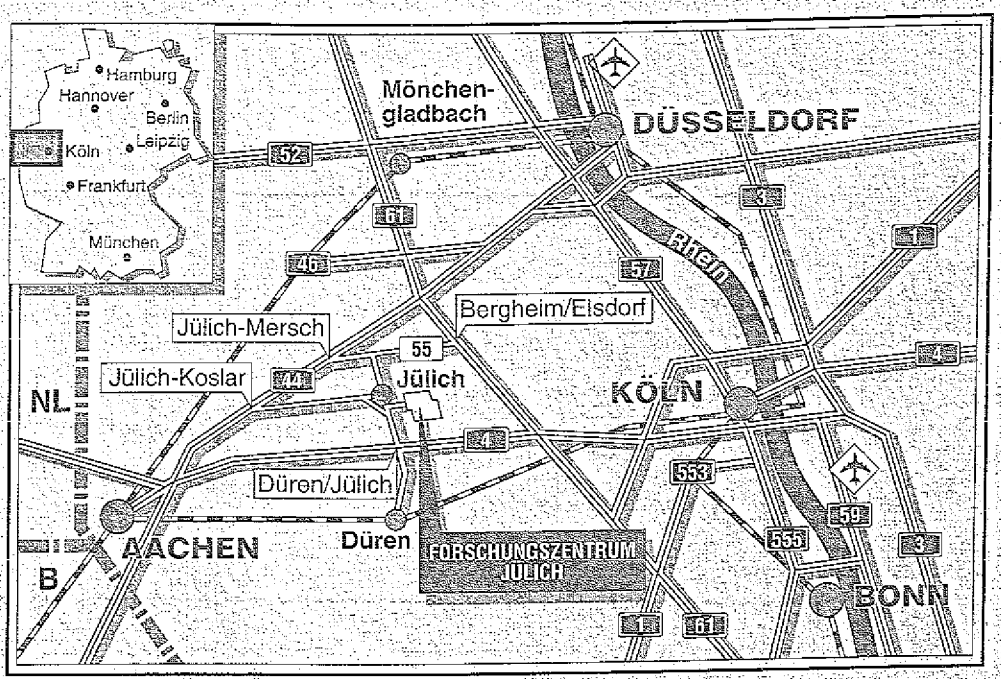
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Schicht- und Ionentechnik

# Numerische Modellierung der Degradation von Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem Silizium

Andreas Kreisel




**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3060**
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3060

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

# Numerische Modellierung der Degradation von Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem Silizium

Andreas Kreisel

# ZUSAMMENFASSUNG

Die theoretische Beschreibung der elektrischen und optischen Zusammenhänge in PIN-Solarzellen aus amorphem hydrogenisiertem Silizium (a-Si:H) zeigt immer noch Unzulänglichkeiten. Das gilt nicht nur für das generelle Verständnis der Zustandsdichte nach der Alterung, sondern auch für deren Beschreibung in ungealterten Schichten und Schichtsystemen. Aus diesem Grund sollen in dieser Arbeit bekannte elektrische Transport-, Rekombinations- (Standardmodell, Defektpoolmodell) und optische Generationsmodelle zur Charakterisierung von PIN-Solarzellen und deren Degradation verwendet werden.

Für die numerische Modellierung von ungealterten und degradierten Dünnschichtsolarzellen aus a-Si:H werden Modelle für den Transport und die Rekombination von Ladungsträgern in der elektrisch aktiven PIN Struktur, das optische Generationsprofil in dem Schichtsystem, die Defektbildungskinetik unter Lichteinfluß und eine Beschreibung der externen Widerstände benötigt. Die Auswirkungen der Defektdichtebeschreibung in Übereinstimmung mit dem Standard- oder Defektpoolmodell werden Anhand verschiedener Meßgrößen (Dunkel-, Hellkennlinie, Spektrale Empfindlichkeit) ebenso diskutiert wie der Einfluß des Generationsprofils. Die zur Berechnug der ortsabhängigen Generationsrate angewendeten Modelle basieren zum Einen auf dem Algorithmus nach Lambert und Beer und zum Anderen auf einem verbesserten optischen Modell, welches Fresnelreflexion und -transmission an jeder Schichtgrenze, sowie phasenrichtige Ausbreitung innerhalb der Schichten berücksichtigt. Nach einer Analyse der Simulationen von ungealterten Solarzellen mit den verschiedenen optischen und elektrischen Modellen, wird eine sehr einfache Beschreibung der Defektkinetik benutzt, um die Degradation von a-Si:H Solarzellen unter verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen zu simulieren.

Die Messungen an ungealterten Solarzellen verschiedener I-Schichtdicken kann mit Hilfe des Standard- oder des Defektpoolmodells zufriedenstellend simuliert werden, wenn man parasitäre Effekte (TCO-Leitfähigkeit und lokale Kurzschlüsse) berücksichtigt. Dabei zeigt sich, daß für einen exponentiellen Verlauf der Dunkelkennlinie ein Übergangsbereich mit erhöhter Defektdichte zwischen P- und I-Schicht notwendig ist. Dieser Bereich muß im Standardmodell explizit hinzugefügt werden, im Defektpoolmodell wird er hingegen selbstkonsistent berechnet. Unter Beleuchtung können die Interferenzmodulationen in den Reflexionsmessungen und in der wellenlängenabhängigenSpektralen Empfindlichkeit (Zellen mit flachem TCO) gut durch das verbesserte optische Modell wiedergegeben werden. Der Hauptgrund dem Defektpoolmodell in Verbindung mit dem verbesserten optischen Modell den

Vorzug zu geben, ist in der besseren Beschreibung der Spektralen Empfindlichkeit der degradierten Zelle zu finden: Nach 15h Rotlichtbeleuchtung zeigt die Messung eine Abnahme der Empfindlichkeit über das gesamte Wellenlängenspektrum. Dieses wird durch das Defektpoolmodell sehr gut wiedergegeben, wenn man die Dichte der neutralen Defekte in der ganzen Zelle vergrößert. Das Standardmodell sagt trotz differenzierter gewähltem Defektwachstum nur eine Abnahme im nahen Infrarotbereich voraus und entspricht damit der Messung nur unzureichend.

Das Defektpoolmodell ist nun nach der Beschreibung von grundlegenden Schichteigenschaften wie z.B. der Photoleitung oder CPM-Messungen auch in der Simulation von Bauelementen erfolgreich eingesetzt worden. Dabei ist es sicherlich möglich die noch auftretenden Defizite durch eine weitere Optimierung der Parametersätze zu beseitigen.

# INHALTSVERZEICHNIS

# 1. EINLEITUNG

In den letzten Jahren hat sich amorphes hydrogenisiertes Silizium (a–Si:H) zu einem Grundstoff für vielseitige opto-elektronische Anwendungen entwickelt. Man findet es z.B. in Kopierern, Scannern und Laserdruckern sowie in Flüssigkristallbildschirmen. Es hat aber auch zur dezentralen Energieerzeugung in kleinem Maßstab immer mehr an Gewicht gewonnen. Der Einsatz zur Stromversorgung in Massenartikeln wie Taschenrechnern und Armbanduhren bietet sich aufgrund der unproblematischen Verarbeitbarkeit und der daraus folgenden geringen Produktionskosten an. Obwohl auch die homogene Abscheidung von a–Si:H mit einer Aufspaltung von Silan ein Standardverfahren ist, hat sich die großflächige Dünnschichtsolarzelle bisher noch nicht durchsetzen können. Grund dafür ist der gegenüber den kristallinen Zellen geringere Wirkungsgrad und die Alterung durch Lichteinstrahlung. Von der Lösung des letzteren Problems wird es wahrscheinlich abhängen, ob die Dünnschichtsolarzelle aus a–Si:H in Zukunft einen Beitrag zur umweltfreundlichen Energieerzeugung liefern wird.

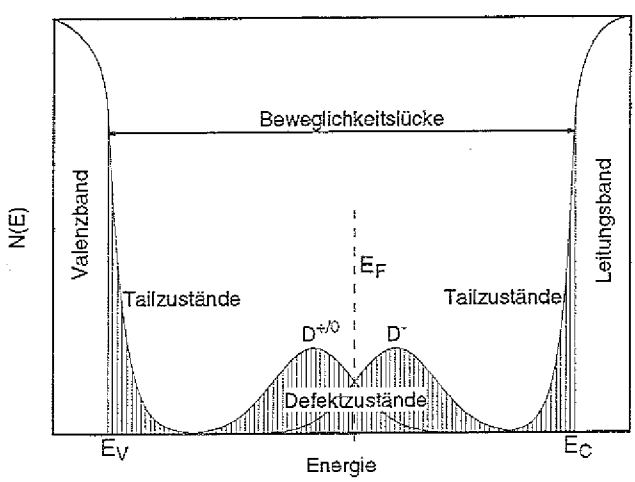



**Abb. 1**: Modell der Zustandsdichte von intrinsischem, hydrogenisiertem amorphem Silizium.

Der Prozeß der lichtinduzierten Defektbildung, der durch vergrößerte Spindichten und veränderte Leitfähigkeiten meßbar ist, war schon in Chalkogenidgläsern bekannt, bevor er durch Staebler und Wronski 1977 [1] (Staebler–Wronski–Effekt, SWE) an a–Si:H nachgewiesen

wurde. Da die erzeugten metastabilen Defekte (siehe Abb. 1) die Lebensdauer der freien Ladungsträger im amorphen Verband erheblich reduzieren können, ist es für die Produktion von leistungsfähigen und vor allem stabilen Solarzellen notwendig, diesen Prozeß zu verstehen.

Bisher haben sich zwei Modelle zur elektronischen Beschreibung von ungealtertem a–Si:H durchgesetzt. Eine Vielzahl veröffentlichter Abwandlungen erschweren die gestellte Aufgabe der Simulation der Alterung, denn offenbar ist die Defektstruktur in ungealtertem amorphen Silizium noch nicht vollständig verstanden. Aus diesem Grund werden im Laufe dieser Arbeit immer wieder Vergleiche zwischen den beiden Hauptmodellen gezogen, um deren Eignung zur Beschreibung von Ladungsträgertransport, Rekombination und Degradation zu prüfen und um schließlich mit dem geeignetsten Modell Aufschluß über Modellparameter, wie z.B. die energetische Lage der zusätzlichen Defekte und die Degradationsmechanismen zu erlangen.

Im Standardmodell, so wie es von Davis und Mott [2] vorgestellt wurde, liegen die Defekte unabhängig vom Ferminiveau etwa in der Bandmitte. Zur Simulation der Solarzellen mit diesem Modell wird in dieser Arbeit AMPS (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures) benutzt, ein an der Pennsylvania State University entwickeltes Programm zur Simulation von Halbleiterschichtsystemen [3]. Demgegenüber steht das etwas neuere Defektpoolmodell nach Winer [4], dem die Minimierung der freien Energie des amorphen Gitters zugrunde liegt. Dabei kann es energetisch günstiger sein, je nach Lage des Ferminiveaus, weitere Defekte zu bilden. Mit einem Statistikpaket, das von H. Stiebig an der Universität Gesamthochschule Siegen entwickelt wurde und mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programm zur Lösung der Halbleitergleichungen, sind die Rechnungen nach dem Defektpoolmodell ausgeführt worden. Die nähere Beschreibung der beiden Modelle folgt im nächsten Kapitel.

Die Arbeit gliedert sich neben diesem in vier weitere Kapitel. In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen geklärt, auf die während der Diskussion der Ergebnisse in den folgenden Kapiteln immer wieder zurückgegriffen wird. Dabei kann im ersten Abschnitt des Kapitels natürlich nicht auf sämtliche Details der Physik amorpher Halbleiter eingegangen werden, vielmehr werden die Grundzüge der für die Simulation von Photobauelementen notwendigen optischen und elektrischen Modelle erklärt. Der anschließende Abschnitt befaßt

sich mit der algorithmischen Umsetzung der theoretischen Beschreibung, so daß mit Hilfe dieser Modelle meßbare Kenngrößen simuliert werden können. Es folgt im letzten Abschnitt des Kapitels 2 die nähere Behandlung der Grundlagen der Lichtalterung. Kapitel 3 wird sich eingehend mit der Simulation von Meßgrößen und der damit einhergehenden Parameterfindung für die beiden angesprochenen Modelle auseinandersetzen. In Kapitel 4 wird mit den optimierten Parametersätzen die Alterung in Experiment und Simulation beschrieben. Das letzte Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick" geht noch kurz auf mögliche Verbesserungen der Modelle ein und versucht Ansätze für weitere Arbeiten aufzuzeigen.

# 2. Physikalische Grundlagen

Ausgangspunkt für das Verständnis der Physik kristalliner und amorpher Halbleiter ist das Modell der energieabhängigen Zustandsdichte. In der kristallinen Festkörperphysik läßt sich unter Ausnutzung der Gitterperiodizität anhand der Bloch-Funktionen zeigen, daß die diskreten Energieniveaus einzelner Atome im Kristall zu Energiebändern entarten, die durch einen verbotenen Bereich, der Bandlücke, getrennt sind. In diesen Bändern können sich die Elektronen und Löcher bewegen (delokalisierte Zustände).

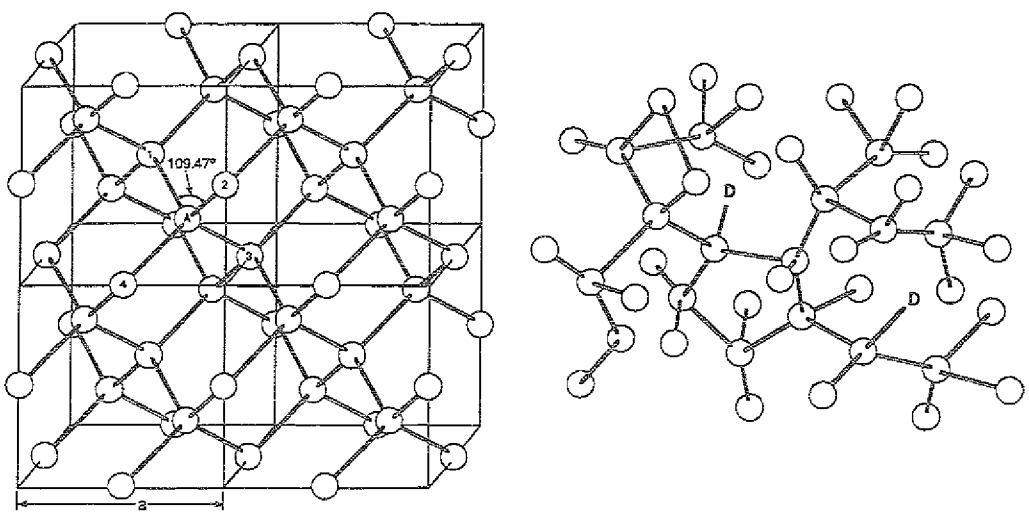



**Abb. 2**: Modell der atomaren Anordnung in kristallinem (links) und amorphem (rechts) Silizium.

Für amorphe Halbleiter und insbesondere für das in dieser Arbeit behandelte hydrogenisierte amorphe Silizium kann das Konzept der Zustandsdichte beibehalten werden, denn die Anordnung der nächsten Nachbarn (Nahordnung), die für die Bildung einer verbotenen Energiezone verantwortlich ist, ist in amorphen und kristallinen Halbleitern annähernd identisch (Abb. 2). Trotzdem ist durch verspannte Bindungen oder freie Bindungselektronen in einem amorphen Halbleiter eine nicht verschwindende Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke

vorhanden (lokalisierte Zustände, s.u.). In diesen Zuständen eingefangene (getrappte) Ladungsträger erzeugen ortsfeste Ladungen, deren Coulombkräfte die Wahrscheinlichkeit der Rekombination über diese Zustände verstärken und damit den Stromtransport maßgeblich beeinflussen [5].

Zum Beispiel durch Lichteinstrahlung oder Stromfluß können in einer a–Si:H-Schicht Überschußladungsträger erzeugt werden, die bimolekular rekombinieren [6]. Die dabei freiwerdende Energie kann den amorphen Verband aufbrechen und dadurch zusätzliche Defekte erzeugen. Die mikroskopischen Abläufe und die verwendeten statistischen Modelle werden am Ende des Kapitels erläutert.

Die Simulation der elektrischen Eigenschaften von Solarzellen beruht im wesentlichen auf der simultanen Lösung der Halbleitergleichungen (Kontinuitäts- und Transportgleichungen für Löcher und Elektronen, sowie der Poissongleichung). Mit Hilfe eines optischen Modells, das die orts- und wellenlängenabhängige Generation von Ladungsträgern innerhalb der Solarzelle beschreibt und eines elektrischen Modells zur Beschreibung des Transports und der Rekombination in amorphem Silizium, ist es möglich, Ströme spannungsabhängig zu berechnen und somit Kennlinien zu erstellen, die direkt mit Messungen an realen Solarzellen vergleichbar sind.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die in dieser Arbeit benutzten physikalischen Gesetze und Formeln anhand von PIN-Solarzellen erläutert. Der zweite Teil beschäftigt sich dann mit den algorithmischen Werkzeugen zur Beschreibung der Physik. Der dritte Teil geht detailliert auf die Theorie der Alterung von amorphem Silizium ein.

## 2.1 Die Physik amorpher PIN-Solarzellen

Das Prinzip der Solarzelle ist es, die durch optische Generation erzeugten Ladungsträger durch das interne elektrostatische Feld einzusammeln. Die Beschreibung der optischen Generation ist

in den betrachteten Fällen unabhängig von den elektrischen Eigenschaften der Zelle. Aus diesem Grund werden zwei getrennte Modelle für die Optik und den elektrischen Transport verwendet.

Zum Verständnis der Strom-Spannungs-Kennlinien (IV-Kennlinien) reicht es nicht, die Transportmechanismen in der PIN-Struktur zu untersuchen, es ist vielmehr notwendig, die äußere Beschaltung der Zelle mit Hilfe eines Widerstandsnetzwerkes mit einzubeziehen. Diese Widerstände entstehen durch herstellungsbedingte Inhomogenitäten der Schichtdicken (lokale Kurzschlüsse) und durch die verminderte Leitfähigkeit des transparenten Frontkontaktes. Sie haben in den Kennlinien z.T. gut sichtbaren Einfluß.

### 2.1.1 Das optische Modell

Ein korrektes Modell der orts- und wellenlängenabhängigen optischen Generation in den elektrisch aktiven Schichten der Solarzelle ist für das Verständnis der Transporteigenschaften einer gesamten Solarzelle (Device) unter Beleuchtung außerordentlich wichtig, denn die auftretenden Photoströme sind sehr stark abhängig von Ort und Anzahl der generierten

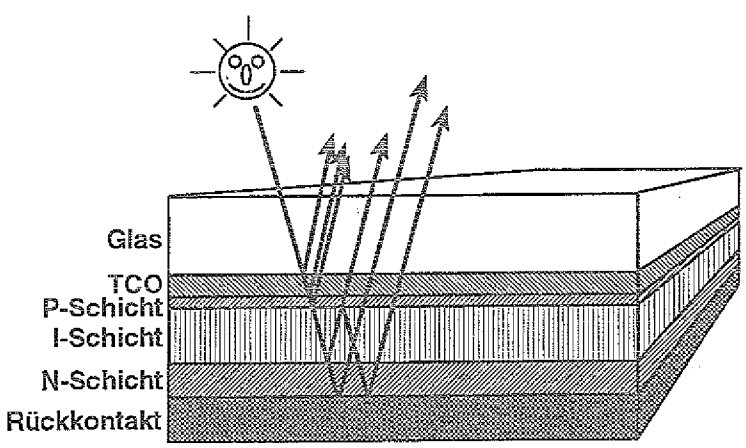



**Abb. 3**: Schichtstruktur einer Dünnschichtsolarzelle aus amorphem Silizium mit auftretenden Lichtreflexionen.

Ladungsträger. Für ein solches Modell muß eine Solarzelle als ein Vielschichtsystem betrachtet werden, das aus der elektrisch aktiven PIN-Struktur, den Kontakten und einem Substrat, auf das diese Schichten aufgebracht werden, besteht. Der prinzipielle Aufbau der untersuchten Solarzellen aus amorphem Silizium ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Auf ein Glassubstrat von 10 cm x 10 cm wird zunächst ein transparentes und leitendes Oxid (Transparent Conductive Oxide, TCO), i.a. ZnO oder $SnO_2$, aufgesputtert. Um die spätere Modellbildung zu vereinfachen und um zweidimensionale Effekte durch Photonenstreuung oder Ladungstransport auszuschalten, werden nur Zellen auf glattem TCO untersucht. Seine Dicke beträgt in den betrachteten Fällen etwa 90 nm. Darauf folgen die elektrisch aktiven Schichten: Eine etwa 10 nm dicke P-Schicht mit hohem optischen Gap von ca. 1.9 eV, um die Absorption in dieser Schicht möglichst gering zu halten, die eigentliche Absorberschicht aus intrinsischem Silizium mit etwa 600 nm Dicke und die phosphordotierte N-Schicht, die ca. 25 nm dick ist. Diese Schichten werden auf die ganze Fläche des Substrates deponiert. Die Rückkontakte aus stark reflektierendem und gut leitendem Metall (meist Ag oder Al) sind nur partiell aufgetragen und begrenzen die eigentliche Zelle.

Um aus dem durch das Glas einfallenden Licht Strom zu gewinnen, sollen möglichst viele der einfallenden Photonen in der I-Schicht absorbiert und die erzeugten Ladungsträgerpaare eingesammelt werden. Dies geschieht durch photoneninduzierte Band-Band-Übergänge. Diese Übergänge erfolgen nur bei Photonenenergien, die größer sind als die Energie der optischen Bandlücke. Übergänge mit kleinerer Energie, (die sog. subbandgap Absorptionsprozesse) tragen zum Stromtransport kaum bei, da nur wenige Übergänge in und aus lokalisierten Zuständen bei Energien unterhalb des optischen Gaps aufgrund ihrer gegenüber den delokalisierten Zuständen geringen Anzahl stattfinden. Absorption von Photonen findet natürlich in allen Schichten der Zelle statt, so daß das benutzte optische Modell auch die Schichten außerhalb der betrachteten PIN-Struktur miteinbeziehen muß.

Die Gültigkeit eines solchen Modells kann anhand von Reflexionsmessungen an Solarzellen (Abb. 4) überprüft werden [7]. Die Eigenschaften sämtlicher Schichten haben Einfluß auf die Form der Meßkurven. Für eingestrahltes Licht mit Wellenlängen um etwa 400 nm erhält man

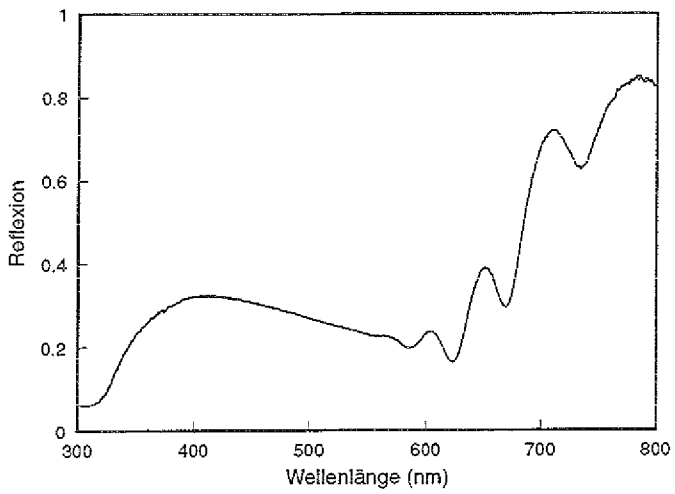



**Abb. 4**: Gemessenes Reflexionsvermögen einer Dünnschichtsolarzelle.

ein lokales Maximum, das sehr stark von den Dicken der TCO- und P-Schicht abhängt. Sie steigt dann vom Punkt bester optischer Anpassung bei etwa 600 nm wieder an, da nun ein Teil der Photonen die ganze Zelle durchquert, am metallischen Rückkontakt reflektiert wird und die Solarzelle durch das Glas wieder verläßt. Auftretende Mehrfachreflexionen rufen in der Schichtstruktur Interferenzen hervor, die sich durch Modulation des Reflexionsvermögens zeigen. Die Lage und Ausprägung der Maxima und Minima hängt deutlich von der Dicke der I-Schicht ab.

An dieser Stelle sollen nun zwei Modelle betrachtet werden: zum einen der Formalismus nach Lambert-Beer, welcher als Parameter nur den wellenlängenabhängigen optischen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ der verschiedenen elektrisch aktiven Schichten und die über die Wellenlängen gemittelten Reflexionsindizes am TCO-P- und am N-Metall-Interface verwendet; zum anderen ein verbessertes optisches Modell, das die komplexen, wellenlängenabhängigen Brechungsindizes $n(\lambda)+ik(\lambda)$ sämtlicher Zellschichten benötigt, um Fresnelreflexion und -transmission an den Schichtübergängen und phasenrichtige Ausbreitung in den Schichten zu berücksichtigen.

