport in mikrokristallinem Silizium wurden in der Vergangenheit einige Modelle vorgeschlagen. So wurde analog zum 'grain boundary trapping model' von Seto [Seto 75], welches polykristallines Silizium gut beschreiben kann, versucht, die Transporteigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ zu erklären. Das Modell geht von Kristalliten aus, die von defektreichen Korngrenzen umgeben sind. Je nach Ausmaß und Dotierung der Kristallite sowie der Dichte und energetischen Lage der Defektzustände bilden sich an den Korngrenzen Potentialbarrieren aus, die von den Ladungsträgern überwunden werden müssen. Unter Annahme einer einzigen Barrierenhöhe zeigt eine Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Beweglichkeit ein einfach aktiviertes Verhalten, wie es im Experiment für poly-Si beobachtet wird. Die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur von $\mu\text{c-Si:H}$ kann nur in einem sehr eingeschränkten Temperaturfenster durch eine Gerade im $\ln(\mu)$ - $1/T$ -Plot angenähert werden. Bei Betrachtung des gesamten Temperaturbereichs beobachtet man eine sich ändernde Krümmung des Kurvenverlaufs, was in dem Seto-Modell durch die Annahme einer breiten Barrierenhöhenverteilung erklärt werden könnte [Hapke 95]. Harder [Harder 98] wies jedoch darauf hin, daß das Modell von Seto bei $\mu\text{c-Si:H}$ nicht angewandt werden kann, da aufgrund

der nur wenigen Defektzustände an den Korngrenzen unter Berücksichtigung von zwei bzw. drei Dimensionen die Annahme von örtlich kontinuierlich verteilten Defektzuständen nicht mehr gültig ist. Vielmehr können die Ladungsträger den 'Punktladungen' ausweichen und sich entlang eines Perkulationspfades einen Weg durch das Material bahnen.

Die Transporteigenschaften von hochdotiertem $\mu\text{c-Si:H}$ als Funktion des kristallinen Volumenanteils konnten unlängst von Overhof et al. [Overhof 98] qualitativ mit einem Perkulationsmodell beschrieben werden. Die Autoren gingen dabei von einem 3D-Netzwerk aus, bestehend aus kristallinen und amorphen Kuben mit ihren Bulkeigenschaften für Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit. Die kristallinen und amorphen 'Würfel' wurden zufällig mit den Wahrscheinlichkeiten x bzw. $(1-x)$ verteilt. Dieses Modell liefert ab einem bestimmten kristallinen Volumenanteil, bei dem ein durchgängiger kristalliner Pfad zustande kommt, einen starken Anstieg der Leitfähigkeit. Als weiteres wichtiges Ergebnis fanden die Autoren, daß für Kristallinitäten höher als die Perkulationsschwelle die Hallbeweglichkeit unter Annahme einer homogenen Mikrostruktur in sehr guter Näherung die Driftbeweglichkeit wiedergibt [Otte 97].

Die bisherigen experimentellen und modellierten Transportuntersuchungen beschreiben allerdings nur die Eigenschaften senkrecht zur Wachstumsrichtung. Zieht man allerdings die anisotrope Säulenstruktur von $\mu\text{c-Si:H}$ in Betracht, dann erscheint die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf den für Solarzellen relevanten Transport parallel zu den Kolumnen als fragwürdig.

Um deshalb die elektronischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ in Wachstumsrichtung anhand von Device-Eigenschaften zu charakterisieren, sollen im folgenden durch Vergleich von simulierten und experimentellen Solarzellenparametern die Transporteigenschaften untersucht und in Bezug zur Mikrostruktur gesetzt werden.

7.2 Modellierung von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden

7.2.1 Numerische Beschreibung

Um die anisotrope Mikrostruktur von mikrokristallinem Silizium bei der Modellierung zu berücksichtigen, muß mehr als nur eine Dimension in die Berechnung einbezogen werden. Da das kolumnare Wachstum im wesentlichen schon in einer Ebene bzw. durch Hinzunahme einer weiteren Ortskoordinate beschrieben werden kann, soll im folgenden zur Untersuchung des elektrischen Transports ein 2-dimensionales (2D) Modell herangezogen werden. Im

folgenden soll die Lösungsstrategie kurz skizziert werden, für ausführlichere Beschreibungen sei hier auf [Kurata 82] verwiesen.

Zu lösende Gleichungen

Wie im Falle des eindimensionalen Modells müssen die Halbleitergleichungen, die Poissongleichung, sowie die Kontinuitäts- und Stromgleichungen für die Elektronen und Löcher gelöst werden, wobei jetzt aber noch eine zweite Ortskoordinate berücksichtigt wird:

$$\varepsilon \varepsilon_0 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = \rho \quad \text{Poisson-Gleichung} \quad (\text{Gl. 7.1a})$$

$$\frac{1}{q} \cdot \left(\frac{\partial j_{n_x}}{\partial x} + \frac{\partial j_{n_y}}{\partial y} \right) = R - G \quad \text{Kontinuitätsgleichung für Elektronen} \quad (\text{Gl. 7.1b})$$

$$\frac{1}{q} \cdot \left(\frac{\partial j_{p_x}}{\partial x} + \frac{\partial j_{p_y}}{\partial y} \right) = G - R \quad \text{Kontinuitätsgleichung für Löcher} \quad (\text{Gl. 7.1c})$$

Stromgleichungen für die Elektronen in x - und y - Richtung:

$$j_{n_x} = kT\mu_n \frac{\partial n}{\partial x} - q\mu_n \frac{\partial}{\partial x} \left(\Psi + \frac{1}{q} \cdot \chi \right) \quad (\text{Gl. 7.1d})$$

$$j_{n_y} = kT\mu_n \frac{\partial n}{\partial y} - q\mu_n \frac{\partial}{\partial y} \left(\Psi + \frac{1}{q} \cdot \chi \right) \quad (\text{Gl. 7.1e})$$

Stromgleichungen für die Löcher in x - und y - Richtung:

$$j_{p_x} = -kT\mu_p \frac{\partial p}{\partial x} - q\mu_p \frac{\partial}{\partial x} \left(\Psi + \frac{1}{q} \cdot (E_g + \chi) \right) \quad (\text{Gl. 7.1f})$$

$$j_{p_y} = -kT\mu_p \frac{\partial p}{\partial y} - q\mu_p \frac{\partial}{\partial y} \left(\Psi + \frac{1}{q} \cdot (E_g + \chi) \right) \quad (\text{Gl. 7.1g})$$

Das Lösungsprinzip

Das 2D Gitter wird in viele (für die folgenden Berechnungen 32) Strompfade in x - Richtung zerlegt. Für die Lösung in x - Richtung wird analog zur 1D Berechnung der implizite Scharfetter-Gummel Algorithmus verwendet, jetzt allerdings unter Einbeziehung der nächsten Nachbarn in y - Richtung an jedem Gitterpunkt. Diese Berechnung wird

nacheinander in y - Richtung für alle Strompfade durchgeführt. Da bei dieser Methode der x - Strompfad an der Stelle j mit dem Strompfad an der Stelle j+2 oder j-2 nicht gekoppelt ist, muß die Gesamtlösung iterativ ermittelt werden.

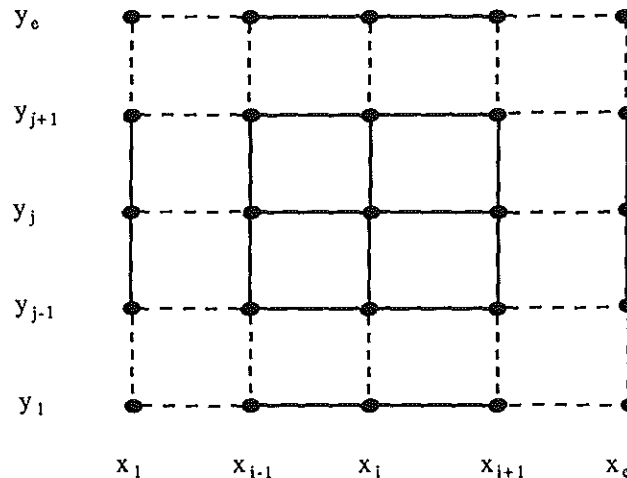


Abb. 7.3: Schematische Darstellung des 2D Rechengrids.

Die lateralen Randbedingungen

Ein wichtiger Punkt ist die Festlegung der Randbedingungen, von denen die Lösung der Differentialgleichungen abhängt. Da man die Anzahl der Punkte bzw. die Dimension des Gitters aus Rechenzeitgründen möglichst gering halten will, jedoch bei einer möglichst hohen Ortsauflösung (im Bereich nm) die Eigenschaften einer pin Diode mit ihren Abmessungen modellieren will, kann eine Solarzelle nicht in ihrer gesamten lateralen Ausdehnung mit z.B. einer Kantenlänge von 1cm berechnet werden. Nur ein kleiner Ausschnitt der Ausdehnung in y - Richtung kann in die Simulation einbezogen werden. Deshalb müssen an den Rändern in y - Richtung periodische Randbedingungen verwendet werden, was bedeutet, daß die i-Schicht in y - Richtung als unendlich ausgedehnt angenommen wird. In der Realität hat man es mit i-Schichtdicken zwischen einigen 100 nm und einigen μm zu tun. Unter Annahme einer 1 μm dicken Absorberschicht und einer lateralen Ausdehnung der Zelle in y - Richtung von ca. 1 cm, was einem Länge- zu Breitenverhältnis von $1/10^4$ entspricht, spielen die Randbereiche in y - Richtung für den Transport keine tragende Rolle. Somit sind periodische Randbedingungen eine sehr gute Näherung zur Bauelementbeschreibung. Dadurch ist z.B. beim letzten Strompfad y_e am Punkt x_i der untere Nachbarpunkt als (x_i, y_{e-1}) und der obere Nachbarpunkt als (x_i, y_1) definiert, analog ist beim ersten Strompfad y_1 am Punkt x_i der obere Nachbarpunkt zu (x_i, y_2) und der untere Nachbarpunkt zu (x_i, y_e) bestimmt.

Neben einer Minimierung der notwendigen Y-Dimension haben periodische Randbedingungen gegenüber festgehaltenen Werten an den Rändern jedoch den Nachteil

einer langsamen Konvergenz. Mit jeder Iteration verändern sich die lateralen Randwerte, die dann wieder Auswirkungen auf die Lösung in der Mitte der Zelle haben. Deshalb können zum Erreichen einer stabilen Lösung je nach Komplexität der Struktur (Anzahl der Y-Strompfade, Höhe und Anzahl an Bandoffsets, Defektverteilung etc.) mehrere 1000 - 10000 Iterationsschritte erforderlich sein.

7.2.2 Modellierung der physikalischen Eigenschaften

Elektrische Eigenschaften

Wie in den obigen Abschnitten schon beschrieben, besteht das mikrokristalline Silizium im wesentlichen aus kristallinen und amorphen Phasen, sowie Korngrenzen und Voids, wobei die Voids in den folgenden Simulationen nicht berücksichtigt werden. Zur Beschreibung der kristallinen und amorphen Phase wurden die elektronischen und optischen Eigenschaften von Bulkmaterial zugrunde gelegt. Für die verwendeten Parameter sei hier auf den Anhang verwiesen.

Aufgrund des großen Unterschieds in der Bandlücke von amorphem ($E_g=1.74$ eV) und kristallinem Silizium ($E_g = 1.12$ eV) ist eine wesentliche Frage, in welchem Band bzw. in welcher Aufteilung auf das Leitungs- und Valenzband der Bandoffset an einem a-Si/c-Si Interface stattfindet. Obwohl in der Literatur nicht viele Informationen dazu verfügbar sind, wird in Veröffentlichungen diese Thematik kontrovers diskutiert [Evangelisti 85, Matsuura 92, Xu 95, Cuniot 88, Mimura 87]. Aus den Ergebnissen von Messungen der internen Photoemission (IPE) an einem c-Si/a-Si Heteroübergang haben Mimura et al. [Mimura 87] geschlossen, daß ein Großteil der Banddiskontinuität im Valenzband auftritt ($\Delta E=0.71$ eV), wobei sie im Leitungsband mit $\Delta E=0.09$ eV viel geringer ist. Cuniot and Marfaing [Cuniot 88] fanden mit Untersuchungen an einer Struktur bestehend aus c-Si und gesputtertem a-Si mittels der gleichen IPE Meßmethode, daß der Offset im Valenzband vernachlässigbar ist und der Hauptteil im Leitungsband existiert. An einer $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ Heterostruktur haben Xu et al. wiederum dominant die Banddiskontinuität mit IPE Messungen im Valenzband gefunden.

Wegen dieser Diskrepanzen und weil aus Interpretationen von ESR (electron spin resonance) - Messungen an $\mu\text{c-Si:H}$ Proben unterschiedlicher Dotierungen Hinweise auf einen etwas größeren Leitungsbandkantenoffset an den a-Si/c-Si Grenzflächen hervorgehen [Müller 98], wurde bei der Modellierung stellvertretend für eine Vielzahl von möglichen Aufteilungen mit einem dominanten Offset in der Leitungsbandkante eine Aufteilung des Bandoffsets gemäß 2/3 im Leitungsband und 1/3 im Valenzband gewählt. Zusätzlich werden aber auch noch andere Bandoffsetverteilungen untersucht. In den kristallinen Bereichen wurde eine effektive Zustandsdichte an der Leitungsbandkante und Valenzbandkante von $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

bzw. $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [Sze 81] verwendet, sowie freie Ladungsträgerbeweglichkeiten angenommen, wie man sie ähnlich auch in polykristallinem Silizium findet ($\mu_h = 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_e = 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [Baba 95]. Außerdem wurde eine Defektdichte von $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, was eine obere Abschätzung darstellen soll. Ohne auf die folgenden Ergebnisse vorgreifen zu wollen, ergab sich aus den biaslichtabhängigen Quanteneffizienzmessungen eine wesentlich geringere Dichte an geladenen Defektzuständen im Vergleich zu a-Si:H . Um dies zu berücksichtigen, wurde in den folgenden Simulationen als ein Extrem das inverse Verhältnis von geladenen zu ungeladenen Defekten verwendet, also $(D^0/(D^+ + D^-)) = 5/1$ (vgl. Kapitel 2.2). Weitere Details zu den Parametern, die für die c-Si Phase angenommen wurde, sind im Anhang zu finden.

Optische Eigenschaften

Frühere Studien der optischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ zeigten einen höheren Absorptionskoeffizienten im Vergleich zu c-Si vom infraroten bis in den blauen Wellenlängenbereich, wobei die Absorption im nahen Infrarot höher ist als der von a-Si:H . Dies sollte sich vorteilhaft für den Einsatz als i -Schichtmaterial auswirken. Zum optischen Verhalten von $\mu\text{c-Si:H}$ gab es in der Vergangenheit unterschiedliche Erklärungsversuche.

So fanden Iqbal et al. [Iqbal 83] für Photonenenergien zwischen 1 und 3 eV im Vergleich zu kristallinem Silizium eine höhere optische Absorption. Die Autoren sahen die Ursache für erhöhte Lichtabsorption in einem Streueffekt aufgrund der anisotropen Mikrostruktur des Materials. Dies konnte von Beck et al. [Beck 96] nicht bestätigt werden, deren Studien nahelegen, daß Lichtstreuereffekte in $\mu\text{c-Si:H}$ keinen signifikanten Einfluß auf das optische Absorptionsvermögen haben.

Kalkan et al. [Kalkan 97] fanden bei der Untersuchung von festphasen-kristallisiertem a-Si , bei dem die Kristallitgröße über Beeinflussung des Kristallisationsprozesses von 10 nm bis 1 μm variiert werden konnte, einen Zusammenhang zwischen der erhöhten Absorption und der Kristallitgröße. Ab einer kritischen Kristallitgröße $< 10 \text{ nm}$ findet eine Phononenlokalisierung statt, die das Übergangsmatrixelement der Phonon - Elektron Kopplung verändert, so daß nun die Phononenenergie, die für den Absorptionsprozess im indirekten Bandübergang erforderlich ist, verbreitert ist. Deshalb stehen mehr Phononen für einen Valenzband-Leitungsband Übergang zur Verfügung, der deshalb wahrscheinlicher wird, was zu einer verstärkten Absorption führt.

Eine Abhängigkeit der erhöhten Absorption von der Kristallitgröße wurde auch von Diehl et al. [Diehl 98] gefunden, die in einem Modell quantitativ beschrieben werden konnte. Die Autoren gehen dabei von einem Drei-Phasen-Gemisch aus, bestehend aus amorphem und

kristallinem Silizium sowie Korngrenzen, mit jeweiligen Absorptionskoeffizienten, die nach dem Volumenanteil der entsprechenden Phase gewichtet werden. Der Absorptionskoeffizient in den Korngrenzen wird wegen auftretender Aufweichung der k-Auswahlregel als erhöht im Vergleich zu c-Si angenommen, was zusätzlich noch vom Wasserstoffgehalt in dem Korngrenzenbereich beeinflusst wird.

Es gibt auch experimentelle und theoretische Untersuchungen, die zeigen, daß bei sehr kleinen Kristallitgrößen (3 - 4 nm) durch einen Quanten-Confinement Effekt eine Erhöhung der Bandlücke und damit ein reduziertes Absorptionsvermögen auftreten können [Furukawa 88]. Von ähnlichen Ergebnissen berichten auch Xu et al. [Xu 95].

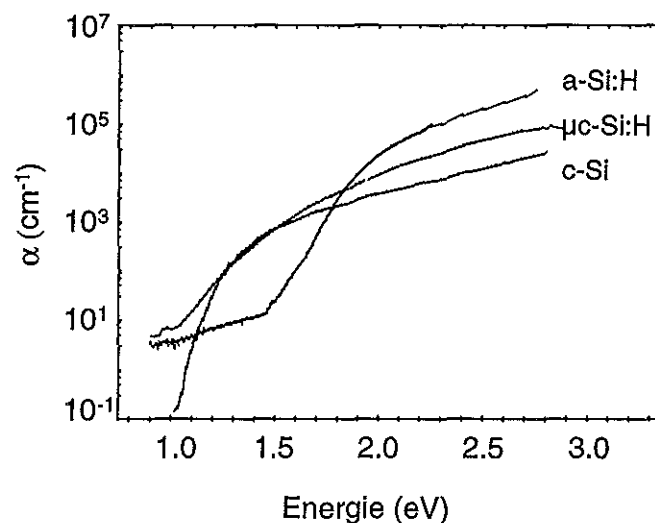


Abb. 7.4: Absorptionskoeffizienten von amorphem (a-Si:H), mikrokristallinem ($\mu\text{c-Si:H}$) und kristallinem (c-Si) Silizium bestimmt durch Auswertung von PDS und Transmissions/Reflectionsspektren [Carius 97].

