

Die optoelektronischen Eigenschaften von mikrokristallinen Silizium Solarzellen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Torsten Brammer
aus Stuttgart

Jülich
November 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Heribert Wagner

Korreferent: Prof. Dankward Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 08.01.2002

Kurzfassung

In dieser Arbeit erfolgt eine quantitative Analyse der optoelektronischen Eigenschaften von Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von mikrokristallinem Silizium.

Anhand einer detaillierten experimentellen Charakterisierung werden zunächst die wesentlichen Eigenschaften von mikrokristallinen Solarzellen erarbeitet. Hierzu gehört zum einen die Untersuchung der optischen Eigenschaften, bei der die Auswirkungen der zur Effizienzsteigerung eingesetzten rauhen Grenzflächen sowie der Schichtabfolge des Vielschichtsystems bestimmt werden. Zum anderen wird eine Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften mittels der Messung der Dunkel- und Hellkennlinien sowie der (spannungsabhängigen) Quanteneffizienzen unter verschiedenen Betriebstemperaturen und Intensitäten des einfallendes Lichts vorgenommen. Eine quantitative Bestimmung der Materialeigenschaften, wie z.B. der Defektdichte, erfolgt durch einen Vergleich der experimentell bestimmten Bauelementeigenschaften mit Ergebnissen von numerischen Bauelementsimulationen und der analytischen Diodentheorie. Die Grundlage für diese Herangehensweise wird durch eine Reihe von Studien geschaffen, bei denen die wichtigsten physikalischen Prozesse der untersuchten mikrokristallinen p-i-n Dioden herausgearbeitet werden. Zudem werden die in dieser Arbeit bestimmten Materialparameter mit Ergebnissen aus vorangegangenen Materialstudien verglichen.

Die Silankonzentration (SC) als das Mischungsverhältnis der beiden Prozessgase Silan und Wasserstoff während der Abscheidung der Absorberschicht mittels plasma-enhanced chemical vapor deposition stellt den wichtigsten Parameter bezüglich der Mikrostruktur und folglich auch bezüglich des Solarzellenwirkungsgrads dar. Die Abhängigkeit physikalischer Größen und Prozesse von SC stehen daher im Mittelpunkt dieser Arbeit. Bei geringem SC, d.h. im Falle von hochkristallinem Material, ist von einer sehr geringen Lebensdauer der Ladungsträger auszugehen. Unter Vergrößerung von SC steigt die Lebensdauer um zwei Größenordnungen an und beträgt so im Bereich der höchsten Solarzellenwirkungsgrade, nahe dem Übergang zu amorphem Wachstum, rund 30 ns. Mittels einer neuartigen Analyseverfahren der spannungsabhängigen Quanteneffizienz des langwelligen Spektralbereichs konnte das Beweglichkeit-Lebensdauerprodukt $\mu\tau$ für die für Solarzellen relevante Transportrichtung bestimmt werden. Demnach verläuft der Anstieg von $\mu\tau$ mit zunehmendem SC parallel mit der Zunahme der Lebensdauer, woraus geschlossen werden kann, dass die Beweglichkeit im kristallinen Depositionsregime weitgehend unabhängig von SC und mit der Beweglichkeit in amorphem Silizium ($\approx 10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$) vergleichbar ist. Durch einen Vergleich von Solarzellen mit pin und nip Depositionsabfolge sowie anhand von Bauelementsimulationen wird die Bedeutung der anfänglichen Wachstumsphase auf die Quantenausbeute des kurzwelligen Spektralbereichs sowie die Rolle von Rekombinationsprozessen am Metall/Halbleiterkontakt verdeutlicht.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Grundlagen	5
1.1. Mikrokristallines Silizium	5
1.1.1. Herstellung und Wachstum	5
1.1.2. Mikrostruktur	6
1.1.3. Zustandsdichten	9
1.1.4. Transport	10
1.1.5. Zusammenfassung	14
1.2. Transport und Rekombination in p-i-n Dioden	15
1.2.1. Physikalisches Modell und numerische Methode	15
1.2.2. Analytische Diodentheorie	19
1.3. Photogeneration in Solarzellen	22
1.3.1. Optisches Modell	22
1.3.2. Herstellung von texturierten ZnO-Schichten	24
1.3.3. Charakterisierung von texturierten Oberflächen	25
1.4. Charakterisierung von Solarzellen	26
1.4.1. Solarzellenparameter	26
1.4.2. Quanteneffizienzmessungen	26
1.4.3. Temperaturabhängige Messungen	26
1.4.4. Implizierte Solarzellenparameter	27
1.4.5. Intensitätsabhängige Messungen	27
2. Eigenschaften von mikrokristallinen Si Solarzellen	29
2.1. Optische Eigenschaften	29
2.1.1. Einfluss der ZnO Rauigkeit in pin Solarzellen	30
2.1.2. Texturierung des Rückkontakts in pin Solarzellen	33
2.1.3. Vergleich von pin und nip Solarzellen	34
2.1.4. Zusammenfassung	38
2.2. Silankonzentration	39

2.2.1.	Strom-Spannungskennlinien	39
2.2.2.	Quanteneffizienzen	42
2.2.3.	Reflexion	46
2.2.4.	Zusammenfassung	47
2.3.	Temperaturabhängiges Verhalten	48
2.3.1.	Dunkelkennlinien	48
2.3.2.	Hellkennlinien	49
2.3.3.	Quanteneffizienz	50
2.3.4.	Zusammenfassung	51
2.4.	Lichtintensitätsabhängiges Verhalten	52
2.4.1.	J_{SC} - V_{OC} Analyse	52
2.4.2.	FF - V_{OC} Analyse	55
2.4.3.	Zusammenfassung	56
3.	Simulation und Analyse von mikrokristallinen Si Solarzellen	57
3.1.	Methodik	57
3.2.	Defektlage und Defektverteilung	59
3.2.1.	Simulation der Dunkelkennlinien	59
3.2.2.	Analytische Diodentheorie	63
3.2.3.	Silanserie	64
3.2.4.	Zusammenfassung	64
3.3.	Defektdichte und Einfangsquerschnitt	65
3.3.1.	Simulation der Dunkelkennlinien	65
3.3.2.	Defektdichte und Lebensdauer in Abhängigkeit von der Silankonzentration	68
3.3.3.	Simulation der Quanteneffizienz	71
3.3.4.	Quanteneffizienz der Silanserie	76
3.3.5.	Füllfaktor der Silanserie	76
3.3.6.	Zusammenfassung	78
3.4.	Intrinsische Ladungsträgerdichte	79
3.4.1.	Sättigungsstromdichte und Reflexion der Silanserie	79
3.4.2.	Diskussion	81
3.4.3.	Zusammenfassung	82
3.5.	Bandausläufer	83
3.5.1.	Simulation der Dunkelkennlinien	83
3.5.2.	Simulation der beleuchteten Solarzelle	85
3.5.3.	Diskussion	85

3.5.4. Zusammenfassung	86
3.6. Dotierung der Absorberschicht	87
3.6.1. Simulation der Dunkelkennlinie	87
3.6.2. Simulation der beleuchteten Solarzelle	90
3.6.3. Diskussion	90
3.6.4. Zusammenfassung	92
3.7. Beweglichkeit und Kontaktschichten	93
3.7.1. Simulation der Dunkelkennlinie	94
3.7.2. 2-Diodenmodell	98
3.7.3. Dunkelkennlinien der TMB Serie	100
3.7.4. J_{SC} - V_{OC} Paare	100
3.7.5. Simulation der Quanteneffizienz des langwelligen Spektralbereichs .	101
3.7.6. Simulation der Quanteneffizienz des kurzwelligen Spektralbereichs .	103
3.7.7. Quanteneffizienz der Silanserie	106
3.7.8. Beweglichkeit und $\mu\tau$ Produkt der Silanserie	107
3.7.9. Zusammenfassung	112
3.8. Barrieren	113
3.8.1. Simulation der Dunkelkennlinie	113
3.8.2. Simulation der Quanteneffizienz	114
3.8.3. Simulation der Hellkennlinie	115
3.8.4. Diskussion	116
3.8.5. Zusammenfassung	117
4. Zusammenfassung	119
Ausblick	125
A. Alternative Herleitung des Idealitätsfaktors	127
B. Barrieren	129
Symbolverzeichnis	132
Abbildungsverzeichnis	133
Literaturverzeichnis	137

Einleitung

Mikrokristallines Silizium ist ein vielversprechendes Material für die Photovoltaik, da es sich kostengünstig und großflächig mittels Dünnschichtverfahren herstellen lässt. Es ist technologisch und bezüglich seiner Materialeigenschaften kompatibel mit den verwandten und industriell gängigen Halbleitermaterialien, dem amorphen (a-Si:H) und kristallinen Silizium (c-Si), so dass es auch zur Realisierung von Bauelementen im Bereich der Schaltungselektronik eingesetzt werden kann.

Erstmalig wurden mikrokristalline Schichten von Vepřek und Mareček (1968) hergestellt. Dies erfolgte mittels des chemischen Transports von Siliziumhydriden in einem Wasserstoffplasma. Usui und Kikuchi (1979) führten das Verfahren der plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) zur Abscheidung von mikrokristallinem Silizium ein. Für eine lange Zeit galt $\mu\text{c-Si:H}$ jedoch als inhärent defektreich und zusammen mit der geringen Abscheiderate ($< 1 \text{ \AA s}^{-1}$) nicht als attraktives Material für Halbleiterbauelemente.

Dies änderte sich mit dem schnellen Anstieg der Wirkungsgrade für Solarzellen auf der Basis von $\mu\text{c-Si:H}$. Flückiger et al. erzielten 1993 einen Wirkungsgrad von 3.8% mittels einer Einfachsolarzelle (nur eine Diode). Bereits ein Jahr später konnte dieselbe Arbeitsgruppe (IMT, Neuchatel, Schweiz) durch eine Tandemsolarzelle (eine amorphe Diode vor einer mikrokristallinen Diode) einen Wirkungsgrad von 9.1% erzielen (Meier et al. 1994). Seit Anfang des Jahres 2001 sind die ersten a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ Tandem-Solarmodule mit einem Wirkungsgrad von rund 10% und einer Fläche von ungefähr 0.4 m^2 kommerziell erhältlich, wobei im Labor bereits 14.1% auf kleinen Flächen erzielt werden (Kaneka Corporation, Yamamoto et al. (2001)). Ein vergleichbares Solarmodul wird zur Zeit auch am Institut für Photovoltaik (IPV), Forschungszentrum Jülich, entwickelt. Testzellen auf einem $30 \times 30 \text{ cm}^2$ Substrat zeigen Wirkungsgrade über 11% (Rech et al. 2001). Während für diese Prozesse die Solarzelle auf Glas abgeschieden wird, entwickelt die Firma Canon einen roll-to-roll Prozess, bei dem die Solarzelle auf ein Stahlband aufgetragen wird. Die dazu publizierten Wirkungsgrade von $\mu\text{c-Si:H}$ Einfachsolarzellen liegen bei 10% bei einer Depositionsrate von 40 \AA s^{-1} (Saito et al. 2001). Weitere Entwicklungen im Bereich der $\mu\text{c-Si:H}$ Dünnschichtphotovoltaik, die eine kostengünstigere Alternative im Vergleich zu den konventionellen Wafer-Solarzellen anstreben, adressieren den Einsatz neuer Depositionsmethoden wie etwa der hot-wire CVD, mit der am IPV nach nur kurzer Entwicklungszeit Wirkungsgrade über 9% erreicht wurden (Klein et al. 2001), sowie z.B. die electron-cyclotron resonance CVD (Birkholz et al. 2000) und die gas jet technique (Jones et al. 2000). Zudem werden im infraroten Spektralbereich hochabsorbierende mikrokristal-

line SiGe Legierungen entwickelt (Krause et al. 2000), die zukünftig in Dreifachsolarzellen eingesetzt werden sollen (Diodenabfolge a-Si:H/ μ c-Si:H/ μ c-SiGe:H).

Als Folge der kontinuierlich verbesserten Methoden zur Abscheidung von μ c-Si:H - dokumentiert durch den zuvor beschriebenen Anstieg der Solarzellenwirkungsgrade - kann dieser Halbleiter mittlerweile auch in Farbsensoren (Stiebig et al. 1998a) und Dünnschichttransistoren eingesetzt werden (Chen und Wagner 1999). Trotz dieser erfolgreichen Implementierung in Bauelemente bleiben zu diesem heterogenen Materialsystem jedoch zahlreiche materialwissenschaftliche Fragen ungeklärt. Die Ergebnisse der Materialforschung ergeben bisher kein eindeutiges Bild und stehen zum Teil im Widerspruch zueinander. Zudem wird eine Korrelation zwischen Material- und Bauelementeigenschaft u.a. auch dadurch erschwert, dass die Deposition der Schichten für Materialuntersuchungen im Vergleich zur Herstellung von Bauelementen auf andere Substrate erfolgen muss. Außerdem kann die Charakterisierung zumeist nicht in die für das Bauelement entscheidende Transportrichtung durchgeführt werden. Zur weiteren Optimierung von Bauelementen ist jedoch ein Verständnis der limitierenden Prozesse und damit eine genaue Materialcharakterisierung von μ c-Si:H unabdingbar.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher, anhand numerischer Simulationen, der analytischen Diodentheorie und einer detaillierten experimentellen Charakterisierung von Solarzellen, eine quantitative Bestimmung der Materialparameter vorzunehmen und diese mit den Erkenntnissen der Materialforschung zu vergleichen. Dazu ist es notwendig, die grundlegenden Prozesse in dem Bauelement (pin Diode) zu untersuchen. Hierzu gehört zum einen die Photogeneration, die entscheidend durch das Multischichtsystem und die zur Effizienzsteigerung eingesetzten rauhen Grenzschichten beeinflusst wird. Zum anderen müssen hinsichtlich des Transports und der Rekombination der Ladungsträger sowohl die Volumen- als auch die Grenzschichteigenschaften berücksichtigt werden.

Im Mittelpunkt steht das Verhältnis der Prozessgase Silan und Wasserstoff (Silankonzentration) während der Deposition der Absorberschicht, das einer der entscheidenden Parameter bezüglich der Mikrostruktur und der optoelektronischen Eigenschaften ist (Vetterl 2001b). Mit dieser vorliegenden Arbeit werden folgende Aspekte erstmalig bearbeitet:

- Numerische Bauelementsimulationen zur Korrelation der Silankonzentration mit den optoelektronischen Eigenschaften von μ c-Si:H Solarzellen.
- Charakterisierung der Transporteigenschaften in Bereichen nahe der Grenzschichten durch einen Vergleich von Solarzellen mit p-i-n und n-i-p Depositionsabfolge.
- Quantitative Bestimmung des Verhältnisses von Volumen- und Grenzflächenrekombination.
- Bestimmungen der Defektdichte bzw. Lebensdauer in μ c-Si:H Absorberschichten sowie des $\mu\tau$ Produkts für die in Solarzellen relevante Transportrichtung mittels einer neuartigen Analysemethode.

Aufgeteilt ist diese Arbeit in vier Kapitel. Eine Darstellung der einzelnen Kapitel gibt der folgende Überblick:

- In Kapitel 1 werden die physikalischen und methodischen Grundlagen dieser Arbeit zusammengefasst. Dies beginnt mit einer Zusammenstellung und Diskussion der wichtigsten Ergebnisse aus vorangegangenen Materialuntersuchungen bzgl. der Mikrostruktur, der Zustandsdichten und des Transports in $\mu\text{c-Si:H}$. Anschließend wird das physikalische Modell, die numerische Methode sowie die analytische Diodentheorie erläutert, die zur Analyse der optoelektronischen Eigenschaften verwendet werden. Das Kapitel schließt mit einer Zusammenstellung aller in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Charakterisierungsmethoden ab.
- Kapitel 2 stellt die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit dar. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Einfluss der Silankonzentration während der Deposition der Absorberschicht auf die Strom-Spannungskennlinien, die Quantenausbeute und das temperatur- und lichtintensitätsabhängige Verhalten von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen mit p-i-n und n-i-p Depositionsabfolge. Die Analyse beschränkt sich auf qualitative Aussagen. Diesen experimentellen Untersuchungen zu den optoelektronischen Eigenschaften gehen Experimente zum Lichteinfang in $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen voraus.
- In Kapitel 3 werden die Ergebnisse aus der Simulation und Analyse der $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen dargestellt. Hierzu wird zunächst die Methodik dieser Untersuchungen dargelegt. Danach folgt systematisch gegliedert die Diskussion aller wichtigen Materialparameter. Diese Untersuchungen basieren im Wesentlichen auf den experimentellen Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels, aber auch auf den Erkenntnissen aus früheren Arbeiten, die in Kapitel 1 dargestellt sind. Ziel ist die quantitative Bestimmung der Materialparameter von $\mu\text{c-Si:H}$ anhand eines Vergleichs der experimentell bestimmten Solarzelleneigenschaften mit den in diesem Kapitel dargestellten Ergebnissen der numerischen Bauelementsimulationen. Darüber hinaus werden die entscheidenden grundlegenden Prozesse in einer dünnen $\mu\text{c-Si:H}$ pin Diode erarbeitet.
- Kapitel 4 fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen. Zunächst werden die Kernaussagen dieser Arbeit formuliert. Darauf folgt eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Simulationen und Analysen. Abschließend wird ein Parameterraum skizziert, der die Materialeigenschaften für $\mu\text{c-Si:H}$ in Abhängigkeit der Silankonzentration beschreibt.

Diese Arbeit ist eingebettet in umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten. Entscheidende frühere Entwicklungen und Untersuchungen sowie unmittelbare Anknüpfungspunkte für diese Arbeit finden sich in den ebenfalls am IPV angefertigten Arbeiten von Vetterl (2001b), Kluth (2001), Zimmer (1999), Repmann (1999) und Houben (1998).

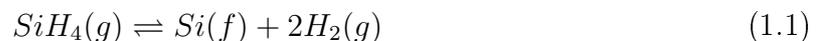
1. Grundlagen

In diesem Kapitel sind die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Verfahren und theoretischen Grundlagen zusammengefasst. Zuerst werden die bislang bestimmten Materialeigenschaften wie Mikrostruktur, Zustandsdichte und Transportparameter von $\mu\text{c-Si:H}$ dargelegt. Anschließend folgt die Beschreibung des zur numerischen Simulation verwendeten physikalischen Transportmodells sowie die analytische Diodentheorie. Die Modellierung und Charakterisierung der optischen Eigenschaften als auch die verschiedenen experimentellen optoelektronischen Charakterisierungsmethoden schließen das Kapitel ab.

1.1. Mikrokristallines Silizium

1.1.1. Herstellung und Wachstum

Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen auf der Basis von mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) wurden mittels plamasunterstützter Gasphasenabscheidung (PECVD - plasma enhanced chemical vapour deposition) hergestellt (Frey und Kienel 1987). Hierzu wird Silan (SiH_4) eingesetzt, dessen Zerlegung sich nach der folgenden Gesamtgleichung vollzieht:



Dieser Prozess gliedert sich in mehrere Einzelschritte: Gastransport im Reaktor, Zerlegung des Silans in Precursor, Adsorption der Precursor an der Schichtoberfläche, Diffusion und Einbau in den wachsenden Film. Thermisch kann eine Zersetzung von SiH_4 durch Substrattemperaturen oberhalb von 450°C erreicht werden. Im PECVD Prozess erfolgt die Zerlegung von SiH_4 durch eine Ionisation in einer Niederdruck-Gasentladung bei Substrattemperaturen, die gewöhnlich weit unterhalb von 450°C liegen. Realisiert wird die Gasentladung durch Anlegen einer Hochfrequenz zwischen zwei parallel angeordneten Elektroden.

Zusätzlich zu SiH_4 wird Wasserstoff (H_2) als Prozessgas verwendet. Durch Veränderung des Mischungsverhältnisses von SiH_4 und H_2 kann eine Variation der Struktur der Si Schich-

ten von hochkristallin bis vornehmlich amorph erzielt werden. Das Mischungsverhältnis wird Silankonzentration (SC) genannt.

$$SC = \frac{[SiH_4]}{[SiH_4] + [H_2]} \quad (1.2)$$

Die PECVD Depositionsparameter für die intrinsischen Schichten der in dieser Arbeit untersuchten p-i-n Solarzellen sind Tab. 1.1 zu entnehmen. Dotierte Schichten werden durch Zugabe von Trimethylbor (TMB, C(H₃)₃) für p-Schichten und Phosphin (PH₃) für n-Schichten realisiert. Da die Dotiergase das Wachstum beeinflussen, müssen für diese Schichten besondere Depositionsbedingungen gewählt werden (Koh et al. (1999), Dasgupta et al. (2000)). Die Deposition der p-, i- und n-Schichten erfolgte in getrennten Depositionskammern, um Verunreinigungen zu vermeiden. Weitere Details der Depositionsanlage, mit der die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen hergestellt wurden, befinden sich in Vetterl (2001b).

Zum Wachstum von Si Schichten werden von Vepřek (1989), Solomon et al. (1993) sowie Kondo und Matsuda (2001) verschiedene Modelle diskutiert. Collins und Yang (1989) benutzten in-situ Ellipsometrie, um die anfängliche Keimbildung zu untersuchen. Danach bilden sich auf dem Substrat im Abstand von ca. 10 nm zuerst einzelne Keime an Verunreinigungen und Potentialmulden (z.B. geometrische Vertiefungen im Substrat) aus. Aufgrund der geringen Diffusionslänge der Precursor wachsen diese Keime zunächst ohne sich gegenseitig zu beeinflussen, so dass sich eine relativ große Oberflächenrauigkeit von mehreren 10 nm entwickelt. Stoßen die einzelnen Keime bei ausreichender Größe aneinander, kommt es zum Überwachsen von einzelnen Keimen. Der Überwachungsprozess dauert solange an, bis die geringe Diffusionslänge und Abschattungseffekte eine weitere laterale Ausdehnung verhindern. Dann setzt eigentliches (stationäres) Schichtwachstum mit konstantem Säulendurchmesser und Wachstumsrate sowie unveränderter Kristallorientierung der einzelnen Säulen ein (Houben 1998). In der Gesamtheit haben die in dieser Arbeit untersuchten μ c-Si:H Schichten und Solarzellen eine willkürliche Kristallorientierung.

	Druck (mTorr)	Generator- leistung (W)	Frequenz (MHz)	Substrat- temperatur (°C)	SC (%)
pin	300	5	94.7	200	1.0 - 7.3
nip	300	8	94.7	200	2.0 - 8.0

Tabelle 1.1.: Depositionsparameter der i-Schichten.

1.1.2. Mikrostruktur

Dieser Paragraph stellt die wesentlichen strukturellen Eigenschaften von μ c-Si:H Solarzellen und nominell intrinsischen Einzelschichten zusammen. Die Erkenntnisse dieser Ma-

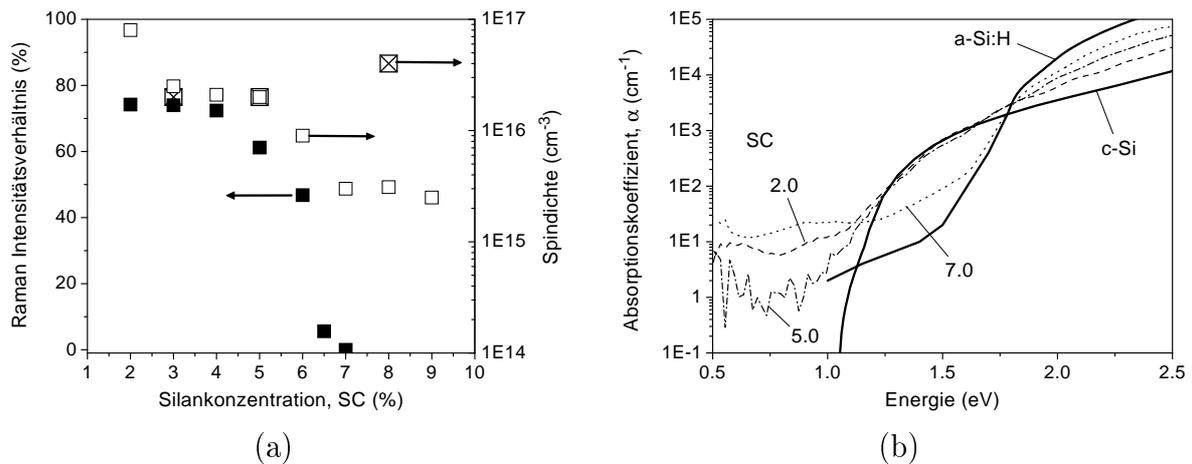


Abbildung 1.1.: (a) ■ Raman Intensitätsverhältnis (Vetterl 2001a) und ESR Spindichte (⊠ Finger et al. (1998), □ Baia Neto et al. (2001)). (b) Absorptionskoeffizient bestimmt mittels PDS-Messungen (Finger et al. 2000). Zum Vergleich sind auch die Absorptionskoeffizienten von a-Si:H und c-Si (Green und Keevers 1995) abgebildet.

terialstudien werden in Kapitel 2 und 3 zur Erklärung des Verhaltens der Solarzellen herangezogen.

In Abb. 1.1(a) ist das von Vetterl (2001b) aus Ramanmessungen (Laser, $\lambda = 488$ nm) an $\mu\text{c-Si:H}$ i-Schichten bestimmte Raman Intensitätsverhältnis I_C^{RS} als Maß für den kristallinen Volumenanteil für verschiedene Silankonzentrationen angegeben. Dazu wurden die Ramanspektren bei Wellenzahlen von 480, 500 und 520 cm^{-1} durch drei Gaußverteilungen angenähert. Die jeweiligen Integrale über die Gaußkurven ergaben die semi-quantitativen Maße für den Anteil an amorpher (480 cm^{-1}) und kristalliner (500 und 520 cm^{-1}) Phase. I_C^{RS} wurde definiert zu $(I_{520} + I_{500}) / (I_{520} + I_{500} + I_{480})$ (Houben et al. 1998).

Die untersuchten i-Schichten wurden zwar auf Glas deponiert, stimmen jedoch bzgl. des kristallinen Volumenanteils mit denen mittels ED (electron diffraction) und XRD (x-ray diffraction) von Luysberg et al. (2001) untersuchten i-Schichten in nip Solarzellen im prinzipiellen Verlauf überein.

Ausgehend von geringem SC nimmt der kristalline Volumenanteil zunächst nur gering ab. Dies wird durch die ansteigende Korngrenzfläche verursacht. Oberhalb von $\text{SC} = 5\%$ fällt I_C^{RS} aufgrund des vermehrten Einbaus von amorpher Phase auf geringe Werte ab.

Der Grund, warum Raman-, ED- und XRD Messungen selbst für sehr geringes SC nicht einen hundertprozentigen Anteil an kristalliner Phase detektieren, wird zur Zeit noch diskutiert. Es wird vermutet, dass dies die in $\mu\text{c-Si:H}$ immer vorhandenen Korngrenzen (Säulenoberflächen) und Zwillingsdefekte verursachen (Ossadnik et al. (1999), Houben und Carius (2001)). Ebenso wird der kristalline Volumenanteil nahe des Übergangs zu amorphem Wachstum unterschätzt. Dies wird später anhand der Dunkelleitfähigkeit und der Spindichte deutlich.

Abb. 1.2 gibt basierend auf TEM Aufnahmen den schematischen Verlauf der Materialstruktur in i- und p-Schicht von $\mu\text{c-Si:H}$ nip Solarzellen in Abhängigkeit von SC während

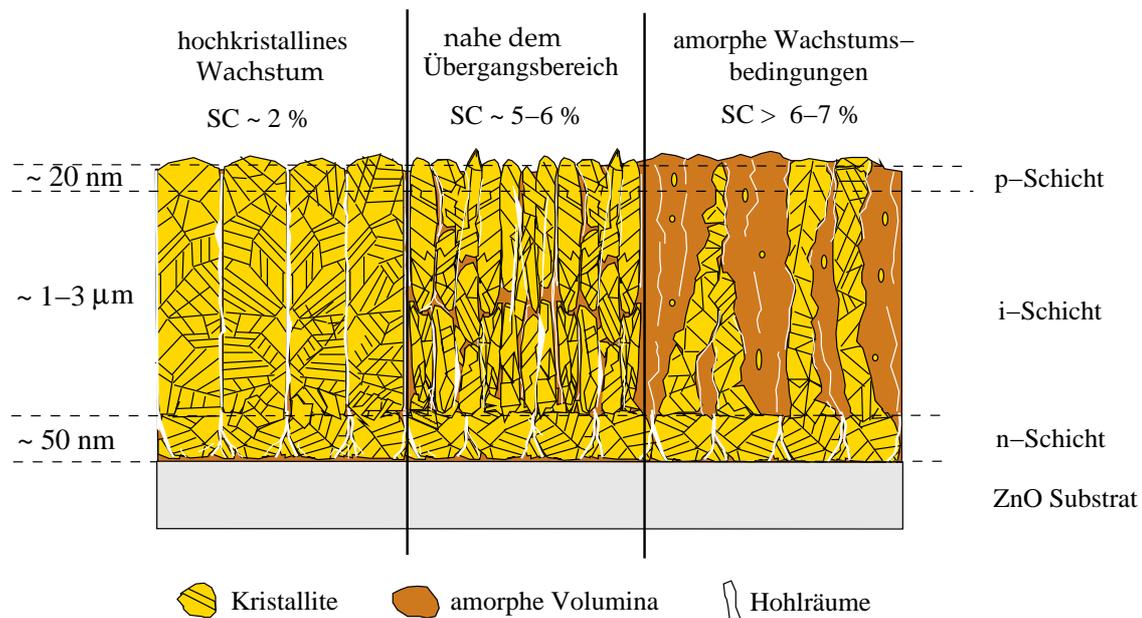


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Volumenstruktur von $\mu\text{c-Si:H}$ in Abhängigkeit vom kristallinen Volumenanteil nach Houben et al. (2001).

der i-Schicht Deposition wieder (Houben et al. 2001). Die Depositionsparameter für die n- und p-Schicht wurden nicht verändert.

Für den hochkristallinen Bereich (**Regime I**) besteht die Schicht aus in Wachstumsrichtung ausgerichteten und sich über die gesamte Schichtdicke ausdehnenden säulenförmigen einkristallinen Körnern. Diese Säulen setzen sich durch einzelne kohärente Bereiche, auch Domänen genannt (hellgraue Felder), zusammen, die durch Zwillingskorngrenzen (schwarze Linien) getrennt sind. Der Säulendurchmesser beträgt rund 50 nm und die Domänenausdehnung beträgt 10-15 nm. Zwischen den Säulen können sich Hohlräume (weiße Felder) befinden. Ausgedehnte amorphe Phase ist nicht vorhanden.

Im sogenannten Übergangsbereich, **Regime II**, in dem die höchsten Solarzellenwirkungsgrade erreicht werden (Vetterl et al. 2000), erstrecken sich die Säulen weiterhin über die gesamte Schichtdicke, jedoch sind einige Säulen durch amorphe Phase (dunkelgraue Bereiche) unterbrochen. Die Schicht ist im Vergleich zu Regime I kompakter, d.h. die Anzahl der Hohlräume zwischen den Säulen nimmt ab. Dies geschieht in geringem Maße dadurch, dass amorphe Phase den Raum zwischen den Säulen auffüllt. Jedoch nimmt das Volumen der amorphen Phase im Vergleich zur kristallinen Phase kaum zu. Die Abnahme von I_C^{RS} wird daher in erster Linie der Zunahme der Korngrenzen (Säulenoberfläche) durch die Abnahme des Säulendurchmessers zugeordnet, und nicht einer Zunahme des amorphen Volumenmaterials, wie dies aus den Raman-, ED- oder XRD-Messungen unter der Annahme eines rein binären Phasengemischs fälschlicherweise geschlossen werden könnte.

Jenseits des Übergangsbereichs zum amorphen Wachstum, im **Regime III**, wird nun deutlich amorphe Phase eingebaut. Amorphes Wachstum fängt bereits auf nicht kristallinen

Bereichen der n-Schichtoberfläche an. Gleichzeitig findet jedoch weiterhin lokale Epitaxie auf kristallinen Bereichen der n-Schichtoberfläche statt, welches in wenigen Fällen während des gesamten Schichtwachstums erhalten bleibt, so dass sich dünne kristalline Säulen über die gesamte Schichtdicke erstrecken (metastabiles Wachstum). In den meisten Fällen jedoch schlägt das kristalline Wachstum nach Ausbildung weniger Domänen in amorphes Wachstum um. Im Fortlauf der Schichtdeposition kommt es wieder vereinzelt zur Ausbildung von Domänen, die von amorpher Phase umgeben sind. I_C^{RS} nimmt aufgrund des durch die TEM bestätigten geringen Anteils an kristalliner Phase sehr stark ab.

Es konnte von Regime I bis Regime III nicht zwischen der i-Schicht und der darauf abgeschiedenen **p-Schicht** unterschieden werden. Dies lässt darauf schließen, dass zumindest anfänglich die Struktur der p-Schicht sich der jeweiligen Struktur der i-Schicht anpasst.

1.1.3. Zustandsdichten

Experimenteller Zugang zur Zustandsdichte ist mittels der electron spin resonance Methode (ESR) und der photothermal deflection spectroscopy (PDS) möglich.

Abb. 1.1(a) zeigt die von Baia Neto et al. (2001) gemessenen ESR Spindichten N_S als Funktion von SC für auf Glas deponierte $\mu\text{c-Si:H}$ i-Schichten. Im hochkristallinen Bereich (Regime I) beträgt die Spindichte $8\text{E}16\text{ cm}^{-3}$. Mit zunehmendem SC sinkt N_S im Regime II, in dem die höchsten Solarzellenwirkungsgrade erreicht werden, auf rund $1\text{E}16\text{ cm}^{-3}$. Die Zustände können für Regime I und II aufgrund des g-Werts ungeladenen dangling bonds zugeordnet werden und die Abnahme von N_S wird der Passivierung von dangling bonds durch Wasserstoff zugeschrieben. Für $\text{SC} \geq 7\%$ beträgt N_S nur noch rund $3\text{E}15\text{ cm}^{-3}$. Frühere Messungen von Finger et al. (1998) ergaben eine als Funktion der Silankonzentration nahezu konstante Spindichte N_S .

Da ESR (electron spin resonance) Messungen die Dichte an neutralen paramagnetischen Zuständen detektiert, kann aus ESR Spindichten nicht verlässlich auf die tatsächliche Defektdichte geschlossen werden. Inwieweit zudem neben den detektierten dangling bonds noch andere Rekombinationszentren in $\mu\text{c-Si:H}$ existieren, beispielsweise durch O oder C-O-V Komplexe, ist ungeklärt (V = Vacancy/Leerstelle, siehe Tada et al. (1982) für weitere bekannte Rekombinationszentren in c-Si). Zudem ist $\mu\text{c-Si:H}$ ein heterogenes Phasengemisch, so dass sich die Frage nach der räumlichen Position der dangling bonds stellt. Finger et al. (1998) und Fuhs et al. (2000) vermuten, dass die dangling bonds an den Säulenoberflächen lokalisiert sind.

Für a-Si:H wurden bislang nur Spindichten größer als $1\text{E}16\text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Spindichten kleiner als $3\text{E}15\text{ cm}^{-3}$ stehen daher in einem scheinbaren Widerspruch zu dem kristallinen Volumenanteil entsprechend den Ramandaten von 0%. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Volumenanteil an kristalliner Phase sehr viel größer ist als anhand der Auswertung der Raman-Messungen angenommen werden könnte.

Der mittels PDS (photothermal deflection spectroscopy) bestimmte Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit der Silankonzentration ist in Abb. 1.1(b) darge-

stellt (Finger et al. 2000). Bei Erhöhung der Silankonzentration von 2% nach 5%, ist eine Verringerung des Absorptionskoeffizienten im Energiebereich von 0.8-0.9 eV zu erkennen. Dies könnte auf eine Abnahme an lokalisierten Zuständen in der Bandlücke hindeuten. Jedoch wird diese systematische Veränderung des Absorptionskoeffizienten mit Zunahme der Silankonzentration nicht immer festgestellt (Vetterl et al. 2001), so dass bezüglich der Zustandsdichte in diesem energetischen Bereich keine eindeutigen Aussagen getroffen werden können. Zudem gibt es zur Zeit noch kein eindeutiges Modell für die Zustandsdichte und den Charakter der lokalisierten Zustände, so dass eine quantitative Analyse der PDS-Daten hinsichtlich der Bandausläufersteigung und der Defektdichte nicht möglich ist (Carius 2001).

Im Bereich mittlerer Energien ($1.25 \text{ eV} < E < 1.7 \text{ eV}$) ergeben die PDS Messungen für Regime I und Regime II einen Verlauf für den Absorptionskoeffizienten, der dem von *c*-Si ähnelt. Oberhalb von 1.7 eV ist eine mit ansteigendem SC zunehmende Absorption festzustellen. In Regime III ($\text{SC} = 7\%$) sinkt die Absorption im Bereich mittlerer Energien deutlich, so dass die optische Bandlücke derer von *a*-Si:H ähnelt, jedoch noch mit deutlichen Abweichungen im gesamten Spektrum.

Da es sich bei μc -Si:H um ein Mehrphasengemisch handelt, muss die optische Bandlücke als ein effektiver Wert betrachtet werden. Aus dem gleichen Grund kann aus dieser effektiven optischen Bandlücke auch nicht zwangsläufig auf die für den elektrischen Transport relevante Beweglichkeitslücke geschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es derzeit kein klares Bild von der Zustandsdichte in μc -Si:H gibt.

1.1.4. Transport

Die Dunkel- (σ_d) und Helleitfähigkeit (σ_l) sind gegeben durch (Sze 1981):

$$\sigma_d = qn_d\mu_e + qp_d\mu_h \quad (1.3)$$

$$\sigma_l = q(n_d + \tau_n G)\mu_e + q(p_d + \tau_p G)\mu_h \quad (1.4)$$

Hierbei sind n_d und p_d die Elektronen- und Löcherdichten im Dunkeln, $\tau_{n,p}$ und $\mu_{n,p}$ die Lebensdauern und Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher sowie G die Generationsrate. Das Produkt von τ_n (τ_p) und G ergibt die Überschussladungsträgerdichte durch Photogeneration Δn (Δp). Die Photoleitfähigkeit σ_{ph} ist definiert als die Differenz von σ_l und σ_d .

Aus dem Quotient von σ_l und σ_d lässt sich die Volumenlebensdauer bestimmen. Wenn (i) der Transport in erster Linie durch Elektronen bestimmt ist ($\mu_e > \mu_h$), (ii) die Ladungsträgerdichte n_d durch die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i gegeben ist und (iii) die Überschussladungsträgerdichte durch Photogeneration Δn größer ist als n_i , dann gilt:

$$\tau \approx \frac{n_i \sigma_l}{G \sigma_d} \quad (1.5)$$

Jedoch muss dazu der Einfluss von Rekombination an der Halbleiter/Luft Grenzfläche berücksichtigt werden, so dass sich die gemessene Lebensdauer τ_{eff} tatsächlich aus einem Volumen- und Oberflächenanteil τ_s zusammensetzt. τ_s ist durch die Kristallorientierung und chemische Beschaffenheit an der Oberfläche bestimmt (Hsu et al. 1992). Die effektive Lebensdauer ergibt sich zu:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_s} \quad (1.6)$$

Dieser Oberflächeneffekt wird üblicherweise bei Untersuchungen an μc -Si:H Schichten nicht berücksichtigt, da dies aufgrund einer als vollständig angenommenen Absättigung der offenen Si Bindungen an Oberflächen durch Wasserstoff ausgeschlossen wird. Eine detaillierte Untersuchung für μc -Si:H fehlt hierzu jedoch, obwohl Oberflächeneffekte für mono- und multikristallines Si ein zentrales Forschungsgebiet darstellen (siehe z.B. Sinton und Cuevas (1996) sowie Schmid und Aberle (1997)).

Neben möglichen Oberflächeneffekten ist die anisotrope Struktur von μc -Si:H ein weiterer wichtiger Faktor (siehe Abb. 1.2). In Solarzellen verläuft der Transport in vertikaler Richtung, Transportmessungen wie Hall- und Leitfähigkeitsmessungen werden jedoch in lateraler Richtung gemessen. Somit ist eine Korrelation der Solarzelleneigenschaften mit lateralen Transportmessungen (Hallbeweglichkeit und Leitfähigkeit) nicht notwendigerweise gegeben. So fanden Nakahata et al. (2000), Sameshina et al. (2001) und Shimizu (2001) eine in vertikaler Richtung fünfmal größere Leitfähigkeit als in horizontaler Richtung, was mit der bevorzugten Kristallorientierung und Form der Kristallite erklärt wird.

Inwieweit die in koplanarer Anordnung bestimmten Leitfähigkeiten σ_d und σ_l von nominell intrinsischem μc -Si:H als Funktion von SC variieren, zeigt Abb. 1.3 (Vetterl et al. 2000). Zur Messung der Leitfähigkeiten wurden zwei Ag Kontakte mit einer Länge von 0.5 cm im Abstand von 0.5 mm aufgedampft. Die Strommessung erfolgte bei einer angelegten Spannung von 20-100 V (Groß 2001).

Für kleines SC liegt die Dunkelleitfähigkeit σ_d nahe dem für intrinsisches c-Si erwarteten Wert von rund 1E-6 S/cm. Mit zunehmendem SC nimmt σ_d bis auf 1E-9 S/cm ab. Damit ist in dem Bereich hoher Silankonzentrationen die Leitfähigkeit noch um drei Größenordnungen höher als für a-Si:H, woraus unter Ausschluß einer starken Verschiebung des Fermi-niveaus geschlossen werden kann, dass die Auswertung der Raman-Messungen, dargestellt in Abb. 1.1(a), im Übergangsbereich zu amorphem Wachstum nicht den tatsächlichen kristallinen Volumenanteil wiedergibt.

Die Helleitfähigkeit σ_l für $G \approx 1E20 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ nimmt mit zunehmendem SC ebenfalls ab, jedoch nur um eine Größenordnung.

Prinzipiell müssen die unterschiedlichen Dunkelleitfähigkeiten der Abb. 1.3 auf eine sich verändernde Beweglichkeit oder Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden können. Vet-

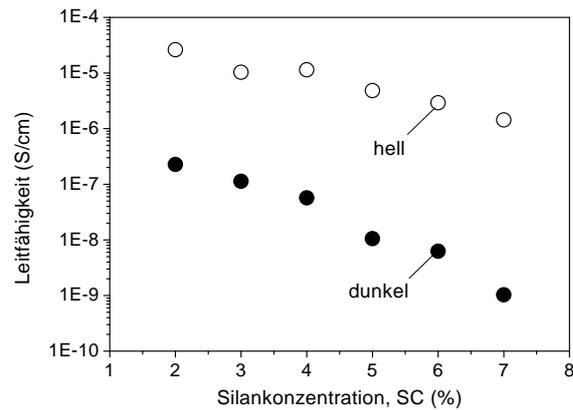


Abbildung 1.3.: Dunkel- und Helleitfähigkeit von nominell undotierten $\mu\text{c-Si:H}$ Schichten in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC (Vetterl et al. 2000)

terl et al. (2000) schließen aus Untersuchungen an Absorberschichten mit verschiedenen Bor-Dotierungen, dass die undotierten Schichten im Bereich, in dem die höchsten Solarzellenwirkungsgrade erzielt werden ($\text{SC} = 5 - 6\%$), tatsächlich intrinsisch sind. Die mit abnehmendem SC ansteigende Dunkelleitfähigkeit könnte jedoch auf eine zunehmende Hintergrunddotierung des (nominell) intrinsischen Materials zurückgeführt werden. Zumeist wird Sauerstoff als Donator wirkende Verunreinigung angeführt (Lucovsky et al. (1993), Meier et al. (1996)). Mück et al. (2000) bestimmten mittels Sekundärionenmassenspektrometrie den Sauerstoffgehalt auf $1\text{E}18\text{cm}^{-3}$ (der zudem mit der Lagerungszeit an Atmosphäre um rund eine Größenordnung zunimmt), so dass prinzipiell eine ausreichende Dichte an Sauerstoff vorhanden ist, um sich entscheidend auf die Leitfähigkeit auszuwirken. Denkbar wäre auch, dass Sauerstoff z.B. als negativer Ladungsspeicher an der Säulenoberfläche, ähnlich wie in Si-SiO_2 Grenzschichten, fungiert und somit eine Verschiebung des Fermi-niveaus bewirkt (Sze (1981), S. 379). Eine Zunahme der Ladungsträgerdichte bzw. der Dunkelleitfähigkeit könnte auch durch eine Verschiebung des Defektmaximums z.B. aus der Bandmitte in Richtung der Leitungsbandkante bewirkt werden.

Inwieweit sich die Beweglichkeit μ in undotierten Schichten als weitere maßgebliche Größe für die Leitfähigkeit als Funktion von SC verhält, wurde an den in dieser Arbeit untersuchten Schichten und Solarzellen noch nicht untersucht. Hallmessungen an dotierten Proben ergeben Werte von ca. $1\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ bei einer Ladungsträgerdichte von rund $5\text{E}20\text{cm}^{-3}$ ($\text{SC} = 4\%$, Hapke et al. (1998)). Bei gleicher Dotierung beträgt die Beweglichkeit von Löchern in c-Si rund $40\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ (Masetti et al. 1983). Ob dieser relative Unterschied zwischen der Beweglichkeit von $\mu\text{c-Si:H}$ und c-Si auch für schwach dotierte oder intrinsische Schichten gilt, ist nicht bekannt.

Temperaturabhängige Messungen zeigen, dass μ eine positive und mit der Temperatur ansteigende Aktivierungsenergie aufweist (Lucovsky et al. 1992). Dies wird für hochdotierte (Hapke et al. 1998) und undotierte Schichten beobachtet (Shimizu 2001). Bei hoher Dotierung weist auch kristallines Si aufgrund der dominanten Streuung an ionisierten Do-

Autor	Methode	Messwert
Shah et al. (2000)	SSPG + σ_{ph}	$\mu\tau \approx 2\text{E-}7 - 4\text{E-}7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$
Goerlitzer et al. (1998)	TOF	$\mu\tau_e \approx 1\text{E-}7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$, $\mu\tau_h \approx 3\text{E-}8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$
Wyrsh et al. (2000)	SSPG	$L \approx 0.2 - 0.4 \mu\text{m}$
	SPV	$L \approx 0.2 - 0.9 \mu\text{m}$
Nakahata et al. (2000)	SSPG	$L \approx 0.1 - 0.2 \mu\text{m}$
	SPV	$L \approx 0.6 - 1.1 \mu\text{m}$
Yamamoto et al. (1998a)	SPV	$L = 14 \mu\text{m}$

Tabelle 1.2.: Literaturwerte für Beweglichkeit-Lebensdauer Produkte ($\mu\tau$) und Diffusionslängen (L). Die Messmethoden SSPG und σ_{ph} charakterisieren den Transport senkrecht zur Wachstumsrichtung, TOF und SPV parallel zur Wachstumsrichtung. SSPG = steady-state photocarrier grating, PC = photoconductance, TOF = time-of-flight, SPV = surface photo-voltage.

tiertomen eine positive Aktivierungsenergie auf (Sze 1981). Bei geringer Dotierung jedoch dominiert die Wechselwirkung mit Phononen, so dass eine negative Aktivierungsenergie festzustellen ist (Jacobini et al. 1977). Es wird daher vermutet, dass der Transport in $\mu\text{c-Si:H}$ von Potentialbarrieren und -fluktuationen unterschiedlicher Höhe und von Tunnelprozessen dominiert ist (Hapke et al. 1998), die durch die Domänen- und Korngrenzen verursacht werden. Eine Beschreibung des aktivierbaren Transports mittels des shallow-trap process wird z.B. von Shimizu (2000) vorgeschlagen. Werner (1994) führt die nicht einfache Aktivierungsenergie auf den räumlich inhomogenen energetischen Verlauf der Potentialbarrieren zurück.

Ein Zusammenhang zwischen dem kristallinen Volumenanteil bzw. der Korngröße und der Beweglichkeit wird von Shimizu (2000) festgestellt. Demach steigt die Beweglichkeit mit zunehmendem Volumenanteil bzw. zunehmender Korngröße an. Zudem zeigen die von Nakahata et al. (1999), Kamiya et al. (2000) und Sameshina et al. (2001) durchgeführten Untersuchungen, dass die Beweglichkeit mit zunehmender Schichtdicke ansteigt. Kamiya et al. stellten zudem (für $\mu\text{c-Si:H:F}$) fest, dass die Aktivierungsenergie mit der Schichtdicke abnimmt.

Brehme et al. (2000) bestimmten die Beweglichkeit innerhalb der kristallinen Bereiche von $\mu\text{c-Si:H}$ mittels ESR Messungen an hochdotierten Proben, wozu eine von Elliot (1954) und Hasegawa et al. (1993) entwickelte Methodik angewandt wird. Danach beträgt die Beweglichkeit in einem Kristallit rund $50 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ für hochdotierte Schichten, was mit den für c-Si gemessenen Werte bei vergleichbarer Dotierung in etwa übereinstimmt.

Abschließend soll auf den Parameter eingegangen werden, der den Transport (Beweglichkeit) und die Zustandsdichte in der Bandlücke (Defektdichte) vereint beschreibt. Dies ist das $\mu\tau$ Produkt und die Diffusionslänge L ($L \propto \sqrt{\mu\tau}$).

Bislang wurde für die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen und Schichten keine Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts vorgenommen, so dass zur Orientierung auf Literaturwerte

zurückgegriffen wird. Tab. 1.2 stellt hierzu einige Werte zusammen, die mit verschiedenen Methoden bestimmt wurden.

Wie aus dieser Zusammenstellung zu erkennen ist, zeichnet sich die für die Solarzelle relevante Transportrichtung (parallel zur Wachstumsrichtung) durch ein zumeist höheres $\mu\tau$ Produkt aus als senkrecht dazu. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die zuvor erwähnte Anisotropie der Beweglichkeit. Prinzipiell ist aber auch ein unterschiedliches Rekombinationsverhalten (τ) denkbar, da Ladungsträger, die sich senkrecht zur Wachstumsrichtung bewegen, mehr Korngrenzen durch- oder überqueren müssen, als parallel zur Wachstumsrichtung.

Generell liegen die $\mu\tau$ Produkte bzw. Diffusionslängen im Bereich von $1\text{E-}7\text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ bzw. $1\ \mu\text{m}$. Jedoch sticht die Diffusionslänge oberhalb von $10\ \mu\text{m}$ die von Yamamoto et al. (Kaneka Corporation, Japan) publiziert wurde, deutlich heraus. Da über die genaue Herstellungsmethode dieses Materials jedoch nur wenig Informationen bekannt sind, ist eine Vergleichbarkeit dieses Resultats mit den anderen tabellarisierten Werten und mit dem in dieser Arbeit untersuchten Material unter Umständen nicht gegeben.