**Formalismus nach Lambert und Beer**

Der Photonenfluß $\Phi(x,\lambda)$ an der Stelle x, ist gegeben durch eine Differentialgleichung der Form

$$\frac{d}{dx}\Phi(x,\lambda) = -\alpha(x,\lambda)\Phi(x,\lambda)\cdot \tag{2.1}$$

Die absorbierten Photonen erzeugen Ladungsträgerpaare ($d\Phi(x,\lambda)/dx=G_{opt}(x,\lambda)$). Durch Integration von (2.1) folgt

$$\Phi(x) = \Phi_0 exp\left(-\int_0^x \alpha(x,\lambda)dx\right). \tag{2.2}$$

Der Lambert-Beer-Formalismus setzt voraus, daß die eingestrahlten Photonen ($\Phi_{enter}(\lambda)$) an der TCO-P-Grenzfläche mit der Wahrscheinlichkeit $R_f$ sowie an der N-Metall-Grenzfläche mit der Wahrscheinlichkeit $R_b$ reflektiert werden. Die an der Stelle x in der PIN-Struktur absorbierten Photonen sind p-mal zwischen den Grenzflächen hin- und hergelaufen, wodurch der Fluß an der der P-Schicht zugewandten Seite der TCO-P-Grenzfläche durch

$$\Phi_{for}(\lambda) = \Phi_{enter}(\lambda)(1-R_f)\sum_{p=0}^{\infty}(R_f R_b)^p exp\left(-\int_0^L \alpha(x,\lambda)dx\right)^{2p} \tag{2.3}$$

und an der der N-Schicht zugewandten Seite der N-Metall-Grenzfläche durch

$$\Phi_{back}(\lambda) = \Phi_{enter}(\lambda)(1-R_f)R_b\sum_{p=0}^{\infty}(R_f R_b)^p exp\left(-\int_0^L \alpha(x,\lambda)dx\right)^{2p+1} \tag{2.4}$$

gegeben ist. Am Punkt x in der PIN-Struktur gilt dann

$$\Phi(x,\lambda) = \Phi_{for}(\lambda)exp\left(-\int_0^x \alpha(x',\lambda)dx'\right) + \Phi_{back}(\lambda)exp\left(-\int_x^L \alpha(x',\lambda)dx'\right). \tag{2.5}$$

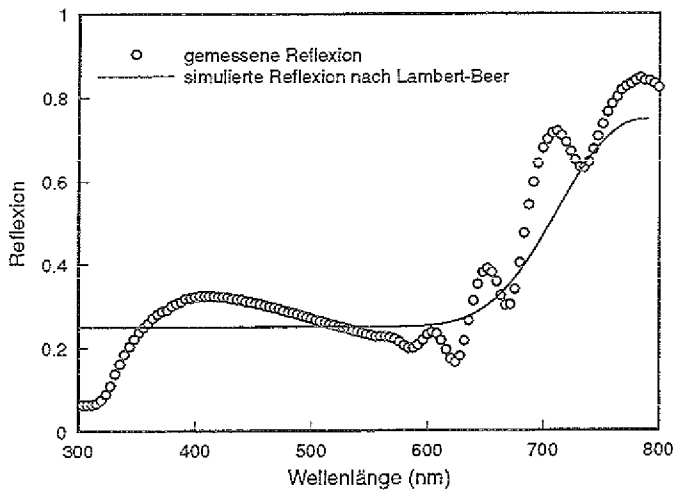



**Abb. 5**: Mit Lambert-Beer-Formalismus berechnete Reflexion einer PIN-Struktur (25% Frontreflexion, 95% Rückreflexion).

Bei einem Vergleich des Modells mit der Messung, wie ihn Abb. 5 zeigt, erkennt man, daß das konstante Reflexionsvermögen des TCO-p-Interfaces unterhalb von 600 nm Wellenlänge dominiert. Für größere Wellenlängen werden die Photonen nicht mehr vollständig in der PIN-Struktur absorbiert und es verläßt ein Teil der am Rückkontakt reflektierten Photonen das Device entgegen der Einfallsrichtung. Variierende I-Schichtdicken zeigen in diesem Modell nur unwesentliche Änderungen in der Reflexion, da keine Interferenzen berücksichtigt werden und der Fluß am Rückkontakt für ca. 500 nm I-Schichtdicke zu gering ist, um sichtbaren Einflu ß auf die Reflexion zu nehmen.

Der Vorteil dieses Modells sind die wenigen Eingangsparameter und die schnelle Berechenbarkeit. Der auftretende Fehler läßt sich begrenzen, wenn $R_f$ so gewählt wird, daß die Gesamtanzahl der im Modell eingekoppelten Photonen der tatsächlichen Anzahl entspricht.

### Verbessertes optisches Modell

Das die P-Schicht erreichende Spektrum von Photonen kann durch die Absorption im Glas und im TCO vom tatsächlich eingestrahlten Spektrum abweichen. Zudem sind die Schichtdicken in

einer Dünnschichtsolarzelle in der Größenordnung von nm-µm, also etwa im Bereich der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Ein verbessertes Modell sollte somit das gesamte Schichtsystem inklusive Glassubstrat und Frontkontakt mit berücksichtigen. Die Ausbreitung von ebenen Wellen kann in einem solchen Schichtsystem durch sog. Streumatrizen dargestellt werden, mit denen die phasenrichtige Reflexion und Transmission an den Grenzflächen berücksichtigt werden kann.

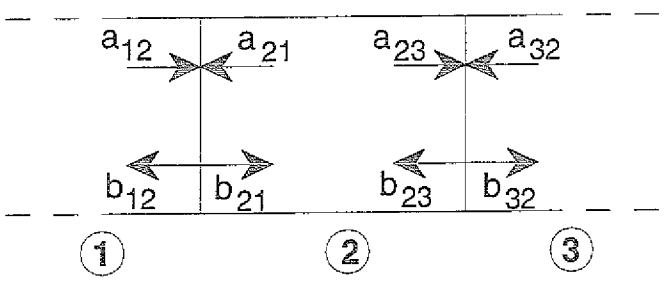



**Abb. 6**: Reflexion und Transmission an einer Schicht.

Die an den Grenzflächen reflektierten und transmittierten Strahlen in einem Ausschnitt des Schichtpaketes sind in Abb. 6 dargestellt. Bezeichnet man den Reflexionskoeffizienten von Schicht 1 an der Grenzfläche zur Schicht 2 mit $R_{12}$ und den Transmissionskoeffizienten mit $T_{12}$, bzw. die Koeffizienten von Schicht 2 an der gleichen Grenzfläche mit $R_{21}$ und $T_{21}$, so gilt für die einfallenden und reflektierten Wellen $a_{xx}$, bzw. $b_{xx}$ in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} b_{12} \\ b_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{12} & T_{21} \\ T_{12} & R_{21} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{12} \\ a_{21} \end{pmatrix}, \tag{2.6}$$

wobei die Koeffizienten der ebenen elektromagnetischen Wellen des Lichtes in Materie

$$\begin{aligned} R_{12} &= \frac{1 - n_2/n_1}{2}, R_{21} = \frac{1 + n_2/n_1}{2} \\ T_{12} &= \frac{1 + n_2/n_1}{2}, T_{21} = \frac{1 - n_2/n_1}{2} \end{aligned} \tag{2.7}$$

sind. Heißen die Ausbreitungsraten $T_m$ für die Einfallsrichtung bzw. $T_m^*$ für die entgegengesetzte Richtung, so gilt für die Ausbreitung durch die Schicht ebenfalls

$$\begin{pmatrix} a_{23} \\ a_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & T_m \\ T_m^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{23} \\ b_{21} \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

mit

$$\begin{aligned} T_m &= exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}x(n+ik)\right) \\ T_m^* &= exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda}x(n+ik)\right) \end{aligned} \tag{2.9}$$

Formt man nun die beiden Matrixgleichungen so um, so daß sich die Wellen $a_{ij}$, $b_{ij}$ einer Schicht auf der Ergebnisseite befinden, so erhält man Kettenmatrizen. Nun läßt sich der reflektierte Photonenfluß an der Einfallsseite eines n-Schicht Systems einfach durch Multiplikation der Kettenmatrizen berechnen. Für den Fall einer Solarzelle ist der Fluß der einfallenden Photonen, die Reflexion und Transmission des Rückkontaktes bekannt, so daß das entstehende Gleichungssystem gelöst werden kann. Die Generationsrate ergibt sich durch sukzessives Berechnen der Photonenflüsse an den Grenzflächen der Schichten, angefangen bei der Einfallsgrenzfläche. An einem Ort innerhalb der betrachteten Schicht wird mit den Ausbreitungsraten die Generationsrate $G_{opt}(\lambda)$ berechnet.

Die Verbesserungen des Modells werden weiter unten besonders in der Simulation des äußeren Sammelwirkungsgrades deutlich. Die durch Interferenzen auftretenden Modulationen in den wellenlängenabhängigen Generationsraten werden direkt in der Meßkurve sichtbar. Vor der Anwendung des optischen Modells auf die Simulation von Kennlinien einer Solarzelle, sollte es zunächst unabhängig vom elektrischen Modell getestet werden. Mit der Simulation der Reflexion steht zudem eine Methode zur Verifikation der deponierten Schichtdicken zur Verfügung (Abb. 7). Die hier beispielhaft dargestellte Simulationsrechnung für verschiedene I-Schichtdicken zeigt deutlich die Abhängigkeit der Lage der Interferenzminima von der Schichtdicke. Mit diesem Modell läßt sich eine recht gute Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Reflexionen finden, doch die Qualität der Simulation ist neben den angenommenen

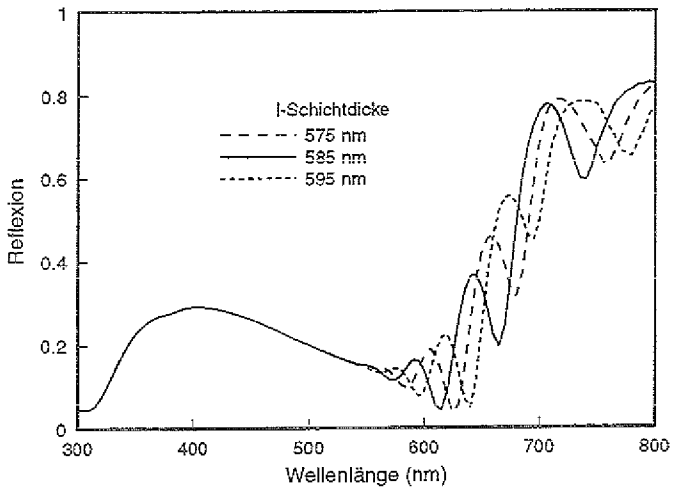



**Abb. 7**: Simulierte Reflexion von a-Si:H Solarzellen mit unterschiedlichen I-Schichtdicken.

Schichtdicken stark von den gemessenen komplexen Brechungsindizes abhängig.

## 2.1.2 Das elektrische Modell

Ausgehend von der grundlegenden elektronischen Struktur von a–Si:H kann ein theoretisches Modell der Funktionsweise einer Solarzelle entwickelt werden, das es erlaubt, Transport- und Rekombinationsmechanismen innerhalb eines Devices zu beschreiben. Aus diesem Grund soll zunächst auf die grundlegenden Eigenschaften des amorphen Siliziums eingegangen werden, um dann die physikalischen Vorgänge in einem PIN-Device zu erläutern.

**Hydrogenisiertes amorphes Silizium (a-Si:H)**

Der gegenüber kristallinem Silizium große Absorptionskoeffizient im nutzbaren Bereich des Sonnenlichtes und die preiswerte Verarbeitbarkeit von amorphem Silizium sind Gründe für den Einsatz in Solarzellen. Dementgegen stehen Rekombinationsverluste und Metastabilität, die unter Langzeitlichteinfluß zur Verschlechterung des Wirkungsgrades führen. Ob sich letztendlich

die amorphen Solarzellen gegen die kristallinen durchsetzen werden, hängt in entscheidendem Maße davon ab, ob in den nächsten Jahren das Problem der Alterung gelöst wird. Ein Schritt zur Lösung ist das Verständnis der Änderungen in der Zustandsdichte von a–Si:H (Abb. 8), die durch Defektbildung aufgrund der Rekombination von Überschußladungsträgern hervorgerufen wird.

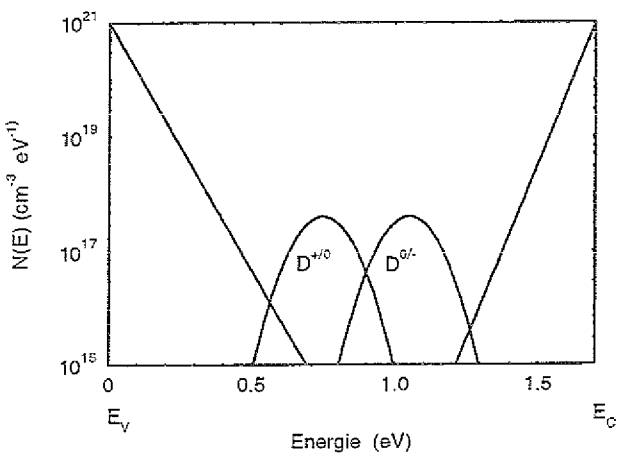



**Abb. 8**: Energieabhängige Zustandsdichte N(E) in amorphem Silizium nach Davis und Mott.

Eine regelmäßige Tetraeder-Struktur des Siliziums hat aufgrund ihrer Periodizität und der damit anwendbaren Blochfunktionen die von kristallinen Halbleitern her bekannte Zustandsdichte mit näherungsweise parabolischen Bändern. Im amorphen Silizium sind die Siliziumatome im Durchschnitt 3,5-fach koordiniert, das bedeutet, es existiert eine ähnliche Nahordnung, doch fehlt eine periodische Fernordnung. Das hat zur Folge, daß die Struktur der Zustandsdichte „aufweicht" und sogenannte Tails am Valenz- und Leitungsband entstehen. Die Zustände in den Tails sind Zustände in verdrehten, gestauchten oder gestreckten Si-Si-Bindungen, deren Energien von den Bindungen mit normaler Bindungslänge abweichen. Die Beweglichkeit der Ladungsträger in Tailzuständen ist bestimmt durch eine Hoppingwahrscheinlichkeit, die exponentiell vom energetischen und vom räumlichen Abstand der beiden Zustände abhängt, zwischen denen die Ladungsträger wechseln. Die Energielücke zwischen den Bandkanten wird auch Beweglichkeitslücke genannt, weil mit zunehmendem Abstand von der Bandkante die

räumliche Dichte der Zustände abnimmt und damit die Hoppingwahrscheinlichkeit drastisch verringert wird. Die Zustände in der Beweglichkeitslücke heißen lokalisiert im Gegensatz zu denen in den Bändern, die als delokalisiert bezeichnet werden.

Eine weitere Form von Zuständen in der Bandlücke des amorphen Siliziums entsteht durch nur dreifach koordinierte Si-Atome. Diese enthalten freie Valenzen, sogenannte Dangling Bonds (DB) oder Defektzustände. Die Dangling Bonds agieren als Rekombinationszentren bzw. bei entsprechender Besetzung als ortsfeste Ladungen und werden bei der Herstellung der Schichten so stark wie möglich mit Wasserstoffatomen abgesättigt (ca. $10^{21}$ $cm^{-3}$, entsprechend etwa 10 % Wasserstoffanteil in intrinsischem a–Si:H), um sie elektrisch zu passivieren. Die freien Bindungszustände können mit keinem, einem oder zwei Elektronen besetzt sein und werden entsprechend ihrer Ladung dann als $D^+$, $D^0$ oder $D^-$ bezeichnet. Im Modell des amorphen Siliziums nach Davis und Mott , dem Standardmodell, liegen die $D^-$-Zustände bedingt durch die Coulombabstoßung etwa 0.3 eV oberhalb der $D^+$ und der $D^0$-Zustände. Die Zustandsdichte der Defekte bildet entsprechend zwei Maxima aus, die sich im Banddiagramm (Abb. 9) etwa in der Bandmitte befinden. Sie werden auch Defektpeaks oder tiefe Defektzustände genannt, ihre Dichte ist bei ungealtertem, intrinsischem a–Si:H durch die Depositionsbedingungen bestimmt und beträgt für gutes Material etwa $10^{15}$ bis $10^{16}$ $cm^{-3}$. Je nach Lage des Ferminiveaus, sind die Dangling Bonds im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend der Fermistatistik besetzt. Durch die Konversion von schwachen Si-Si-Bindungen zu Dangling Bond Zuständen (sog. Weak–Bond Dangling–Bond Konversion) werden Zustände aus den Tails entfernt. Dies kann im Standardmodell durch die Anpassung der Tailsteigung mit einbezogen werden [8]. Das Defektpoolmodell greift diese Idee auf und verfeinert sie.

Wie Messungen mit CPM (Constant Photocurrent Method)[9] oder PDS (Photo Deflection Spectroscopy)[10] zeigen, nimmt die Gesamtdefektdichte in Abhängigkeit von der Stärke der Dotierung zu. Für P- oder N-Schichten muß also im Standardmodell neben der Einführung von zusätzlichen Donator-, bzw. Akzeptorniveaus in die Zustandsdichte die Gesamtdefektdichte entsprechend den Meßergebnissen vergrößert werden.

Zwei Unzulänglichkeiten des Standardmodells lassen sich mit Hilfe des Defektpoolmodells klären: 1. Es kann die durch ESR-Messungen belegte positive Korrelationsenergie [11] beibehalten werden, obwohl laut CPM-Messungen die energetische Lage der $D^+$-Zustände in p-dotiertem Material höher ist als die der $D^-$-Zustände in n-dotiertem Material. Im Standardmodell liegen aber die Defekte etwa in der Bandmitte, so daß die in der P-Schicht besetzten $D^+$-Zustände unterhalb der in der N-Schicht besetzten $D^-$-Zustände liegen; 2. Die Konversion von verspannten Bindungen zu Defekten wird integraler Bestandteil des neuen Modells.

Über das Defektpoolmodell sind bisher eine Reihe von Veröffentlichungen erschienen, die es teilweise auf recht unterschiedliche Weise behandeln. Im folgenden werden deshalb nur die Prinzipien anhand von [12] erklärt. Dem Defektpoolmodell wie von Powell und Deane beschrieben liegen chemische Gleichgewichtsreaktionen des Siliziums mit dem eingebauten Wasserstoff zu Grunde, die so ablaufen, daß das System seine freie Energie minimiert. Das Aufbrechen von Weak Bonds (WB) und deren Übergang über Si-H Bindungen in Defekte (D) kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| WB | $\Longleftrightarrow$ | D | (1) |
| WB | $\Longleftrightarrow$ | (2D) | (2), oder |
| Si-H + WB | $\Longleftrightarrow$ | (D+Si-H)+D | (3), oder |
| 2Si-H + WB | $\Longleftrightarrow$ | (Si-H H-Si)+2D | (4) |

Die Wahrscheinlichkeit der Defektbildung mit diesen Mechanismen (Abb. 9) ist abhängig von einem chemischen Defektpotential $\mu_d(E_d)$, das definiert ist als die Änderung der freien Energie bei Hinzufügung eines neuen Defektes zum System. Die genaue Form dieses Potentials wird in der Literatur unterschiedlich bestimmt und richtet sich nach den betrachteten Reaktionen. Bestandteile sind aber immer die Elektronenenergie für die drei möglichen Besetzungszustände der Defekte, die gemäß ihrer Besetzungswahrscheinlichkeit addiert werden und die Korrelationsenergie der Spinabstoßung. Daher ist das Defektpotential zum einen abhängig vom Ferminiveau und zum anderen von der betrachteten energetischen Lage des Defektes. Die Zustandsdichte N der zur Energie $E_d$ konvertierter Weak Bonds unter Beteiligung zweier

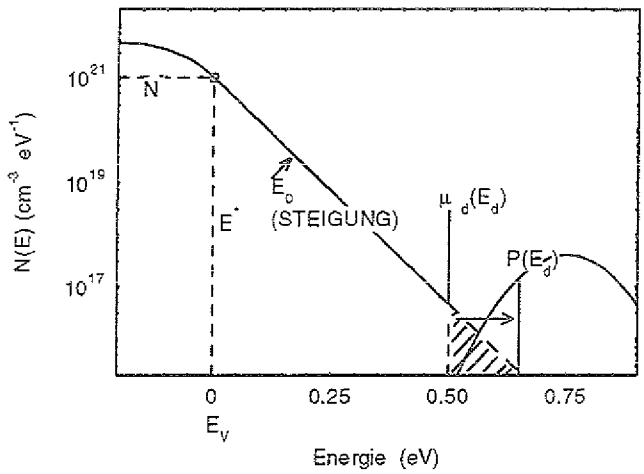



**Abb. 9**: Konvertierung von Tailzuständen oberhalb des Demarkationsniveaus $\mu_d(E_d)$ in einen tiefen Defektzustand der Energie $E_d$.

Wasserstoffatome (Modell 4) ist dann

$$N(E_d) = \int_{E_v}^{E_c} P(E_d) N_t(E_t) \times \frac{1}{1 + exp\left(2\frac{[\mu_d(E_d) - E_t]}{kT}\right)} dE_t, \qquad (2.10)$$

mit der Tailzustandsdichte $N_t(E_t)$, der Weak Bond Energie $E_t$ im Tail und der Defektpoolfunktion $P(E_d)$, die die Wahrscheinlichkeitsdichte möglicher Defektzustände angibt. Die Gesamtdichte konvertierter Weak Bonds mit Energie $E_d$ ergibt sich dann aus einer Integration der Anzahl der Weak Bond Zustände mit Energie $E_t$, die zu Defekten mit Energie $E_d$ konvertieren ($P(E_d)N_t(E_t)$). Der Integrand wird dabei mit einer Funktion gewichtet, die analog zur Fermi-Besetzungsstatistik den Anteil der besetzten (gebrochenen) Weak-Bond-Zustände angibt, wobei das Defektpotential die Rolle des Ferminiveaus übernimmt. Sowohl der Vorfaktor im Exponenten, als auch das Defektpotential müssen je nach betrachtetem Reaktionsablauf gewählt werden [13].

Nimmt man für die Defektpoolfunktion eine gaußförmige Verteilung an, so ergibt sich eine Zustandsdichte für intrinsisches a–Si:H, die in Abb. 10 dargestellt ist. Die Ladung der Zustände kann durch die Multiplikation der Zustandsdichte mit den Besetzungsfunktionen ($f^+$, $f^0$, $f^-$ entsprechend des Ladungszustandes; siehe auch Abschnitt Transport und Rekombination weiter

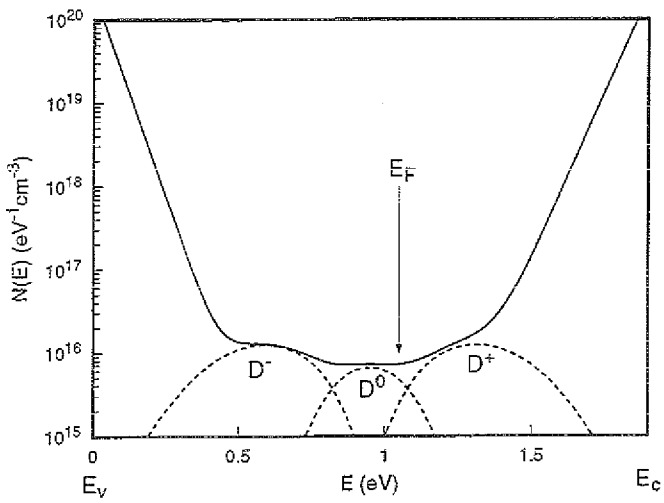



**Abb. 10**: Schematische Zustandsdichte N(E) von intrinsischem, hydrogenisiertem amorphem Silizium, entsprechend dem Defektpoolmodell.

unten) *sichtbar* gemacht werden:

$$D^+(E) = N(E)f^+(E)$$
$$D^0(E) = N(E)f^0(E) \cdot$$
$$D^-(E) = N(E)f^-(E)$$

Dabei ist die Zustandsdichte N(E) in diesem Beispiel nach Modell vier bestimmt und ist über das Defektpotential auch abhängig von den Besetzungsfunktionen.

Wird das Ferminiveau z.B. durch P-Dotierung verschoben, so ändert sich das Defektpotential durch den Ladungstransfer von der Fermienergie in die $D^-$-Zustände. Bei Verschiebung zum Valenzband (p-Dotierung) erkennt man eine drastische Abnahme der $D^-$-Zustände, die $D^+$-Zustände wachsen jedoch stark an und bilden so eine Gesamtdefektdichte, die deutlich über dem intrinsischen Fall liegt. Beispielhaft sind in Abb. 11 die Zustandsdichte einer P- und N-Schicht dargestellt.