Die am ISI hergestellten PECVD $\mu\text{c-Si:H}$ Schichten zeigen einen Absorptionskoeffizienten, der im Bereich 1.8 eV bis > 2.7 eV kleiner als in amorphem Silizium ist, aber größer zwischen 1.1 eV und 1.8 eV. Im Vergleich zu c-Si besitzt $\mu\text{c-Si:H}$ nur im sichtbaren Bereich für Photonenenergien > 1.8 eV eine höhere Absorption, die sich hier zwischen der von a-Si:H und c-Si bewegt [Carius 97] (Abb. 7.4). Da bisher noch keine gemessenen Daten der komplexen dielektrischen Funktion für die Modellierung zur Verfügung standen und die optischen Eigenschaften im wesentlichen den von c-Si ähnlich sind [Brüggemann 98], werden in den nachfolgenden numerischen Beschreibungen des optischen Verhaltens von $\mu\text{c-Si:H}$ die optischen Konstanten von c-Si verwendet.

7.3 I/U - Verhalten von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzellen

Im diesem Kapitel wird das Strom-Spannungsverhalten von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzellen untersucht und mit Hilfe von Simulationen ein mögliches Transportmodell und eine Mikrostruktur vorgeschlagen. Auf Basis der bisherigen Betrachtungen zu den strukturellen und optischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ sollen die folgenden vier Strukturen berücksichtigt und deren simuliertes I/U-Verhalten mit experimentellen Daten verglichen und beschrieben werden.

Die pin Modellstruktur in Abb. 7.5a trägt dem hohen kristallinen Volumenanteil Rechnung und geht von dem einfachsten Fall einer rein kristallinen i-Schicht aus, die durch 'kristalline' Eigenschaften charakterisiert wird (s. Anhang). Mit dieser Struktur soll eine obere Abschätzung der bestmöglichen Deviceeigenschaften ermöglicht werden.

Als Funktion der Depositionsparameter kann ein Variation des kristallinen Volumenanteils erreicht werden. Mit abnehmendem kristallinen Volumenanteil stellt sich eine Mikrostruktur – wie in Abb. 7.1 schematisch dargestellt – in Form von Kristallite, die in amorphe Phase eingebettet sind, einstellen. So ein Material kann durch Kristallite, die von einem dünnen amorphen Mantel umgeben sind, charakterisiert werden (Abb. 7.5b). Aufgrund der unterschiedlichen Bandlücken ergeben sich an den a-Si:H/c-Si-Grenzflächen Potentialbarrieren, die von den Ladungsträgern überwunden werden müssen.

Für das hier untersuchte Material (s. Abb. 7.2b) scheint eine solche Verteilung von amorpher Phase jedoch eher unwahrscheinlich zu sein. Auch wenn theoretische Untersuchungen zeigen, daß die Zwillingleben und Stapelfehler, die die kristalline Säule durchziehen, keine elektrisch aktiven Defekte nach sich ziehen, so wäre es dennoch denkbar, daß das Auftreten von Streß in den $\mu\text{c-Si:H}$ – Schichten [Veprek 87] insbesondere dort, wo Kristallite aneinanderstoßen zu Fluktuationen in den Bindungslängen und -winkeln führt und sich ähnlich wie bei polykristallinem Silizium um die Kristallite herum ein dünner Korngrenzenbereich einstellt. Aus Untersuchungen von polykristallinem Silizium gehen Oberflächenzustandsdichten an den Korngrenze von $10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ hervor [Werner 82], was bei einer mittlern Kristallitgröße von 10 nm einer effektiven Volumenzustandsdichte von etwa $5 \times 10^{16} - 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Auf diese Art wird z.B. von Willeke [Willeke 92] versucht, die im Vergleich zu a-Si:H sehr hohe intrinsische Defektdichte von PECVD - $\mu\text{c-Si:H}$ mit hohem kristallinem Volumenanteil zu erklären. Um auch diesen Ansatz in das numerische Modell zu integrieren, berücksichtigt die dritte Modellstruktur (Abb. 7.5c) Kristallite, an deren Berührungsstellen sich defektreiche Korngrenzen befinden. Die Dicke der Korngrenzenschicht soll 1 nm betragen und die Korngrenze selber keine unterschiedliche Bandlücke aufweisen und den Transport lediglich durch Bereitstellen von Trapping- und Rekombinationszentren beeinflussen. Aus ESR-Messungen an dem Material, das hier

Gegenstand der Untersuchungen ist, geht eine Spindichte in $\mu\text{-Si:H}$ von etwa $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ hervor [Finger 98]. Bei einer Kristallitgröße von 8 nm wäre somit eine Defektdichte in der Korngrenze von $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erforderlich. Die energetische Lage der Defekte wurde gleich wie in der Beschreibung des kristallinen Siliziums gewählt (s. Anhang).

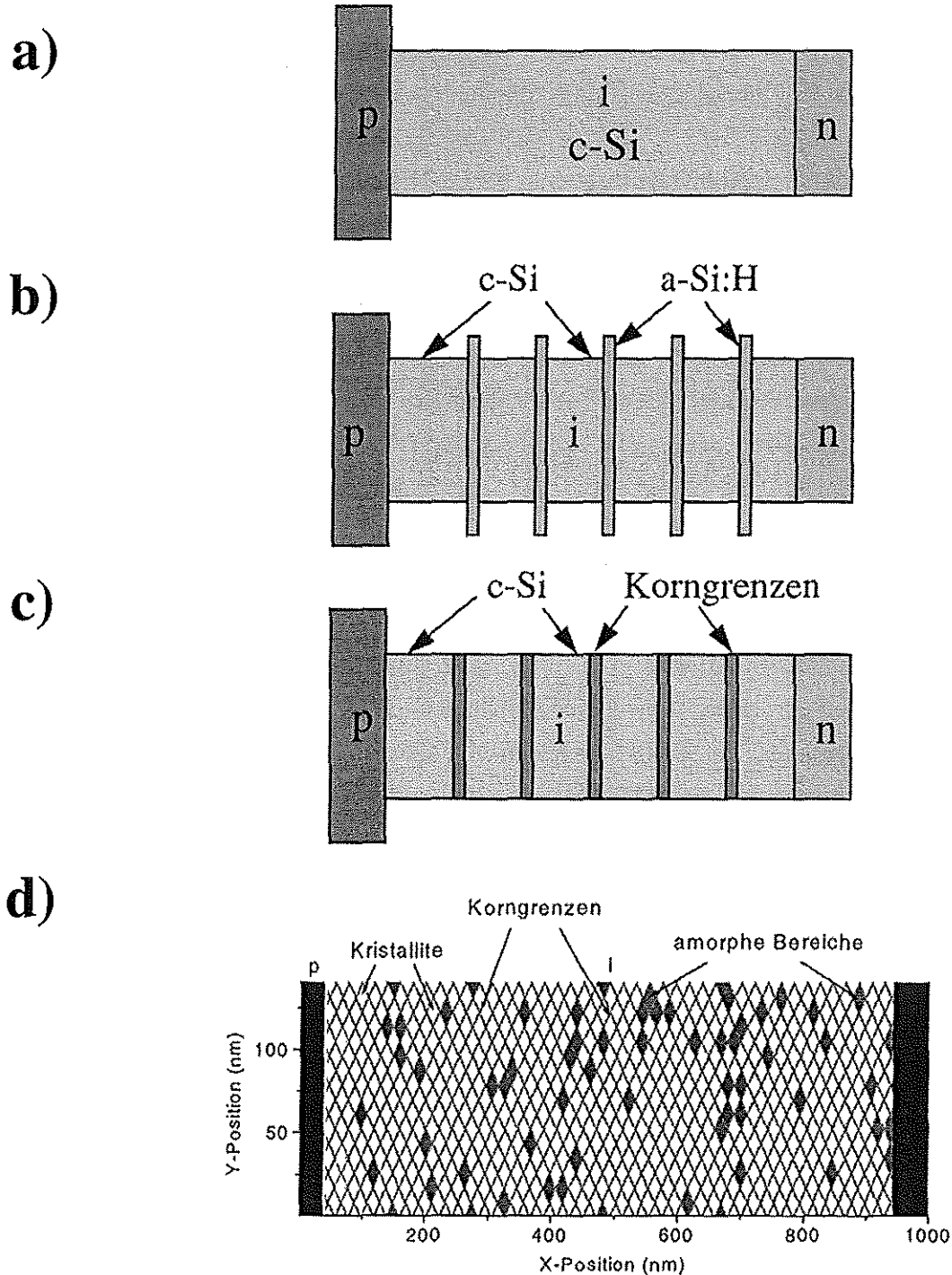


Abb. 7.5: Schematische Darstellung der in der Simulation verwendeten Strukturen von ' $\mu\text{-Si:H}$ ' pin Dioden mit amorpher p-Schicht.

Die vierte Struktur (Abb. 7.5d) basiert im wesentlichen auf dem Korngrenzenmodell von Abb. 7.5c und berücksichtigt um die Kristallite defektreiche Korngrenzen. Zusätzlich wird jetzt aber auch amorphe Phase in Form von größeren Clustern zugelassen, die zufällig in dem ' $\mu\text{c-Si:H}$ ' Material verteilt ist, um im Zusammenhang mit der Struktur von Abb. 7.5b zu prüfen, in welcher Form a-Si:H – falls existent – in $\mu\text{c-Si:H}$ vorliegen kann, um eine Beschreibung des Transportverhaltens von pin-Dioden mit $\mu\text{c-Si:H}$ – Absorberschicht zu ermöglichen.

Für alle Zellstrukturen wurde eine amorphe p-Schicht und eine mikrokristalline n-Schicht verwendet, in Anlehnung an die ersten $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzellen am ISI, die Gegenstand dieser Untersuchung waren.

Dunkelkennlinien

Abb. 7.6 zeigt das simulierte Dunkelverhalten für die Strukturen in Abb. 7.5a-c im Vergleich zu experimentellen Daten für eine typische $\mu\text{c-Si:H}$ pin Diode mit einer i-Schichtdicke von ca. 1 μm . Das Experiment (Symbole) weist über den ganzen Bereich einen im Vergleich zur simulierten a-Si:H Zelle sehr hohen Dunkelstrom auf. Ursache ist die um ca. 4 Größenordnungen höhere freie Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur wegen der kleineren Bandlücke von c-Si. Die Sättigungsstromdichte von ca. 150 mA/cm^2 bei $U = 1.0 \text{ V}$ ist aufgrund hoher Serienwiderstände meßtechnisch begrenzt. Bei geeigneter Meßanordnung können in diesem Spannungsbereich ähnlich wie in der Simulation Dunkelströme von über 1000 mA/cm^2 bestimmt werden [Rech 97b].

Die simulierte Dunkelkennlinie für die Zelle mit kristalliner i-Schicht (dünne Linie) (Struktur Abb. 7.5a) ist ab einer Vorwärtsspannung von ca. 0.4 V in guter Übereinstimmung mit der Messung. In den Simulationen wurde dabei ein Serienwiderstand von ca. 2 Ω berücksichtigt. Im Bereich kleiner Spannungen zeigen sich jedoch Abweichungen zu niedrigeren Werten hin von 1-2 Größenordnungen. Um die Ursache dafür zu finden, ist in Abb. 7.7 die ortsabhängige Rekombinationsrate in der Zelle aufgetragen. Man erkennt, daß bei kleinen Vorwärtsspannungen die Rekombination im Volumen dominiert, wohingegen die Ladungsträgerrekombination am p/i-Interface auf die Gesamtrate keinen signifikanten Einfluß hat. In diesem Spannungsbereich ist der Dunkelstrom also durch Volumenrekombination bestimmt. Dies ändert sich beim Übergang zu höheren Vorwärtsspannungen. Bei 0.6 V ist der integrale Anteil der Rekombination am p/i-Interface (innerhalb der ersten 50 nm) zur Gesamtrekombination schon auf fast 50 % angestiegen und bestimmt somit zum Großteil den Dunkelstrom. Ursache ist die aufgrund der kleineren Löcherbeweglichkeit hohe Verfügbarkeit von Rekombinationspartnern im vorderen Teil der i-Schicht für die Elektronen in Kombination mit einer hohen Defektdichte im p/i-Interfacebereich (vgl., Kap 3). Um also den

Dunkelstrom bei kleinen Spannungen zu erhöhen, muß für eine verstärkte Volumenrekombination gesorgt werden.

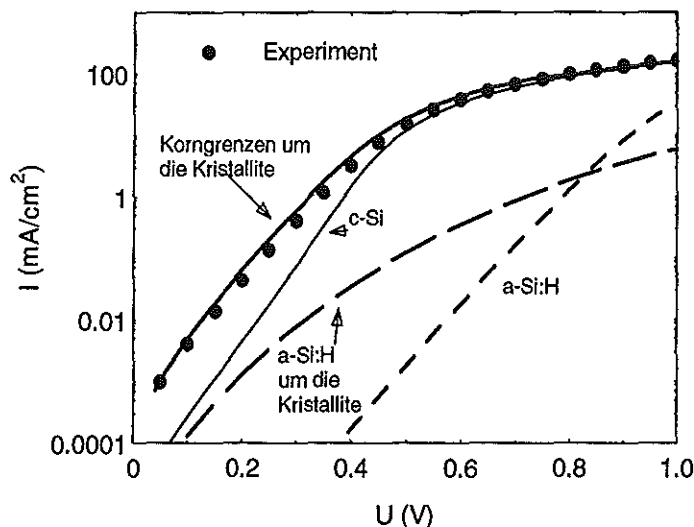


Abb. 7.6: Gemessenes (Symbole) und simuliertes Dunkelverhalten in Vorwärtsrichtung einer pin Diode unter der Annahme einer c-Si i-Schicht (dünne Linie), a-Si:H-Barrieren zwischen den Kristalliten (dick gestrichelt) und Korngrenzen zwischen den Kristalliten (dicke Linie). Als Vergleich ist auch die Dunkelkennlinie einer 455 nm dicken a-Si:H pin Diode gezeigt.

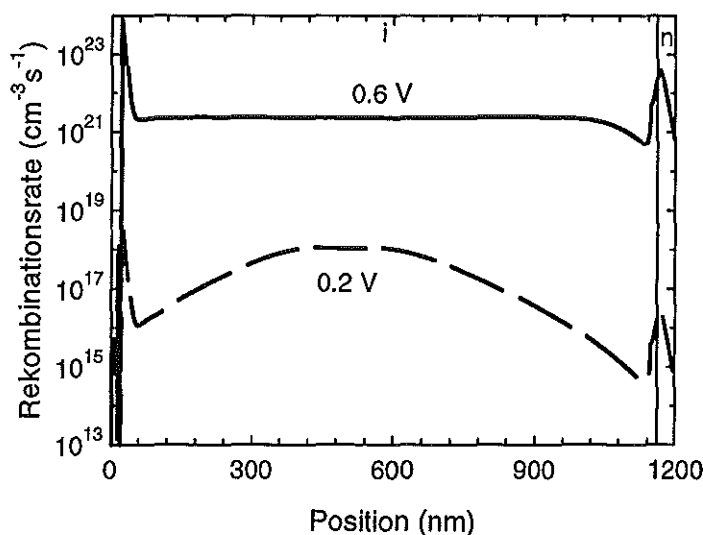


Abb. 7.7: Ortsabhängige Rekombinationsrate im Dunkeln in der Struktur von Abb. 7.5a mit einer kristallinen i-Schicht bei $U = 0.2 \text{ V}$ und $U = 0.6 \text{ V}$.

Werden Kristallite angenommen, die durch defektreiche Korngrenzen voneinander getrennt sind (Modell in Abb. 7.5c), steigt im Vergleich zur c-Si i-Schicht für kleine Vorwärtsspannungen der Dunkelstrom um 1-2 Größenordnungen an, ohne daß die hohe Sättigungsstromdichte verringert würde (Abb. 7.6, dicke Linie). Auch hier wurde in den

Simulationen ein Serienwiderstand von ca. 2Ω berücksichtigt. Mit einer solchen Mikrostruktur kann also das Experiment im gesamten betrachteten Spannungsbereich beschrieben werden.

Die Annahme von amorpher Phase zwischen den Kristalliten führt zu einem Dunkelverhalten wie in Abb. 7.6 dick gestrichelt dargestellt. Über den gesamten Spannungsbereich liegt der Dunkelstrom um mehrere Größenordnungen unter dem experimentell beobachteten. Im Vergleich zur a-Si:H pin Diode wird für Vorwärtsspannungen kleiner 0.8V dennoch ein höherer Strom beobachtet. Grund dafür ist die trotz der a-Si:H Barrieren hohe Volumenrekombination aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte in den Kristalliten.

Daß auch ein Durchtunneln der a-Si:H Barriere von einem Kristalliten zum nächsten keinen großen Beitrag zum Ladungsträgertransport liefern kann, zeigt folgende sehr grobe Abschätzung:

An einem Potentialwall der Höhe V_0 und der Dicke $2a$ gilt für die Transmissionswahrscheinlichkeit T für ein Teilchen mit der Energie E [Schwabl 92]:

$$T(E) = \frac{1}{1 + (1 + (\varepsilon^2 / 4)) \sinh^2(2\kappa a)} \quad (\text{Gl. 7.2})$$

wobei $\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}$, mit $k = \sqrt{2m_e E} / \hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m_e (V_0 - E)} / \hbar$.

Schon mit einem Leitungsbandoffset am a-Si:H/c-Si Interface von $\Delta E_c = 0.31$ (bei einer Aufteilung des Leitungs- und Valenzbandoffsets an der a-Si/c-Si -Grenzfläche von $2/3$ zu $1/3$) und einer Dicke der a-Si:H Schicht von 1 nm sowie einer effektiven Masse von 0.2 beträgt die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, diesen Potentialwall zu durchtunneln nur 0.21 . Die Wahrscheinlichkeit, 10 Barrieren durch Tunneln zu überwinden sinkt demnach auf 1.6×10^{-7} . Legt man, wie aus Strukturanalysen (s. Kapitel 7.1) hervorgeht, Kristallitgrößen von $10\text{-}20 \text{ nm}$ zugrunde, hätte ein Ladungsträger bei einer i -Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ $50 - 100$ Potentialbarrieren zu überwinden, was zu keinem wesentlichen Strombeitrag mehr führen würde.