Es muss zudem erwähnt werden, dass bei keinem der angewandten Messverfahren die Einbeziehung von Oberflächeneffekten berücksichtigt wurde.

1.1.5. Zusammenfassung

Die hier gegebene Übersicht zu den Materialeigenschaften zeigt deutlich auf, dass momentan keine eindeutigen Aussagen über das Rekombinationsverhalten in $\mu\text{c-Si:H}$ gemacht werden können, da die Zustandsdichte in der Bandlücke nicht genau bekannt ist. Gleiches gilt für die den Transport (Beweglichkeit) bestimmenden Faktoren. Des Weiteren gibt es verschiedene Widersprüche zwischen den einzelnen Materialstudien, so dass bislang kein einheitliches Bild für $\mu\text{c-Si:H}$ besteht.

Wie in Kapitel 3 deutlich wird, kann die numerische Bauelementsimulation hier als ein die Materialforschung ergänzendes Verfahren eingesetzt werden, um Orientierungswerte oder gar quantitative Aussagen hinsichtlich der Materialparameter zu liefern.

1.2. Transport und Rekombination in p-i-n Dioden

Der schematische Aufbau von $\mu\text{c-Si:H}$ p-i-n Solarzellen ist in Abb. 1.4 dargestellt. Die Bezeichnungen pin und nip beziehen sich auf die Depositionsreihenfolge, mit der die drei Halbleiterschichten der p-i-n Diode nacheinander abgeschieden werden. Bei pin (Superstratkonfiguration) und nip (Substratkonfiguration) Solarzellen wird jedoch in beiden Fällen durch die p-Schicht beleuchtet. Groß (2001) zeigte, dass vergleichbare Wirkungsgrade auch bei Beleuchtung durch die n-Schicht erreicht werden können.

Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen haben eine nominelle i-Schichtdicke von $1\ \mu\text{m}$. Die Dicke der dotierten Schichten beträgt 20-40 nm. ZnO-I der pin Solarzelle und ZnO-II der nip Solarzelle haben eine mittlere Schichtdicke von rund 600 nm. ZnO-II der pin Solarzelle ist rund 100 nm dick und verbessert die Reflexion am Rückkontakt. ZnO-I der nip Solarzelle ist als Antireflexionsschicht konzipiert und ist deshalb nur 80 nm dick. Daher muss die Stromleitung durch zusätzliche Ag Kontaktfinger unterstützt werden. Die aktive Zelfäche wird dadurch um rund 27 % verringert, was jedoch bei Angabe der Stromdichte und des Wirkungsgrads herausgerechnet wird. Dies wird auch in dieser Arbeit so gehandhabt.

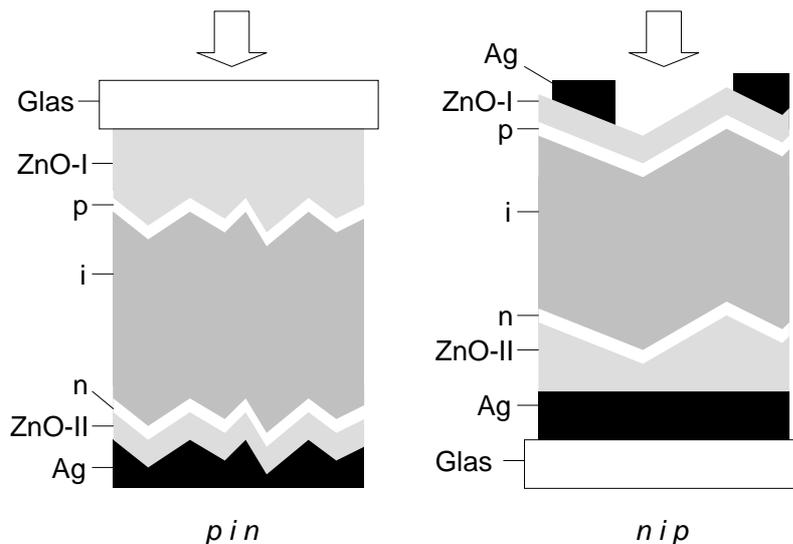


Abbildung 1.4.: Schematische Darstellung der pin (links) und nip (rechts) Solarzellen.

1.2.1. Physikalisches Modell und numerische Methode

In dieser Arbeit wird ein numerisches Simulationsprogramm zur Modellierung der Solarzellen verwendet. Dieses Programm wurde von Stiebig und Siebke (1995) zur Analyse der constant photocurrent method (CPM) an a-Si:H entwickelt. Darauf folgte die Simulation von a-Si:H und a-SiGe:H pin Solarzellen (Zimmer et al. 1998c) sowie dem transienten Verhalten von nipiin Farbsensoren (Stiebig et al. 1998b). Erste Modellierungen von $\mu\text{c-Si:H}$

pin Solarzellen unter Verwendung dieses Programms wurden von Zimmer et al. (1998b) durchgeführt.

Das Simulationsprogramm beschreibt den Transport von Elektronen und Löchern mittels des Drift-Diffusionsmodells, welches durch die folgenden fünf Halbleitergleichungen ausgedrückt wird:

$$\Delta\Psi = \frac{\rho}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (1.7)$$

$$q\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla\vec{j}_e - q(G - R_{tot}) \quad (1.8)$$

$$q\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla\vec{j}_h + q(G - R_{tot}) \quad (1.9)$$

$$\vec{j}_e = kT\mu_n\nabla n + q\mu_n n\nabla\Psi \quad (1.10)$$

$$\vec{j}_h = kT\mu_p\nabla p - q\mu_p p\nabla\Psi \quad (1.11)$$

Hierbei ist k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, q die Elementarladung, Ψ das elektrostatische Potential, ρ die Raumladungsdichte, n/p die Dichte an freien Elektronen/Löcher im Leitungs-/Valenzband, j_e/j_h die Elektronen-/Löcherstromdichte, G die optische Generationsrate von Ladungsträgerpaaren und R_{tot} die Rekombinationsüberschussrate (im Folgenden die Rekombinationsrate genannt).

Die Poissongleichung (Gl. (1.7)) und die Kontinuitätsgleichungen (Gl. (1.8) und (1.9)) folgen aus den Maxwellgleichungen der klassischen Elektrodynamik. Die Stromdichtegleichungen (Gl. (1.10) und Gl. (1.11)) sind aus der Boltzmann Transportgleichung abgeleitet. Für eine detaillierte Herleitung der Halbleitergleichungen sei auf Selberherr (1984) verwiesen.

Bei Bandlückendiskontinuitäten, die z.B. an der c-Si/a-Si Grenzfläche vorkommen, muss die örtliche Variation der Bandlücke E_μ und der Elektronenaffinität χ berücksichtigt werden. Sie wirken neben dem Gradient des elektrostatischen Potential $\nabla\Psi$ als weitere Kraft auf die Ladungsträger. Daher wird Ψ in Gl. (1.10) durch $(\Psi + q^{-1}\chi)$ und in Gl. (1.11) durch $(\Psi + q^{-1}(E_\mu + \chi))$ ersetzt (Stiebig 1997).

Der technische Strom J , der in jedem Punkt x im Bauelement (und aus dem Bauelement in den externen Stromkreis fließt) ist die Summe aus Elektronen (j_e) - und Löcherstrom (j_h). Für den eindimensionalen Fall gilt daher:

$$J = j_e(x) + j_h(x) \quad (1.12)$$

Die Gleichungen 1.7 - 1.11 stellen ein System gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen 2. Ordnung dar. Um dieses für n , p , und Ψ zu lösen, wird der von Scharfetter und Gummel (1969) entwickelte Algorithmus angewandt. Die Differentialgleichungen werden dazu in Differenzgleichungen umgeschrieben und auf einem diskreten Rechengitter gelöst (Methode der finiten Differenzen). Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens wurde von Kurata (1982) und Selberherr (1984) entwickelt.

Im Folgenden werden die im Simulationsprogramm berücksichtigten physikalischen Prozesse und die implementierten Randbedingungen näher erläutert.

Ladungsträgertransport findet nur an den Bandkanten statt, d.h. alle Ladungsträger sind thermalisiert und Hopping von Ladungsträgern zwischen lokalisierten Zuständen wird nicht berücksichtigt. Jedoch wird die Raumladung durch lokalisierte Zustände (Bandausläufer und Defektzustände) in die Simulation mit einbezogen.

Die als amphoter angenommenen Defekte können unbesetzt (positive Raumladung), einfach besetzt (neutrale Raumladung) und zweifach (negative Raumladung) mit Elektronen besetzt sein. Die energetische Verteilung der Defekte wird als gaussförmig angenommen, mit dem Maximum der positiv und neutral geladenen Defektzustände in der Bandmitte. Das Maximum der negativ geladenen Defekte liegt 0.2 eV oberhalb des neutralen Defektmaximums.

$$N(E) = \frac{N_d}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma^G} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{E - (\frac{E_\mu}{2} + \Delta E_t)}{\sigma^G}\right)^2\right) \quad (1.13)$$

Hierbei ist $N(E)$ die Zustandsdichte in $\text{cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$, E die Energie, N_d die integrale Defektdichte in der Bandlücke, σ^G die Verteilungsbreite der Gaussverteilung und ΔE_t die energetische Lage des Defektmaximums bzgl. der Bandlückenmitte.

Bandausläufer kommen in a-Si:H aufgrund von Bindungslängen (Filipponi et al. 1986) und Bindungswinkelfluktuationen (Maley et al. 1988) zustande, für c-Si liegen sie in Korngrenzen vor (Werner 1989), so dass Bandausläufer aufgrund der heterogenen und z.T. ungeordneten Struktur auch in $\mu\text{c-Si:H}$ vermutet werden. Die dadurch verursachte Zustandsdichte $N(E)$ wird mittels der effektiven Zustandsdichte an der Leitungsbandkante N_C bzw. Valenzbandkante N_V und der Urbachenergie E_0 beschrieben. Die Steigung des Valenzbandausläufers wird wie in a-Si:H und Korngrenzen in c-Si halb so groß wie die Steigung der Leitungsbandausläufer angenommen.

$$N(E) = N_V \exp\left(-\frac{E}{2E_0}\right) \quad (1.14)$$

$$N(E) = N_C \exp\left(\frac{E - E_\mu}{E_0}\right) \quad (1.15)$$

Die Volumenrekombinationsrate R im Halbleiter, definiert als die Differenz von Emission und Einfang von Ladungsträgern, wird nur für Übergänge zwischen lokalisierten und delokalisierten Zuständen berechnet. Für die Emissionsrate für Elektronen (e_e) und Löcher (e_h), die sich auf einer energetischen Lage von E_t befinden, gelten folgende Gleichungen (E_t = Lage des Defektniveaus, N_t = Defektdichte bei der energetischen Lage E_t , σ = Einfangsquerschnitt, F = Besetzungswahrscheinlichkeit, $E_{C,V}$ = Leitungs- und Valenzbandkante):

$$e_e = N_t F v_{th} \sigma N_C \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) \quad (1.16)$$

$$e_h = N_t F v_{th} \sigma N_V \exp \frac{E_V - E_t}{kT} \quad (1.17)$$

Die Einfangsrate für freie Elektronen c_n und Löcher c_h in lokalisierte Zustände wird als ballistisch angenommen, so dass sie unabhängig von der energetischen Lage des lokalisierten Zustands sind:

$$c_e = n N_t F v_{th} \sigma \quad (1.18)$$

$$c_h = p N_t F v_{th} \sigma \quad (1.19)$$

Je nach Ladungszustand des Defekts (N_t^+ , N_t^0 , N_t^-) gelten verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeiten (F^+ , F^0 und F^-). Bezüglich des Wirkungsquerschnitts σ wird zwischen zwei Vorgängen unterschieden: Einfang in einen neutralen Zustand (σ_N) und Einfang in einen geladenen Zustand mit entgegengesetzter Ladung (σ_C). Gleiches gilt für die Emission. Zur Bestimmung der Besetzungsstatistik für den in dieser Arbeit angewandten Fall amphoterer Defekte sei auf die Arbeiten von Stiebig (1997) und Willemen (1998) verwiesen.

Anschaubarer ist die Besetzungsstatistik und Rekombinationsrate, wenn lokalisierte Zustände nur unbesetzt oder von einem Elektron besetzt sein können und die energetische Lage vom Besetzungszustand unabhängig ist. Dieser Ansatz wird zumeist für die Beschreibung von c-Si verwendet (Sze 1981). Mit E_i als die Lage des Fermi-niveaus im intrinsischen Halbleiter ergibt sich die Volumenrekombinationsrate R damit zu (Shockley-Read-Hall Formel, siehe Sze (1981)):

$$R = \frac{N_t v_{th} \sigma (np - n_i^2)}{n + n_i \exp \left(\frac{E_t - E_i}{kT} \right) + p + n_i \exp \left(\frac{E_i - E_t}{kT} \right)} \quad (1.20)$$

Die Kontakte der Halbleiter zu den Elektroden (ZnO) sind als ohmsche Kontakte definiert, die Ladungsträgerdichte wird dort also konstant auf dem Gleichgewichtswert ($U = 0$ V, dunkel) gehalten. Dies bedeutet, dass dort die Überschussladungsträgerdichte trotz elektrischer oder optischer Injektion immer Null ist. Befindet sich die Elektrode/p-Schichtgrenzfläche am Ort $x = 0$ und die Elektrode/n-Schichtgrenzfläche am Ort $x = D$, so lauten die ohmschen Randbedingungen:

$$\text{Elektrode/p - Schicht} : \quad \Delta n(0) = 0 \quad (1.21)$$

$$\text{Elektrode/n - Schicht} : \quad \Delta p(D) = 0 \quad (1.22)$$

Kontaktrekombination wird oft mit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S ausgedrückt ($[S] = \text{cm/s}$). Sie ist definiert über die Rekombinationsrate an der Oberfläche R_K ($[R_K] = \text{cm}^{-2}/\text{s}$) und die dortige Überschussladungsträgerdichte (siehe z.B. Aberle (2000)). Im Fall einer p-dotierten Schicht gilt:

$$S = \frac{R_K}{\Delta n} \quad (1.23)$$

Der Strom in einer unbeleuchteten Diode ist generell als das Integral der Rekombinationsrate R_{tot} über die gesamte Diode gegeben (dunkel $\Rightarrow G = 0$; stationär $\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = 0$). Dies ergibt sich aus Gl. (1.8), (1.9) und (1.12). Dabei setzt sich die totale Rekombinationsrate R_{tot} aus der Volumenrekombinationsrate R und der Kontaktrekombination R_K zusammen. Folglich ist der Diodenstrom $J(U)$ die Summe aus einem Strom infolge von Volumenrekombination und einem Strom infolge von Kontaktrekombination $J_K(U)$.

$$J(U) = q \int R_{tot}(U) dx = q \int R(U) dx + J_K(U) \quad (1.24)$$

Mit dem Elektronen-, Löcher- und Gesamtstrom (j_e, j_h, J) sowie der Volumenrekombinationsrate R lässt sich der Kontaktrekombinationsstrom J_K mittels zweier alternativer Methoden bestimmen.

$$\text{Methode 1 : } J_K = J - q \int R dx \quad (1.25)$$

$$\text{Methode 2 : } J_K = j_e(0) + j_h(D) \quad (1.26)$$

Methode 1 folgt unmittelbar aus Gl. (1.24). Für Methode 2 wird die ohmsche Randbedingung, die in Gl. (1.21) und (1.22) definiert ist, angewandt. Danach müssen die injizierten Elektronen bzw. Löcher am Metallkontakt zur p-Schicht bzw. n-Schicht rekombinieren, so dass die Summe der Minoritätenströme bei $x = 0$ und $x = D$ dem Kontaktrekombinationsstrom entspricht.

Das Kontaktpotential zur p- bzw. n-Schicht φ_p bzw. φ_n ist definiert als der Abstand des Ferminiveaus zur Valenz- bzw. Leitungsbandkante.

1.2.2. Analytische Diodentheorie

Die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i ist durch das Produkt der Elektronen- (n_0) und Löcherkonzentration (p_0) im Gleichgewicht ($U = 0$ V, dunkel) definiert. Somit ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen n_i und den effektiven Zustandsdichten am Valenzband N_V und am Leitungsband N_C sowie der Bandlücke E_μ des Halbleiters:

$$n_i^2 = np = n_0 p_0 = N_C N_V \exp\left(\frac{-E_\mu}{kT}\right) \quad (1.27)$$

Im Nichtgleichgewichtsfall ($U \neq 0$ V, $G \neq 0$) weicht das np Produkt aufgrund elektrischer Injektion oder Photogeneration von Überschussladungsträgern Δn und Δp von n_i^2 ab und ist mit $E_{f,e/p}$ als die Quasiferminiveaus der Elektronen und Löcher unter Vernachlässigung von Raumladungseffekten durch

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{q(E_{f,e} - E_{f,p})}{kT}\right) \quad (1.28)$$

gegeben. Bei ausschließlich elektrischer Injektion entspricht die Differenz der Quasiferminiveaus der angelegten Spannung U .

Solarzellenkennlinie Inwieweit die injizierten Ladungsträger zum Stromfluss in einer pin Diode beitragen, wird durch die folgende 2-Diodengleichung beschrieben.

$$J(U) = J_1 \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] + J_2 \left[\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right] + J_L(U) \quad (1.29)$$

Hierbei steht J_L für den Strom, der infolge der Generation von Elektron-Loch-Paaren durch Absorption von Photonen entsteht. Die Extraktion der Elektron-Loch-Paare ist abhängig von der angelegten Spannung U . Bestimmt durch die Bauelement- und Materialeigenschaften kann es auch für hocheffiziente pn-Solarzellen zu einer Abweichung der Kennlinie von der Superposition von Dunkel- und Photostrom kommen (Robinson et al. 1994).

Der erste Term ('Shockley Gleichung', Shockley (1949)) beschreibt den Stromfluss aufgrund von (Re-) 'Kombination' von injizierten Elektron-Loch Paaren in Bereichen, in denen die injizierte Überschussladungsträgerdichten Δn und Δp klein ist im Vergleich zur Majoritätsladungsträgerdichte im Gleichgewichtsfall n_0 oder p_0 (LLI - low level injection). In einer pin Diode trifft dies für die dotierten Schichten zu, da (idealerweise) in der hochdotierten p-Schicht $\Delta n = \Delta p \ll p_0 = N_A$ und in der hochdotierten n-Schicht $\Delta n = \Delta p \ll n_0 = N_D$ gilt. Da der Elektroden/Halbleiterkontakt in einer pin Diode an den dotierten Schichten vorliegt, gehört auch Kontaktrekombination zu den $n = 1$ Rekombinationsbereichen (siehe z.B. auch Green (1999)).

Möglich wird Rekombination in der Nähe von und in den dotierten Schichten in einer pin Diode erst bei ausreichender Vorwärtsspannung U , wenn das eingebaute Feld durch U hinreichend abgeschwächt ist, der Feldstrom also klein wird und dann der Diffusionsstrom von injizierten Ladungsträgern zur gegenüberliegenden dotierten Schicht den Diodenstrom dominiert. Für J_1 gilt

$$J_1 \propto \frac{n_i^2}{\sqrt{\tau_1}}, \quad (1.30)$$

wobei τ die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist. Für sie gilt mit v_{th} als der thermischen Geschwindigkeit (Sze 1981):

$$\tau = \frac{1}{N_t v_{th} \sigma} \quad (1.31)$$

Die Weglänge, die Elektronen während dieser Zeit diffundieren, wird durch die Diffusionslänge L ausgedrückt:

$$L = \sqrt{\frac{kT}{q}} \mu \tau \quad (1.32)$$

Der zweite Term von Gl. (1.29) beschreibt den Stromfluss aufgrund von Rekombination in feldkontrollierten Bereichen und/oder Hochinjektionsbereichen. Dort gilt $\Delta n = \Delta p \gg n_0$ oder p_0 (HLI - high level injection). In einer pin Diode trifft dies für den mittleren Bereich der i-Schicht zu. Für J_2 gilt im Gleichgewicht ($U = 0$ V) mit einer für Elektronen und Löcher identischen Lebensdauer τ :

$$J_2 = \varphi \frac{\pi}{2} \left(\frac{V_{bi}}{\frac{kT}{q}} \right)^{-1} \frac{qWn_i}{\tau} \propto \frac{n_i}{\tau} \quad (1.33)$$

Hierbei ist V_{bi} das durch die dotierten Schichten eingebaute Feld und W die Breite des feldkontrollierten Bereichs. Für den exakten analytischen Ausdruck für J_2 gibt es von Sah et al. (1957), Choo (1968), Hovel (1973) und Sze (1981) abweichende Herleitungen, die sich in erster Linie durch eine unterschiedliche Wahl der Steigung des elektrostatischen Potentials im Zentrum des feldbestimmten Bereichs ergeben. Stocks et al. (1996) führten daher den Faktor $\varphi = 3/4$ ein, der sich aus Mittelung der unterschiedlichen Angaben von J_2 ergibt. Für Rekombination hauptsächlich über Zustände in der Bandlückenmitte gilt bei Hochinjektion (Aberle et al. 1994):

$$\tau = \frac{2}{N_t v_{th} \sigma} \quad (1.34)$$

Typischerweise werden die ersten beiden Terme in Gl. 1.29 unter Einführung des spannungsabhängigen Idealitätsfaktors n und der spannungsabhängigen Sättigungsstromdichte J_0 zusammengefasst.

Unter Berücksichtigung eines parasitären Serienwiderstands R_S , verursacht durch z.B. den Elektrodenwiderstand (ZnO), und eines Parallelwiderstands R_P , aufgrund z.B. interner Kurzschlüsse, kann die Kennlinie einer Solarzelle wie folgt beschrieben werden:

$$J(U) = J_0 \left[\exp \frac{q(U - J(U)R_S)}{nkT} - 1 \right] + \frac{U - J(U)R_S}{R_P} - J_L(U) \quad (1.35)$$

Eine einfache Herleitung für die Injektionsabhängigkeit des Idealitätsfaktor ist im Anhang A gegeben.

1.3. Photogeneration in Solarzellen

Prinzipiell gilt für alle Solarzellentypen, dass eine geringe Absorberschichtdicke die *elektrischen* Bauelementeigenschaften verbessert, solange die Diffusionslänge kleiner ist als die Zelldicke und somit Volumenrekombination der bestimmende Prozess ist (siehe z.B. Blakers (1990) oder Brammer (1995)). Grund dafür ist die Verringerung des Dunkelstroms (siehe Gl. (1.33): $J_2 \propto W$). Dies bewirkt eine Vergrößerung des Füllfaktors und der Offenen-Klemmenspannung. Lediglich die Möglichkeit von Kurzschlüssen limitiert die Reduzierung der Absorberschichtdicke. Zudem ermöglicht eine geringe Absorberschichtdicke durch verminderten Materialverbrauch und erhöhte Produktionsleistung die Möglichkeit zur Kostenreduzierung für Solarzellenmodule.

Aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten in Si für langwelliges Licht wirkt sich jedoch eine geringe Absorberschichtdicke für (Si) Solarzellen nachteilig auf die Absorbanz aus. Daher werden streuende Grenzflächen durch Texturierung des Si Absorbers (Chitre (1978)) und der Fensterschichten (Wiedemann et al. (1990), Löffel et al. (1997)) mit periodischer oder stochastischer Oberfläche verwendet. Alternativ besteht die Möglichkeit des Einbaus spezieller Schichten aus Al_2O_3 (Shimokawa et al. 2000), porösem Si (Müller et al. 2000) oder mit Pigmenten (Cotter et al. 1999). Bei Transmission oder Reflexion an diesen strukturierten Grenzflächen wird der Weg des Lichts im Absorber vom normalen Verlauf abgelenkt und so der Weg des Lichts im Absorber verlängert. Zudem nimmt der interne Reflexionskoeffizient an der Vorderseite der Solarzelle mit zunehmendem Auftreffwinkel zu, so dass bei hinreichend großem Winkel Totalreflexion auftritt. Das Licht läuft dann idealerweise wie in einem Wellenleiter viele Male durch den Absorber und wird trotz eines geringen Absorptionkoeffizienten und kleiner Schichtdicke doch noch absorbiert ('light trapping'). Unter Vernachlässigung von Absorption in photovoltaisch nicht aktiven Bereichen ist somit im Vergleich zu untexturierten Grenzflächen theoretisch eine effektive Wegverlängerung um den Faktor 40 - 50 möglich (Yablonovitch und Cody (1982), Stuart und Hall (1997)).

1.3.1. Optisches Modell

Das richtige Verfahren zur Berechnung der Lichtausbreitung hängt sehr stark von den lichtstreuenden Strukturen ab. Ist diese periodisch und groß im Vergleich zur Wellenlänge, so lässt sich die Lichtausbreitung mittels geometrischer Optik berechnen (Sopori und Marshall (1993), Brendel (1994), Zechner et al. (1998), Iwata und Ohzone (1997)). Wenn die Struktur jedoch unregelmässig ist, d.h. es liegt eine statistisch rauhe Oberfläche vor, und die Strukturgröße ähnlich groß oder kleiner ist als die Wellenlänge, so kann die Ablenkung des Lichts beim Durchgang durch solch eine Grenzfläche nicht mehr mittels geometrischer Optik beschrieben werden. Es stehen dann je nach Relation von Strukturgröße und Wellenlänge unterschiedliche analytische Methoden zur Verfügung (siehe z.B. Beckman und Spizzichino (1963), Pai und Awada (1990), Ishimaru und Chen (1991), Mainguy (1993),

Rönnow (1998)). Diese werden auch zum Teil zur Beschreibung von Dünnschicht solarzellen verwendet (statistisch rauhe Strukturen: Schade und Smith (1985), Stiebig et al. (1994), Sopori et al. (1998), Cotter (1998), Zeman et al. (1999), Springer et al. (2000); periodische Strukturen: Sawada et al. (1994), Lakhtakia und Ashok (1997), Zimmer et al. (1998a)). Jedoch ist die Erfüllung der Randbedingungen für die jeweiligen Theorien nicht immer gegeben. Des Weiteren sind für die semiempirischen Ansätze zum Teil willkürliche Annahmen für z.B. die winkelabhängige Streuerverteilung, den Anteil des gestreuten Lichts und die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten bei nicht normalem Einfall auf Grenzflächen getroffen worden. Diese Faktoren bestimmen das Simulationsergebnis jedoch maßgeblich. Des Weiteren werden bei der Modellierung des kurzwelligen Spektralbereichs die elektrischen Eigenschaften zumeist außer Acht gelassen. Aufgrund der hohen Rekombinationsgeschwindigkeit am Metall/Halbleiterkontakt bedarf besonders der kurzwellige Teil des Spektrums auch der Simulation des elektrischen Transports.

Die Schwierigkeit, einen bereits entwickelten analytischen Ansatz zu verwenden, rührt u.a. daher, dass sich der für Si interessante Teil des Sonnenspektrums von 300-700 nm (a-Si:H) bzw. 1300 nm (μ c-Si:H, c-Si) erstreckt. In Kombination mit Strukturgrößen von 10 nm bis mehreren Mikrometern resultiert daraus ein Verhältnis von Wellenlänge zu Strukturgröße von 0.3 bis >100 . Dies deckt bislang kein Modell vollständig ab (Leblanc et al. (1994), Boroditsky et al. (1999)). Ein alternativer rigoroserer Ansatz mittels der Finite-Differenzen Methode wird von Marshall und Picket-May (1997), Hishikawa et al. (1999) und Körner (1999) verfolgt. Rechnerleistung, Diskretisierungsmethode und Konvergenzprobleme verhinderten bislang jedoch eine systematische Untersuchung der Lichtstreuung in Dünnschicht solarzellen mittels dieser Methode.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass trotz der vielfältigen technologischen Anwendung von statistisch rauhen Oberflächen mit geringer Strukturgröße, bislang kein Verfahren zur Verfügung steht, das die Lichtstreuung an statistisch rauhen Grenzflächen für den für Solarzellen relevanten Spektralbereich beschreibt.

Daher wurde für diese Arbeit die numerische Simulation der Bauelementeigenschaften in Kapitel 3 auf Solarzellen mit glatten Grenzflächen beschränkt und die in Paragraph 2.2 gezeigten experimentellen Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften auf nominell glatten Substraten durchgeführt.

Die Berechnung des Generationsprofils für die in Kapitel 3 durchgeführten numerischen Simulationen wurde unter Berücksichtigung des komplexen Brechungsindex und der Phase des elektrischen Feldes durchgeführt. Die Berechnung und Summation der sich im Schichtpaket überlagernden elektrischen Felder wurde mittels des auch von Pai und Awada (1990) angewandten Verfahrens durchgeführt. Abb. 1.5 gibt die so errechneten Generationsprofile für ausgewählte Wellenlängen in einer 1 μ m dicken c-Si Schicht wieder, die links, auf der lichtzugewandten Seite, von Glas und rechts von Ag begrenzt ist. Da die optischen Konstanten von μ c-Si:H noch nicht eindeutig bestimmt sind und mit den Depositionsbedingungen und der Nachbehandlung variieren (siehe z.B. Poruba et al. (2000),

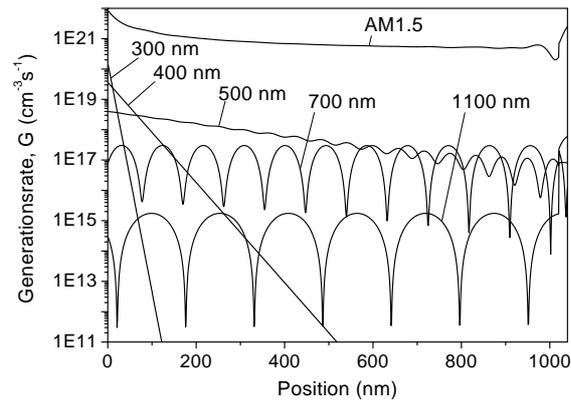


Abbildung 1.5.: Generationsprofile in einer c-Si Schicht mit einer Dicke von $1\mu\text{m}$, die auf der lichtzugewandten Seite (links), von Glas und rückseitig von Ag begrenzt wird. Die mono-chromatischen Generationsprofile sind für einen Photonenfluss von $1\text{E}14\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ und das AM1.5 Spektrum für eine Lichtintensität von $1000\text{ W}/\text{m}^2$ bestimmt worden.

Vaněček et al. (2000)), wurde der Einfachheit halber auf die von Green und Keevers (1995) bestimmten optischen Konstanten (n , k) von c-Si zurückgegriffen. Wenngleich der Absorptionskoeffizient von $\mu\text{c-Si:H}$ etwas über dem von c-Si liegt, sollte der prinzipielle Verlauf der Generationsprofile mit denen in $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen in guter Näherung übereinstimmen.

Die Generationsraten unter monochromatischer Beleuchtung wurden für einen Photonenfluss von $1\text{E}14\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ (entspricht ungefähr der Intensität bei Quanteneffizienzmessung) und die AM1.5 Generationsrate für eine Lichtintensität von $1000\text{ W}/\text{m}^2$ (Standardmessbedingungen) berechnet. Für den kurzwelligen Spektralbereich ist die Photogeneration von Ladungsträgern aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten auf den lichtzugewandten Bereich beschränkt ($\lambda < 400\text{ nm}$). Mit zunehmender Wellenlänge nimmt der Absorptionskoeffizient von c-Si ab, so dass ab einer Wellenlänge von rund 550 nm das Generationsratenprofil im Absorber nahezu konstant ist. Die Minima und Maxima kommen durch destruktive und konstruktive Interferenz der vor- und zurücklaufenden Lichtwellen zustande. Sie erscheinen auch in der Reflexion und Quanteneffizienz. Durch Einbau lichtstreuender Grenzflächen steigt der diffus propagierende Anteil an, so dass diese Interferenzen verschwinden (siehe Paragraph 2.1).

1.3.2. Herstellung von texturierten ZnO-Schichten

Die in dieser Arbeit untersuchten ZnO Schichten wurden mittels rf-magnetron Kathodenzerstäuben (Sputtern) vom keramischen $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ Target hergestellt (Chopra et al. 1983). Die daraus resultierenden ZnO Schichten sind zunächst nahezu glatt. In einem anschließenden Ätzschritt in 0.5% HCl entsteht die für die Lichtstreuung gewünschte Oberflächentextur. Die Textur ist von den Sputterbedingungen und der Ätzzeit abhängig. Mehr Details bzgl. der strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften sowie zur Prozesssteuerung und -entwicklung finden sich in den Arbeiten von Kluth (1999 und 2001).

1.3.3. Charakterisierung von texturierten Oberflächen

Die Textur der lichtstreuenden Oberflächen werden mittels atomic force microscopy (AFM) untersucht. Über eine Auswertung der so gewonnenen Profile wird eine Bestimmung der charakteristischen Größen für die vertikale Dimension, die root mean square roughness σ_{rms} , und für die laterale Dimension, die Korrelationslänge a_{corr} , möglich.

Sind M und N die Anzahl der Messpunkte in der x-y-Ebene und $z_{i,j}$ die gemessenen Vertiefungen und Erhöhungen der Probe, so ist die mittlere Oberfläche $\langle z \rangle$ wie folgt bestimmt:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{MN} \sum_i^M \sum_j^N z_{i,j} \quad (1.36)$$

σ_{rms} ist als Wurzel des Abstandsquadrats der Messpunkte $z_{i,j}$ von $\langle z \rangle$ definiert (Bennet und Mattson 1989):

$$\sigma_{rms} = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_i^M \sum_j^N (z_{i,j} - \langle z \rangle)^2} \quad (1.37)$$

a_{corr} wurde in dieser Arbeit anhand der dreidimensionalen AFM Aufnahme, die für einen $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ großen Ausschnitt bestimmt wurden, abgeschätzt. Die Anzahl der Erhebungen entlang einer Linie pro Weglänge wurde als charakteristische laterale Strukturgröße a_{corr} definiert.

Zur Bestimmung der Reflektion wurde ein Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 19) verwendet, wobei die Summe I^G aus dem spekulär und diffus reflektierten Anteil I^D durch den Einsatz einer Ulbrichtskugel gemessen wurde. Das Verhältnis dieser beiden Größen ist als Haze H^R definiert.

Die skalare Streutheorie ermöglicht die Bestimmung von σ_{rms} mit λ als die Wellenlänge im Vakuum durch folgende Gleichung (Beckman und Spizzichino 1963):

$$H^R = \frac{I^D}{I^G} = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\sigma_{rms}^2}{\lambda^2}\right) \quad (1.38)$$

Dieser Zusammenhang zwischen H^R , λ und σ_{rms} wurde für den Fall der Reflexion in Vakuum an einer ideal leitenden Oberfläche entwickelt. Zudem muss die Rauigkeit im Vergleich zur Wellenlänge klein sein. Für die Transmission ist Gl. (1.38) nicht gültig (Experimentelle Untersuchungen von Repmann (1999) und Zeman et al. (1999) zeigen, dass der Haze in Transmission eher mit einem Exponent von 3 statt 2 in Gl. (1.38) beschrieben werden kann).

1.4. Charakterisierung von Solarzellen

1.4.1. Solarzellenparameter

Solarzellen werden standardmäßig durch die unter Beleuchtung mit dem auf 1000 W/m^2 skalierten AM1.5 Spektrum und bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessenen Solarzellenparameter charakterisiert. Die Solarzellenparameter sind die Kurzschlussstromdichte J_{SC} (J bei $U = 0 \text{ V}$), die Offene-Klemmenspannung V_{OC} (U bei $J(U) = 0 \text{ mA/cm}^2$) und der Füllfaktor FF . Letzterer beschreibt das Verhältnis der maximal entnehmbaren Leistung bei der Spannung V_{MPP} im Vergleich zu dem Produkt von J_{SC} und V_{OC} . Der Wirkungsgrad der Solarzelle als das Verhältnis von maximal entnehmbarer Leistung P_M zur eingestrahnten Lichtleistung P_I ergibt sich zu:

$$\eta = \frac{P_M}{P_I} = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_I} \quad (1.39)$$

Eine genauere Beschreibung des Sonnensimulators (Wacom Solar Simulator WXS-1405-Super) wird z.B. von Bunte (2000) gegeben.

1.4.2. Quanteneffizienzmessungen

Quanteneffizienzen geben das spektral und damit örtlich aufgelöste Extraktionsvermögen von photogenerierten Ladungsträgern wieder. Kurzwelliges Licht wird sehr stark absorbiert und gibt daher Aufschluss über das Extraktionsvermögen nahe der p/i Grenzfläche. Dahingegen wird Licht mit einer Wellenlänge größer 550 nm in einer $1 \mu\text{m}$ dicken $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht nahezu homogen absorbiert (siehe Abb. 1.5), so dass die Quanteneffizienz großer Wellenlängen als Maß für die elektrischen Eigenschaften des Volumenmaterials des Absorbers interpretiert werden kann. Damit ist die Quanteneffizienz (EQE) neben der Messung der Strom-Spannungs Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung das dritte wichtige Analyseverfahren für Solarzellen.

Die Messung der spektralen Empfindlichkeit wurde mittels lock-in Technik gemessen, um den (DC-) Dunkelstrom und den aufgrund des geringen Photonenflusses von rund $1\text{E}14 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ kleinen (AC-) Photostrom getrennt bestimmen zu können.

1.4.3. Temperaturabhängige Messungen

Die temperaturabhängigen Messungen wurden in einem Kryostaten durchgeführt. Die den Probenraum umgebende Kammer wird auf einen Druck von $1\text{E}-4$ bis $1\text{E}-5 \text{ mbar}$ abgepumpt, um so die Probenkammer thermisch zu isolieren. Die Kühlung erfolgte durch flüssigen Stickstoff und Erwärmung über eine Heizwendel. Zur Übertragung der Temperatur auf die Probe wurde die Probenkammer mit Helium gefüllt. Gemessen wurde bei Temperaturen von 250 , 275 , 300 , 325 und 350 K . Das einfallende Licht wird an dem Glasfenster des Kryostaten teilweise reflektiert und absorbiert, so dass die EQE und die Ströme unter

AM1.5 (1000 W/m²) geringer ausfallen als unter normalen Messbedingungen. Da auch dies für alle Proben zutrifft, ist ein relativer Vergleich unter den temperaturabhängig gemessenen Proben möglich.

1.4.4. Implizierte Solarzellenparameter

Setzt man J_L mit dem unter Kurzschlussbedingungen bestimmten Strom J_{SC} gleich, so lassen sich die durch die Dunkelkennlinie (charakterisiert durch n und J_0) und dem experimentell bestimmten J_{SC} sowie dem Serienwiderstand R_S die 'implizierten' Solarzellenparameter' V_{OC}^* und FF^* mittels Gl. 1.35 berechnen. R_S wurde aus der Dunkelkennlinie unter großer Vorwärtsspannung bestimmt und wurde in dieser Arbeit als unabhängig von der Lichtintensität betrachtet.

Die implizierten Werte können durch Vergleich mit den realen, unter Beleuchtung gemessenen, Solarzellenparameter Aufschluss über Verlustmechanismen (Serienwiderstand, Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern) geben. Der Ausdruck der 'implizierten Solarzellenparameter' wurde von Macdonald und Cuevas (2000) übernommen.

1.4.5. Intensitätsabhängige Messungen

Wie in Paragraph 1.2.2 gezeigt, kann über die Diodenkennlinie der bedeutende Rekombinationsmechanismus identifiziert werden. Dies geschieht durch eine Analyse der Sättigungsstromdichte J_0 und des Idealitätsfaktors n . Jedoch kann der externe Serienwiderstand R_S unter Vorwärtsspannungen nahe V_{MPP} und V_{OC} die Bestimmung des Idealitätsfaktors verhindern. Um dennoch in diesem Spannungsbereich den Idealitätsfaktor zu bestimmen, können J_{SC} - V_{OC} Paare unter variiertem Beleuchtungsintensität gemessen werden (Wolf und Rauschenbach (1963), Aberle et al. (1993), Fischer et al. (2000), Pearce et al. (2001)).

Setzt man in Gl. (1.35) $J_L(U) = \text{const.} = J_{SC}$ und ist $R_P \gg V_{OC}/J_{SC}$, so folgt für den Offenen-Klemmen Fall ($J(U) = 0 \text{ mA/cm}^2$) nach Umstellung:

$$J_{SC} = J_0 \left(\exp \frac{qV_{OC}}{nkT} - 1 \right) \quad (1.40)$$

Dies entspricht bis auf den im Exponenten fehlenden Term $-J(U)R_S$ der Gleichung für die Dunkelkennlinie. Das bedeutet, dass durch Messung von J_{SC} - V_{OC} Paaren die für die Dunkelkennlinie und damit für die Diode charakteristischen Parameter n und J_0 unter vollständiger Eliminierung von R_S bestimmt werden können. Für die Messung von J_{SC} muss R_S jedoch kleiner als der charakteristische Widerstand V_{OC}/J_{SC} sein, damit sichergestellt ist, dass J_{SC} nicht durch den Serienwiderstand verringert wird. Eine weitere Bedingung für dieses Verfahren ist, dass die Rekombinationsmechanismen im Dunkeln und unter Beleuchtung identisch sind.

2. Eigenschaften von mikrokristallinen Si Solarzellen

Dieses Kapitel stellt die wesentlichen experimentell bestimmten optoelektronischen Eigenschaften von $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen dar. Zuerst wird dazu auf die optischen Eigenschaften des texturierten Vielschichtsystems eingegangen. Hierzu wird die Bedeutung der Lichtstreuung und der optisch relevanten Schichten auf die Quantenausbeute in pin und nip Solarzellen untersucht. Anschließend erfolgt die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften. Für diese hat sich die Silankonzentration während der Deposition der Absorberschicht als wesentlicher Parameter erwiesen, so dass ihr das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit gilt. Die zur Charakterisierung von photovoltaischen Bauelementen üblichen Messverfahren werden zum Ende dieses Kapitels durch temperatur- und lichtintensitätsabhängige Messungen ergänzt, um so ein möglichst detailliertes Bild der optoelektronischen Eigenschaften von $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen zu erlangen.

2.1. Optische Eigenschaften

Aufgrund der geringen Absorberschichtdicke und des geringen Absorptionskoeffizienten nahe der optischen Bandlücke sind Verfahren notwendig, um die Absorption und damit die Kurzschlussstromdichte J_{SC} in Dünnschichtsolarzellen basierend auf $\mu\text{-Si:H}$ zu vergrößern. Die zur Zeit gängigste Methode ist die Verwendung von texturierten Grenzflächen, die bei Transmission und Reflexion Licht streuen und somit zu einer optischen Wegverlängerung und idealerweise zu Totalreflektion innerhalb der Solarzelle führen. Dadurch erhöht sich die Absorptionswahrscheinlichkeit, so dass es zur Vergrößerung des J_{SC} kommt.

In diesem Paragraph wird an $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen mit einer Absorberschichtdicke von $1\ \mu\text{m}$ untersucht, inwieweit sich durch Texturierung der ZnO Schichten die Absorption in $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen verändert. Ziel dabei ist, die entscheidenden Prozesse zu identifizieren und limitierende Faktoren aufzuzeigen. Zudem wird ein Vergleich der optischen Eigenschaften von Solarzellen mit pin und nip Depositionsabfolge durchgeführt. Diese

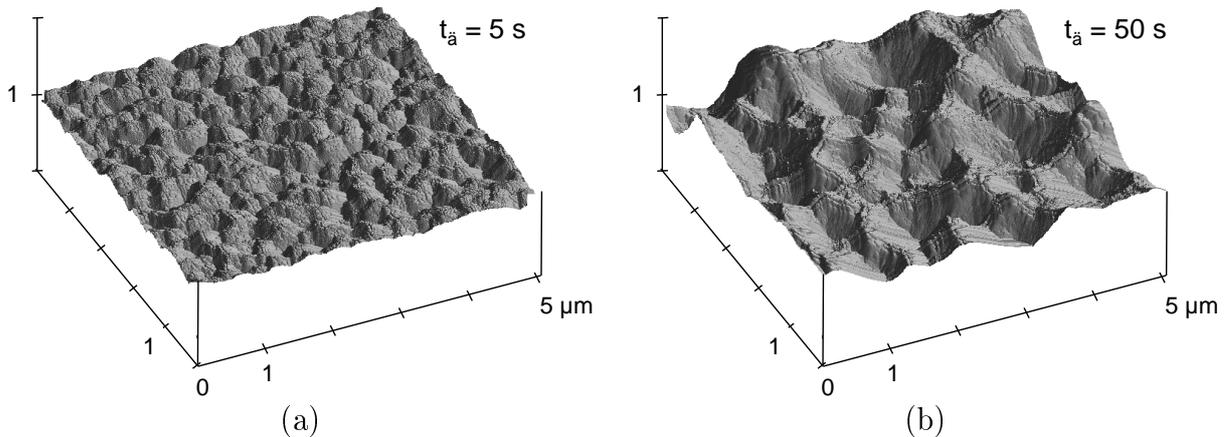


Abbildung 2.1.: AFM Aufnahmen von in HCl geätzten ZnO-I Oberflächen für pin Solarzellen nach Ätzzeiten $t_{\ddot{a}}$ von (a) 5 s und (b) 50 s.

Untersuchungen schaffen somit auch die Grundlage für die Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ in den folgenden Paragraphen.

2.1.1. Einfluss der ZnO Rauigkeit in pin Solarzellen

Das in pin Solarzellen als vorderseitige Fensterschicht benutzte ZnO-I (siehe Abb. 1.4) kann aufgrund der speziell gewählten Depositionsbedingungen durch Variation der Ätzzeit $t_{\ddot{a}}$ hinsichtlich der Textur variiert werden (siehe Paragraph 1.3.1). Abb. 2.1 zeigt dies für $t_{\ddot{a}} = 5$ und 50 s. Mit Verlängerung der Ätzzeit nehmen die lateralen und vertikalen Strukturgrößen zu. Dieses Verhalten ist in Abb. 2.2(a) durch Angabe von a_{corr} und σ_{rms} für alle untersuchten ZnO-I Oberflächen mittels AFM Messungen quantifiziert (für eine Definition von a_{corr} und σ_{rms} siehe Paragraph 1.3.3). Zusätzlich ist σ_{rms} auch mittels Gl. (1.37) berechnet worden. Dazu wurden die ZnO-I Schichten mit 200 nm Ag bedampft, um die Randbedingung eines idealen Leiters (nahezu) zu erfüllen. Zudem wurde nur die Haze-Funktion oberhalb von 800 nm verwendet, um die weitere Randbedingung von $\sigma_{rms}/\lambda \ll 1$ zu erfüllen.

Wie in Abb. 2.2(b) zu sehen, verursacht die zunehmend gröbere Textur einen Anstieg des Haze in Transmission H^T . Die Messung erfolgte bei Lichteinfall durch die Glasschicht, so dass die Streuung an der ZnO-I/Luft Grenzschicht auf der dem Licht abgewandten Seite erfolgte (siehe Skizze in Abb. 2.2(b)). Während für $t_{\ddot{a}} = 5$ s bei $\lambda = 700$ nm der diffuse Anteil lediglich 5 % beträgt, so werden bei $t_{\ddot{a}} = 50$ s rund 60 % des transmittierten Lichts gestreut.

Die Auswirkung der unterschiedlichen Hazefunktionen auf pin Solarzellen ist in Abb. 2.3 zu sehen. Ist ZnO-I ungeätzt ($t_{\ddot{a}} = 0$ s), also nominell glatt, dann zeigt die Reflexionskurve (R) und die externe Quanteneffizienzkurve (EQE) Interferenzen. Für $\lambda \ll 550$ nm sind diese durch die Überlagerung von einfallenden und an der ZnO-I/Si Grenzfläche reflektierten Lichtwellen im ZnO-I verursacht. Oberhalb von 550 nm dominiert die Wellenüberlagerung im Absorber den Verlauf der Interferenzen (dies kann durch Simula-

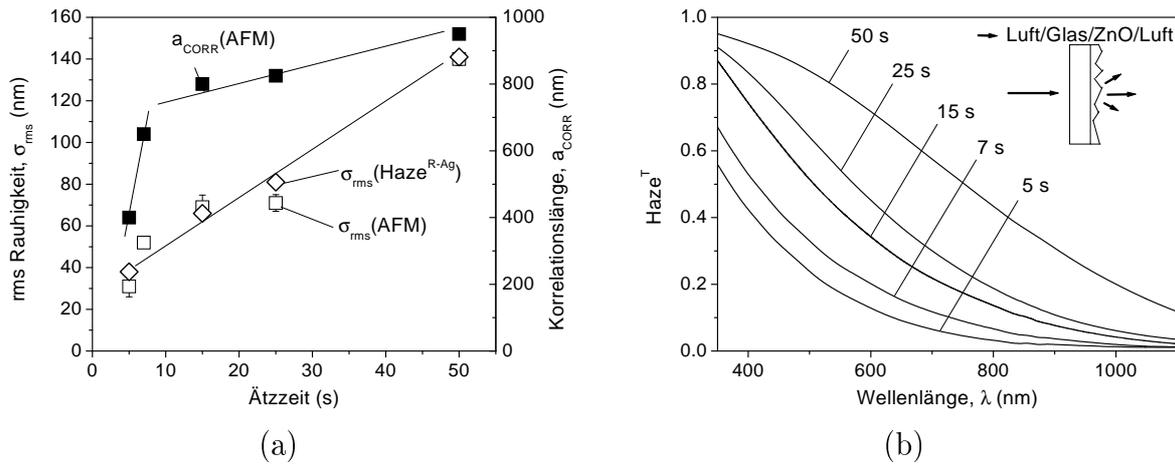


Abbildung 2.2.: (a) Korrelationslänge a_{corr} und rms Rauigkeit σ_{rms} sowie (b) der Haze in Transmission von ZnO-I Schichten für pin Solarzellen in Abhängigkeit der Ätzeit $t_{\ddot{a}}$.

tion des glatten Vielschichtsystems eindeutig gezeigt werden). Aufgrund des kurzen optischen Weges im Absorber und des geringen Absorptionskoeffizienten verlassen bei 700 nm rund 40 % aller Photonen die Solarzelle ohne absorbiert worden zu sein. 40 % der Photonen werden in elektrischen Strom verwandelt (bei Mittelung der Interferenzen). Folglich sind 20 % der Photonen in nicht photovoltaisch aktiven Bereichen absorbiert worden, wenn man mögliche elektrische Verluste durch Rekombination vernachlässigt (dies wird in Kapitel 3 durch Simulation der elektrischen Eigenschaften bestätigt).