Die Bestimmung der Defektpoolfunktion und des Potentials ist in der Praxis recht schwierig. Die Funktion wird meist gaußförmig angenommen, mit Lage und Breite bestimmt aus CPM oder

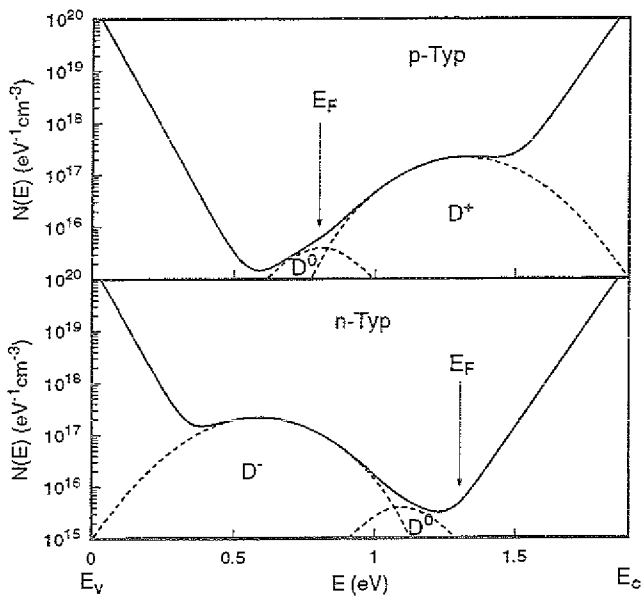



**Abb. 11**: Schematische Zustandsdichte N(E) von p- und n-dotiertem a–Si:H, entsprechend dem Defektpoolmodell.

PDS, unterstützt durch Simulationsrechnungen. Für dotiertes und undotiertes amorphes Silizium ergeben sich u.U. verschiedene Parameter für die Funktion, genauso muß die Lage der Gaußfunktion der Größe der Beweglichkeitslücke z.B. in einer P-Fensterschicht angepaßt werden. Ebenso ist die Lage des Demarkationsniveaus stark abhängig von den mikroskopischen Modellen (1-4) [14] und muß anhand von Messungen verifiziert werden.

## Transport und Rekombination in a-Si:H

Mit dem Defektpool- oder dem Standardmodell und mit einer geeigneten Besetzungsstatistik ist es nun mit entsprechenden Randbedingungen möglich, das elektrostatische Potential, die Ladungsträgerdichten und die davon ableitbaren Größen über ein Differentialgleichungssystem zu bestimmen.

Es ist zur Reduzierung des Rechenaufwandes nützlich die Zustandsdichte im Standardmodell in eine *Einelektronen* Zustandsdichte zu überführen. Diese Zustandsdichte wird praktisch direkt

bei vielen spektroskopischen Techniken mit thermischen Übergängen wie Space Charge Limited Current Analysis (SCLC) und Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) gemessen. Dazu werden die $D^0$ und $D^+$-Zustände zu einem donatorähnlichen Zustandspeak zusammengefaßt, dessen Besetzung durch die Shockley-Read-Hall Statistik gegeben ist. Ebenso werden die energetisch höher liegenden $D^-$-Zustände als akzeptorähnlich betrachtet, d.h., sie können mit zwei Elektronen besetzt sein, dann sind sie negativ geladen, oder sie sind mit nur einem Elektron besetzt, dann sind sie neutral. Genau das ist die Voraussetzung zur Anwendung der Shockley-Read-Hall Statistik auf die Defektzustände innerhalb der Beweglichkeitslücke. Analoges gilt für die Tailzustände.

Die Shockley-Read-Hall-Statistik [15] beschreibt die Besetzung monoenergetischer Rekombinationsniveaus in der Bandlücke von Halbleitern. Als Ergebnis liefert sie die Besetzungswahrscheinlichkeit der Niveaus im Nichtgleichgewicht und einen Ausdruck für die Rekombinationsüberschußrate. Die Besetzung von ortsfesten Rekombinationszentren hat eine Raumladung zur Folge, die an Übergängen von dotierten zu undotierten Schichten eine große Rolle spielt und dort das elektrostatische Feld und damit die Transporteigenschaften im Material stark beeinflußt. Die Rekombinationsüberschußrate ist ein Maß für die Lebensdauer der Ladungsträger.

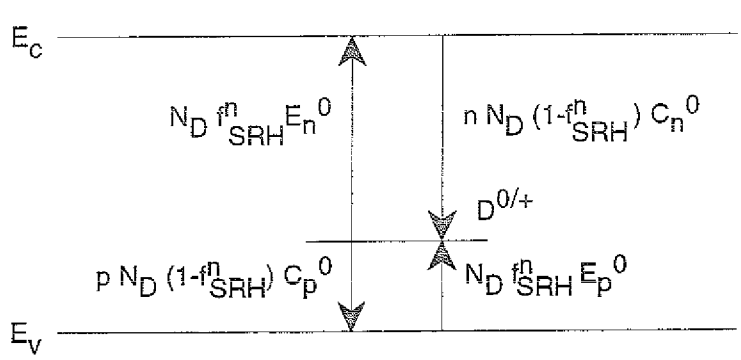



**Abb. 12:** Rekombinationsmodell nach Shockley-Read-Hall ($N_D$: Zustandsdichte; $f^n_{SRH}$: Besetzungsfunktion für Elektronen; C, E: Einfang- und Emissionswahrscheinlichkeiten; n, p: freie Ladungsträger).

Mit den in Abb. 12 angedeuteten Übergangsraten von Löchern und Elektronen aus und in ein monoenergetisches Rekombinationszentrum vom Donatortyp (entweder mit einem Loch oder einem Elektron besetzt) bei der Energie $E_t$ läßt sich im stationären Fall ($\partial n/\partial t=\partial p/\partial t=0$) durch Gleichsetzen der Ratengleichungen die Besetzungsfunktion für Elektronen bestimmen:

$$f^n_{SRH}(E_t,n,p)=\frac{\frac{n}{C_p}+\frac{N_V}{C_n}exp\left(\frac{E_V-E_t}{kT}\right)}{\frac{n+N_L exp\left(\frac{E_t-E_L}{kT}\right)}{C_p}+\frac{p+N_v exp\left(\frac{E_V-E_t}{kT}\right)}{C_n}}. \tag{2.11}$$

mit

| | |
|---|---|
| $C_p$ | Einfangwahrscheinlichkeit für Löcher |
| $C_n$ | Einfangwahrscheinlichkeit für Elektronen |
| $N_V$ | Zustandsdichte im Valenzband |
| $N_L$ | Zustandsdichte im Leitungsband |
| n | freie Elektronen |
| p | freie Löcher |

Die Besetzungsfunktion für Löcher erhält man durch

$$f^n_{SRH}(E_t,n,p)+f^p_{SRH}(E_t,n,p)=1.$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines monoenergetischen Rekombinationsniveaus ist im Gleichgewichtsfall bestimmt durch die Fermifunktion. Im Nichtgleichgewicht gilt für die Überschußrekombination von Donatortyp-Zentren

$$\begin{aligned}R_D(E_t,n,p)&=N_D(E_t)C_n(1-f^n_{SRH}(E_t,n,p))n\\&-N_D(E_t)C_n f^n_{SRH}(E_t,n,p)N_L exp\left(\frac{E_t-E_L}{kT}\right).\end{aligned} \tag{2.12}$$

mit der Besetzungsfunktion $f^n_{SRH}(E_t,n,p)$ für Elektronen. Der erste Summand der Gleichung gibt die Übergangsrate aus dem Leitungsband in das Rekombinationsniveau wieder, der zweite

Summand ist die Emission aus dem Niveau. Die Rekombinationsüberschußrate im thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet im stationären Fall, da thermische Emission aus und der Einfang in die Rekombinationsniveaus identisch sind.

Die Gesamtrekombination $R_{ges}$ ergibt sich dann durch eine Integration der Donator($R_D$)- und Akzeptor($R_A$)-Rekombination ($R=R_A+R_D$) über sämtliche Defektzustände in der Bandlücke

$$R_{ges}(n,p) = \int_{E_v}^{E_c} N(E)R(E,n,p)dE, \tag{2.13}$$

ebenso die Gesamtbesetzung mit Elektronen. Die Raumladung ist dann

$$\rho(n,p) = q\left(\int_{E_v}^{E_c} N(E)f_{SRH}^{p}(E,n,p)dE - \int_{E_v}^{E_c} N(E)f_{SRH}^{n}(E,n,p)dE + p - n\right), \tag{2.14}$$

wobei q die Elementarladung ist.

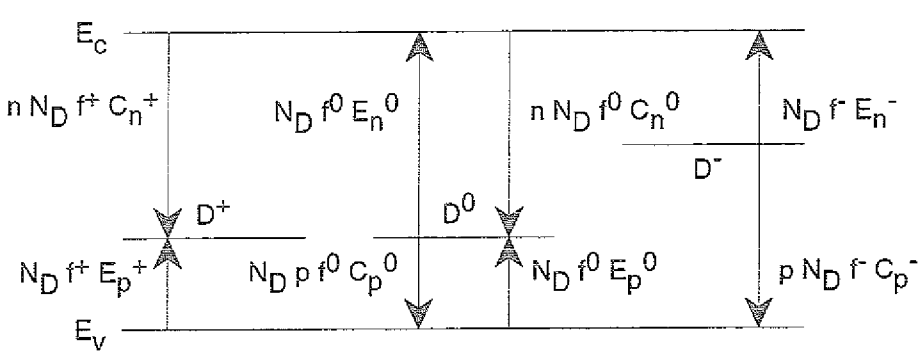



**Abb. 13**: Multienergetisches Rekombinationsmodell für diskrete Dangling Bonds.

Abweichend von der für die Einelektronen-Zustandsdichte benutzten Statistik nach Shockley-Read-Hall, kann für die Defektzustände eine verfeinerte Statistik eingeführt werden,

die nicht die vereinfachende Annahme macht, die mit Löchern besetzten Akzeptortyp-Zentren lägen bei der gleichen Energie wie die mit Elektronen besetzten. Die mit zwei Elektronen besetzten Defekte liegen um die Korrelationsenergie U energetisch über den einfach oder unbesetzten Defekten, da die Spinabstoßung die Energie des Zustandes erhöht. Die Übergänge sind in Abb. 13 dargestellt, $N_D f^+$, $N_D f^0$, $N_D f^-$ sind hier die besetzten Zustände, ausgedrückt durch die Besetzungsfunktionen ($f^+$, $f^0$, $f^-$) und die Zustandsdichte bei dieser Energie ($N_D$). Mit den Einfangkoeffizienten für Elektronen ($C_n$) und Löcher ($C_p$) und den Emissionswahrscheinlichkeiten ($E_n$, $E_p$) lassen sich dann über die großkanonische Zustandssumme die Besetzungsfunktionen und die Rekombination bestimmen.

Die in dieser Arbeit benutzte Defektstatistik [16] ist eine angepaßte Version der Multienergiedefektstatistik von Sah [17]. Sie benutzt zur Beschreibung der Besetzung der Defekte mit Elektronen die Besetzungsfunktionen

$$\begin{aligned} f^+ &= \frac{T^+}{1+T^++T^-} \\ f^- &= \frac{T^-}{1+T^++T^-} \\ f^0 &= \frac{1}{1+T^++T^-} \end{aligned} \tag{2.15}$$

mit

$$f^+ + f^0 + f^- = 1$$

und

$$\begin{aligned} T^+ &= \frac{C_p^0 p + \frac{1}{2} C_0^+ N_C exp\left(-\frac{E_c - D - \sqrt{2}\sigma E}{kT}\right)}{C_n^+ n + 2C_p^0 N_V exp\left(-\frac{\sqrt{2}\sigma + D - E_V}{kT}\right)} \\ T^- &= \frac{C_n^0 n + \frac{1}{2} C_p^- N_V exp\left(-\frac{\sqrt{2}\sigma E + U + D - E_V}{kT}\right)}{C_p^- p + 2C_n^0 N_C exp\left(-\frac{E_C - U - D - \sqrt{2}\sigma E}{kT}\right)} \end{aligned} \tag{2.16}$$

| | |
|---|---|
| $\sigma$ | Standardabweichung der gaußverteilten Defektverteilung (100-150 meV [18]) |
| D | Erwartungswert der gaußverteilten Defektverteilung |
| U | Korrelationsenergie (≈0.2 eV [19]) |

wobei die Emissionskoeffizienten nach Okamoto und Hamahawa [20] korrigiert sind.

Der Stromtransport in den Bändern findet bei 300 K mit einer Elektronenbeweglichkeit in der Größenordnung 10 $cm^2/Vs$ und einer Löcherbeweglichkeit die um den Faktor zehn geringer ist statt [21]. Der Elektronentransport in den lokalisierten Zuständen der Tails erfolgt durch Tunneln. Dieser Mechanismus wird Hopping genannt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist abhängig von der Temperatur, vom Quadrat des örtlichen Abstandes der Zustände und sie nimmt exponentiell mit der energetischen Differenz des Anfangs- und Endzustands ab [22]. Bei Raumtemperatur wird die Leitfähigkeit von a-Si:H durch die Ladungsträger in den Bändern bestimmt, denn die Anzahl der freien Elektronen und Löcher dominiert über die in den Tails eingefangenen Ladungsträger. Zudem reicht die thermische Energie nicht aus, um den Hoppingprozeß thermisch zu aktivieren. Aus diesem Grund ist es zulässig, den Stromtransport durch die beiden folgenden Gleichungen zu beschreiben

$$\mathbf{j}_n = kT\mu_n \, grad\, n - q\mu_n n \, grad\, \Psi$$
$$\mathbf{j}_p = -kT\mu_p \, grad\, p - q\mu_p p \, grad\, \Psi$$

($\mu$: Beweglichkeiten der freien Ladungsträger; $\Psi$: elektrostatisches Potential). Zur vollständigen Berechnung der Abläufe in einem Halbleiter müssen zusätzlich die beiden Kontinuitätsgleichungen

$$\frac{1}{q} div \mathbf{j}_n - (R - G) = \frac{\partial n}{\partial t}$$
$$\frac{1}{q} div \mathbf{j}_p + (R - G) = -\frac{\partial p}{\partial t}$$

und die Poissongleichung

$$div(\varepsilon \varepsilon_0 \, grad \Psi) = \rho$$

erfüllt sein. Diese fünf Gleichungen werden auch Halbleitergleichungen genannt. Sie sind ein vollständiges Differentialgleichungssystem in n, p und $\Psi$ und können numerisch gelöst werden.

**PIN-Solarzellen aus amorphem Silizium**

Das elektrische Verhalten einer Solarzelle wird nicht alleine von der PIN-Struktur aus dotiertem und undotiertem a–Si:H bestimmt, da in die Messungen von Strömen noch die Kontakte und die Zuleitungen eingehen. Die Leitfähigkeiten der Zuleitung haben im Falle des TCOs erheblichen Einfluß auf Teile der Dunkelkennlinie eines Devices und müssen deshalb in das elektrische Modell mit einbezogen werden. Ebenso spielen die Grenzflächen an den Kontakten (TCO-P–, N–Silber-Kontakt) aufgrund von Potentialen und möglichen Oberflächenzuständen eine Rolle.

Der Vorder- und der Rückkontakt der PIN-Struktur sind Leiter-Halbleiterübergänge (Schottky-Kontakte). Im Leiter spielt nur die n-Leitung eine Rolle, da das Ferminiveau im Leitungsband liegt. Damit der Löchertransport im Halbleiter zum Gesamtstrom beitragen kann, müssen die Löcher am Kontakt mit Elektronen rekombinieren und so einen Rekombinationsstrom erzeugen. Im Idealfall des Ohmschen Kontaktes gibt es keine Begrenzung für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten.

Abb. 14 zeigt den schematischen Bandverlauf am TCO–P–Kontakt. Zu erkennen ist das Kontaktpotential, das von den Elektronen überwunden werden muß, die die Grenzfläche durchqueren. Die am P- und N-Kontakt anliegenden, unterschiedlichen Kontaktpotentiale sorgen für ein eingebautes Potential, das bei kleinen äußeren Spannungen dem Diffusionsdruck der Ladungsträger entgegenwirkt.

Die in Abb. 15 dargestellten externen Widerstände simulieren die Transporteigenschaften des gesamten Devices, nämlich die Leitfähigkeit des TCOs ($R_{serie}$), sowie lokale Kurzschlüsse (z.B. Shunts) aufgrund schwankender Schichtdicken der Solarzelle. Um den Serienwiderstand zu

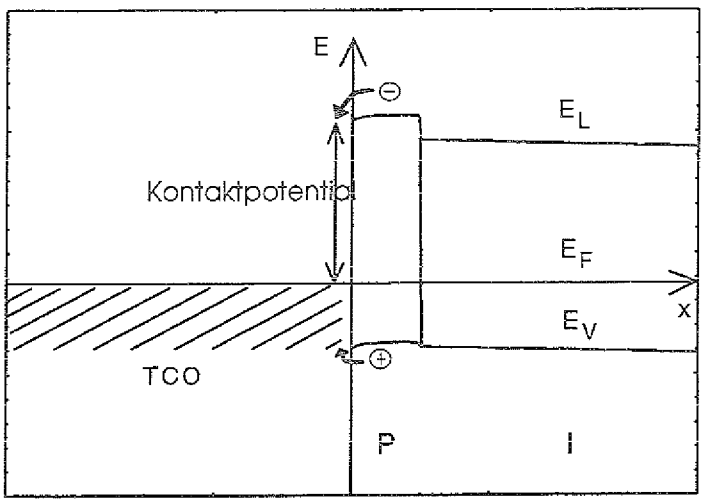



**Abb. 14**: Banddiagramm am Leiter-Halbleiterübergang mit eingezeichneter Oberflächenrekombination.

begrenzen, sind auf das Glassubstrat Leiterbahnen möglichst nahe an den Solarzellen aufgebracht, wobei der exakte Serienwiderstand zum einen vom Widerstand des TCOs, dem sog. Sheet Resistance, zum anderen von der Geometrie der Leiterbahnen und der Solarzelle abhängig ist. Die Berechnung gestaltet sich sehr aufwendig, da jeder Punkt der Solarzelle auf einer

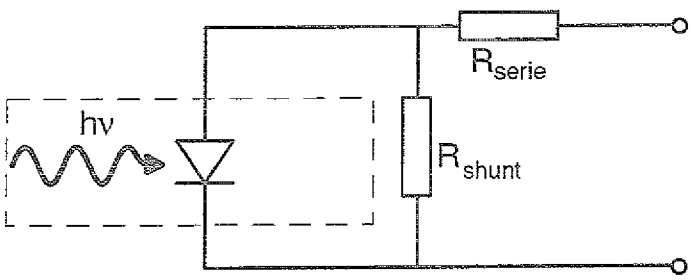



**Abb. 15**: Erweitertes elektrisches Ersatzschaltbild einer Solarzelle. $R_{serie}$ bildet den Widerstand des TCOs nach, $R_{shunt}$ beschreibt lokale Kurzschlüsse.

Spannung liegt, die durch die Entfernung zur Leiterbahn bestimmt ist. Der Nutzen würde aber den Aufwand einer zweidimensionalen Berechnung der Solarzelle nicht aufwiegen. Aus diesem Grund wird der Serienwiderstand mit Hilfe der Entfernung der Zelle zur Leiterbahn abgeschätzt.

Die Abschätzung des Stromes, der über die Shunts fließt, kann nur durch Anpassung der simulierten an die gemessenen Dunkelkennlinien geschehen (s.u.). Diese externen Widerstände sind nicht zu verwechseln mit den Widerständen im sonst üblichen Ersatzschaltbild der realen Diode, diese sind im elektrischen Modell schon enthalten.

Die in dieser Arbeit benutzten Charakterisierungsmethoden und Meßergebnisse für Solarzellen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Es sind weitgehend Standardmethoden, die in der Literatur weit verbreitet sind und damit Vergleiche ermöglichen.

Ziel der Simulation ist es, für das gewählte elektrische Modell einen Parametersatz zu finden, der die theoretische Beschreibung möglichst vieler unterschiedlicher Experimente erlaubt. Als Ausgangspunkt für diesen Parametersatz werden zunächst Ergebnisse aus Messungen an einzelnen Schichten benutzt. In einem iterativen Prozeß versucht man nun durch Vergleich der Simulationsergebnisse mit Experimenten an Solarzellen den Parametersatz immer weiter zu verbessern. Erster Schritt in diesem Prozeß ist die Simulation von Dunkelkennlinien, da die örtliche Änderung der Elektronen- und Löcherstromdichte nur von der Rekombination der Ladungsträger über Defektzustände und der thermischen Emission aus Defektzuständen bestimmt wird.

In der Theorie der kristallinen Halbleiter haben ideale Dioden eine exponentiell verlaufende Dunkelkennlinie. Für amorphe Solarzellen verhält sich die gemessene Dunkelkennlinie (Abb. 16) im Bereich von etwa 0.4 bis 0.8 V wie

$$J_d = J_0\left(exp\left(q\frac{U}{nkT}\right) - 1\right) \tag{2.17}$$

also in logarithmischer Auftragung linear. Der Diodenfaktor n ist ein Maß für die Abweichung der Steigung der Kennlinie vom Maß der idealen Diode. Der Sperrspannungssättigungsstrom $J_0$ ist bestimmt durch thermische Generation von Ladungsträgern aus Defektzuständen. Durch ihn kann die Qualität der I-Schicht beurteilt werden. Im Bereich unterhalb von 0.4 V fließt der Strom über die Shunts, bei linearer Auftragung ist dieser Bereich eine Gerade. $R_{shunt}$ kann hier durch lineare Regression angepaßt werden, er beträgt bei nicht elektrisch voneinander getrennten

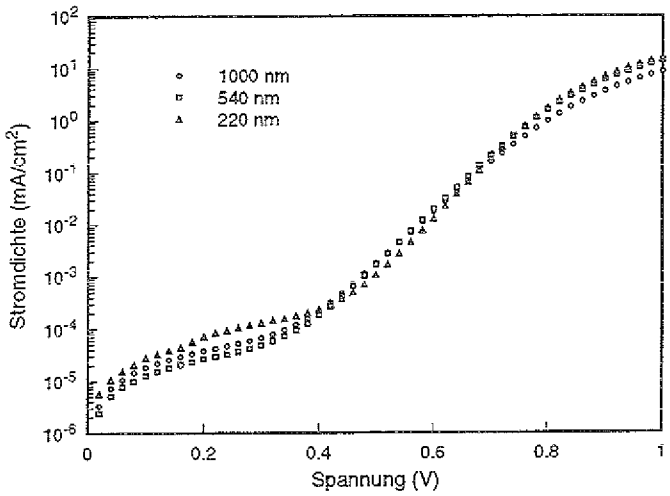



**Abb. 16**: Für verschiedene I-Schichtdicken gemessene Dunkelkennlinien.

Solarzellen auf Substraten von 10 cm x 10 cm Fläche etwa 5 MΩ. Bei Spannungen oberhalb von 0.8 V dominiert der Serienwiderstand des TCOs den Strom und flacht die Dunkelkennlinie ab.

Für die Hellkennlinie wird eine Reihe von Kenngrößen definiert, mit deren Hilfe eine schnelle und einfache Beurteilung der Solarzelle im Bezug auf die Qualität ihrer Schichten und ihre Eignung zur Energieerzeugung möglich ist.

Mit den in Abb. 17 veranschaulichten Größen Kurzschlußstrom (Short Circuit Current: Jsc), offene Klemmenspannung (Open Circuit Voltage: Voc) und dem Punkt maximaler Leistung (Maximum Power Point: $P_{MPP} = J_{MP}*V_{MP}$) wird der Füllfaktor (FF) definiert

$$FF = \frac{P_{MPP}}{JscVoc}. \tag{2.18}$$

Er ist ein Maß für Rekombinationsverluste und damit Defektdichten in der Zelle. Der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{AM1.5}} \tag{2.19}$$

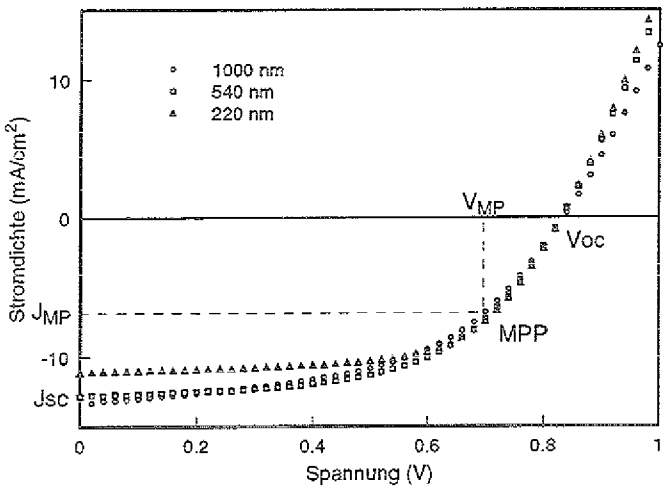



**Abb. 17**: Hellkennlinien (Messungen) von PIN-Solarzellen mit unterschiedlichen I-Schichtdicken.

ist gegeben durch das Verhältnis von entnommener Leistung $P_{MPP}$ zur einfallenden Intensität $P_{AM1.5}$.