Allein aus dem Dunkelverhalten kann schon geschlossen werden, daß das Auftreten von amorpher Phase um die Kristallite herum als nicht sehr wahrscheinlich angesehen werden kann.

Um zu untersuchen, inwieweit größere amorphe Bereiche, wie im vierten Modell (Abb. 7.2c) dargestellt, den Ladungsträgertransport beeinflussen, wird im folgenden der

Dunkelstrom um einen amorphen Bereich herum betrachtet. Es soll angemerkt werden, daß für die 2D Simulationen für die amorphen Bereiche eine Bandlücke von 1.4 eV verwendet wurde, um die Banddiskontinuitäten an den c-Si/a-Si:H Interfacen zu reduzieren, damit eine schnellere Konvergenz der Rechnung erreicht wird. Nachfolgende Interpretationen verlieren dadurch jedoch nicht an Aussagekraft; ganz im Gegenteil ist eine Verstärkung der beobachteten Effekte bei Erhöhung der a-Si:H Bandlücke in den Rechnungen von 1.4 auf 1.7 eV zu erwarten. Da nun ein 2D Problem beschrieben wird, ist in Abb. 7.8a und b der Gesamtdunkelstrom bei $U = 0.4 \text{ V}$ in seine x - und y - Komponente zerlegt gezeigt. Die Stromwerte sind in Graustufen dargestellt, wobei in Abb. 7.8a helle und dunkle Gebiete für hohe bzw. niedrige Strömewerte stehen. Bei der Darstellung der y - Komponente (Abb. 7.8b) sollen helle und dunkle Bereiche in entgegengesetzte Richtungen fließende Ströme vom gleichem Betrag darstellen.

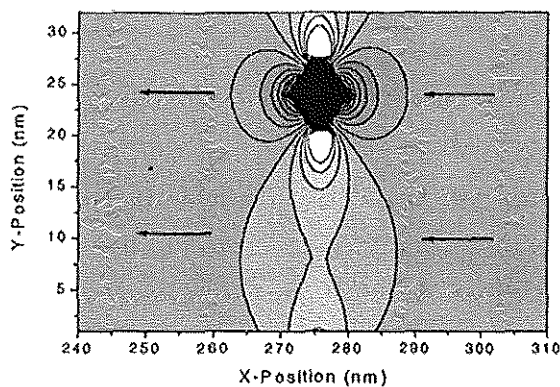


Abb. 7.8a: Ortsabhängige Stromdichte in X-Richtung um einen raute-förmigen amorphen Bereich in einer c-Si Matrix im Dunkeln bei $U = 0.4 \text{ V}$.

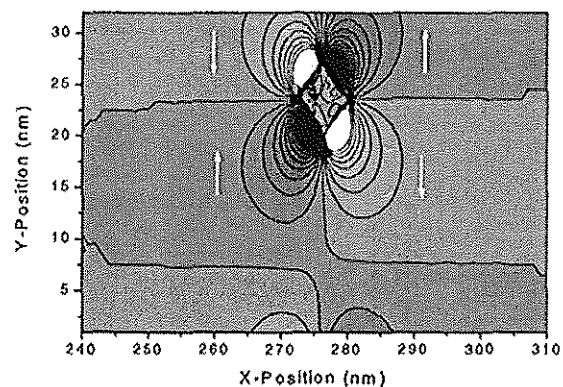


Abb. 7.8b: Ortsabhängige Stromdichte in Y-Richtung des Bereiches von Abb. 7.8a im Dunkeln bei $U = 0.4 \text{ V}$.

In der Abbildung der x - Komponente des Stromes ist der amorphe Bereich in Form einer Raute in seiner schwarzen Farbe erkennbar. Hell und Dunkel entspricht dabei einer Variation von ca. 100 %, in dem schwarzen Bereich (a-Si:H) ist der Strom ca. 2 Größenordnungen kleiner als in der kristallinen Phase. Aus der Analyse der ortsabhängigen Elektronen- und Löcherstromdichten geht hervor, daß a-Si:H so gut wie nicht am Ladungsträgertransport teil nimmt. Weit vor dem amorphen Hindernis liegt in X-Richtung eine homogene Stromdichte vor, die Y-Komponenten schwanken um ± 0 . Unmittelbar vor dem Potentialwall des a-Si:H Bereiches stauen sich die Ladungsträger auf und die X-Komponente des Stroms in x-Richtung wird drastisch verringert. Die Elektronen und Löcher bleiben jedoch nicht dort, sondern diffundieren aufgrund der hohen Ladungsträgergradienten um die amorphen Bereiche nach

oben und unten, wie an den hohen Stromdichten der y-Komponente zu sehen und durch die Pfeile angedeutet ist. Dort werden in y-Richtung in den Simulationen Ströme beobachtet, die bis zu 25% des regulären Stroms in x-Richtung erreicht. Im weiteren Verlauf entstehen an den Spitzen der Raute Stromüberhöhungen in x-Richtung. Dort muß zusätzlich zu dem regulären Strom, der diese Stelle passiert, auch noch der Strom, der von den um das amorphe Hindernis diffundierenden Ladungsträger herrührt, übernommen werden. Wegen der Stromkontinuität muß die Summe der Ströme in x - Richtung über die gesamte Breite y (d.h. $j_{x\text{sum}}(x) = \int j_x(x,y)dy$) unabhängig von der x - Position sein. Diese Randbedingung dient als gutes Konvergenzkriterium, um die Genauigkeit der Rechnung zu überprüfen. Nach dem Hindernis diffundieren die Elektronen und Löcher wieder entgegengesetzt zu vorher in y - Richtung zusammen (die Pfeile in Abb. 7.8b zeigen in entgegengesetzte Richtungen), und der Strom in x - Richtung homogenisiert im weiteren Verlauf wieder. Der amorphe Bereich wurde also von den Ladungsträgern umflossen, ohne daß der Stromtransport im Vergleich zu einer Struktur ohne amorphe Bereiche signifikant beeinflusst wird. Voraussetzung für ein Umfließen ohne größere Verluste ist natürlich eine genügend hohe Leitfähigkeit in den kristallinen Bereichen. Setzt man einen kleinen amorphen Volumenanteil in dem $\mu\text{c-Si:H}$ Material und elektronische Eigenschaften in den Kristalliten voraus, wie man sie in poly-Si findet und wie sie in den Simulationen verwendet wurden, dann ist diese Bedingung erfüllt.

Ein Vergleich von experimentellen und simulierten Dunkelkennlinien legt eine höhere Defektdichte in $\mu\text{c-Si:H}$ als in kristallinem Silizium nahe. Aus den Simulationen kann aber nicht auf eine eindeutige räumliche Verteilung der zusätzlichen Defekte in der i-Schicht geschlossen werden. Unter der Annahme von 'perfekten' Kristalliten könnten die zusätzlichen Defekte jedoch in Form von defektreichen Korngrenzen um die Kristallite herum angesiedelt sein. Darüber hinaus zeigen die Simulationen, daß amorphe Bereiche um die Kristallite herum äußerst unwahrscheinlich sind, da dadurch der elektrische Transport zu stark beeinträchtigt wird. Eine Verteilung der amorphen Bereiche in Form von größeren Clustern in der kristallinen Phase hat dagegen keinen signifikanten Einfluß auf den Stromtransport und ist deshalb wahrscheinlicher.

Hellkennlinien unter AM1.5 Beleuchtung

Bevor der Einfluß von (defektreichen) Korngrenzen und a-Si:H Potentialbarrieren auf das I/U-Verhalten unter Beleuchtung diskutiert wird, soll im folgenden auf einen prinzipiellen Unterschied zwischen a-Si:H und c-Si pin Dioden anhand der elektrischen Feldverteilung innerhalb der i-Schicht eingegangen werden.

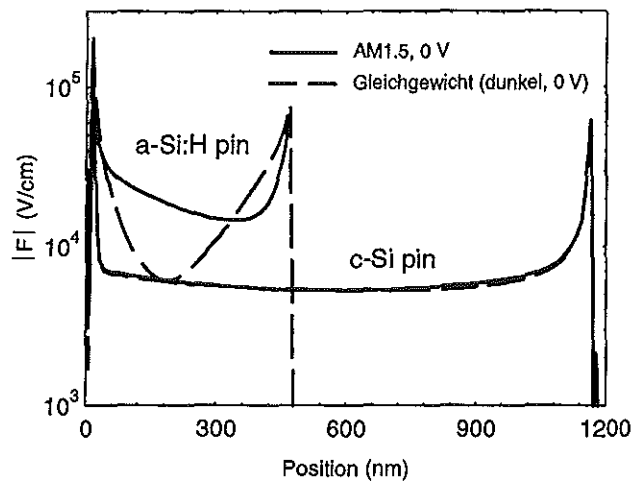


Abb. 7.9: Elektrisches Feld im thermischen Gleichgewicht und unter AM1.5 Beleuchtung für pin Solarzellen mit a-Si:H und c-Si i-Schicht.

Abb. 7.9 zeigt das ortsabhängige elektrische Feld in der i-Schicht für eine pin Solarzelle mit einer a-Si:H ($d=450\text{nm}$) und einer ca. 2.5 mal dickeren c-Si Absorptionsschicht. Im Gleichgewicht (dunkel, 0V) erkennt man für die a-Si:H Zelle eine stark inhomogene Feldverteilung mit einem Minimum um die i-Schichtmitte herum. Ursache dafür sind die zahlreichen geladenen Defektzustände insbesondere am p/i- und i/n-Interface. Diese sorgen für eine Abschirmung des elektrischen Feldes, welches durch die Dotanden in den dotierten Schichten aufgespannt wird, so daß das Feld zur i-Schichtmitte hin kontinuierlich abnimmt (s. auch Kapitel 3 und 4). Beleuchtet man die Zelle, so spalten die Quasi-Fermi-niveaus auf und Defektzustände können teilweise neutralisiert oder sogar umgeladen werden, woraus eine Reduzierung dieses Abschirmeffektes resultiert, so daß das Feld in weiten Bereichen der i-Schicht stark anwächst. Die Verteilung des elektrischen Feldes und damit die Device-Eigenschaften werden bei der amorphen pin Struktur also maßgeblich von der Art der Beleuchtung (Wellenlänge und Intensität) bestimmt.

Für die c-Si pin Diode zeigt die Situation ein anderes Ergebnis. Schon im thermischen Gleichgewicht erkennt man eine über die gesamte i-Schicht homogene Verteilung des elektrischen Feldes, da die Anzahl an (geladenen) Defekten in diesem Material viel geringer ist. An den Interfaces treten keine größeren Bandverbiegungen auf. Bei Beleuchtung beobachtet man dann auch konsequenterweise keine große Änderung, da Umladungseffekte nicht mehr dominant in Erscheinung treten können. Das elektrische Verhalten von c-Si pin Dioden wird deshalb im Gegensatz zu a-Si:H Strukturen nur marginal durch Beleuchtung beeinflusst.

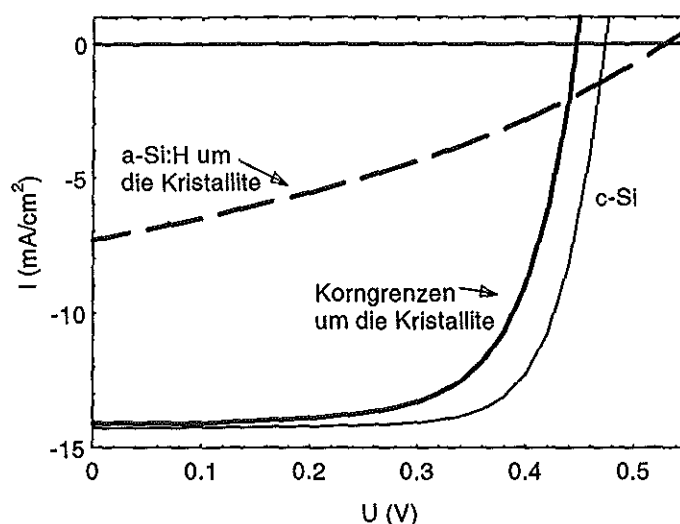


Abb. 7.10: Simuliertes Hellverhalten unter AM1.5 Beleuchtung einer pin Diode unter der Annahme einer c-Si i-Schicht (dünne Linie), a-Si:H-Barrieren zwischen den Kristalliten (dick gestrichelt) und Korngrenzen zwischen den Kristalliten (dicke Linie).

Das Ergebnis der Simulation des I/U -Verhaltens unter AM1.5 Beleuchtung für die Strukturen 7.4a-c ist in Abb. 7.10 gezeigt. Aufgrund der homogenen Feldverteilung über den gesamten Absorptionsbereich weist die c-Si pin Diode einen hohen FF von weit über 70% und ein V_{oc} von 475 mV (dünne Linie). Die Annahme von amorphen Barrieren um die Kristallite herum führt wie schon im Dunkelfall beobachtet zu einer drastischen Verschlechterung der Transporteigenschaften, die zu einer signifikanten Abnahme des Photostroms im Vergleich zur c-Si pin Struktur führt. Aufgrund des kleineren Dunkelstroms ist auch ein größeres V_{oc} zu beobachten, jedoch ist der FF schon nahe an dem Minimum von 25 % (dick gestrichelte Linie). Dieses Verhalten widerspricht den experimentellen Beobachtungen bei $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen (FF = 60 – 70 %). Sind die Kristallite von defektreichen Korngrenzen umgeben, so ergibt sich nahezu keine Verringerung des Kurzschlußstroms. Lediglich die Leerlaufspannung ist aufgrund des höheren Dunkelstroms etwas kleiner, ebenso der FF, so daß sich mit dem Korngrenzenmodell ein I/U -Verhalten unter Beleuchtung ergibt, wie es im Experiment beobachtet wird.

Wie auch schon für den Dunkelfall ist in Abb. 7.11 das simulierte I/U -Verhalten unter AM1.5-Beleuchtung für unterschiedliche Aufteilungen des Bandkantenoffsets am a-Si:H/c-Si-Interface auf das Leitungs- und Valenzband demonstriert. Für gute Solarzelleneigenschaften im Hellen muß die Extraktion sowohl der Löcher als auch der Elektronen aus der i-Schicht gut sein. Befindet sich der Bandkantenoffset in nur einem Band, so ist die Sammlung eines Ladungsträgertyps signifikant beeinträchtigt und nur ein kleiner Kurzschlußstrom sowie Füllfaktor kann beobachtet werden. Eine Verteilung des Bandoffsets auf das Valenz- und Leitungsband ermöglicht eine Sammlung beider Ladungsträgertypen. Deshalb ist eine

drastische Erhöhung des Kurzschlußstroms zu sehen, der jedoch immer noch kleiner ist im Vergleich zu dem Fall wenn keine a-Si:H Barrieren angenommen werden (siehe Abb. 7.10). Diese Simulationen sollen nicht als generelle Aussage über die Verteilung der Bandooffsets an a-Si:H/c-Si - Grenzflächen mißverstanden werden. Vielmehr zeigen die Rechnungen, daß bei Existenz auch von kleinen Bandlückenvariationen zwischen den Kristalliten die Experimente näherungsweise nur reproduziert werden können, wenn der Bandooffset sowohl im Leitungs- als auch Valenzband auftritt. Weitergehende Informationen könnten z.B. über die temperaturabhängigen Bauelementeigenschaften gewonnen werden.

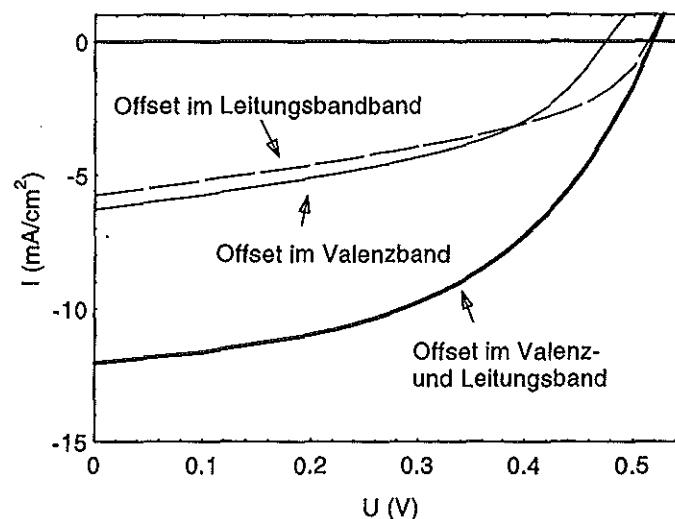


Abb. 7.11: Simuliertes I/U -Verhalten bei AM1.5 Beleuchtung unter Annahme von ' a-Si:H '-Barrieren zwischen den Kristalliten für die Fälle, daß der Offset ganz im Leitungsband (dünn gestrichelt), ganz im Valenzband (dünn durchgezogen) und im Verhältnis 2/3 zu 1/3 auf Leitungs- und Valenzband aufgeteilt angenommen wird.