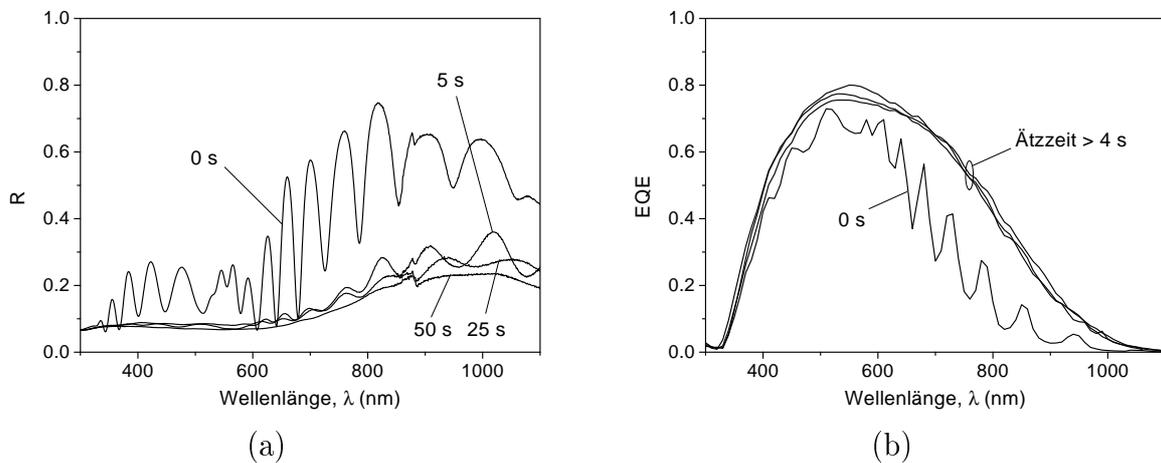


Abbildung 2.3.: (a) Reflektion und (b) externe Quanteneffizienz für pin Solarzellen, die auf unterschiedlich lang geätzten ZnO-I Schichten deponiert wurden.

Durch Strukturierung ist es möglich R im gesamten Wellenlängenbereich auf unter 20 % zu verringern. Der optische Weg wird durch Streuung verlängert, wodurch die Absorptionswahrscheinlichkeit zunimmt und somit weniger Photonen die Solarzelle verlassen. Zudem werden die Interferenzhübe geringer oder sie verschwinden ganz, da der größte Anteil des Lichts in der Solarzelle nun diffus propagiert und somit kohärente Wellenüberlagerung

2. Eigenschaften von mikrokristallinen Si Solarzellen

	Korrelationslänge a_{corr} (nm)	rms-Rauhigkeit σ_{rms} (nm)
pin (ZnO-I)	400	40
nip (ZnO-II)	1500	135

Tabelle 2.1.: Minimale Strukturgrößen für das Superstrat (pin) und Substrat (nip), die zur Maximierung der Quantenausbeute in der Solarzelle nötig sind.

kaum mehr stattfinden kann. Die EQE bei 700 nm steigt daher von 40 auf 60 % an, während R bei 700 nm von 40 % auf rund 10 % verringert wird. Folglich steigt die Absorption in photovoltaisch nicht aktiven Bereichen ('parasitäre Absorption') durch Texturierung von ZnO-I um den gleichen Faktor wie die EQE von 20 auf 30 % an. Mögliche Bereiche für parasitäre Absorption sind die ZnO-I Schicht, der ZnO-II/Ag Rückkontakt sowie das Glassubstrat. Zudem ist die Extraktionswahrscheinlichkeit photogenerierter Ladungsträger aus den dotierten Schichten sehr gering. Grund hierfür ist Rekombination an den Elektroden und das hier sehr geringe elektrische Feld zur Trennung der Elektron-Loch Paare.

Vergleicht man R und EQE der pin Solarzellen mit den in Abb. 2.2 (b) gezeigten Haze-funktionen H^T , so fällt auf, dass die gegen Luft gemessene H^T nicht mit der EQE korreliert. Obwohl H^T mit $t_{\ddot{a}}$ stetig zunimmt, sättigt EQE bereits bei kleinem $t_{\ddot{a}}$. Grund dafür ist wahrscheinlich der Brechungsindexunterschied an der streuenden Grenzfläche. Während die Differenz im Brechungsindex bei H^T Messung bei rund 1.9 (ZnO) - 1 (Luft) = 0.9 liegt, so beträgt sie in der Solarzelle 1.9 (ZnO) - 3.6 (Si) = -1.7. Der Betrag des Brechungsindexunterschieds tritt wahrscheinlich, wie Gl. (1.38) vermuten lässt, im Exponentialterm auf, so dass sich dieser Unterschied zwischen der Messung an Luft und in der Solarzelle sehr deutlich auf die Streueffizienz auswirken müsste. Des Weiteren wird das Licht in der Solarzelle auch ein zweites Mal am rauhen Rückkontakt gestreut, was zusätzlich zur größeren Streueffizienz in der Solarzelle im Vergleich zur ZnO-Einzelschicht beiträgt.

Eine ähnliche Sättigung der EQE mit σ_{rms} wurde für ZnO-II für nip Solarzellen gefunden. Hier stellt man jedoch fest, dass ein größeres a_{corr} und σ_{rms} notwendig ist, um EQE zu maximieren (Repmann (1999), Stiebig et al. (2000a)). Untersuchungen von Frammelsberger et al. (2000) zufolge scheint auch für a-Si:H pin Solarzellen die EQE ebenso ab einer bestimmten Ätzeit/Rauhigkeit nicht weiter anzusteigen.

Typ	ZnO-I	ZnO-II	Bemerkung
nn	nicht geätzt	nicht geätzt	
än	geätzt	nicht geätzt	Standardkonfiguration
nä	nicht geätzt	geätzt	
ää	geätzt	geätzt	

Tabelle 2.2.: Bezeichnung der pin Solarzellen für die Untersuchung der Streuung am vorder- (ZnO-I) und rückseitigen (ZnO-II) Kontakt.

Die für $\mu\text{c-Si:H}$ pin und nip sowie für a-Si:H pin Solarzellen gefundene Sättigung der EQE führt zu der Vermutung, dass bereits die optimale Lichtausbeute erreicht wurde. Schätzt man jedoch die mittlere Wegverlängerung für das Licht durch die Texturierung im Vergleich zum glatten Fall mittels der hier gezeigten EQE, R und des Lambert-Beer Gesetzes ab, so gelangt man auf einen Wegverlängerungsfaktor von rund 3 bei 700 nm. Dies liegt weit unter dem von Yablonovitch und Cody (1982) oder Stuart und Hall (1997) theoretisch bestimmten Wert von 40 - 50. Tabelle 2.1 fasst abschließend die für pin und nip Solarzellen minimal notwendigen Strukturgrößen zusammen, die eine maximale Quantenausbeute bewirken.

2.1.2. Texturierung des Rückkontakts in pin Solarzellen

Die beiden Fragen, welchen Einfluss die Rauigkeit sowohl am Front- als auch am Rückkontakt auf EQE hat, und ob es möglich ist, durch zusätzliches Texturieren von ZnO-II die Quantenausbeute im langwelligen Spektralbereich zu verbessern, waren die Motivation für die folgende Untersuchung an pin Solarzellen. Dazu wurden die vier Kombinationen von geätzt/ungeätzt ZnO-I/ZnO-II realisiert. Die Typenbezeichnung kann Tab. 2.2 entnommen werden.

Die Typen 'nä' und 'ää' zeigten eine kleinere EQE im langwelligen Spektralbereich im Vergleich zur Standardkonfiguration 'än' (nicht gezeigt). Grund dafür ist eine geringe interne Quantenausbeute $\text{IQE} = \text{EQE}/(1-R)$, wie dies in Abb. 2.4 zu sehen ist. Die Modulation der IQE Kurven kommt durch die nicht exakt am gleichen Punkt vorgenommene Reflexions- und EQE Messung zustande.

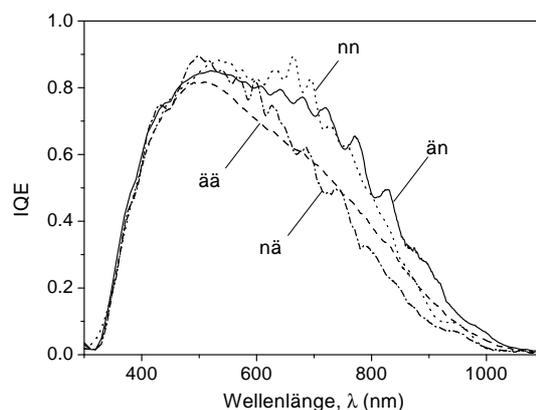


Abbildung 2.4.: Vergleich der internen Quanteneffizienz für pin Solarzellen, die unterschiedlich strukturierte vorder- und rückseitige ZnO Schichten haben. Die Typenzuordnung ist Tab. 2.2 zu entnehmen.

IQE gibt, da die Verluste durch Reflexion eliminiert sind, die Effizienz der Umwandlung von im Bauelement absorbierten Photonen in Elektron-Loch Paare wieder. Die IQE ist bei den Typen mit nicht geätzt ZnO-II ('nn', und 'än') sehr ähnlich. Das bedeutet, dass durch Ätzen des vorderseitigen ZnO-I keine wesentlichen Verluste durch parasitäre

Absorption erfolgt. Im Vergleich dazu zeigen die rückseitig geätzten Typen eine geringere IQE im langwelligen Spektralbereich. Daraus kann geschlossen werden, dass parasitäre Absorption im Rückkontakt (geätztes ZnO-II/Ag) die Quantenausbeute mindert.

Somit lässt sich zunächst keine Aussage darüber treffen, ob eine pin Solarzelle mit geätztem ZnO-II ein besseres Streuvermögen aufweisen kann als die Standardkonfiguration, da parasitäre Absorption in der hier realisierten Struktur dominiert. Es ist möglich, dass eine Optimierung der ZnO-II Schicht hinsichtlich ihres Absorptionskoeffizienten und ihrer Schichtdicke diesen Verlustmechanismus beseitigen kann.

2.1.3. Vergleich von pin und nip Solarzellen

Nach den beiden vorangegangenen generellen Untersuchungen zur Wirkung von texturierten ZnO Schichten in $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen soll nun der Vergleich der optischen Eigenschaften von Solarzellen mit pin und nip Depositionsabfolge (siehe Abb. 1.4) im Vordergrund stehen. Dieser Vergleich wurde durchgeführt, um so in Paragraph 2.2 zwischen elektrischen und optischen Eigenschaften dieser beiden Strukturen unterscheiden zu können.

Für die pin Solarzelle wurde von der Standardkonfiguration ausgegangen, bei der auf einem texturierten ZnO-I/Glassubstrat die pin Diode deponiert wird und rückseitig ein ungeätzter ZnO-II/Ag Rückkontakt aufgebracht wird. Für die nip Solarzelle wird rückseitig das standardmäßige texturierte ZnO-II/Ag/Glassubstrat verwendet. Vorderseitig wurde die Standardkonfiguration für nip Solarzellen (nip^S) in zwei Punkten abgewandelt und optisch der der pin Solarzellen angeglichen. Zum einen wurde statt der als Antireflexions-schicht (ARC) ausgelegten dünnen ZnO-I Schicht eine mehrere hundert Nanometer dicke ZnO Schicht mit höherer Leitfähigkeit verwendet. Dadurch werden die vorderseitigen Ag Kontaktfinger überflüssig. Diese nip Solarzellen werden im Folgenden mit nip^M bezeichnet. Zum anderen wurden die nip Solarzellen zusätzlich mit EVA (Ethylvinylacetat, typisches Verkapselungsmaterial für Solarmodule) und einer Glasscheibe vorderseitig verkapselt. Somit wurde die nip Solarzelle bzgl. der optischen Schichtfolge der pin Standardkonfiguration angepasst, was einen direkten experimentellen Vergleich der optoelektronischen Eigenschaften ermöglicht.

Beide Änderungen sind auch als Voruntersuchung für die Anwendung von nip Solarzellen in Solarmodulen anzusehen (daher ' nip^M ': M = Modul). Der nur aus einer ZnO Schicht bestehende vorderseitige Kontakt könnte optisch, technologisch und kostenmäßig für eine Serienverschaltung im Solarmodul der Standardkonfiguration mit dem doppel-schichtigen ZnO/Ag Kontakt vorzuziehen sein. Des Weiteren ist eine wie hier untersuchte Verkapselung mittels EVA und Glas als Witterungsschutz notwendig. Solarzellen mit pin Depositionsabfolge sind per se durch das Glassubstrat versiegelt, lediglich eine optisch irrelevante rückseitige Verkapselung wäre für ein Solarmodul vorzunehmen.

Als weiterer Punkt wird die Wirkung einer zusätzlichen Texturierung (durch Ätzen in verdünnter HCl) des vorderseitigen ZnO-I in nip^M Solarzellen untersucht. Diesen Solarzellen wird zur Bezeichnung ein 'ä' vorangestellt (ä-nip^M).

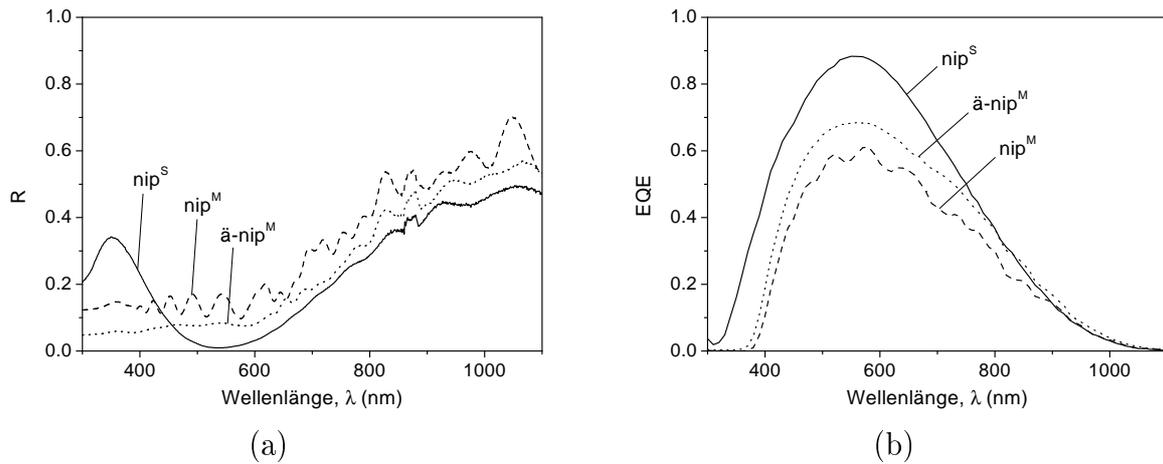


Abbildung 2.5.: (a) R und (b) EQE von Solarzellen mit nip Depositionsabfolge im unverkapselten Zustand in der Standardkonfiguration (nip^S), mit dickem ungeätzttem $ZnO-I$ (nip^M) und dickem geätzttem $ZnO-I$ ($\ddot{a}-nip^M$). Alle Solarzellen sind auf dem nominell identischen rauhen Standardsubstrat deponiert worden (Glas/Ag/texturiertes $ZnO-II$).

Unverkapselte nip Solarzellen Abb. 2.5 stellt R und EQE von unverkapselten nip Solarzellen dar. Durch die Vergrößerung der $ZnO-I$ Schichtdicke von 80 nm (nip^S) auf mehrere hundert Nanometer (nip^M) wird der Antireflexionseffekt bei 550 nm aufgehoben. Dies wirkt sich durch eine Verringerung der EQE aus. Zusätzliche Texturierung von $ZnO-I$ ($\ddot{a}-nip^M$) bewirkt eine Absenkung von R und dementsprechend eine Vergrößerung der EQE im Vergleich zur nip^M Solarzelle. Vergleicht man die Kurzschlussstromdichten J_{SC} , so ist festzustellen, dass die nip^S Solarzelle aufgrund des nur 80 nm dicken $ZnO-II$ gegenüber der nip^M bzw. $\ddot{a}-nip^M$ Solarzelle $4 - 6\text{ mA/cm}^2$ hinzugewinnt. Der höhere Strom kann auf den Antireflexionseffekt und minimale Absorptionsverluste im $ZnO-II$ zurückgeführt werden.

Textur von $ZnO-I$ Die Oberflächentextur der ungeätzten nip^M und geätzten $\ddot{a}-nip^M$ Solarzelle wird in Abb. 2.6 gezeigt. Die nip^M Oberfläche, dargestellt in Abb. 2.6(a), hat eine Korrelationslänge a_{corr} von rund $1.5\text{ }\mu\text{m}$ und eine rms Rauigkeit σ_{rms} von 100 nm . Dies entspricht den typischen $ZnO-II$ Werten für nip Solarzellen (Vgl. Tab. 2.1), d.h. die Textur des Substrats scheint für alle nachfolgenden Grenzflächen nahezu unverändert zu bleiben. Die konformale Abscheidung wird zudem durch TEM Untersuchungen von Houben et al. (2001) bestätigt. Durch den zusätzlichen Ätzschritt ($\ddot{a}-nip^M$) wird a_{corr} kleiner als $0.9\text{ }\mu\text{m}$ und σ_{rms} steigt auf rund 160 nm an (siehe Abb. 2.6(b)). Folglich steigt das Verhältnis von σ_{rms}/a_{corr} an, was der Grund für die geringe Reflexion und den besseren Lichteinfang für $\ddot{a}-nip^M$ Solarzellen im Vergleich zu nip^M Solarzellen zu sein scheint. Eine mögliche Erklärung wäre die vergrößerte Wahrscheinlichkeit eines Photons im Fall des geätzten $ZnO-I$, nach der ersten Reflexion an einer steilen $ZnO-I$ Flanke auf die benachbarte Flanke zu treffen (wie dies durch Pyramidenstrukturen im Mikrometer-Bereich für $c\text{-Si}$ Solarzellen zur Reduzierung der Reflexion realisiert wird). Ebenso möglich ist eine durch die feine

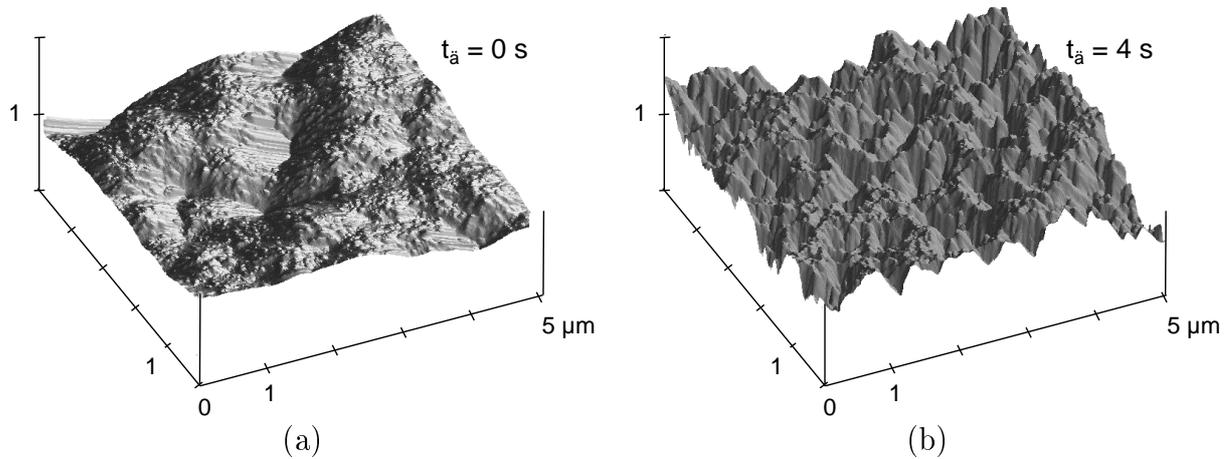


Abbildung 2.6.: AFM Aufnahmen der ZnO-I Oberflächen (a) für eine nicht zusätzlich texturierte nip^M Solarzelle und (b) für eine zusätzlich texturierte \ddot{a} - nip^M Solarzelle.

und steile Oberfläche verursachte Brechungsindexgradierung entsprechend der Effektiven Medium Theorie, was ebenso zu einer Reflexionsminderung führen würde.

Der Anstieg von J_{SC} durch Texturierung von ZnO-I wurde auch von Rech et al. (1997) für a-Si:H nip Solarzellen festgestellt.

Verkapselte nip Solarzellen Der Vorteil einer zusätzlich texturierten ZnO-I Oberfläche verschwindet jedoch bei Verkapselung mit EVA und Glas, wie dies in Abb. 2.7(a) zu sehen ist. Die Reflexionskurven für nip^M und \ddot{a} - nip^M Solarzellen verlaufen nahezu gleich. Daher ist auch EQE der beiden Zellen ähnlich (nicht gezeigt). Es ist ebenso zu sehen, dass für $400\text{ nm} < \lambda < 600\text{ nm}$ R der nip^S Solarzelle sehr ähnlich dem R der nip^M und \ddot{a} - nip^M Solarzelle ist. Der Antireflexionseffekt wird also durch EVA aufgehoben, was auf den ähnlichen Brechungsindex von ZnO und EVA zurückzuführen ist. Folglich ist auch EQE der drei verschiedenen nip Solarzellen in diesem Spektralbereich nahezu identisch (nicht gezeigt).

Die geringere Reflexion im langwelligen Spektralbereich der (\ddot{a})- nip^M Solarzelle im Vergleich zur nip^S Solarzelle ist nicht auf einen besseren Lichteinfang zurückzuführen sondern auf eine höhere freie Ladungsträgerabsorption im ZnO-I. Da das ZnO-I der in diesem Paragraphen untersuchten nip^M Solarzellen ohne Sauerstoff während der Deposition hergestellt wurde, ist die freie Ladungsträgerdichte sehr groß. Zugabe von Sauerstoff während der ZnO Deposition reduziert den 'metallischen' Charakter von ZnO, d.h. die Ladungsträgerdichte wird verringert wodurch die Leitfähigkeit und die freie Ladungsträgerabsorption abnimmt. Dies wird zudem durch die für die nip^M Solarzelle viel dickere ZnO-I Schicht ($> 500\text{ nm}$) im Vergleich zur ZnO-I Schichtdicke für die nip^S Solarzelle (80 nm) verstärkt. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 2.7(a) für $\lambda > 950\text{ nm}$ auch R einer nip^M Solarzelle eingezeichnet, deren ZnO-I unter Zusatz von Sauerstoff deponiert wurde. Dies verringert zwar den Verlust durch freie Ladungsträgerabsorption, wodurch R ansteigt, hat aber einen höheren Serienwiderstand zur Folge, der den Füllfaktor verringert.

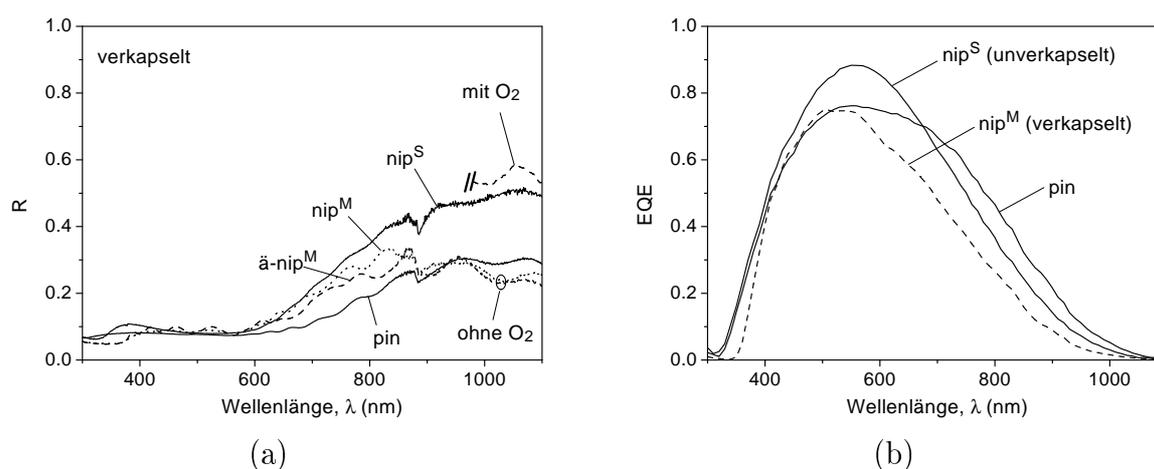


Abbildung 2.7.: (a) Reflexion verkapselter nip Solarzellen im Vergleich zur pin Solarzelle. (b) EQE von pin und nip Solarzellen (nip^S: unverkapselt, nip^M: verkapselt)

Der Einfluss des dickeren ZnO-I und der Verkapselung kann in Abb. 2.7(b) anhand der EQE einer unverkapselten nip^S und verkapselten nip^M Solarzelle deutlich gesehen werden. Das Maximum bei rund 550 nm nimmt aufgrund des nicht mehr vorhandenen Antireflexionseffekts deutlich ab. Zudem ist EQE der verkapselten nip^M Zelle im langwelligen Bereich geringer. Für $\lambda < 700$ nm wirkt sich der fehlende Antireflexionseffekt aus, für größere Wellenlängen kann dies auf freie Ladungsträgerabsorption im viel leitfähigeren und dickeren ZnO-I der nip^M Solarzellen zurückgeführt werden.

Vergleich pin - nip Solarzellen In Abb. 2.7 ist auch R und EQE einer pin Solarzelle zum Vergleich mit den nip Solarzellen eingezeichnet. Bezüglich R ist zu bemerken, dass im Bereich unterhalb von 600 nm die verkapselten nip^S und nip^M Solarzellen im Prinzip einen vergleichbaren Verlauf wie die pin Solarzelle zeigen. Die Verläufe sind quasi identisch, da die Streueigenschaften aufgrund der vollständigen Absorption in Si und freie Ladungsträgerabsorption im ZnO-I keine Rolle spielen und die optische Schichtfolge bis auf das EVA identisch ist.

Dennoch ist EQE der pin und verkapselten nip^M Solarzelle recht verschieden. Wie hier nicht gezeigte Untersuchungen bewiesen, können Absorptionsverluste im Verkapselungsmaterial vernachlässigt werden. Daher werden zum einen freie Ladungsträgerabsorption im nicht bzgl. Transmission und Leitfähigkeit optimierten ZnO-I, und zum anderen eine nicht optimal streuende Textur des Rückreflektors als Gründe vermutet. Aus dem geringen Reflexionsgrad bei 1100 nm der nip^M Solarzelle kann auf die hohe freie Ladungsträgerabsorption im ZnO-I geschlossen werden, da R in diesem Bereich unter dem der pin Solarzelle liegt. Die nicht optimalen Streueigenschaften lassen sich bei Wellenlängen im Bereich von 600 - 800 nm erkennen. Hier ist die Absorption durch freie Ladungsträger gering, so dass in erster Linie der Lichteinfall die Reflexion bestimmt. Berücksichtigt man zudem, dass die Textur des Reflektors (ZnO-II) von nip Solarzellen sich sehr von der des pin Super-

strats (ZnO-I) unterscheidet, so erscheinen die unterschiedlichen Streueigenschaften und daher auch der unterschiedliche Lichteinfang plausibel (siehe Tab. 2.1 und die schematische Darstellung der unterschiedlichen Texturen in Abb. 1.4).

2.1.4. Zusammenfassung

Es zeigt sich, dass für pin Solarzellen durch Texturierung die Quantenausbeute deutlich verbessert werden kann. Jedoch werden inhärente Limitierungen deutlich. So bewirkt die Vergrößerung der Rauigkeit zwar eine konstante Zunahme des Haze in Transmission für die Anordnung Luft/Glas/ZnO/Luft, in Solarzellen wird jedoch ab $\sigma_{rms} \approx 40$ nm keine weitere Erhöhung der Quanteneffizienz beobachtet. Des Weiteren belaufen sich die Absorptionsverluste in photovoltaisch nicht aktiven Bereichen bei z.B. $\lambda = 700$ nm auf rund 30 % der eingestrahlten Photonflussdichte. In Verbindung mit der bei derselben Wellenlänge abgeschätzten Wegverlängerung durch Texturierung von nur 3 zeigt, dass prinzipiell eine wesentliche Verbesserung der Quantenausbeute zu erreichen sein müsste.

Die zusätzliche Texturierung des rückseitigen ZnO-II in pin Solarzellen verursacht parasitäre Absorption in nicht photovoltaisch aktiven Bereichen, so dass mit diesem Verfahren keine Vergrößerung der Quantenausbeute erzielt werden konnte. Für unverkapselte nip Solarzellen wurde gezeigt, dass durch zusätzliche Texturierung des vorderseitigen ZnO die Reflexion über den gesamten Spektralbereich abgesenkt werden kann, was sich in einer Vergrößerung der EQE auswirkt. Im verkapselten Zustand wird dieser Effekt jedoch durch die ähnlichen Brechungsindizes von ZnO und EVA wieder aufgehoben. Das dünne vorderseitige ZnO der nip Standardkonfiguration bewirkt durch den Antireflexionseffekt und geringe Absorptionsverluste eine Vergrößerung der Kurzschlussstromdichte von rund 5 mA/cm^2 gegenüber Solarzellen mit dickem und leitfähigerem ZnO. Ein Vergleich von verkapselten nip Solarzellen mit der pin Konfiguration zeigt, dass die Lichtausbeute von verkapselten nip Solarzellen durch eine veränderte Textur des Rückreflektors und der optoelektronischen Eigenschaften der ZnO-Schichten noch vergrößert werden kann.

2.2. Silankonzentration

Dieser Paragraph zeigt die experimentellen Untersuchungen an $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen mit einer konstanten Absorberschichtdicke von rund $1\ \mu\text{m}$ mit glatten Grenzflächen. Untersucht wurden die Dunkel- und Hellkennlinien, die (spannungsabhängigen) Quanteneffizienzen und die Reflexion. Im Mittelpunkt steht der Einfluss der Silankonzentrationen während der Deposition der Absorberschicht auf die Diodeneigenschaften sowie der Vergleich von Solarzellen mit pin und nip Depositionsabfolge. Die Beschreibung ist in erster Linie phänomenologisch. Eine detaillierte Analyse der Messungen erfolgt in Kapitel 3 mittels numerischer Simulationen.

2.2.1. Strom-Spannungskennlinien

Zuerst soll der Einfluss der Silankonzentration SC auf die Dunkelkennlinien dargestellt werden, da die Dunkelcharakteristik einer Solarzelle ihr Verhalten unter Beleuchtung, also die Offene-Klemmen-Spannung V_{OC} , den Füllfaktor FF und den Wirkungsgrad maßgeblich bestimmen. Abb. 2.8(a) zeigt die Dunkelkennlinien der pin-Dioden für $1\% < SC < 7.2\%$. Die Sättigungsstromdichte J_0 nimmt mit zunehmendem SC um mehr als drei Größenordnungen ab. Zudem erfolgt die Abnahme des Stroms auch unter Vorwärtsspannung. Die Abnahme des Dunkelstroms verläuft parallel mit der Abnahme des kristallinen Volumenanteils zugunsten der amorphen Phase (siehe Abb. 1.1).

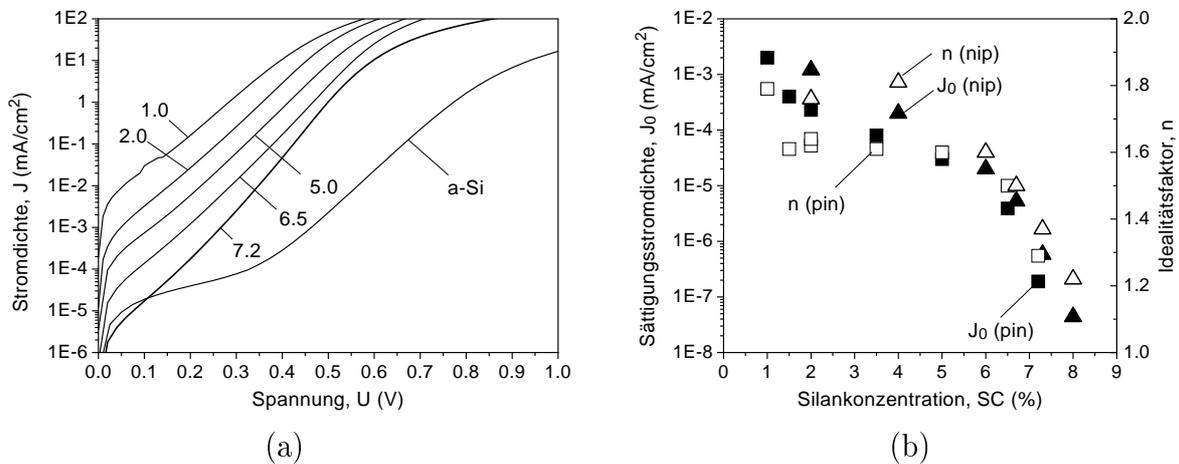


Abbildung 2.8.: (a) Dunkelkennlinien von $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden, deren Absorberschicht mit unterschiedlicher Silankonzentration SC hergestellt wurde. Zum Vergleich ist eine a-Si:H pin Diode mit vergleichbarer Absorberschichtdicke abgebildet. (b) Sättigungsstromdichte J_0 und Idealitätsfaktor n von $\mu\text{c-Si:H}$ pin und nip Dioden als Funktion der Silankonzentration SC.

Zum Vergleich ist eine Dunkelkennlinie einer amorphen pin Diode abgebildet. Die i-Schichtdicke beträgt wie die der $\mu\text{c-Si:H}$ Dioden $1\ \mu\text{m}$, so dass die Stromdichten unmittelbar vergleichbar sind, d.h. in erster Linie Materialeigenschaften und nicht die Geometrie

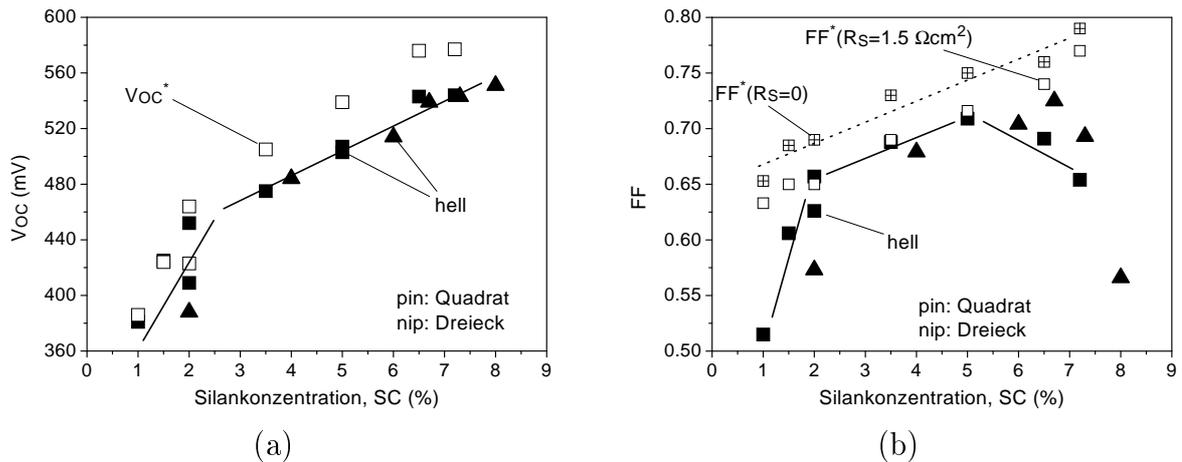


Abbildung 2.9.: (a) V_{OC} und (b) FF als Funktion der Silankonzentration für pin und nip Solarzellen. Für die pin Solarzellen sind zudem die aus dem Dunkelkennlinienverlauf (J_0 , n , R_S) implizierten Werte V_{OC}^* und FF^* angegeben (offene Symbole).

den unterschiedlichen Verlauf der Kennlinien von μc -Si:H und a-Si:H Dioden verursacht. Da die Bandlücke von a-Si:H größer als die von μc -Si:H ist, folgt daraus eine geringere freie Ladungsträgerdichte und damit ein geringerer Dunkelstrom für die a-Si:H Diode im Vergleich zu den μc -Si:H Dioden (siehe Gl. (1.27) und Gl. (1.33)).

Eine quantitative Beschreibung der μc -Si:H Dioden mittels n und J_0 ist in Abb. 2.8(b) dargestellt. Dazu sind auch Dioden mit nip Depositionsabfolge berücksichtigt. Prinzipiell verändern sich die pin und nip Dioden sehr ähnlich mit SC, d.h. für beide Depositionsabfolgen nehmen n und J_0 mit zunehmendem SC ab. n wurde dazu aus einem relativ großen Spannungsbereich bestimmt, gibt also so einen gemittelten Wert wieder. Eine genauere Analyse bzgl. n erfolgt in Paragraph 2.4.1.

Die Auswirkung der Silankonzentration auf die beleuchtete Solarzelle wird in Abb. 2.9 und Abb. 2.10 sichtbar. V_{OC} steigt mit erhöhtem SC stetig an. Dies gilt gleichermaßen für pin und nip Dioden. Die durch den Dunkelstrom implizierten Werte (zur Berechnung dieser siehe Paragraph 1.4.4) sind für die pin Dioden mittels der offenen Quadrate angegeben. Während das für kleine SC durch die Dunkelcharakteristik implizierte V_{OC}^* mit dem unter Beleuchtung gemessenen V_{OC} nahezu in Deckung liegt, wird die Differenz zwischen diesen beiden Werten mit zunehmendem SC größer. Dies kann auf eine geringere Extraktionswahrscheinlichkeit mit zunehmender Vorwärtsspannung zurückgeführt werden.

Abb. 2.9(b) zeigt den durch den Dunkelstrom implizierten (FF^*) und den unter Beleuchtung direkt gemessenen Füllfaktor (FF) als Funktion von SC. Für FF^* wurden die beiden Fälle $R_S = 0$ (offenes Quadrat mit Kreuz) und $1,5 \Omega cm^2$ (offenes Quadrat) berechnet. Letzteres ist der typische Serienwiderstand, der unter großer Vorwärtsspannung aus der Dunkelkennlinie bestimmt wurde. Ausgehend von $SC = 2,0\%$ nimmt FF (gefüllte Quadrate) zunächst mit erhöhtem SC stark zu. Danach folgt ein weiterer Anstieg bis $SC = 5,0\%$. Nach Durchlaufen des Maximums nimmt FF drastisch ab.

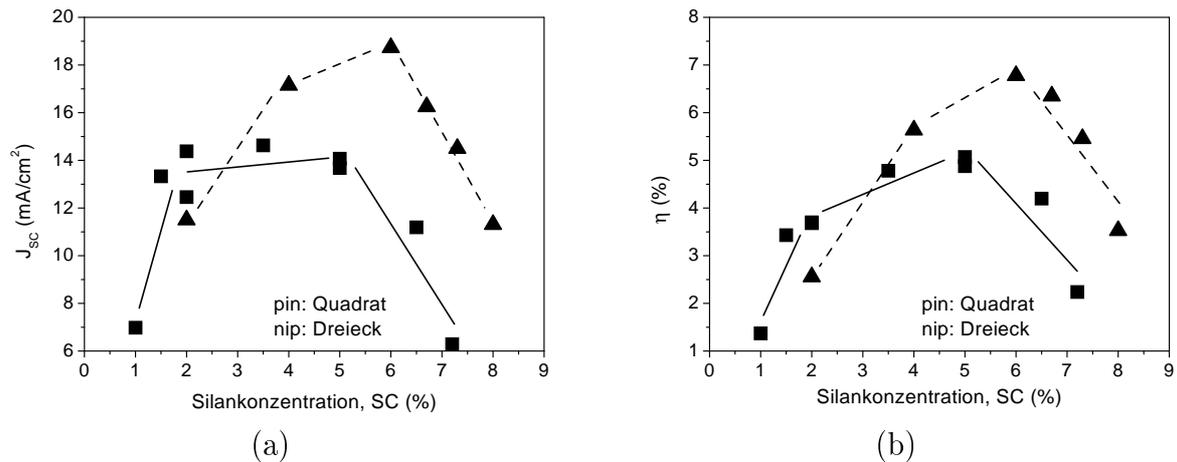


Abbildung 2.10.: (a) Kurzschlussstromdichte J_{SC} und (b) Wirkungsgrad η für pin und nip Solarzellen.

Der Vergleich vom implizierten FF^* und gemessenen FF zeigt, dass FF für $SC = 3 - 5\%$ durch R_S um 4 Prozentpunkte vermindert wird. Für diesen Bereich der Silankonzentration sind also der Dunkelstrom und der Serienwiderstand die limitierenden Faktoren. Für $SC < 3\%$ und $SC > 5\%$ liegt der wahre FF unterhalb des Dunkelstrom- und Serienwiderstandslimits, d.h. mindestens ein weiterer Verlustmechanismus verringert FF . Für $SC < 3\%$ (hochkristalliner Depositionsbereich) kann dies auf eine hohe Defektdichte zurückgeführt werden (Brammer et al. 2001). Für $SC > 5\%$ scheint die in diesem Depositionsbereich ausgeprägte Heterogenität des mikrokristallinen Absorbers eine abnehmende makroskopische Beweglichkeit zu verursachen (Brammer et al. 2000). In beiden Fällen führt also vermutlich ein geringes $\mu\tau$ Produkt zur Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern.

Für nip-Dioden (Dreiecke) ergibt sich im Prinzip der gleiche Verlauf, jedoch liegt das Maximum bei höherer Silankonzentration ($SC = 6\%$). Grund dafür ist wahrscheinlich, dass die n-Schicht in nip-Dioden kristalliner ist als die p-Schicht in pin-Dioden. Dadurch könnte das kristalline Wachstum der i-Schicht auf der n-Schicht in nip-Dioden begünstigt werden und daher der Übergangsbereich vom kristallinen zum amorphen Wachstum zu höherem SC verschoben werden (siehe Vetterl (2001b) und Scholten (2001)).

Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} zeigt ebenso eine starke Abhängigkeit von SC , wie dies in Abb. 2.10(a) zu sehen ist. Ausgehend von kleinem SC steigt J_{SC} zunächst sehr schnell mit zunehmendem SC an. Nach Durchlaufen eines Maximums fällt J_{SC} wieder drastisch ab. Auf die Ursache für den Verlauf von J_{SC} mit SC wird bei der Darstellung der Quanteneffizienz eingegangen. Der prinzipielle Verlauf von J_{SC} für pin und nip Dioden ist dabei wiederum vergleichbar. Jedoch ist die angegebene Kurzschlussstromdichte für nip Dioden merklich größer und erreicht $18,7 \text{ mA/cm}^2$ bei $SC = 6\%$. Diese hohe Stromdichte kommt durch das vorderseitige 80 nm dicke ZnO-I zustande (für pin Solarzellen ist die ZnO-I Schichtdicke $> 500 \text{ nm}$). Es wirkt zum einen als Antireflexionsschicht (ARC) und zum anderen absorbiert es aufgrund der geringen Schichtdicke und Leitfähigkeit sehr viel weniger als das ZnO-I in pin Solarzellen (siehe Paragraph 2.1).

Abb. 2.10(b) zeigt abschließend den Wirkungsgrad als Funktion von SC. Aus den oben beschriebenen Verläufen für V_{OC} , FF und J_{SC} ergibt sich ein Maximum bei $SC = 5\%$ für pin Dioden und $SC = 6\%$ für nip Dioden. Der deutlich höhere Wirkungsgrad für nip Dioden ist durch den sehr viel höheren Kurzschlussstrom bedingt.

2.2.2. Quanteneffizienzen

EQE bei $U = 0\text{ V}$ Abb. 2.11 zeigt die externe Quanteneffizienz (EQE) von pin Solarzellen bei 0 V als Funktion von SC für den Bereich (a) niedriger und (b) mittlerer bis hoher Silankonzentration. Mit abnehmendem SC sinkt EQE für Wellenlängen größer 450 nm , jedoch bleibt sie für kleine Wellenlängen unverändert. (Ein ähnlicher Verlauf der EQE wurde von Torres et al. (1996) gefunden. Dies wurde einer starken Sauerstoffkonzentration in der i-Schicht zugeordnet. Durch eine verbesserte Gasreinigung konnte die EQE im langwelligen Bereich verbessert werden.)

In Abb. 2.11(b) ist zu sehen, dass ausgehend von $SC = 2.0\%$ EQE speziell im kurzwelligen Bereich für zunehmendes SC verringert wird. Daraus wird geschlossen, dass die Extraktion der photogenerierten Ladungsträger im Bereich nahe der p-Schicht limitiert ist. Für hohes SC (7.2%) ist zudem eine Abnahme von EQE im langwelligen Spektralbereich auszumachen. Inwieweit bereits für $SC < 7.2\%$ eine Abnahme der EQE stattfindet, ist aufgrund der Interferenzen nur schwer festzustellen (Bunte (2000), S. 33).

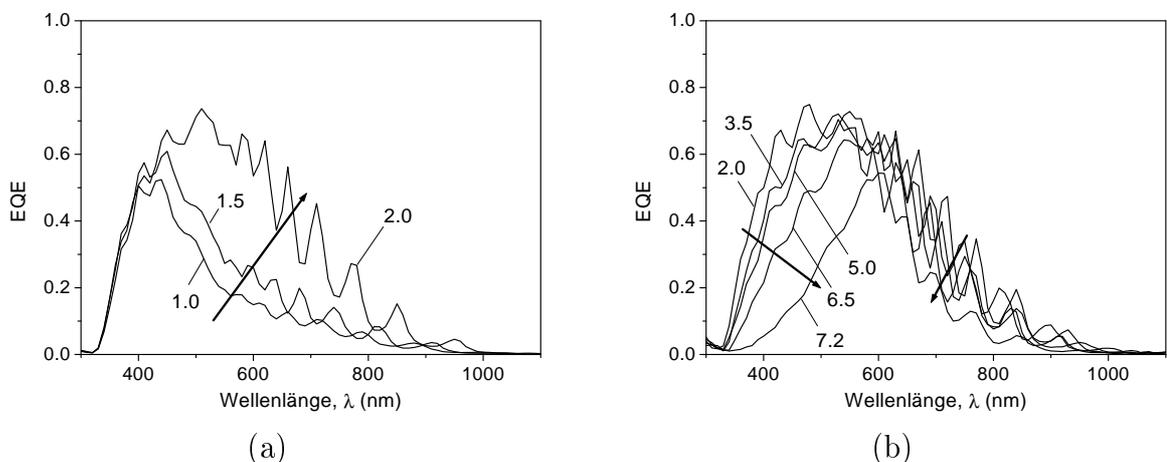


Abbildung 2.11.: Quanteneffizienz bei 0 V für pin Solarzellen mit (a) niedrigem bis mittlerem SC und (b) mittlerem bis hohem SC.

In Abb. 2.12(a) ist die EQE der nip Solarzellen dargestellt. Hier ist für $SC = 2.0\%$ ein starker Einbruch der EQE im mittleren bis langwelligen Bereich zu sehen, ähnlich dem Verhalten der pin Solarzellen für $SC = 1$ und 1.5% . Wird SC erhöht, so bleibt die EQE im kurzwelligen Bereich zunächst bis $SC = 6.0\%$ unverändert. Erst für $SC = 7.3$ und 8.0% ist eine deutliche Abnahme im kurzwelligen Bereich festzustellen, während dies für pin

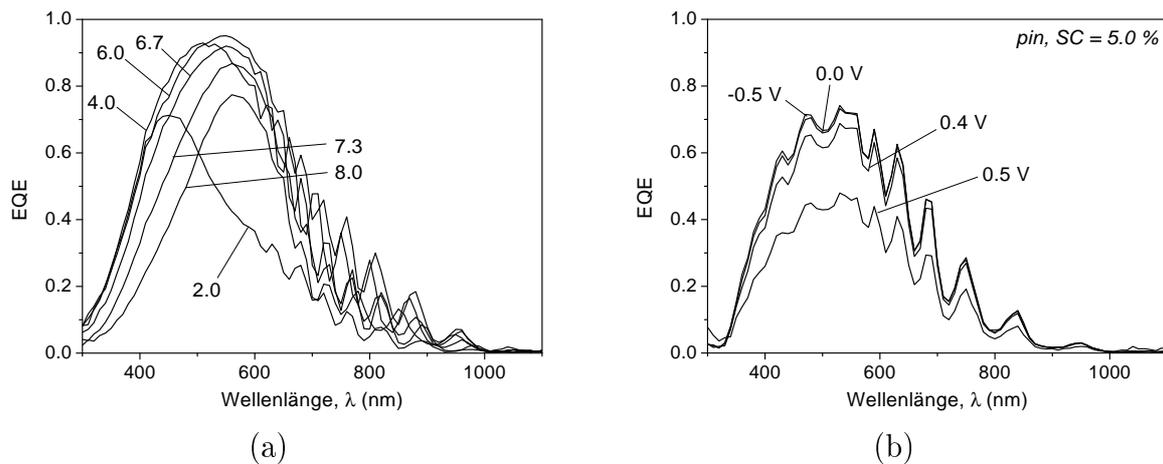


Abbildung 2.12.: (a) Quanteneffizienz für n-i-p Solarzellen hergestellt mit unterschiedlichem SC. (b) Spannungsabhängige EQE einer p-i-n Solarzelle (SC = 5.0 %).

Solarzellen bereits bei geringem SC zu beobachten ist. Bei hohem SC nimmt dann, ebenso wie bei den pin Solarzellen beobachtet, die EQE im langwelligeren Bereich ab.

EQE bei $U \neq 0\text{ V}$ Nach der Untersuchung zur Ladungsträgersammlung unter Kurzschlussbedingungen ($U = 0\text{ V}$) soll nun die Extraktion unter Vorwärts- ($U > 0\text{ V}$) und Sperrspannung ($U < 0\text{ V}$) untersucht werden. Die Motivation dafür ist folgende: Solarzellen mit pin (und n-i-p) Struktur werden dann eingesetzt, wenn die Lebensdauer des Absorbermaterials gering ist. Die durch die dotierten Schichten eingebaute Spannung V_{bi} unterstützt dann die Extraktion der photogenerierten Elektron-Loch Paare. Bei Anlegen einer positiven (Vorwärts-) Spannung U wird die wirkende Spannung über der Absorberschicht um U verringert ($V_{bi} - U$). Gleichermäßen steigt die wirkende Potentialdifferenz bei Anlegen einer negativen Spannung. Die tatsächlich in der i-Schicht wirkende Potentialdifferenz kann kleiner als die Differenz der Fermi-niveaus in den dotierten Schichten sein, da z.B. Bandausläufer oder eine hohe Defektdichte eine Abschirmung des elektrischen Feldes an den Grenzflächen zu den dotierten Schichten verursachen können. Inwieweit in $\mu\text{c-Si:H}$ pin Solarzellen die Extraktion vom eingebauten Feld abhängig ist, speziell am Punkt maximaler Leistung, wird jetzt anhand der spannungsabhängigen EQE untersucht.