Eine weitere Kenngröße, die zur Beurteilung der Eigenschaften von Devices unter Lichteinfluß herangezogen wird, ist der spannungs- und wellenlängenabhängige äußere Sammelwirkungsgrad (Quantum Efficiency: QE). Er ist definiert als

$$QE(\lambda, U) = \frac{J_{ph}(\lambda, U)}{q\Phi(\lambda)} \tag{2.20}$$

mit

$J_{ph}(\lambda,U)$ Photostrom

q Elementarladung

$\Phi(\lambda)$ Photonenfluß bei Wellenlänge $\lambda$.

Er gibt an, wieviele Ladungsträgerpaare pro einfallendem Photon an den Kontakten eingesammelt werden. An der wellenlängenabhängig aufgetragenen spektralen Empfindlichkeit in Abb. 18 erkennt man die komplementären Interferenzeinflüsse wieder, die auch schon die

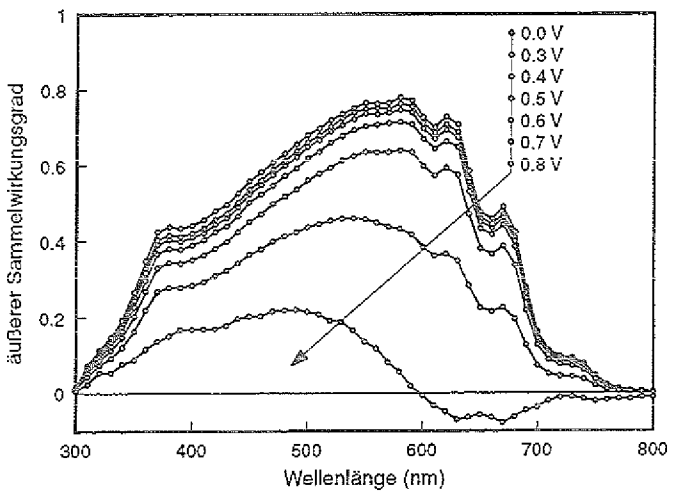



**Abb. 18**: Gemessener äußerer Sammelwirkungsgrad bei verschiedenen Spannungen (550 nm I-Schichtdicke).

Reflexionskurven gezeigt haben (siehe 2.1.1, verbessertes optisches Modell). Zur guten Beschreibung der Meßergebnisse ist also ein detailliertes optisches Modell notwendig [23]. Um 0 V werden die Photonen bei sehr guten Zellen mit glattem TCO etwa zu 80 % in Strom umgewandelt. Der Anteil erhöht sich nur noch unwesentlich bei negativen Spannungen und damit größerem Feld in der I-Schicht. Für Spannungen um etwa 0.7 V wechselt der Photostrom bei großen Wellenlängen sein Vorzeichen, er wird vom primären zum sekundären Photostrom, d.h. die Zelle erzeugt keinen Strom mehr. Die Elektronen laufen vom N-Kontakt zum P-Kontakt, da bei zunehmender Wellenlänge durch die gleichmäßige Generation innerhalb der I-Schicht der Diffusionsteil der Ströme gegenüber der Blaugeneration am P–I–Interface immer geringer wird.

## 2.2 Modellierung von PIN-Solarzellen

Viele der physikalischen Eigenschaften von Einzelschichten sind heute durch experimentelle und theoretische Analyse verstanden. Die experimentelle Bestimmung der Defektdichten durch CPM und ESR oder die Bestimmung der Oberflächenzustände durch Total Yield Photoelektronen Spektroskopie sind prinzipbedingt oft nur an Einzelschichten möglich, deren Dicken deutlich über die in Solarzellen verwendeten Schichtdicken hinausgeht. Ebenso ist die analytische

Modellierung von Einzelschichten eher möglich als die theoretische Untersuchung der elektrischen Abläufe in komplexen Schichtsystemen mit Hilfe von analytischen Modellen. Die räumlichen Inhomogenitäten einer solchen Schichtstruktur lassen analytische Beschreibungen nur unter erheblicher Vereinfachung physikalischer Eigenschaften zu (z.B. konstantes elektrisches Feld in der Zelle). Gerade zum Verständnis der elektronischen Abläufe in einem Device sind aber detaillierte Kenntnisse über interne Kenngrößen nötig.

Hieraus ist das Bedürfnis nach einer numerischen Simulation von Solarzellen entstanden, die mit den Methoden der diskreten Mathematik versucht, die an Devices meßbaren Größen in einem weiten Bereich nachzuvollziehen und mit deren Hilfe es im günstigsten Fall möglich ist, Verbesserungen bestehender Bauelemente oder gänzlich andere Strukturen vorzuschlagen.

Für eine genügend genaue Berechnung einer Solarzelle ist die Voraussetzung ein entsprechend schneller Rechner, der es erlaubt, das verwendete Modell auf einem möglichst dichten räumlichen Gitter numerisch zu lösen. Dabei stößt man auch bei den z.Z. schnellsten Rechnern an Grenzen, die den zeitlichen Vorteil der theoretischen Berechnungen gegenüber der Deposition verschwinden lassen. Konkret bedeutet das , daß der Zeitrahmen für die Simulation eines Kennliniensatzes mit dem Defektpoolmodell (Hell-, Dunkelkennlinie und äußerer Sammelwirkungsgrad) auf einer CRAY Y-MP etwa ein bis zwei Stunden beträgt, daß aber die Deposition auch nur einen halben bis einen Tag in Anspruch nimmt. Simulation und Experiment müssen nicht zuletzt aus diesem Grund gleichberechtigte Partner bleiben.

Dieses Kapitel soll die verwendeten Algorithmen zur Beschreibung des elektrischen und optischen Modells erörtern. Dabei wird insbesondere auf den Standardalgorithmus nach Scharfetter und Gummel [27] eingegangen, der die gekoppelten Halbleitergleichungen löst und sowohl für die Simulationen mit dem Standardmodell (AMPS) als auch die Simulationen mit dem Defektpool Modell verwendet wird. Soweit die optischen Modelle noch nicht behandelt worden sind, wird auf sie im folgenden Abschnitt eingegangen.

### 2.2.1 Die optischen Modelle nach Fresnel und Lambert-Beer

Die algorithmische Realisierung der optischen Modelle geschieht mehr oder weniger *straight forward*. Die theoretischen Grundlagen sind schon im vorangegangenen Teil dieser Arbeit erörtert worden, so daß an dieser Stelle nur noch kurz auf den Aufbau eingegangen werden soll.

Das optische Modell nach Lambert und Beer ist integraler Bestandteil von AMPS. Die Generationsrate wird aufgrund der vorgegebenen Reflexionskoeffizienten für den Vorder- und Rückkontakt berechnet. Dabei wird eine Tabelle benutzt, die die Flüsse des Weißlichtspektrums und die reellen Absorptionskoeffizienten wellenlängenabhängig für jede definierte Schicht enthält. Der Photonenfluß ist pro Sekunde pro Fläche angegeben. Die Generationsrate für die spektrale Empfindlichkeit wird an den in der Tabelle angegebenen Wellenlängen für den zugehörigen Fluß berechnet. Die Generationsrate für die monochromatische Beleuchtung wird dann nach Gleichung (2.5) berechnet, für die Weißlichtgeneration werden die mit den Flüssen gewichteten Generationsraten addiert.

Das Programm zur Berechnung der Generationsraten und Reflexion von Schichtsystemen wurde von M. Meer an der Universität Gesamthochschule Siegen entwickelt [24]. Die prinzipielle Funktionsweise wurde oben schon erklärt. Es sei nur noch einmal erwähnt, daß die Generationsraten durch Lösung einer Matrixgleichung berechnet werden, die die als Eingangsparameter gemessenen komplexen Brechungsindizes verwendet. Dabei ist die konkrete Anzahl und Dicke der Schichten frei wählbar.

### 2.2.2 Der Algorithmus nach Scharfetter und Gummel

Die Rekombination R und die Anzahl der ortsfesten Elektronen $\Gamma$ werden aus den Statistiken für das Standard- und das Defektpoolmodell bestimmt, die Generationsrate kann mit den optischen Modellen berechnet werden. Für die heute üblichen Fensterschichten aus p-dotiertem a–Si:H mit großem optischen und elektrischen Gap und dem dadurch entstehenden Übergang zur kleineren

Bandlücke im Absorbermaterial muß das sog. Bandgrading in den Transportgleichungen berücksichtigt werden [25]. Die Elektronenaffinität $\chi(x)$ beschreibt dabei die Änderung des Leitungsbandes und den Einfluß auf die Elektronen. Zusammen mit dem ortsabhängigen Bandgap $E_G(x)$ können ebenfalls die auf die Löcher wirkenden Kräfte berechnet werden. Für Solarzellen mit glattem TCO, bei denen der Transport von Ladungsträgern senkrecht zur Einfallsachse des Lichtes vernachlässigbar ist, läßt sich das Modell aufgrund der innerhalb der PIN-Solarzelle gegebenen Translationsinvarianz auf eine Dimension reduzieren. Damit lauten die Halbleitergleichungen für ein quasi-stationäres System:

$$
\begin{aligned}
&\frac{d^2}{dx^2}\Psi = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0}(p - n - \Gamma) \\
&0 = \frac{1}{q}\frac{d}{dx}j_n - (R - G) \\
&0 = \frac{1}{q}\frac{d}{dx}j_p + (R - G) \\
&j_n = -q\mu_n n\frac{d}{dx}(\Psi + \chi) + kT\mu_n\frac{d}{dx}n \\
&j_p = -q\mu_p p\frac{d}{dx}(\Psi - \chi - E_G) - kT\mu_p\frac{d}{dx}p
\end{aligned}
\tag{2.21}
$$

Um dieses System gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen zu lösen, stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. In dieser Arbeit wird der von Scharfetter und Gummel vorgeschlagene Algorithmus zur Lösung des Systems verwendet. Dieser Algorithmus zählt zu den impliziten Verfahren, die den Wert der Iteration i+1 in einem geschlossenen Verfahren bestimmen und damit gegenüber den expliziten Verfahren (Bestimmung von i+1 aus i vorangegangenen Werten) stabiler sind. Die Kopplung der Gleichungen durch das Potential bzw. durch die Ströme wird ausgenutzt, um quadratische Konvergenz zu erreichen. Der Nachteil dieses Verfahrens ist der Speicherplatzverbrauch der verwendeten Matrix bzw. die gegenüber der entkoppelten Lösung erhöhte Rechenzeit.

Bevor nun die Gleichungen gelöst werden können, muß man sich für einen vollständigen Variablensatz entscheiden. Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten mit entsprechenden Vor- und Nachteilen. AMPS berechnet die Lösung auf dem Variablensatz der Quasiferminiveaus für Löcher und Elektronen und dem elektrostatisches Potential. Der Vorteil hiervon ist die gleiche

numerische Größenordnung der Variablen, die in der konkreten Berechnung zu geringeren numerischen Ungenauigkeiten führt. Das für die Simulation nach dem Defektpoolmodell benutzte numerische Verfahren [26] löst das System in den Variablen p(x), n(x), Ψ(x), die in dem Lösungsvektor

$$y(x) = (p(x), n(x), \Psi(x)) \tag{2.22}$$

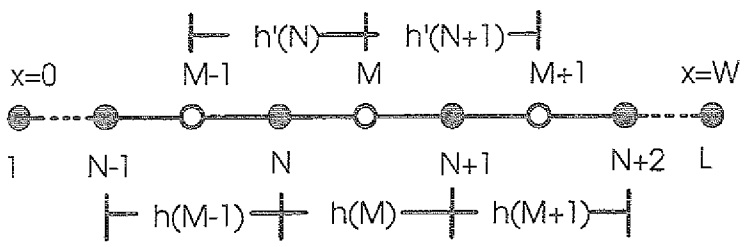



**Abb. 19**: Rechengrid mit Haupt- und Nebenpunkten (M bzw. N) und den verwendeten Abständen.

zusammengefaßt werden können. Zunächst werden aber die Transportgleichungen diskretisiert und damit die Differentialgleichungen in Differenzengleichungen überführt, um sie auf einem endlichen, nicht äquidistanten Rechengrid zu lösen (Abb. 19). Das Rechengrid wird aus Haupt- und Nebenpunkten (Index N, bzw. M) zusammengesetzt, wobei die Lösungsvariablen auf dem Hauptgitter definiert sind und die durch Ableitung gebildeten Größen auf dem Nebengitter. Die Punktabstände sind mit h(M) bzw h'(N) bezeichnet, wobei $1 \leq N \leq L$ und $1 \leq M \leq L-1$ gilt.

Eine wichtige Idee des Algorithmus ist die Verwendung der sog. integralen Form der Stromgleichungen nach [27]. Sie verbessern das Lösungsverhalten dadurch, daß sie die Matrix A der später zu lösenden Matrixgleichung Ax=B diagonaldominant machen und dadurch die Genauigkeit der Inversion steigern. Zudem wird diese Diagonaldominanz auch für größere Spannungsschritte gewährleistet. Unter der Voraussetzung, daß das elektrostatische Feld zwischen den Hauptgitterpunkten konstant ist, gilt

$$
\begin{aligned}
j_p(M) &= \frac{q}{h(M)}\left[\mu_p(M)\frac{\psi(N)-\psi(N+1)}{1-e^{-\beta(M)}}p(N)+\frac{\psi(N)-\psi(N+1)}{1-e^{\beta(M)}}p(N+1)\right] \\
j_n(M) &= \frac{q}{h(M)}\left[\mu_n(M)\frac{\psi(N)-\psi(N+1)}{1-e^{\beta(M)}}n(N)+\frac{\psi(N)-\psi(N+1)}{1-e^{-\beta(M)}}n(N+1)\right]
\end{aligned}
\tag{2.23}
$$

mit

$$\beta = \frac{q}{kT}[\Psi(N)-\Psi(N+1)].$$

Nach der Diskretisierung der Differentialgleichungen und deren Linearisierung nach n, p und $\Psi$ läßt sich das Gleichungssystem am Hauptgitterpunkt N besonders übersichtlich in Matrixform darstellen

$$A(N)\Delta y(N-1)+B(N)\Delta y(N)+C(N)\Delta y(N+1)=F(N). \tag{2.24}$$

A, B und C sind dabei 3x3 Matrizen, y und F Dreiervektoren. A, B, C und F sind abhängig von $y_0(N-1)$, $y_0(N)$ und $y_0(N+1)$ aus der vorhergehenden Iteration. Ein verbesserter Lösungsvektor ergibt sich dann aus

$$y(N)=y_0(N)+\Delta y(N). \tag{2.25}$$

Mit den y(N) berechnet aus folgender Matrixgleichung:

$$
\begin{pmatrix}
B(2) & C(2) & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\
A(3) & B(3) & C(3) & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\
0 & A(4) & B(4) & C(4) & 0 & \cdots & 0 \\
0 & 0 & A(5) & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\
0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
0 & 0 & \cdots & 0 & A(L-2) & B(L-2) & C(L-2) \\
0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & A(L-1) & B(L-1)
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
\Delta y(2) \\ \Delta y(3) \\ \Delta y(4) \\ \Delta y(5) \\ \vdots \\ \Delta y(L-2) \\ \Delta y(L-1)
\end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
F(2) \\ F(3) \\ F(4) \\ F(5) \\ \vdots \\ F(L-2) \\ F(L-1)
\end{pmatrix}, \tag{2.26}
$$

wobei die Änderungen am Rand $\Delta y(1)=\Delta y(L)=0$ sind.

Diese Gleichung kann auf effiziente Weise unter Ausnutzung ihrer Symmetrie (Bandstruktur) gelöst werden. Dazu stehen Routinen aus Standardmathematikbibliotheken (IMSL [28], NAG

[29]) zur Verfügung, die auf bestimmte Rechnerarchitekturen optimiert sind (Vektorrechner, Parallelrechner) und, da sie nur ein Bruchteil der 3Lx3L Elemente benötigen, sehr speichereffizient arbeiten.

Das so bestimmte y(N) wird als $y_0(N)$ in die nächste Iteration überführt, wodurch dann ein weiteres, verbessertes y(N) berechnet werden kann. Diese Iteration wird solange durchgeführt, bis die Änderungen y(N) eine gewünschte Größe unterschreiten.

Zur Berechnung der Halbleitertransportgleichungen müssen physikalisch sinnvolle Randbedingungen gefunden werden. Dabei wird von AMPS eine endliche Rekombinationsgeschwindigkeit an den Rändern zugelassen und mit jedem Iterationsschritt die Ladungsträgerdichte an den Rändern überprüft. Dabei ist die Anzahl der Ladungsträger am Rand über den Proportionalitätsfaktor der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit mit dem Gradienten der Ladungsträgerdichte zum Volumen hin verknüpft. Die Randbedingungen ändern sich mit jedem Iterationsschritt und müssen entsprechend behutsam nachgeführt werden, damit die Konvergenz nicht verloren geht. In der Praxis bedeutet das einen wesentlich erhöhten Rechenaufwand durch sinkende Konvergenzgeschwindigkeit. Die Lösung eines Dirichlet'schen Randwertproblems, das durch ohmsche Kontakte gegeben ist, ist weniger aufwendig zu realisieren. Die im Gleichgewicht durch das vorgegebene Kontaktpotential am Vorder- $\Phi_0$ und am Rückkontakt $\Phi_L$ bestimmten Ladungsträgerkonzentrationen

$$\begin{aligned} n(0) &= N_L exp\left(-\frac{q\Phi_0}{kT}\right) \\ n(L) &= N_L exp\left(-\frac{q\Phi_L}{kT}\right) \end{aligned} \tag{2.27}$$

mit

$$n(0)p(0) = n(L)p(L) = n_i^2$$

ändern sich im Verlauf der Simulation nicht.

Zum Starten der Simulation wird schließlich noch ein Anfangswert $y_0$ benötigt, ab dem der Algorithmus konvergiert. Im allgemeinen kann man die Startwerte für das thermodynamische Gleichgewicht recht einfach bestimmen, wenn man bei Raumtemperatur von vollständig ionisierten Dotierzuständen ausgeht. Die Majoritätsladungsträger bestimmen dann die Dichte der freien Ladungsträger. Die Dichte der Minoritätsladungsträger kann aus $n*p=n_i^2$ gewonnen werden. Das Produkt aus elektrostatischem Potential und der Elementarladung ist im Gleichgewichtsfall bis auf den Offset $q\chi$ mit dem Ferminiveau identisch, so daß dies ebenfalls durch die freien Ladungsträger bestimmt werden kann. Problematisch wird allerdings die Berechnung eines Startwertes für das Defektpoolmodell. Hier ist ja die Defektdichte abhängig von der Lage des Ferminiveaus und bringt damit zusätzliche Instabilitäten in das Differentialgleichungssystem. Die Stabilität erhöht sich maßgeblich, wenn anstatt der fünf Halbleitergleichungen nur die Poissongleichunng gelöst wird. Im Gleichgewicht verschwinden bekanntlich die Ströme, so daß die Ladungsträgerdichte vollständig durch das elektrostatische Potential bestimmt ist. Die Lösung der Poissongleichung kann mit einem ähnlichen Prinzip gefunden werden. Die Matrix ist in diesem Fall tridiagonal und somit sicherer zu lösen. Die Konvergenz ist mit diesem Verfahren sehr gut, so daß nur noch die Kontaktpotentiale als Randwerte vorgegeben werden müssen, der Potentialverlauf in der Zelle kann zwischen diesen beiden Werten linear interpoliert werden.

Der zentrale Lösungsmechanismus für die Halbleitergleichungen ist nun beschrieben. Mit diesem Werkzeug ist es nun möglich, aus Experimenten gewonnene Meßkurven zu simulieren. Dazu ist es noch notwendig, von der Berechnung des Gleichgewichtszustandes der Solarzelle ausgehend, Eingangsparameter schrittweise so zu ändern, daß die entsprechende Änderung des Stromes durch das Lösungsverfahren berechnet werden kann.

### 2.2.3 Die Erzeugung von Kenngrößen

Obwohl mit dem eben vorgestellten Algorithmus die Erzeugung verschiedenster Kennlinien durch Variation von Eingangsparametern theoretisch möglich ist, kann man einen Großteil als wenig aussagekräftig vernachlässigen. Die in der Praxis wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von Solarzellen sind die Hell- und Dunkelkennlinien, sowie die spektrale Empfindlichkeit. Die Berechnung dieser Kennlinien muß immer am Gleichgewichtszustand beginnen, der, ausgehend von einer sehr groben Schätzung, vom Modell gefunden werden kann.

Zur Erzeugung einer berechneten Dunkelkennlinie wird in einem spannungsgesteuerten Modell, wie dem hier verwendeten, ausgehend vom Ferminiveau des Gleichgewichtes ein neuer Schätzwert für das Potential bei einer angelegten Spannung von $\Delta V$ berechnet. Das neue Potential $\Psi 2(N)$ wird aus dem alten $\Psi 1(N)$ durch einfache Linearisierung berechnet:

$$\Psi(N) = \Psi 1(N) + (\Psi 2(1) - \Psi 1(1))\frac{\Psi 1(N) - \Psi 1(L)}{\Psi 1(1) - \Psi 1(L)}. \tag{2.28}$$

$\Psi 2(1)$ ist dabei gewonnen aus $\Psi 1(1) + \Delta V$. Der Verlauf des neuen Potentials ist in Abb. 20 für ein positives $\Delta V$ veranschaulicht.

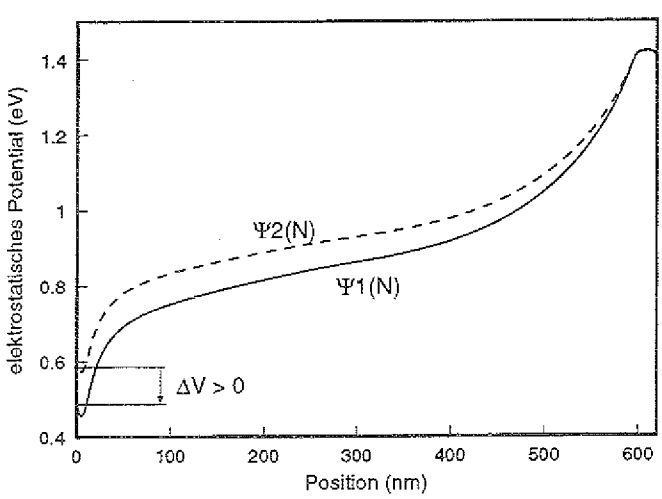



**Abb. 20**: Bestimmung des Verlaufs des elektrostatischen Potentials bei Änderung der Spannung um $\Delta V$.

Die zum Ausgangspunkt berechneten freien Ladungsträger bleiben unverändert. Mit diesem Schätzwert kann dann eine Lösung für eine Spannung $V = V_0 + \Delta V$ gefunden werden. Auf diese Weise läßt sich nun bei geeignet klein gewählten Spannungsdifferenzen die Dunkelkennlinie *durchfahren.*

Das Einschaltverhalten des PIN-Systems läßt eine direkte Berechnung der Photoströme nicht zu, vielmehr muß zur Berechnung der Hellkennline ausgehend vom Dunkelfall die Generationsrate langsam gesteigert werden. Die vom optischen Modell berechnete ortsabhängige Generationsrate G(N) wird deshalb an den jeweiligen Gitterpunkten mit einem Faktor multipliziert, der von 0 bis 1 variiert. Dabei kann das *Anschalten* des Lichtes sinnvollerweise entweder bei 0 V geschehen, oder nahe des von der Beleuchtungsstärke unabhängigen Kreuzungspunktes [30] der beiden Kennlinien, an dem das Einschalten weniger behutsam erfolgen kann, da sich das Potential nur wenig ändert.

Für den spannungsabhängigen, monochromatischen äußeren Sammelwirkungsgrad gilt das eben Gesagte, doch ist von dieser mit monochromatischem Licht erzeugten Hellkennlinie laut Definition der Dunkelstrom zu subtrahieren, da nur der Photostrom betrachtet wird. Danach wird Gleichung (2.20) auf diesen Strom angewendet und man erhält die gewünschte Kurve. Zur Berechnung des wellenlängenabhängigen äußeren Sammelwirkungsgrades kann ausgehend von der Spannung im Dunkeln die Generation für die längste Wellenlänge eingeschaltet werden und, bei genügend kleinen Schritten in der Wellenlänge, die QE schrittweise simuliert werden. Bei größeren Schritten muß zwischen den Punkten auf der Wellenlängenskala zunächst die Generationsrate interpoliert werden.

Die Werkzeuge zur Simulation von ungealterten Solarzellen stehen nun zur Verfügung; die Hilfsmittel, die zur Klärung der zeitabhängigen Degradation nötig sind, werden im nächsten Abschnitt eingehender erläutert.