Um auch unter Beleuchtung den Einfluß von größeren amorphen Bereichen auf den Ladungsträgertransport zu untersuchen, ist in Abb. 7.12a und b die x - und y -Komponente des Photostroms in der Umgebung von mehreren (rautenförmigen) amorphen Bereichen dargestellt. Wie auch im Dunkelfall entsprechen die Graustufen von hell nach dunkel abnehmenden Stromwerten. Die schwarze Farbe im Bild der x -Komponente, die die amorphen Bereiche kennzeichnet, entspricht dabei einem um etwa 2 Größenordnungen kleineren Stromwert. Dieser wird durch die kleinere freie Ladungsträgerdichte aufgrund der größeren Bandlücke in dem 'amorphen' Bereich verursacht. Die Elektronen- und Löcherstromdichten lassen in diesem Bereich einen Gradienten erkennen, was bedeutet, daß die dort generierten Ladungsträger am Transport beteiligt sind. Die dunklen und hellen Bereiche in der Darstellung der y -Komponente entsprechen Strömen in entgegengesetzter Richtung (nach oben und unten) gleichen Betrags. Man beobachtet ein ähnliches Verhalten

wie im Dunkelfall. Weit vor den amorphen Hindernissen liegt in x - Richtung eine homogene Stromverteilung vor, die y - Komponenten schwanken hier um null. Direkt vor den amorphen Bereichen werden die Ladungsträger an der a-Si:H Barriere abgebremst, was zu einer Abnahme der x - Komponente des Photostroms führt und die Elektronen und Löcher diffundieren an den Kanten der Rauten entlang nach oben und unten bis zu den Spitzen (siehe Abb. 7.12b). Dort treten dann wegen dieser zusätzlichen Ladungsträger Stromüberhöhungen in der x - Komponente auf. Hinter dem Hindernis diffundieren die Ladungsträger, die dem amorphen Bereich ausgewichen sind, wieder zusammen und die x - Komponente des Stroms erhöht sich wieder. Aufgrund des kleinen Abstandes der amorphen Bereiche in Abb. 7.12a von ca. 15 nm erkennt man in den Stromverteilungen auch eine gegenseitige Beeinflussung. Der Transport wird auch unter Beleuchtung durch das Umfließen der amorphen Hindernisse nicht signifikant beeinträchtigt. Voraussetzung dafür ist wie auch im Dunkelfall, daß die kristalline Phase eine genügend hohe Leitfähigkeit besitzt, um die hohen Ströme in x-Richtung, die an den Rautenspitzen auftreten, nahezu verlustlos treiben zu können. Daß das Umfließen der amorphen Regionen zu keinen großen Stromverlusten führt, spiegelt sich in der Rekombinationsrate wider. Im Bereich der a-Si:H Barriere zeigen die Simulationen nur einen verschwindend geringen Anstieg der Rekombination.

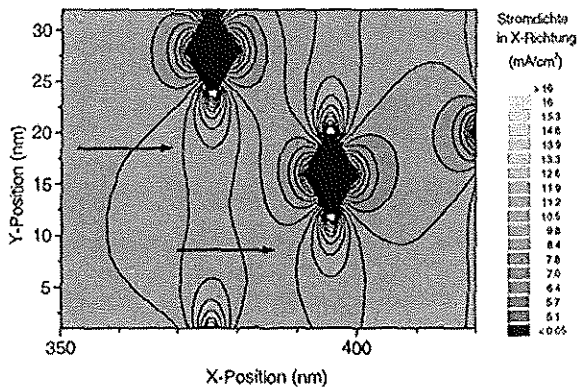


Abb. 7.12a: Ortsabhängige Stromdichte in X-Richtung um (rautenförmige) amorphe Bereiche in einer c-Si Matrix unter AM1.5 Beleuchtung ($U = 0.2 \text{ V}$).

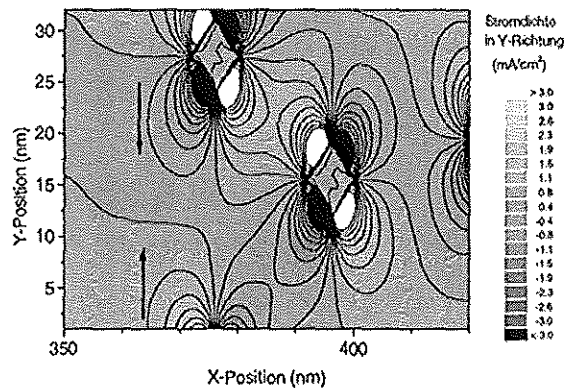


Abb. 7.12b: Ortsabhängige Stromdichte in Y-Richtung der Struktur von Abb. 7.12a unter AM1.5 Beleuchtung ($U = 0.2 \text{ V}$).

Wegen der zunehmenden Bedeutung, die $\mu\text{c-Si:H}$ für den Einsatz z.B. in der Photovoltaik gewinnt, ist ein tieferes Verständnis des Transportverhaltens erforderlich. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welche Art von Transport (drift- oder diffusionskontrolliert) unter AM1.5 Beleuchtung dominant stattfindet. Wyrsch et al. [Wyrsch 98a], die in ihrer Modellvorstellung ebenso von Kristalliten ausgehen, die von Korngrenzen

umgeben sind, kamen durch Messungen der Kapazität von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzellen in Kombination mit spannungsabhängigen Quanteneffizienzmessungen zum Schluß, daß der Transport in den Kristalliten diffusionskontrolliert ist, das Potential über den Korngrenzen abfällt und damit dort driftkontrollierter Ladungsträgertransport stattfindet. Ein wesentlicher Punkt in der Argumentation von Wyrsh et al. [Wyrsh 98a] ist die nur schwache Abnahme der Quanteneffizienz mit zunehmender Vorwärtsspannung, was ebenso bei diffusionskontrollierten pn-Solarzellen beobachtet wird. Um die Frage bezüglich drift- oder diffusionskontrollierter Transport genauer zu untersuchen, zeigt Abb. 7.13 den Photostrom aufgeschlüsselt in Drift- und Diffusionsanteil in einem Ausschnitt der i-Schicht unter der Annahme von defektreichen Korngrenzen um die Kristallite herum ($U = 0$ V). In der etwa 1100 nm dicken i-Schicht wurden 16 nm große Kristallite angenommen. Um besser darzustellen, wo sich die Korngrenzen und die kristallinen Bereiche befinden, ist zusätzlich noch die Rekombinationsrate aufgezeigt, die in den Korngrenzen hohe und in den Kristalliten kleine Werte besitzt. Die dünne durchgezogene Linie stellt den Gesamtphotostrom im Bauelement dar, der wegen Berücksichtigung von nur einer Ortskoordinate an jedem Ort x gleich sein muß. Man kann dem Bild entnehmen, daß über den gesamten Bereich der Photostrom ein Driftstrom ist². Der Diffusionsanteil ist überall positiv und wirkt also dem Photostrom entgegen. Im Bereich der Korngrenzen sind lediglich kleine Fluktuationen zu erkennen. Ursache dafür ist, daß die Korngrenzen wegen der geladenen Defektzustände dort für die Ladungsträger ein Coulombpotential darstellen. Bei z.B. einer negativ geladenen Korngrenze 'spürt' ein Elektron in der Umgebung einer Korngrenze ein repulsives Potential, welches bei der Bewegung des Elektrons auf eine Korngrenze das interne elektrische Feld schwächt und nach Passieren der Korngrenze das elektrische Feld unterstützt. Dies wirkt sich in relativ kleinen Beiträgen dann in einem erhöhten Diffusions- bzw. Driftanteil des Photostroms aus.

²In diesem Kontext ist der Photostrom mit negativem Vorzeichen definiert.

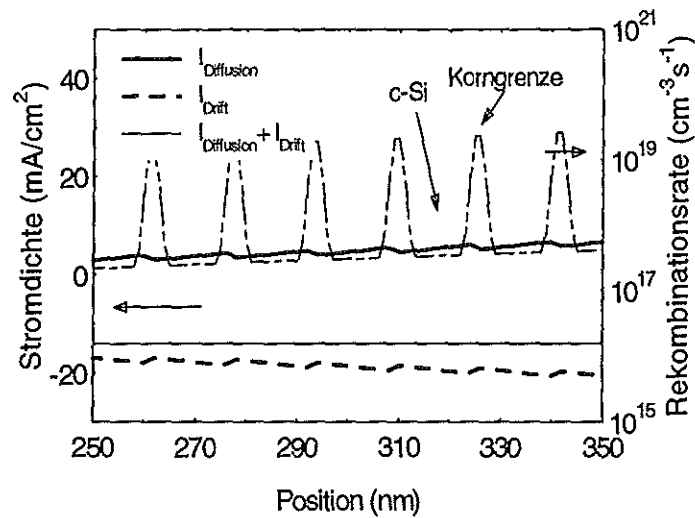


Abb. 7.13: Simulierter Photostrom (dünne Linie) unter AM1.5 Beleuchtung im Kurzschluß ($U = 0 \text{ V}$) aufgeschlüsselt in Drift- (dick gestrichelte Linie) und Diffusionsanteil (dicke Linie) unter der Annahme von Kristalliten, die von defektreichen Korngrenzen umgeben sind. Zur Veranschaulichung der Kristallite und Korngrenzen ist zusätzlich die Rekombinationsrate aufgetragen (dünn gestrichelt).

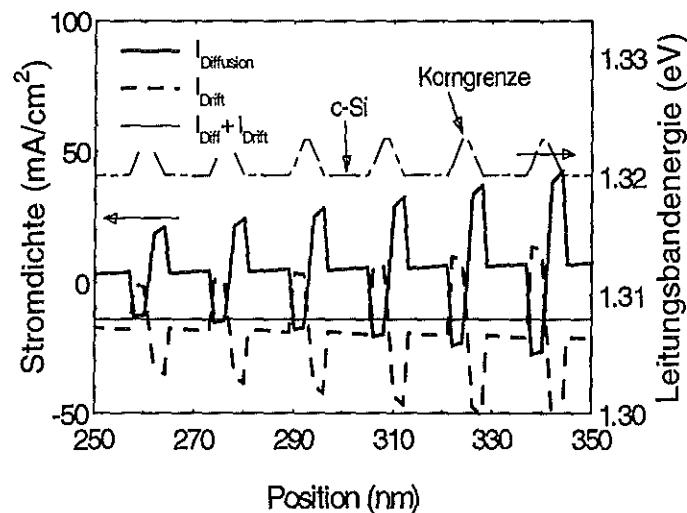


Abb. 7.14: Simulierter Photostrom (dünne Linie) unter AM1.5 Beleuchtung im Kurzschluß ($U = 0 \text{ V}$) aufgeschlüsselt in Drift- (dick durchgezogene Linie) und Diffusionsanteil (dicke Linie) unter der Annahme von Kristalliten, die von defektreichen Korngrenzen mit einem Leitungsbandoffset von $\Delta E = 4 \text{ meV}$ umgeben sind. Zur Veranschaulichung der Kristallite und Korngrenzen ist zusätzlich die Leitungsbandenergie aufgetragen.

Für den Fall, daß am Interface Korngrenze/Kristallit eventuell doch ein kleiner Bandoffset existiert, sind die Drift- (d.h. der Strom, der sich aus dem elektrischen Feld und der Änderung der Ladungsträgeraffinität $d\chi/dx$ als treibende Kraft ergibt) und Diffusionsströme in Abb. 7.14

aufgetragen. In dieser Simulation wurde ein kleiner Offset im Leitungsband von $\Delta E = 4 \text{ meV}$ eingeführt. Zur Lokalisierung der Kristallite und Korngrenzen ist zusätzlich die Leitungsbandenergie aufgetragen. Der Gesamtphotostrom ist wieder mit der dünnen Linie dargestellt. Für die Diffusions- (dicke Linie) und Driftanteile (dicke gestrichelte Linie) ergibt sich auf den ersten Blick im Vergleich zu vorher ein komplett anderes Bild. Man beobachtet große Fluktuationen, die ein Vielfaches des Gesamtphotostroms betragen. Auf den zweiten Blick stellt man aber fest, daß in den Kristalliten der Transport stets driftkontrolliert ist. Lediglich in den Korngrenzen gibt es auch Bereiche, in denen der Diffusionsstrom sich in Richtung des Photostroms bewegt, also der Transport dort diffusionsdominiert ist. Der Grund dafür liegt in einer Beeinflussung des elektrischen Feldes durch den Bandkantenoffset am Übergang Korngrenze/Kristallit. In das effektive elektrische Feld der Halbleitergleichungen geht nicht nur der Gradient des Potentials Ψ ($d\Psi/dx$) ein, sondern auch der Gradient der Ladungsträgeraffinität χ ($d\chi/dx$). Für Elektronen entspricht $d\chi/dx$ der Änderung der Leitungsbandenergie am Korngrenze/Kristallit-Interface. Analog verhält es sich für die Löcher. Obwohl der Offset mit 4 meV relativ gering ist, wird dadurch, daß diese Änderung innerhalb von 1 nm stattfindet, das effektive elektrische Feld stark abgebaut bzw. wechselt sogar sein Vorzeichen (bei elektrischen Feldern in der i-Schicht um 10^4 V/cm (vgl. Abb. 7.9) beträgt das $d\chi/dx$ $4 \times 10^4 \text{ V/cm}$). Dadurch kann also an diesem Interface das eingebaute elektrische Feld überkompensiert werden, so daß der Photostrom durch Diffusion bewerkstelligt werden muß. Dies sind dann die Bereiche, in denen der Diffusionsanteil negativ wird.

Es kann also gefolgert werden, daß unter der Annahme von defektreichen Korngrenzen der Photostrom in den Kristalliten stets driftkontrolliert ist. Dies gilt auch noch unter Vorwärtsspannungen bis zu V_{OC} .

Spannungsabhängige Quanteneffizienz

Im 4. Kapitel wurde gezeigt, daß sich das ortsabhängige Extraktionsvermögen einer pin Diode in der spannungsabhängigen Quanteneffizienz widerspiegelt. Um zu überprüfen, ob das Korngrenzenmodell auch das spektrale Extraktionsvermögen beschreiben kann, wurde die spannungsabhängige Quanteneffizienz einer $1 \mu\text{m}$ dicken $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzelle gemessen und simuliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.15a und b dargestellt. Beim Experiment fallen zwei Charakteristika auf. Die QE nimmt mit zunehmender Vorwärtsspannung über den gesamten betrachteten Spektralbereich nahezu homogen ab, was für eine gleichförmige Abnahme des elektrischen Feldes über der i-Schicht spricht. Ferner beobachtet man bei Vorwärtsspannungen, die weit höher sind als V_{OC} unter AM1.5 Beleuchtung noch eine

Extraktion von Ladungsträgern über den gesamten Spektralbereich. Beide Eigenschaften werden sonst im Falle von amorphen Solarzellen nur für sehr dünne Strukturen mit defektarmem i-Schichtmaterial beobachtet. So liegt bei der $\mu\text{c-Si:H}$ Zelle noch bei $U = 0.6 \text{ V}$ über den gesamten Spektralbereich ein primärer Photostrom vor, wobei V_{OC} ca. 450 mV beträgt.

Das Simulationsergebnis ist in Abb. 7.15b gezeigt. Die Modulation in der QE für $\lambda > 500 \text{ nm}$ wird durch Schichtdickeninterferenzen verursacht, da der Berechnung der optischen Generation ein glattes Schichtsystem zugrunde gelegt wurde und damit kohärente Wellenausbreitung dominant ist. Die gemessene Zelle wurde dagegen auf rauhem TCO abgeschieden, was zum einen das Fehlen der Interferenzstruktur und den etwas höheren Rotresponse bei gleicher i-Schichtdicke im Vergleich zur Simulation erklärt. Wie auch im Experiment liefert die Simulation eine nahezu spektral unabhängige relative Abnahme der QE mit zunehmender Vorwärtsspannung. Auch die relativen Abnahmen von einem Spannungsschritt zum anderen werden quantitativ gut beschrieben. Darüber hinaus ergibt sich auch in der Rechnung noch bei Spannungen weit über dem Wert von V_{OC} ein primärer Photostrom über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich, wie es auch im Experiment beobachtet wird.

Um im Kontext mit der oben diskutierten Frage nach Diffusions- und Driftstromverteilungen zu untersuchen, ob die bei moderaten Vorwärtsspannungen beobachtete schwache spannungsabhängige Abnahme der Sammeleffizienz, die ein Charakteristikum von diffusionskontrollierten pn-Zellen ist [Wyrsh 98b], auch bei Driftzellen beobachtet werden kann, wurde eine kristalline pin Diode (Hamamatsu S5973) vermessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 7.15c. Wie auch bei der $\mu\text{c-Si:H}$ Struktur erkennt man bei kleineren Vorwärtsspannungen ($V < V_{\text{OC}} / 2$) keine signifikante Abnahme der spektralen Empfindlichkeit. Bei höheren Spannungen ist die einsetzende Verringerung der Sammeleffizienz über den Bereich von $400 - 1000 \text{ nm}$ spektral unabhängig. In den Simulationen kann eine ähnlich schwache spannungsabhängige Abnahme der QE durch Verzicht auf die defektreichen Korngrenzen beobachtet werden. Ohne die Defektzustände sind die Rekombinationsverluste geringer und die Extraktion auch bei Vorwärtsspannungen nicht mehr so stark beeinträchtigt. Man erhält so einen primären Photostrom nahezu bis zu Vorwärtsspannungen, die dem eingebauten Potential in der i-Schicht entsprechen ('built-in potential').

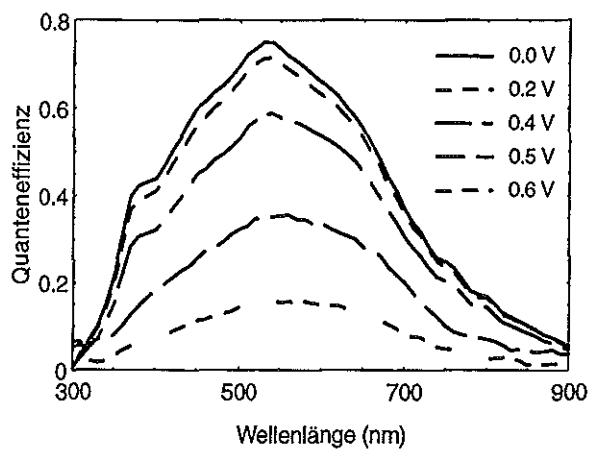


Abb. 7.15a: Gemessene spannungsabhängige Quanteneffizienz für eine $1\mu\text{m}$ dicke $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzelle.

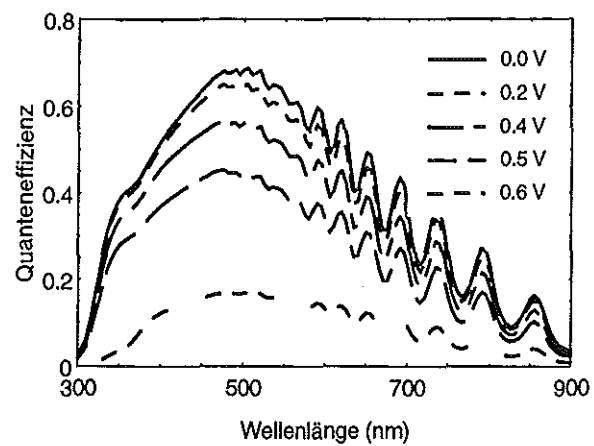


Abb. 7.15b: Simulierte spannungsabhängige Quanteneffizienz unter der Annahme von defektreichen Korngrenzen um die Kristallite für eine $1\mu\text{m}$ dicke pin Struktur.