Abb. 2.12(b) zeigt die spannungsabhängige externe Quanteneffizienz $\text{EQE}(U)$ der pin-Solarzelle mit $\text{SC} = 5.0\%$. Durch Anlegen einer Vorwärtsspannung von 0.4 V bzw. 0.5 V wird EQE merklich verringert. Grund dafür ist die Reduzierung des eingebauten Potentials, so dass das elektrische Feld in der pin Diode abgebaut wird und damit die Extraktionswahrscheinlichkeit geringer wird. Bei Anlegen einer negativen Spannung hingegen steigt EQE, wenn auch nur geringfügig, an. Diese relativen spannungsabhängigen Änderungen sind in einer zum Kurzschlussfall normierten Darstellung, also z.B. $\text{EQE}(0.5\text{ V})/\text{EQE}(0\text{ V})$, besser zu beurteilen und zudem kommen dadurch spektrale Einflüsse besser zum Vorschein.

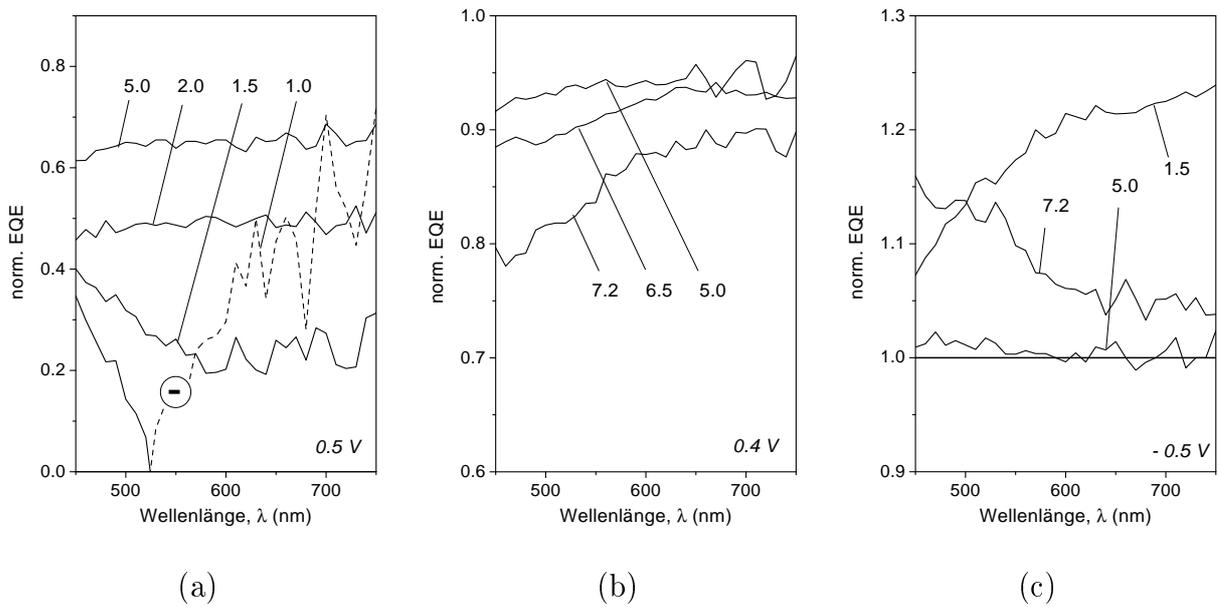


Abbildung 2.13.: Auf den Kurzschlussfall normierte Quanteneffizienz ($QE(U)/QE(U=0V)$) von pin Solarzellen bei (a) niedrigem bis mittlerem SC für $U=0.5V$, (b) mittlerem bis hohem SC für $U=0.4V$ und (c) für $U=-0.5V$. Die gestrichelte Linie zeigt an, dass der Photostrom in diesem Spektralbereich ein negatives Vorzeichen hat.

Dies ist in Abb. 2.13 für pin Solarzellen und in Abb. 2.14 für nip Solarzellen mit unterschiedlichem SC bei Spannungen von (a) 0.5 V, (b) 0.4 V und (c) -0.5 V dargestellt. Diese speziellen Spannungen wurden gewählt, um charakteristische Merkmale der unterschiedlichen Silankonzentrationen hervorzuheben. Zudem wurde die Abbildung der normierten EQE dabei auf den Wellenlängenbereich von 400 bis 750 nm beschränkt. Licht mit einer Wellenlänge größer 550 nm wird in einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht mit einer Dicke von 1 μm nahezu homogen absorbiert, so dass es ausreicht, EQE bis 750 nm zu betrachten (siehe Abb. 1.5). Im kurzwelligeren Bereich gibt Licht mit $\lambda=450\text{ nm}$ für die spannungsabhängigen Betrachtungen ebenfalls ausreichend Aufschluss über die Sammlung nahe der p/i Grenzschicht. Die großen Sprünge in dieser Kurve sind Messartefakte, die aufgrund des hohen noise-to-signal Verhältnisses zustande kommen. Der Dunkelstrom dieser Proben bei 0.5 V ist bereits sehr groß (siehe Abb. 2.8(a)), so dass die Trennung dieses DC-Signals vom eigentlichen AC-Messsignal nicht mehr optimal möglich ist (Reetz 2000).

Abb. 2.13(a) zeigt die pin Solarzellen des niedrigen und mittleren Silanbereichs bis $SC = 5\%$ (max. Wirkungsgrad) bei 0.5 V. Je geringer SC desto kleiner wird auch $EQE(0.5V)$ für homogen absorbiertes Licht. Für $SC = 1.0\%$ findet für $\lambda > 540\text{ nm}$ sogar eine Umkehrung des Photostroms statt. Photogenerierte Elektronen (Löcher) fließen dann also nicht mehr zur n-Schicht (p-Schicht), sondern zur p-Schicht (n-Schicht). Das elektrische Feld scheint also bereits bei kleinen Vorwärtsspannungen in weiten Bereichen der i-Schicht das Vorzeichen zu wechseln.

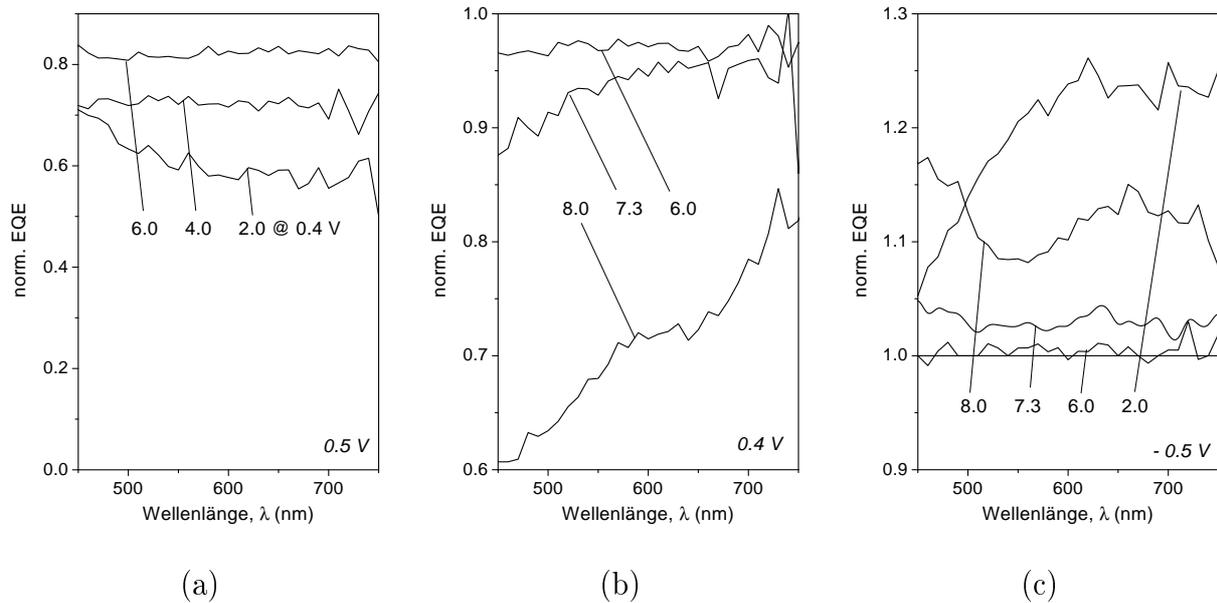


Abbildung 2.14.: Auf den Kurzschlussfall normierte Quanteneffizienz ($QE(U) / QE(U=0 V)$) von nip Solarzellen bei (a) niedrigem bis mittlerem SC für $U=0.5 V$ (Ausnahme: $SC=2\%$ bei $0.4 V$, da die $EQE(0.5 V)$ aufgrund des hohen noise-to-signal-ratios messtechnisch nicht zu bestimmen war), (b) mittlerem bis hohem SC für $U=0.4 V$ und (c) für $U=-0.5 V$.

Abb. 2.13(b) stellt die pin Solarzellen mit hohem SC im Vergleich zur Solarzelle mit maximalem Wirkungsgrad ($SC = 5\%$) bei $0.4 V$ dar. Erhöht man ausgehend von $SC = 5\%$ die Silankonzentration, so sinkt $EQE(0.4 V)$ besonders im kurzwelligen Bereich. Die Extraktionswahrscheinlichkeit der photogenerierten Ladungsträger in der Nähe der p/i Grenzfläche ist also für hohes SC gering, was sich bereits bei $EQE(0 V)$ zeigte (siehe Abb. 2.11). Das ist im Gegensatz zur EQE von Proben, die mit niedrigem SC abgeschieden wurden. Diese zeigen bei $0 V$ und auch bei Vorwärtsspannungen eine hohe Extraktionswahrscheinlichkeit.

Den Effekt beim Anlegen einer negativen Spannung von $-0.5 V$ zeigt schließlich Abb. 2.13(c). Die Solarzelle mit höchstem Wirkungsgrad ($SC = 5.0\%$) zeigt im Vergleich zum Kurzschlussfall nahezu keine Veränderung. Hingegen nimmt für $SC = 1.5\%$ die EQE speziell für langwelliges Licht um mehr als 20% deutlich zu. Dies ist ein Indiz dafür, dass bei kleinem SC das elektrische Feld in weiten Bereichen des Absorbers sehr gering ist (Brammer et al. 2000).

Für $SC = 7.2\%$ ist in erster Linie ein Gewinn im kurzwelligen Bereich auszumachen. Hier nimmt EQE um 15% zu, wohingegen nur ein kleinerer Gewinn von 5% im langwelligen Bereich beobachtet wird. Vergleicht man dies mit der EQE bei $0 V$ (Abb. 2.11(b)), so kommt man zum Schluß, dass die geringe EQE im kurzwelligen Bereich für hohes SC in erster Linie elektrischer und nicht optischer Natur ist. Eine geringe makroskopische Beweglichkeit aufgrund von Barrieren im Bereich der p/i Grenzschicht kann der Grund für die geringe Extraktionseffizienz sein (Stiebig et al. 2000b).

Dieselben Untersuchungen sind für nip Solarzellen durchgeführt worden und in Abb. 2.14 dargestellt. Einige Unterschiede zu den pin Dioden fallen dabei auf. Zuerst folgt der Vergleich der Solarzellen, die den höchsten Wirkungsgrad der Silanserien zeigen. Die ist zum einen die pin Solarzelle mit $SC = 5\%$ in Abb. 2.13(a) und zum anderen die nip Solarzelle mit $SC = 6\%$ in Abb. 2.14(a). Während bei 0.5 V die normierte EQE für die pin Diode auf rund 65 % fällt, werden in der nip Diode noch über 80 % der EQE bei 0 V erreicht. Dies ist im Zusammenhang mit dem etwas höheren FF (siehe Abb. 2.9(b)) der nip Diode zu sehen. Die Extraktion von photogenerierten Ladungsträgern unter Vorwärtsspannung scheint also bei den hier untersuchten nip Solarzellen besser zu sein als bei pin Solarzellen. Dies lässt auf ein höheres $\mu\tau E$ Produkt in nip Solarzellen schließen ($E =$ elektrisches Feld). Der Einbruch im langwelligen Spektralbereich ist für die nip Solarzellen wie der maximale Wirkungsgrad im Vergleich zu der pin Serie zu höherem SC verschoben (pin: $SC = 1.5\%$, nip: $SC = 2.0\%$).

Unter Sperrspannung (Abb. 2.14(c)) ist das Verhalten der nip Solarzellen für maximalen Wirkungsgrad und im Bereich niedriger Silankonzentration ähnlich dem der pin Solarzellen. Für $SC = 7.3\%$ zeigt die nip Solarzelle einen spektral unabhängigen Gewinn, die Solarzelle mit $SC = 8.0\%$ hingegen zeigt den auch bei pin Solarzellen beobachteten Zuwachs im Bereich kurzer Wellenlängen. Jedoch steigt die normierte EQE auch nach Durchlaufen eines Minimums bei 550 nm wieder an. Letzteres wurde bei pin Solarzellen nicht beobachtet.

2.2.3. Reflexion

Neben den elektrischen Eigenschaften wird auch bei den optischen Eigenschaften der Solarzellen eine Abhängigkeit von der Silankonzentration beobachtet. Es zeigt sich, dass die Reflexion im langwelligen Bereich mit zunehmendem SC ansteigt. Dies ist in Abb. 2.15 dargestellt. Diese Zellen wurden auf rauen ZnO-Schichten abgeschieden, so dass Lichtstreuung kohärente Wellenüberlagerung größtenteils verhindert. Dadurch verschwinden die bei glatten Schichtpaketen auftretenden Interferenzen (siehe dazu Abb. 2.3). Zudem wird der Weg des Lichts im Absorber verlängert, was die Absorption für schwach absorbiertes (langwelliges) Licht erhöht. Mögliche Änderungen der optischen Eigenschaften des Absorbermaterials werden dadurch verstärkt und daher leichter detektierbar als bei Solarzellen mit glatten Grenzschichten. Deshalb werden hier die Reflexionskurven von rauen Solarzellen abgebildet, da bei der Silanserie mit glatten Grenzschichten als Folge der Interferenzen kein eindeutiger Trend beobachtet werden konnte.

Diese Solarzellen mit rauen Grenzflächen wurden in einer anderen Depositionsanlage und in einem anderen Depositionsregime deponiert (Repmann et al. 2000), so dass die Silankonzentrationen nicht direkt vergleichbar sind. Deshalb sind die Sättigungsstromdichten angegeben, so dass mittels Abb. 2.8 eine ungefähre Einordnung in die bisher behandelte Silanserie möglich ist. Dieses Verfahren setzt dann allerdings voraus, dass die Materialeigenschaften prinzipiell ähnlich sind.

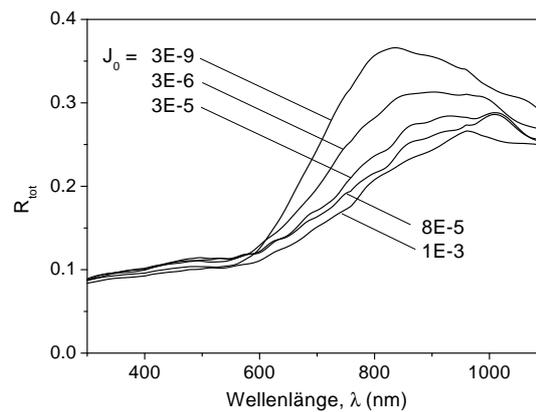


Abbildung 2.15.: Reflexion von Solarzellen einer Silanserie, die auf rauhem Substrat hergestellt wurde. Da diese Serie in einer anderen Anlage unter anderen Depositionsparametern hergestellt wurde (Repmann et al. 2000), sind die Werte für SC nicht direkt vergleichbar. Es sind jedoch die Sättigungsstromdichten J_0 (in mA/cm^2) angegeben, so dass mittels Abb. 2.8 eine Zuordnung zu den in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen möglich ist.

Die Zunahme der Reflexion im langwelligen Bereich kann ein Indiz dafür sein, dass die optische Bandlücke mit zunehmendem SC ansteigt. Dies wird in Paragraph 3.4 quantifiziert und mit Werten aus der Bauelementanalyse und Leitfähigkeitsmessungen verglichen.

2.2.4. Zusammenfassung

Dieser Paragraph zeigte die Eigenschaften von pin und nip Solarzellen für verschiedene Silankonzentrationen unter Standardmessbedingungen, d.h. bei Raumtemperatur und - für die Bestimmung der Hellkennlinie - bei einer Beleuchtungsstärke von $1000 \text{ W}/\text{m}^2$. Folgende Hauptmerkmale wurden dabei festgestellt: Mit zunehmendem SC nimmt J_0 und n kontinuierlich ab. Als Folge davon steigt V_{OC} an. FF liegt bei sehr geringem und bei sehr hohem SC deutlich unter dem durch den Dunkelstrom implizierten Wert FF^* . Nur im mittleren SC-Bereich stimmen FF und FF^* überein. In diesem Bereich führt der Serienwiderstand zu einer Minderung vom FF um 4 Prozentpunkte.

SC hat auch einen deutlichen Einfluss auf die spektrale Empfindlichkeit der Solarzellen. Im Bereich geringer Silankonzentration ist die EQE im langwelligen Spektralbereich sehr gering. Hier kann durch Anlegen einer negativen Spannung die Extraktion der photogenerierten Ladungsträger verbessert werden. Zudem wechselt das Vorzeichen des Photostroms bei einer Vorwärtsspannung, die unter der eingebauten Potentialdifferenz liegt. Für pin Solarzellen nimmt EQE im kurzwelligen Spektralbereich mit zunehmendem SC kontinuierlich ab. Dies wird bei nip Solarzellen erst nach Erreichen des maximalen Wirkungsgrads bei mittlerem SC beobachtet. Für sehr großes SC wird die EQE im langwelligen Bereich vermindert. Die Reflexion von Solarzellen, die auf rauhen Substraten deponiert wurden, nimmt mit ansteigendem SC im langwelligen Bereich zu.

2.3. Temperaturabhängiges Verhalten

Motivation für die in diesem Paragraphen gezeigten experimentellen Untersuchungen ist die Variation eines zusätzlichen Parameters, um ein noch detaillierteres Bild der optoelektronischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen zu erhalten. Nach den vorangegangenen Messungen bei rund 300 K wird in diesem Paragraphen die Betriebstemperatur der Solarzellen von 250 K bis 350 K variiert. Wieder steht die Silankonzentration sowie der Vergleich von Solarzellen mit pin und nip Depositionsabfolge im Mittelpunkt. Paragraph 1.4.3 erläutert experimentelle Details der temperaturabhängigen Messungen.

2.3.1. Dunkelkennlinien

Die Dunkelkennlinien zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Dies liegt an den mit zunehmendem T ansteigenden freien Ladungsträgerdichten. Eine Charakterisierung der Dunkelkennlinien erfolgte mittels Gl. (1.35), wobei nur der Spannungsbereich mit klarem exponentiellem Stromanstieg berücksichtigt wurde. Dies bedeutet, dass dadurch die temperaturabhängige Diodencharakteristik unter Vorwärtsspannungen von 0.3 bis 0.5 V bestimmt wird. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_a von J_0 wurde von folgendem Zusammenhang zwischen T, J_0 und E_a ausgegangen:

$$J_0(T) = J_0(0) \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

Abb. 2.16(a) stellt die so gewonnenen Aktivierungsenergien von J_0 der $\mu\text{c-Si:H}$ pin und nip Dioden dar. Für geringes SC ist die Aktivierungsenergie im Bereich von 0.5 eV. Sie steigt mit zunehmendem SC auf nahezu 1 eV an.

Eine Interpretation dieses Verhaltens ist mittels der analytischen Diodentheorie möglich. Ist die Diode durch Rekombination in Hochinjektionsbereichen bestimmt (high level injection - HLI), so ist die Sättigungsstromdichte gemäß Gl. (1.33) proportional zu n_i . Mit Gl. (1.27) folgt daraus mit E_μ als die für den elektrischen Transport relevante Bandlücke:

$$HLI : \quad J_0 \propto \exp\left(\frac{-E_\mu}{2kT}\right) \quad (2.2)$$

Für den Fall, dass die Rekombination in Niedriginjektionsbereichen dominiert (low level injection - LLI), gilt mit Gl. (1.30):

$$LLI : \quad J_0 \propto \exp\left(\frac{-E_\mu}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Die Aktivierungsenergie beträgt also für den HLI-Fall $E_\mu/2$ und für den LLI-Fall E_μ . Geht man von einer Bandlücke für $\mu\text{c-Si:H}$ aus, die ungefähr der von c-Si mit 1.12 eV entspricht, dann können die gemessenen Aktivierungsenergien folgendermassen interpretiert werden: Für geringes SC sind die Dioden durch Rekombination in HLI-Bereichen, also in der i-Schicht, bestimmt. Da die Aktivierungsenergie mit zunehmendem SC ansteigt, kann daraus

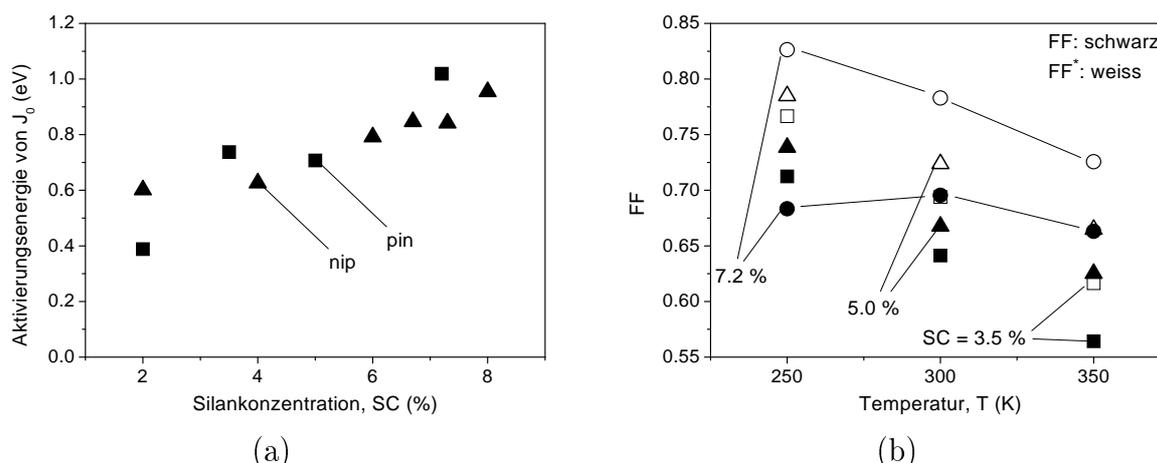


Abbildung 2.16.: (a) Aktivierungsenergie von J_0 für pin und nip Solarzellen. (b) FF und FF^* in Abhängigkeit von der Temperatur für pin Solarzellen.

geschlossen werden, dass die Rekombination in der i-Schicht abnimmt und zunehmend nahe der dotierten Schichten stattfindet.

Dies wäre im Einklang mit dem mit zunehmendem SC abnehmendem Idealitätsfaktor und der ebenso abnehmenden Sättigungsstromdichte (siehe Abb. 2.8). Eine Erklärung dafür wäre, dass die Dichte an Rekombinationszentren mit zunehmendem SC verringert wird.

Zu ergänzen ist an dieser Stelle, dass die Aktivierungsenergie der pin Solarzelle mit $SC = 2\%$ lediglich 0.39 eV beträgt ($J_0(300K) = 6.6E-4 \text{ mA/cm}^2$). Dies deutet darauf hin, dass E_μ für geringes SC u.U. kleiner ist als 1.12 eV, was auf eine Verringerung der Beweglichkeitslücke E_μ zurückzuführen sein könnte.

2.3.2. Hellkennlinien

Auch das Verhalten unter Beleuchtung ist durch die Zunahme des Dunkelstroms mit der Betriebstemperatur T bestimmt. FF zeigt die in Abb. 2.16(b) dargestellte Abhängigkeit von SC und T. Abgebildet sind die zum einen unter Beleuchtung gemessenen Werte (FF, ausgefüllte Symbole) und die durch den Dunkelstrom implizierten Werte (FF^* , offene Symbole). Für $SC = 3.5$ und 5.0% verlaufen FF und FF^* parallel. Dies bedeutet, dass der FF durch den Dunkelstrom bestimmt ist. Die Differenz zwischen FF^* und FF verursacht der Serienwiderstand.

Für $SC = 7.2\%$ ergibt sich ein anderer Verlauf. Je geringer T, desto größer wird die Differenz zwischen FF^* und FF. Zudem nimmt der FF für $T = 250 \text{ K}$ im Vergleich zu 300 K sogar ab. Dies lässt auf einen durch Erhöhung der Temperatur deutlich aktivierbaren Transport schließen.

Da Solarzellen in der Anwendung oft bei Temperaturen oberhalb von 300 K betrieben werden, ist der Temperaturkoeffizient der Solarzellenparameter von entscheidender Bedeutung. Definiert man den Temperaturkoeffizient von V_{OC} als $\Delta V_{OC}/\Delta T$, so ergibt sich

für $SC = 5\%$ ein Wert von -2.2 mV/K. Ähnliche Werte sind für $\mu\text{-Si:H}$ pin Solarzellen auch von Meier et al. (1998a) und Yamamoto et al. (1998a) publiziert worden. Dies entspricht zudem in etwa den Temperaturkoeffizienten von kristallinen und multikristallinen pn Solarzellen (Green (1988), Meier et al. (1998b)).

2.3.3. Quanteneffizienz

Der Einfluss der Betriebstemperatur T auf die $\text{EQE}(0\text{V})$ soll im Folgenden untersucht werden. Abb. 2.17 zeigt die auf die EQE bei 300 K normierten spektralen Verläufe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Resultate der Solarzellen mit geringem und hohem SC dargestellt. Die Oszillationen in der normierten EQE sind sowohl auf die thermisch bedingte Schichtdickenveränderung als auch auf die sich mit T verändernden optischen Konstanten zurückzuführen. Für $SC = 2\%$ in Abb. 2.17(a) ergibt sich ein für pin und nip Solarzellen ähnlicher Verlauf. Im langwelligen Spektralbereich ist für 350 K eine Vergrößerung der EQE zu beobachten. Dies ist auf die mit zunehmendem T abnehmende optische Bandlücke zurückzuführen (Sze 1981). Entsprechend erfolgt eine Verringerung der EQE für 250 K. Im kurzwelligen Spektralbereich ist der Einfluss von T relativ gering.

Für $SC = 7.2\%$ (Abb. 2.17(b)) gilt letzteres auch für nip Solarzellen. Jedoch ist ein anderes Verhalten für die pin Solarzelle zu beobachten. Hier steigt (sinkt) die EQE bei 350 K (250 K) und einer Wellenlänge von 400 nm um 40 %. In pin Solarzellen ist die Extraktion von photogenerierten Ladungsträgern nahe der p/i-Grenzfläche also thermisch aktivierbar, hingegen ist sie nahezu unabhängig von T in nip Solarzellen. Für pin Solarzellen mit $2\% < SC < 7.2\%$ liegt die normierte EQE systematisch zwischen den spektralen Verläufen für diese beiden Grenzwerte. So liegt für $SC = 5\%$ die Aktivierbarkeit bei 250 K bzw. 350 K und 400 nm bei rund 10 %.

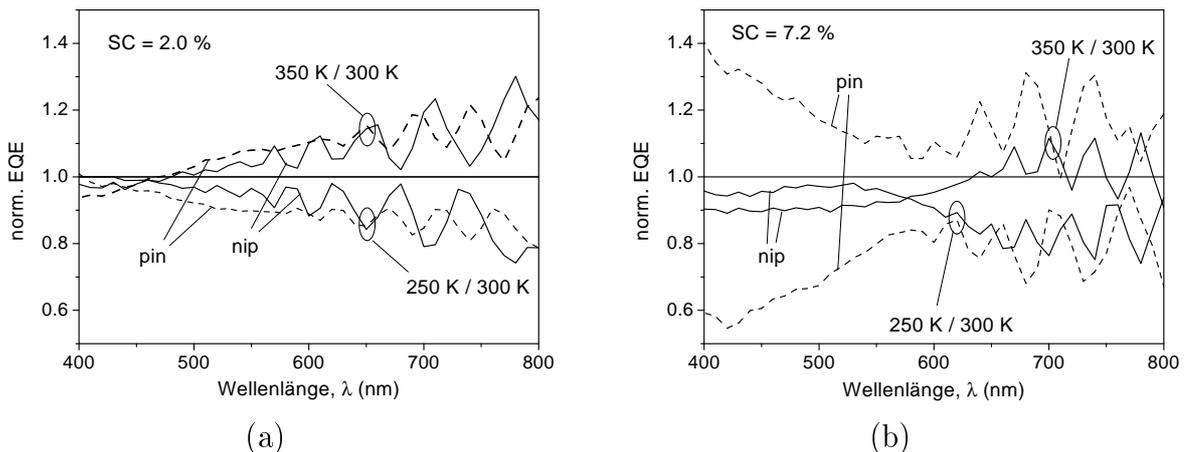


Abbildung 2.17.: EQE normiert auf den Fall bei 300 K für (a) $SC = 2.0\%$ und (b) $SC = 7.2\%$.

2.3.4. Zusammenfassung

Die Untersuchung der Betriebstemperatur zeigte einige charakteristische Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen als Funktion von SC. Die Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte variiert deutlich mit SC und eine Analyse mittels der analytischen Diodentheorie deutet darauf hin, dass die Dichte an Rekombinationszentren abnimmt, wenn SC vergrößert wird. Zudem lässt die geringe Aktivierungsenergie bei geringem SC darauf schließen, dass Bandausläufer u.U. zu einer Verringerung der Bandlücke führen. Die Bestimmung des Füllfaktors zeigt, dass der Transport bei hohem SC thermisch aktivierbar ist. Dies gilt insbesondere auch für pin Solarzellen nahe der p-Schicht, wie dies aus der temperaturabhängig gemessenen EQE zu schließen ist.

2.4. Lichtintensitätsabhängiges Verhalten

Neben der Variation der Betriebstemperatur im vorangegangenen Paragraphen kann auch die Beleuchtungsstärke als weiterer einfach zu variierender Parameter verwendet werden, um die optoelektronischen Eigenschaften von photovoltaischen Bauelementen zu analysieren. Durch Variation der Lichtintensität kann ein Vergleich des Rekombinationsverhaltens im Dunkeln und unter Beleuchtung sowie die Rolle des Dunkelstroms und des Serienwiderstands experimentell nachgewiesen werden. Dies geschieht mittels einer Auftragung von J_{SC} bzw. FF als Funktion von V_{OC} durch Variation der Lichtintensität, die um mehrere Größenordnungen verändert wird.

2.4.1. J_{SC} - V_{OC} Analyse

In Abb. 2.8 ist der Einfluss des Serienwiderstands auf die Dunkelkennlinie zu sehen. Für Stromdichten oberhalb von ca. 1 mA/cm^2 beeinflusst der Serienwiderstand die Kennlinie. Abb. 2.9(b) verdeutlicht den Einfluss des Serienwiderstands für den beleuchteten Fall anhand des Füllfaktors. Im Punkt maximaler Leistung (MPP) reduziert der Serienwiderstand die Kennlinie deutlich, was sich in einem FF unter dem durch den Dunkelstrom implizierten Wert bemerkbar macht. Folglich kann die wahre Diodenkennlinie von beiden Messungen unter großer Vorwärtsspannung nicht eindeutig bestimmt werden. Diese ist jedoch von großem Interesse, da aus dem Verlauf der Strom-Spannungskennlinie Rückschlüsse auf die dominierenden Rekombinationsmechanismen und damit auch auf die den Wirkungsgrad limitierenden Prozesse geschlossen werden kann. Um trotz des Serienwiderstands die eigentliche Diodenkennlinie auch bei großen Vorwärtsspannungen zu bestimmen, kann die J_{SC} - V_{OC} Methode verwendet werden (für Details zu dieser Methode siehe Paragraph 1.4.5). Für die Messungen wurde die Lichtintensität von rund 1 mW/m^2 bis auf 30 kW/m^2 variiert. Die Standardintensität entspricht 1 kW/m^2 .

Eine der notwendigen Randbedingungen ist, dass der spannungsabhängige Photostrom bei V_{OC} dem Kurzschlussstrom entspricht, wie dies zur Herleitung der Gl. 1.40 angenommen wurde. Den spannungsabhängigen EQE Messungen (Abb. 2.13) zufolge, beträgt die Extraktionswahrscheinlichkeit für $SC = 5.0\%$ bei 0.4 V (nahe V_{MPP}) noch $95-97\%$ im Vergleich zum Kurzschlussfall. Bei 0.5 V (nahe V_{OC}) liegt sie bei $65-80\%$. Während die Bedingung also bei V_{MPP} praktisch erfüllt ist, muss bei V_{OC} bereits mit einer fälschlichen Aussage der J_{SC} - V_{OC} Messung bzgl. der Diodeneigenschaften gerechnet werden. Dies wird zunächst vernachlässigt und zum Abschluss dieses Paragraphen diskutiert.

Bevor auf die J_{SC} - V_{OC} Paare für $\mu\text{c-Si:H}$ Dioden eingegangen wird, werden zunächst die Dunkelkennlinien analysiert. Diese sind in Abb. 2.18 durch Linien abgebildet. Zur Orientierung sind zusätzlich mit Gl. (1.35) berechnete Kennlinien mit $n = 1$ und 2 eingezeichnet. Da für $U < 0.2 \text{ V}$ die Dunkelkennlinie nahezu parallel zu der $n = 2$ Linie verläuft, speziell für $SC = 5$ und 6.5% , kann geschlossen werden, dass dieser Bereich durch Rekombination in Bereichen hoher Injektion bestimmt wird. Rekombination in der i-Schicht ist folglich der

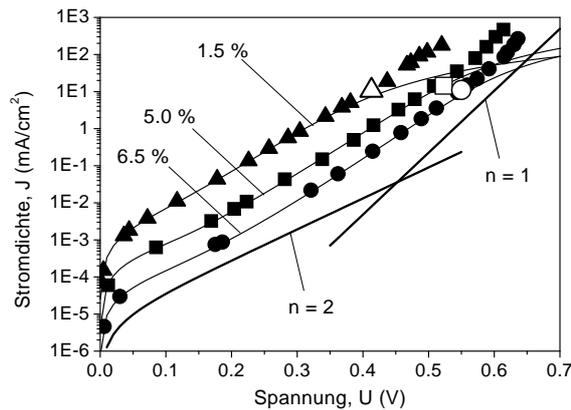


Abbildung 2.18.: J_{SC} - V_{OC} Paare (Symbole) gemessen unter variiertem Lichtintensität im Vergleich mit den Dunkelkennlinien (Linien) bei variiertem Silankonzentration (Brammer et al. 2001). Die bei 1 kW/m^2 gemessenen Werte sind durch weiße Symbole gekennzeichnet.

bestimmende Prozess (eine Begründung für die Zuordnung der Rekombinationsbereiche zum Idealitätsfaktor n , die auf der analytischen Diodentheorie beruht, ist in Paragraph 1.2.2 zu finden, während Paragraph 3.7 dies mit numerischen Simulationen belegt).

Mit zunehmender Spannung nimmt die Steigung der Dunkelkennlinien zu, besonders für $SC = 5$ und 6% . Dies bedeutet, dass es zu einer Verschiebung der Rekombination von ausschließlich in der i -Schicht hin zu den dotierten Bereichen kommt. Für $SC = 5\%$ gilt $n = 1.6$ bei einer Spannung, die V_{OC} unter 1 kW/m^2 entspricht. Oberhalb dieser Spannung wird die Diode bereits sehr weit in Durchlassrichtung betrieben, so dass der Serienwiderstand sich auf die Dunkelkennlinie auswirkt. Als Folge davon weicht die Dunkelkennlinie vom exponentiellen Verlauf ab und geht in einen linearen Verlauf über. Folglich ist n hier nicht mehr aus der Dunkelkennlinie bestimmbar.

Für $SC = 6.5\%$ ist die Abnahme von n noch deutlicher zu sehen, für $SC = 1.5\%$ hingegen kann eine Verringerung von n nicht beobachtet werden.

Nach den Dunkelkennlinien werden nun die J_{SC} - V_{OC} Paare analysiert werden. Abb. 2.18 zeigt die J_{SC} - V_{OC} Paare mittels der schwarzen Symbole (Brammer et al. 2001). Die Messpunkte bei 1 kW/m^2 sind mittels der weißen Symbole gekennzeichnet. Für $U < 0.4 \text{ V}$ liegen die Dunkelkennlinien mit den J_{SC} - V_{OC} Paaren in Deckung. Dies ist ein experimenteller Beleg dafür, dass für diesen Spannungsbereich die Strom-Spannungs-Charakteristik der Diode und damit die dominanten Rekombinations- und Transportprozesse unabhängig von der Beleuchtungsstärke sind. Die Superposition von Dunkelstrom und Photostrom, wie sie für die analytische Diodentheorie in Gl. (1.35) vorgenommen wird, ist also gültig.

Eine Abweichung der J_{SC} - V_{OC} Paare vom Verlauf der Dunkelkennlinie wird z.B. von Harder et al. (2001) für dünne ($4 \mu\text{m}$) npp^+ Dioden gefunden.

Für $SC = 5\%$ beträgt der Idealitätsfaktor der J_{SC} - V_{OC} Paare (im Folgenden n_{JVP} genannt: $JVP = \underline{J}_{SC} \underline{V}_{OC}$ Paare) bei 1 kW/m^2 1.4. Für größere Intensitäten wird n_{JVP} noch kleiner und erreicht einen Wert von 1. Hier wäre also nur noch Rekombination im Bereich geringer Injektion für die Diodenkennlinie bestimmend. Diese Aussage setzt allerdings

$J_L = J_{SC}$ voraus. Ansonsten gäben, wie eingangs erläutert, die J_{SC} - V_{OC} Paare nicht die wirkliche Diodencharakteristik wieder.

Inwieweit im Bereich zwischen V_{MPP} und V_{OC} bei 1 kW/m^2 für $SC = 5\%$ der spannungsabhängige Photostrom die J_{SC} - V_{OC} Paare und damit auch den Idealitätsfaktor der J_{SC} - V_{OC} Paare n_{JVP} beeinflusst, wurde wie folgt untersucht. J_{SC} wurde bei V_{OC} nahe 0.5 V mit 0.65 multipliziert. Dies ist der Faktor, um den die $EQE(0.5 \text{ V})$ im Vergleich zur $EQE(0 \text{ V})$ abnimmt (siehe Abb. 2.13(a)). Anschließend wurde n_{JVP} erneut bestimmt. Es ergibt sich dabei ein Wert von 1.6 . Ohne Korrektur beträgt n_{JVP} 1.4 bei V_{OC} . Der aus der Dunkelkennlinie bestimmte Wert beträgt $n = 1.6$. Dies bedeutet, dass sich die Reduzierung des Photostroms auf die Bestimmung von n_{JVP} auswirkt und zu einer geringen Abweichung führt. Daraus ist zu schließen, dass die Bestimmung des Idealitätsfaktors bei der gegenwärtigen Materialqualität auch bei Spannungen nahe V_{OC} trotz des Serienwiderstands am besten aus der Dunkelkennlinie vorzunehmen ist.

Inwieweit sich der spannungsabhängige Photostrom bei Spannungen oberhalb von 0.5 V auf die J_{SC} - V_{OC} Paare auswirkt, lässt sich nicht sagen, da die Extraktionseffizienz mittels der spannungsabhängigen EQE oberhalb von 0.5 V nicht bestimmt wurde. EQE Messungen sind bei dieser Spannung sehr problematisch, da der hohe Dunkelstrom einen großen Fehler verursacht. Es ist jedoch anzunehmen, dass die relative Abnahme des Photostroms bei 0.6 V im Vergleich zu 0 V oberhalb von 50% liegt. Folglich dürfen die J_{SC} - V_{OC} Messungen oberhalb von 0.5 V zunächst nicht ohne weiteres interpretiert werden. Somit ist der Idealitätsfaktor der J_{SC} - V_{OC} Paare von 1 bei sehr hohen Intensitäten derzeit physikalisch nicht aussagekräftig.

Zum Abschluss soll noch auf die Abnahme des Idealitätsfaktors eingegangen werden. Die Ursache für den Wechsel von i-Schicht-Rekombination bei kleinen Spannungen zu Rekombination im Bereich der Kontaktschichten bei Spannungen nahe V_{MPP} und V_{OC} lässt sich folgendermaßen qualitativ erklären. Bei kleinen Spannungen erschwert das noch voll wirksame eingebaute Feld die Bewegung der Elektronen zur p-Schicht, so dass sie bereits in der i-Schicht mit Löchern, die am vorderseitigen Kontakt injiziert werden, rekombinieren (die Assymetrie für den Elektronen- und Löcherstrom resultiert aus der angenommenen höheren Beweglichkeit für Elektronen als für Löcher). Bei größeren Spannungen gleicht die wirksame Potentialdifferenz jedoch nur noch der eingebauten Potentialdifferenz minus der angelegten Spannung ($V_{bi} - U$, unter der Annahme eines konstanten eingebauten elektrischen Feldes, d.h. keine Raumladungseffekte). Wenn man von einer eingebauten Spannung von $0.8 - 1 \text{ eV}$ ausgeht, ist bei einer Spannung von 0.5 V das wirksame Feld also annähernd nur noch halb so groß. Als Folge davon gelingt es den Elektronen innerhalb ihrer Lebensdauer leichter bis zur p-Schicht zu gelangen, da die sich ihnen entgegenwirkende elektrische Kraft halbiert hat.

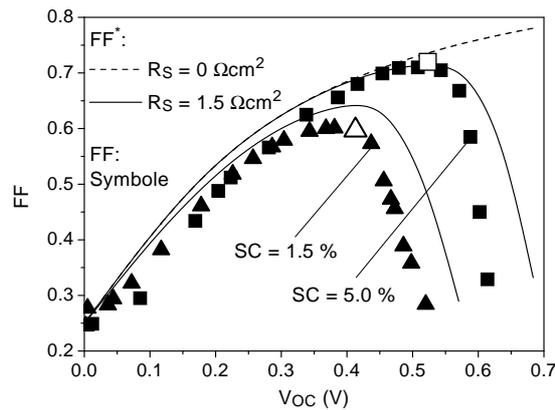


Abbildung 2.19.: FF - V_{OC} Paare (Symbole) gemessen unter variierter Lichtintensität im Vergleich mit den aus den Dunkelkennlinien implizierten Werten (Linien). Die bei 1 kW/m^2 gemessenen Werte sind durch weisse Symbole gekennzeichnet.

2.4.2. $FF - V_{OC}$ Analyse

Der Einfluss des Serienwiderstandes und der Dunkelkennlinie in Abhängigkeit der Beleuchtungsintensität wird anhand von Abb. 2.19 für $SC = 1.5\%$ und 5.0% analysiert (Brammer et al. 2001). Dazu sind die FF - V_{OC} -Paare aufgetragen worden. V_{OC} entspricht dabei nach Gl. (1.40) quasi dem Logarithmus der Beleuchtungsintensität. Die Symbole zeigen den gemessenen FF und die durchgezogenen Linien den implizierten Wert FF^* unter Einbeziehung des Serienwiderstands R_S (siehe Paragraph 1.4.4). R_S wurde aus der Dunkelkennlinie unter großer Vorwärtsspannung bestimmt und ergab sich zu rund $1.5 \Omega\text{cm}^2$. Zudem wird für $SC = 5\%$ auch der Fall $R_S = 0 \Omega\text{cm}^2$ gezeigt (gestrichelte Linie).

Für geringe Intensitäten (kleines V_{OC}) stimmen $FF^*(1.5 \Omega\text{cm}^2)$, $FF^*(0 \Omega\text{cm}^2)$ und FF überein. Oberhalb der Intensität, die den Standardmessbedingungen entspricht (1 kW/m^2 , offene Symbole), divergieren die Werte jedoch. Während für $R_S = 0 \Omega\text{cm}^2$ FF^* weiter mit der Beleuchtungsintensität ansteigt, knickt der Verlauf für $R_S = 1.5 \Omega\text{cm}^2$ nach unten ab, dem der gemessene FF folgt. Oberhalb einer Intensität von 1 kW/m^2 begrenzt R_S also den Anstieg des Füllfaktors.

Dies bedeutet, dass unterhalb der Standardintensität von 1 kW/m^2 der Dunkelstrom und oberhalb davon der Serienwiderstand der limitierende Faktor ist. Bei 1 kW/m^2 sind beide Faktoren wirksam, wie dies auch in Abb. 2.9 gezeigt worden ist.

Die Differenz zwischen FF^* und FF bei 1 kW/m^2 für $SC = 1.5\%$ deutet einen weiteren Verlustmechanismus an. Dies kann der Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern aufgrund einer hohen Defektdichte zugeordnet werden (Brammer et al. 2001).

2.4.3. Zusammenfassung

Die intensitätsabhängigen Messungen zeigen, dass die Diodencharakteristik durch Beleuchtung nicht verändert wird, da die J_{SC} - V_{OC} Paare mit den Dunkelkennlinien übereinstimmen. Damit wird der Ansatz zur Beschreibung der Hellkennlinie durch Superposition des Dunkelstroms und des (spannungsabhängigen) Photostroms unterstützt. Für geringe Spannungen ist der Dunkelstrom von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen ausschließlich durch Rekombination in der i-Schicht bestimmt. Mit zunehmender Spannung nimmt der Idealitätsfaktor ab, so dass zusätzlich Rekombination im Bereich der dotierten Schichten an Bedeutung gewinnt. Für Spannungen oberhalb von V_{OC} kann der Einfluss des Serienwiderstands durch die J_{SC} - V_{OC} Messung eliminiert werden, jedoch verhindert der spannungsabhängige Photostrom eine einfache Deutung dieser Messung. Für gegenwärtige $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen ist demnach die Bestimmung des Idealitätsfaktors aus der Dunkelkennlinie nahe V_{MPP} die beste Methode, um daraus Rückschlüsse auf die bestimmenden Rekombinationsmechanismen zu ziehen.

Die intensitätsabhängigen Messungen zeigen zudem, dass der Serienwiderstand und der Dunkelstrom für gegenwärtige state-of-the-art $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen die dominanten Parameter für den Füllfaktor sind. Bei geringer Intensität bestimmt der Dunkelstrom und bei hohen Intensitäten bestimmt der Serienwiderstand die Hellkennlinie im Punkt maximaler Leistung. Bei Standardmessbedingungen (1 kW/m^2) bewirken beide gleichermaßen eine Limitierung von FF.

3. Simulation und Analyse von mikrokrystallinen Si Solarzellen

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Eigenschaften von mikrokrystallinen Si Solarzellen analysiert. Durch eine systematische Untersuchung aller Materialparameter werden durch numerische Simulationen die wichtigsten physikalischen Prozesse in mikrokrystallinen pin Dioden aufgezeigt. Anhand dieser Erkenntnisse wird die Gültigkeit der analytischen Diodentheorie überprüft, wodurch einige einfache Analysemethoden für mikrokrystalline pin Solarzellen bereitgestellt werden. Mittels der im vorherigen Kapitel dargestellten experimentellen Bauelementeigenschaften erfolgt eine Bestimmung der charakteristischen Materialparameter, die mit den Werten aus speziellen Materialuntersuchungen verglichen werden. Im Mittelpunkt steht dabei der Einfluss der Silankonzentration auf die elektrischen Eigenschaften sowie der Vergleich von Solarzellen mit pin und nip Depositionsabfolge, wodurch zwischen Volumen- und Grenzflächeneigenschaften unterschieden werden kann.

3.1. Methodik

In jedem der folgenden Paragraphen 3.2 bis 3.8 wird der prinzipielle Einfluss eines speziellen Materialparameters auf die Eigenschaften einer mikrokrystallinen pin Diode anhand numerischer Simulationen untersucht. Dies geschieht durch Variation seines Wertes in einem sinnvoll erscheinenden Bereich, der sich zumeist aus Plausibilitätsgründen oder vorgegangenen Untersuchungen ergibt. Die anderen Materialparameter werden konstant gehalten. Da jedoch viele Materialparameter wechselwirken und dadurch die Wirkung des im Mittelpunkt stehenden Parameters beeinflusst werden kann, werden in manchen Fällen verschiedene Parameterkombinationen gewählt.

Die Simulationen zeigen in jedem Paragraphen zuerst die Auswirkung des im Mittelpunkt stehenden Materialparameters auf die Dunkelkennlinie, die in den meisten Fällen die Solarzellenparameter bestimmt. Anschließend erfolgt bei einer speziellen Spannung die Darstellung der ortsabhängigen Prozesse in der pin Diode, wie z.B. der Rekombinationsrate oder der Elektronen- und Löcherströme, um den veränderten Verlauf der Dunkelkennlinie

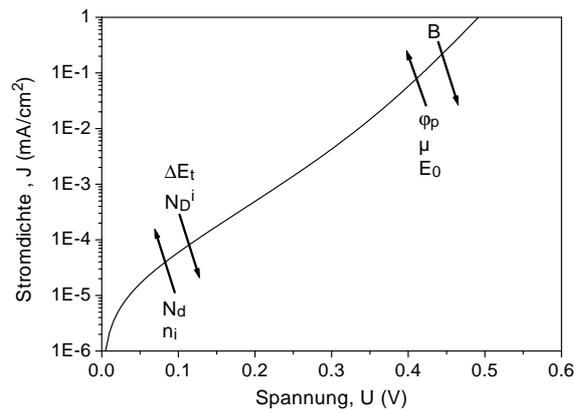


Abbildung 3.1.: Prinzipielle Wirkung der untersuchten Materialparameter auf die Dunkelkennlinie. Die Pfeile zeigen in die Richtung, in die die Dunkelkennlinie durch Vergrößerung des Parameters verschoben wird (ΔE_t = Defektlage außerhalb der Bandmitte, N_d = Defektdichte des Absorbers, n_i = intrinsische Ladungsträgerdichte, E_0 = Urbachenergie, N_D^i = Absorberschichtdotierung, φ_p = Kontaktpotential der p-Schicht, μ = Beweglichkeit, B = Barrierenhöhe im Bandverlauf des Absorbers)

zu erklären. Die Bedeutung des zentralen Parameters auf die Extraktion von photogenerierten Ladungsträgern wird meistens anhand der Simulation der externen Quanteneffizienz untersucht. Auch hierzu folgt dann die Darstellung der ortsabhängigen Prozesse, um z.B. spektrale Abhängigkeiten zu ergründen. Die Hellkennlinie wird selten gezeigt, da sie sich aus dem zuvor Erläuterten ergibt. Die Solarzellenparameter werden jedoch z.T. grafisch als Funktion des Parameterwerts abgebildet.