## 2.3 Die Alterung

Schon 1977 wurde die Bildung von metastabilen Defekten in a-Si:H Schichten durch Staebler und Wronski beobachtet [31]. Sie stellten fest, daß die Dunkel- und Photoleitfähigkeit durch Beleuchtung merklich reduziert wurde. Dieser Effekt (Staebler-Wronski-Effekt, SWE) ist abhängig von der Dotierung der Schichten und der angelegten Spannung. Diese Abhängigkeit geht so weit, daß die Alterung von Dioden unter reverse-bias (Abzug von Ladungsträgern aus der Schicht) nahezu zum Erliegen kommen kann. Ebenso kann die Diode unter Vorwärtsspannung ohne Einfluß von Licht altern. Die so erzeugten Defekte sind metastabil, d.h. sie können durch thermisches Ausheilen (Annealing), wieder aus dem System entfernt werden.

Der SWE ist Gegenstand vieler Publikationen, wovon sich die Mehrheit mit dem Verständnis der mikroskopischen, reversiblen Prozesse innerhalb der lokalisierten Zustände in a–Si:H befaßt (z.B. [32] und [33]). Dabei werden eine Reihe von Effekten wie Elektronen Spin Resonanz, Subbandgap Absorption oder Photolumineszenz benutzt, um die Degradation an Einzelschichten zu studieren. Für ganze Devices sind nur die wenigsten Experimente interpretierbar, weshalb oft auf theoretische Untersuchungen mit Hilfe von Simulationsrechungen zurückgegriffen wird.

In diesem Kapitel sollen die mikroskopischen Abläufe etwas genauer erläutert werden, dabei wird das Modell der nichtstrahlenden Rekombination von M. Stutzmann und das Defektpoolmodell in Zusammenhang gebracht. Zum Abschluß soll dann noch die algorithmische Umsetzung beschrieben werden, mit der es ermöglicht wird, mit Hilfe des Standardmodells den zeitabhängigen Verlauf der Hellkennlinienparameter unter Langzeitbeleuchtung nachzubilden und die Defektwachstumsprozesse innerhalb der Zelle möglichst genau zu verfolgen.

### 2.3.1 Defektkinetik

Das Defektbildungsmodell nach M. Stutzmann [6] basiert auf der Idee der Konversion von gespannten Bindungen in den Tails in Defekte in der Mitte der Beweglichkeitslücke und gibt

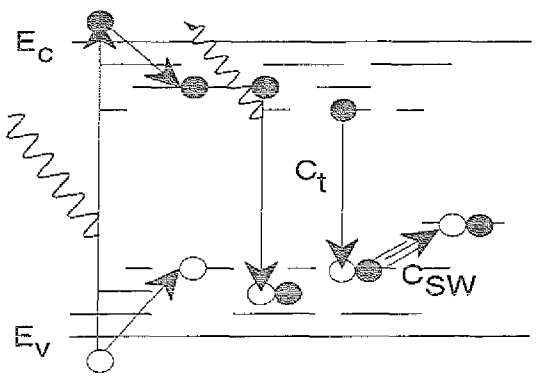



**Abb. 21:** Diagramm der Generation und Rekombination von Überschußladungsträgern in amorphem Silizium.

damit die ersten Ideen für das Defektpoolmodell. Die Defektbildungsenergie für das Aufbrechen der geschwächten Si-Si Bindungen wird durch nichtstrahlende Rekombination von Überschußladungsträgern geliefert. Rekombination bedeutet in diesem Fall die Entfernung eines Elektron oder Lochs aus der Menge der freien Ladungsträger. Die photogenerierten Ladungsträger thermalisieren schnell in die Tailzustände und rekombinieren dann mit den Wahrscheinlichkeiten $C_n$ und $C_p$ (siehe 2.1.1, Transport und Rekombination in a-Si:H). Zusätzlich spielt hier der Tail-zu-Tail-Übergang für die Defektbildung eine große Rolle. Die Wahrscheinlichkeit eines nichtstrahlenden Übergangs sei $C_t$ und die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Defektes durch einen solchen Übergang sei $C_{SW}$ (Abb. 21).

Der Tail-Tail Übergang hat eine Multi-Phononen-Emission zur Folge, die eine lokale Destabilisierung des amorphen Netzwerkes bewirkt. Zur Stabilisierung lagert sich ein benachbartes Wasserstoffatom um, um die gebrochene Bindung abzusättigen (Abb. 22). Es entsteht ein Dangling Bond nach der Reaktionsgleichung

$$\text{Si-H} + \text{WB} \Leftrightarrow (\text{DB}+\text{Si-H})+\text{DB}.$$

Bei zunehmender Defektdichte in der Bandmitte wird der Rekombinationspfad über die Tails kleiner und der Prozeß der Defektbildung beschränkt sich so selbst. Die kinetische Theorie zu

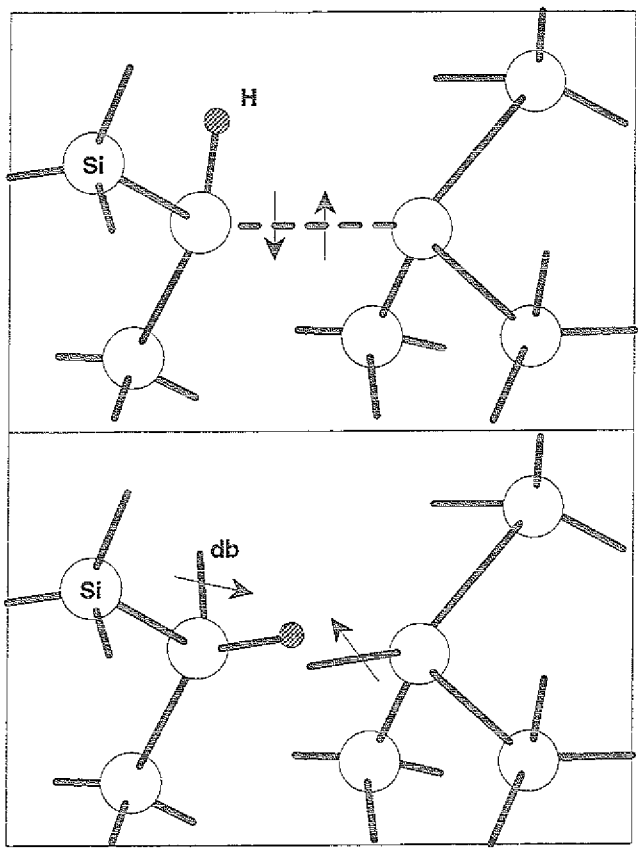



**Abb. 22**: Veranschaulichung des Bruchs einer geschwächten Si-Si Bindung und der Bildung eines Dangling Bonds.

diesem Modell liefert eine Gleichung für die Zunahme der Defekte

$$\frac{d}{dt}N(t) = C_{sw}C_t n(t)p(t)\cdot \tag{2.29}$$

Die freien Löcher und Elektronen sind hier als zeitabhängige Größen zu betrachten und verbieten so eine analytische Lösung der Differentialgleichung. Das Defektbildungsmodell nach Jackson [34] prognostiziert eine ähnliche Differentialgleichung, in der die Defektbildung vom Produkt der freien Ladungsträger abhängig ist. Hier wird als mikroskopische Reaktion ebenfalls eine Umordnung des Wasserstoffs angenommen.

Wie aus den eben zitierten Modellen und insbesondere der Reaktionsgleichung zu erkennen ist, gibt es eine enge Verwandtschaft zwischen der Bildung von metastabilen Defekten durch Überschußladungsträger und den reversiblen Defektbildungsprozessen im Defektpoolmodell. Santos [35] z.B. führt in seiner Theorie der Defektbildung ein Demarkationsniveau ein, ab dem die Tailzustände nach Dangling Bonds konvertieren und benutzt damit den Formalismus des Defekt Pool Modells zur Beschreibung der Defektkinetik unter Beleuchtung. Der Unterschied der lichtinduzierten Erzeugung metastabiler Defekte zum Defektpoolmodell liegt aber in der Idee, das zur Erzeugung und Vernichtung der metastabilen Defekte externe Energie notwendig ist, daß aber die intrinsischen Defekte durch eine energetisch günstige Anordnung des amorphen Netzwerkes entstehen.

### 2.3.2 Die algorithmische Umsetzung

In der Literatur wird die theoretische Beschreibung der Degradation von Solarzellen im Standardmodell kontrovers diskutiert. Dabei wird oft entweder von Volumenalterung oder von Grenzschichtalterung gesprochen. Zu den einfachsten Modellen gehört also die Vergrößerung der Defektdichte im Bulk und nahe der PI-Grenzfläche, wie sie z.B. von Kopetzky und Schwarz [8] diskutiert werden. Dabei wird die Konstanz des Produktes der freien Ladungsträger über die betrachteten Schichten vorausgesetzt. Möchte man die Entwicklung der Defekte orts- und zeitaufgelöst nach dem Defektbildungsmodell von Stutzmann simulieren, so muß die Gleichung (2.29) numerisch integriert werden. Die algorithmische Umsetzung dieser Integration soll in diesem Abschnitt dargestellt werden.

Definiert man

$$t' = tC_t C_{SW}$$

mit den unbekannten Wahrscheinlichkeiten $C_t$ und $C_{SW}$, so ist (2.29) mit berücksichtigter Ortsvariable x

$$\frac{d}{dt'}N(x,t') = n(x,t')p(x,t') \tag{2.30}$$

oder in Differenzenform

$$\Delta N(x,t') = n(x,t')p(x,t')\Delta t' \tag{2.31}$$

Durch die vorgegebenen Grenzen des Simulationsprogramms für das Standardmodell ist die Anzahl der Schichten unterschiedlicher Defektdichte begrenzt. Wählt man diese Defektschichten so, daß das Produkt der freien Ladungsträger in ihnen nahezu konstant ist (schmale Schichten an den Dotierungsgrenzen, breite in der Bulkmitte), so läßt sich für einen kleinen Zeitschritt t' ausgehend vom annealten Zustand, mit den bekannten Ladungsträgerdichten eine neue ortsabhängige Defektverteilung berechnen. Mit der neuen Defektverteilung wird dann eine neue Ladungsträgerverteilung berechnet, woraus die nächste Defektverteilung errechnet werden kann, usw.. Mit diesem Algorithmus kann der Verlauf der Hellkennlinienparameter (Voc, Jsc, FF, $\eta$) in Abhängigkeit von der Degradationszeit t' berechnet werden.

# 3. Simulation von PIN-Solarzellen

Zur Erweiterung des Verständnisses von Transport und Rekombination in PIN-Strukturen aus amorphem Silizium und zur Optimierung von amorphen Solarzellen sind neben vielen experimentellen auch theoretische Untersuchungen notwendig. Um Informationen über interne Kenngrößen (elektrisches Feld, Ladungsträgerverteilung, Stromdichten, usw.) zu erhalten, ist die Simulation von experimentellen Ergebnissen erforderlich. Zu diesen gehören die Dunkel- und Hellkennlinien sowie die spektrale Empfindlichkeit bei verschiedenen Spannungen. Durch einen Vergleich können bei geeigneter Übereinstimmung Rückschlüsse auf die internen Kenngrößen gezogen werden.

Die Erweiterung des Verständnisses ist dann gut möglich, wenn ein Modell benutzt wird, das die physikalischen Prozesse in einem Device hinreichend beschreibt. Hinreichend ist die Beschreibung dann, wenn für das Modell ein Parametersatz gefunden werden kann, der die betrachteten Meßergebnisse gut beschreibt. Setzt man das benutzte Modell als hinreichend gut voraus, so ist die Findung eines passenden Parametersatzes ein iterativer Prozeß, ausgehend von meßbaren Größen. Die nicht direkt meßbaren Parameter wie Einfangquerschnitte oder Demarkationsniveau müssen durch einfache Simulationen an Schichten, wie Photoleitung oder CPM und deren Vergleich mit dem Experiment möglichst genau eingegrenzt werden, um sie dann als guten *Startwert* für die Parameter eines Schichtsystems verwenden zu können.

Der erste Test dieses *Startwertes* ist die Simulation der Dunkelkennlinie eines Devices. Hier sind die Transportmechanismen nur durch die Rekombination über und die thermische Emission der Ladungsträger aus den Defekten bestimmt. Man erhält also Aufschluß über die Defektverteilung in der PIN-Struktur. Ein nächster Schritt ist dann z.B. die Variation der I-Schichtdicke um den Parametersatz zu verifizieren. Die weiteren Schritte bestehen aus der Simulation einer Hellkennlinie, Hellkennlinien für PIN-Strukturen verschiedener P- und I-Schichtdicken und schließlich der spannungs- und wellenlängenabhängigen Quantenausbeute. Mit dem so gefundenen und verbesserten Datensatz können dann Degradationsmechanismen weiter untersucht werden, wobei der Datensatz u.U. weiter geändert werden muß. Als

zusätzlicher Anhaltspunkt zur Interpretation der Abläufe in einem Device wird im folgenden die Simulation mit dem Standard- und dem Defektpoolmodell gegenübergestellt. Dabei sind die zum Vergleich mit den Messungen herangezogenen Parametersätze jeweils auf das Modell zugeschnitten, denn eine abschließende Beurteilung der beiden unterschiedlichen Modelle kann nur aufgrund ihrer besten Ergebnisse geschehen, ohne a priori einem Modell den Vorzug zu geben.

Die zum Vergleich mit der Simulation herangezogene Solarzelle wurde auf einem 10 x 10 $cm^2$ Substrat mit glattem TCO deponiert. Die Dicke des P-Layers mit 1.9 eV Beweglichkeitslücke beträgt 10 nm. Es schließt sich eine I-Schicht mit 58 nm Dicke und einem Bandgap von etwa 1.72 eV an. Die N-Schicht ist schließlich 25 nm dick und hat die gleiche Beweglichkeitslücke wie die I-Schicht. Die Schichtdicken sind mit Hilfe des verbesserten optischen Modells verifiziert worden. Der Silberrückkontakt hat eine quadratische Fläche von 1 $cm^2$ und auf der Kontaktseite der Solarzelle jeweils einen Abstand von etwa 3 mm zu den Leiterbahnen der Frontkontakte.

## 3.1 Die Dunkelkennlinie

Im Abschnitt 2.1.2 wurden die charakteristischen Merkmale gemessener Dunkelkennlinien bereits kurz diskutiert. Es war zu erkennen, daß ein Großteil der Dunkelkennlinie von den äußeren Widerständen *zugedeckt* wird und somit die Spannungsbereiche von 0.0 V bis 0.4 V und oberhalb von 0.8 V nur bedingt zur Interpretation des Transportverhaltens zur Verfügung stehen. Abb. 23 zeigt noch einmal die Bereiche, die in einer gemessenen Dunkelkennlinie unterschieden werden können im Vergleich zu einer Dunkelkennlinie, die ohne äußeres Widerstandsnetzwerk simuliert wurde.

Für die simulierte Kennlinie ohne Widerstandsnetzwerk ist der lineare Bereich wesentlich größer, jedoch knickt sie oberhalb 0.8 V ebenfalls ab. Dieser Effekt ist zurückzuführen auf eine Raumladungszone, die sich durch Injektion von Überschußelektronen an der Kathode in der

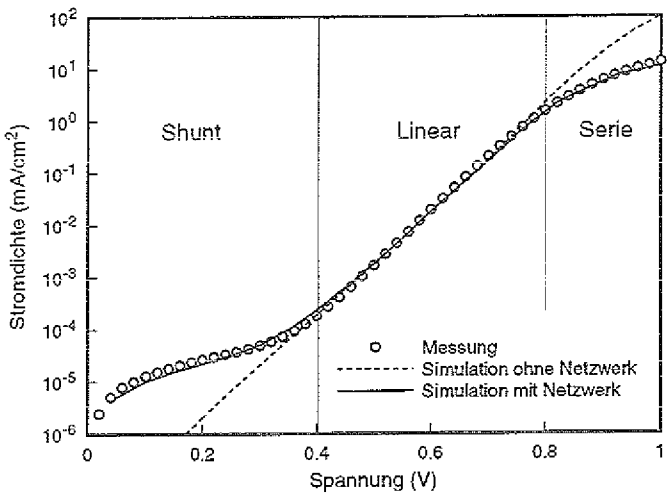



**Abb. 23**: Dunkelkenlinie mit dominierenden Strompfaden.

Nähe der N-Schicht ausbildet. Die negativen Ladungsträger schwächen das durch die positiv geladenen Donatorzustände aufgebaute Feld, so daß der Strom nicht mehr exponentiell ansteigt (Space Charge Limited Current – SCLC).

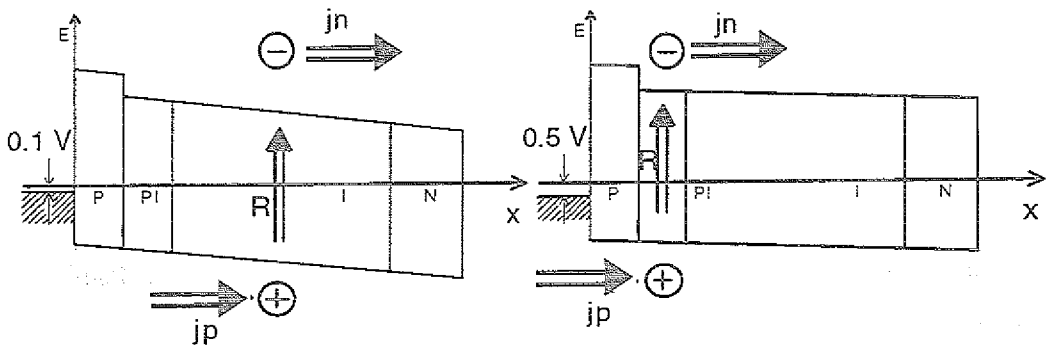



**Abb. 24**: Ströme bei zwei unterschiedlichen positiven Spannungen im Dunkelfall.

Unterhalb von 0.8 V ist die Form der Kennlinie maßgeblich von der räumlichen Lage der Rekombinationspfade abhängig, denn im Dunkelfall bei positiver Spannung ist die Rekombination strombestimmend. Für die rekombinierenden Ladungsträger werden Elektronen bzw. Löcher von den Kontakten her nachgeliefert und erzeugen so einen Strom. Der Strom fließt

von der P-Schicht als Löcherstrom über die Rekombinationszentren als Rekombinationsstrom zur N-Schicht als Elektronenstrom (Abb. 24).

## Simulationen im Standardmodell

Um im Standardmodell unterhalb von 0.8 V einen exponentiellen Verlauf der Dunkelkennlinie zu erhalten, muß das Verhältnis der Rekombinationsraten im P-I-Interface und in der I-Schicht

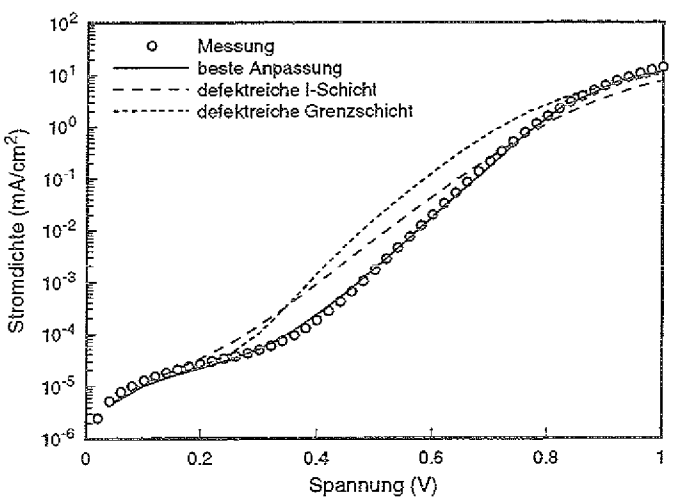



**Abb. 25**: Veränderung des Dunkelkennlinienverlaufs bei unterschiedlicher räumlicher Lage der Defekte.

(Bulk) stimmen. Dieses ist in Abb. 25 verdeutlicht. Hier sind beispielhaft die Defekte in der Grenzschicht und in der I-Schicht variiert.

Für eine defektreiche I-Schicht (— —, $N_{bulk}=10^{17}\,cm^{-3}/N_{pi}=2x10^{17}\,cm^{-3}$) nimmt der Diodenfaktor zu, da der Rekombinationsstrom über die Defekte im Bulk bei geringer Spannung erhöht wird. Bei zunehmenden Spannungen wird durch das wachsende elektrostatische Feld die Lebensdauer der von der N-Schicht her kommenden Elektronen soweit erhöht, daß sie erst im Interface mit den Löchern rekombinieren. Die simulierte Kennlinie schmiegt sich bei Spannungen um 0.8 V an die Meßkurve, weil hier die Rekombination über das unveränderte Interface stattfindet.

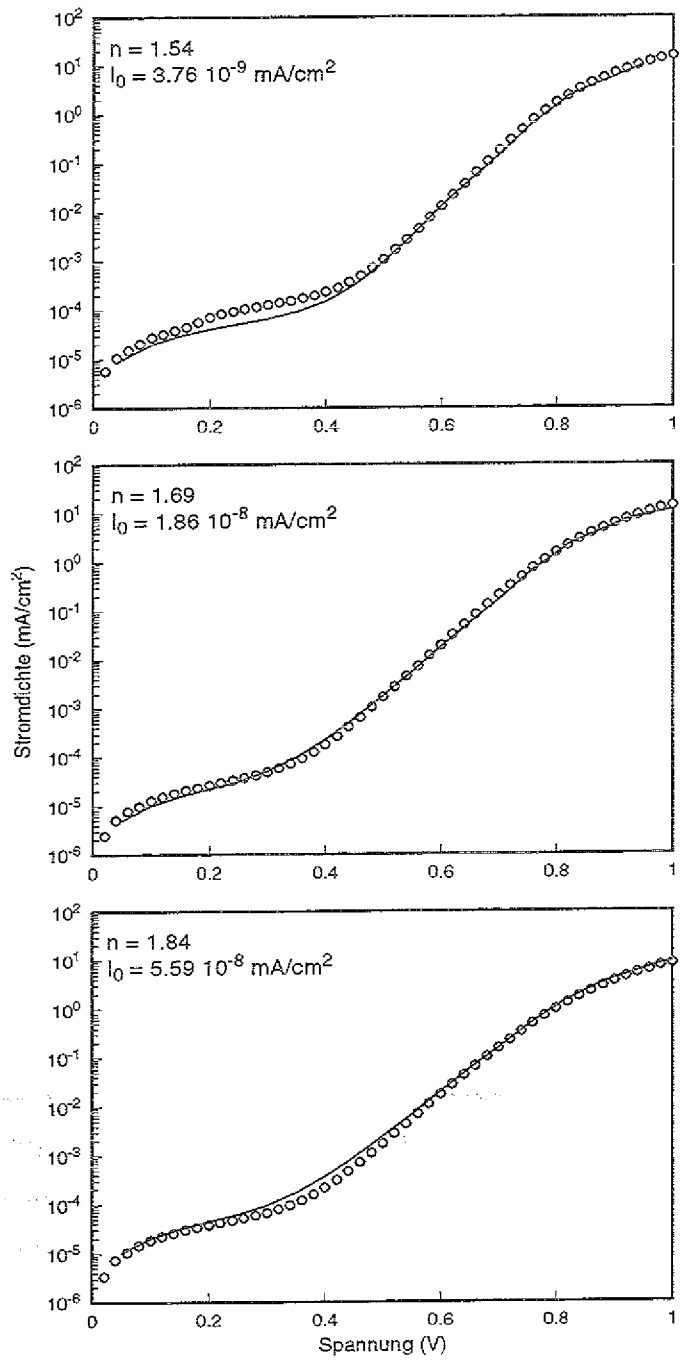



**Abb. 26**: Dunkelkennlinien bei Variation der I-Schichtdicke (von oben nach unten: 220 nm, 540 nm, 1000 nm).

Erhöht man die Defektdichte in der Grenzschicht (- -, $N_{bulk}=10^{16}$ cm$^{-3}$/$N_{pi}=5x10^{18}$ cm$^{-3}$), so ist zu

erkennen, daß etwa ab 0.4 V die Rekombination im wesentlichen über die Grenzschicht erfolgt. Sie erhöht den Dunkelstrom etwa bis 0.8 V. Ab dort begrenzt die Raumladungszone den Strom weiterhin.

Eine gute Anpassung der simulierten Dunkelkennlinie an die Messung ist hier nur durch die Benutzung einer Grenzschicht zu erreichen, in der die Ladungsträger gegenüber der I-Schicht verstärkt rekombinieren [36]. Der gefundene Parametersatz kann an einer Dickenvariation der I-Schicht verifiziert werden (Abb. 26). Hierbei zeigt sich ebenfalls, daß die externen Widerstände unabhängig von der I-Schichtdicke sind.

Wie man deutlich erkennt, wächst der Diodenfaktor mit zunehmender Schichtdicke. Der Effekt ist der gleiche wie bei einer Vergrößerung der Defektdichte in der I-Schicht: Die Ladungsträgerpaare rekombinieren verstärkt, da die zurückzulegende Strecke durch die Schicht größer wird und so die Wahrscheinlichkeit zu rekombinieren steigt. Der Sperrspannungssättigungsstrom nimmt durch die vergrößerte thermische Emission von Ladungsträgern aus den Defekten ebenfalls zu.