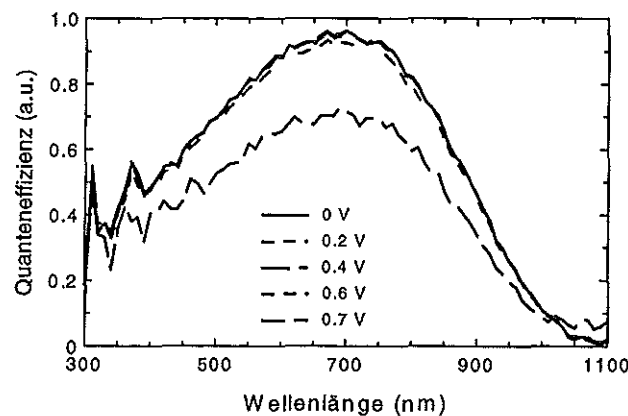


Abb. 7.15c: Gemessene spannungsabhängige Quanteneffizienz für eine ca. $7\mu\text{m}$ dicke c-Si pin Struktur (Hamamatsu S5973).

Neben dem Dunkelverhalten und der I/U -Charakteristik unter AM1.5 Beleuchtung kann also mit der Annahme von defektreichen Korngrenzen um die Kristallite auch das spannungsabhängige Extraktionsvermögen in den Simulationen wiedergegeben werden.

Biaslichtabhängige Quanteneffizienz

Die in Kap. 4.4.3 vorgestellte Methode der biaslichtabhängigen Quanteneffizienzmessung hat sich als sehr nützlich erwiesen, um Informationen über den Ladungszustand und die räumliche Verteilung der Defektzustände zu gewinnen. Bei den amorphen Zellen werden unter dem Einfluß von zusätzlichem Licht Defektzustände mehr im vorderen Teil der Zelle oder homogen in der i-Schicht je nach Wellenlänge umgeladen und verändern damit die

Verteilung des elektrischen Feldes und des Extraktionsvermögens im Vergleich zu dem Fall ohne Biaslicht. Um mehr Einblick in die Defektverteilung in $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden zu erhalten, wurde die spannungsabhängige Quanteneffizienz mit und ohne blauem ($\lambda = 450 \text{ nm}$) und rotem ($\lambda = 650 \text{ nm}$) Biaslicht durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 7.16a dargestellt. Der Photonenfluß des Biaslichts betrug sowohl für rot als auch blau $\Phi_{\text{Bias}} = 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht gegenüber dem Meßstrahl einem um über den Faktor 100 höheren Photonenfluß. Die Meßkurven weisen im Vergleich zu den Messungen an der Zelle von Abb. 7.15a einen reduzierten Blauresponse und eine dadurch verursachte Rotverschiebung des Maximums der spektralen Empfindlichkeit auf. Grund hierfür ist eine aus depositionstechnischen Gründen eingefügte Chromschicht zwischen dem TCO und der p-Schicht, die insbesondere für den blauen Spektralbereich eine sehr hohe Absorption besitzt. Die nicht optimale Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment hat also lediglich optische Gründe, die im folgenden die Interpretation der elektronischen Eigenschaften nicht stören sollen.

Die durchgezogene Linie in Abb. 7.16a entspricht der QE Messung ohne Biaslicht. Wie auch schon bei der Solarzelle in Abb. 7.15a beobachtet man eine nahezu spektral unabhängige Abnahme der QE, die bis zu einer Vorwärtsspannung im Bereich von V_{OC} ($U = 0.5 \text{ V}$) nur ca. 40 % beträgt. Schaltet man ein um den Faktor 100 stärkeres Biaslicht zur Messung ein, sieht man unabhängig von der Wellenlänge des Biaslichts keine Änderung des Extraktionsvermögens. Die Kurven liegen alle aufeinander. Würden im Bereich des p/i-Interfaces viele positiv geladene Defektzustände vorliegen, so wäre bei blauem Biaslicht deren Neutralisation bzw. Umladung zu erwarten, die einen verbesserten Rotresponse zu Folge hätte. Insbesondere unter hohen Vorwärtsspannungen, wenn das interne elektrische Feld geschwächt ist, müßten Umladungsvorgänge von Defektzuständen entscheidenden Einfluß auf das Bauelementverhalten ausüben. Unter zusätzlichem Rotbiaslicht müßte bei Existenz von vielen geladenen Defektzuständen im Volumen die Blau-Grün-Extraktion im Vergleich zum Fall ohne Biasbeleuchtung verbessert werden. Die Tatsache, daß weder im Kurzschlußfall noch unter 0.5 V Vorwärtsspannung eine signifikante Änderung der Quanteneffizienz sowohl unter roter als auch blauer Biasbeleuchtung beobachtet werden kann, deutet darauf hin, daß in der i-Schicht keine größere Anzahl an geladenen Defektzuständen vorhanden sein kann.

Die Simulation der biaslichtabhängigen Quanteneffizienz unter der Annahme von defektreichen Korngrenzen um die Kristallite kann dieses Verhalten sehr gut reproduzieren (Abb. 7.16b). Das Biaslicht hat nur einen marginalen Einfluß auf die spektrale Empfindlichkeit sowohl im Kurzschlußfall als auch bei 0.5 V Vorwärtsspannung..

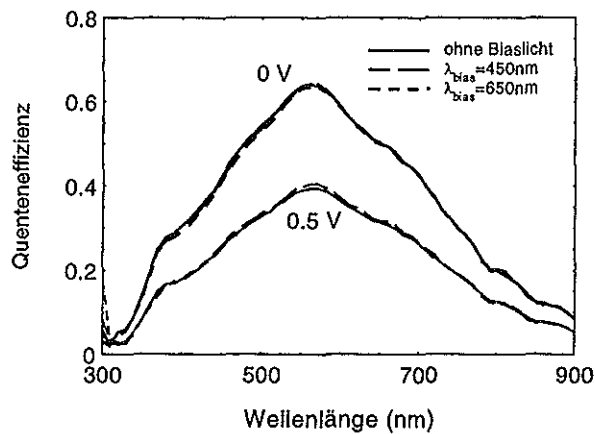


Abb. 7.16a: Gemessene QE einer $1\mu\text{m}$ dicken $\mu\text{c-Si:H}$ pin Diode mit und ohne zusätzlicher Biasbeleuchtung ($\Phi_{\text{Bias}} = 10^{16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) unterschiedlicher Wellenlänge

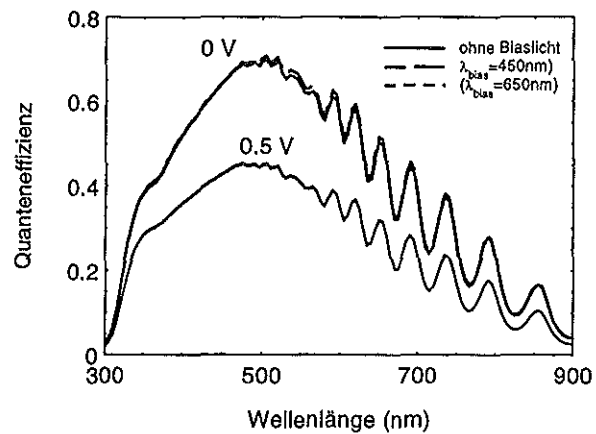


Abb. 7.16b: Simulierte QE mit und ohne Biaslicht ($\Phi_{\text{Bias}} = 10^{16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) unter Annahme von defektreichen Korngrenzen um die Kristallite für eine $1\mu\text{m}$ dicke Struktur.

7.4 Einfluß des p/i-Interfaces auf das I/U-Verhalten von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden

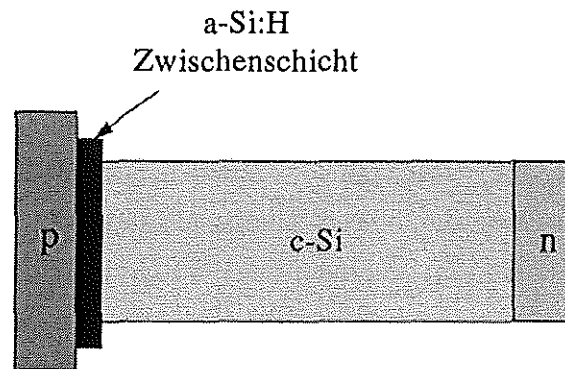


Abb. 7.17: Schematische Struktur der pin Diode mit amorpher Pufferschicht zwischen der amorphen p- und der kristallinen i-Schicht.

Im vorhergehenden Kapitel konnte durch Vergleich von experimentellen und simulierten Strom-Spannungscharakteristiken eine mögliche Defekt- und Mikrostruktur von i-Schichten aus mikrokristallinem Silizium, die in pin Solarzellen implementiert sind, gefunden werden. Bei Verwendung von amorphen p-Schichten kann bei einer Depositionsreihenfolge p-i-n zu Beginn der Abscheidung der intrinsischen $\mu\text{c-Si:H}$ Absorberschicht auf der amorphen p-Schicht je nach Depositionsbedingungen der erste Bereich der i-Schicht amorph wachsen.

So haben Flückinger et al. [Flückinger 93] von einem erhöhten V_{OC} und einem leicht reduzierten FF berichtet, wenn die $\mu\text{c-Si:H}$ i-Schicht auf eine amorphe p-Schicht statt auf einer mikrokristallinen deponiert wird. Um zu untersuchen, ob und inwieweit eine dünne amorphe Zwischenschicht zwischen der p- und der $\mu\text{c-Si:H}$ i-Schicht das Deviceverhalten beeinflusst, soll im folgenden Abschnitt das I/U-Verhalten im Dunkeln und unter AM1.5 Beleuchtung für verschiedene Dicken dieser Zwischenschicht untersucht werden. Abb. 7.17 zeigt schematisch die numerisch modellierte pin Struktur mit einer amorphen Zwischenschicht.

Dunkelkennlinien

Zunächst soll der Einfluß einer a-Si:H Zwischenschicht auf das Dunkelverhalten studiert werden. Die Simulationsergebnisse für Dicken der Zwischenschicht von 0, 7, 15, 30 nm sind in Abb. 7.18 dargestellt. Mit wachsender Dicke des a-Si:H Buffers beobachtet man eine zunehmende Reduktion des Dunkelstroms vor allem für höhere Vorwärtsspannungen. Dabei kann auch eine zunehmende S-Form der Dunkelkennlinie beobachtet werden. Ein Vergleich mit dem Dunkelverhalten einer 455 nm dicken a-Si:H pin Solarzelle verdeutlicht eine mit wachsender Bufferschichtdicke Annäherung der Dunkelcharakteristik an das Verhalten von Dioden mit amorpher i-Schicht zunächst für Spannungen > 0.3 V. Dies ist auch einsichtig, da sich im Grenzfall für eine Dicke der Zwischenschicht, die der i-Schichtdicke entspricht, sich ein 'amorphes' Verhalten einstellen muß. Für Spannungen < 0.3 V stellt sich erst für sehr dicke a-Si:H Zwischenschichten (> 50 nm) eine Veränderung des Kurvenverlaufs in Richtung des amorphen Verhaltens ein.

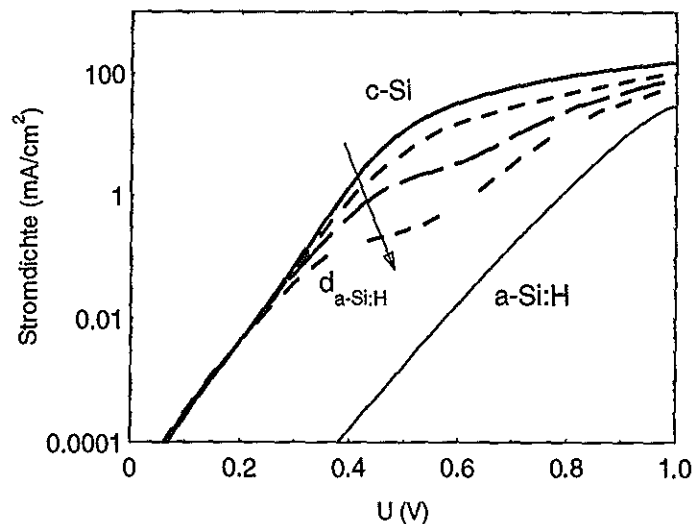


Abb. 7.18: Simulierte Dunkelkennlinien der Struktur in Abb. 7.17 unter Berücksichtigung einer amorphen Bufferschicht mit den Dicken 0, 7, 15 und 30 nm. Zum Vergleich ist die Dunkelkennlinie einer 455 nm dicken a-Si:H pin Diode gezeigt.

Eine Erklärung dieses Verhaltens liegt im spannungsabhängigen Rekombinationsverhalten als Funktion der Bufferschichtdicke. In Abb. 7.19 ist deshalb die ortsabhängige Rekombinationsrate für die Strukturen ohne und mit einer 30 nm dicken amorphen Zwischenschicht für zwei Vorwärtsspannungen $U = 0.2 \text{ V}$ und $U = 0.6 \text{ V}$ aufgetragen, bei denen in Abb. 7.18 einmal kein Unterschied bzw. ein großer Unterschied im Dunkelstrom zu sehen ist. Bei kleiner Vorwärtsspannung findet die Hauptrekombination im Volumen der i-Schicht statt. Dies ist unabhängig von der Existenz eines dünnen a-Si:H Buffers am p/i-Interface, d.h. die Dunkelströme bei diesen Spannungen sind sehr ähnlich. Bei hohen Vorwärtsspannungen ($U = 0.6 \text{ V}$) beobachtet man bei der Struktur ohne Buffer ein Schieben des Hauptrekombinationsgebietes vom Bulk in den Bereich des p/i-Interfaces, d.h. der Dunkelstrom wird maßgeblich durch Rekombination von Ladungsträgern am Interface bestimmt (vgl. Kap. 7.3, Dunkelkennlinien). Befindet sich im Interfacebereich eine amorphe Schicht, so zeigen die Rechnungen zunächst über den gesamten Zellenbereich eine reduzierte Rekombinationsrate, d.h. der Dunkelstrom ist geringer. Der Grund ist einsichtig, wenn man das spannungsabhängige Verhältnis von Interface- zu Volumenrekombination näher betrachtet. Bei kleiner Vorwärtsspannung wird die Hauptrekombination vom Volumen getragen. Im Bereich des p/i-Interfaces beobachtet man sogar eine um bis zu 2 Größenordnungen kleinere Rekombination als im Volumen. Als Folge der größeren Bandlücke der Zwischenschicht sind am p/i-Interface um Größenordnungen weniger freie Ladungsträger vorhanden, die über die dort vorhandenen Interfacezustände eine hohe Rekombination und damit einen höheren Dunkelstrom initiieren könnten. Zum anderen wird der Serienwiderstand durch die um Größenordnungen geringere Leitfähigkeit in der amorphen Schicht erhöht, so daß nicht genügend Löcher injiziert werden können, um die Rekombination im i-Schichtvolumen zu unterstützen. Das Dunkelverhalten kann also folgendermaßen erklärt werden:

Bei kleinen Vorwärtsspannungen, wenn die Hauptrekombination im Volumen stattfindet, hat die amorphe Zwischenschicht keinen Einfluß und das Dunkelverhalten gleicht dem einer Struktur ohne amorphe Schicht, da die Volumenrekombinationsrate nahezu nicht beeinflusst wird. Bei höheren Spannungen, bei denen der Dunkelstrom durch die Rekombination am p/i-Interface bestimmt wird, wirkt amorphes Material am p/i-Interface Bereich als 'Rekombinationsbremse' und führt damit zu einem kleineren Dunkelstrom im Vergleich zur Struktur ohne Zwischenschicht. Ist der a-Si:H Zwischenlayer dick genug, um einen Effekt auf die Rekombinationsrate im Bulk zu haben, sinkt auch der Dunkelstrom bei kleineren Vorwärtsspannungen $< 0.3 \text{ V}$ in Richtung des Wertes für amorphe Dioden.

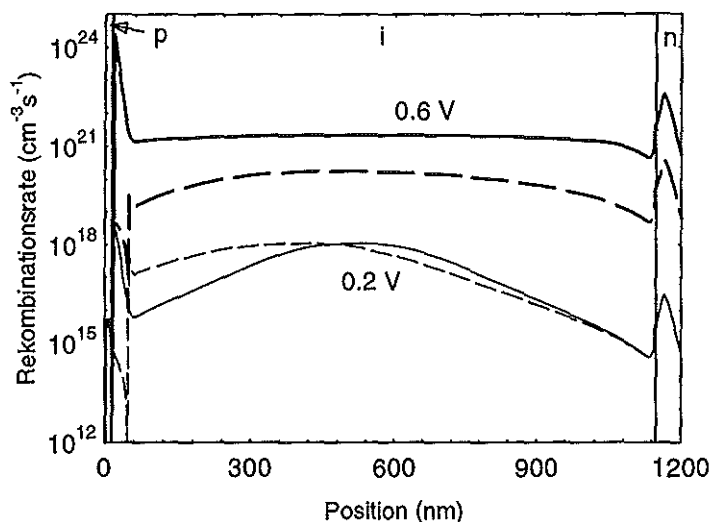


Abb. 7.19: Ortsabhängige Rekombinationsrate in der Struktur in Abb. 7.17 für den Fall ohne und mit einer amorphen Zwischenschicht ($d_i = 30 \text{ nm}$) bei $U = 0.2 \text{ V}$ und $U = 0.6 \text{ V}$.

Über die Dunkelcharakteristik von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen mit unterschiedlich dicken a-Si:H Zwischenschichten gibt es auch experimentelle Ergebnisse. Siebke und Mitarbeiter [Siebke 98] konnten die Wachstumsbedingungen der $\mu\text{c-Si:H}$ i-Schicht auf einer amorphen p-Schicht durch Variation der Depositionsparameter so beeinflussen, daß ein dünner amorpher Buffer mit variabler Dicke gewachsen werden konnte. Auch sie fanden in Übereinstimmung mit den hier gezeigten Simulationen mit wachsender Dicke des Buffers einen zunehmend ausgeprägten S-Form-Charakter der Dunkelkennlinie.