Nach den Simulationen wird dann in jedem Paragraph die Relevanz dieses Parameters für die experimentell beobachteten Eigenschaften von mikrokristallinen Solarzellen erarbeitet und, wenn möglich, erfolgt eine quantitative Bestimmung dieses Parameters zumeist in Abhängigkeit der Silankonzentration. Die wichtigen Ergebnisse werden am Ende jedes Paragraphen zusammengefasst.

In Kapitel 4 werden zunächst die Ergebnisse aller Paragraphen zusammengefasst und dann wird speziell für die Silanserie der Zusammenhang zwischen Material- und Solarzellenparameter dargestellt.

Zur Orientierung wird in Abb. 3.1 die prinzipielle Wirkung der untersuchten Materialparameter auf die Dunkelkennlinie dargestellt. Eine Veränderung der Defektlage aus der Bandmitte ΔE_t , der Defektdichte im Absorber N_d und der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i kann an einer Änderung der Sättigungsstromdichte J_0 festgestellt werden. Da J_0 der markanteste Diodenwert ist, beginnen die Simulationen mit den ihn bestimmenden Materialparametern. Anschließend erfolgt eine Analyse der Bandausläufer, charakterisiert durch die Urbachenergie E_0 , da diese im Zusammenhang mit n_i zu sehen ist. Die Absorberschichtdotierung wirkt sich ähnlich wie die Defektlage auf J_0 aus. Abschließend erfolgt die Analyse des Kontaktpotentials und der Beweglichkeit sowie der Barrierenhöhe B im Bandverlauf, die die Dunkelkennlinie ausschließlich unter Vorwärtsspannung beeinflussen.

3.2. Defektlage und Defektverteilung

Im Folgenden sollen Ergebnisse numerischer Simulationen gezeigt werden, die die Veränderung des Diodenverhaltens durch eine variierte energetische Defektlage und Defektverteilungsbreite untersuchen. Dies wird beispielhaft an fünf verschiedenen energetischen Defektlagen und zwei verschiedenen (Gauß'schen) Defektverteilungen gemäß Tabelle 3.1 untersucht. Dabei bedeutet z.B. $\Delta E_t = 0.3$ eV eine Verschiebung der Defektlage aus der Bandmitte in Richtung Leitungsband um 0.3 eV. Die Verteilung mit einer Standardabweichung von $\sigma^G = 1.5$ meV entspricht einer sehr schmalen Verteilung. Gemessen an der Bandlücke von 1.12 eV gleicht sie nahezu einer Deltaverteilung. Hingegen ist mit $\sigma^G = 150$ meV auch eine relativ breite Verteilung untersucht worden, wie sie ungefähr auch experimentell von Müller (1998) und Kanschat et al. (2000) für $\mu\text{c-Si:H}$ abgeschätzt wurde. Die Defektdichte N_d wird in diesem Paragraphen konstant auf $3\text{E}15\text{ cm}^{-3}$ gehalten. Zusammen mit einem Einfangsquerschnitt von $\sigma_C = 1\text{E-}14\text{ cm}^{-2}$ beträgt J_0 $1\text{E-}4\text{ mA/cm}^2$ für $\Delta E_t = 0$. Dies entspricht in etwa J_0 bei $\text{SC} = 4\%$ (siehe Abb. 2.8). Die Diskussion der Dunkelkennlinien beschränkt sich in diesem Paragraphen auf kleine Spannungen ($U < 0.2\text{V}$), da dieser Bereich sehr sensitiv bzgl. der Rekombination über Defektzustände ist.

Zunächst soll am Beispiel der breiten Defektverteilung auf die Rolle der Defektlage eingegangen werden. Im Anschluss daran erfolgt die Analyse der Dunkelkennlinien für verschiedene Defektverteilungen. Nach einem Vergleich dieser numerischen Simulationen mit der analytischen Diodentheorie wird auf die Bedeutung der energetischen Verteilung der Defekte für die Silanserie eingegangen.

ΔE_t (eV)	-0.3	-0.15	0	0.15	0.3
σ^G (meV)	1.5	150			
N_d (cm^{-3})	3E15				

Tabelle 3.1.: Untersuchte Defektpeaklagen ΔE_t und Verteilungsbreiten σ^G . ΔE_t ist in Relation zur Bandmitte angegeben. $\sigma^G = 1.5$ meV entspricht einer sehr schmalen Verteilung ähnlich einer Deltafunktion.

3.2.1. Simulation der Dunkelkennlinien

Defektlage Abb. 3.2(a) zeigt Dunkelkennlinien für verschiedene Defektlagen bei der breiten Gaussverteilung ($\sigma^G = 150$ meV). Schiebt die Defektlage in Richtung des Leitungsbandes ($\Delta E_t > 0$), sinkt bei konstanter Spannung der Strom. Für $\Delta E_t = 0.3$ eV wird so der Diodenstrom im Vergleich zur Situation mit der Lage des Defektniveaus in der Bandmitte ($\Delta E_t = 0$ eV) um mehr als eine Größenordnung reduziert. Nimmt der Abstand des Defektniveaus - ausgehend von einer Lage in Bandmitte - zur Valenzbandkante ab, so ergibt sich dadurch zunächst eine leichte Anhebung des Diodenstroms für $\Delta E_t = -0.15$ eV. Bei einer

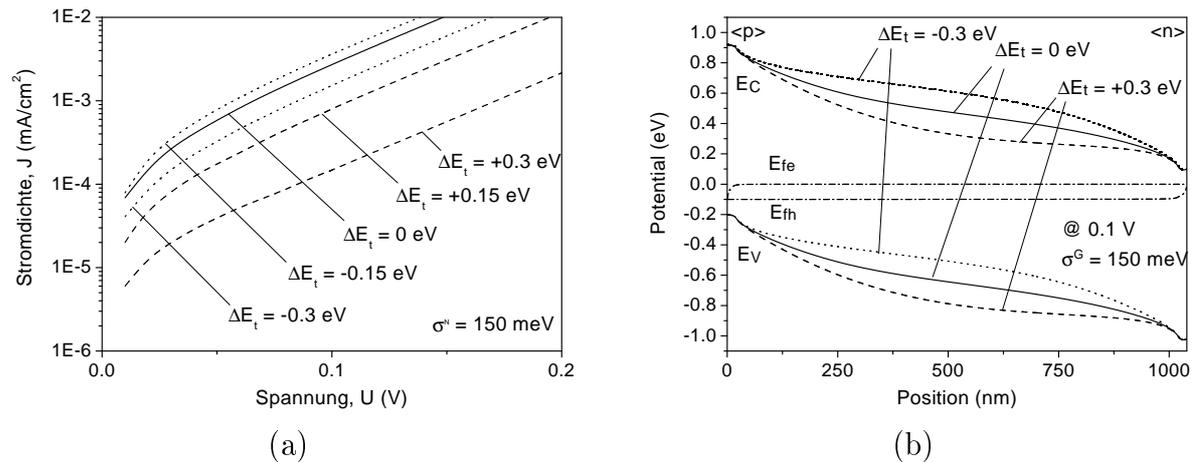


Abbildung 3.2.: (a) Einfluss der energetische Defektlagen ($\Delta E_t = 0, \pm 0.15$ und ± 0.3 eV) auf die Dunkelkennlinie. (b) Entsprechende Bandkantenverläufe bei 0.1 V für $\Delta E_t = 0$ und ± 0.3 eV. Die Verteilungsbreite σ^G beträgt 150 meV.

weiteren Annäherung der Defektlage an das Valenzband folgt eine Absenkung des Stroms wie dies für $\Delta E_t = -0.3$ eV zu sehen ist.

Die Gründe für das eben beschriebene Strom-Spannungs-Verhalten sollen im Folgenden aufgezeigt werden. Die aufgrund der unterschiedlichen Defektpositionen veränderten Bandkantenverläufe sind in Abbildung 3.2(b) für $\Delta E_t = 0$ und ± 0.3 eV dargestellt. Wie für alle anderen positionsabhängigen Darstellungen in diesem Paragraphen gilt die Darstellung für eine angelegte Spannung von $U = 0.1$ V. Auf der linken Seite befindet sich die p-Schicht und auf der rechten Seite die n-Schicht. Durch die Verschiebung der Defektlage kommt es zu einer Bandverbiegung vergleichbar mit einer Dotierung: $\Delta E_t > 0$ entspricht einer n-Dotierung und $\Delta E_t < 0$ einer p-Dotierung der Absorberschicht. Dies folgt aus der Bedingung zur Ladungsneutralität. Die daraus sich ändernde Dichte der freien Elektronen bzw. der freien Löcher ist in Abb. 3.3(a) dargestellt. Die Löcherdichte p nimmt so z.B. für $\Delta E_t = 0.3$ eV um bis zu drei Größenordnungen nahe der n-Schicht ab.

Als Folge der variierten Defektlage kommt es auch zu einem veränderten Verlauf der Rekombinationsrate R , wie dies in Abb. 3.3(b) zu sehen ist. Für eine Defektlage in der Bandmitte ist das Rekombinationsprofil etwas asymmetrisch bzgl. der i-Schichtmitte aufgrund der um die Korrelationsenergie von 0.2 eV nach oben verschobenen Lage der negativ geladenen Defekte. Für $\Delta E_t = -0.1$ eV würde sich ein weitgehend symmetrisches Rekombinationsprofil einstellen, da dann die positiv und negativ geladenen Zustände in der Bandlücke symmetrisch bzgl. der Bandmitte angeordnet wären und auch gleich besetzt wären. Die beobachtete Asymmetrie hängt also von der hier verwendeten Besetzungsstatistik ab.

Für eine erhöhte Defektlage ($\Delta E_t > 0$) nimmt R nahe der n-Schicht ab. Dies hängt mit der verringerten Löcherdichte in diesem Bereich zusammen, die die Rekombination limitiert. Im Gegensatz dazu wird für eine niedrigere Defektlage ($\Delta E_t = -0.15$ eV) die Asymmetrie des Rekombinationsprofils zuerst gemäß des angesprochenen Einflusses der Korrelationsenergie reduziert. Für $\Delta E_t = -0.3$ eV ist dann eine starke Reduzierung des Re-

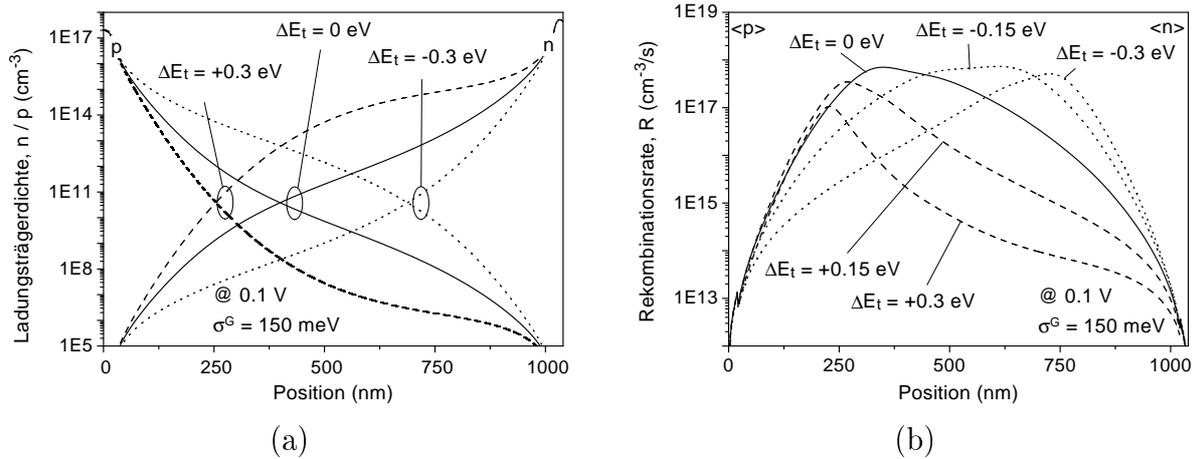


Abbildung 3.3.: (a) Freie Ladungsträgerdichten und (b) Rekombinationsraten bei 0.1 V für verschiedene energetische Defektlagen ΔE_t bei einer Verteilungsbreite von $\sigma^G = 150$ meV.

kombinationsprofils im p-Schicht zugewandten Bereich zu erkennen, da die hier verringerte Elektronendichte R limitiert.

Verteilungsbreite Im Weiteren soll nun die Bedeutung der Verteilungsbreite σ^G analysiert werden. Abb. 3.4(a) zeigt dazu die Dunkelkennlinien für $\sigma^G = 150$ meV bei Defektlagen von $\Delta E_t = 0.15$ eV und 0.3 eV, die bereits in Abb. 3.2(a) zu sehen waren. Für dieselben Defektlagen sind nun auch die Dunkelkennlinien für eine sehr schmale Verteilungsbreite von $\sigma^G = 1.5$ meV berechnet worden.

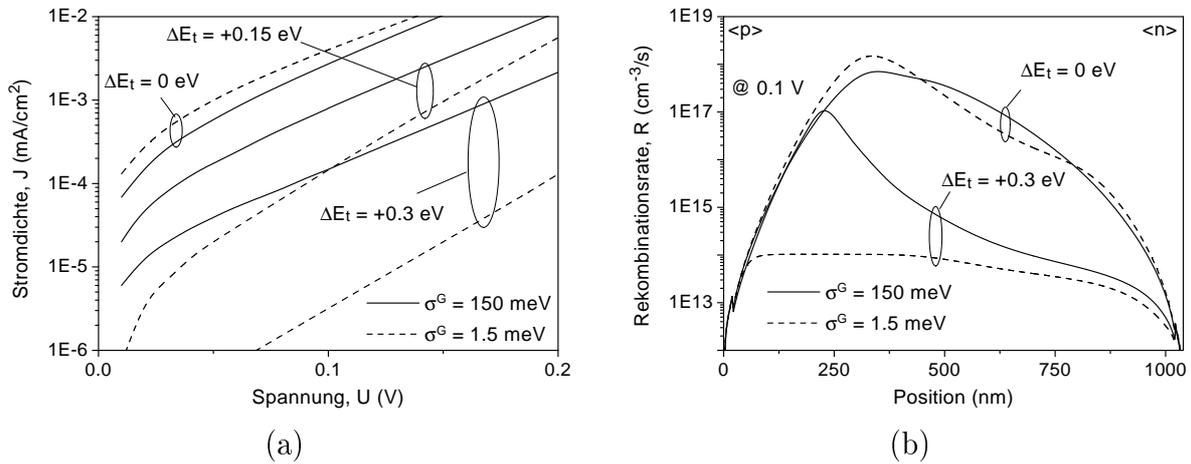


Abbildung 3.4.: (a) Einfluss der Verteilungsbreite σ^G auf die Dunkelkennlinie für verschiedene Defektlagen ΔE_t . (b) Entsprechende Rekombinationsraten bei 0.1 V.

Es ist zu sehen, dass die Auffächerung der Dunkelkennlinien mit einer Veränderung von ΔE_t bei schmaler Verteilung sehr viel stärker geschieht als bei der großen Verteilungsbreite. Die Abnahme des Stroms von $\Delta E_t = 0$ eV auf 0.3 eV beträgt für die schmale Verteilung rund

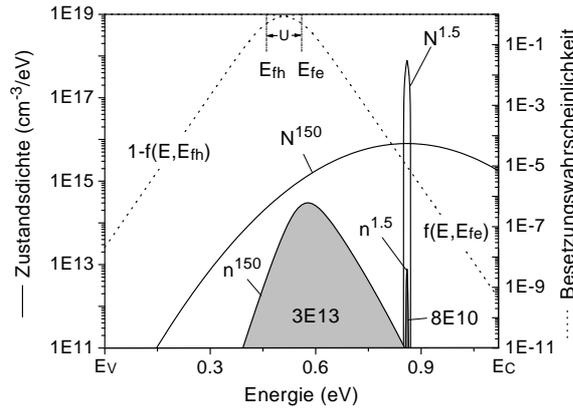


Abbildung 3.5.: Zur Auswirkung der Aufspaltung der Quasiferminiveaus bei kleiner angelegter Spannung ($U = 0.1\text{ V}$) auf die Rekombinationsrate für eine breite ($\sigma^G = 150\text{ meV}$) und schmale ($\sigma^G = 1.5\text{ meV}$) Defektverteilung.

drei Größenordnungen im Vergleich zu nur einer Größenordnung für die breite Verteilung (der Unterschied in den Dunkelkennlinien für $\Delta E_t = 0$ ist verhältnismäßig gering sowie für diese Studie zweitrangig und wird deshalb nicht weiter behandelt).

Zur Erklärung soll zunächst anhand des Falls $\Delta E_t = 0.3\text{ eV}$ auf die Rekombinationsrate R in Abb. 3.4(b) eingegangen werden. Für $\sigma^G = 150\text{ meV}$ zeigt R ein Maximum nahe der n -Schicht, was bereits in Abb. 3.3(b) erklärt wurde. Durch Reduzierung der Verteilungsbreite auf 1.5 meV verschwindet dieses Maximum nahezu gänzlich und R wird um rund drei Größenordnungen verringert. Da der Diodenstrom J nach Gl. (1.24) dem Integral über R gleicht, nimmt J in Abb. 3.4 für $\sigma^G = 1.5\text{ meV}$ um rund drei Größenordnungen ab.

Der Grund für die starke Abnahme von R liegt nicht wie zuvor an einer Verarmung der Absorberschicht an Minoritätsladungsträgern, da die Veränderung des Fermi-niveaus und der Ladungsträgerdichten mit ΔE_t für beide Verteilungsbreiten sehr ähnlich ist (nicht gezeigt). Vielmehr ist der Grund vorrangig in der Besetzung der Defektzustände zu sehen. Diese ist in Abb. 3.5 für eine Position von $x = 225\text{ nm}$, dem Ort des Maximums in R für $\sigma^G = 150\text{ meV}$ und $\Delta E_t = 0.3\text{ eV}$, abgebildet ($U = 0.1\text{ V}$). Übersichtshalber wird dies nur für einen Einfachzustand ausgeführt (single defect state). Dargestellt ist die Besetzungswahrscheinlichkeit (Fermifunktion) für Elektronen $f(E, E_{fe})$ bzw. für Löcher $(1 - f(E, E_{fh}))$, die Zustandsdichte N^{150} für $\sigma^G = 150\text{ meV}$, die Zustandsdichte $N^{1.5}$ für $\sigma^G = 1.5\text{ meV}$ sowie die durch Elektronen und Löcher besetzbaren Zustandsdichten $n^{150} = N^{150} \cdot f(E, E_{fe}) \cdot (1 - f(E, E_{fh}))$ und $n^{1.5} = N^{1.5} \cdot f(E, E_{fe}) \cdot (1 - f(E, E_{fh}))$.

Generell gilt, dass nur Defektzustände, die sowohl von Elektronen als auch von Löchern besetzbar sind, als ('aktive') Rekombinationszentren wirken können (n^{150} , $n^{1.5}$). Wie in Abb. 3.5 zu sehen, ist bei großem σ^G selbst bei kleiner Aufspaltung der Quasiferminiveaus (hier $U = 0.1\text{ V}$) eine Vielzahl an Defektzuständen von Elektronen und Löchern besetzbar (graue Fläche). Integration von n^{150} über die Bandlücke ergibt eine 'aktive' Rekombinationszentrendichte von $3E13\text{ cm}^{-3}$.

Bei geringem σ^G jedoch sind die Defektzustände quasi ausschließlich von Löchern besetzt, da das Quasiferminiveau der Elektronen E_{fe} weit unterhalb der Zustandsdichte $N^{1.5}$ liegt. Im Bereich von $N^{1.5}$ ist f also sehr klein und das Integral von $n^{1.5}$ beträgt nur $8E10\text{ cm}^{-3}$. Somit ist für $\sigma^G = 1.5\text{ meV}$ die Rekombination durch die geringe Elektrodendichte in den Defektzuständen limitiert. Für $\Delta E_t = 0.3\text{ eV}$ kommt der viel geringere Dunkelstrom für $\sigma^G = 1.5$ im Vergleich zu $\sigma^G = 150\text{ meV}$ also durch die um fast drei Größenordnungen geringere aktive Rekombinationszentrendichte zustande.

3.2.2. Analytische Diodentheorie

Die numerischen Simulationen zeigten bei einer Verschiebung der Defektlage aus der Bandmitte eine Verringerung der Rekombinationsrate aufgrund der daraus sich ergebenden geringen Minoritätsladungsträgerdichte. Bei einer Defektdichte ausschließlich weit außerhalb der Bandmitte reduziert in erster Linie die folglich kleine aktive Rekombinationszentrendichte die Rekombinationsrate. In beiden Fällen wird der Dunkelstrom der Diode deutlich verringert.

Prinzipiell stimmen diese hier gefundenen unterschiedlichen Limitierungen der Rekombinationsrate (Minoritätsladungsträgerdichte und aktive Rekombinationszentrendichte) mit denen der Gl. (1.20) überein, obwohl für diese nicht von einem amphoteren Charakter der Defekte ausgegangen wird. Nimmt man zunächst eine Defektlage in Bandmitte an, so folgt für den Fall $n \gg p$ und bei geringer Injektion ($\Delta n \ll n_0$):

$$R \approx N_t v_{th} \sigma \Delta p \quad (3.1)$$

Dies drückt die Bestimmung der Rekombination durch die injizierten Minoritätsladungsträger Δn aus, wie dies in Abb. 3.3 im Fall einer Verschiebung der Defektlage in Richtung der Leitungsbandkante gefunden wurde.

Die Limitierung durch eine geringe aktive Rekombinationszentrendichte bei einer Defektlage weit außerhalb der Bandmitte kommt in Gl. (1.20) durch die Exponentialterme im Nenner zum Ausdruck. Bei einer Defektlage E_t nahe der Leitungsbandkante folgt mit Gl. (1.28) und $E_{\mu}/2 \approx E_i$:

$$R \approx N_t v_{th} \sigma n_i \exp\left(\frac{-\Delta E_t + q(E_{fe} - E_{fh})}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Dies verdeutlicht die Abnahme von R mit zunehmendem Abstand der Defektlage von der Bandmitte. Zudem kommt durch den Term $q(E_{fe} - E_{fh})$ deutlich zum Ausdruck, dass durch zunehmendes Aufspalten der Quasiferminiveaus, etwa durch Anlegen einer Vorwärtsspannung, R zunimmt, wie dies in Abb. 3.5 grafisch dargestellt ist.

Somit stimmen die Aussagen der numerischen Simulation (Defekte mit amphoterem Charakter) und der analytischen Diodentheorie (single defect level) trotz der unterschiedlichen Rekombinationsstatistik hinsichtlich ihrer Aussagen für R bei Minoritätsladungsträgerlimitierung und bzgl. der Defektlage überein.

3.2.3. Silanserie

Bei der Silanserie wurde mit zunehmendem SC beobachtet, dass die Dunkelleitfähigkeit und die Sättigungsstromdichte J_0 abnimmt (siehe Abb. 1.3 und 2.8). Wie in diesem Paragraphen gesehen, sind diese beiden Messgrößen auch stark von der Defektlage abhängig. Bei einer Verschiebung der Defektlage z.B. aus der Bandmitte in Richtung der Leitungsbandkante nimmt J_0 ab und die Leitfähigkeit steigt jedoch an. Somit kann eine Veränderung der Defektlage mit Variation von SC nicht als einzig entscheidender Parameter für die Silanserie angesehen werden.

3.2.4. Zusammenfassung

In diesem Paragraph wurde der Einfluss der Defektlage und der Verteilungsbreite der Defektzustände auf den Dunkelstrom einer pin Diode bei kleinen Spannungen untersucht. Selbst für eine wie hier untersuchte relativ breite Defektverteilung von $\sigma^G = 150 \text{ meV}$ ergibt sich eine Abnahme des Stroms um eine Größenordnung, wenn sich die energetische Lage des Defektmaximums aus der Bandmitte heraus um $\Delta E_t = +0.3 \text{ eV}$ verändert. Grund dafür ist die Reduzierung der Rekombinationsrate im Absorber durch eine Verminderung der freien Minoritätsladungsträgerdichte. Bei sehr schmalen Defektverteilungen kann die Rekombinationsrate zudem durch eine geringe Besetzung der Defektzustände durch Minoritätsladungsträger limitiert sein, was zu einer weiteren Verringerung des Dunkelstroms im Bereich von mehreren Größenordnungen führt. Es wurde gezeigt, dass dies mit der analytische Diodentheorie, bei der im Gegensatz zu den numerischen Simulationen nicht von einem amphoteren Charakter der Defekte ausgegangen wird, qualitativ übereinstimmt. Diese Untersuchungen schließen eine entscheidende Rolle der Defektlage zur Erklärung des Verhaltens der Sättigungsstromdichte und der Dunkelleitfähigkeit als Funktion der Silankonzentration aus.

3.3. Defektdichte und Einfangsquerschnitt

Neben der im vorangegangenen Paragraphen diskutierten energetischen Lage der lokalisierten Zustände ist die absolute Anzahl an Zuständen pro Volumeneinheit, die Defektdichte N_d , von maßgeblicher Bedeutung. Da Defektdichte und Einfangsquerschnitt als Produkt in die Lebensdauer eingehen, sollen beide hier in einem Paragraphen untersucht werden. Die variierten Parameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Zunächst wird auf den Einfluss der Defektdichte auf die Sättigungsstromdichte eingegangen. Im Anschluss daran werden die Sättigungsstromdichten der Silanserie analysiert und die Defektdichten sowie die Lebensdauern in $\mu\text{C-Si:H}$ pin Dioden bestimmt. Im Weiteren folgt dann die Simulation der Quanteneffizienz und des Füllfaktors. Daraus ergeben sich Erklärungsansätze für einige Phänomene, die bei geringer Silankonzentration experimentell beobachtet werden.

N_d (cm^{-3})	1E13	1E14	3E15	8E16
ΔE_t (eV)	0	0.15	0.3	
σ^G (meV)	1.5	150		
φ_p (meV)	100			
μ_e ($\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$)	100			

Tabelle 3.2.: Defektdichten N_d , die im Hinblick auf ihre Auswirkung auf die p-i-n Diodencharakteristik bei verschiedenen energetischen Defektlagen ΔE_t und Verteilungsbreiten σ^G untersucht wurden.

3.3.1. Simulation der Dunkelkennlinien

Abb. 3.6 zeigt die Sättigungsstromdichte J_0 als Funktion der Defektdichte N_d für die sechs möglichen Kombinationen aus der Verteilungsbreite σ^G und der Defektlage ΔE_t . Die schwarzen Symbole gelten für $\sigma^G = 150$ meV, die weißen Symbole für $\sigma^G = 1.5$ meV. Die diagonal verlaufenden Linien dienen zur Orientierung und entsprechen einem linearen Zusammenhang zwischen J_0 und N_d .

Für Defektlagen in der Bandmitte (Quadrate) ergibt sich mit geringer Abweichung für kleines und großes σ^G der lineare Zusammenhang, wie er auch mittels der analytischen Diodentheorie gemäß Gl. (1.34) und Gl. (1.33) folgt. Liegt das Defektmaximum außerhalb der Bandmitte, so bleibt dieser lineare Zusammenhang für $\sigma^G = 150$ meV und $1\text{E}13 \text{ cm}^{-3} < N_d < 3\text{E}15 \text{ cm}^{-3}$ bestehen. Jedoch gilt der lineare Zusammenhang nicht für Defektlagen außerhalb der Bandmitte und $\sigma^G = 1.5$ meV. Besonders deutlich wird dies für $\Delta E_t = 0.3$ eV (weiße Dreiecke). Hierfür ist J_0 nahezu unabhängig von N_d .

Die unterschiedlichen Verläufe von $J_0(N_d)$ werden mit Hilfe der Volumenrekombinationsrate R und des Anteils des Volumenrekombinationsstroms am Gesamtdiodenstrom ersichtlich. Abb. 3.7(a) zeigt R für die breite Defektverteilung ($\sigma^G = 150$ meV) und Abb.

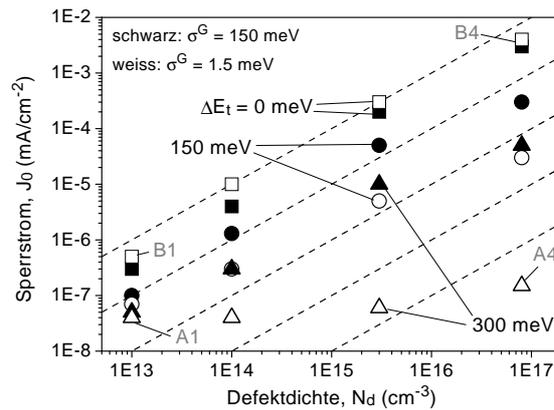


Abbildung 3.6.: Aus simulierten Dunkelkennlinien bestimmte Sättigungsstromdichte als Funktion der Defektdichte. Variiert wurde die Defektlage (Quadrate: $\Delta E_t = 0$, Kreise: 0.15 eV, Dreiecke: 0.3 eV) und die Verteilungsbreite der Defektdichte (schwarz: $\sigma^G = 1.5$, weiss: 150 meV).

3.7(b) für die schmale Defektverteilung ($\sigma^G = 1.5$ meV) jeweils für $\Delta E_t = 0$ und 0.3 eV. Die Pfeile zeigen in Richtung einer zunehmenden Defektdichte.

Für $\Delta E_t = 0$ (durchgezogene Linie) nimmt R mit N_d für beide Verteilungsbreiten gleichermaßen in erster Linie in der i -Schichtmitte zu. Aufgrund der linear ansteigenden Fläche unterhalb des Rekombinationsprofils steigt, wie in Abb. 3.6 gesehen, J_0 linear mit N_d an.

Für $\Delta E_t = 0.3$ eV (gestrichelte Linie) ändert sich der prinzipielle Verlauf von R für beide Verteilungsbreiten mit N_d . Nahe der n -Schicht sinkt R um mehrere Größenordnungen im Vergleich zur Defektlage in der Bandmitte. Das Maximum von R bewegt sich mit zunehmendem N_d in Richtung p -Schicht. Der Grund hierfür ist die drastisch abnehmende Löcherkonzentration aufgrund der Bedingung zur Ladungsneutralität: Je größer die Defektdichte, umso stärker dominiert die Defektdichte die Lage des Fermi-niveaus. Folglich konkurrieren zwei Prozesse: Zum einen nimmt die Einfangsrate mit ansteigendem N_d zu, zum anderen fehlen zunehmend Rekombinationspartner aufgrund der abnehmenden Minoritätsladungsträgerdichte p (Vgl. Gl. (1.19)). Konsequenz ist ein unterproportional mit N_d zunehmendes $R(x)$ im mittleren und n -Schicht nahen Bereich der i -Schicht. Nur nahe der p -Schicht, wo $n \approx p$ gilt, steigt R proportional mit N_d an. Hier ist die Löcherlimitierung aufgehoben (für $\sigma^G = 1.5$ meV ist die Rekombination nahe der p -Schicht aufgrund der geringen Anzahl an von Elektronen besetzten Rekombinationszentren gegenüber $\sigma^G = 150$ meV vermindert (siehe Abb. 3.5)).

Der kleine Bereich nahe der p -Schicht, in dem R groß ist, reicht jedoch nicht aus, um alle injizierten Elektronen rekombinieren zu lassen. Vielmehr diffundieren viele bis an den Metall/ p -Schichtkontakt vor und rekombinieren dort. Die Verarmung an Löchern durch ein oberhalb der Bandmitte liegendes Defektmaximum hat also Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Diodenstroms durch Volumen- und Kontaktrekombination.

Dies wird anhand von Abb. 3.8 dargestellt. Aufgetragen ist der Anteil der Volumenrekombination zum Gesamtstrom in Abhängigkeit von J_0 für alle Konstellationen aus

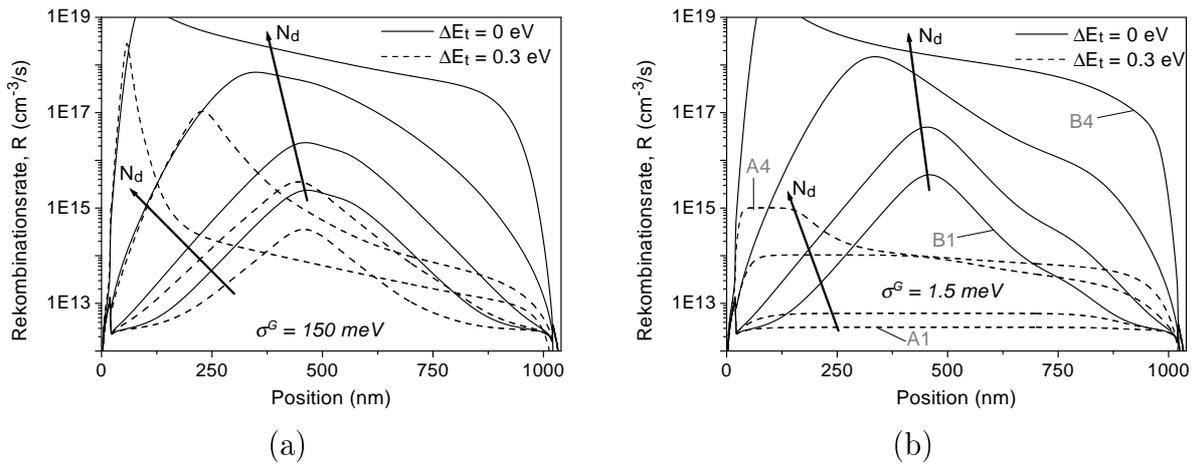


Abbildung 3.7.: Rekombinationsprofil für Defektlagen $\Delta E_t = 0$ und 0.3 eV für vier Defektdichten $N_d = 1\text{E}13, 1\text{E}14, 3\text{E}15$ und $8\text{E}16 \text{ cm}^{-3}$ bei einer angenommenen Standardabweichung in der Defektverteilung von (a) 150 meV und (b) 1.5 meV . Die Pfeile zeigen in Richtung zunehmender Defektdichte N_d .

Defektdichte, -lage und -verteilung, die auch in Abb. 3.6 untersucht wurden. Der Volumenrekombinationsstrom J_V ist gemäß Gl. (1.25) aus Integration über R bestimmt worden. Die Defektdichte ist nicht explizit angegeben, kann aber aufgrund des systematischen Anstiegs von J_0 und J_V/J mit zunehmendem N_d zugeordnet werden. N_d ist Tab. 3.2 zu entnehmen.

So folgt z.B. für $\sigma^G = 1.5 \text{ meV}$, $\Delta E_t = 0.3 \text{ eV}$ und $N_d = 1\text{E}13 \text{ cm}^{-3}$ (Punkt A1), dass $J_0 = 3\text{E}-8 \text{ mA/cm}^2$ und $J_V/J \approx 0$. Für $N_d = 8\text{E}16 \text{ cm}^{-3}$ (Punkt A4) gilt $J_0 = 2\text{E}-7 \text{ cm}^{-3}$ und $J_V/J = 0.52$. Für Punkt A1 ist also ausschließlich Kontaktrekombination für das Diodenverhalten entscheidend und selbst bei fast vier Größenordnungen größerem N_d , Punkt A4, trägt Volumenrekombination nur zu 52% zum Dunkelstrom bei. Grund dafür ist die bei der Beschreibung von R in Abb. 3.7(b) erwähnte Verarmung an Löchern in der i-Schicht und die geringe Anzahl an von Elektronen besetzten Defekte nahe der p-Schicht, wodurch die Volumenrekombinationsrate R stark reduziert wird. Dies führt zum fast unabhängigen Verhalten der Sättigungsstromdichte von N_d in Abb. 3.6.

Für die Punkte B1 und B2 hingegen ($\Delta E_t = 0$) ist Volumenrekombination der entscheidende Beitrag zum Gesamtstrom, so dass J_0 linear abhängig von der Defektdichte in der i-Schicht ist.

Die Verknüpfung von $J_0(N_d)$, R und J_V/J ist für $\sigma^G = 150 \text{ meV}$ (schwarze Symbole) analog diskutierbar. Aufgrund der breiteren Verteilung ist die Rekombinationsrate nahe der p-Schicht jedoch sehr viel größer, so dass der Anteil der Volumenrekombination gegenüber σ^G generell höher liegt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei einer zur Bandmitte symmetrischen Defektdichteverteilung der durch die analytische Gleichungen vorhergesagte lineare Zusammenhang zwischen Defektdichte N_d und Sättigungsstrom J_0 gilt. Kontaktrekombination nahe 0 V ist nur bei sehr kleiner Defektdichte von Bedeutung.

Bei Abweichung der Defektlage von der Bandmitte verursacht die Verschiebung des Ferminiveaus eine Abnahme der Minoritätsladungsträgerdichte, die zur Absenkung der

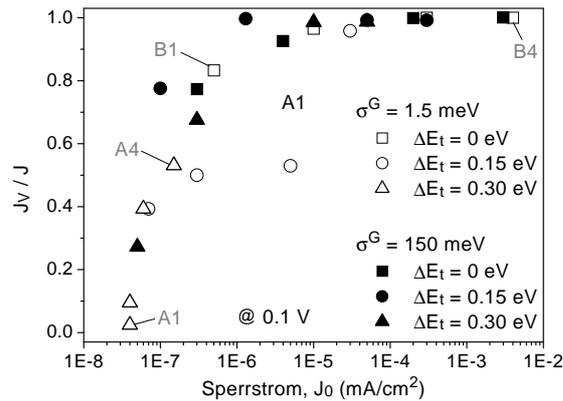


Abbildung 3.8.: Verhältnis von Volumenrekombinationsstrom J_V und Diodenstrom J als Funktion der Sättigungsstromdichte J_0 .

Volumenrekombinationsrate R führt. Folglich nimmt J_0 bei konstant gehaltenem N_d ab. Eine geringe Volumenrekombinationsrate aufgrund kleiner Defektdichte und/oder eines sich außerhalb der Bandmitte befindenden Defektmaximums verursacht eine Vergrößerung des Anteils an Kontaktrekombination, wodurch J_0 nur unterproportional von N_d abhängig ist.

3.3.2. Defektdichte und Lebensdauer in Abhängigkeit von der Silankonzentration

Kontaktrekombination Bis auf ein paar Ausnahmen ist aus Abb. 3.8 zu erkennen, dass im Prinzip direkt aus der Größe von J_0 Aussagen über die Rekombinationsbeiträge von Kontakt und Volumen bei 0.1 V getroffen werden können. Für die gegenwärtig effizientesten $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen gilt $J_0 \approx 1\text{E-}5 \text{ mA/cm}^2$, so dass der Anteil an Kontaktrekombination bei 0.1 V rund 5-10% beträgt. Eine Verringerung von J_0 kann also in erster Linie über eine Verringerung der Defektdichte in der i -Schicht erreicht werden. Zum Einfluss von Kontaktrekombination nahe V_{MPP} und V_{OC} sei auf Paragraph 3.7.1 verwiesen.

Volumenrekombination In Abb. 2.8 wird deutlich, dass die Sättigungsstromdichte J_0 sehr stark von SC abhängt. In diesem Abschnitt wird daher untersucht, inwieweit sich die Defektdichte N_d bzw. Lebensdauer τ bei der Silanserie ändern müsste, um als einziger Grund für die Änderung von J_0 mit SC zu gelten. Dazu wurde die Defektdichte in den Simulationen so variiert, dass sich simuliertes und experimentelles J_0 gleichen. Als die Lage des Defektmaximums wurde die Bandmitte angenommen ($\Delta E_t = 0$). Eine Lage außerhalb der Bandmitte würde, wie im vorausgegangenen Paragraphen gesehen, einer weniger starken Abhängigkeit der Sättigungsstromdichte von N_d entsprechen, so dass die hier bestimmte Änderung der Defektdichten mit SC eine untere Abschätzung bzgl. N_d ist. Als

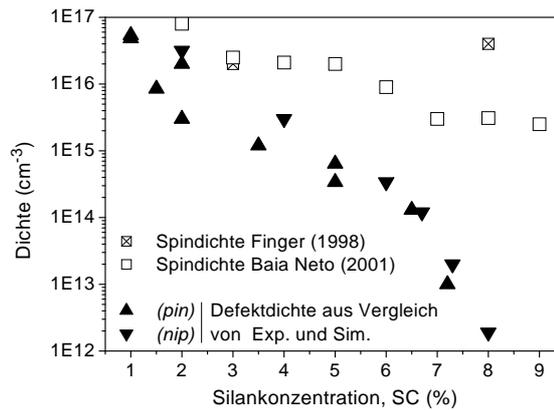


Abbildung 3.9.: Defektdichten, die den experimentellen Sättigungsstromdichten J_0 der Silanserie entsprechen (unter Annahme eines Einfangsquerschnitt in geladene Zustände von $\sigma_C = 1E-14 \text{ cm}^2$). Ebenso sind die mittels ESR bestimmten Spindichten aufgetragen (aus Finger et al. (1998) und Baia Neto et al. (2001)).

Vergleich zu den aus Simulationen gewonnenen Defektdichten sind in Abb. 3.9 die mittels ESR ermittelten Spindichten N_S dargestellt.

Die von Finger et al. (1998) bestimmten Spindichten deuten eine konstante oder leicht zunehmende Spindichte mit SC an. Neuere Untersuchungen von Baia Neto et al. (2001) zeigen einen deutlich anderen Verlauf. Zu erkennen ist eine nahezu unveränderte Spindichte zwischen 3 und 5 %. Zu kleinerem SC hin nimmt N_S jedoch zu, für größeres SC nimmt N_S ab. Spindichten kleiner als $1E16 \text{ cm}^{-3}$ sind in Kombination mit dem durch Ramanmessungen bestimmten amorphem Volumenanteil von $> 50 \%$ als überraschend anzusehen, da in a-Si:H für gewöhnlich nur Spindichten größer als $1E16 \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden.

Der Vergleich mit den Defektdichten, die aus den Simulationen bestimmt wurden, zeigt, dass bei kleinem SC eine Übereinstimmung zwischen Defektdichte und Spindichte vorzuliegen scheint. Im Bereich der höchsten Wirkungsgrade stimmen die Verläufe aufgrund des flachen Verlaufs der Spindichte nicht überein.

Der absolute Unterschied von rund einer Größenordnung ist aufgrund des unbekanntem Einfangsquerschnitts zweitrangig (siehe auch GL. (1.18)), da Angaben für den Einfangsquerschnitt in der Literatur über mehrere Größenordnungen variieren (siehe z.B. Albohn et al. (2000) und darin enthaltene Quellen).

Für $SC > 6\%$ fällt die aus den Simulationen bestimmte Defektdichte deutlich ab und erreicht für $SC = 8\%$ sehr kleine Werte. In diesem Bereich entsteht eine größere Abweichung zwischen Spindichte und Defektdichte von mehreren Größenordnungen. Ein möglicher Grund hierfür ist die wegen der Zunahme der Bandlücke abnehmende intrinsische Ladungsträgerkonzentration, was bei der anschließenden Diskussion der Lebensdauer näher erläutert wird.

Die aus den Simulationen gewonnenen Defektdichten sind mittels Gl. (1.34) in Lebensdauern umgerechnet worden ($\sigma = \sigma_C = 1E-14 \text{ cm}^2$), die in Abb. 3.10 dargestellt sind. Zudem kann die Lebensdauer auch mit Gl. (1.33) aus den experimentell bestimmten Sättigungs-

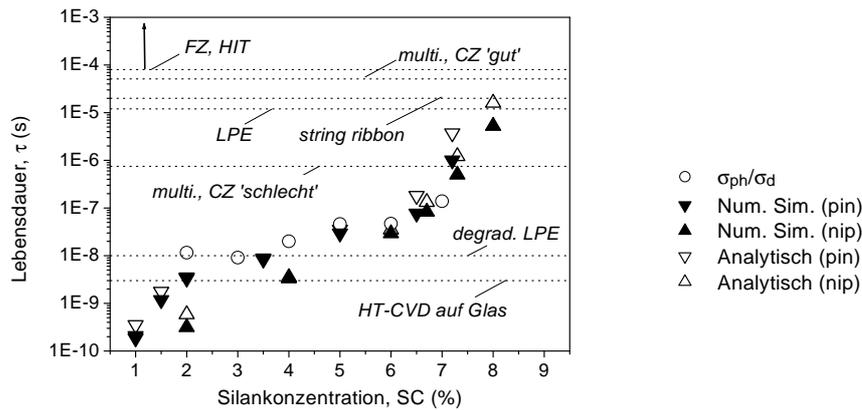


Abbildung 3.10.: Lebensdauern, die den per Simulation gewonnenen Defektdichten entsprechen. Außerdem dargestellt sind die Lebensdauern, die aus der analytischen Diodentheorie und den experimentellen Hell- und Dunkelleitfähigkeiten stammen. Zur Orientierung sind Lebensdauern in kristallinem Si abgebildet (Quellen sind im Text angegeben).

stromdichten extrahiert werden. Dies setzt unter anderem voraus, dass der diffusionskontrollierte Bereich keinen nennenswerten Einfluss auf J_0 hat. Die vorangegangene Studie in Paragraph 3.3.1 bestätigt diese Annahme.

Ebenso sind die experimentellen Leitfähigkeitsdaten in diese Grafik integriert worden, d.h. der Quotient aus Hell- und Dunkelleitfähigkeit nach Gl. (1.5). Hierzu muss erwähnt werden, dass Oberflächeneffekte, die Lagerung unter Atmosphäre sowie die vertikal zur Wachstumsrichtung erfolgte Messung entscheidenden Einfluss haben können (siehe Paragraph 1.1).

Zur Orientierung sind außerdem typische Lebensdauern von kristallinem Si aufgetragen (horizontale Linien): HT-CVD Si auf Glas (Brendel et al. 1997), degradiertes LPE-Si auf monokristallinem Si (nach einem 1 MeV Elektronenfluss von rund $1 \text{ E}15 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Brammer (1995); LPE = Flüssigphasenepitaxie), schlechtem multikristallinem Si (Macdonald und Cuevas 1999), LPE-Si auf monokristallinem Si (Catchpole et al. 1998), string ribbon Si (Rohatgi et al. 2000), gutem multikristallinem Si ($V_{OC} = 657 \text{ mV}$, Cuevas et al. (1997)) und monokristallinem Si (Czrochalski Typ: Glunz et al. (2001); solar-grade Czrochalski Typ in HIT Solarzelle: Taguchi et al. (2000); float zone Typ: Cuevas (1999)). Wenngleich aufgrund der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden die Lebensdauern nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind (Schönecker et al. 1997), so geben sie doch eine Orientierung, wie die für mikrokristallines Silizium berechneten Lebensdauern einzuordnen sind. In erster Linie sind Lebensdauern von mehrfach prozessierten Wafern abgebildet worden, so dass für c-Si generell auch sehr viel höhere Lebensdauern bestimmt werden.

Die analytisch bestimmten Lebensdauern stimmen sehr gut mit den numerisch bestimmten Lebensdauern überein (zum Teil liegen die Punkte in exakter Deckung). Für $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen mit höchstem Wirkungsgrad beträgt die Lebensdauer dieser Analysen zufolge rund 30 ns . Die Lebensdauer, die aus den Leitfähigkeiten folgt, verläuft zwischen

SC = 3% und 7% parallel mit den numerisch bestimmten Lebensdauern. Für SC = 2% liefert sie einen vergleichsweise großen Wert.

Prinzipiell scheinen die Werte für SC = 1-6% für die $\mu\text{c-Si:H}$ Dioden im Vergleich zu den Literaturwerten realistische Werte zu liefern. Interessant ist dabei speziell der Vergleich mit dem HT-CVD Si auf Glas und multikristallinem Si als jeweils plausible untere und obere Schranke für $\mu\text{c-Si:H}$.

Es erscheint jedoch fragwürdig, ob die Lebensdauer von $\mu\text{c-Si:H}$ ähnlich groß sein kann wie die von gutem monokristallinem Si (siehe SC = 8%). Vielmehr scheinen die Ergebnisse aus PDS-Messungen (Abb. 1.1) hier von Bedeutung zu sein. Bei SC = 6-7% wird die optische und damit wahrscheinlich auch die elektrische Bandlücke größer. Die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i und damit J_0 würden sich als Folge davon verringern (Gl. (1.27), (1.33)). Dies wurde in den hier gezeigten Simulationen und der analytischen Lösungen nicht berücksichtigt (es wurde ausschließlich N_d variiert) und führt so zu der unrealistisch anmutenden kleinen Defektdichte bzw. großen Lebensdauer für $\mu\text{c-Si:H}$ im Vergleich zu c-Si. Im umgekehrten Fall gilt, dass n_i zunimmt, wenn die Beweglichkeitslücke abnimmt. In den hier gezeigten Simulationen hätte dies zur Folge, dass zu große Defektdichten und zu kleine Lebensdauern bestimmt werden.

3.3.3. Simulation der Quanteneffizienz

Bislang wurde nur der Einfluss der Defekte auf das Dunkerverhalten untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich das Potential und die Rekombinationsrate wesentlich durch die Defekte verändern können. Inwieweit sich die Defekte auch auf die Sammlung der photogenerierten Ladungsträger auswirkt, wird in diesem Paragraph anhand der spannungsabhängigen externen Quanteneffizienz EQE(U) untersucht.

EQE bei U = 0 V In Abb. 3.11(a) ist die Quanteneffizienz bei 0 V für Defektdichten von $1\text{E}14$ bis $8\text{E}16\text{ cm}^{-3}$ bei einer Verteilungsbreite für die Defektdichte von $\sigma^G = 150\text{ meV}$ dargestellt. Während bei 0 V für N_d bis zu $3\text{E}15\text{ cm}^{-3}$ kaum ein Einfluss der Defektdichte auf die Sammlung der photogenerierten Ladungsträger zu sehen ist, kommt es bei $N_d = 8\text{E}16\text{ cm}^{-3}$ zu einem deutlichen Einbruch der EQE im langwelligen Spektralbereich, die von einer merklichen Erhöhung der EQE im kurzwelligen Bereich begleitet ist. Dieses Verhalten wird anhand der Raumladung in Abb. 3.11(b), des elektrischen Feldes in Abb. 3.12(a) und der Rekombinationsrate in Abb. 3.12(b) bei einer Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge von $\lambda = 640\text{ nm}$ erläutert.