**Simulationen im Defektpoolmodell**

Während die Defektdichte im Standardmodell durch den Parametersatz vorgegeben werden muß, hängt im Defektpoolmodell die Defektdichteverteilung vom Ferminiveau ab. Im Gegensatz zu dem im Standardmodell benutzten Schichtsystem, in welchem die Defektdichten innerhalb einer definierten Schicht konstant sind, verläuft die Defektdichteverteilung in der Simulation des Defektpoolmodells kontinuierlich auf dem Rechengitter (Abb. 27).

Eine präzise Unterteilung in P-Schicht, P-I-Interface und I-Schicht aufgrund der Verteilung ist nicht mehr möglich. Die Linearität der Dunkelkennlinie wird mit diesem Modell sehr gut beschrieben, jedoch ist die Gesamtzahl der Defekte höher als im Standardmodell (Abb. 28). Die Rekombination in der I-Schicht ist größer, was einen etwas zu großen Diodenfaktor zur Folge hat. Man erkennt aber auch in den Simulationen mit dem Defektpoolmodell, daß der Strom bei

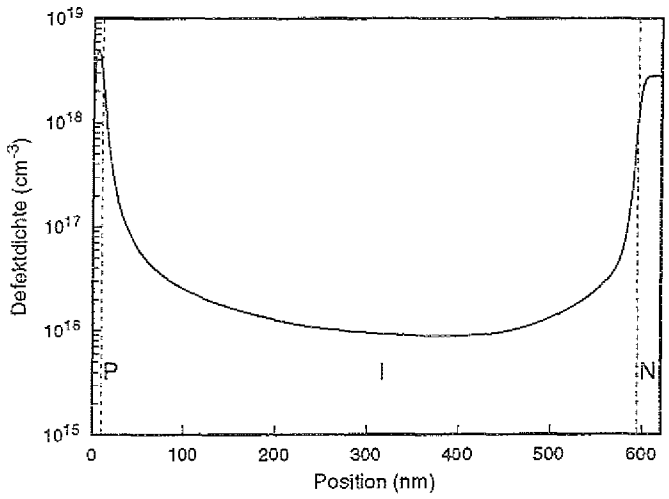



**Abb. 27**: Berechnete Defektdichteverteilung im Defektpoolmodell.

Spannungen oberhalb von 0.8 V durch eine Raumladungszone begrenzt wird.

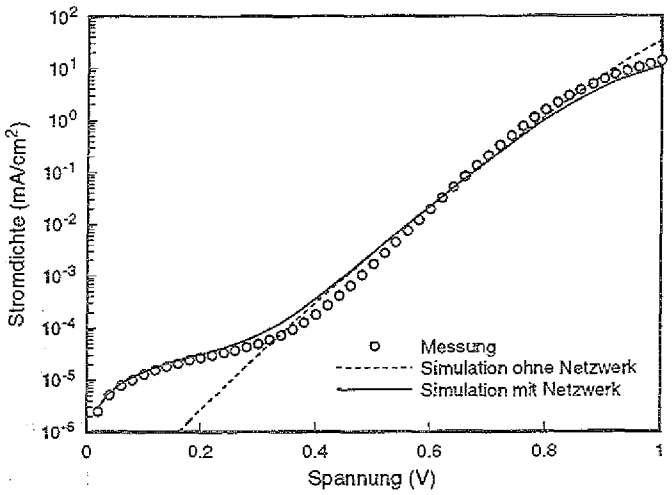



**Abb. 28**: Mit dem Defektpoolmodell berechnete Dunkelkennlinie.

Hier bietet sich ein Ansatzpunkt zu weiteren Simulationen. Prinzipiell ist aufgrund der Ergebnisse aus den Grundlagensimulationen nicht zu erwarten, daß das Defektpoolmodell angewendet auf Solarzellen schlechtere Simulationen liefern sollte als das Standardmodell. Aus

der Größe der Parameterlandschaft für das Defektpoolmodell folgt aber, daß der Zeitaufwand zur Optimierung erheblich größer wird.

Die Simulation der Dunkelkennlinie hat gezeigt, daß im Standardmodell eine defektreiche Schicht zwischen P- und I-Schicht notwendig ist und daß dieses auch bei verschiedenen I-Schichtdicken gültig bleibt. Der Einfluß des Shuntwiderstandes ist im Dunkelfall gut sichtbar und ist unabhängig von der Dicke der I-Schicht.

## 3.2 Die Hellkennlinie

Aus experimentellen Untersuchungen von beleuchteten PIN-Strukturen kennt man den großen Einfluß der P-Schicht auf die Devicecharakteristik [37]. Die Ursachen sind neben dem Generationsprofil in der Solarzelle und dem eigentlichen Ladungstransport auch das TCO-P-Kontaktpotential [38]. Eine Möglichkeit, diese Region genauer zu untersuchen, besteht in der Variation der P-Schichtdicke unter Beleuchtung mit dem Sonnenspektrum (AM1.5). Dabei werden die Kenngrößen der gemessenen Hellkennlinien untersucht.

In Abb. 29 ist exemplarisch die Abhängigkeit des Kurzschlußstromes von der Dicke der P-Schicht aufgetragen. Die Abbildung zeigt einen Vergleich zwischen Messung (Punkte) und Simulation mit dem Standardmodell (Linie). Da der Blauanteil weitgehend in der defektreichen und damit inaktiven P-Schicht absorbiert wird, nimmt der Kurzschlußstrom bei zunehmender P-Schichtdicke ab. In P-Schichten, die dünner als 5 nm sind, kann sich das elektrostatische Feld nicht genügend ausbilden, der Strom sinkt, da das Feld in der I-Schicht die Ladungsträger schlechter einsammelt. Für diese Schichtdicken spielen zunehmend Tunneleffekte und das quantenmechanische Verhalten der Elektronen eine Rolle [39], die die Simulation mit einem makroskopisch-statistischen Ansatz nicht mehr beschreibt.

Der Vergleich dieses Experimentes mit der Simulation im Standardmodell gibt Aufschluß über das Rekombinationsverhalten in der P-Schicht. Zusammen mit Messungen der Defektdichten

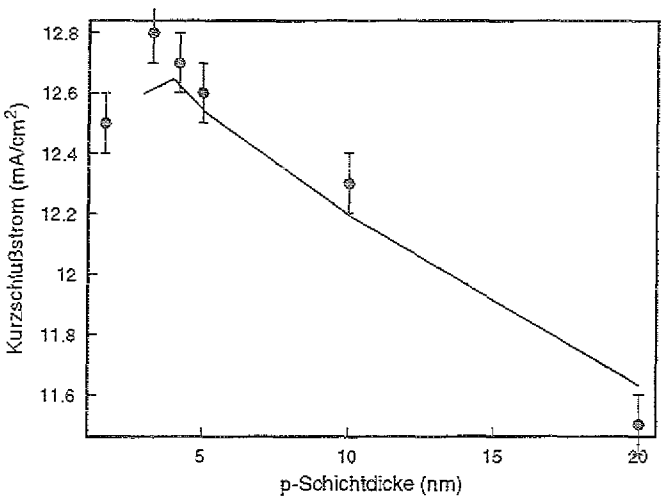



**Abb. 29**: Kurzschlußströme in Abhängigkeit von der P-Schichtdicke (Punkte mit Fehlerbalken: Messung; Linie: Simulation).

(CPM) und Einfangquerschnitten aus der Simulation der Photoleitung kann der richtige Kurzschlußstrom *eingestellt* werden. Die dickenabhängige Betrachtung der offenen Klemmenspannung (Voc) läßt Rückschlüsse auf das TCO-P-Kontaktpotential zu, insbesondere läßt sich eine zufriedenstellende Simulation im Standardmodell nur erreichen, wenn für die P-Schicht ein Dotierungsprofil angenommen wird. Es zeigt sich nämlich, daß eine starke Bandverbiegung, wie sie in [46] nachgewiesen ist, und eine damit einhergehende Verarmung an Majoritätsladungsträgern an der Oberfläche der P-Schicht nötig ist, um den Leiter-Halbleiterübergang und damit Voc zu beschreiben.

Nachdem die Kontakte mit Hilfe der Hellkennlinienparameter Voc und Jsc näher untersucht worden sind, soll nun die Rekombination unter Beleuchtung anhand der gesamten Kennlinie betrachtet werden. Bei Generationsraten unter AM1.5-Beleuchtung, die in der I-Schicht nahe der P-Schicht etwa $10^{22}$ $cm^{-3}s^{-1}$ betragen, wirkt die Rekombination stromminderndd. Dies wirkt sich drastisch auf den Füllfaktor und den Wirkungsgrad der Solarzelle aus. Zudem ist der Einfluß der Grenzschicht unter Beleuchtung nicht nur abhängig von der Defektdichte, sondern im Speziellen von dem Verhältnis der Defektdichte zur Dichte der bei der Deponierung in die I-Schicht verschleppten Boratome. Die Raumladung im Grenzbereich zwischen P- und I-Schicht wird neben diesem Verhältnis auch von der Spannung beeinflußt und bestimmt somit das

elektrostatische Feld in der Zelle. Im Standardmodell ist die Verschleppung nicht kontinuierlich, sondern sie wird im räumlichen Bereich der PI-Defektschicht konstant angenommen.

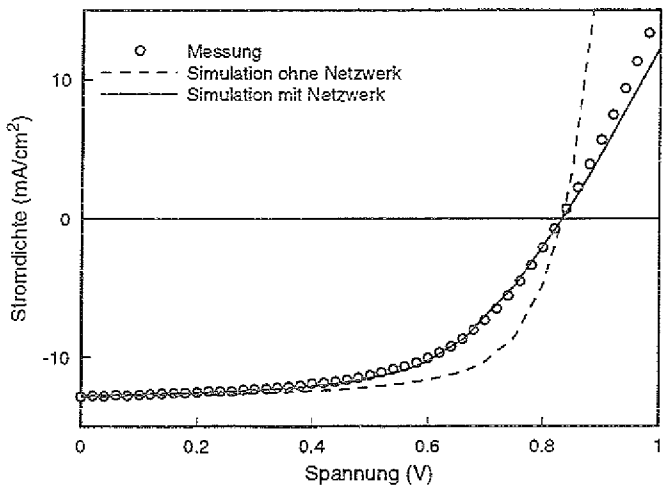



**Abb. 30**: Gemessene (○○) und mit Standardmodell simulierte Hellkennlinien mit (——) und ohne Berücksichtigung der TCO-Leitfähigkeit (– – –).

Die Transporteigenschaften der Solarzelle sind nicht nur abhängig von der PIN-Struktur. Dies wird durch die Abweichung der simulierten Kennlinie der PIN-Struktur ohne Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit des TCOs von den experimentellen Ergebnissen deutlich (Abb. 30). Der Spannungsabfall am Serienwiderstand des TCOs reduziert den Wirkungsgrad drastisch und führt zu einer Hellkennlinie mit einem gegenüber der PIN-Struktur um 6 % auf 64 % reduzierten Füllfaktor. Der Kurzschlußstrom und die Spannung bei offenen Klemmen bleiben unverändert. Die Übereinstimmung von simulierter (Standardmodell) und gemessener Hellkennlinie ist gut bei einem Serienwiderstand von etwa 10 Ω.

Eine Variation der I-Schichtdicke bestätigt auch unter Beleuchtung die Qualität des Parametersatzes und die Größenordnung der dickenunabhängigen Widerstände für das Standardmodell (Abb. 31). Die Zunahme des Kurzschlußstromes ist bei dieser Variation recht gut zu erkennen. In den dicker werdenden Absorberschichten werden mehr und mehr Ladungsträgerpaare photogeneriert, die dann durch das bei 0 V anliegende Feld zu den Kontakten geführt werden. Obwohl der Gewinn durch die stärkere Absorption gegenüber der

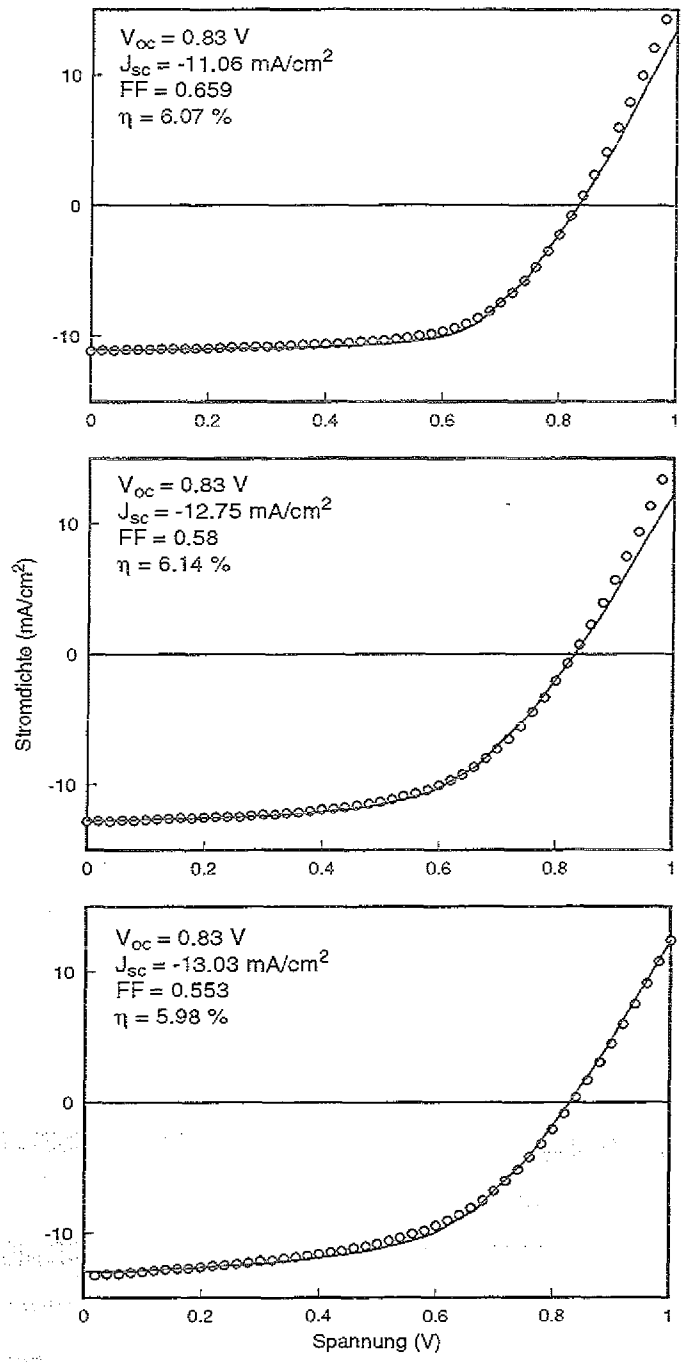



**Abb. 31**: Hellkennlinien mit Berücksichtigung der TCO-Leitfähigkeit ($R_s$ = 10 Ω) bei Variation der I-Schichtdicke (von oben nach unten: 220 nm, 540 nm, 1000 nm).

zusätzlichen Rekombination durch die längere Wegstrecke im Device bei 0 V überwiegt, hat der

Wirkungsgrad bei I-Schichtdicken um 550 nm ein Maximum. Voc ändert sich kaum. Um auch diese Merkmale simulieren zu können, ist das richtige Verhältnis von Feldstärke zu Rekombinationsrate notwendig.

Im Defektpoolmodell ist die korrekte Simulation der Hellkennlinie etwas komplizierter. Hier sind zusätzliche Parameter zu beachten, die durch die drei unterschiedlichen energetischen Lagen der Defekte gegeben sind. Gerade unter Beleuchtung spalten die Quasiferminiveaus sehr viel stärker auf als im Dunkelfall. Die Rekombination findet, wie oben beschrieben, bevorzugt über die Defekte zwischen den Quasiferminiveaus statt, so daß die energetische Lage der Defekte den Füllfaktor stark beeinflußt.

In isolierten P- und N-Schichten liegt das Ferminiveau weit außerhalb der Mitte des Bandes, die Defektzustände sind am gegenüberliegenden Band besonders konzentriert (2.1.2, Abb. 11). Das hat zur Folge, daß trotz der großen Aufspaltung unter Sonnenbeleuchtung in den dotierten Schichten nur verhältnismäßig wenig Rekombinationszentren wirksam sind. Die Defekte in intrinsischen Schichten hingegen liegen in der Bandmitte und sind damit aktive Rekombinationszentren. Für diese isolierten Schichten läßt sich das Defektpoolmodell und dessen Parameter anhand von CPM-Messungen gut überprüfen [40], für die Übergangsbereiche zwischen dotierten und undotierten Schichten ist die experimentelle Verifikation nur mit Hilfe von Schichtsystemen möglich.

Nimmt man eine einheitliche energetische Lage der drei Defektzustandspeaks über das Device an, so erhält man in der P-I-Grenzschicht genauso wie im Standardmodell eine erhöhte Rekombination. Die gewählte Abhängigkeit von Defektdichte und Ferminiveau [9] ist die Ursache für eine Defektdichte in der I-Schicht von etwa $10^{16}$ $cm^{-3}$. Sie führt zu einem Füllfaktor der PIN-Struktur ohne äußere Widerstände, der mit 60 % etwas kleiner ist als der im Standardmodell simulierte. Für eine Übereinstimmung der Simulation im Defektpoolmodell mit der gemessenen Hellkenlinie ist so ein TCO-Widerstand nötig, der bei 7 Ω liegt. Auch hier gilt das schon zur Dunkelkennlinie gesagte: Mit vergrößertem Zeitaufwand sollte die Verbesserung des Füllfaktors durch eine Anpassung der Energieniveaus oder Defektdichteverteilung möglich sein.

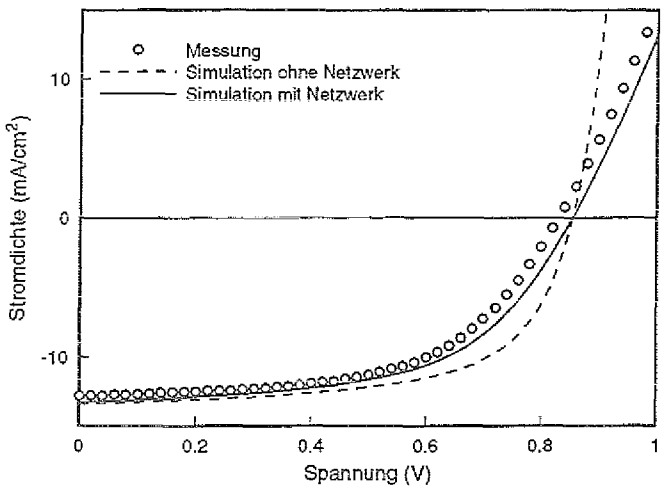



**Abb. 32**: Gemessene (○○) und mit Defektpoolmodell simulierte Hellkennlinien mit (——) und ohne Berücksichtigung der TCO-Leitfähigkeit (– – –).

Trotz größerer Defektdichte in der gesamten Zelle zeigt die Simulation mit dem verbesserten optischen Modell eine gute Übereinstimmung mit der Messung des Kurzschlußstromes. Der gegenüber dem Modell nach Lambert und Beer schlechter eingekoppelte Blauanteil des Sonnenspektrums wird schon in der P-Schicht absorbiert und trägt wenig zum Strom bei. Der Grünanteil um 550 nm, der im Sonnenspektrum besonders stark vertreten ist, ist die Ursache für den großen Betrag des Kurzschlußstroms. Schon die Reflexionsmessungen haben gezeigt, daß in diesem Bereich die Einkopplung von Photonen in das PIN-System besonders gut ist. Die Hellkennlinie zeigt nun, daß die Photonen tatsächlich in der I-Schicht absorbiert werden und zum Stromtransport beitragen.

Bis hierher läßt sich sagen, daß das Standardmodell in Verbindung mit dem optischen Modell nach Lambert-Beer leichte Vorzüge gegenüber dem Defektpoolmodell und dem optischen Modell nach Fresnel hat. Zum einen ist die praktische Handhabung des Modells durch seine Einfachheit wesentlich schneller, zum anderen ist die Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Kennlinien besser. Es sei darauf hingewiesen, daß die Schnelligkeit des Standardmodells im gegebenen Zeitrahmen zu einer besseren Anpassung geführt hat, als dies bei dem komplexeren Defektpoolmodell möglich gewesen wäre. Zur Rechtfertigung des

Defektpoolmodells sei an dieser Stelle nur noch einmal auf dessen Übereinstimmung mit grundlegenden Ergebnissen an Schichten hingewiesen. Ob aber die beiden Modelle die Physik amorpher Dünnschichtsolarzellen gut beschreiben, soll in einem Vergleich des berechneten und gemessenen äußeren Sammelwirkungsgrades untersucht werden.

## 3.3 Die spektrale Empfindlichkeit

Mit der wellenlängenabhängigen Beleuchtung von Devices gewinnt man einen für Analysezwecke sehr wichtigen Parameter. Im Gegensatz zur statischen Generationsrate unter AM1.5 Beleuchtung kann durch die Variation der Einstrahlungswellenlänge der Ort der Generation innerhalb der Zelle beeinflußt werden. Dabei können die erzeugten Photoströme Aufschluß über die ortsabhängige Verteilung der Rekombination in der PIN-Struktur geben ([41] und [42]). Für die durch Licht kurzer Wellenlänge generierten Ladungsträgerpaare spielt beispielsweise die Qualität der P-I-Grenzschicht eine recht große Rolle, da sich hier bedingt durch das Generationsprofil die Rekombinationspartner dicht beieinander befinden bevor sie zu den Kontakten abfließen. Unter Rotbeleuchtung hingegen ist die Generationsrate über die I-Schicht etwa gleichgroß, beim Transport durch die I-Schicht sind immer genügend Rekombinationspartner vorhanden. Die Rekombination ist in diesem Fall abhängig von der Qualität der I-Schicht (siehe Simulationen im Standardmodell in „4. Alterung von PIN-Solarzellen").

In der Literatur findet man viele Beispiele über theoretische Untersuchungen bestimmter Parameter und deren Einfluß auf den Quantenwirkungsgrad. In diesem Kapitel soll deshalb nur auf die Unterschiede der Simulation in den beiden elektrischen und optischen Modellen eingegangen werden. Dabei steht auch hier ein direkter Vergleich mit einer Messung an einer Standardsolarzelle mit glattem TCO zur Bewertung der Modelle im Vordergrund, denn das Ziel ist es nach wie vor, einen optimalen Parametersatz zu finden und nicht die Einflüsse von Parametervariationen auf den spektralen Response zu untersuchen.

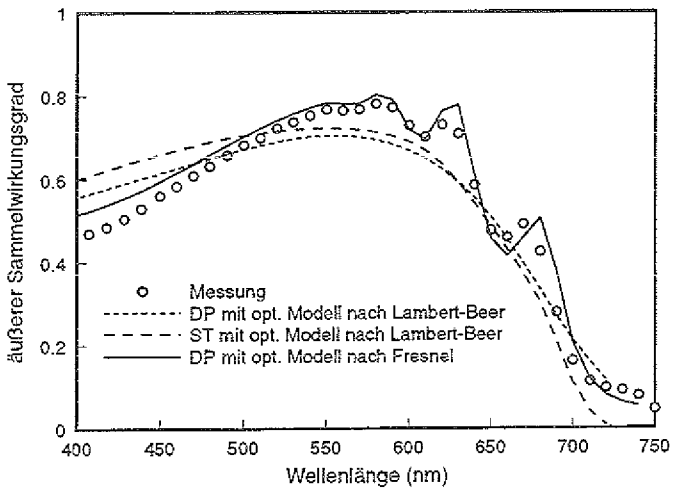



**Abb. 33**: Gemessener und mit Standardmodell (ST) und Defektpoolmodell (DP) simulierter äußerer Sammelwirkungsgrad bei 0V.

Mit dem bisher an Hell- und Dunkelkennlinien erprobten Parametersatz für das Defektpoolmodell und das Standardmodell läßt sich der Bereich der spektralen Empfindlichkeit oberhalb von etwa 550 nm gut beschreiben (Abb. 33). Für das optische Modell nach Lambert und Beer müssen aufgrund der fehlenden Interferenzen natürlich Abstriche gemacht werden. Aber auch beim Vergleich mit Messungen an rauhem TCO zeigen sich Schwächen des Modells: Die durch Interferenzen hervorgerufenen Schwankungen in der Meßkurve zeigen sich zwar hier weit weniger deutlich, doch die durch Streuung veränderte Lichtausbreitung in der Zelle wird nach wie vor nicht berücksichtigt. Dies führt meist zu Schwierigkeiten in der Simulation des Kurzschlußstroms. Hieraus folgt, daß zur korrekten Beschreibung des rauhen TCOs das Modell nach Lambert und Beer nur wenig geeignet ist.

Bei Wellenlängen unterhalb von 570 nm liegt die Kurve aufgrund der größeren Defektdichte und der höheren Rekombination nahe dem PI-Interface um etwa 2 % unterhalb der Kurve des Standardmodells. Dieses wird durch den schlechteren Füllfaktor bestätigt. Mit zunehmender Wellenlänge spalten die Quasiferminiveaus im Bereich nahe des Interfaces immer weniger auf, wodurch der Wirkungsgrad oberhalb von 650 nm über dem des Standardmodells liegt. Da aber der Rotanteil im Sonnenspektrum nur gering ist, kompensiert dieses nicht die Verluste im Blauteil.