Hellkennlinien unter AM1.5 Beleuchtung

Der Einfluß des amorphen Materials am p/i-Interface auf das Dunkelverhalten spiegelt sich auch in den Hellkennlinien wider. In Abb. 7.20 sind die I/U-Charakteristika unter AM1.5 Beleuchtung für verschiedene amorphe Zwischenschichtdicken dargestellt. Bei einer Dicke von 7 nm ergeben die Simulationen einen signifikanten Anstieg der Leerlaufspannung aufgrund des niedrigeren Dunkelstroms, so daß der Wirkungsgrad trotz eines leicht reduzierten FF ansteigt. Mit zunehmender Zwischenschichtdicke nimmt wegen des abnehmenden Dunkelstroms V_{OC} kontinuierlich weiter zu, jedoch bricht der FF zugleich drastisch ein. Ursache ist der zunehmende Serienwiderstand aufgrund der hohen Bandlücke des amorphen Buffers. Bei der Struktur mit einem 30 nm dicken Buffer spiegelt sich die S-Form der Dunkelkennlinie auch im Hellverlauf wider.

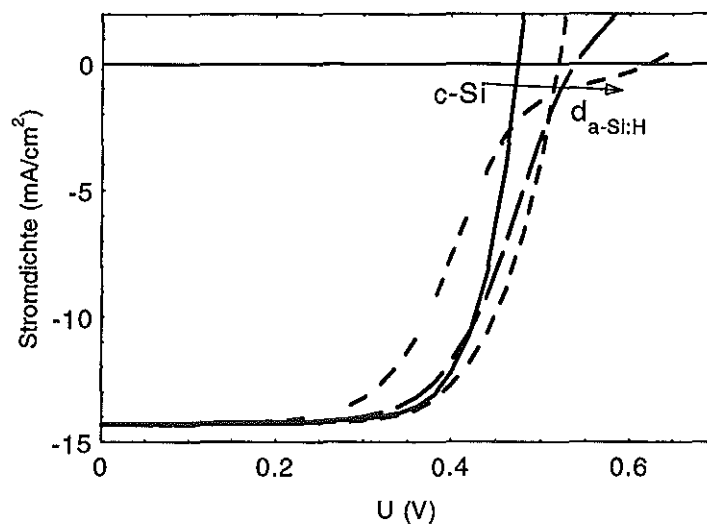


Abb. 7.20: Simulierte Hellkennlinien unter AM1.5 Beleuchtung der Struktur von Abb. 7.17 unter Berücksichtigung einer amorphen Bufferschicht mit den Dicken 0, 7, 15 und 30 nm.

Auch der Trend des Hellkennlinienverhaltens als Funktion der Bufferdicke ist in den Simulationen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [Siebke 98].

Zusammenfassung

Aus dem Vergleich der Simulationen mit den Experimenten sowohl der Dunkel- und Hellkennlinien als auch der spannungsabhängigen Quanteneffizienz mit und ohne Biasbeleuchtung von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzellen kann auf folgende Mikrostruktur geschlossen werden:

- Das mikrokristalline Silizium besteht aus kristallinen Körnern, die lediglich von defektreichen Korngrenzen umgeben sind, die für die Ladungsträger Trapping- und Rekombinationszentren darstellen.
- Amorphe Phase kann nicht dominant um die Kristallite herum angeordnet sein, da die daraus resultierenden Potentialbarrieren die experimentell beobachteten hohen Stromdichten im Dunkeln sowie auch unter Beleuchtung nicht ermöglichen könnten. Aus den 2D Simulationen geht hervor, daß eine Anordnung der amorphen Phase in Form von größeren Clustern den elektrischen Transport nur unwesentlich stören, da diese umflossen werden können. Darüber hinaus könnte a-Si:H auch zwischen den 'kristallinen' Kolumnen angeordnet sein.
- Die Dichte an geladenen Defektzuständen ist im Vergleich zu a-Si:H reduziert.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht detailliert die optoelektronischen Eigenschaften von pin Dünnschichtbauelementen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium für den Einsatz in der Photovoltaik und Sensorik. Anhand des Verhaltens einer a-Si:H pin Solarzelle bei verschiedenen Temperaturen und Beleuchtungsverhältnissen (Intensität und Wellenlänge) wird mit Hilfe von fundierter numerischer Bauelementmodellierung der Einfluß der Defektverteilung in der i-Schicht und deren Umladungsverhalten im Nichtgleichgewichtszustand analysiert und erklärt. Das gewonnene Verständnis wird dann bei der Untersuchung von neueren Materialien als Absorberschicht, wie amorphe Silizium-Germanium-Legierungen (a-SiGe:H) und mikrokristallines Silizium verwendet. Der Einsatz von a-SiGe:H als Absorbermaterial bietet die Möglichkeit, die Bandlücke als Funktion des Ortes zu variieren. Neben den optischen Eigenschaften werden auch signifikante Unterschiede im elektronischen Verhalten für verschiedene Bandlückengradierungen gefunden. Aus dem Vergleich des experimentell bestimmten Strom-Spannungsverhaltens von Probenserien mit numerisch simulierten Daten geht hervor, daß insbesondere die räumliche Verteilung der Defektzustände als Funktion des Bandlückendesigns in der i-Schicht sich drastisch unterscheidet und maßgeblich das Transport- und Rekombinationsverhalten der Bauelemente beeinflußt. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen ist es gelungen, eine Bandgradierung zu entwickeln, die im Vergleich zu einer Referenzstruktur, die bisher am Forschungszentrum Jülich erfolgreich als Bottomzelle in Stapelsolarzellen eingesetzt wird, ein erhöhtes Extraktionsvermögen von photogenerierten Ladungsträgern und eine geringere Lichtalterung aufweist. Die theoretische Vorhersage ('predicted power') konnte auch im Experiment bestätigt werden. a-SiGe:H ist wegen seiner optoelektronischen Eigenschaften nicht nur für photovoltaische, sondern auch für sensorische Anwendungen geeignet. Mit Hilfe der Bauelementmodellierung wird die Funktionsweise eines Farbsensors auf Basis einer p-i-i-n Struktur mit einem speziellen Bandlückendesign dargestellt und die spannungsabhängige orts aufgelöste Ladungsträgersammlung diskutiert. Ferner wird mit Hilfe zweidimensionaler Simulationsrechnungen das optoelektronische Verhalten von a-SiGe:H pin Solarzellen charakterisiert, deren Kontaktschichten eine laterale Dickenmodulation aufweisen, die beispielsweise durch eine holographische Laserstrukturierung realisiert werden kann. Die Simulationen zeigen, daß sich im Vergleich zu einer planaren Struktur eine lateral inhomogene Ladungsträgergeneration und Verteilung der elektrischen Feldstärke einstellt. Insbesondere die elektronischen Eigenschaften lassen sich auch auf Zellstrukturen übertragen,

die auf einem rauhen TCO-Substrat deponiert werden. Darüber hinaus werden pin Dioden mit mikrokristalliner Absorberschicht untersucht, die sich in ihrem optoelektronischen Verhalten von den amorphen Strukturen insbesondere hinsichtlich der Defektstruktur stark unterscheiden. Mit Hilfe der numerischen Bauelementmodellierung in Kombination mit einer Vielzahl von experimentellen Ergebnissen (Dunkel-, Hellverhalten, spannungs- und biaslichtabhängige Quanteneffizienz) konnte eine mögliche Mikrostruktur von $\mu\text{c-Si:H}$ gefunden werden, die im wesentlichen von kristallinen Bereichen mit defektreichen Korngrenzen dominiert wird. Als weiteres Ergebnis folgt, daß eine amorphe Phase in $\mu\text{c-Si:H}$ nur zwischen den kristallinen Säulen oder in Form von Clustern im Material verteilt ist, welche den elektrischen Transport nicht signifikant beeinflußt.

Ausblick

Die numerische Bauelementsimulation eröffnet Möglichkeiten zur Studie von Dünnschichtbauelementen und liefert im Vergleich mit experimentellen Daten ein tieferes Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften. Die Modellierung ist somit ein Werkzeug, das zur gezielten Optimierung z.B. von Solarzellen und Entwicklung innovativer Bauelementstrukturen eingesetzt werden kann.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß das Bauelementverhalten von a-SiGe:H pin-Solarzellen entscheidend durch eine Bandlückengradierung beeinflusst wird, was zusammen mit Erkenntnissen aus der numerischen Modellierung zu einem verbesserten Bandlückendesign im Hinblick auf Langzeitstabilität geführt hat. Dieses gefundene Design hängt stark von der Defektdichte im Material als Funktion der Bandlücke ab. Da in jüngster Zeit eine signifikante Reduktion der Defektdichte von a-SiGe:H insbesondere für Material mit einer Bandlücke < 1.5 eV durch Modifikation der Prozeßparameter (Disilan statt Silan und eine hohe Wasserstoffverdünnung während der Deposition) erzielt wurde [Lundszien 97], müssen in der Zukunft weitere numerische Untersuchungen mit diesem optimierten Material in engem Zusammenspiel mit experimentell realisierten Strukturen erfolgen. Dies bezieht auch eine weitere Erhöhung der Leerlaufspannung durch eine Einführung einer Pufferschicht höherer Bandlücke am p/i-Interface ein, in Anlehnung an Ergebnisse aus der a-Si:H Solarzellenentwicklung [Rech 97]. Für eine weitere Verbesserung des stabilisierten Wirkungsgrades ist zudem noch ein tieferes Verständnis des Degradationsverhaltens von a-SiGe:H Solarzellen erforderlich. Ausgangspunkt dafür wäre die Kenntnis der Defektverteilung und -ladung in Einzelschichten als Funktion der Beleuchtungsdauer, wie sie z.B. durch den Vergleich von simulierten und gemessenen PDS - und CPM - Spektren gewonnen werden könnten. Die simulierten biaslichtabhängigen Quanteneffizienzen sowohl von den a-SiGe:H-Solarzellen nach Lichtalterung als auch der farbselektiven p-i-i-n Dioden haben sich im Vergleich zum Experiment als zu sensitiv bezüglich der Intensität herausgestellt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Dichte an geladenen Defekten in den Simulationen etwas überschätzt wird. Auch hier müßte durch weitere Untersuchungen der Defektstruktur von a-Si:H Legierungen z.B. mittels CPM und PDS unter besonderer Berücksichtigung der Bauelementeigenschaften durchgeführt werden, um eine noch bessere numerische Beschreibung zu ermöglichen.

Desweiteren wären zur Untermauerung des bislang nur theoretisch untersuchten optoelektronischen Verhaltens von periodisch lateral-strukturierten Solarzellen experimentelle Charakterisierungen an realisierten Strukturen nötig.

Weitere Einblicke in das Transport und Rekombinationsverhalten von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden könnten durch einen Vergleich des experimentellen und simulierten temperaturabhängigen Bauelementverhaltens gewonnen werden, wodurch eine Abschätzung darüber, inwieweit Potentialbarrieren aufgrund von Bandoffsets am Transport beteiligt sind, ermöglicht würde. Somit könnten weitere Rückschlüsse auf eine Mikrostruktur gezogen werden. Ein weiterer wichtiger Punkt für zukünftige Arbeiten wäre die Einbeziehung von amorphen Rändern bzw. defektreichen Gebieten um die Kolumnen herum in die numerische Beschreibung mittels dem 2-dimensionalen Modell. Auf diese Weise könnte beispielsweise der Einfluß der Kolumnenbreite sowie die Defektdichte an den Kolumnengrenzen auf den elektrischen Transport in Wachstumsrichtung studiert werden.

Literaturverzeichnis

- [Aljishi 86] S. ALJISHI, Z.E. SMITH, D. SLOBODIN, J. KOLODZEY, V. CHU, R. SCHWARZ, S. WAGNER, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **70**, 269 (1986)
- [Alonso 93] M.C. ALONSO, F. FABERO, F. CHENLO, Proc. 11th Photovoltaic Solar Energy Conference, 738 (1993)
- [Araya 86] R.R. ARAYA, A. CATALANO, R.S. OSWALD, *Amorphous silicon p-i-n solar cells with graded interface*, Appl. Phys. Lett. **49**, 1089 (1986)
- [Ashida 90] Y. ASHIDA, N. ISHIGURO, H. TANAKA, M. KOYAMA, K. MIYACHI, N. FUKUDA, A. NITTA, Tech. Dig. Int' PVSEC-5 363 (1990)
- [Baba 95] T. BABA, M. SHIMA, T. MATSUYAMA, S. TSUGE, K. WAKISAKA, S. TSUDA, *9.2 % efficiency thin-film polycrystalline silicon solar cell by a novel solid phase crystallization method*, Proc. 13th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1708 (1995)
- [Bauer 88] G.H. BAUER, C.E. NEBEL, H.-D. MOHRING, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **118**, 679 (1988)
- [Bar-Yam 86] Y. BAR-YAM, D. ADLER, J.D. JOANNOPOULOS, *Structure and electronic states in disordered systems*, Phys. Rev. Lett., **57**, 467 (1986)
- [Beck 96] N. BECK, J. MEIER, J. FRIC, Z. ZEMES, A. PORUBA, R. FLÜCKINGER, J. POHL, A. SHAH, M. VANECEK, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 903 (1996)
- [Berkel 92] C. VAN BERKEL, *Amorphous-silicon thin-film transistors: physics and properties*, in *Amorphous and microcrystalline semiconductor devices II*, ed. by J. Kanicki, Artech House Boston London (1992)
- [Block 94] M. BLOCK, D. BONNET, *Effect of a step in the conduction band at the in-interface in p-a-SiC:H - i-a-SiGe:H - n-a-Si:--H solar cells*, Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1280 (1994)
- [Böhmer 95] E. BÖHMER, *Analyse der TCO/p-Grenzfläche von Solarzellen aus amorphem Silizium mittels Photoelektronen-Spektroskopie*, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1995)
- [Brüggemann 98] R. BRÜGGEMANN, A. HIERZENBERGER, P. REINIG, M. ROJAHN, M.B. SCHUBERT, S. SCHWEIZER, H.N. WANKA, I. ZRINCAK, *Electronic and optical properties of hot-wire-deposited microcrystalline silicon*, J. Non-Cryst. Solids **227 - 230**, 982 (1998)

- [Burckhardt 66] C.B. BURCKHARDT, *Diffraction of a plane wave at a sinusoidally dielectric grating*, J. Opt. Soc. Am. **56** (11), 1502 (1966)
- [Caputo 96] D. CAPUTO, F. IRRERA, F. PALMA, S.R. RACHELE, M. TUCCI, *Amorphous silicon optical spectrum analyser for the visible range*, J. Non-Cryst. Solids **198 - 200**, 1172 (1996)
- [Carius 97] R. CARIUS, F. FINGER, U. BACKHAUSEN, M. LUYSBERG, P. HAPKE, L. HOUBEN, M. OTTE, H. OVERHOF, *Electronic properties of microcrystalline silicon*, Materials Research Society Symposium Proceedings, (1997)
- [Carius 98] R. CARIUS, H. STIEBIG, F. SIEBKE, J. FÖLSCH, *DEFECT DISTRIBUTIONS IN A-Si_xGe_{1-x}:H*, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 432 (1998)
- [Chevallier 77] J. CHEVALLIER, H. WIEDER, A. ONTON, C.R. GUARNIERI, *Optical properties of amorphous SiGe:H alloys prepared by r.f. glow discharge*, Solid State Communications **24** 867 (1977)
- [Chittick 69] R.C. CHITTICK, J.H. ALEXANDER, H.F. STERLING, *The preparation and properties of amorphous silicon*, S. J. Electrochem. Soc.: Solid state science, **116** (1), 77 (1969)
- [Cohen 69] M.H. COHEN, H. FRITZSCHE, S.R. OVSHINSKY, Phys. Rev. Lett. **22**, 1065 (1969)
- [Cuniot 88] M. CUNOT, Y. MARFAING, *Energy band diagram of the a-Si:H/c-Si interfaces as determined by internal photoemission*, Philos. Mag. B **57**, 291 (1988)
- [Diehl 98] F. DIEHL, M. SCHEIB, B. SCHRÖDER, H. OECHSNER, *Enhanced optical absorption in hydrogenated microcrystalline silicon: an absorption model*, J. Non-Cryst. Solids, **227 - 230**, 973 (1998)
- [Eickhoff 95] TH. EICKHOFF, H. STIEBIG, W. REETZ, B. RECH, H. WAGNER, *Temperature dependence of a-Si:H solar cell parameters - experiments and numerical simulations*, Proc. 13th. E.C Photovoltaic Solar Energy Conference, Nizza, 238 (1995)
- [Eickhoff 96a] T. EICKHOFF, private Mitteilung (1996)
- [Eickhoff 96b] T. EICKHOFF, private Mitteilung (1996)
- [Evangelisti 85] M.F. EVANGELISTI, J. Non-Cryst. Solids **77**, 969 (1985)
- [Finger 97] F. FINGER, P. HAPKE, M. LUYSBERG, R. CARIUS, H. WAGNER, M. SCHEIB, *Growth and structure of microcrystalline silicon prepared with glow discharge at various plasma excitation frequencies*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **452**, 725 (1997)