Abb. 3.11(b) zeigt zunächst die sich in der pin Diode befindende lokalisierte Raumladungsdichte in Abhängigkeit der Defektdichte (ionisierte Dotieratome sind nicht berücksichtigt). Die Ladung nimmt an den p/i und i/n Grenzflächen mit der Defektdichte zu. In der Nähe der p/i Grenzfläche verläuft das Fermi-niveau sehr nah an der Valenzbandkante, so dass nahezu alle Zustände in der Bandlücke positiv geladen sind. Im Bereich der n-Schicht liegt das Fermi-niveau nahe der Leitungsbandkante, so dass fast alle Zustände in

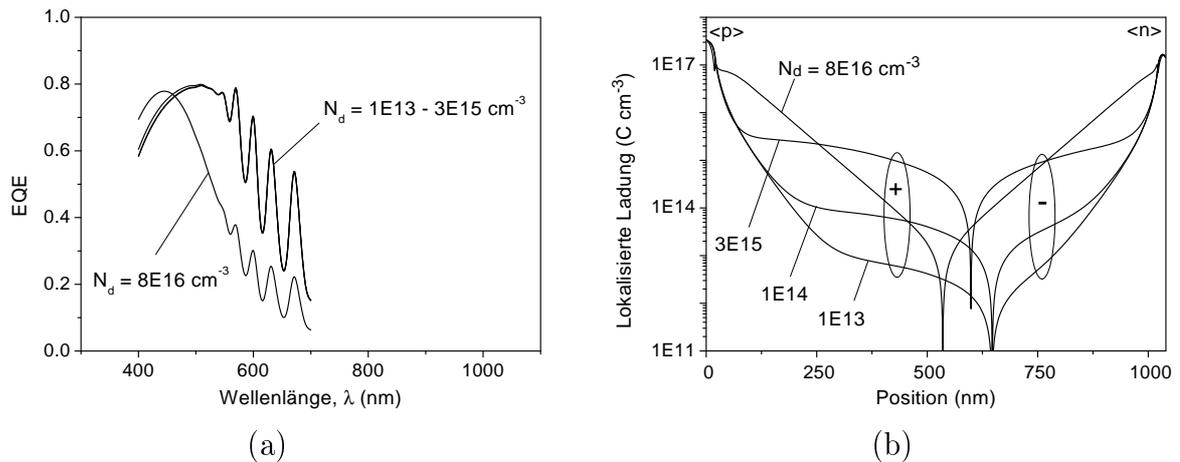


Abbildung 3.11.: (a) Quanteneffizienz und (b) Raumladung durch lokalisierte Zustände bei 0 V für Defektdichten von $N_d = 1E13, 1E14, 3E15$ und $8E16 \text{ cm}^{-3}$. Die Skalierung für die EQE wurde so gewählt, dass ein einfacher Vergleich mit den experimentellen Daten möglich ist.

der Bandlücke negativ geladen sind. Der Vorzeichenwechsel findet je nach N_d zwischen 500 und 650 nm statt.

Da die ionisierten Boratome der p-Schicht negativ geladen sind, wird das durch die dotierten Schichten eingebaute E-Feld mit anwachsender Defektdichte zunehmend stark an der p/i Grenzfläche abgeschirmt (gleiches gilt für die i/n Grenzfläche mit umgekehrtem Vorzeichen). Dies ist in Abb. 3.12(a) dargestellt. Die dadurch verursachte Verringerung des E-Felds in der Mitte der i-Schicht für $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$ beträgt mehr als zwei Größenordnungen, wohingegen die Variation unter den kleineren Defektdichten vergleichsweise gering ist. In den Bereichen nahe der dotierten Schichten ergibt sich der entgegengesetzte Effekt mit einer Vergrößerung des E-Felds bei zunehmender Defektdichte. Das hat zur Folge, dass photogenerierte Ladungsträger bei $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$ in der Absorberschichtmitte nur eine schwache und in der Nähe der Grenzflächen eine um so größere Beschleunigung erfahren.

Dies spiegelt sich in der Rekombinationsrate bei Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 640 \text{ nm}$ in Abb. 3.12(b) wieder. Zur Orientierung ist auch die Generationsrate G eingezeichnet. Die Rekombinationsrate R für $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$ ist über weite Bereiche der Absorberschicht von derselben Größenordnung wie G , so dass die Rekombinationsverluste, wie in der EQE gesehen, sehr groß sind (rund 50%). Für die geringen Defektdichten ist R sehr viel kleiner als G (1-4 Größenordnungen), so dass der Verlust von photoinduzierten Elektron-Loch-Paaren gering ist und EQE bei 0 V folglich nahezu unabhängig von der Defektdichte ist. Dies ist im Grunde direkt aus der Kontinuitätsgleichung (Gl. (1.8) und (1.9)) zu sehen. Falls R sehr viel kleiner als G ist, ist die Zunahme des Photostroms bei Integration über die pin-Diode nur von G abhängig.

Bei der Vergrößerung der Defektdichte sind zwei Effekte überlagert. Zum einen wird das elektrische Feld durch die veränderte Raumladung durch die lokalisierten Zustände beeinflusst und zum anderen wird die Einfangsrate durch mehr Rekombinationszentren vergrößert. Um den Effekt der Einfangsrate auf die Quanteneffizienz auch einmal isoliert

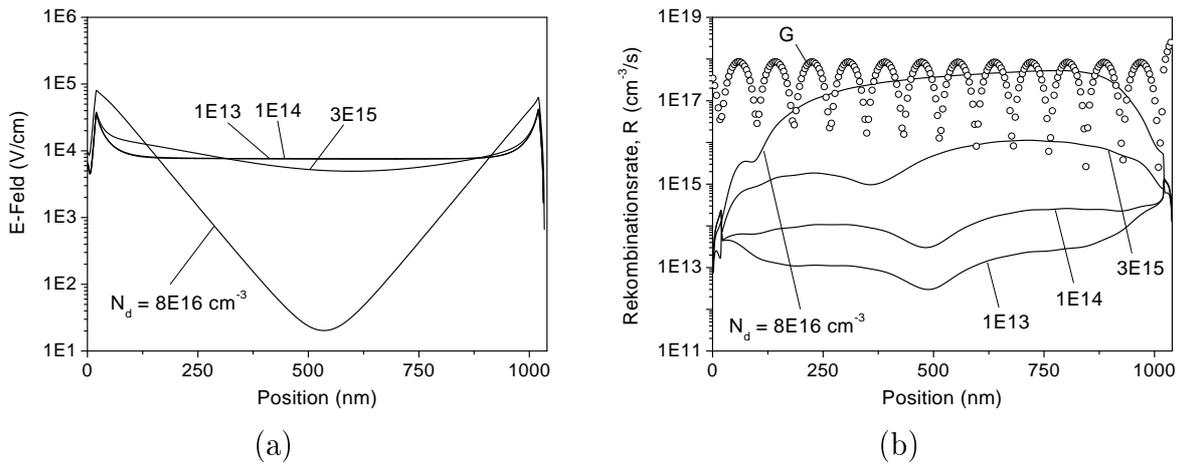


Abbildung 3.12.: (a) Elektrisches Feld und (b) Rekombinationsrate bei 0 V für Defektdichten von $N_d = 1E13$, $1E14$, $3E15$ und $8E16$ cm⁻³.

zu betrachten, wurde für $N_d = 3E15$ cm⁻³ der Einfangsquerschnitt um den Faktor 27 vergrößert. Gemäß Gl. (1.18) und (1.19) entspricht dies bzgl. der Vergrößerung der Einfangsrate einer Vergrößerung der Defektdichte um denselben Wert, so dass $c_n(N_d = 3E15$ cm⁻³, $\sigma = 27 \times$ standard) = $c_n(N_d = 8E16$ cm⁻³, $\sigma =$ standard) gilt. Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 3.13 wiedergegeben. Dargestellt mittels durchgezogener Linien sind die in Abb. 3.11 bereits gezeigten Resultate für $N_d = 3E15$ und $8E16$ cm⁻³ in Kombination mit dem Standard-Einfangsquerschnitt. Die EQE für $N_d = 3E15$ cm⁻³ mit dem um den Faktor 27 vergrößerten Einfangsquerschnitt ist durch eine gepunktete Linie abgebildet. Für konstanten Einfangsquerschnitt kommt es zu einer Vergrößerung der EQE im kurzwelligen und zu einer Verringerung im langwelligen Bereich. Im Gegensatz dazu ist für konstantes N_d aber vergrößerten Einfangsquerschnitt eine nahezu spektral gleichmäßige Abnahme der Quanteneffizienz zu beobachten.

Die Rekombinationsrate in Abb. 3.13(b) gibt darüber Aufschluss. Während es bei einer Erhöhung der Defektdichte zu einer Änderung des elektrischen Feldverlaufs in der pin Diode kommt, bleibt bei einer Erhöhung des Einfangsquerschnitts der Feldverlauf konstant. Dadurch vergrößert sich lediglich die Einfangsrate, und zwar in jedem Ortspunkt nahezu entsprechend der Vergrößerung des Einfangsquerschnitts. Daraus resultiert der parallele Verlauf von R und EQE für den Standard- und 27-fachen Einfangsquerschnitt. Durch die Vergrößerung des Einfangsquerschnitts für $N_d = 3E15$ cm⁻³ erlangt die Rekombinationsrate eine ähnliche Dimension wie die Generationsrate. Dadurch kommt der in der EQE beobachtete Verlust photogenerierter Ladungsträger zustande.

EQE bei $U > 0$ V Durch Anlegen einer Vorwärtsspannung wird das eingebaute Feld geschwächt. Dadurch verringert sich das $\mu\tau E$ Produkt und die Extraktionswahrscheinlichkeit der photogenerierten Ladungsträger nimmt ab. Dies wurde in den Abbildungen 2.13 und 2.14 für μc -Si:H Solarzellen experimentell gezeigt und ist Anlass für diese Studie.

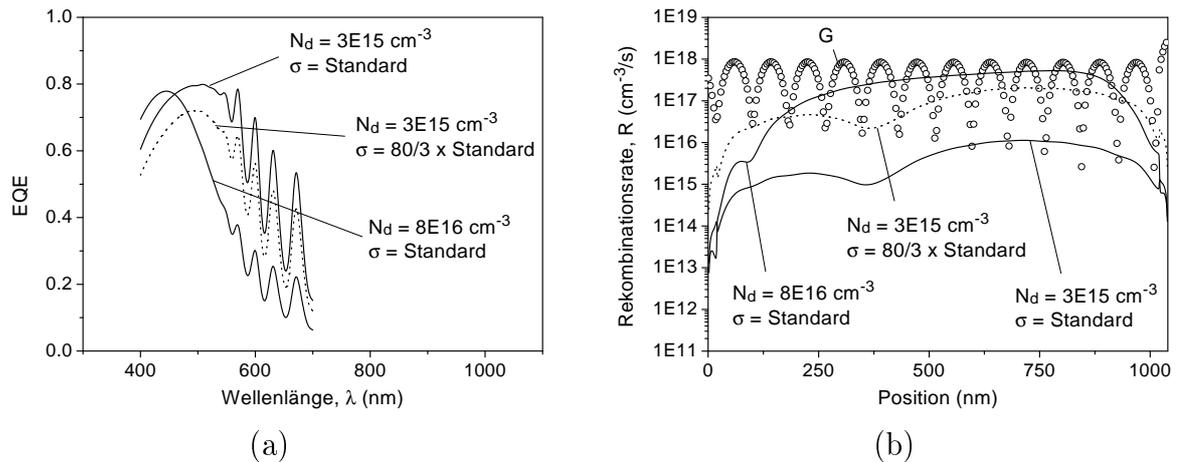


Abbildung 3.13.: (a) Quanteneffizienz und (b) Rekombinationsrate bei 0 V für eine Defektdichte von $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$ mit dem üblichen und einem um den Faktor $80/3 \approx 27$ vergrößerten Einfangsquerschnitt. Zum Vergleich sind die EQE und R für $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$ mit dem üblichen Einfangsquerschnitt eingezeichnet.

In Abb. 3.14(a) ist die auf die EQE bei 0 V normierte EQE bei verschiedenen Spannungen dargestellt (z.B. $\text{EQE}(0.3 \text{ V}) / \text{EQE}(0 \text{ V})$). Zunächst soll auf die EQE unter Vorwärtsspannung eingegangen werden. Deutlich zu sehen ist der starke Einbruch der EQE bei 0.3 V bei großen Wellenlängen für $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$. Für diese Defektdichte wird EQE bei 0.4 V sogar negativ. Im Vergleich dazu ist die relative Abnahme für $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$ bei 0.5 V gering. Erhöht man für $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$ den Einfangsquerschnitt um den Faktor 27, so ist die Abnahme bei 0.5 V (Punkte) zwar sehr viel größer als bei dem Standard-Einfangsquerschnitt, jedoch deutlich geringer als bei $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$.

Daraus wird geschlossen, dass die starke Abnahme für $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$ wieder auf die zuvor schon erwähnte Abschirmung des elektrischen Feldes im Kontaktbereich zur i-Schicht durch geladene Defektzustände zurückzuführen ist, die im Grunde eine Reduzierung des eingebauten Feldes bewirkt. Dies ist in Abb. 3.14(b) anhand des Leitungsbandkantenverlaufs bei 0 und 0.4 V veranschaulicht. Bei einer Defektdichte von $3E15 \text{ cm}^{-3}$ und $\sigma = \text{'Standard'}$ bzw. '27 x Standard' fällt die Bandkante von der p-Schicht bis zur n-Schicht monoton ab, so dass die photoinduzierten Elektronen in jedem Punkt in die Richtung der n-Schicht driften. Für $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$ hingegen ist aufgrund der großen Raumladungsdichte durch lokalisierte Zustände (Abb. 3.11) die Bandkante im Bereich der i-Schichtmitte bei 0 V bereits sehr flach. Bei 0.4 V folgt dadurch in weiten Bereichen der i-Schicht ein Vorzeichenwechsel der Steigung der Leitungsbandkante, d.h. ein Vorzeichenwechsel des elektrischen Feldes. Elektronen werden also nun nicht mehr in Richtung n-Schicht sondern in Richtung p-Schicht beschleunigt. Photoinduzierte und durch die n-Schicht injizierte Elektronen (Dunkelstrom) fließen nun in dieselbe Richtung.

EQE bei $U < 0 \text{ V}$ Unter Sperrspannung kann die Extraktionseffizienz bei $N_d = 8E16 \text{ cm}^{-3}$ im langwelligen Bereich verbessert werden, da die Schwächung des eingebauten Feldes

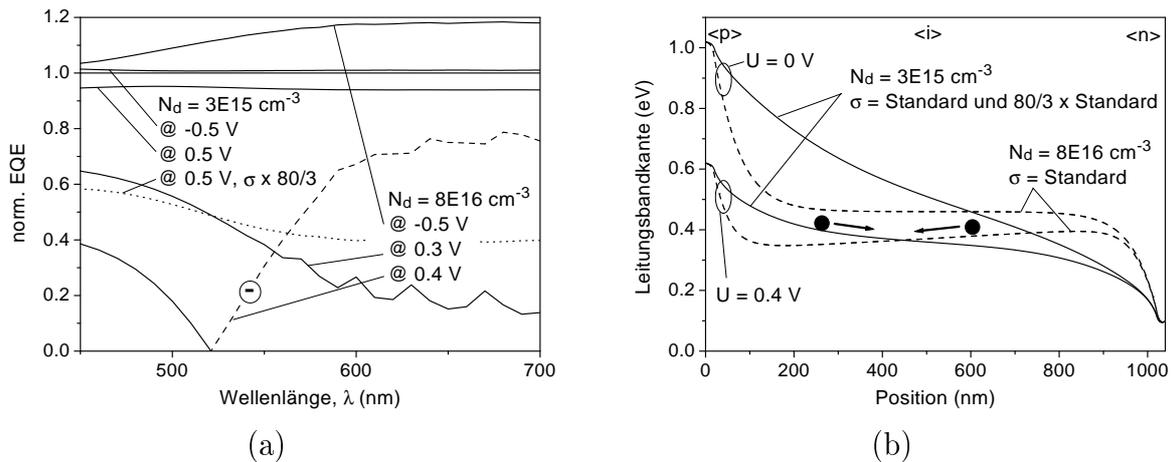


Abbildung 3.14.: Einfluss der Defektdichte auf die Extraktionseffizienz photogenerierter Ladungsträger: (a) Normierte Quanteneffizienz ($EQE(U)/EQE(0V)$): Die gestrichelte Linie symbolisiert den Vorzeichenwechsel der EQE. Die gepunktete Linie ist die normierte EQE(0.5 V für eine Defektdichte von $3E15 \text{ cm}^{-3}$ und einen Einfangsquerschnitt, der gegenüber dem üblichen Wert um den Faktor 27 vergrößert wurde. (b) Leitungsbandkanten bei verschiedenen Spannungen für Defektdichten von $N_d = 3E15$ und $8E16 \text{ cm}^{-3}$.

durch Raumladung z.T. wieder aufgehoben wird. Dies kommt in der normierten EQE für -0.5 V in Abb. 3.14(a) zum Vorschein. Die relative Zunahme beträgt rund 20% für Wellenlängen größer als 550 nm.

Für die kleineren Defektdichten ist die Extraktion aus der i-Schicht bei 0 V bereits nahezu vollständig, so dass die Zunahme der EQE bei -0.5 V nur gering ist. Die Verluste im kurzwelligen Bereich können jedoch nicht kompensiert werden (siehe Vgl. der EQE bei $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$ und $8E16 \text{ cm}^{-3}$ in Abb. 3.11(a)), da die zusätzliche Spannung in erster Linie in den Bereichen mit geringer Leitfähigkeit, also der i-Schicht abfällt. Daher kann in der vergleichsweise hochleitfähigen p-Schicht die Extraktion nicht wesentlich verbessert werden.

Zusammenfassung der Studie zur Quanteneffizienz Bei 0 V kann die Sammlung von photogenerierten Ladungsträgern gering bis sehr stark von der Defektdichte bestimmt sein. Dies hängt von dem Verhältnis der Rekombinationsrate zur Generationsrate ab und dem Einfluss der Raumladung auf den Potentialverlauf. Kommt es bei hoher Defektdichte zur Abschwächung des Feldes in der i-Schicht und zu Feldspitzen an der p/i Grenzfläche, so sinkt EQE im langwelligen Bereich und steigt im kurzwelligen Bereich. Ist die Rekombinationsrate nur aufgrund eines großen Einfangsquerschnitts erhöht, bleibt der Einfluss auf das elektrische Feld aus und EQE sinkt über den gesamten Spektralbereich.

Die Umkehrung des Photostroms kann bei großer Raumladung bereits bei Spannungen, die viel kleiner als das eingebaute Feld sind, auftreten. Bei Anlegen einer Sperrspannung kann die bei großer Raumladung geringe Extraktionswahrscheinlichkeit erhöht werden, da das bei 0 V nur unzureichend große E-Feld speziell über der i-Schicht vergrößert wird.

3.3.4. Quanteneffizienz der Silanserie

Mehrere Resultate aus dem vorangegangenen Paragraphen 3.3.3 wurden auch bei der EQE der Silanserie beobachtet. Dabei erscheint der Bereich mit kleinem SC in den Simulationen dem Bereich mit hoher Defektdichte zu entsprechen. Der starke Einbruch der EQE für $SC \leq 1.5\%$ (pin) bzw. 2.0% (nip) im langwelligen Spektralbereich ist dabei an erster Stelle zu nennen (Vgl. Abb. 3.11 und 2.11). Im Experiment wurde für diese Proben bei Anlegen einer Sperrspannung für $\lambda > 550\text{ nm}$ auch eine Verbesserung der Sammlung um 20% bzw. 25% festgestellt. Auch dies wurde in den Simulationen gesehen ($+18\%$, Vgl. Abb. 3.14 und 2.13(c)). Des Weiteren wurde eine negative EQE im Experiment als auch in der Simulation beobachtet (pin, $SC = 1.5\%$, Abb. 2.13(b)). Alle drei Effekte sind auf eine hohe Defektdichte ($> 1E16\text{ cm}^{-3}$) zurückzuführen. Neben der hinreichend großen Einfangsrate im Vergleich zur Generationsrate ist dabei der Aspekt der lokalisierten Raumladung besonders wichtig. Ob dies nun tatsächlich auf Defekte, Bandausläufer oder Hintergrunddotierung zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden. Resultate aus Materialuntersuchungen ergeben diesbezüglich kein eindeutiges Bild. PDS-Messungen (siehe Abb. 1.1) wurden bislang nicht quantitativ ausgewertet und lassen bislang keine Bestimmung der Urbachenergie und der Defektdichte zu. ESR Untersuchungen zeigen eine hohe Spindichte für geringes SC im Vergleich zu $SC = 5\%$, die, wenn man sie mit einer Defektdichte gleichsetzt, auch den erhöhten Dunkelstrom erklären kann, wie in Paragraph 3.3.2 gezeigt.

Die mit zunehmender Defektdichte parallel verlaufende Zunahme der EQE im kurzwelligen Spektralbereich wird jedoch bei der nip Silanserie nicht beobachtet. Grund dafür kann die im Experiment höhere Dotierung der p-Schicht sein, so dass die Verschiebung der elektrischen Feldspitze in die p-Schicht mit zunehmender Defektdichte nicht möglich ist.

3.3.5. Füllfaktor der Silanserie

Im vorangegangenen Paragraph 3.3.3 wurde bereits die spektral- und spannungsabhängige Sammlung von photogenerierten Ladungsträgern untersucht. Dabei wurde eine hohe Einfangsrate (durch hohe Defektdichte) als mögliche Ursache für die experimentell beobachteten Phänomene bei geringem SC herausgearbeitet. In diesem Paragraph wird die Diskussion der spannungsabhängigen Extraktion auf den für den normalen Solarzellenbetrieb wichtigen Punkt der maximalen Leistungsabgabe V_{MPP} bei AM1.5 Beleuchtung fokussiert (Brammer et al. 2001).

Abb. 2.9(b) gibt das typische Füllfaktorverhalten von Solarzellen wieder, deren Absorberschicht mit verschiedenem SC-Gehalt hergestellt wurden. Besonderes Augenmerk soll jetzt auf die beiden Bereiche $SC < 2\%$ (Regime I) und $2\% < SC < 5\%$ (Regime II) gelegt werden (Regime III wird in Paragraph 3.8 untersucht). Die beiden Bereiche unterscheiden sich darin, dass der FF im Bereich mit mittlerem SC relativ genau an dem durch Dunkelstrom und Serienwiderstand bestimmten Limit FF^* liegt. Für Solarzellen mit geringem SC liegt jedoch eine deutliche Abweichung vom Dunkellimit vor.

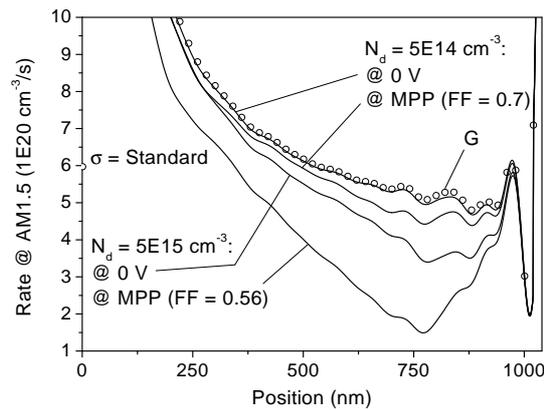


Abbildung 3.15.: Rekombinationsverluste unter AM1.5 Beleuchtung. Abgebildet ist die Differenz der Generationsrate und der Rekombinationsrate der photogenerated Ladungsträger ($G - (R(U, \text{hell}) - R(U, \text{dunkel}))$). Die Defektdichte wurde so gewählt, daß Simulation und Experiment bzgl. J_0 für $SC = 5\%$ und 1.5% übereinstimmen.

Abb. 3.15 gibt dazu eine mögliche Erklärung, die von einer unterschiedlichen Defektdichte für Regime I und Regime II ausgeht. Repräsentativ für die beiden Bereiche wurden die Solarzellen bei $SC = 5\%$ (maximaler Wirkungsgrad) und $SC = 1.5\%$ ausgesucht. Für die Simulationen wurde die Defektdichte so gewählt, dass der simulierte Sättigungsstrom J_0 mit dem experimentellen Wert jeweils übereinstimmt. Für $SC = 1.5\%$ ergab sich dadurch ein zehnmal größeres $v_{th}\sigma_C N_d$ als für $SC = 5\%$ (siehe dazu auch Abb. 3.9). Um die Rekombination der photogenerated Ladungsträger unter Vorwärtsspannung zu quantifizieren, wurde folgende Auswertung gewählt. Zuerst wurde die Rekombinationsrate unter Beleuchtung bei V_{MPP} bestimmt. Von dieser wurde dann die Rekombinationsrate bei V_{MPP} im Dunkeln abgezogen. Dadurch wird erreicht, dass die Rekombination von injizierten Ladungsträgern (Dunkelstrom) herausgerechnet wird und nur die Rekombination der zu extrahierenden photogenerated Ladungsträger übrigbleibt. Dies setzt voraus, dass z.B. die Umladung von Zuständen durch Beleuchtung keine wesentliche Auswirkung auf die Solarzeleigenschaften hat. Biaslichtabhängige EQE-Messungen und entsprechende Simulationsergebnisse sowie die $J_{SC}-V_{OC}$ Messungen aus Abb. 2.18 bestätigten, dass die Superposition von Dunkel- und Photostrom gültig ist. Diese Rekombinationsratendifferenz $\Delta R(V)$ wurde dann noch von der Generationsrate G subtrahiert, um die relativen Verluste pro Ortspunkt zu veranschaulichen. Der Wert $G - \Delta R(V)$ ist in Abb. 3.15 dargestellt. Für $SC = 5\%$ ist die Sammlung bei 0 V noch nahezu vollständig. Bei V_{MPP} treten durch die Verringerung des elektrischen Feldes über der i -Schicht geringe Verluste auf. Für $SC = 1.5\%$ ergeben sich bereits bei 0 V aufgrund der höheren Defektdichte merkbare Verluste, die dann bei V_{MPP} besonders groß werden. Dazu sind die entsprechenden Füllfaktoren angegeben, die relativ gut mit dem experimentellen Verhalten übereinstimmen (Abb. 2.9(b)).

Somit erscheint die Abweichung des unter Beleuchtung gemessenen Füllfaktors vom implizierten Wert FF^* im Bereich kleiner Silankonzentrationen auf eine hohe Defektdichte im Absorbermaterial zurückführbar zu sein.

3.3.6. Zusammenfassung

Für die $1\ \mu\text{m}$ dicke $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen ist den numerischen Simulationen zufolge der auch von der analytischen Diodentheorie vorhergesagte lineare Zusammenhang zwischen Defektdichte in der i-Schicht und Sättigungsstromdichte gegeben. Kontaktrekombination kommt bei kleinen Spannungen für $\mu\text{c-Si:H}$ Dioden nicht vor.

Die Spindichte und die Defektdichte, die aus den Simulationen bestimmt wurde, stimmt für $\text{SC} \leq 3\%$, relativ gut überein. Für $\text{SC} > 3\%$ ist die Abnahme in der Spindichte zu gering, um die Entwicklung der Sättigungsstromdichte mit zunehmendem SC erklären zu können. Somit kann die Spindichte nur begrenzt mit der Defektdichte gleichgesetzt werden, wenn gleichzeitig von einer konstanten intrinsischen Ladungsträgerdichte ausgegangen wird.

Oberhalb von $\text{SC} = 7\%$ scheinen die aus den Simulationen bestimmten Defektdichten zu klein bzw. die Lebensdauern zu groß zu sein. Grund dafür ist, dass sich aufgrund einer Vergrößerung der Bandlücke, wie PDS-Daten für $\mu\text{c-Si:H}$ nahe am Übergang zu amorphem Wachstum vermuten lassen, die intrinsische Ladungsträgerdichte reduziert.

Die Bestimmung der Lebensdauer mittels der analytischen Diodentheorie und numerischen Simulationen brachte eine relativ gute Übereinstimmung für den gesamten untersuchten SC-Bereich und im Vergleich zu anderen Si Technologien plausible Werte. Den numerischen Simulationen zufolge steigt die Lebensdauer von $0.2\ \text{ns}$ bei $\text{SC} = 1\%$ auf rund $30\ \text{ns}$ bei $\text{SC} = 5\%$ (pin) bzw. $\text{SC} = 6\%$ (nip) an. Grund für die Zunahme ist wahrscheinlich die Passivierung der Säulenoberflächen durch amorphe Phase (Rech 1999). Mit $30\ \text{ns}$ läge die Lebensdauer in den Absorberschichten der besten $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen ca. drei Größenordnungen unter der von guten multikristallinen Wafern.

Aus der Betrachtung der beleuchteten Solarzelle ergeben sich ebenso einige Indizien dafür, dass die Defektdichte der maßgebliche Faktor im Bereich kleiner SC ist. Der Einbruch der langwelligen Quanteneffizienz ist durch die bei hohen Defektdichten auftretende Abschirmung des eingebauten Feldes bedingt, so dass die in der i-Schicht generierten Elektron-Loch Paare nur eine geringe Feldkraft erfahren und ihre Rekombinationswahrscheinlichkeit groß ist ($\mu\tau E$ Produkt). Die Abschirmung des elektrischen Feldes verursacht auch bei Spannungen, die noch weit unter dem durch die dotierten Schichten eingebauten Potential liegen, eine Umkehr des Photostroms. Ebenso erscheint die verbesserte Extraktion bei negativen Spannungen durch die Raumladung verursacht zu sein. All dies sind Beobachtungen, die auch bei kleinem SC gemacht wurden. Der bei kleinem SC unter den implizierten Werten liegende Füllfaktor ist ebenso mit einer hohen Defektdichte erklärbar.

3.4. Intrinsische Ladungsträgerdichte

Die starke Variation von über drei Größenordnungen des Dunkelstroms mit dem Silan-gehalt war Anlass für die Untersuchungen in diesem Paragraphen. Es wird gezeigt, wie stark die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i innerhalb der Silanserie variieren müsste, um den Dunkelstrom und damit die Offene-Klemmen-Spannung von Solarzellen (Stiebig et al. (2000b), Brammer et al. (2000)), die Dunkelleitfähigkeiten sowie die Reflexion von Schichten der Silanserie zu erklären. Dies erfolgt mittels analytischer Ansätze als auch mit numerischen Simulationen.

3.4.1. Sättigungsstromdichte und Reflexion der Silanserie

Wie aus Gl. (1.27) zu sehen ist, können generell die effektiven Zustandsdichten an den Bandkanten und die Beweglichkeitsbandlücke n_i beeinflussen. In den folgenden Analysen wird die Beweglichkeitslücke als variabel angenommen, um eine Veränderung der intrin-sischen Ladungsträgerdichte n_i zu bewirken. Die Beweglichkeitslückenänderung ΔE_μ gilt daher als Maß für die Änderung von n_i . Die jeweiligen Daten bei geringem SC sind als Referenzwert für die Bestimmung von ΔE_μ definiert. Diese relative Betrachtung ist nötig, da keine absoluten Werte für die Beweglichkeitslücke existieren. Zur Evaluierung der mög-lichen Variation der intrinsischen Ladungsträgerdichte wurden vier Methoden angewandt, die im Folgenden vorgestellt werden:

Analytische Diodentheorie Für diese Untersuchungen werden Dioden untersucht, de-ren J_0 den Bereich von $1\text{E-}3$ bis $3\text{E-}8$ mA/cm^2 abdeckt. Wie Abb. 3.8 zeigt, beträgt Kon-taktrekombination für $J_0 < 1\text{E-}6$ mA/cm^2 bei 0.1 V bereits mehr als 20% , so dass hier ein $n = 1$ und $n = 2$ Strom-Spannungsverhalten berücksichtigt wird.

Es ergibt sich aus Gl. (1.33) für die Sättigungsstromdichte in driftkontrollierten Berei-chen ($n = 2$) und Gl. (1.27) für die intrinsische Ladungsträgerdichte folgender Zusammen-hang von ΔE_μ und J_0 :

$$\Delta E_\mu = 2kT \ln \left(\frac{J_0(SC = 2\%)}{J_0(SC)} \right) \quad (3.3)$$

Für eine Diode, deren Sättigungsstromdichte durch Rekombination im diffusionskon-trollierten Bereich ($n = 1$) bestimmt ist, gilt Gl. (1.30). Mit Gl. (1.27) folgt:

$$\Delta E_\mu = kT \ln \left(\frac{J_0(SC = 2\%)}{J_0(SC)} \right) \quad (3.4)$$

Numerische Bauelementsimulation Im Simulationsprogramm wurde die Beweglich-keitslücke so variiert, dass simuliertes und experimentelles $J_0(SC)$ übereinstimmen. An-schließend wurde hiervon die für $SC = 2\%$ gewonnene Bandlücke subtrahiert, um ΔE_μ zu bestimmen.

Dunkelleitfähigkeit Für die Dunkelleitfähigkeit ergibt sich aus Gl. (1.3) und Gl. (1.27):

$$\Delta E_{\mu} = 2kT \ln \left(\frac{\sigma_d(SC = 2\%)}{\sigma_d(SC)} \right) \quad (3.5)$$

Reflexion Die von Repmann (2000) bestimmten und in Abb. 2.15 dargestellten Reflexionskurven zeigen eine mit abnehmendem J_0 ansteigende Reflexion im langwelligen Bereich. Dies kann auf eine Zunahme der optischen Bandlücke hindeuten, da in einer $1 \mu\text{m}$ dicken $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht für $\lambda > 550 \text{ nm}$ Licht nicht vollständig absorbiert wird und daher die Solarzelle wieder verlässt. Da die Solarzellen von Repmann et al. (2000) in einer anderen Depositionsanlage und unter anderen Depositionsbedingungen abgeschieden wurden, sind die hier bislang genannten Werte für SC nicht direkt vergleichbar. Daher sind die Sättigungsstromdichten der Reflexionsmessungen mittels Abb. 2.8 in Werte für SC übertragen worden.

Die mögliche Änderung der optischen Bandlücke mit SC wurde mittels einer einfachen Betrachtung quantifiziert. Vorausgesetzt wird, dass sich eine Änderung der optischen Bandlücke in einer Verschiebung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ um ΔE_{opt} auswirkt und $\alpha(E)$ für verschiedene Proben identisch ist wenn sie gleiche Reflexion zeigen. Dazu wurden die Wellenlängen $\lambda(SC)$ bestimmt, bei der die Reflexion 0.2 beträgt. Dieser Wert wurde gewählt, um damit in dem Wellenlängenbereich von 650 bis 800 nm zu liegen, bei dem zum einen eine Veränderung der optischen Bandlücke für $1 \mu\text{m}$ dicke $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen feststellbar ist, da der Absorptionskoeffizient gering ist und somit Licht nach mehrmaligem Durchlaufen die Solarzelle wieder verlässt. Zum anderen vermeidet man damit den langwelligen Spektralbereich, in dem parasitäre Absorption in den ZnO Schichten die Reflexionskurven stark verringert ($\lambda > 800 \text{ nm}$, siehe Paragraph 2.1). Als weitere Näherung wird für dieses Verfahren vorausgesetzt, dass der Lichteinfang für den gewählten Wellenlängenbereich konstant ist. Als Referenzwert, zu dem die relative Bandlückenveränderung bestimmt wird, wurde die Solarzelle mit $J_0 = 1\text{E-}3 \text{ mA/cm}^2$ (entspricht $SC = 1.3\%$) gewählt. ΔE_{opt} kann dann folgendermaßen bestimmt werden.

$$\Delta E_{opt} = E_{opt}(SC) - E_{opt}(SC = 1.3\%) \approx hc \left(\frac{1}{\lambda(SC)} - \frac{1}{\lambda(SC = 1.3\%)} \right) \quad (3.6)$$

Ergebnisse Die mit diesen Verfahren berechneten Bandlückenänderungen sind in Abb. 3.16 als Funktion der Silankonzentration dargestellt. Die numerisch ermittelten Werte und die für Volumenrekombination ($n = 2$) bestimmten analytischen Werte stimmen gut überein. Die für Rekombination in diffusionskontrollierten Bereichen ($n = 1$) bestimmten Werte stellen eine untere Abschätzung dar, da sich J_0 hierfür mit n_i^2 ändert. Auch die aus den Dunkelleitfähigkeiten bestimmten Änderungen der Beweglichkeitslücke fügen sich gut in

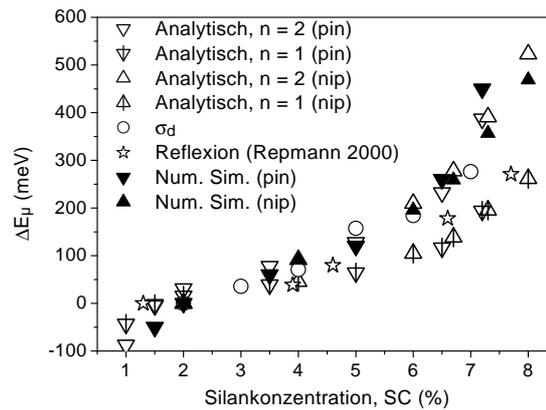


Abbildung 3.16.: Studie zur möglichen Veränderung der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i von $\mu\text{-Si:H}$ in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC . Mittels analytischer Lösungen und numerischer Simulation wurden die Sättigungsstromdichten der pin und nip Dioden und die Dunkelleitfähigkeit ausgewertet. Dargestellt ist auch die aus der Reflexion von Solarzellen bestimmte Veränderung der effektiven optischen Bandlücke.

die Werte der Bauelementanalyse ein. Demnach müsste die Beweglichkeitslücke vom hochkristallinen bis zum 'amorphen' Regime um rund 600 meV zunehmen, was bei Betrachtung der Beweglichkeitslücken von c-Si (1.12 eV) und a-Si:H (1.5 - 1.8 eV) physikalisch plausibel wäre. Folglich kann geschlossen werden, dass diese drei Methoden die These einer Änderung der Beweglichkeitslücke von $\mu\text{-Si:H}$ durch Variation des Silangehalts unterstützen. Die Änderung der optischen Bandlücke, die aus der Reflexion von Solarzellen bestimmt wurde, liegt diesem einfachen Analyseverfahren zufolge in einem ähnlichen Bereich.

3.4.2. Diskussion

Neben der eben gezeigten Studie gibt es weitere Indizien dafür, dass die Beweglichkeitslücke innerhalb der Silanserie nicht konstant ist. In Paragraph 3.3 wurde für den hochkristallinen Bereich die hohe Sättigungsstromdichte und die EQE im langwelligen Spektralbereich mit einer hohen Defektdichte erklärt. Dies ist nicht gänzlich widerspruchsfrei zu Kenndaten einer pin Solarzelle mit $SC = 2\%$. Sie zeigt eine relativ hohe Sättigungsstromdichte von $6.6\text{E-}6 \text{ mA/cm}^2$, hat aber nicht die für diese hohe Sättigungsstromdichte typische geringe EQE im langwelligen Spektralbereich (siehe EQE der pin Solarzelle mit $SC = 1.5\%$ und $J_0 = 4\text{E-}4 \text{ mA/cm}^2$ in Abb. 2.11(a)). Zudem beträgt die Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte dieser Solarzelle nur 0.39 eV (Paragraph 2.3.1). Dies unterstreicht, dass neben der Defektdichte auch n_i zur Veränderung des Dunkelstroms innerhalb der Silanserie beitragen könnte. Wie in Paragraph 3.3.2 erwähnt, könnte damit auch die Abweichung der Spindichte von der aus der Sättigungsstromdichte bestimmten Defektdichte erklärt werden.

Eine im Vergleich zu c-Si höhere intrinsische Ladungsträgerdichte könnte durch eine Vergrößerung der Zustandsdichte an den Bandkanten hervorgerufen werden. Als möglicher

Grund hierfür ist ein stark verspanntes Material denkbar. Ellipsometriemessungen scheinen dies zu bestätigen (Kyung et al. 2001).

Zur Vergrößerung der elektrischen Bandlücke werden oft size-Effekte als mögliche Gründe für die vom kristallinen Silizium abweichende Beweglichkeitslücke diskutiert. So spekulieren Bae und Fonash (1999), ob das Auftreten von Lumineszenz bei 1.4-1.6 eV in der geringen Korngröße begründet liegt. Weitere Arbeiten hierzu wurden von Lucovsky et al. (1992), Xu et al. (1995), Han et al. (2000) und Delley und Steigmeier (1993) vorgenommen.

Generell fehlen zu diesem Thema jedoch noch detaillierte Untersuchungen, so dass die These einer veränderlichen intrinsischen Ladungsträgerdichte und ihre Bedeutung für die Silanserie nicht eindeutig belegt ist. Einzig für den Bereich oberhalb von $SC = 6\%$ kann aufgrund der PDS-Messungen geschlossen werden, dass hier die Bandlücke oberhalb von 1.1 eV liegt (siehe Abb. 1.1). Dies muss mit der Einschränkung versehen werden, dass mit PDS die effektive optische Bandlücke bestimmt wird, jedoch nicht die für den Ladungsträgertransport entscheidende energetische Lage.

3.4.3. Zusammenfassung

In diesem Paragraph wurde untersucht, ob die mit ansteigender Silankonzentration beobachtete Verringerung der Sättigungsstromdichte bzw. Abnahme der Dunkelleitfähigkeit prinzipiell durch eine abnehmende intrinsische Ladungsträgerdichte n_i erklärbar ist. Dies wurde in analytischer Form als auch mit numerischen Simulationen anhand einer variablen Beweglichkeitslücke untersucht. Die Analysen zeigen, dass eine Zunahme der Beweglichkeitslücke vom hochkristallinen Bereich bis zum Einsetzen amorphen Wachstums um rund 600 meV die beobachteten Transportphänomene erklären würde. Dies ist in Anbetracht der Beweglichkeitslücken von 1.1 eV für c-Si und > 1.5 eV für a-Si:H ein physikalisch plausibler Wert.

Die mit zunehmendem SC ansteigende Reflexion von Solarzellen im langwelligen Spektralbereich lässt sich unter Annahme einer zunehmenden optischen Bandlücke interpretieren. Der Verlauf der optischen Bandlücke als Funktion der Silankonzentration ähnelt dem der Beweglichkeitslückenänderung.

Zusätzlich zu den in diesem Paragraph speziell untersuchten Phänomenen gibt es anhand der Quanteneffizienz, der Lebensdauer, der Spindichte und der Aktivierungsenergie von J_0 weitere experimentelle Indizien dafür, dass die intrinsische Ladungsträgerdichte unter Veränderung der Silankonzentration nicht konstant ist. Für $SC > 6\%$ zeigen die PDS Messungen eine deutliche Zunahme der optischen Bandlücke, die, falls sie mit der Beweglichkeitslückenänderung übereinstimmt, die geringe Sättigungsstromdichte in diesem Bereich erklären würde.

3.5. Bandausläufer

Bandausläufer haben für monokristallines Si aufgrund der sehr geringen Urbachenergie von 10 meV nahezu keine Bedeutung. In multikristallinem Si liegen Bandausläufer an den Korngrenzen vor, die den elektrischen Transport beeinflussen. Bandausläufer beeinflussen die Eigenschaften von pin Dioden auf der Basis von amorphem Si durch Raumladungseffekte und durch eine Verringerung der effektiven Beweglichkeit mittels temporären Einfangs. Inwieweit Bandausläufer experimentelle Beobachtungen an $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden erklären können, soll in diesem Paragraph untersucht werden.

Abb. 3.17(a) gibt die untersuchten Zustandsdichten in der Bandlücke der i-Schicht wieder. Die in dieser Arbeit üblicherweise angenommene Urbachenergie des kristallinen Siliziums $E_0 = 10 \text{ meV}$ (durchgezogene Linie) wurde um den Faktor 4 vergrößert (gestrichelte Linie - ein vergleichbarer Wert wurde von Saito et al. (2001) für hocheffiziente $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen bestimmt). Dabei wurde wie beim amorphen Silizium und in Korngrenzen in multikristallinem Silizium davon ausgegangen, dass die Bandausläufersteigung an der Valenzbandkante halb so groß ist wie die an der Leitungsbandkante (Werner 1989). Eine weitere Vergrößerung von E_0 wurde nicht untersucht, da sonst die Bandausläuferzustandsdichte die der Defekte übersteigt und somit physikalisch keinen Sinn bereiten würde. Zudem ist zu erwähnen, dass E_0 als räumlich konstant angenommen wurde und sich die Beweglichkeitslücke durch Vergrößerung von E_0 in den Simulationen nicht verringert. Die Studie wurde zudem auf die Defektdichte von $3\text{E}15 \text{ cm}^{-3}$ beschränkt, da für Material mit kleinerer Defektdichte auch von einer geringen Dichte an lokalisierten Zuständen nahe den Bandkanten ausgegangen werden kann.

Hinsichtlich einer Erklärung mittels Bandausläufern werden die charakteristischen Eigenschaften von Solarzellen des hochkristallinen Depositionsbereichs (geringes SC) untersucht.

3.5.1. Simulation der Dunkelkennlinien

Abb. 3.17(b) gibt die beiden Dunkelkennlinien für die übliche und vierfache Urbachenergie wieder. Die Sättigungsstromdichte J_0 bleibt nahezu konstant, jedoch spalten die Dunkelkennlinien unter Vorwärtsspannungen mit zunehmender Bandausläufersteigung gering auf.

Zur Erklärung des Dunkelkennlinienverhaltens soll zunächst auf die Raumladungsverteilung durch lokalisierte Zustände (ohne ionisierte Dotieratome), dargestellt in Abb. 3.18(a), eingegangen werden. Aufgrund der zunehmenden Anzahl an lokalisierten Zuständen, die von Löchern besetzt werden können, nimmt die positive Raumladung nahe der p/i Grenzfläche zu. Gleiches gilt mit umgekehrtem Vorzeichen für die i/n Grenzfläche, jedoch aufgrund der um den Faktor 2 kleineren Bandausläufersteigung in geringerem Maße. Die Auswirkung auf den Bandkantenverlauf ist in Abb. 3.18(b) dargestellt. Die Raumladung an den Grenzflächen zu den dotierten Schichten schirmt das elektrische Feld ab, so dass mit abnehmender Bandausläufersteigung die Bandkantensteigung nahe der dotierten Schichten

3. Simulation und Analyse von mikrokristallinen Si Solarzellen

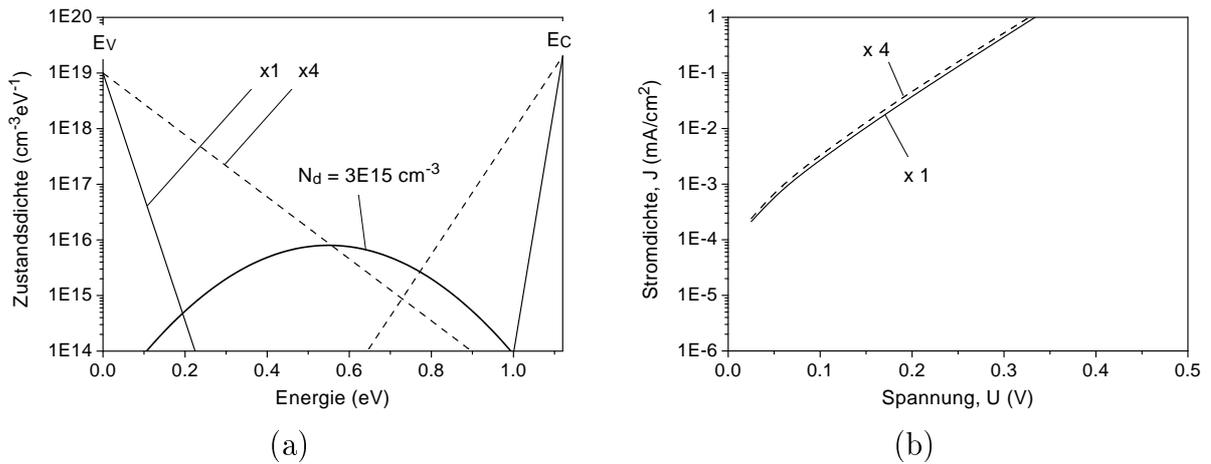


Abbildung 3.17.: (a) Zustandsdichte in der Bandlücke und (b) Dunkelkennlinien für die übliche ($x1$) und vierfache ($x4$) Urbachenergie bei einer Defektdichte von $3\text{E}15 \text{ cm}^{-3}$.

vergrößert und in der i-Schicht verkleinert wird. Aufgrund der Asymmetrie der Bandausläufer liegt das Ferminiveau näher an der Leitungsbandkante als an der Valenzbandkante. Deshalb kommt es mit abnehmender Bandausläufersteigung zu einer Verringerung von Löchern in der i-Schicht (Abb. 3.19(a)). Folglich nimmt die Volumenrekombinationsrate dort ab (Abb. 3.19(b)). Die Minoritätsträgerdichten in der Nähe der dotierten Schichten nimmt jedoch zu, so dass dort auch die Rekombinationsrate ansteigt. Es erfolgt also sowohl eine Reduzierung des Hochinjektionscharakters (HLI) durch die Abnahme von R in der i-Schichtmitte als auch eine Betonung des Niedriginjektionscharakters (LLI) durch die Zunahme von R an den Grenzflächen. Dies verursacht die Abnahme des Idealitätsfaktors in Abb. 3.17(b) (für die Begriffe 'HLI' und 'LLI' sei auf die Paragraphen 1.2.2 und 3.7.2 sowie auf den Anhang A verwiesen).

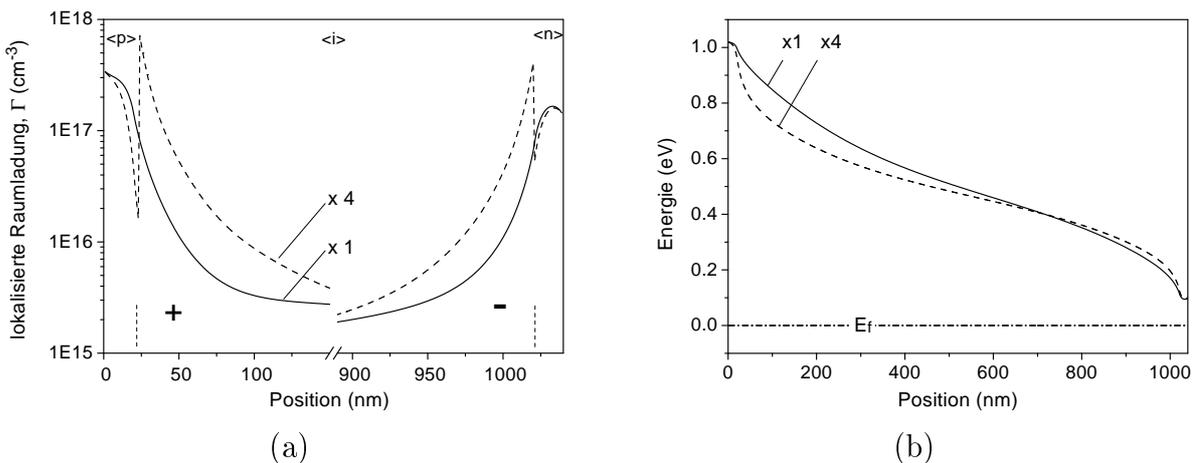


Abbildung 3.18.: (a) Ortsfeste Raumladung durch Defekte und Bandausläufer und (b) Leitungsbandkantenverlauf bei einer angelegten Spannung von $U = 0 \text{ V}$ für die übliche ($x1$) und vierfache ($x4$) Urbachenergie.