Benutzt man nun noch das verbesserte optische Modell in Verbindung mit dem Defektpoolmodell, so wird die Übereinstimmung von Simulation und Messung inklusive der Wiedergabe der Interferenzen recht gut. Weitere Versuche, den Blauteil der Simulationskurve zu senken, wie z.B. eine Verminderung der Beweglichkeiten der Ladungsträger oder eine starke Verschleppung der Bordotierung in die I-Schicht, verkleinern den Füllfaktor zusätzlich.

Zum Ende dieses Kapitels läßt sich sagen, daß bei Betrachtung der Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Hell- und Dunkelkennlinien und des äußeren Sammelwirkungsgrades dem Defektpoolmodell in Kombination mit dem optischen Modell nach Fresnel der Vorzug gegenüber dem Standardmodell zu geben ist. Das stärkste Argument für diese Auswahl ist die sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment beim spektralen Response. Die verbesserungsfähige Simulation der Kennlinien mit diesen beiden Modellen ist auf die große Parameterlandschaft zu begründen und kann mit zusätzlichen Simulationen möglicherweise weiter optimiert werden.

Die mit den vorangegangenen Experimenten gefundenen und optimierten Datensätze werden nun als Ausgangspunkt zur Analyse und Simulation der Degradation benutzt. Die bisherige Optimierung soll dabei nicht ein ausgereiftes, fertiges Modell liefern, sondern nur eine möglichst gute Grundlage, mit der das Konzept der iterativen Verbesserung der Modelle und Parametersätze weiter verfolgt werden kann.

# 4. ALTERUNG VON PIN-SOLARZELLEN

Die geringe Schichtdicke von PIN-Solarzellen aus amorphem Silizium macht die ortsaufgelöste Messung interner Kenngrößen nahezu unmöglich. Die Simulation ist aus diesem Grund ein häufig benutztes Werkzeug, um physikalische Vorgänge in der Zelle zu untersuchen. Für die technische Weiterentwicklung ist dabei die Beantwortung der Frage nach dem Ort der Alterung und der Defektzunahme unter Lichteinfluß von entscheidender Bedeutung, um selektive Gegenmaßnahmen treffen zu können und damit hohe stabile Wirkungsgrade zu erreichen.

Bei Simulationen im Standardmodell wird oft aufgrund der Implementation der Simulationsprogramme von Grenzflächen- oder I-Schichtalterung gesprochen, je nachdem ob die Defektdichte in einer Schicht um die PI- bzw. IN-Grenzflächen oder konstant in der I-Schicht vergrößert wird. Dabei ist die Einteilung in *Schichten*, an deren Grenzen die Defektdichte abrupt wechselt und damit unstetig ist, eher unphysikalisch. Im Simulationsprogramm für das Defektpoolmodell wird das Bild der scharf voneinander abgegrenzten Schichten überflüssig. Auf dem benutzten Rechengitter sind die Übergänge der physikalischen Parameter und insbesondere die der Defektdichten quasi-kontinuierlich. Im folgenden werden die Simulationen mit dem Standardmodell mit einer verfeinerten Schichteinteilung und mit dem Defektpoolmodell mit Messungen verglichen, um damit die Anwendbarkeit der Modelle zur Simulation der Degradation zu interpretieren.

Eine experimentelle Möglichkeit, den Ort der Generation und Rekombination zu verändern, ist i.a. die Beleuchtung der Solarzelle mit monochromatischem Licht unterschiedlicher Wellenlänge [43]. Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit sind zwei Alterungsexperimente durchgeführt worden, bei denen eine PIN-Solarzelle aus a–Si:H bei Voc unter einem kurzwelligen sowie einem langwelligen Spektrum gealtert wurden. Die Beschreibung dieser Experimente folgt in Kapitel 4.1.

Mit Hilfe der Experimente wird dann das Defektbildungsmodell nach Stutzmann anhand des Standardmodells untersucht. Die dabei gefundenen Ergebnisse werden schließlich zur Simulation der Alterung im Defekpoolmodell benutzt.

## 4.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Idee der Degradation mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge ist es, die Tiefe der Degradation in der I-Schicht zu beeinflussen, um in den anschließenden Messungen der Dunkelkennlinien und der spektralen Empfindlichkeit Änderungen zu erkennen. Insbesondere sollte dabei durch Blaulichtalterung der Bereich nahe der P-I-Grenzfläche stärker gealtert werden als der Rest der I-Schicht, was in einem nichtlinearen Verlauf der Dunkelkennlinie bei logarithmischer Auftragung und in einer verringerten Quantenausbeute für kurze Wellenlängen erkennbar gewesen wäre. Für die gleichmäßige Generationsrate in der I-Schicht unter Rotlichtbestrahlung ist dort die Rekombination gleichverteilt und damit das Defektwachstum einheitlich. Dieses sollte dann zur Zunahme des Diodenfaktors und zur Abnahme des äußeren Sammelwirkungsgrades für Wellenlängen zwischen 500 und 800 nm führen.

Ebenso sollte die Gültigkeit der Gleichung (2.29) mit dem Vergleich der beiden Experimente nachgewiesen werden. Gilt nämlich die Voraussetzung, daß die Defektbildungsrate dNt/dt neben den Dichten der freien Ladungsträger nur abhängig ist von zwei konstanten Übergangswahrscheinlichkeiten, so kann die Degradation mit Hilfe des in 2.3.2 beschriebenen Verfahrens berechnet werden. Das Produkt $C_t$*$C_{sw}$ wird dann aus dem Fit der berechneten zeitlichen Variation der Hellkennlinienparameter mit einer der gemessenen Variationen gewonnen. Berechnet man mit diesen Wahrscheinlichkeiten die Änderung der Hellkennlinienparameter der farblich anderen Degradation und erhält man eine Übereinstimmung, so ist dies ein Argument für die Gültigkeit des Defektbildungsmodells.

Die vermessenen Zellen sind Standard PIN-Zellen ohne Puffer wie oben beschrieben, mit einer I-Schichtdicke von 550 nm. Sie wurden auf einem Substrat mit glattem TCO deponiert. Um sie

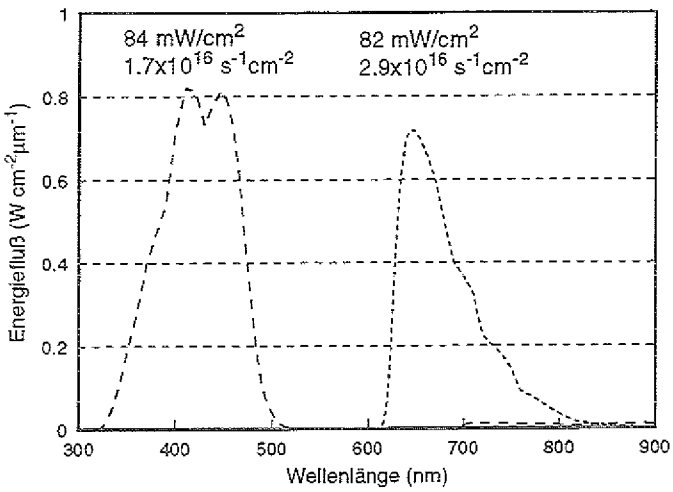



**Abb. 34**: Rot- und Blauspektren der Degradation.
Blauspektrum: 10.5xAM1.5 Beleuchtung + BG12 Filter.
Rotspektrum: 10.5xAM1.5 Beleuchtung + KG1 + RG630 Filter.

in einen definierten Ausgangszustand zu bringen, sind sie vor den Messungen 45 Minuten bei 180° C annealt worden. Die Rotalterung erfolgte dann bei einer Temperatur von 25° C mit einem durch einen RG630 Kantenfilter und einen KG1 Wärmeschutzfilter gefilterten AM1.5 Spektrum 10.5 facher Stärke für die Dauer von ca. 15 Stunden. Der Wärmeschutzfilter beschränkt das Spektrum auf eine Leistung von etwa 85 mW/cm² und verhindert mögliche thermisch aktivierte Annealingeffekte. Die Blaualterung wurde auf einer benachbarten Zelle unter gleichen Temperaturbedingungen mit einem BG12 Filter anstatt der beiden oben genannten Filter ausgeführt. Für beide Spektren war der Energiefluß etwa 85 mW/cm², wobei der Photonenfluß unter Blaubeleuchtung ca. $1.6 \times 10^{16}$ $s^{-1}cm^{-2}$ und unter Rotbeleuchtung ca. $2.9 \times 10^{16}$ $s^{-1}cm^{-2}$, also etwa das doppelte betrug (Abb. 34).

Die zeitliche Entwicklung der Hellkennlinienparameter ist für die Rotalterung in Abb. 35 und für die Blaualterung in Abb. 36 dargestellt. Die sehr viel langsamere Abnahme der Parameter unter Blaubeleuchtung gegenüber der Rotbeleuchtung ist z.T. auf den unterschiedlichen Photonenfluß der beiden Spektren zurückzuführen, zudem verringert die I-Schicht aufgrund der kleinen Eindringtiefe der blauen Photonen weit weniger. Die Zelle degradiert bezüglich des

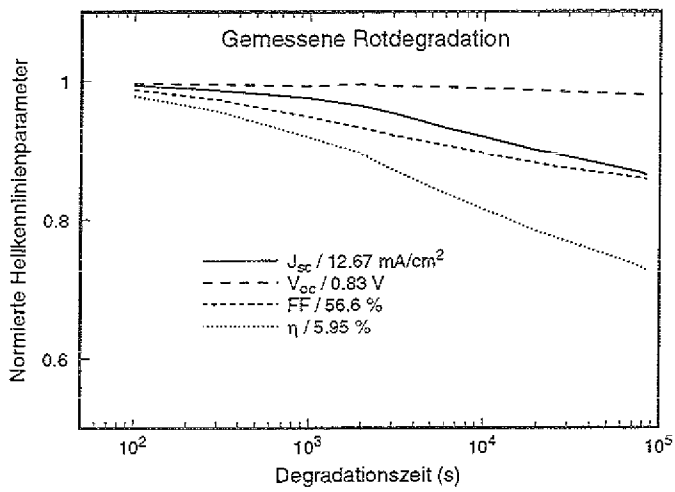



**Abb. 35**: Relative zeitliche Änderung der Hellkennlinienparameter bei **Rot**alterung.

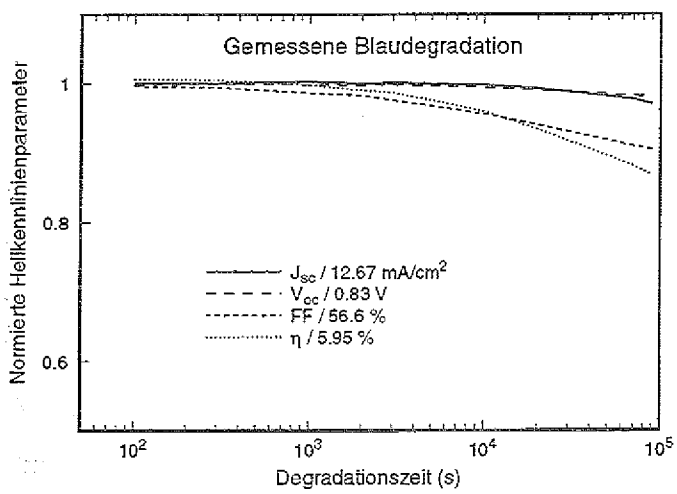



**Abb. 36**: Relative zeitliche Änderung der Hellkennlinienparameter bei **Blau**alterung.

Füllfaktors und des Wirkungsgrades unter Blaubeleuchtung etwa zehnmal langsamer als unter Rotbeleuchtung. Die Abnahme von Voc ist nach $10^5$ s für beide Fälle etwa 2 %.

Die Dunkelkennlinien der degradierten Zellen sind in Abb. 37 dargestellt. Sie zeigen weiterhin einen linearen Verlauf zwischen den durch die externen Widerstände dominierten Bereichen. Der Diodenfaktor und der Sperrspannungssättigungsstrom steigen wie zu erwarten durch die

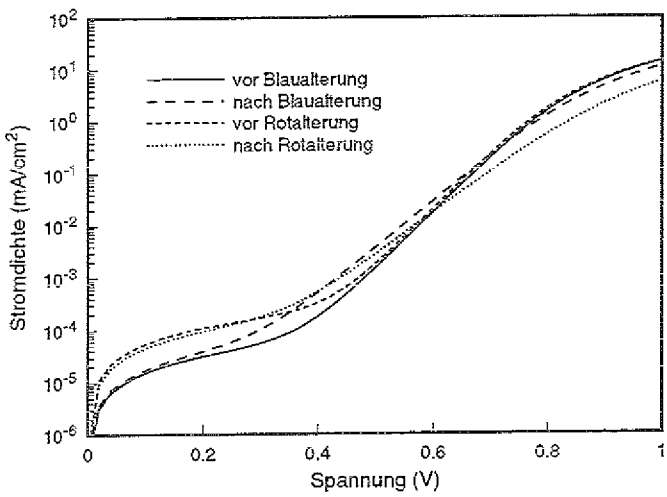



**Abb. 37**: Dunkelkennlinien vor und nach Rot- und Blaualterung (unterschiedlicher Shunt, da verschiedene Zellen).

Zunahme des Rekombinationsstromes. Die Parameter der mit Blaulicht gealterten Zelle haben dabei genau wie bei den betrachteten Hellkennlinien nach gleicher Zeit wesentlich weniger zugenommen.

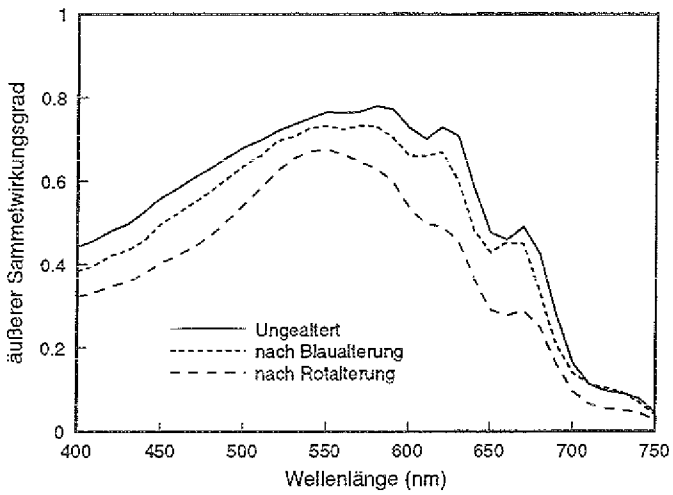



**Abb. 38**: Äußerer Sammelwirkungsgrad nach Rot- und Blaualterung.

Aus der in Abb. 38 dargestellten spektralen Empfindlichkeit vor und nach den Degradationen geht hervor, daß mit der Rotalterung die Quanteneffizienz für Wellenlängen oberhalb ca. 550 nm stärker abnimmt, als für Wellenlängen darunter. Für die Blaualterung dagegen ist die Abnahme gleichmäßig über das Spektrum verteilt.

Die Ergebnisse der Messungen der Dunkelkennlinien und der spektralen Empfindlichkeit nach den Farbdegradationen legen den Schluß nahe, daß der Ort der Rekombination sich nach der Rotalterung nicht wesentlich von dem nach der Blaualterung unterscheidet. Sowohl der lineare Verlauf der Kennlinien nach beiden Degradationen, als auch die recht gleichmäßige Abnahme der Quantenausbeute zeigen, daß der Ort der Generation für die Degradation nur geringen Einfluß auf die Meßergebnisse zeigt. Im nächsten Kapitel wird versucht werden, diese Ergebnisse mit Simulationsrechnungen zu verifizieren und zu untermauern.

## 4.2 Simulationsergebnisse

### Standardmodell

Die Überprüfung des Standardmodells zur Beschreibung der Degradation von Solarzellen wird anhand des Defektbildungsmodells nach Stutzmann vorgenommen. Da die Simulationsergebnisse für die Hell- und Dunkelkennlinien im ausgeheilten Zustand eine recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen, soll zunächst deren Entwicklung unter Lichteinfluß betrachtet werden.

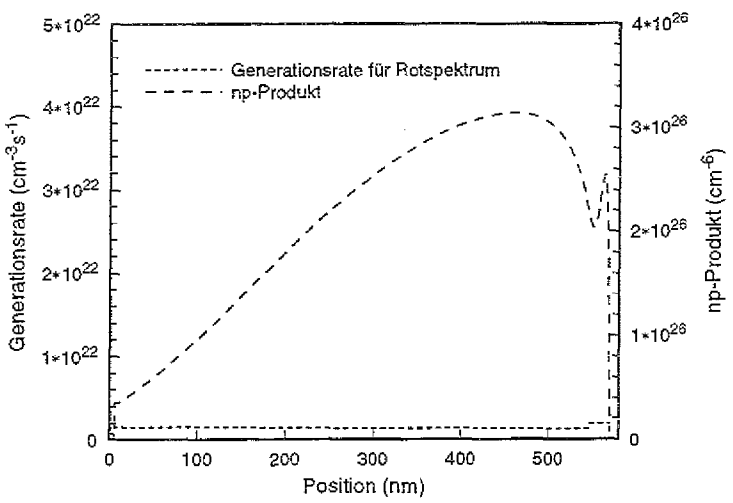



**Abb. 39**: Gegenüberstellung des Produktes der freien Ladungsträger und der Generationsrate bei offenen Klemmen unter **Rotlicht**.

Der Parametersatz ist zunächst an ein System mit 40 Schichten angepaßt worden. Das bedeutet, die Parameter Defektdichte und Dotierung wurden in den fein abgestuften Übergangsbereichen einem exponentiellen Verlauf angepaßt. Der p-dotierte Bereich besteht hier weiter aus drei Schichten mit Dotierungsprofil, der N-Bereich bleibt eine Schicht. Das Produkt der freien Ladungsträger für Voc für die beiden Beleuchtungsarten ist in Abb. 39 und Abb. 40 zu sehen, es wurde mit dem zum Programm gehörigen optischen Modell nach Lambert-Beer berechnet. Man erkennt sehr deutlich den räumlichen Unterschied zwischen Generation und dem

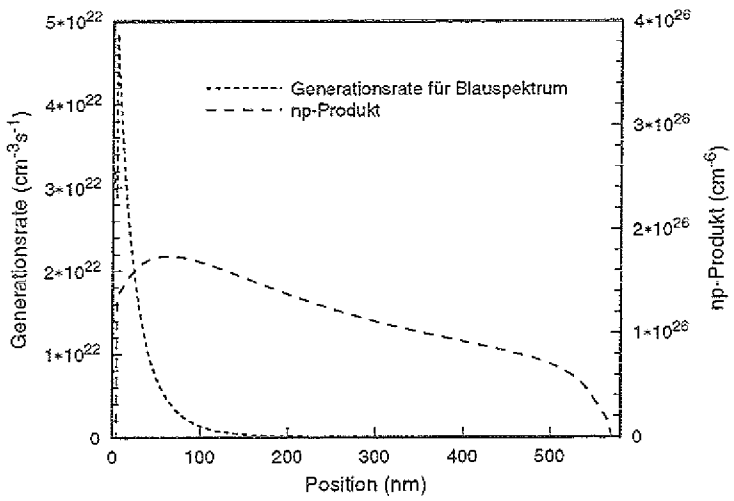



**Abb. 40**: Gegenüberstellung des Produktes der freien Ladungsträger und der Generationsrate bei offenen Klemmen unter **Blaulicht**.

np-Produkt, dabei variiert das Produkt in der I-Schicht sowohl für die Blau-, als auch für die Rotbestrahlung nur etwa um den Faktor vier. Dieser überraschend geringe Unterschied und die nur geringe Variation innerhalb der I-Schicht bestätigt die Vermutung, daß der Diffusionsstrom der Ladungsträger [44] die erwartete räumlich unterschiedliche Alterung *verhindert*.

Die schrittweise Berechnung der neuen Defektdichten mit Hilfe des Produktes der freien Ladungsträger nach Gleichung (2.31) erfolgt so, daß die maximale Änderung der Defektdichte im Device für einen Iterationsschritt vorgegeben wird, um dazu das entsprechende $\Delta t'$ zu berechnen. Die damit bestimmbare neue ortsabhängige Defektverteilung wächst, wie aus dem eben Gesagten zu erwarten, unter Blau- und Rotbeleuchtung sehr ähnlich (Abb. 41). Man kann hier kaum von reiner Grenzflächenalterung für Blaubestrahlung bzw. reiner I-Schichtalterung für Rotbestrahlung sprechen. Zu sehen ist aber eine stärkere Alterung der von vornherein defektreicheren PI-Grenzschicht. Die Defektdichte erhöht sich etwa um den Faktor vier gegenüber dem Ausgangszustand, wohingegen bei Rotbestrahlung der Faktor etwa nur zwei beträgt. Das hat zur Folge, daß bei Blaualterung der Übergang zwischen defektreicher Grenzschicht und Bulk immer mehr verschwimmt.

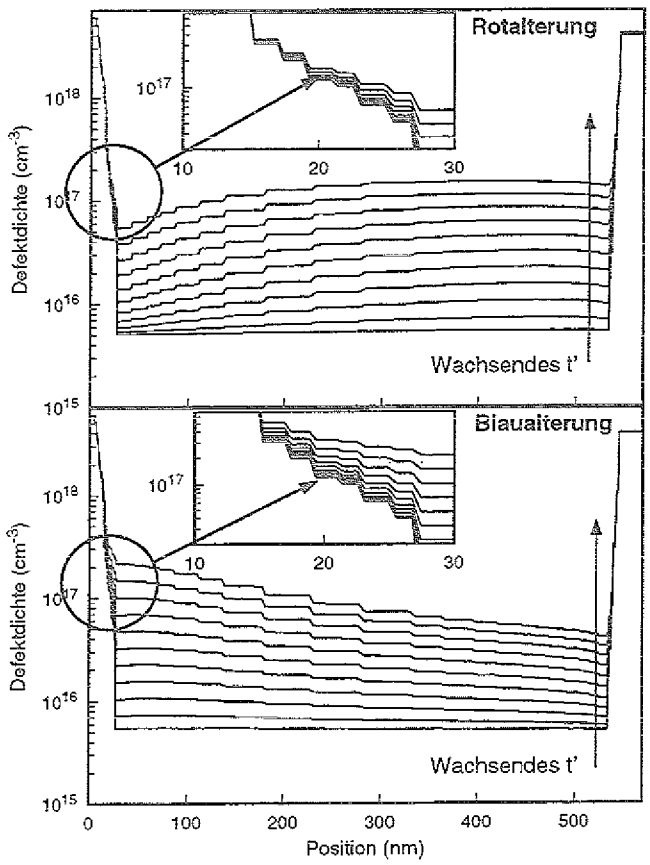



**Abb. 41**: Vergleich des Defektwachstums unter Blau- und Rotalterung (aufgetragen in Iterationsschritten).

Besonders deutlich wird auch der geringe zeitliche Unterschied des Defektwachstums beim Vergleich der über die normierte Zeitskala t' in Abb. 42 aufgetragenen Hellkennlinienparameter (siehe Abschnitt 2.3.2). Voc und der Wirkungsgrad der Zelle nehmen sowohl bei Rot- als auch bei Blaualterung etwa gleich schnell ab. Der Kurzschlußstrom nimmt sogar entgegen der Messung unter Blaudegradation stärker ab als unter Rotalterung. Für den Füllfaktor gilt das Umgekehrte: er hat bei $10^{-9}$ unter Rotlichteinfluß schon mehr abgenommen als im Blaufall. Der Füllfaktor reagiert demnach stärker auf Defekte in den hinteren zwei Dritteln der I-Schicht, der Kurzschlußstrom aber eher auf die Defekte im vorderen Drittel. Entsprechend findet die Überkreuzung der beiden Kurven bei der Blaualterung früher statt.