- [Finger 98] F. FINGER, J. MÜLLER, C. MALTEN, H. WAGNER, *Gelectronic states in microcrystalline silicon*, Phil. Mag. **B 77** (3) (1998)
- [Furukawa 88] S. FURUKAWA, T. MIYASATO, *Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H*, Phys. Rev. **B, 38** (8) 5726 (1988)
- [Flückinger 93] R. FLÜCKINGER, J. MEIER, H. KEPPNER, M. GÖTZ, A. SHAH, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 839 (1993)
- [Fölsch 95] J. FÖLSCH, F. FINGER, T. KULESSA, F. SIEBKE, W. BEYER, H. WAGNER, *Improved ambipolar diffusion length in a-Si_{1-x}Ge_x:H alloys for multi-junction solar cells*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **377**, 517 (1995)
- [Fölsch 97] J. FÖLSCH, D. LUNDSZIEN, F. FINGER, H. STIEBIG, J. ZIMMER, C. BENEKING, S. WIEDER, H. WAGNER, *Stability investigations of a-Si:H/a-SiGe:H tandem solar cells*, PROC. OF 14th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference. 601 (1997)
- [Fortman 96] C. FORTMAN, I. SHIMIZU, *Prospects for utilizing low temperature amorphous to crystalline phase transformation to define circuit elements; a new frontier for very large scale integrated technology*, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 1146 (1996)
- [Guha 88] S. GUHA, J. YANG, A. PAWLIKIEWICZ, T. GLATFELDER, R. ROSS, S.R. OVSHINSKY, Proc. of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, NV, 79 (1988)
- [Guha 89] S. GUHA, J. YANG, A. PAWLIKIEWICZ, T. GLATFELDER, R. ROSS, S.R. OVSHINSKY, *Band-gap profiling for improving the efficiency of amorphous silicon alloy solar cells*, Appl. Phys. Lett. **54**, 2330 (1989)
- [Hack 85] M. HACK, M. SHUR, *Physics of amorphous silicon alloy p-i-n solar cells*, J. Appl. Phys. **58** (2), 997 (1985)
- [Hack 92] M. HACK, H.C. TUAN, *Physics and applications of amorphous-silicon high-voltage transistors*, in *Amorphous and microcrystalline semiconductor devices II*, .ed. by J. Kanicki, Artech House Boston London (1992)
- [Hapke 95] P. HAPKE, *VHF-Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium (μ c-Si:H): Einfluß der Plasmaanregungsfrequenz auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften*, Dissertation RWTH Aachen (1995)
- [Harder 98] N. HARDER, *Elektrischer Transport in dotierten und undotierten mikrokristallinen Siliziumschichten*, Diplomarbeit Universität Leipzig (1998)
- [Hecht 87] E. HECHT, *Optics*, Addison-Wesley (1987)

- [Heintze 93] M. HEINTZE, W. WESTLAKE, P.V. SANTOS, *Surface controlled plasma deposition and etching of silicon near the chemical equilibrium*, J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 985 (1993)
- [Heintze 94] M. HEINTZE, P.V. SANTOS, C.E. NEBEL, M. STUTZMANN, *Lateral structuring of silicon thin films by interference crystallization*, Appl. Phys. Lett. **64**, 3148 (1994)
- [Hishikawa 97] Y. HISHIKAWA, T. KINOSHITA, M. SHIMA, M. TANAKA, S. KIYAMA, S. TSUDA, S. NAKANO, *Optical confinement and optical losses in high-efficiency a-Si solar cells*, Proc. of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 615 (1997)
- [Houben 95] L. HOUBEN, *Strukturelle Eigenschaften von mikrokristallinem Silizium im Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum*, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1995)
- [Houben 98a] L. HOUBEN, M. LUYSEBERG, P. HAPKE, R. CARIUS, F. FINGER, H. WAGNER, *Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth*, Phil. Mag. A **77**(6), 1447 (1998)
- [Houben 98b] L. HOUBEN, *Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale der Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen*, Dissertation, RWTH Aachen (1998)
- [Ioffe 60] A.F. IOFFE, A.R. REGEL, PROG. SEMICON. **4**, 237 (1960)
- [Itoh 87] K. ITOH, H. MATSUMOTO, T. KOBATA, A. FUJISHIMA, *Determining height of a leaky Schottky barrier existing in the junction between SnO₂ and a highly doped p-type amorphous SiC by using the pulsed laser-induced transient photopotential technique*, Appl. Phys. Lett. **51** (21) 1685 (1987)
- [Iqbal 83] Z. IQBAL, F.-A. SAROTT, S. VEPREK, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 2005 (1983)
- [Kalkan 97] A.K. KALKAN, S.J. FONASH, *Control of enhanced optical absorption in μ c-Si*, in Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (1997)
- [Kaspar 73] F.G. KASPAR, *Diffraction by thick, periodically stratified gratings with complex dielectric constant*, J. Opt. Soc. Am. **63** (1), 37 (1973)
- [Kurata 82] M. KURATA, *Numerical analysis for semiconductor devices*, Lexington Books (1982)
- [Knipp 97] D. KNIPP, H. STIEBIG, J. FÖLSCH, R. CARIUS, H. WAGNER, *Improved concept for nipiin and piin color sensitive two-terminal devices with high linearity*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc **467**, 931 (1997)

- [Knipp 98] D. KNIPP, H. STIEBIG, H. WAGNER, *Stabelized three color piinip sensor for high illumination conditions*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, in print (1998)
- [Knipp 99] D. KNIPP, *Entwicklung und Beschreibung von Dünnschichtsensoren zur Farberkennung*, Dissertation RWTH Aachen (1999)
- [Kohyama 86] M. KOHYAMA, R. YAMAMOTO, M. DOYAMA, *Structures and energies of symmetrical <011> tilt grain boundaries in silicon*, Phys. Stat. Sol. (b) **137**, 11 (1986)
- [Kopetzky 92] W.J. KOPETZKY, *Numerische Modellierung einer a-Si:H Heterostruktur-Solarzelle im ausgeheilten und gealterten Zustand*, Dissertation, Technische Universität München (1992)
- [Kovalchuk 82] Y.V. KOVALCHUK, E.L. PORTNOI, V.I. SKOPINA, V.B. SMIRNITSKII, Sov. Tech. Phys. Lett. **8**, 201 (1982)
- [Kubon 95] M. KUBON, *Präparation und Eigenschaften der p-seitigen Grenzflächen in Solarzellen aus amorphem Silizium*, Dissertation, RWTH Aachen (1995)
- [Luft 93] W. LUFT, Y.S. TSUO, *Hydrogenated amorphous silicon alloy deposition processes*, Applied physics series, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hongkong (1993)
- [Lundszien 96] D. LUNDSZIEN, *Entwicklung von amorphen Silicium-Germanium-Legierungen für Stapelsolarzellen*, Diplomarbeit RWTH Aachen 1996
- [Lundszien 97] D. LUNDSZIEN, J. FÖLSCH, F. FINGER, H. WAGNER, *Is there an optimization limit for hydrogenated amorphous silicon-germanium alloys for solar cell applications ?*, Proc. of 14th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference. 578 (1997)
- [Luysberg 97] M. LUYBERG, P.HAPKE, R. CARIUS AND F. FINGER, *Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies*, Phil. Mag. A **75**, 31 (1997)
- [Madan 88] A. MADAN, M.P. SHAW, *The physics and application of amorphous semiconductors*, Academic Press, Boston (1988)
- [Matsuda 83] A. MATSUDA, *Formation kinetics and control of microcrystallite in μ -Si:H from glow discharge plasma*, J. Non-Cryst. Solids **59-60**, 767 (1983)

- [Matsuura 92] H. MATSUURA, H. OKUSHI, in *Amorphous and microcrystalline semiconductor devices II*, ed. by J. Kanicki, Artech House Boston London (1992)
- [Meer 95] M. MEER, *Optische Charakterisierung von Bauelementen aus amorphem Silizium*, Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Siegen (1995)
- [Meier 96] J. MEIER, P. TORRES, R. PLATZ, S. DUBAIL, U. KROLL, J.A. ANNA SELVAN, N. PELLATON VAUCHER, CH. HOF, D. FISCHER, H. KEPPNER, A. SHAH, K.-D. UFERT, P. GIANNOULES, J. KOEHLER, *On the way towards high efficiency thin film silicon solar cells by the 'micromorph' concept*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **420**, 3 (1996)
- [Meier 98] J. MEIER, S. DUBAIL, J. CUPERUS, U. KROLL, R. PLATZ, P. TORRES, J.A. ANNA SELVAN, P. PERNET, N. BECK, N. PELLATON VAUCHER, CH. HOF, D. FISCHER, H. KEPPNER, A. SHAH, *Recent progress in micromorph solar cells*, J. Non-Cryst. Solids **227 – 230**, 1250 (1998)
- [Mimura 87] H. MIMURA, Y. HATANAKA, Appl. Phys. Lett. **50**, 326 (1987)
- [Monroe 87] D. MONROE, *Disordered semiconductors*, ed. M.A. Kastner, G.A. Thomas, S.R. Ovshinsky, Plenum Press, N.Y. 705 (1987)
- [Mott 79] N.F. MOTT, E.A. DAVIS, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press (1979)
- [Müller 98] J. MÜLLER, *Electron spin resonance studies on microcrystalline silicon*, Dissertation, RWTH Aachen (1998)
- [Nakamura 82] G. NAKAMURA, U. SATO, Y. YUKIMOTO, *High performance tandem type amorphous solar cells*, Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, 1331 (1982)
- [Nakata 90] Y. NAKATA, H. SANNOMIYA, S. MORIUCHI, A. YOKOTA, Y. INOUE, M. ITOH, H. ITOH, *Study of bandgap profiling control on photovoltaic performance in the three stacked amorphous solar cells*, Mater Res. Soc. Symp. Proc. **192**, 15 (1990)
- [Nebel 90] C.E. NEBEL, *Ladungsträgertransport und Rekombination in a-SiGe:H*, Dissertation Universität Stuttgart (1990)
- [Nebel 96] C.E. NEBEL, B. DAHLHEIMER, S. SCHÖNIGER, M. STUTZMANN, *Sub-micron silicon structures for thin film solar cells*, phys. stat. sol. (b) **194**, 55 (1996)
- [Nebel 98] C.E. NEBEL, C. EISELE, B. DAHLHEIMER, M. STUTZMANN, *Laterally structured a-Si:H p-i-n solar cells*, Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien, in press (1998)

- [Neidlinger 96] T. NEIDLINGER, M.B. SCHUBERT, G. SCHMID, H. BRUMMACK, *Fast color detection with two-terminal piin devices*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 147 (1996)
- [Nyssonen 88] D. NYSSONEN, C.P. KIRK, *Optical microscope imaging of lines patterned in thick layers with variable edge geometry: theory*, J. Opt. Soc. Am. A **5**, 1270 (1988)
- [Otte 97] M. OTTE, *Modellierung der Transporteigenschaften von hydrogeniertem mikrokristallinem Silizium*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Paderborn (1997)
- [Overhof 89] H. OVERHOF, P. THOMAS, *Electronic transport in hydrogenated amorphous semiconductors*, Springer, Berlin (1989)
- [Overhof 98] H. OVERHOF, M. OTTE, M. SCHMIDTKE, U. BACKHAUSEN, R. CARIUS, *The transport mechanism in micro-crystalline silicon*, J. Non.Cryst. Solids, **227 - 230**, 992 (1998)
- [Paul 81] W. PAUL, D.K. PAUL, B. VON ROEDERN, J. BLAKE, S. OGUZ, *Preferential attachment of H in amorphous hydrogenated binary semiconductors and consequent inferior reduction of pseudogap state density*, Physical Review Letters **46** (15) 1016 (1981)
- [Paul 81b] W. PAUL, in *Fundamental physics of amorphous semiconductors*, Vol. **25** of Springer Series in Solid State Sciences, ed. by F.Yonezawa, Springer, Heidelberg, 72 (1981)
- [Pawlikiewicz 88] A. PAWLIKIEWICZ, S. GUHA, Proc. of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, NV, 79 (1988)
- [Platz 97] R. PLATZ, J. MEIER, D. FISCHER, S. DUBAIL, H. SHAH, *The problem of the top cell for the micromorph tandem*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **467**, 699 (1997)
- [Potate 82] J.M. POTATE, J.W. MAYER, *Laser annealing of semiconductors*, Academic Press (1982)
- [Powell 93] M.J. POWELL, S.C. DEANE, Phys. Rev. B **70**, 10815 (1993)
- [Rech 97] B. RECH, *Solarzellen aus amorphem Silizium mit hohem stabilem Wirkungsgrad; zum Einfluß des p/i-Grenzflächenbereichs und der intrinsischen Absorberschicht*, Dissertation RWTH Aachen (1997)
- [Rech 97b] B. RECH, private Mitteilung
- [Rubinelli 96] F.A. RUBINELLI, H. LIU, C.R. WRONSKI, *A comparison of the hydrogenated amorphous Si schottky barrier and the hydrogenated amorphous Si p-i-n dark forward-bias current density-voltage characteristics*, Phil. Mag. B, Vol. **74**(4) 407 (1996)

- [Sakai 90] H. SAKAI, T. YOSHIDA, S. FUJIKAKE, T. HAMA, Y. ICHIKAWA, *Effect of p/i-Interface layer on dark I-V characteristics and V_{oc} in p-i-n a-Si solar cells*, J. Appl. Phys. **67**(7), 3494 (1990)
- [Scharfetter 69] D.L. SCHARFETTER, H.K. GUMMEL, *Large-signal analysis of a silicon read diode oscillator*, IEEE Transactions on Electron Devices, ED-**16**(1), 64 (1969)
- [Schumm 91] G. SCHUMM, *Defektstruktur in a-Si:H – Experimentelle Untersuchungen und Modellierung als thermodynamischer Gleichgewichtsprozeß*, Dissertation, Universität Stuttgart (1991)
- [Schumm 92] G. SCHUMM, C.-D. ABEL, G.H. BAUER, *Defect kinetics and saturation in amorphous silicon-germanium alloys*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (1992)
- [Schwabl 92] F. SCHWABL, *Quantenmechanik*, 3. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1992)
- [Schwartz 84] R.J. SCHWARTZ, J.L. GRAY, G.B. TURNER, D. KANANI, H. ULLAL, Proc. of the 17th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Orlando, USA, 336 (1984)
- [Selberherr 84] S. SELBERHERR, *Analysis and simulation of semiconductor devices*, Springer Verlag Wien New York (1984)
- [Senemaud 88] C. SENEMAUD, I. ARDELEAN, L. CHAHED, A. GHEORGHIU, M.L. THEYE, *Alloying effects on the electronic density of states of glow-discharge a-Si_{1-x}Ge_x:H*, Proc. of the 8th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Florence, Italy, 959 (1988)
- [Seto 75] J.Y.W. SETO, *The electrical properties of polycrystalline silicon films*, J. Appl. Phys., **46** 5247 (1975)
- [Shibeta 87] N. SHIBETA, K. FUKUDA, H. OHTOSHI, J. HANNA, S. ODA, I. SHIMIZU, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **95**, 225 (1987)
- [Shur 90] M. SHUR, *Physics of semiconductor devices*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1990)
- [Siebke 98] F. SIEBKE, S. YATA, Y. HISHIKAWA, M. TANAKA, *Performance of μ c-Si:H solar cells with amorphous p-layer*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, in press (1998)
- [Smith 87] Z.E. SMITH, S. WAGNER, *Band tails, entropy and equilibrium defects in hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. Lett., **59**, 688 (1987)
- [Solomon 93] I. SOLOMON, B. DREVILLON, H. SHIRAI, N. LAYADI, *Aplasma deposition of microcrystalline silicon: the selective etching model*, J. Non.-Cryst. Solids **164-166**, 989 (1993)

- [Spear 75] W.E. SPEAR, P.G. LE COMBER, *Substitutional doping of amorphous silicon*, Solid State Communication **17**, 1193 (1975)
- [Stiebig 95] H. STIEBIG, F. SIEBKE, *Improved analysis of the constant photocurrent method*, Phil. Mag. B **72**, 489 (1995)
- [Stiebig 96] H. STIEBIG, C. ULRICH, T. KULESSA, J. FÖLSCH, F. FINGER, H. WAGNER, *Transient photocurrent response of a-Si:H based three color nipi detectors*, J. Non.-Cryst. Solids **198 - 200**, 1185 (1996)
- [Stiebig 97] H. STIEBIG, *Entwicklung und Beschreibung von optoelektronischen Bauelementen auf der Basis amorphen Siliziums*, Dissertation, RWTH Aachen (1997)
- [Stiebig 98] H. STIEBIG, D. KNIPP, J. ZIMMER, H. WAGNER, *Transient behavior of optimized nipi three-color detectors*, IEEE Trans. Electron Devices, **45**, 1438 (1998)
- [Street 91] R.A. STREET, *Hydrogenated amorphous silicon*, Acambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, Cambridge (1991)
- [Stutzmann 84] M. STUTZMANN, R.J. NEMANICH, J. STUKE, *Electron-spin-resonance study of boron-doped amorphous $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{H}$ alloys*, Phys. Rev. B **30**, 3595 (1984)
- [Stutzmann 85] M. STUTZMANN, W.B. JACKSON, C.C. TSAI, *Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: a systematic study*, Phys. Rev. B **32**, 23 (1985)
- [Stutzmann 95] M. STUTZMANN, C.E. NEBEL, G. GROOS, J. ZIMMER, B. DAHLHEIMER, M. KELLY, Laser 95, in press (1995)
- [Sze 81] S.M. SZE, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons, zweite Auflage (1981)
- [Tao 94] G. TAO, *Optical modeling and characterization of hydrogenated amorphous silicon solar cells*, Dissertation, Technische Universität Delft (1994)
- [Tauc 77] J. TAUC, *Optical properties of solids*, Hrsg. F. Abeles, North Holland, Amsterdam, 277 (1977)
- [Taylor 72] G.W. TAYLOR, J.G. SIMMONS, J. Non-Cryst. Solids, **8 - 10**, 940 (1972)
- [Terakawa 98] A. TERAKAWA, M. SHIMA, K. SAYAMA, H. TARUI, S. TSUDA, H. NISHIWAKI, S. NAKANO, *Film property control of hydrogenated amorphous silicon germanium for solar cells*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4894 (1993)
- [Tsai 88a] H.-K. TSAI, S.-C. LEE, *Amorphous SiC/Si three-color detector*, Appl. Phys. Lett. **52**, 275 (1988)