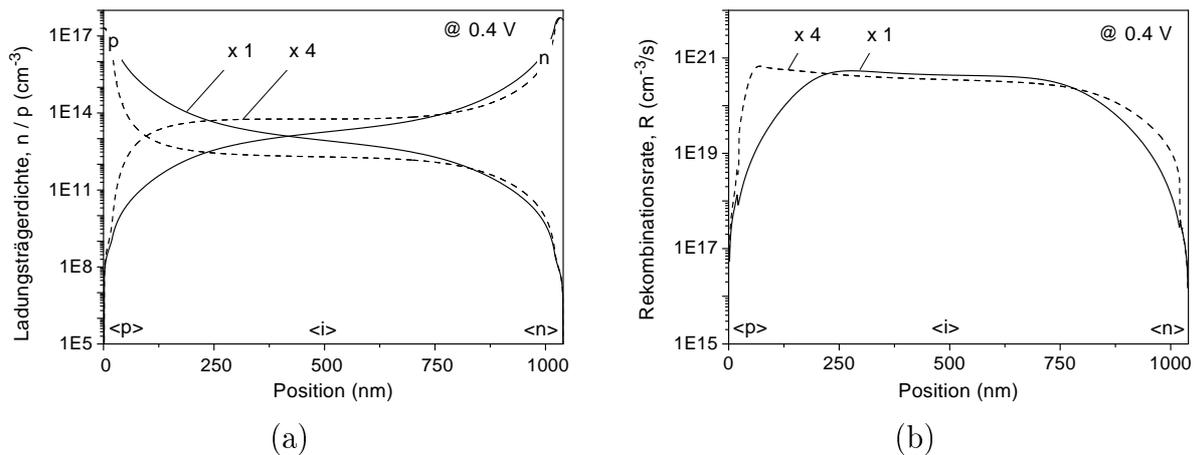


Abbildung 3.19.: (a) Ladungsträgerdichten und (b) Volumenrekombinationsrate R bei einer angelegten Spannung von $U = 0.4 \text{ V}$ für die übliche ($x1$) und vierfache ($x4$) Urbachenergie.

3.5.2. Simulation der beleuchteten Solarzelle

In Abb. 3.18(b) ist zu sehen, dass mit abnehmender Bandausläufersteigung die Steigung der Bandkante in der i-Schichtmitte und damit das elektrische Feld abnimmt. Gleichzeitig nimmt das elektrische Feld an den Grenzflächen zu den dotierten Schichten zu. Grund dafür ist die Abschirmung des elektrischen Feldes durch die Ladung in den Bandausläufern. Der Verlauf des elektrischen Feldes bei noch flacheren Bandausläufern ($E_0 > 40 \text{ meV}$) wäre somit vergleichbar mit dem Fall einer hohen Defektdichte (Abb. 3.12(a)) oder starker n-Dotierung der Absorberschicht (Abb. 3.21(a)). Dadurch ist auch die Extraktionswahrscheinlichkeit von photogenerierten Ladungsträgern sehr ähnlich. In allen drei Fällen nimmt die EQE im langwelligen Spektralbereich ab und im kurzwelligen Bereich zu, wie dies in Abb. 3.11(a) gezeigt ist.

3.5.3. Diskussion

Flache Bandausläufer erscheinen im Bereich des hochkristallinen Wachstums deshalb plausibel, da, wie in Paragraph 3.4 gezeigt, in diesem Bereich auch eine erhöhte intrinsische Ladungsträgerdichte in Betracht gezogen werden muss. Letztere kann durch eine Zunahme der Zustandsdichte an den Bandkanten hervorgerufen sein. Somit erscheint auch eine parallel dazu verlaufende Verringerung der Bandausläufersteigung in diesem Bereich wahrscheinlich.

Aufgrund einer Modifikation der Zustandsdichten im Bereich der Bandkanten könnten die wesentlichen Effekte im hochkristallinen Bereich (geringes SC) verursacht werden. Dazu gehört die Abnahme der EQE im langwelligen Spektralbereich, die durch eine Abschirmung des Feldes aufgrund von sehr flach verlaufenden Bandausläufern ($E_0 > 40 \text{ meV}$) verursacht sein könnte (siehe Abb. 2.11(a) und 2.12(a)). Die hohe Sättigungsstromdichte (und das dadurch bedingte geringe V_{OC}) sowie die hohe Dunkelleitfähigkeit wären durch eine hohe

Zustandsdichte im Bereich des freien Ladungsträgertransports erklärbar (Paragraph 3.4 und Abb. 1.3).

Als alternative oder überlagerte Gründe können im hochkristallinen Bereich jedoch auch eine hohe Defektdichte (bzgl. EQE und J_0), eine Verschiebung des Fermi-niveaus (bzgl. EQE und der Dunkelleitfähigkeit) oder eine hohe Beweglichkeit (bzgl. der Dunkelleitfähigkeit) vorliegen.

Die mit zunehmender Bandausläufersteigung leichte Abnahme des Idealitätsfaktors ist zu gering, um sie mit experimentellen Dunkelkennlinien der Silanserie zu korrelieren.

3.5.4. Zusammenfassung

Flache Bandausläufer verursachen durch die in ihnen gespeicherte Raumladung eine Bandverbiegung an den Grenzflächen zu den dotierten Schichten. Dies bewirkt bezüglich der Dunkelkennlinien eine (geringe) Abnahme des Idealitätsfaktors aufgrund einer Zunahme der Dichte an freien Elektronen und damit der Rekombinationsrate in der Nähe der p-dotierten Schicht. Bezüglich der beleuchteten Solarzelle bewirkt die Bandverbiegung nahe der dotierten Schichten eine geringere Extraktionswahrscheinlichkeit für in der i-Schichtmitte generierte Elektron-Loch Paare. Dies könnte bei Vorhandensein von sehr flachen Bandausläufern ($E_0 > 40$ meV) die geringe Quanteneffizienz im langwelligen Spektralbereich für geringe Silankonzentration, dem hochkristallinen Depositionsregime, erklären. Die mit flachen Bandausläufern evtl. einhergehende Zunahme der freien Ladungsträgerdichte kann zudem die hohe Leitfähigkeit und Sättigungsstromdichte für diesen Depositionsbereich erklären.

3.6. Dotierung der Absorberschicht

Der Grund für diese Studie war die oft angeführte Hintergrunddotierung der nominell intrinsischen $\mu\text{c-Si:H}$ Schichten. (Meier et al. (1996), Finger et al. (1998)). Daher wird in diesem Paragraphen die prinzipielle Auswirkung einer n-Dotierung der Absorberschicht auf die Dunkel- und Hellcharakteristik einer $1\ \mu\text{m}$ dicken Diode untersucht. Die übliche p-i-n Konfiguration wurde in den Simulationen folglich durch eine p-n⁻-n Konfiguration ersetzt. Eine weitere Motivation für diese Studie war, ob durch die Realisierung einer diffusions- statt einer driftkontrollierten Solarzelle eine Verbesserung der Solarzellenparameter zu erreichen ist. Tab. 3.3 fasst die wichtigsten Eingangsparameter dieser Studie zusammen.

N_D^i (cm ⁻³)	0	1E14	1E15	1E16	1E17
N_d (cm ⁻³)	1E14	3E15			
φ_p, φ_n (meV)	100				
μ_e (cm ² (Vs) ⁻¹)	100				

Tabelle 3.3.: Dotierungen der Absorberschicht N_D^i , die im Hinblick auf ihre Auswirkung auf die p-i-n Diodecharakteristik bei verschiedenen Defektdichten N_d untersucht wurden (μ_e = Elektronenbeweglichkeit, φ_p/φ_n = Kontaktpotentiale der p-/n-Schicht).

3.6.1. Simulation der Dunkelkennlinie

Ausgangspunkt zur Betrachtung der elektrischen Eigenschaften von pin Dioden mit einer Absorberschichtdotierung N_D^i sind wieder die Dunkelkennlinien. Abb. 3.20 zeigt diese für variiertes N_D^i für eine gegebene Defektdichte von (a) $N_d = 1\text{E}14$ und (b) $N_d = 3\text{E}15\ \text{cm}^{-3}$. Zur Orientierung sind Kennlinien mit Idealitätsfaktoren von $n = 1$ und 2 eingezeichnet. Zwei wesentliche Effekte sind auszumachen.

- (1) Für beide Defektdichten wird die Sättigungsstromdichte J_0 merklich verringert, wobei sich dies für die größere Defektdichte stärker auswirkt.
- (2) Mit zunehmendem N_D^i wird n unter großer Vorwärtsspannung verringert.

Die Ursachen hierfür werden im Folgenden aufgezeigt.

(1) Verringerung von J_0 In Abb. 3.21(a) ist der Verlauf der Leitungsbandkante in Abhängigkeit von N_D^i für $N_d = 3\text{E}15\ \text{cm}^{-3}$ wiedergegeben. Für kleine und mittlere N_D^i wird der Bandkantenverlauf und damit das elektrische Feld als Gradient des Leitungsbandkantenverlaufs nur geringfügig verändert. Für $N_D^i \geq 1\text{E}16\ \text{cm}^{-3}$ und damit $N_D^i > N_d$ verläuft die Leitungsbandkante über weite Bereiche der i-Schicht jedoch sehr flach und das elektrische Feld nimmt nahe der p-Schicht sehr stark zu. Bei $N_d = 1\text{E}14\ \text{cm}^{-3}$ erfolgt die

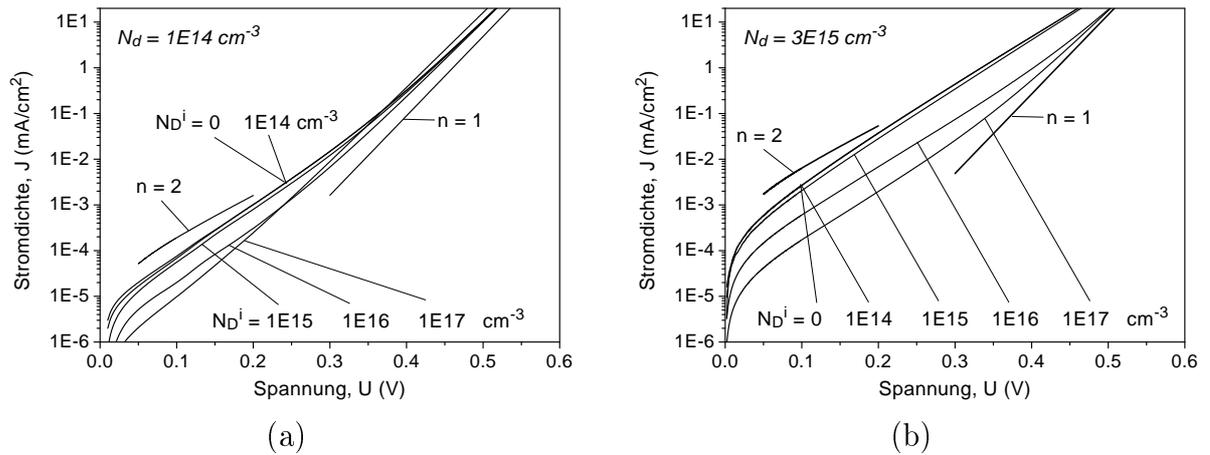


Abbildung 3.20.: Simulierte Dunkelkennlinien für pin Dioden mit variierter Hintergrunddotierung N_D^i in der i -Schicht (Angaben in cm^{-3}) bei einer Defektdichte von (a) $N_d = 1E14$ und (b) $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$.

Abflachung der Bandkante bereits bei $1E15 \text{ cm}^{-3}$ (nicht gezeigt). Grund für die Abflachung ist die durch die Dotierung N_D^i vorgegebene Ladungsträgerdichte. Diese wirkt sich auch entscheidend auf die Volumenrekombinationsrate R aus, die in Abb. 3.21(b) gezeigt wird. Bei kleiner und mittlerer Absorberschichtdotierung N_D^i rekombinieren die injizierten Elektronen und Löcher vorrangig in der Mitte des Absorbers, wie dies typischerweise für eine pin Diode erwartet wird. Bei hohem N_D^i ändert sich das Rekombinationsprofil deutlich. In Bereichen eines horizontalen Bandkantenverlaufs ist die Löcherdichte stark verringert. Folglich limitieren die Löcher die Rekombination. Das Maximum der Rekombinationsrate verlagert sich hin zu Bereichen, in denen die Löcherdichte ähnlich groß der Elektronendichte ist, also in den Übergangsbereich zwischen p -Schicht und n^- -Schicht der pn^-n Diode (Vergleichbares bewirkt eine Verschiebung der Defektlage aus der Bandmitte in Richtung Leitungsband, siehe Paragraph 3.2). Da die Verarmungszone von 1000 nm ($N_D^i = 0 \text{ cm}^{-3}$) auf rund 100 nm ($N_D^i = 1E17 \text{ cm}^{-3}$) verringert wurde, sinkt das Integral über die Rekombinationsrate und damit die Sättigungsstromdichte J_0 entsprechend um eine Größenordnung. Somit ist die Abnahme von J_0 mit zunehmendem N_D^i auf die Verarmung an Löchern in der Absorberschicht zurückführbar.

(2) Abnahme von n Die Zunahme der Dunkelkennliniensteigung, d.h. die Abnahme von n , wird anhand von Abb. 3.22 verständlich. In Abbildung (a) sind die Elektronen- und Löcherströme bei 0.4 V für $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$ abgebildet, in Abbildung (b) ist das Verhältnis vom Volumenrekombinationsstrom J_V zum Gesamtstrom J dargestellt. Der Volumenrekombinationsstrom ist gemäß Gl. (1.26) bestimmt worden.

Bis zu einer Absorberschichtdotierung von $1E15 \text{ cm}^{-3}$ sind im Vergleich zum undotierten Fall die Elektronen- und Löcherströme kaum verändert. Der nach links gerichtete Elektronenstrom wird ungefähr in der i -Schichtmitte vom nach rechts gerichteten Löcherstrom abgelöst. Die 'Übergabe der Ladung' erfolgt durch Rekombination (siehe Rekombinations-

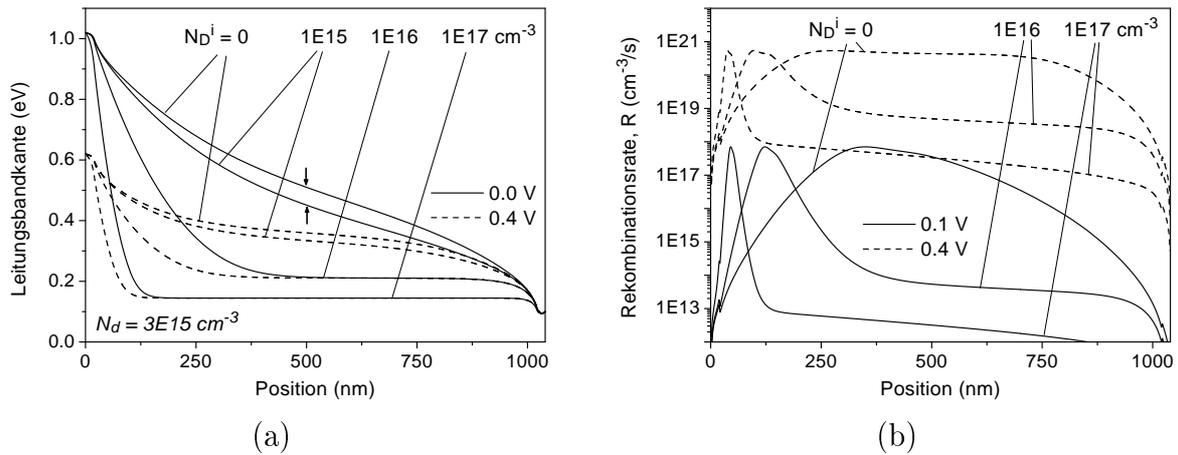


Abbildung 3.21.: (a) Leitungsbandkantenverlauf und (b) Volumenrekombinationsrate im Dunkeln in Abhängigkeit von der Absorberschichtdotierung N_D^i für eine angelegte Spannung von 0 V und 0.4 V ($N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$).

profil in Abb. 3.21(b)). Der Elektronenstrom in der p-Schicht ist sehr gering. Folglich ist das Verhältnis J_V / J nahe 1 (weiße Dreiecke).

Für $N_D^i = 1E16 \text{ cm}^{-3}$ liegt der Übergabepunkt der Ladung ($j_e = j_h$) zwar noch in der i-Schicht, jedoch fließen viele Elektronen noch weiter an den Metall/p-Kontakt, so dass rund 20 % des Gesamtstroms von Elektronen getragen wird, die erst am ohmschen Kontakt rekombinieren. Für $N_D^i = 1E17 \text{ cm}^{-3}$ findet im eigentlichen Sinne keine Übergabe der Ladung von Elektronen auf Löcher statt, da für die komplette Diode der Gesamtstrom mehrheitlich von Elektronen getragen wird ($j_e > j_h$ für jeden Ortspunkt). Daher beträgt der Anteil des Volumenrekombinationsstroms nur noch 30 %, während 70 % des Stromflusses durch Kontaktrekombination zustande kommt.

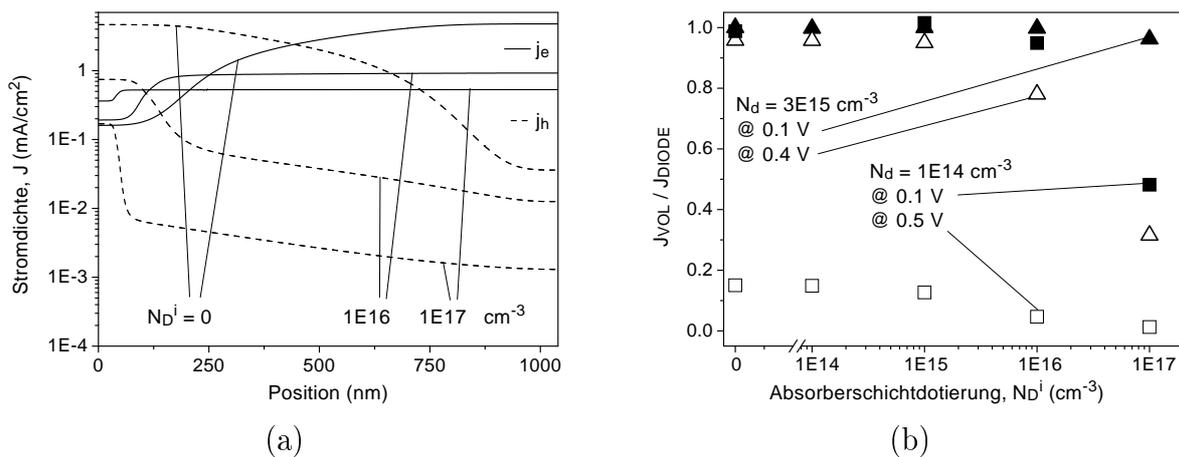


Abbildung 3.22.: (a) Elektronen- und Löcherströme bei 0.4 V für variierte Absorberschichtdotierung N_D^i ($N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$). (b) Verhältnis des Stroms durch Volumenrekombination J_V und des Gesamtstroms J für Dioden mit $N_d = 1E14$ und $3E15 \text{ cm}^{-3}$ bei 0.1 V und 0.4 bzw. 0.5 V (nahe V_{OC}).

In Abb. 3.22(b) ist J_V/J auch für die kleine Defektdichte $N_d = 1\text{E}14\text{ cm}^{-3}$ angegeben. Bei 0,1 V ist für $N_d = 3\text{E}15\text{ cm}^{-3}$ der Strom selbst bei größter Absorberschichtdotierung noch durch J_V bestimmt. Hingegen ist bei $N_d = 1\text{E}14\text{ cm}^{-3}$ bei großem N_D^i ein bedeutender Anteil an Kontaktrekombination zu sehen. Bei 0,5 V ist die Diode in erster Linie durch Kontaktrekombination bestimmt, da $J_V/J < 20\%$.

Aus dem Vergleich der Steigung der Dunkelkennlinien in Abb. 3.20 mit dem Verhältnis von J_V/J kann geschlossen werden, dass Kontaktrekombination der Grund für den Anstieg der Dunkelkennliniensteigung ist. Im Verhältnis von J_V/J spiegelt sich also der Idealitätsfaktor n wieder. Ist J_V/J groß, so beobachtet man einen Idealitätsfaktor nahe 2. Ist J_V/J hingegen klein, so wird die Kennlinie steiler, d.h. n liegt nahe 1. Dies ist im Einklang mit der analytischen Diodentheorie, die Kontaktrekombination mit $n = 1$ beschreibt (siehe Paragraph 1.2.2, Anhang A oder Green (1999)).

3.6.2. Simulation der beleuchteten Solarzelle

Nach der Untersuchung der Dunkelkennlinien, bei der die wesentlichen Veränderungen durch die Absorberschichtdotierung auf das elektrische Feld, die Rekombinationsrate und den Elektronenfluss beschrieben wurden, sollen nun die Auswirkungen auf die Hellkennlinien gezeigt werden.

Die starke Veränderung des elektrischen Feldverlaufs (Abb. 3.21(a)) wirkt sich deutlich auf die Extraktion von photogenerierten Ladungsträgern aus. Die Verringerung des elektrischen Feldes in der *i*-Schicht bewirkt eine Reduzierung der EQE für langwelliges Licht, welches homogen in der *i*-Schicht absorbiert wird. Hingegen steigt die EQE im kurzwelligen Bereich, da hier eine Felderhöhung mit zunehmender Absorberschichtdotierung stattfindet. Dieses Verhalten ist sehr ähnlich mit dem in Abb. 3.11(a) dargestellten Fall. Dort wurde die Defektdichte variiert, die eine ähnliche Veränderung des elektrischen Feldes (Abb. 3.12(a)) bewirkt.

Als Folge einer Dotierung der Absorberschicht verändern sich die Hellkennlinienparameter, die in Abb. 3.23 dargestellt sind. Die Entwicklung von V_{OC} ergibt sich für beide Defektdichten direkt aus dem Verhalten des Dunkelstroms. Gleiches gilt für den FF. Die bzgl. der EQE bereits schon angesprochene Verschlechterung der Extraktion durch zunehmende Absorberschichtdotierung führt zu einer Abnahme von J_{SC} . Das Produkt dieser einzelnen Parameter führt bis zu $N_D^i = 1\text{E}15\text{ cm}^{-3}$ ($N_d = 1\text{E}14\text{ cm}^{-3}$) bzw. $N_D^i = 1\text{E}16\text{ cm}^{-3}$ ($N_d = 3\text{E}15\text{ cm}^{-3}$) zu einem nahezu unveränderten Wirkungsgrad. Oberhalb dieser Werte nimmt der Wirkungsgrad deutlich ab.

3.6.3. Diskussion

Silanserie Bei Vergrößerung der Silankonzentration wurde festgestellt, dass die Dunkelleitfähigkeit und J_0 abnimmt (siehe Abb. 1.3 und 2.8). Da das Verhalten der Dunkelleitfähigkeit mit einer (unbeabsichtigten) Dotierung in Zusammenhang gebracht werden

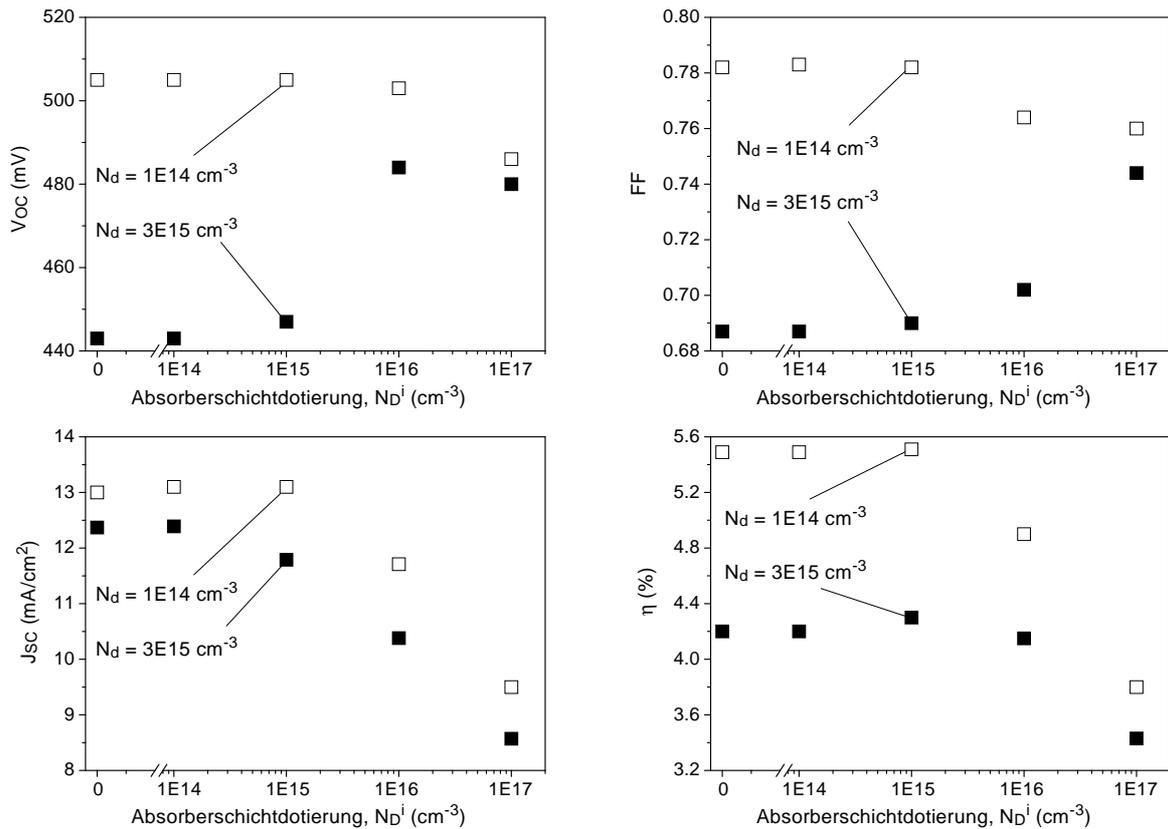


Abbildung 3.23.: Simulierte Hellkennlinienparameter für variierte Absorberschichtdotierung N_D^i bei gegebener Defektdichte von $N_d = 1E14$ und $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$.

kann, soll hier abgeschätzt werden, inwieweit dies im Einklang mit dem Diodenverhalten, speziell J_0 , zu bringen ist. Generell wurde in diesem Paragraphen festgestellt, dass eine Zunahme der Hintergrunddotierung eine Abnahme von J_0 bewirkt, so dass also die Dunkelleitfähigkeit und die Sättigungsstromdichte ein entgegengesetztes Verhalten bzgl. einer Verschiebung des Fermi-niveaus zeigen. Bei einer geringen Dotierung der Absorberschicht wird J_0 jedoch nur geringfügig verändert. Dies wird am Beispiel von $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$ und $N_D^i \leq 1E15 \text{ cm}^{-3}$ untersucht.

Wie in Abb. 3.21(a) zu sehen ist, bewirkt die Dotierung von $1E15 \text{ cm}^{-3}$ eine geringe Veränderung des Leitungsbandkantenverlaufs in der Absorbermitte um rund 50 meV (markiert durch die beiden Pfeile). Dies würde zu einer um den Faktor $\exp(q(kT)^{-1} \cdot 50 \text{ meV}) \approx 7$ größeren Leitfähigkeit führen. Da gleichzeitig jedoch die Sättigungsstromdichte und die Extraktionswahrscheinlichkeit nur geringfügig abnehmen, könnte somit die Dunkelleitfähigkeit um fast eine Größenordnung variieren, ohne dass dies anhand der Solarzeleigenschaften festgestellt werden könnte. Somit könnte die Abnahme der Dunkelleitfähigkeit für $SC < 5\%$ im Einklang mit den Solarzeleigenschaften auf eine Reduzierung der Hintergrunddotierung zurückgeführt werden. Die Variation der Sättigungsstromdichte könnte,

wie in Paragraph 3.3.2 und Paragraph 3.4.1 gezeigt, mittels einer veränderlichen Defektdichte oder intrinsischen Ladungsträgerdichte erklärt werden.

Als möglicher Grund für die mögliche Hintergrunddotierung wird zumeist der hohe Anteil an Sauerstoff angeführt. Die Bandkantenverbiegung an Si Oberflächen (innere Oberflächen der Säulenstruktur oder Schichtoberflächen), die abhängig ist von der Terminierung (etwa durch Wasserstoff) und damit auch von den Depositionsbedingungen, könnte ebenso zu einer Änderung der Leitfähigkeit führen.

Kontaktrekombination Bergmann et al. (1998) simulierte ebenfalls die Auswirkung einer Dotierung der Absorberschicht dünner kristalliner Si Solarzellen und kam zu dem Resultat, dass Dotierung den Wirkungsgrad deutlich um 60 % verbessert. In der vorliegenden Arbeit wurde hingegen festgestellt, dass keine wesentliche Verbesserung des Wirkungsgrades durch Dotierung des Absorbers möglich ist (unter den hier verwendeten Randbedingungen). Diese unterschiedlichen Aussagen sind durch eine andere Wahl der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S bedingt. Während Bergmann et al. in den Simulationen S zu 10 bzw. 100 cm/s wählte (20 cm/s entspricht einer sehr guten Oberflächenpassivierung wie sie z.B. von Lauinger et al. (1996) durch PECVD-SiN erreicht wird), ist sie in den hier gezeigten Simulationen aufgrund des ganzflächigen ohmschen Kontakts bei den üblichen $\mu\text{c-Si:H}$ Dünnschichtsolarzellen quasi unendlich (siehe Gl. (1.23)). Folglich ist die in der vorliegenden Arbeit gefundene Limitierung durch Kontaktrekombination bei der Arbeit von Bergmann et al. aufgehoben und ermöglicht somit eine wesentliche Wirkungsgradsteigerung.

3.6.4. Zusammenfassung

Die Erhöhung der n-Typ Dotierung in der Absorberschicht ermöglicht die Reduzierung der Sättigungsstromdichte J_0 durch eine Verminderung der Volumenrekombination aufgrund einer mit der Dotierung einhergehenden Verarmung an Löchern. Gleichzeitig nimmt der Anteil an Kontaktrekombination zu und die Extraktionswahrscheinlichkeit wird aufgrund der Abnahme des elektrischen Feldes verringert. Bezüglich des Wirkungsgrads kompensieren sich diese Effekte unter den hier verwandten Randbedingungen, so dass durch eine Absorberschichtdotierung keine Verbesserung der Solarzelleneigenschaften erzielt werden kann.

Für den kristallinen Depositionsbereich der Silanserie (Regime I und II, siehe Abb. 1.2) kann die Variation der Dunkelleitfähigkeit um eine Größenordnung mit einer sich verändernden Hintergrunddotierung im Einklang mit den Solarzelleneigenschaften erklärt werden.

3.7. Beweglichkeit und Kontaktschichten

Motivation für diese Studie ist die bislang nicht exakt bestimmte Beweglichkeit in die für die Solarzelle entscheidende vertikale Transportrichtung (Paragraph 1.1.4 und 1.1.4). Aufgrund der abnehmenden Dunkelleitfähigkeit mit zunehmendem Silagehalt (Abb. 1.3) liegt lediglich ein Indiz vor, dass die Beweglichkeit innerhalb der Silanserie abnimmt, wenngleich dies ebenso durch eine Verschiebung des Fermi-niveaus (Verunreinigungen, Oberflächen) verursacht sein kann. Ebenso ist das Kontaktpotential der dotierten Schichten zu den ZnO Kontaktschichten sowie die Lage des Fermi-niveaus in den dotierten Schichten unklar. In diesem Paragraphen soll daher die prinzipielle Auswirkung der Beweglichkeit und des Kontaktpotentials bzw. der Leitfähigkeit der dotierten Schichten in einer p-i-n Diode untersucht werden.

Ausgehend von numerischen Simulationen zum Einfluss der Beweglichkeit und des Kontaktpotentials auf die Dunkelkennlinie wird das analytische 2-Diodenmodell diskutiert. Speziell dazu wird auf die experimentell beobachteten Werte des Idealitätsfaktors zwischen 1 und 2 eingegangen, da dies eine Abweichung von der analytischen 2-Diodengleichung darstellt. Anhand dieser Erkenntnisse werden die experimentellen Resultate einer Dotierungsvariation in der p-Schicht sowie die J_{SC} - V_{OC} Messungen analysiert. Aus dem Vergleich von simulierter und experimenteller Quanteneffizienz wird das $\mu\tau$ Produkt und die Beweglichkeit für $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen bestimmt. Die Beweglichkeit nahe der p-Schicht wird mittels der kurzwelligen Quanteneffizienz gesondert untersucht. Darauf basiert ein anschließender Vergleich der anfänglichen Wachstumszone von pin und nip Solarzellen der Silanserie am Ende dieses Paragraphen.

In Tab. 3.4 sind die in diesem Paragraphen verwendeten Parameterwerte zusammengefasst. Die Elektronenbeweglichkeit wird von dem sehr kleinen Wert von $1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ bis $1000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, nahe des Maximums im kristallinen Silizium, variiert, um diese Studie möglichst allgemeingültig zu gestalten. Die Löcherkonzentration wird wie in allen vorherigen Paragraphen auch zu $\mu_h = 1/3 \mu_e$ gewählt. Das Kontaktpotential in der n-Schicht wurde konstant gehalten (100 meV). Die verschiedenen Kontaktpotentiale in der p-Schicht φ_p entsprechen einer Variation der Leitfähigkeit in der p-Schicht um fast vier Größenordnungen. Wie in vorherigen Paragraphen wird auch dies wieder unter dem Einfluss zweier verschiedener Defektdichten untersucht.

μ_e ($\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$)	1	10	100	1000
φ_p (meV)	15	100	250	
φ_n (meV)	100			
N_d (cm^{-3})	1E14	3E15		

Tabelle 3.4.: Untersuchte Elektronenbeweglichkeiten μ_e ($\mu_e = 3 \times \mu_h$), Kontaktpotentiale zur p-Schicht φ_p und Defektdichten N_d .

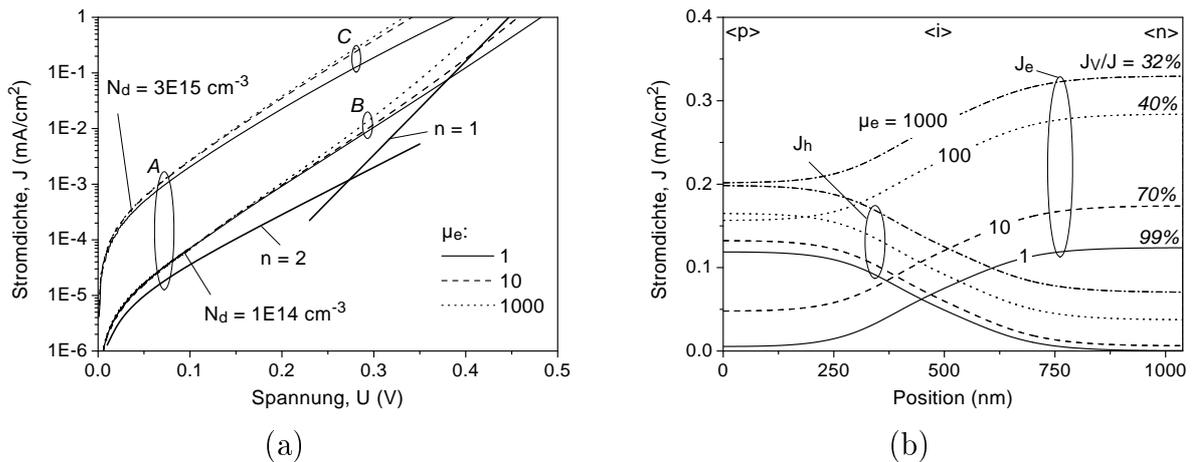


Abbildung 3.24.: (a) Simulierte Dunkelkennlinien für variierte Beweglichkeiten ($1 - 1000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$) und Defektdichten ($N_d = 1E14$ und $3E15 \text{ cm}^{-3}$) bei gegebenem Kontaktpotential zur p-Schicht von $\varphi_p = 100 \text{ meV}$. (b) Zu Effekt (B): Elektronen- und Löcherströme für Beweglichkeiten von 1 bis 1000 in $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ ($N_d = 1E14 \text{ cm}^{-3}$).

3.7.1. Simulation der Dunkelkennlinie

Beweglichkeit Die Auswirkung der Beweglichkeit μ_e auf die Dunkelkennlinie ist in Abb. 3.24(a) für $\varphi_p = 100 \text{ meV}$ dargestellt (Brammer et al. 2001). Drei Effekte, die mit (A), (B) und (C) bezeichnet werden, sind auszumachen.

- (A) Die Sättigungsstromdichte nimmt mit zunehmender Defektdichte zu. Dies hängt mit der vergrößerten Rekombinationswahrscheinlichkeit der injizierten Ladungsträger zusammen. J_0 ist jedoch unabhängig von μ_e .
- (B) Bei der geringeren Defektdichte ($N_d = 1E14 \text{ cm}^{-3}$) nimmt der Idealitätsfaktor mit zunehmender Beweglichkeit und Vorwärtsspannung ab. Folglich wird ein Diodenstrom von 1 mA/cm^2 für $\mu_e = 1000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ mehr als 50 mV früher erreicht als für $\mu_e = 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$.
- (C) Bei der großen Defektdichte ($N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$) nimmt der Idealitätsfaktor mit abnehmender Beweglichkeit zu.

Effekt (A) wird in Paragraph 3.3 diskutiert, die Effekte (B) und (C) werden im Folgenden erläutert. Zunächst soll auf die Abnahme des Idealitätsfaktors unter Vorwärtsspannung, Effekt (B), eingegangen werden. Dazu sind in Abb. 3.24(b) die Elektronen- und Löcherströme bei 0.4 V für unterschiedliche Beweglichkeiten abgebildet ($N_d = 1E14 \text{ cm}^{-3}$). Der Elektronenstrom j_e ist nach links gerichtet, der Löcherstrom j_h ist nach rechts gerichtet. Der Diodenstrom J ergibt sich aus der Summe von j_e und j_h und ist konstant innerhalb der Diode. Man erkennt, dass bei kleiner Beweglichkeit der Ladungstransport in der Mitte der i-Schicht von Elektronen auf Löcher übergeben wird. Daher sind die Minoritätenströme (j_e in p-Schicht, j_h in n-Schicht) sehr gering. Mit zunehmender Beweglichkeit nehmen

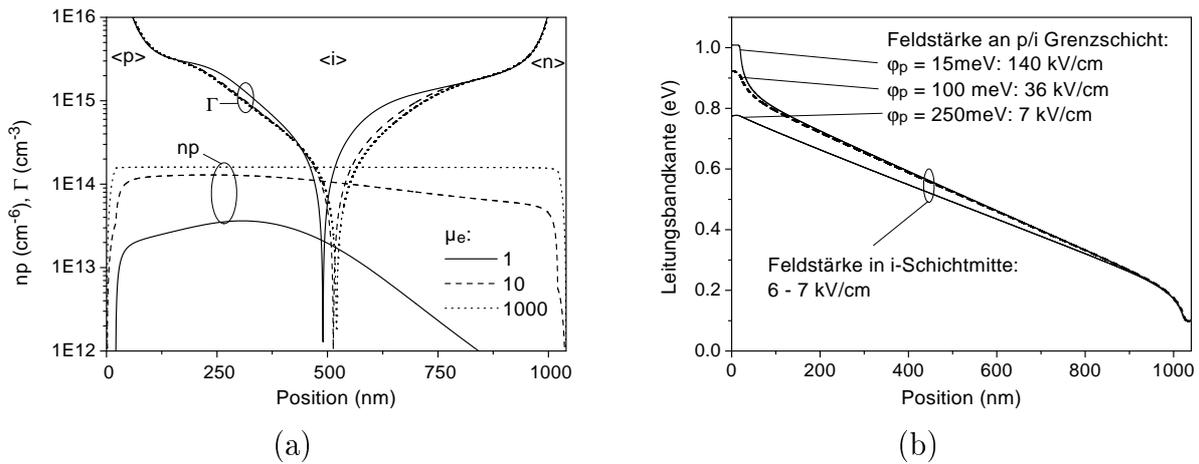


Abbildung 3.25.: (a) Zu Effekt (C): Ortsfeste Raumladung durch Defekte und Bandausläufer sowie das np -Produkt bei 0.4 V für variierte Beweglichkeit ($N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$). (b) Verlauf der Leitungsbandkante für Kontaktpotentiale zur p-Schicht von $\phi_p = 15, 100$ und 250 meV .

die Minoritätenströme zu. Dies bedeutet, dass die Elektronen nicht mehr wie bei kleinen Beweglichkeiten zur Mehrheit in der i-Schicht rekombinieren, sondern aufgrund der ansteigenden Diffusionslänge (Gl. (1.32)) bis zum ohmschen Kontakt der p-Schicht gelangen und dort rekombinieren. Gleiches gilt umgekehrt für die Löcher, wobei dies jedoch aufgrund der geringeren Löcherbeweglichkeit weniger bedeutend ist. Der in der Abbildung angegebene Anteil der Volumenrekombination zum Gesamtstrom J_V/J , bestimmt mittels Gl. (1.26) und (1.24), beschreibt dies quantitativ. Vergleicht man J_V/J mit der Dunkelkennliniensteigung in Abb. 3.24, so kann geschlossen werden, dass die Abnahme im Idealitätsfaktor durch eine Verlagerung der Rekombination von der i-Schicht hin zum Kontakt verursacht wird. Dies ist im Einklang mit der analytischen Diodentheorie, nach der Rekombination in diffusionskontrollierten (oder LLI-) Bereichen zu einem Idealitätsfaktor von 1 führt (siehe Paragraph 1.2.2). Vergleichbares wird auch bei Variation der Lage des Defektmaximums in Paragraph 3.2, der Defektdichte in Paragraph 3.3, der Absorberschichtdotierung in Paragraph 3.6 und der Bandausläufer in Paragraph 3.5 beobachtet.

Mit Effekt (C) wurde zu Beginn die Zunahme des Idealitätsfaktors unter Vorwärtsspannung bezeichnet. Dieses Verhalten der Dioden bei hoher Defektdichte ($N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$) und geringer Beweglichkeit wird anhand von Abb. 3.25(a) plausibel. Abgebildet ist die Ladung in lokalisierten Zuständen Γ (Defekte und Bandausläufer) und das Produkt aus freier Elektronen- und Löcherdichte np für verschiedene Beweglichkeiten bei 0.4 V. Mit abnehmender Beweglichkeit steigt die negative Raumladungsdichte in dem der n-Schicht zugewandten Bereich der i-Schicht an. Ursache hierfür ist die abnehmende Geschwindigkeit der Elektronen und die dadurch erhöhte Wahrscheinlichkeit des Einfangs in lokalisierte Zustände. Das gleiche gilt für die positive Raumladung und Löcher für den der p-Schicht zugewandten Bereich der i-Schicht.

Die analytischen Halbleitergleichungen beschreiben die Injektion von Ladungsträgern, d.h. das Produkt von Elektronen- und Löcherdichte mittels Gl. (1.28). Hierbei wird jedoch Raumladung nicht berücksichtigt. Bei 0.4 V ergibt sich daraus ein Wert von $1.62\text{E}14 \text{ cm}^{-6}$. Unter Berücksichtigung von Raumladung, wie dies mittels der numerischen Simulationen möglich ist, wird dieser Wert nur bei hoher Beweglichkeit erreicht (gepunktete Linie). Für eine geringe Beweglichkeit von nur $1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ liegt das np-Produkt im n-Schicht nahen Bereich deutlich darunter (durchgezogene Linie). Die Injektion von Ladungsträgern ist also bei hoher Defektdichte und geringer Beweglichkeit durch Raumladung begrenzt. Folglich nimmt der Strom nicht exponentiell mit Erhöhung der Spannung zu, was die nach unten gerichtete Krümmung in der IU-Kennlinie in Abb. 3.24(a) bewirkt. Da also Raumladung die Strom-Spannungs-Charakteristik bestimmt, wird dieses Verhalten auch mit *space charge limited current (SCLC)* bezeichnet.

Kontaktpotential Nachdem der Einfluss der Beweglichkeit auf die Dunkelkennlinie analysiert wurde, wird nun auf den Einfluss des Kontaktpotentials eingegangen. Abb. 3.25(b) zeigt den Leitungsbandkantenverlauf für die drei verschiedenen Kontaktpotentiale der p-Schicht. In der i-Schichtmitte ist nur ein geringer Einfluss des Kontaktpotentials auf die elektrische Feldstärke, die dort 6-7 kVcm^{-1} beträgt, auszumachen. An der p/i Grenzfläche hingegen ergibt sich eine starke Abhängigkeit des lokalen elektrischen Feldes vom Kontaktpotential. Während für $\varphi_p = 250 \text{ meV}$ kaum eine Felderhöhung zu beobachten ist, steigt für $\varphi_p = 100$ bzw. 15 meV die Feldstärke auf das 5- bzw. 20-fache des Wertes in der i-Schichtmitte an. Grund dafür ist der zunehmende Unterschied der freien Ladungsträgerdichten zwischen p- und i-Schicht mit abnehmendem Kontaktpotential (und zunehmender Bordotierung). Zusätzlich unterstützen Defekte und Bandausläufer durch ihren Ladungszustand besonders bei kleinem Abstand zwischen Fermi-niveau und Bandkante die Felderhöhung (siehe Abb. 3.12 und Abb. 3.18).

Die Auswirkungen unterschiedlicher Kontaktpotentiale auf das Dunkelverhalten der pin Dioden sind in Abb. 3.26(a) für $N_d = 1\text{E}14 \text{ cm}^{-3}$ zu sehen. Es wird deutlich, dass der in Abb. 3.24(a) mit Effekt (B) beschriebene Vorgang sehr stark vom Kontaktpotential φ_p abhängt. Je kleiner φ_p , desto höher ist die Spannung, ab der die Abnahme von n einsetzt und auch desto geringer ist diese ausgeprägt. Auf der anderen Seite ist n für großes φ_p bereits bei geringer Spannung nahe 1, so dass keine wesentliche Abnahme mehr unter größerer Vorwärtsspannung auftritt.

Dieser Zusammenhang zwischen n und dem Kontaktpotential wird mit der Betrachtung der Elektronen- und Löcherströme bei 0.4 V für $\mu_e = 100 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ als Funktion von φ_p in Abb. 3.26(b) ersichtlich. Wie schon in 3.25(a) für $\varphi_p = 100 \text{ meV}$ gezeigt, beträgt der Anteil von Volumenrekombination an der Gesamtrekombination 40 %. Wird φ_p kleiner, so steigt der Volumenrekombinationsanteil auf 74 % an. Hingegen sinkt der Volumenrekombinationsanteil auf 2 % wenn φ_p auf 250 meV steigt, d.h. 98 % des Stromflusses erfolgt durch Kontaktrekombination.

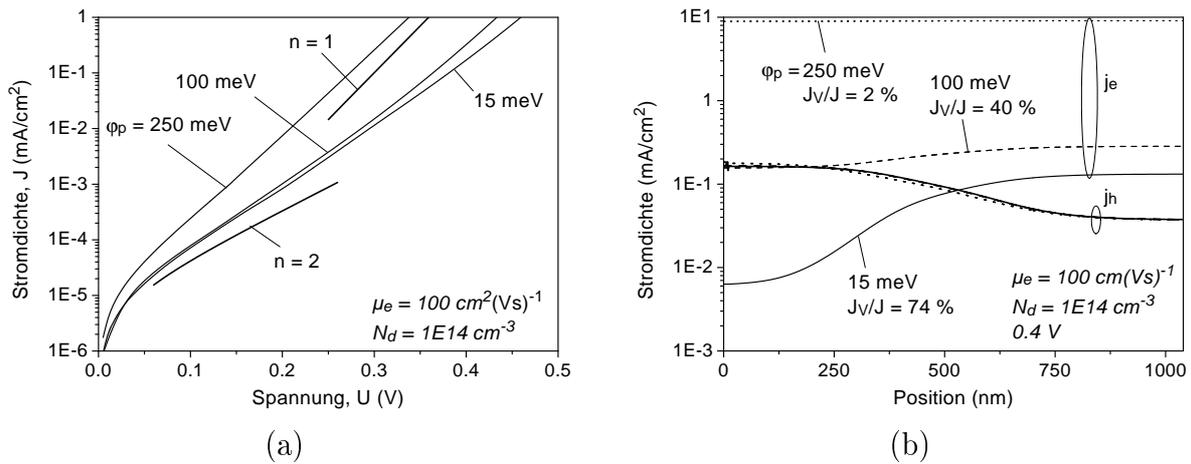


Abbildung 3.26.: (a) Dunkelkennlinien und (b) Elektronen- und Löcherströme für variiertes Kontaktpotential zur p-Schicht ($N_d = 1E14 \text{ cm}^{-3}$, $\mu_e = 100 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$). Mit zunehmendem Kontaktpotential steigt der Elektronenstrom in der p-Schicht, was eine Zunahme der Dunkelkennliniensteigung bzw. Abnahme des Idealitätsfaktors zur Folge hat.

Der Grund für den unterschiedlichen Anteil an Volumenrekombination ist der in Abb. 3.25(b) gezeigte Bandkantenverlauf an der p/i-Grenzfläche, bzw. das sich durch Differenzierung daraus ergebende elektrische Feld. Da die Kraft des elektrischen Feldes entgegen der Injektionsrichtung der Elektronen gerichtet ist, vermindert ein geringes Kontaktpotential durch eine Felderhöhung an der p/i Grenzfläche das Eindringen der Elektronen in die p-Schicht. Folglich wird Rekombination in der p-Schicht und am Metall-Halbleiterkontakt unterdrückt. Bei großem Kontaktpotential hingegen ist das elektrische Feld an der p/i Grenzschicht gering. Daher können die injizierten Elektronen leicht in die p-Schicht und zum Metall-Halbleiterkontakt gelangen. Rekombination am Metallkontakt bedingt dann, wie zuvor für Effekt (B) erläutert, einen Idealitätsfaktor nahe 1.