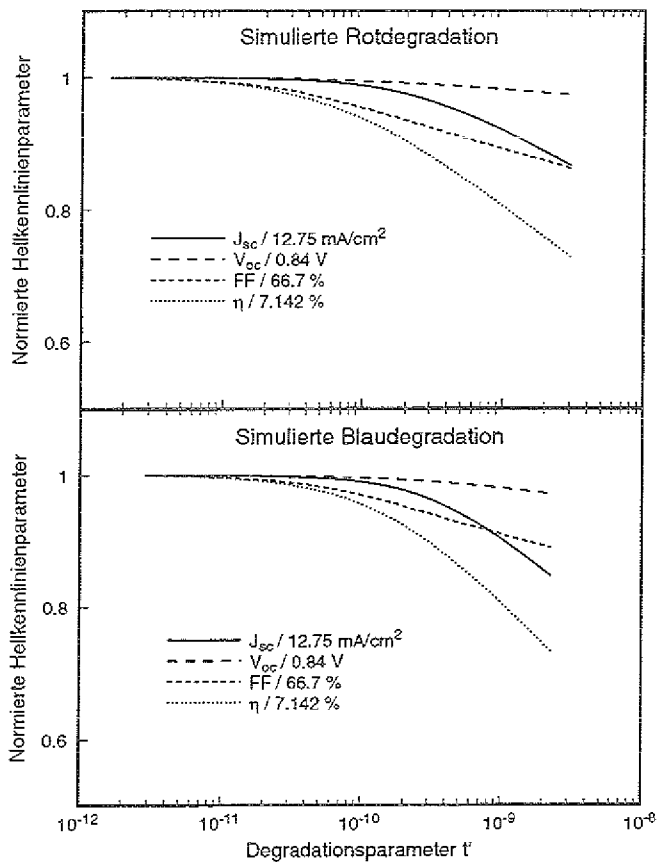



**Abb. 42**: Vergleich der Hellkennlinienparameter unter Blau- und Rotalterung über der Zeit t' aufgetragen.

Läßt sich die in der Simulation zeitlich nahezu gleich ablaufende Degradation der Hellkennlinien im Standardmodell noch mit einem unzulänglichen optischen Modell erklären, so werden die Schwächen des Modells bei der Simulation des äußeren Sammelwirkungsgrades offensichtlich. Es sei hier beispielhaft die Messung mit der Simulation für die Rotalterung verglichen. Dabei sei darauf hingewiesen, daß die Zeiten t' und die Realzeit nicht durch einen Fit zur Deckung gebracht worden sind, sondern es werden nur die beiden Endzustände verglichen. Das bedeutet für die Simulation den Zustand nach 40 Iterationen, also einer Zeit t' von $2 \times 10^{-9}$.

Der Verlauf des Sammelwirkungsgrades nach der Rotdegradation in Abb. 43 gibt zu erkennen, daß die Simulation im Standardmodell die Degradation im blauen Teil der Kurve nicht beschreibt. Sieht man von der viel zu hohen Blauausbeute schon im ungealterten Zustand ab, so

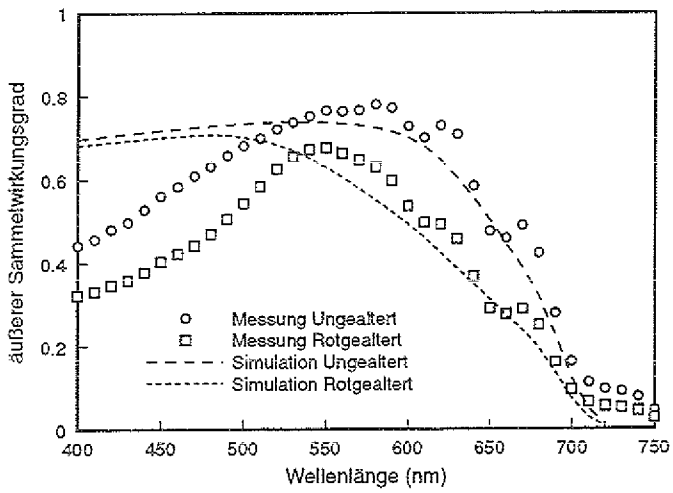



**Abb. 43**: Messung und Simulation des äußeren Sammelwirkungsgrades der ungealterten und **rotlicht**gealterten Zelle.

ist trotzdem der Verlust durch Alterung viel zu gering. Wie Simulationen im Defektpoolmodell gezeigt haben, ist dieser Bereich der spektralen Empfindlichkeit besonders abhängig von der getrappten Ladung nahe der PI-Grenzfläche. Der Transport scheint aber hier nicht oder nur gering von der Defektdichte abzuhängen. Die Defekte liegen so weit oberhalb der Quasiferminiveaus, daß deren Aufspaltung durch die Blaugeneration nicht ausreicht, um die D-Zustände zu besetzen. Mit der Degradation der I-Schicht nimmt aber der Rotteil der QE zu stark ab. Die Rekombination über die zusätzlichen Defekte nimmt bei gleichmäßiger Generation stark zu, da den Elektronen bei der Durchquerung der I-Schicht die entgegengesetzt laufenden Löcher als Rekombinationspartner zur Verfügung stehen. Das sorgt für eine Abflachung im roten Bereich und für eine Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums von 570 nm nach etwa 500 nm. Die Verschiebung liegt deutlich über dem experimentellen Ergebnis.

**Defektpoolmodell**

Da die Simulation der Degradation im Standardmodell auf solche Schwierigkeiten stößt, soll im Rahmen dieser Diplomarbeit noch ansatzweise ein weiteres mögliches Degradationsmodell basierend auf dem Defektpoolmodell diskutiert werden. Aus Zeitgründen wurde nur die

Rotdegradation einer PIN-Solarzelle mit einer I-Schichtdicke von 580 nm simuliert, die aufgrund der oben beschriebenen örtlich gleichmäßigen Alterung der I-Schicht recht unproblematisch ist.

Die Simulation des Produktes der freien Ladungsträger unter Rot- und Blaubeleuchtung hat gezeigt, daß das Defektbildungsmodell nach Stutzmann insbesondere für Rotlichtalterung ein räumlich gleichmäßiges Anwachsen der Defekte in der I-Schicht voraussagt. Block schlägt aus diesem Grund zur Simulation der Alterung vor, die Defektdichte in der I-Schicht um einen konstanten Betrag zu erhöhen [45]. Um mit der Beschreibung der Alterung im Standardmodell konsistent zu sein, sollte im Defektpoolmodell ebenso die zeitliche und räumliche Entwicklung der Defekte untersucht werden. Aus Zeitgründen, und da im Wesentlichen nur ein Interesse an dem Endzustand der Zelle besteht, wurde das sehr einfache Alterungsmodell der konstanten Defekterhöhung im Volumen angewendet.

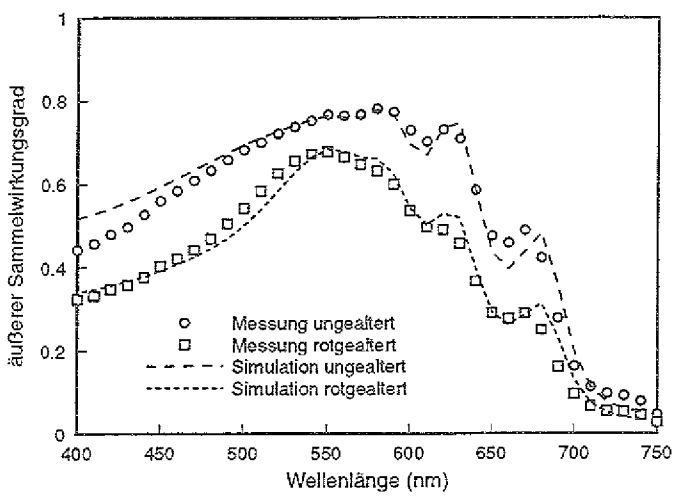



**Abb. 44**: Äußerer Sammelwirkungsgrad einer PIN-Solarzelle im ausgeheilten (obere Kurve) und degradierten Zustand nach Rotlichtbestrahlung (untere Kurve).

Nach der Optimierung der Parameter des Defektpoolmodells für Zellen im ungealterten Zustand, dem Vergleich von simulierten und gemessenen Hell- und Dunkelkennlinien sowie dem äußeren Sammelwirkungsgrad, ergibt sich eine Defektdichte der $D^0$-Zustände von etwa

$1.02 \times 10^{14}$ cm$^{-3}$. Als Vergleichskurve wird der spektrale Response nach der fünfzehnstündigen Rotalterung herangezogen (Abb. 44). Der verwendete Algorithmus zur Simulation des Defektpoolmodells erlaubt es, die Dichte der $D^0$-Zustände gleichmäßig zu erhöhen. Wählt man

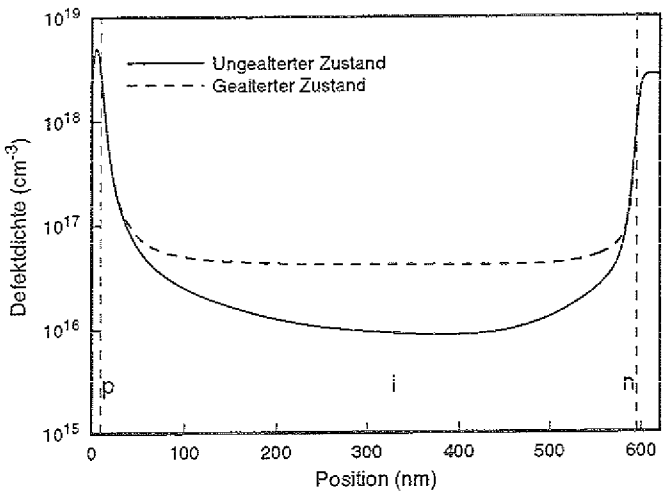



**Abb. 45**: Nach dem Defektpoolmodell berechnete Defektdichte einer PIN-Solarzelle für den rotgealterten und ungealterten Zustand.

$3.3 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ $D^0$-Zustände in der I-Schicht (Abb. 45), so stimmt der simulierte äußere Sammelwirkungsgrad auf Anhieb und ohne weitere Änderungen im Parametersatz mit der Messung überein. Die Simulationskurve zeigt nicht nur einen Rückgang im Rotbereich, sondern nimmt etwa gleichmäßig über das gesamte betrachtete Spektrum ab. Die Kurve zeigt weiterhin die für das glatte TCO typischen Interferenzen. Die gleichmäßige Abnahme des Quantenwirkungsgrades kann dem elektrostatischen Potential zugeschrieben werden, welches hauptsächlich durch die kontinuierliche Defektverteilung und die energetische Lage der Defekte geformt wird. Das elektrostatische Feld nimmt dementsprechend im gesamten Volumen ab.

Weitere Untersuchungen der Degradation im Defektpoolmodell sind sicherlich nötig. Doch es läßt sich anhand der letzten Ergebnisse klar sagen, daß die Simulation der Degradation mit dem Defektpoolmodell und dem optischen Modell nach Fresnel überraschend gut ohne weitere Änderungen im Parametersatz möglich ist. Diese Übereinstimmung ist eine starke Rechtfertigung für die Benutzung des Defektpoolmodells zur Simulation von Solarzellen. Nach

weiteren Untersuchungen wird es wahrscheinlich möglich sein, den gesamten Satz der benutzten Charakterisierungsmethoden für ausgeheilte und gealterte PIN-Solarzellen mit glattem TCO realistisch zu simulieren. Die Ergebnisse des Standardmodells sollten jedoch kritisch betrachtet werden. Die Alterung wurde nur unzureichend beschrieben, doch ist abzuwarten, ob die Simulationen mit dem verbesserten optischen Modell u.U. realistischere Ergebnisse liefern können.

# 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde besonderer Wert darauf gelegt, einen möglichst großen Satz an Standardcharakterisierungsverfahren für Solarzellen zu simulieren. Ausgehend von Parameterstudien sind äußerer Sammelwirkungsgrad, Dunkel- und Hellkennlinien teilweise an PIN-Strukturen mit variierten Schichtdicken berechnet worden. Dabei war es das Ziel *einen* Parametersatz zu finden, mit dem die genannten Messungen möglicht gut beschrieben werden können. Zur Interpretation der physikalischen Abläufe in einer PIN-Solarzelle sind mehrere elektrische und optische Modelle mit Messungen verglichen worden. Die dazu nötige Programmentwicklung ist zumTeil innerhalb der vorliegenden Arbeit geschehen.

Zur Simulation und zum Verständnis der Alterungsabläufe in einer Solarzelle ist ein Parametersatz notwendig, der den Ladungstransport und die Rekombination schon im ungealterten Zustand möglichst gut beschreibt. Mit einem einfachen Defektbildungsmodell ist in der vorliegenden Arbeit die Alterung bei unterschiedlicher Beleuchtung untersucht worden. Im Laufe der Modellierung der Degradation wurde der gefundene Parametersatz weiter geändert und verbessert. Allerdings mußte für einige der verwendeten Simulationsmodelle festgestellt werden, daß sie weniger zur Simulation der Verhältnisse bei der Alterung geeignet sind.

Betrachtet man die in dieser Arbeit zusammengetragenen Ergebnisse, so kann gesagt werden, daß eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment sämtlicher betrachteter Charakterisierungsmethoden nur dann gegeben ist, wenn die externen Transporteinflüsse einer PIN-Solarzelle, wie Shunts und TCO-Leitfähigkeit, durch ein Widerstandsnetzwerk berücksichtigt werden. Es hat sich gezeigt, daß gerade diese Widerstände den Strom in großen Bereichen der Dunkelkennlinie bestimmen und zum Teil auch verantwortlich sind für einen verringerten Füllfaktor der Hellkennlinie. Um den exponentiellen Verlauf der Dunkelkennlinie zu simulieren, ist ein Bereich zwischen P-Schicht und intrinsischer Absorberschicht nötig, in dem die Defektdichte gegenüber der I-Schicht vergrößert ist. Im Defektpoolmodell entsteht dieser Bereich aus der Ferminiveauabhängigkeit der Defektdichte, im Standardmodell muß er explizit eingeführt werden.

Die Simulation des äußeren Sammelwirkungsgrades zeigt, daß die korrekte Beschreibung der Generation von Ladungsträgern enorm wichtig ist. Bei den betrachteten Solarzellen mit glattem TCO zeigen sich in den Messungen Oszillationen, die durch Interferenzen in der Zelle hervorgerufen werden. Sie müssen auch im Sinne eines richtig simulierten Kurzschlußstromes in den Hellkennlinien mit dem optischen Modell berücksichtigt werden. Das Standardmodell zeigt bei dieser Simulation Schwächen sowohl im kurzwelligen als auch im langwelligen Bereich des äußeren Sammelwirkungsgrades. Die Empfindlichkeit wird von diesem Modell zu hoch berechnet im Gegensatz zum Defektpoolmodell, welches den gesamten betrachteten Bereich genauer wiedergibt.

Nur die Kombination aus Defektpoolmodell und dem optischen Modell nach Fresnel ist in der Lage, die Degradationseinflüsse auf betrachteten Meßkurven richtig zu simulieren. Insbesondere zeigt sich auch hier an der Berechnung des äußeren Sammelwirkungsgrades, daß das Defektpoolmodell trotz eines sehr einfachen Defektbildungsmodells die Degradation besser beschreibt. Neben den eindeutigen Vorteilen des Modells in der Simulation von grundlegenden Eigenschaften wie Subbandgapabsorption [46] oder Photoleitung [47] ist die gute Simulation der Degradation eines der stärksten Argumente für dessen weitere Verwendung in der Modellierung von PIN-Solarzellen.

Für die Zukunft kann zum weitergehenden Verständnis der Transport- und Degradationsmechanismen auf die Simulation der spannungsabhängigen spektralen Empfindlichkeit nicht verzichtet werden. Die Beschreibung des Wechsels von primärem zu sekundärem Photostrom bedarf z.Z. noch der Verbesserung. Mögliche Wachstumsprozesse bei der Deposition sollten weiter untersucht werden, da sich im Verlauf der Simulationen gezeigt hat, daß die eventuelle Verschleppung der p-Dotierung in die Absorberschicht hinein großen Einfluß auf den Blaubereich der spektralen Empfindlichkeit haben kann. Für die Alterung stellt sich weiterhin die Frage nach den Prozessen, die bei langen Bestrahlungszeiten zur Sättigung des Wirkungsgrades führen. Nach welcher Bestrahlungszeit ist der Defektbildungsprozeß von Stutzmann tatsächlich selbstlimitierend? Oder spielen thermische Ausheilungsprozesse eine Rolle?

Ein langfristiges Ziel für die Simulation ist es, den durch Experimente gefundenen *State of the Art* der Solarzellen zu beschreiben, um auch Vorhersagen für geänderte oder verbesserte Depositionen zu treffen. Die nächsten Schritte wären zunächst die Simulation von PIN-Solarzellen mit Puffer, der scheinbar weniger durch seine vergrößerte Bandlücke als mit der energetisch verschobenen Lage der Defekte einen Einfluß auf die Alterung ausübt. Die heutige Verwendung von rauhem TCO zur besseren Einkopplung des Rotanteils des Sonnenlichtes macht die Entwicklung eines neuen optischen Modells notwendig, welches die Streuung berücksichtigen kann. Zusätzlich wird es die angemessene Simulation des Kurzschlußstroms der Hellkennlinien und des äußeren Sammelwirkungsgrades erlauben. Ob aber die z.Z. hergestellten Stapelzellen mit den bisher benutzten Modellen simuliert werden können, oder ob dazu wesentliche Verbesserungen oder gänzlich andere Modelle benutzt werden müssen, bleibt offen.

# LITERATURVERZEICHNIS

[1] D. L. Staebler, C. R. Wronski
Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 292

[2] E. A. Davis, N. F. Mott
Phil. Mag. 22 (1970) 903

[3] J. K. Arch
Dissertation, Pennsylvania State University (1991)

[4] K. Winer
Phys. Rev. 41 (1990) 12150

[5] E. A. Davis, N. F. Mott
Electronic Processes in non-crystalline Materials
Clarendon Press (1979)

[6] M. Stutzmann, W. B. Jackson, C. C. Tsai
Phys. Rev. B 32 (1985) 23

[7] K. Winz, W. Reetz, T. Eickhoff, H. Wagner
Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf.
Amsterdam, the Netherlands (1994)
Im Druck

[8] W. J. Kopetzky, R. Schwarz
Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2959

[9] K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell
Phil. Mag. B 63 (1991) 123

[10] A. Asano, T. Ichimura, H. Sakai, Y.Uchida
Japanese J. of Appl. Phys. 26 (1986) L388

[11] H. Dersch, J. Stuke, J. Beichler
Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 456

[12] M. J. Powell, S. C. Deane
Phys. Rev. 48 (1993) 10815

[13] K. Winer
J. Non Chryst. Solids 137&138 (1991) 157

[14] Z. E. Smith, S. Wagner
Amorphous Silicon and Related Materials (1988) 409

[15] W. Shokley, W. T. Read
Phys. Rev. 87 (1952) 835

[16] H. Stiebig, M. Böhm
Proceedings of the Material Research Society Symposium 297 (1993) 963

[17] C.-T. Sah
Proc. of the IEEE 55 (1967) 267

[18] G. Schumm, G. H. Bauer
Phil. Mag. 64 (1991) 515

[19] G. Schumm, G. H. Bauer
J. Non Chryst. Solids 138 (1991) 315

[20] H. Okamoto, Y. Hamakawa
Solid State Com. 24 (1977) 23

[21] C. Hourd, W. E. Spear
Phil. Mag. Lett. 51 (1985) L13

[22] D. Monroe
Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 146

[23] K. Winz
Diplomarbeit, RWTH-Aachen (1993)

[24] M. Meer
Studienarbeit, Universität Gesamthochschule Siegen (1994)

[25] S. Guha, J. Yang
Appl. Phys. Lett 54 (1989) 2320

[26] M. Kurata
Numerical Analysis for Semiconductor Devices
Lexington Books (1982)

[27] D. L. Scharfetter, H. K. Gummel
IEEE Trans. Electron. Dev. 16 (1969) 64

[28] IMSL MATH/Library User's Manual
Version 2.0, September 1991

[29] NAG FORTRAN Library Manual
Mark 15 Vol. 1-10

[30] W. Kusian
Dissertation, Universität der Bundeswehr München (1987)

[31] C. R. Wronski
Semiconductors and Semimetals Bd. 21C, S. 347.

[32] D. Redfield, R. H. Bube
Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 464

[33] R. Biswas, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, C. M. Soukoulis
Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1491

[34] W. B. Jackson
Proceedings of the Int. PVSEC-5. Kyoto, Japan (1990) 53

[35] P. V. Santos, W. B. Jackson, R. A. Street
Proceedings of the Material Research Society Symposium 219 (1991) 15

[36] A. Mittiga, P. Fiorini, M. Falconierei, F. Evangelisti
J. Appl. Phys. 66 (1989) 2667

[37] A. Madan, M. P. Shaw
The Physics and Application of Amorphous Semiconductors
Academic Press, Inc. (1988)

[38] F. S. Sinecio, R. Williams
J. Appl. Phys. 54 (1983) 2757

[39] F. A. Rubinelli, J. K. Arch, S. J. Fonash
J. Appl. Phys. 72 (1992) 1621

[40] F. Siebke, H. Stiebig
Proceedings of the Material Research Society Symposium
San Francisco, USA, 4.8-8. April 1994

[41] J. Bruns
Dissertation, Technische Universität Berlin (1992)

[42] W. J. Kopetzky
Dissertation, Technische Universität München (1992)

[43] H. Keppner, P. Fath, D. Fischer
Proceedings of the 6th Photovoltaic Science and Engeneering Conference
Neu Delhi (1992) 615

[44] M. Block
Dissertation, Universität Marburg (1993)

[45] M. Block
J. Non. Cryst. Solids 164-166 (1993) 701

[46] F. Siebke
Dissertation, RWTH Aachen (1993)

[47] G. Schumm, C. D. Abel, G. H. Bauer
J. Non Cryst. Solids 137&138 (1991) 351

# ANHANG

Die folgenden Tabellen enthalten Größenordnungen für die in den beiden verwendeten elektrischen Modellen auftretenden Parameter. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß es sich dabei nur um Richtgrößen handelt, die sich zum Einen an direkten Meßgrößen orientieren soweit sie aus der Literatur und aus Messungen am Institut zur Verfügung standen, zum Anderen sind die Parameter je nach Modell auf die Simulationsergebnisse angepaßt.

**Standardmodell**

| layer | p | p-i interface | i | n |
|---|---|---|---|---|
| thickness | 5 nm | 3 nm | 540 nm | 25 nm |
| relative permitivity | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 |
| electron mobility $cm^2V^{-1}s^{-1}$ | 20 | 20 | 20 | 20 |
| hole mobility $cm^2V^{-1}s^{-1}$ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| effective density of states Nc=Nv $cm^{-3}$ | $10^{20}$ | $10^{20}$ | $10^{20}$ | $10^{20}$ |
| electron affinity eV | 3.85 | 4.05 | 4.05 | 4.05 |
| optical gap and Tauc gap eV | 1.9 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| doping concentration $cm^{-3}$ | 10Å/4.0x$10^{19}$ 10Å/1.0x$10^{19}$ 30Å/7.5x$10^{18}$ acceptors | 5x$10^{15}$ acceptors | 0 | 4x$10^{18}$ donators |
| tail effective density of states at the band edges $cm^{-1}eV^{-1}$ | $10^{21}$ | $10^{21}$ | $10^{21}$ | $10^{21}$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| characteristic energy of the conduction band tail meV | 35 | 35 | 35 | 35 |
| characteristic energy of the valence band tail meV | 60 | 55 | 50 | 60 |
| capture cross sectoion for neutral states in the tail $cm^2$ | $10^{-17}$ | $10^{-17}$ | $10^{-17}$ | $10^{-17}$ |
| captiure cross section for charged states in the tail $cm^2$ | $10^{-15}$ | $10^{-15}$ | $10^{-15}$ | $10^{-15}$ |
| density of states $cm^{-3}$ | $6x10^{18}$ | $2x10^{17}$ | $10^{16}$ | $4x10^{18}$ |
| $D^{0/+}$ state position in the gap from EV eV | 0.7 | 0.75 | 0.75 | 0.75 |
| $D^{0/-}$ state position in the gap from EV eV | 1.2 | 1.05 | 1.05 | 1.05 |
| capture cross section for neutral D states $cm^2$ | $10^{-16}$ | $10^{-15}$ | $10^{-16}$ | $10^{-16}$ |
| capture cross section for charged D states $cm^2$ | $10^{-15}$ | $10^{-14}$ | $10^{-14}$ | $10^{-15}$ |

**Defektpoolmodell**

| layer | p | i | n |
|---|---|---|---|
| thickness | 13 nm | 585 nm | 30 nm |
| relative permitivity | 11.2 | 11.2 | 11.2 |
| electron mobility $cm^2V^{-1}s^{-1}$ | 10 | 10 | 10 |
| hole mobility $cm^2V^{-1}s^{-1}$ | 1 | 1 | 1 |
| effective density of states Nc=Nv $cm^{-3}$ | $10^{20}$ | $10^{20}$ | $10^{20}$ |
| optical gap and Tauc gap eV | 1.89 | 1.74 | 1.74 |
| doping concentration $cm^{-3}$ | $7.5x10^{18}$ acceptors | 0 | $2.8x10^{18}$ donators |
| tail effective density of states at the band edges $cm^{-1}eV^{-1}$ | $10^{21}$ | $10^{21}$ | $10^{21}$ |
| characteristic energy of the conduction band tail meV | 25 | 25 | 25 |
| characteristic energy of the valence band tail meV | 50 | 50 | 50 |
| $D^-$ state position in the gap from EV eV | 0.65 | 0.65 | 0.65 |
| $D^0$ state position in the gap from EV eV | 1.02 | 0.9 | 0.9 |
| $D^+$ state position in the gap from EV eV | 1.30 | 1.15 | 1.15 |

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3060
Mai 1995
ISSN 0944-2952