- [Tsai 88b] C. TSAI, S.-C. LEE, *Plasma deposition of amorphous and crystalline silicon: the effect of hydrogen on the growth, structure and electronic properties*, in *Amorphous silicon and related materials*, herausgegeben von H. Fritzsche, Singapur: World Scientific Publishing Co., 123 (1988)
- [Tsuda 93] S. TSUDA, T. TAKAHAMA, Y. HISHIKAWA, H. TARUI, H. NISHIWAKI, K. WAKISAKA, S. NAKANO, *a-Si technologies for high efficiency solar cells*, J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 679 (1993)
- [Vanecek 98] M. VANECEK, A. PORUBA, Z. REMES, N. BECK, M. NESLADEK, *Optical properties of microcrystalline materials*, J. Non-Cryst. Solids, **227 - 230**, 968 (1998)
- [Veprek 87] S. VEPREK, F.A. SAROTT, Z. IQBAL, *Effect of grain boundaries on the Raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon*, Phys. Rev. B **36**, 3344 (1987)
- [Veprek 89] S. VEPREK, F.A. SAROTT, S. RAMBERT, E. TAGLAUER, *Surface hydrogen content and passivation of silicon deposited by plasma induced chemical vapor deposition from silane and the implications for the reaction mechanism*, J. Vac. Sci. Technol. A **7** 2614 (1989)
- [Wagner 89] S. WAGNER, V. CHU, J.P. CONDE, *The photovoltaic properties of a-Si, Ge:H, F alloys*, Proc. 9th E.C. Solar Energy Conference, 612 (1989)
- [Werner 82] J. WERNER, W. JANTSCH, H.J. QUEISSER, *Density of states of grain boundaries in silicon*, Solid-St. Comm. **42**, 415 (1982)
- [Wronski 86] C.R. WRONSKI, P.D. PERSANS, B. ABELES, *Electrical transport in amorphous hydrogenated Ge/Si superlattices*, Appl. Phys. Lett. **49**, 569 (1986)
- [Winer 88] K. WINER, I. HIRABAYASHI, L. LEY, *Distribution of occupied near-surface band-gap states in a-Si:H*, Phys. Rev. B **38**, 7680 (1988)
- [Wyrsh 98a] N. WYRSCH, N. BECK, J. MEIER, P. TORRES, A. SHAH, *Electric field profile in $\mu\text{c-Si:H}$ p-i-n devices*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., in press (1998)
- [Wyrsh 98b] N. WYRSCH, P. TORRES, J. MEIER, A. SHAH, *Microcrystalline p-i-n cells: a drift-controlled device?*, J. Non-Cryst. Solids **227 - 230**, 1272 (1998)
- [Xu 95] X. XU, A. BANNERJEE, J. YANG, S. GUHA, *Band edge discontinuities between microcrystalline and amorphous hydrogenated silicon alloys and their effect on solar cell performance*, Appl. Phys. Lett. **67** (16), 2323 (1995)

- [Yamamoto 98] K. YAMAMOTO, M. YOSHIMI, T. SUZUKI, Y. TAWADA, Y. OKAMOTO, A. NAKAJIMA, *Below 5 μ m thin film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature*, Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria (1998), in print
- [Yang 94] J. YANG, A. BANNERJEE, T. GLATFELDER, K. HOFFMANN, X. XU, S. GUHA, Conference Record of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Hawaii, 380 (1994)
- [Yoshida 88] T. YOSHIDA, S. FUJIKAKE, H. SHIMABUKURU, Y. ICHIKAWA, H. SAKAI, *Open-circuit voltage of p-i-n a-Si based solar cells*, in Proc. of the 20th IEEE PVSC, Las Vegas, 335 (1988)
- [Yang 97] J. YANG, A. BANERJEE, S. GUHA, *An amorphous silicon alloy triple-junction solar cell with 14.6 % initial and 13.0 % stable efficiencies*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc **467**, 693 (1997)
- [Yang 98] J. YANG, A. BANERJEE, K. LORD, S. GUHA, *Correlation of component cells with high efficiency amorphous silicon alloy triple-junction solar cells and modules*, Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria (1998), in print
- [Yuan 91] C. YUAN, A.J. STROJWAS, *Modeling optical microscope images of integrated-circuit structures*, J. Opt. Soc. Am. A **8**, 778 (1991)
- [Zimmer 95] J. ZIMMER, *Optische Charakterisierung von laserrekristallisiertem und -strukturiertem Silizium*, Diplomarbeit, TU München (1995)
- [Zhu 98] Q. ZHU, S. COORS, B. SCHNEIDER, P. RIEVE, M. BÖHM, *Bias sensitive a-Si(C):H multispectral detectors*, IEEE Trans. Electron Devices **45**, 1393 (1998)

Anhang

A1. Wichtige verwendete Eingangsparameter:

a-Si:H (intrinsisch) ($E_G = 1.74$ eV)

effektive Zustandsdichte im VB [cm^{-3}]:	10^{21}
effektive Zustandsdichte im LB [cm^{-3}]:	10^{21}
freie Beweglichkeit der Elektronen [cm^2/Vs]:	10
freie Beweglichkeit der Löcher [cm^2/Vs]:	4
inverse Steigung des VB-Tails [K]:	550
inverse Steigung des LB-Tails [K]:	275
Verhältnis der Dichten $(D^p+D^n)/D^i$:	4.8/1
Energetische Lage des D^p rel. zu E_v [eV]:	1.15
Energetische Lage des D^n rel. zu E_v [eV]:	0.45
Einfangquerschnitte in geladene DB [cm^2]:	$(100-200) \times 10^{-16}$
Einfangquerschnitte in neutrale DB [cm^2]:	$(2-6) \times 10^{-16}$

a-SiGe:H (intrinsisch) ($E_G = 1.74 - 1.5$ eV)

effektive Zustandsdichte im VB [cm^{-3}]:	10^{21}
effektive Zustandsdichte im LB [cm^{-3}]:	10^{21}
freie Beweglichkeit der Elektronen [cm^2/Vs]:	10
freie Beweglichkeit der Löcher [cm^2/Vs]:	2
inverse Steigung des VB-Tails [K]:	550 - 660
inverse Steigung des LB-Tails [K]:	275 - 330
Verhältnis Dichten $(D^p+D^n)/D^i$:	4.8/1
Energetische Lage des D^p rel. zu E_v [eV]:	$E(D^n)+0.7$
Energetische Lage des D^n rel. zu E_v [eV]:	$0.45 \cdot E_G/1.74$
Einfangquerschnitte in geladene DB [cm^2]:	$(100-200) \times 10^{-16}$
Einfangquerschnitte in neutrale DB [cm^2]:	$(2-6) \times 10^{-16}$

$\mu\text{c-Si:H}$ (intrinsisch) ($E_G = 1.12 \text{ eV}$)

effektive Zustandsdichte im VB [cm^{-3}]:	1×10^{19}
effektive Zustandsdichte im LB [cm^{-3}]:	2.8×10^{19}
freie Beweglichkeit der Elektronen [cm^2/Vs]:	200
freie Beweglichkeit der Löcher [cm^2/Vs]:	80
inverse Steigung des VB-Tails in Kristalliten [K]:	100
inverse Steigung des LB-Tails in Kristalliten [K]:	50
inverse Steigung des VB-Tails in Korngrenzen [K]:	280
inverse Steigung des LB-Tails in Korngrenzen [K]:	140
Defektdichte in Kristalliten [cm^{-3}]:	5×10^{14}
Defektdichte in Korngrenzen [cm^{-3}]:	5×10^{16}
Verhältnis der Dichten $(D^p + D^n)/D^i$:	1/4.8
Energetische Lage des D^p rel. zu E_v [eV]:	0.73
Energetische Lage des D^n rel. zu E_v [eV]:	0.28
Einfangquerschnitte in geladene DB [cm^2]:	$(100-200) \times 10^{-16}$
Einfangquerschnitte in neutrale DB [cm^2]:	$(2-6) \times 10^{-16}$

A2. Dielektrische Konstanten der wichtigsten Materialien für die optische Modellierung

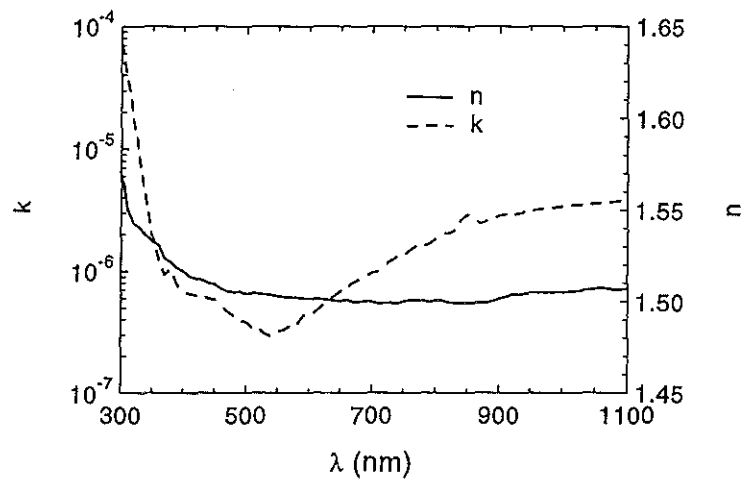


Abb. A2.1: Real- (n) und Imaginärteil (k) der Dielektrizitätskonstanten für Solarglas.

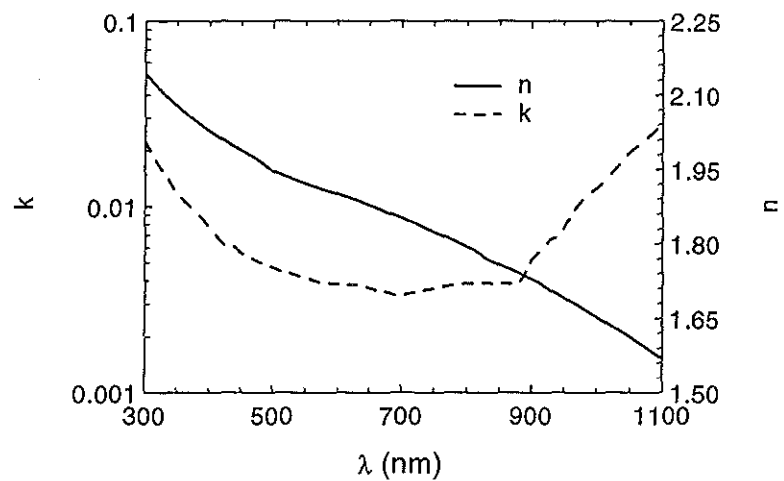


Abb. A2.2: Real- (n) und Imaginärteil (k) der Dielektrizitätskonstanten für TCO.

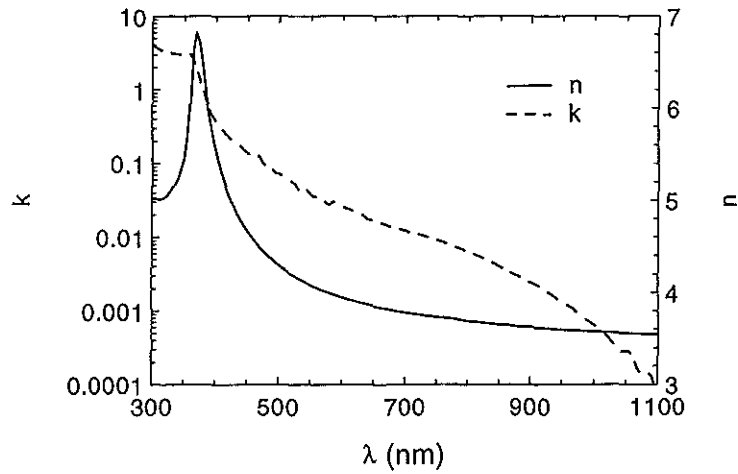


Abb. A2.3: Real- (n) und Imaginärteil (k) der Dielektrizitätskonstanten für c-Si.

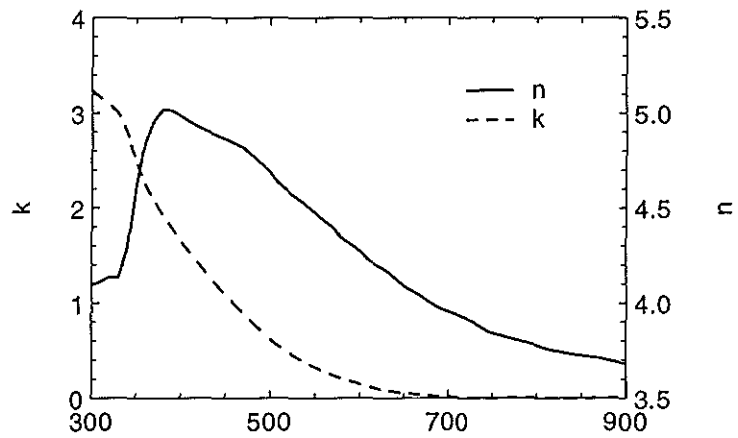


Abb. A2.4: Real- (n) und Imaginärteil (k) der Dielektrizitätskonstanten für a-Si:H ($E_G = 1.74$ eV).

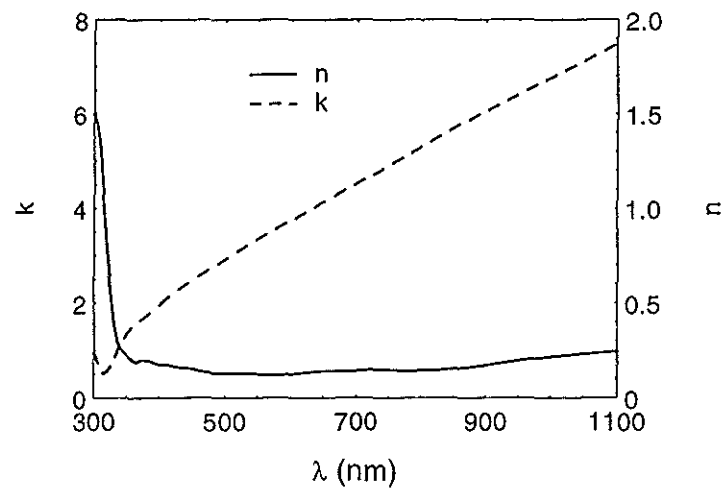


Abb. A2.5: Real- (n) und Imaginärteil (k) der Dielektrizitätskonstanten für Silber.

Variablendeklaration

D^n, D^p, D^i	negativ, positiv geladene und neutrale Defektzustände in der Bandlücke	
d_i	Schichtdicke	nm
E_0	Inverse Steigung des Valenzbandtails	meV
E_C, E_V	Leitungs-, Valenzbandkantenenergie	eV
E_{db}	Demarkationsniveau	eV
E_F	Ferminiveau	eV
E_F^n, E_F^p	Quasiferminiveaus für Elektronen/Löcher	eV
E_G	Bandlücke	eV
E	elektrische Feldstärke	V/cm
FF	Füllfaktor	1
G	optische Generationsrate von Ladungsträgern	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
I_{SC}	Kurzschlußstromdichte (short circuit current)	mA/cm^{-2}
I_{MPP}	Stromdichte am Punkt maximaler entnehmbarer Leistung einer Solarzelle	mA/cm^{-2}
j, j_n, j_p	Gesamt-, Elektronen-, Löcherstromdichte	mA/cm^{-2}
J_0	Sperrspannungssättigungsstromdichte	mA/cm^{-2}
k	Boltzmannkonstante, 1.3805×10^{-23}	J/K
n	Dichte der freien Elektronen im Leitungsband	cm^{-3}
n_i	Realteil des komplexen wellenlängenabhängigen Brechungsindex	1
n_D	Diodenqualitätsfaktor	1
N_C, N_V	Effektive Zustandsdichte des Leitungs-/Valenzbandes	cm^{-3}
N_D	Defektdichte	cm^{-3}
p	Dichte der freien Löcher im Valenzband	cm^{-3}
q	Elementarladung, 1.602×10^{-19}	C
QE	Quanteneffizienz	1
R	Netto-Rekombinationsrate	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
R_{SHUNT}	parasitärer Shunt-/Parallelwiderstand	Ω
R_{TCO}	Serienwiderstand des TCO-Frontkontaktes	Ω
T	Temperatur	K
U_{Korr}	Korrelationsenergie	eV
$U_{Separation}$	Separationsenergie	eV

U	angelegte Spannung	V
V_{OC}	Leerlaufspannung (open circuit voltage)	V
V_{MPP}	Spannung am Punkt maximaler entnehmbarer Leistung einer Solarzelle	mA/cm^{-2}
x, y, z	Ortskoordinaten	nm
α	Absorptionskoeffizient	cm^{-1}
χ	Elektronenaffinität	eV
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante, 8.8542×10^{-12}	As/Vm
Φ	Photonenfluß	$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
λ	Wellenlänge	nm
μ_n, μ_p	freie Elektronen-, Löcherbeweglichkeit in den Bändern	cm^2/Vs
ρ	Ladungsdichte	C/cm^{-3}
Ψ	Potential	V

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. H. Wagner für die Möglichkeit, diese Arbeit in der Abteilung Photovoltaik des Institutes für Schicht- und Ionentechnik (ISI-PV) im Forschungszentrum Jülich durchzuführen und für sein Engagement und Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. M. Stutzmann für die freundliche Übernahme der Betreuung dieser Arbeit von Seiten der Fakultät für Physik der Technischen Universität München.

Herrn Dr.-Ing. H. Stiebig für seine ganz hervorragende Betreuung. Die vielen Diskussionen zum Transport und Rekombination in amorphem und mikrokristallinem Silizium haben entscheidende Beiträge zu dieser Arbeit geleistet.

Herrn Dipl.-Ing. D. Knipp, meinem Mit-Doktoranden der letzten 3 Jahren, für viele interessante Diskussionen und dafür, daß er mich die ganze Zeit hindurch mit Informationen über das Geschehen außerhalb des 'Simulationslabors' auf dem laufenden hielt.

Herrn Dr. F. Finger, Dr.-Ing. J. Fölsch und Dipl.-Phys. D. Lundszen für viele Diskussionen zum a-SiGe:H aus experimenteller Sicht und für die gute Zusammenarbeit bei der Anfertigung von 'Sonderwünschen' für die Simulationsgruppe. Ohne experimentelle Ergebnisse wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Dr. R. Carius für hilfreiche Diskussionen zum Transport in $\mu\text{c-Si:H}$.

Herrn Dipl.-Phys. L. Houben für die Diskussionen zur Mikrostruktur von mikrokristallinem Silizium und die Überlassung der TEM-Aufnahmen.

Herrn Dipl.-Phys. T. Brammer für viele Diskussionen und das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Herrn F. Birmans für die Durchführung der Degradationsexperimente, Herrn Dipl.- Ing. W. Reetz für die Messungen der Quanteneffizienzen und Dipl.-Ing. W. Hilgers bei der Unterstützung im Falle von plötzlich auftretenden PC-Problemen.

Danksagung

Frau A. Mülheims für die Hilfe bei organisatorischen Fragen und die Durchsicht des Manuskripts.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, die während meiner ganzen Ausbildung in jeder Beziehung hinter mir standen.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3683
August 1999
ISSN 0944-2952