Zusammenfassung Abb. 3.24(a) verdeutlichte den Einfluss der Defektdichte und Beweglichkeit. Die Defektdichte (multipliziert mit dem Einfangsquerschnitt) ist in erster Linie an der Sättigungsstromdichte J_0 abzulesen. J_0 und N_d sind für die hier untersuchten Fälle direkt proportional zu einander, wie dies auch in Paragraph 3.3.1 gesondert beschrieben wird.

Die Beweglichkeit in Kombination mit dem Kontaktpotential hingegen wirkt nicht nahe 0 V sondern für die hier untersuchten Defektdichten nur unter hinreichend großer Vorwärtsspannung. Ist die Beweglichkeit gering, so bleibt die Rekombination in der i-Schicht der dominante Prozess und der Idealitätsfaktor ist nahe 2. Ist die Beweglichkeit aber vergleichsweise groß, so diffundieren die Elektronen innerhalb ihrer Lebensdauer schnell genug durch die i-Schicht ohne zu rekombinieren und gelangen bis an die p-Schicht. Hier entscheidet das Kontaktpotential darüber, ob sie in die p-Schicht eindringen können.

Ist das Kontaktpotential sehr gering (d.h. das Fermi-niveau liegt nahe an der Valenzbandkante) so bildet sich im Bereich der p/i Grenzfläche eine Feldspitze aus, die entgegen

der Diffusionsrichtung der Elektronen wirkt und diese zurück in die i-Schicht beschleunigt. Als Folge davon rekombinieren die Elektronen schließlich doch in der i-Schicht und n liegt nahe 2. Ist das Kontaktpotential jedoch groß, so ist die Feldspitze nicht vorhanden und die Elektronen diffundieren in die p-Schicht und können bis zum Metall/Halbleiterkontakt gelangen, wo sie aufgrund der quasi unendlich hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit rekombinieren. Diese Rekombinationswahrscheinlichkeit ist durch die Bedingung eines ohmschen Kontaktes vorgegeben. Die Randbedingung hierfür lautet, dass keine Überschussladungsträgerkonzentration am Metall/Halbleiterkontakt vorhanden ist ($\Delta n = 0$). Daher rekombiniert jedes injizierte Elektron, das an den Metall/p-Schichtkontakt gelangt (siehe auch Gl. (1.21)).

An dieser Stelle soll hinzugefügt werden, dass eine hohe Defektdichte in der p-Schicht oder an der p/i Grenzfläche alternative Rekombinationsbereiche sind, die sich mit einem Idealitätsfaktor von 1 auf die Dunkelkennlinie auswirken. Jedoch ist anzunehmen, dass aufgrund der quasi unendlich hohen Rekombinationsrate am Metallkontakt Rekombination am ohmschen Kontakt über andere $n = 1$ Rekombinationsprozesse deutlich dominiert.

3.7.2. 2-Diodenmodell

Die Defektdichte in der i-Schicht (sowie die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i) und die Beweglichkeit der Ladungsträger in der i-Schicht in Kombination mit dem Kontaktpotential wirken also auf unterschiedliche Weise auf die Dunkelkennlinie ein. Vereinfacht zusammengefasst ist J_0 durch N_d und n_i bestimmt (im Weiteren wird die Diskussion der Einfachheit halber auf N_d beschränkt). μ_e und φ_p in Kombination mit N_d bestimmen n . So verringert eine kleinere Defektdichte zwar J_0 , die Stromdichte unter Vorwärtsspannung nahe V_{MPP} und V_{OC} kann aber unter Umständen ausschließlich durch Kontaktrekombination, also μ_e und φ_p bestimmt sein. Bei solch einer Konstellation würde die verringerte Defektdichte in der i-Schicht keine Erhöhung von FF und V_{OC} bewirken. Folglich wäre eine Korrelation des $\mu\tau$ Produkts mit dem Wirkungsgrad, wie sie von Shah et al. (2000) gefunden wurde, eher zufällig als sich zwangsläufig aus der Bauelementphysik ergebend.

Dies ist in Abb. 3.27 mittels des 2-Diodenmodells veranschaulicht (siehe Gl. (1.29)). In Diode B ist die Defektdichte bzw. Lebensdauer und damit J_2 im Vergleich zu Diode A um eine Größenordnung verringert worden. Unter Vorwärtsspannung sei jedoch eine $n = 1$ Strom-Spannungs-Charakteristik dominierend. Folglich kann trotz der Verringerung der Defektdichte V_{MPP} und V_{OC} nicht vergrößert werden. Bei solch einer Konstellation müsste Kontaktrekombination verhindert werden, um den Wirkungsgrad zu verbessern.

Wie in Abb. 3.24(a) und Abb. 3.26(a) jedoch zu sehen ist, nehmen die Dunkelkennlinien nicht nur Werte von exakt 1 und 2 an, sondern haben oft über weite Spannungsbereiche einen Wert zwischen 1 und 2. Auch ist der Übergang von $n = 2$ nach $n = 1$ nicht so abrupt, wie dies von der 2-Diodengleichung in Gl. (1.29) zu erwarten wäre. Das gleiche wird auch in realen pin Dioden beobachtet (siehe Abb. 2.8(a)).

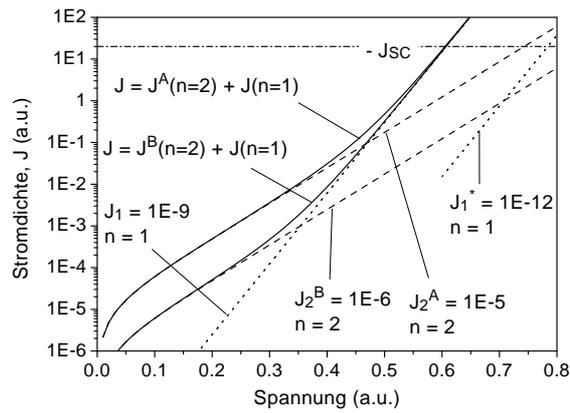


Abbildung 3.27.: Das analytische 2-Diodenmodell zur Veranschaulichung des getrennten Einflusses von Defektdichte in der i -Schicht ($n = 2$) und der Kontaktrekombination bei hinreichend hoher Beweglichkeit und geringer Passivierung des Kontakts ($n = 1$). Obwohl bei Diode B die Defektdichte (prop. zu J_0) im Vergleich zu Diode A auf $1/10$ verringert wurde, ändert sich V_{OC} (abzulesen bei $J = J_{SC}$) nicht, da bei beiden Dioden Kontaktrekombination limitierend wirkt.

Diese Abweichung des 2-Diodenmodells von der numerischen Beschreibung und dem Experiment soll im Folgenden untersucht werden. Ursache der Abweichung ist, dass der Übergang von LLI Bereichen (dotierte Schichten) zu HLI Bereichen (intrinsische Schicht) nicht abrupt, sondern kontinuierlich erfolgt (siehe Paragraph 1.2.2 und Anhang A zur Erklärung der Begriffe HLI und LLI). Der kontinuierliche Übergang der freien Ladungsträgerdichte ist beispielsweise in Abb. 3.3(a) oder Abb. 3.19(a) zu sehen. Vergleicht man für die in Abb. 3.26(a) gezeigte Dunkelkennlinie mit $\varphi_p = 100$ meV die Ladungsträgerdichte bei 0 V mit der bei 0.4 V (nicht gezeigt), so gilt für $0 < x < 300$ nm, dass $\Delta n/n_0 < 10$. Gleiches gilt für die Löcherkonzentrationen nahe der n -Schicht. Dies bedeutet, dass insgesamt rund 600 nm der 1000 nm dicken i -Schicht nicht reine Hochinjektionsbereiche (HLI), und damit nicht reine $n = 2$ Bereiche sind, da für HLI $\Delta n \gg n_0$ gelten muss. Gleichzeitig sind die Randbereiche auch nicht reine $n = 1$ Bereiche (LLI), da die Näherung $n_0 \gg \Delta n$ ebenfalls nicht vollständig erfüllt ist. Vielmehr befinden sich diese Randbereiche bezüglich des Injektionsgrads zwischen den beiden Grenzfällen LLI und HLI.

Neben der Ladungsträgerdichte kann hierzu auch die Rekombinationsrate betrachtet werden. Vergleicht man die integrale Volumenrekombinationsrate in den 300 nm dicken Randbereichen mit der gesamten Volumenrekombinationsrate, so stellt sich heraus, dass rund ein Viertel des Volumenrekombinationsstroms durch Rekombination in diesen Randbereichen stattfindet. Dies erklärt den Idealitätsfaktor zwischen 1 und 2 über weite Bereiche der Dunkelkennlinien.

Folglich müsste für eine dünne pin Diode, wie sie für μc -Si:H Solarzellen realisiert wird, in der analytischen 2-Diodengleichung (Gl. (1.29)) für diese Randbereiche ein dritter Term mit einem variablen n eingeführt werden.

3.7.3. Dunkelkennlinien der TMB Serie

Der zuvor mittels numerischer Simulationen gezeigte Einfluss des Kontaktpotentials und der Lage des Fermi-niveaus in den dotierten Schichten soll in diesem Abschnitt mit experimentellen Daten verglichen werden.

Lambertz (2000) stellte $\mu\text{c-Si:H}$ pin Dioden her, die sich im Grad der Bordotierung der p-Schicht unterschieden. Dies wurde durch Veränderung des TMB- (Trimethylbor) Flusses während der p-Schichtdeposition erreicht. Die von Reetz (2000) bestimmten Dunkelkennlinien dieser pin Dioden sind in Abb. 3.28 dargestellt. Für einen geringen TMB Fluss (0.5 sccm) ist n relativ klein. Dies kann durch Vergleich mit Abb. 3.26 einem hohen Anteil an Rekombination am Metall/p-Schichtkontakt und in der i-Schicht nahe der p-Schicht zugeordnet werden. Wird die Dotierung in der p-Schicht erhöht (3 sccm), so liegt das Fermi-niveau näher am Leitungsband und die Feldspitze an der p/i Grenzschicht nimmt zu (siehe Abb. 3.25). Als Folge davon gelangen die Elektronen nicht in die p-Schicht und die Dunkelkennlinie verläuft flacher. Die Spannung, bei der der Dunkelstrom J_{SC} gleicht, wird so um ca. 100 mV zu höheren Spannungen verschoben. Dies bedeutet, dass der implizierte Wert für die Offene-Klemmenspannung V_{OC}^* um 100 mV zunimmt. Für die beleuchtete Solarzelle wurde eine tatsächliche Vergrößerung von V_{OC} um 95 mV bestimmt. Somit ist der Gewinn in V_{OC} mit Erhöhung des TMB Flusses der Verringerung von Rekombination im Bereich der p-Schicht zuzuordnen.

Für den Füllfaktor ergibt sich durch Verringerung des Dunkelstroms ebenfalls ein Zugewinn. Dieser liegt dem implizierten Füllfaktor zufolge im Bereich von rund 3 Prozentpunkten. Der beobachtete Zuwachs von über 10 Prozentpunkten zeigt, dass bei der Solarzelle mit dem geringen TMB-Fluss die Größe des elektrischen Feldes relativ gering und so bei V_{MPP} die Extraktionswahrscheinlichkeit ($\mu\tau E$ Produkt) klein war.

Ein noch größerer TMB-Fluss als 3 sccm bewirkte keine weitere Erhöhung von n und V_{OC} , so dass der minimal erreichbare Abstand von Fermi-niveau und Valenzbandkante in der p-Schicht bei 3 sccm erreicht ist. Eine vergleichbare experimentell bestimmte Abhängigkeit von V_{OC} mit dem TMB-Fluss wurde von Dasgupta et al. (2000) berichtet.

3.7.4. J_{SC} - V_{OC} Paare

Eine dem 2-Diodenmodell entsprechende Abnahme von n mit zunehmender Vorwärtsspannung wird bei den Solarzellen mit hohem SC gefunden. Dies gilt gleichermaßen für die Dunkelkennlinie als auch für die Strom-Spannungs-Charakteristik unter Beleuchtung, was anhand der J_{SC} - V_{OC} Messungen, dargestellt in Abb. 2.18, nachgewiesen wurde. Folglich sind diese $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen nicht mehr allein durch i-Schicht Rekombination begrenzt, sondern auch durch Rekombination am Metall-Halbleiterkontakt. Dies verringert den Füllfaktor und die Offene-Klemmenspannung, was schematisch anhand des 2-Diodenmodells in Abb. 3.27 dargestellt ist.

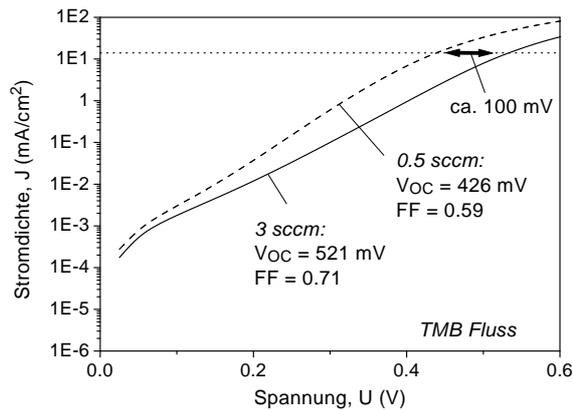


Abbildung 3.28.: Experimentell bestimmter Einfluss der Bordotierung in der p -Schicht auf den Dunkelkennlinienverlauf und die Solarzellenparameter (Lambertz 2000). Bei hinreichend hoher p -Dotierung (TMB-Fluss) wird Rekombination in LLI-Bereichen unterdrückt. Hierzu gehört Volumenrekombination im Bereich der p -Schicht und Kontaktrekombination.

Da, wie zu Abb. 3.28 erwähnt, durch eine Erhöhung der Feldspitze an der p/i Grenzfläche keine weitere Verringerung des Dunkelstroms und Erhöhung von V_{OC} möglich ist, muss in Zukunft über andere Methoden zur Ausschaltung der Metall/Halbleiter Rekombination nachgedacht werden. In c -Si pn Solarzellen wird dies üblicherweise mittels selektiver anstelle von ganzflächiger Kontaktierung des Halbleiters erreicht. Statt einer vollständigen Bedeckung der Halbleiteroberfläche mit Metall kann z.B. mittels Photolithographie die Bedeckung auf 0.1% gesenkt werden (siehe z.B. Aberle et al. (1995)). Die nicht kontaktierte Fläche kann mittels Deposition von SiN oder Oxidation der Si Oberfläche passiviert werden (siehe z.B. Hezel (1981), Schmidt et al. (1997), Lauinger et al. (1996) und Stephens et al. (1994)). Entsprechend der Flächenverhältnisse wird Kontaktrekombination und damit S bzw. J_1 so auf 1/1000 verringert. Die aus dem 2-Diodenmodell folgende Wirkung für die Dunkelkennlinie und V_{OC} ist in Abb. 3.27 mit $J_1^* = 1E-12$ ($= J_1/1000$) veranschaulicht.

3.7.5. Simulation der Quanteneffizienz des langwelligen Spektralbereichs

Der Einfluss des Kontaktpotentials und der Beweglichkeit in Kombination mit der Defektdichte auf die externe Quanteneffizienz wird im Folgenden untersucht. Diese Untersuchung beschränkt sich dabei zunächst auf eine Wellenlänge von 700 nm. Die hier gemachten Untersuchungen gelten also für den Fall, dass das Licht homogen absorbiert wird ($\lambda > 600$ nm). Es wurde eine normierte Darstellung gewählt, um so die relative Änderung durch 'schlechtere' Materialparameter deutlich zu machen. Zudem ist dadurch der Effekt des Lichteinfangs neutralisiert.

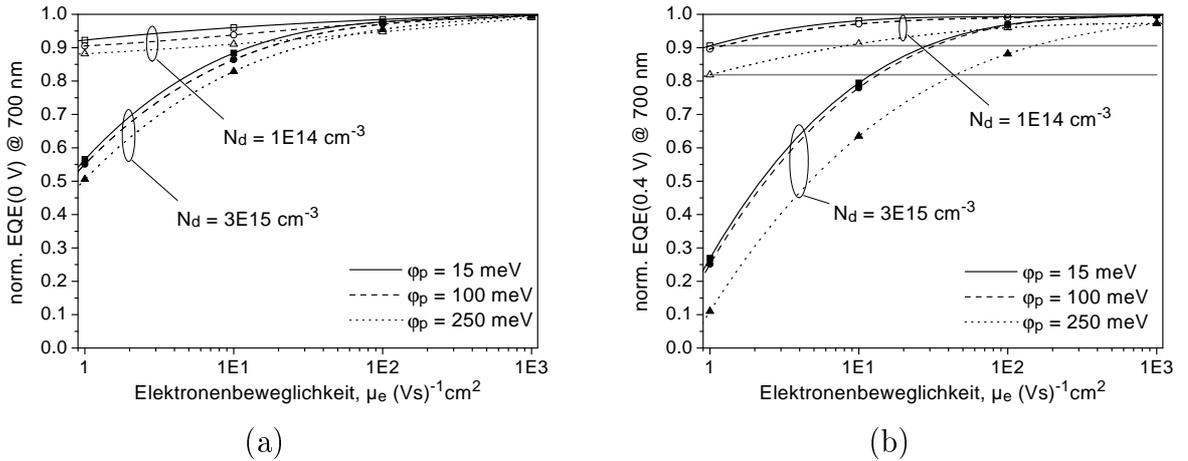


Abbildung 3.29.: EQE bei 700 nm in Abhängigkeit von der Elektronenbeweglichkeit μ_e für variierte Defektdichte N_d und Kontaktpotential φ_p . (a) EQE(0 V) normiert auf den Fall höchster Sammeleffizienz ($\varphi_p = 15 \text{ meV}$, $\mu_e = 1000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, $N_d = 1 \text{E}14 \text{ cm}^{-3}$). (b) EQE(0.4 V) normiert auf die bei gleichen Parametern bestimmte EQE(0 V).

EQE bei $U = 0 \text{ V}$ Abb. 3.29 (a) stellt dazu die auf den Fall höchster Extraktionseffizienz ($\varphi_p = 15 \text{ meV}$, $\mu_e = 1000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, $N_d = 1 \text{E}14 \text{ cm}^{-3}$) normierte EQE im Kurzschlussfall dar.

$$\text{norm. EQE}(\varphi_p, \mu_e, N_d) = \frac{\text{EQE}(\varphi_p, \mu_e, N_d)}{\text{EQE}(15 \text{ meV}, 1000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}, 1 \text{E}14 \text{ cm}^{-3})} \quad \forall \varphi_p, \mu_e, N_d \quad (3.7)$$

Ein kleineres Kontaktpotential und geringere Defektdichte sowie eine größere Beweglichkeit erbringen keine wesentliche Vergrößerung der EQE, da das $\mu\tau E$ Produkt bereits ausreichend groß ist, um eine vollständige Extraktion der photogenerierten Ladungsträger zu bewirken. Dies ist in der Abbildung an dem nach rechts oben konvergierenden Verlauf zu erkennen.

Für $N_d = 1 \text{E}14 \text{ cm}^{-3}$ nimmt EQE lediglich um 10 % ab, wenn μ_e von 1000 auf $1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ vermindert wird. φ_p hat dabei nur einen geringen Einfluss. Für $N_d = 3 \text{E}15 \text{ cm}^{-3}$ nimmt die Bedeutung von μ_e zu. So werden für $\mu_e = 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ nur noch rund 50 % der zur Verfügung stehenden Elektron-Loch Paare extrahiert. Die Bedeutung von φ_p ist ähnlich gering wie für $N_d = 1 \text{E}14 \text{ cm}^{-3}$.

Mit einer zur Defektdichte umgekehrt proportionalen Lebensdauer τ (siehe Gl. (1.34)) erlaubt diese Grafik eine Überprüfung der Bedeutung des $\mu\tau$ Produkts für die Extraktion photogenerierter Ladungsträger im Kurzschlussfall. Vergleicht man die Extraktionseffizienz für das Wertepaar [$\mu_e = 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, $N_d = 1 \text{E}14 \text{ cm}^{-3}$] mit der von [$\mu_e = 30 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, $N_d = 3 \text{E}15 \text{ cm}^{-3}$], so erhält man in beiden Fällen einen Wert von 92 %. Gleiches gilt für andere Wertepaare, so dass die numerischen Simulationen die Bedeutung des $\mu\tau$ Produkts bestätigen. Diese Aussage gilt jedoch nur für den in Tabelle 3.4 beschriebenen Parameterraum. Bei sehr viel höheren Defektdichten verändert sich der Bandkantenverlauf (siehe

Paragraph 3.3), so dass dann der ortsabhängige Verlauf des elektrischen Feldes berücksichtigt werden müsste. Unter diesen Umständen würde das $\mu\tau$ Produkt zur Bestimmung der Extraktion alleine nicht ausreichen.

EQE bei $U > 0V$ Nach dem Kurzschlussfall wird in Abb. 3.29(b) die Extraktionswahrscheinlichkeit bei 0.4 V dargestellt. Dazu wurde EQE(0.4 V) durch die bei gleichen Parametern bestimmte EQE(0 V) dividiert, um so die relative Abnahme der EQE unter Vorwärtsspannung zu veranschaulichen.

$$\text{norm. EQE}(0.4V) = \frac{\text{EQE}(0.4V)}{\text{EQE}(0V)}, \quad \varphi_p = \text{const.}, \quad \mu_e = \text{const.}, \quad N_d = \text{const.} \quad (3.8)$$

Für $N_d = 1E14 \text{ cm}^{-3}$ wird die Extraktionswahrscheinlichkeit mit abnehmendem μ_e nur gering verringert. Für $N_d = 3E15 \text{ cm}^{-3}$ hingegen beträgt die Extraktionswahrscheinlichkeit für $\mu_e = 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ nur 10- 27 %. Im Vergleich zum Kurzschlussfall wird hier eine größere Bedeutung von φ_p deutlich. Jedoch ist weiterhin die Extraktionseffizienz durch das $\mu\tau$ Produkt bestimmt.

Diese Simulationsergebnisse werden in Paragraph 3.7.8 zur Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen der Silanserie verwendet.

3.7.6. Simulation der Quanteneffizienz des kurzwelligen Spektralbereichs

In diesem Paragraph soll das Augenmerk auf EQE im kurzwelligen Bereich gerichtet werden. Wie in Abb. 3.30 zu sehen ist ($N_d = 1E14 \text{ cm}^{-3}$, $\varphi_p = 100 \text{ meV}$), ist EQE im kurzwelligen Bereich stark von der Beweglichkeit im Absorber abhängig (die Skalierung von 300-1100 nm wurde gewählt, um einen einfachen Vergleich mit den experimentellen Daten zu ermöglichen). Je größer μ_e ist, desto größer wird auch EQE. Erst bei sehr kleiner Beweglichkeit wird EQE auch im langwelligen Bereich geringer, wie dies bereits in Abb 3.29 (a) untersucht wurde. Der Grund für den besonders starken Einfluss der Beweglichkeit im kurzwelligen Spektralbereich wird durch den Vergleich mit dem langwelligen Spektralbereich hinsichtlich der Generationsraten, Ladungsträgerdichten und Elektronenströme in der Diode deutlich.

Dazu sind in Abb. 3.31(a) und (c) die Ladungsträgerdichten unter monochromatischer Beleuchtung mit (a) $\lambda = 700 \text{ nm}$ und (c) 400 nm für verschiedene Beweglichkeiten dargestellt. Zusätzlich zeigen beide Abbildungen noch die Generationsrate G (in $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) für die beiden jeweiligen Wellenlängen. Abb. 3.31(b) und (d) zeigen die entsprechenden Löcher- und Elektronenstromdichten unter Beleuchtung. Am linken Bildrand befindet sich die p-Schicht $\langle p \rangle$ und rechts die n-Schicht $\langle n \rangle$.

Für $\lambda = 700 \text{ nm}$ führt die homogene Generationsrate zu einem Anstieg der Ladungsträgerdichten in der gesamten Diode (Abb. 3.31(a)). Des Weiteren ist zu beobachten, dass

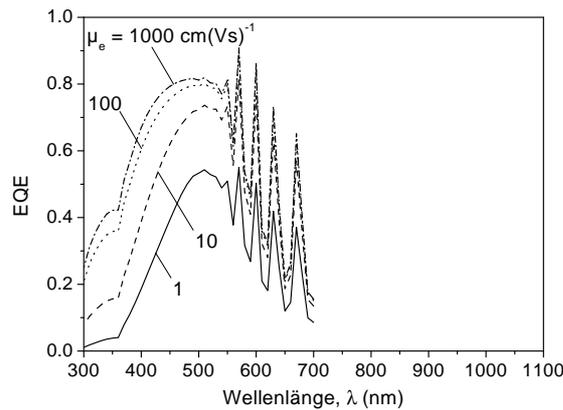


Abbildung 3.30.: EQE in Abhängigkeit von der Beweglichkeit in der Absorberschicht (die Skalierung wurde so gewählt, dass ein einfacher Vergleich mit experimentellen Daten möglich ist).

die Minoritätsladungsträgerdichte mit abnehmendem μ_e zunimmt. Dies liegt daran, dass die Geschwindigkeit der Ladungsträger durch das elektrische Feld proportional zu μ_e ist. Folglich steigt mit abnehmendem μ_e die Verweildauer und damit die Dichte der zusätzlich generierten Ladungsträger an.

Abb. 3.31(c) zeigt die Ladungsträgerdichten bei einer Beleuchtung mit $\lambda = 400$ nm. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten wird in erster Linie die Ladungsträgerdichte nahe der lichtzugewandten p-Schicht erhöht. Genauso wie bei $\lambda = 700$ nm steigt die durch Photogeneration vom Dunkelfall abweichende Minoritätsladungsträgerdichte mit abnehmendem μ_e an.

Damit ist die Grundlage für die Abbildungen 3.31(b) und (d) geschaffen. Der Grund, warum die EQE mit geringer werdendem μ_e im kurzwelligen Bereich stärker abnimmt als im langwelligen Bereich, ergibt sich aus der Betrachtung der Löcher- und Elektronenströme j_h und j_e . In Abb. 3.31(b) ist für $\lambda = 700$ nm zu sehen, wie aufgrund der homogenen Generationsrate der Elektronenstrom ausgehend von der p-Schicht in Richtung n-Schicht konstant zunimmt (der unterschiedliche Verlauf der Ströme für unterschiedliche μ_e kommt durch i-Schichtrekombination zustande). Nahe der p-Schicht fließen die Elektronen (Minoritätsstrom) jedoch in die umgekehrte Richtung, dem Metall/p-Schichtkontakt entgegen, wo sie aufgrund der ohmschen Randbedingung quasi unendlich schnell mit Löchern rekombinieren (Gl. (1.21)) und damit den Gesamtphotostrom verringern. Gleiches gilt für Löcher nahe der n-Schicht. Folglich dominiert Diffusion im Kontaktbereich die Stromrichtung, da das elektrische Feld die umgekehrte Bewegungsrichtung erzeugen würde. Verglichen mit den Majoritätsströmen (j_e nahe $\langle n \rangle$, j_h nahe $\langle p \rangle$) sind diese Verlustströme jedoch gering. Rekombination in der i-Schicht dominiert folglich den Unterschied im Photostrom zwischen unterschiedlichen Beweglichkeiten, wie an den Stromdichteverläufen in der i-Schicht zu erkennen ist.

Für $\lambda = 400$ nm ist Rekombination an der Metall/Halbleiter Grenzfläche aufgrund der Photogeneration ausschließlich nahe des Metall/p-Kontaktes sehr viel bedeutsamer. Dies

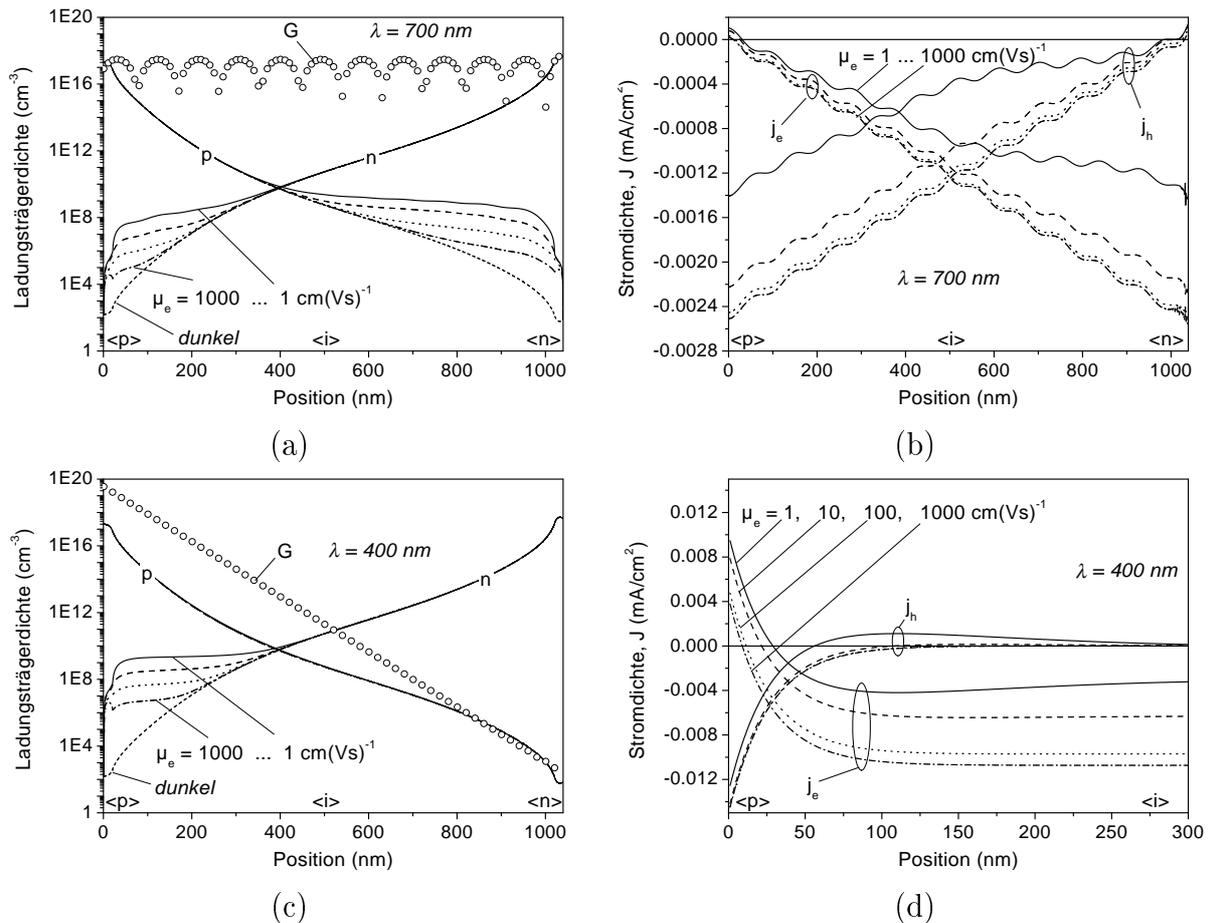


Abbildung 3.31.: Dichte und Ströme der freien Elektronen und Löcher unter Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge von 400 nm und 700 nm .

wird in Abb. 3.31(d) deutlich. Da die Stromdichten sich nur im Bereich der Photogeneration verändern, ist die Darstellung auf den Bereich bis 300 nm beschränkt. Es ist ersichtlich, dass mit abnehmender Beweglichkeit der Elektronenstrom zum p-Kontakt ansteigt. Die Ursache für die Zunahme dieses Verluststroms ist durch das Ladungsträgerprofil gegeben. Nimmt μ_e ab, so steigt die Elektronenladungsträgerdichte, wie dies in Abb. 3.31(c) zu sehen ist. Als Folge davon steigt der Diffusionsstrom zum p-Kontakt, der proportional zum Ladungsträgergradienten ist. Folglich ist bei geringer Beweglichkeit die Rekombinationswahrscheinlichkeit am Metallkontakt sehr viel höher als bei großer Beweglichkeit. Da für $\lambda = 400 \text{ nm}$ Absorption ausschließlich in der Nähe des Metallkontakts stattfindet, ist dieser Verlustmechanismus entscheidend für die Quantenausbeute. Volumenrekombination ist im Vergleich dazu als weniger bedeutend einzustufen.

Für diese Studie wurde ein Kontaktpotential zur p-Schicht von 100 meV angenommen. Wie bei der Untersuchung zur Dunkelkennlinie in Paragraph 3.7.1 gezeigt wurde, wird die Möglichkeit der Kontaktrekombination mit abnehmendem Kontaktpotential reduziert, so

dass die Abhängigkeit der EQE von der Beweglichkeit bei kleinerem Kontaktpotential auch sehr viel geringer ausfallen kann.

Ausschließlich Absorption kurzwelliges Lichts nahe des p-Kontakts, Diffusion der Elektronen zum p-Kontakt und dortige Rekombination sind also die Gründe, warum die kurzwellige EQE besonders stark mit abnehmender Beweglichkeit verringert wird. Ergänzende Simulationen zeigten, dass dazu die Abnahme der Beweglichkeit lediglich im für kurzwelliges Licht sensitiven Bereich, also nahe der p-Schicht, stattfinden muss (dies wird zudem auch durch eine reduzierte makroskopische Beweglichkeit durch Barrieren ausschließlich an der p/i bzw. i/n Grenzfläche in Paragraph 3.8.2 gezeigt).

3.7.7. Quanteneffizienz der Silanserie

In diesem Paragraphen wird die Beweglichkeit in Material des anfänglichen und des stationären Wachstums analysiert (siehe Pararaph 1.1.1). Dies geschieht anhand der Quanteneffizienz des kurzwelligen Spektralbereichs EQE(blau) der pin und nip Solarzellen. Zudem wird am Ende dieses Paragraphen auf die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienz im kurzwelligen Spektralbereich eingegangen.

Mit Abb. 3.30 wurde mittels numerischer Simulationen gezeigt, dass die Quanteneffizienz im kurzwelligen Spektralbereich EQE(blau) ($\lambda \approx 400$ nm) mit abnehmender Beweglichkeit verringert wird. Der Grund hierfür ist die mit abnehmender Beweglichkeit ansteigende Rekombinationswahrscheinlichkeit am Metall/p-Schichtkontakt (Abb. 3.31(a) - (d)).

Dies lässt eine Interpretation der EQE(blau) der Silanserie zu. Die EQE(blau) der pin Solarzellen in Abb. 2.11(b) zeigt eine kontinuierliche Abnahme mit zunehmendem SC. Daraus kann geschlossen werden, dass μ_e nahe der p-Schicht abnimmt, wenn SC erhöht wird. Für Solarzellen mit nip Depositionsabfolge hingegen ist EQE(blau) für $SC \leq 6\%$ nahezu konstant, so dass auch die Beweglichkeit nahe der p-Schicht nahezu konstant zu sein scheint. Erst oberhalb von $SC = 6\%$ nimmt auch für nip Solarzellen die EQE(blau) ab.

Aufgrund der umgekehrten Depositionsreihenfolge von pin und nip Solarzellen lässt dies Rückschlüsse auf die Beweglichkeit im Material zu, das während des anfänglichen und während des stationären Wachstums entstand. In pin Solarzellen findet das anfängliche Wachstum der i-Schicht im Bereich p-Schicht statt, bei nip Solarzellen im Bereich der n-Schicht. Da in beiden Fällen durch die p-Schicht beleuchtet wird, wirkt sich nur in pin Solarzellen die Materialcharakteristik des anfänglichen Wachstums auf die EQE(blau) aus. Folglich kann aus der EQE(blau) geschlossen werden, dass mit zunehmendem SC die Beweglichkeit im Material des anfänglichen Wachstums kontinuierlich abnimmt und/oder sich dieser anfängliche Wachstumsbereich mit geringer Beweglichkeit weiter in die Absorberschicht erstreckt. Hingegen scheint die Beweglichkeit des stationären Wachstums für $SC \leq 6\%$ nahezu unabhängig von der Silankonzentration zu sein. Erst für $SC > 6\%$ nimmt sie auch dort merklich ab (zu einem vergleichbaren Ergebnis kommen Beweglichkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke von Nakahata et al. (1999), Kamiya et al.

(2000) und Sameshina et al. (2001)). Die geringe Beweglichkeit des anfänglichen Wachstums ist vermutlich durch einen geringen kristallinen Volumenanteil oder durch eine kleine Korngröße bedingt (Shimizu 2000). Beide Parameter scheinen zudem mit zunehmendem SC weiter abzunehmen, oder die Phase des anfänglichen Wachstums erstreckt sich weiter in die i-Schicht.

Auch die experimentell bestimmte temperaturabhängige EQE, beschrieben in Paragraph 2.3.3, zeigt einen prinzipiellen Unterschied des Transports im Bereich der p-Schicht von Solarzellen mit pin und nip Depositionsabfolge auf. In pin Solarzellen ist die EQE im kurzwelligen Spektralbereich mit erhöhter Betriebstemperatur aktivierbar. Die Aktivierbarkeit steigt zudem mit zunehmendem SC an. In nip Solarzellen wurde dieses Verhalten hingegen nicht beobachtet.

Wie in Abb. 3.30 gezeigt, lässt sich in den Simulationen eine Zunahme der EQE im kurzwelligen Spektralbereich generell durch eine ansteigende Beweglichkeit reproduzieren. Daraus kann geschlossen werden, dass der Transport im Material des anfänglichen Schichtwachstums stärker von der Temperatur bestimmt ist als im Material des stationären Wachstums. Materialuntersuchungen kommen ebenso zu dem Ergebnis, dass die Aktivierungsenergie mit zunehmender Schichtdicke abnimmt (Kamiya et al. 2000). Da die Aktivierungsenergie der EQE (blau) mit zunehmendem SC ansteigt, kann von einem gleichzeitig abnehmendem kristallinen Volumenanteil bzw. Zunahme der Korngrenzen oder Potentialfluktuationen ausgegangen werden (Shimizu 2000).

3.7.8. Beweglichkeit und $\mu\tau$ Produkt der Silanserie

In den beiden vorangegangenen Paragraphen wurde die prinzipielle Wirkung der Defektdichte sowie der Beweglichkeit auf die Quanteneffizienz dargelegt. Diesen Studien zufolge kann das $\mu\tau$ -Produkt des Absorbers aus der EQE im langwelligen Spektralbereich bestimmt werden. Die EQE im kurzwelligen Spektralbereich lässt Rückschlüsse auf die Beweglichkeit im Bereich der p-Schicht zu. Diese Erkenntnisse sollen im Folgenden dazu dienen, das $\mu\tau$ Produkt der Silanserie zu analysieren.

EQE(U,rot)-Methode Wie aus Abb. 3.29 ersichtlich ist, hängt die Quanteneffizienz im langwelligen Spektralbereich EQE(rot) von der Defektdichte und der Beweglichkeit ab. Anhand dieser Simulationen wird in diesem Abschnitt das $\mu\tau$ Produkt für den vertikalen Transport (in Wachstumsrichtung) der Silanserie bestimmt. Dies geschieht durch den Vergleich der EQE bei 0.4 V mit der EQE bei 0 V.

Dazu wurden die Daten aus Abb. 3.29(b) verwendet, wofür N_d und μ_e die Eingangsparameter für die Simulationen waren. N_d entspricht nach Gl. (1.34) einer Lebensdauer, so dass sich aus den beiden Parametern N_d und μ_e ein einziger Parameter, das $\mu\tau$ Produkt, bestimmen lässt. Die so aus Simulationen gewonnene normierte EQE(0.4 V) als Funktion des $\mu\tau$ Produkts ist in Abb. 3.32(a) für $\varphi_p = 15$ und 250 meV dargestellt. Für konstantes φ_p gehen die Verläufe für beide untersuchten Defektdichten relativ gut ineinander über.

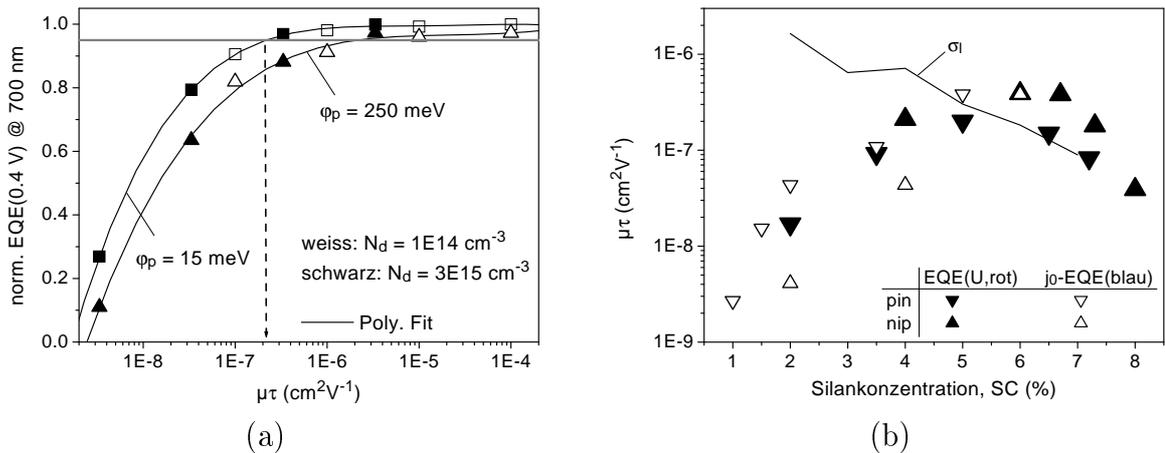


Abbildung 3.32.: (a) $\text{EQE}(U,\text{rot})$ -Methode: Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts aus der spannungsabhängigen EQE bei 0.4 V, die auf den Kurzschlussfall ($U = 0 \text{ V}$) normiert ist. (b) $\mu\tau$ Produkt der Silanserie: Bei der $\text{EQE}(U,\text{rot})$ -Methode wird die spannungsabhängige Extraktionseffizienz für homogen absorbiertes (langwelliges) Licht ausgewertet (schwarze Dreiecke). Zur Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts mittels der J_0 -EQE(blau)-Methode werden die Sättigungsstromdichten sowie die Quanteneffizienz im kurzwelligen Spektralbereich analysiert (weiße Dreiecke). Beide Verfahren erlauben somit eine Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts in der für Solarzellen relevanten vertikalen Transportrichtung. Zum Vergleich ist das $\mu\tau$ Produkt der horizontalen Transportrichtung abgebildet, dass aus einer einfachen Auswertung der Helleitfähigkeit σ folgt (zur Wahrung der Übersichtlichkeit durch eine Linie dargestellt).

Dies bestätigt, dass für die Extraktion photogenerierter Ladungsträger das $\mu\tau$ Produkt der entscheidende Parameter ist. Die Bedeutung des eingebauten Feldes wird anhand des Vergleichs der beiden Kurven für $\varphi_p = 15$ und 250 meV deutlich. Die Kurve für $\varphi_p = 100 \text{ meV}$ liegt sehr nah an der für $\varphi_p = 15 \text{ meV}$, so dass auf ihre Darstellung hier verzichtet wurde.

Die Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts der Absorberschichten der Silanserie erfolgt nun durch Messung der EQE bei 0 und 0.4 V, der Bildung des Quotienten $\text{EQE}(0.4 \text{ V})/\text{EQE}(0 \text{ V})$ und dem Ablesen des $\mu\tau$ Produkts in Abb. 3.32(a). Dies ist grafisch für die pin Solarzelle mit $\text{SC} = 5 \%$ dargestellt ($\text{norm. EQE}(0.4 \text{ V}) = 0.95$). Geht man von einem geringen Kontaktpotential von 15 - 100 meV aus, so folgt daraus ein $\mu\tau$ Produkt von rund $2\text{E}-7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$. Dieses Verfahren wurde für weitere Solarzellen des mittleren und hohen Silanbereichs angewendet und die entsprechenden $\mu\tau$ Produkte werden in Abb. 3.32(b) gezeigt (schwarze Dreiecke). Diese Methode kann für pin Solarzellen mit $\text{SC} \leq 1.5 \%$ und nip Solarzellen mit $\text{SC} \leq 2 \%$ nicht angewendet werden, da in diesem Bereich Raumladung eine wichtige Rolle spielt (siehe Paragraph 3.3.3).

Der $\text{EQE}(U,\text{rot})$ -Methode zufolge steigt das $\mu\tau$ Produkt der vertikalen Transportrichtung mit zunehmendem SC an und erreicht ein Maximum für Silankonzentrationen, bei denen die höchsten Solarzellenwirkungsgrade ($\text{SC} = 5 - 6 \%$) erreicht werden. Für größere SC nimmt $\mu\tau$ wieder ab.

J_0 -EQE(blau)-Methode Bei dieser zweiten Methode zur Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts für die vertikale Transportrichtung werden die Lebensdauer und die Beweglichkeit der

Silanserie im Gegensatz zur EQE(U,rot)-Methode getrennt voneinander bestimmt. Die Lebensdauer kann aus der Sättigungsstromdichte J_0 extrahiert werden. Wie in Paragraph 3.3.2 gezeigt wird, steigt τ nahezu exponentiell mit SC an.

Die Analyse der EQE(blau) in Paragraph 3.7.7 zeigte, dass für $SC \leq 6\%$ die Beweglichkeit von Material, das während des stationären Wachstums entstand, konstant ist. Geht man von einem Bereich stationären Wachstums aus, der viel größer ist als der Bereich des anfänglichen Wachstums, so kann man die Beweglichkeit des Absorbers mit der Beweglichkeit des Materials, welches unter stationären Wachstumsbedingungen entstand, gleichsetzen. Ein Vergleich der simulierten (Abb. 3.30) und experimentellen EQE(blau) (Abb. 2.12(a)) lässt für $SC \leq 6\%$ auf eine Beweglichkeit des Absorbers zwischen 10 und $100 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ schließen, wobei diese Werte durch die nicht genau bekannten Randbedingungen nur als Orientierung gelten können. Studienhalber wird eine Beweglichkeit von $13 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ für $SC \leq 6\%$ angenommen.

Im Gegensatz zur EQE(U,rot)-Methode kann die J_0 -EQE(blau)-Methode auch in Bereichen verwendet werden, in denen Raumladung die Feldverteilung innerhalb der Diode beeinflusst (kleine SC), da diese keinen Einfluss auf die Sättigungsstromdichte und somit auch nicht auf die Bestimmung von τ hat.

Die sich aus der J_0 -EQE(blau)-Methode als Funktion von SC ergebenden $\mu\tau$ Produkte werden in Abb. 3.32(b) mittels weißer Dreiecke gezeigt. Da die Beweglichkeit für $SC \leq 6\%$ konstant ist, kann aus der J_0 -EQE(blau)-Methode geschlossen werden, dass die Defektdichte das $\mu\tau$ Produkt für diesen Silanbereich bestimmt (Regime I und II).

Zudem ist eine sehr gute Übereinstimmung mit der EQE(U,rot)-Methode festzustellen. Dies bestätigt die von SC unabhängige Beweglichkeit im Material des stationären Wachstums, da dies ja nicht für die EQE(U,rot)-Methode angenommen wurde. Der Verlauf des $\mu\tau$ Produkts der nip Solarzellen ist im Vergleich zu pin Solarzellen, ähnlich dem Wirkungsgrad, zu höherem SC verschoben.

Das $\mu\tau$ Produkt der für Solarzellen relevanten vertikalen Transportrichtung wurde also mittels zweier unabhängiger Methoden durch Vergleich von Experiment mit numerischen Simulationen bestimmt. Die EQE(U,rot)-Methode beruht auf einer Auswertung der spannungsabhängigen Quanteneffizienz für langwelliges Licht. Bei der J_0 -EQE(blau)-Methode hingegen wird die Lebensdauer aus der Sättigungsstromdichte J_0 bestimmt, und die Konstanz der Beweglichkeit des stationären Wachstums für $SC \leq 6\%$ folgt aus einer qualitativen Analyse der kurzwelligen Quantenausbeute.

Diesen beiden Methoden zufolge steigt $\mu\tau$, ausgehend von kleinem SC, mit zunehmendem SC um deutlich mehr als eine Größenordnung an, was aufgrund der J_0 -EQE(blau)-Methode eindeutig der ansteigenden Lebensdauer in diesem Bereich zugeordnet werden kann. Nach Erreichen eines Maximums bei Silankonzentrationen, für die auch die höchsten Wirkungsgrade erreicht werden, nimmt $\mu\tau$ wieder ab (EQE(U,rot)).

Helleitfähigkeit In Abb. 3.32(b) ist auch das $\mu\tau$ Produkt eingezeichnet, dass sich durch einfache Auswertung der von Vetterl et al. (2000) bestimmten Helleitfähigkeit σ_l nach Gl. (1.4) für die horizontale Transportrichtung ergeben würde (Linie). Dazu wurde angenommen, dass die Konzentration der Ladungsträger im unbeleuchteten Fall n_d geringer ist als die durch Photogeneration erzeugten Überschussladungsträger $\Delta n = G\tau$. Mit $G = 1\text{E}20\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ und $\tau \approx 1\text{E}-8\text{ s}$ muss daher $n_d < 1\text{E}12\text{cm}^{-3}$ gelten. Nimmt man für $\mu\text{c-Si:H}$ eine intrinsische Ladungsträgerdichte n_i wie für c-Si von rund $1\text{E}10\text{cm}^{-3}$ an, so ist diese Näherung gültig. Im Fall einer Fermienergieverschiebung durch Verunreinigungen oder Oberflächeneffekte ist diese Auswertemethode ungenau, da dadurch n_d sehr viel größer sein könnte.

Im Bereich maximaler Solarzellenwirkungsgrade resultieren die horizontale und vertikale Charakterisierungsmethode in ähnlichen Werten ($\text{SC} = 5 - 6\%$). Für diesen Bereich beträgt die aus $\mu\tau$ resultierende Diffusionslänge $0.7 - 1\ \mu\text{m}$ (ähnliche Werte für das $\mu\tau$ Produkt und L bestimmten Goerlitzer et al. (1998), Shah et al. (2000) und Nakahata et al. (2000) mittels experimenteller Methoden an $\mu\text{c-Si:H}$ Einzelschichten, siehe auch Paragraph 1.1.4).

Für Silankonzentrationen, die unterhalb des für Solarzellen optimalen Bereichs liegen, weichen die $\mu\tau$ Produkte der horizontalen und vertikalen Transportrichtung voneinander ab, da das $\mu\tau$ Produkt, das aus der Helleitfähigkeit bestimmt wurde, bei Verringerung von SC ansteigt. Die Ursache hierfür ist unklar. Intuitiv müsste aufgrund der kolumnaren Struktur das $\mu\tau$ Produkt der horizontalen Messung bei geringem SC am geringsten sein. In diesem Bereich ist die Struktur von $\mu\text{c-Si:H}$ sehr porös, so dass der Weg der Ladungsträger zwischen den Elektroden der koplaren Messanordnung sehr lang ist und die Oberfläche als Rekombinationsbereich sehr groß ist. Da dies nicht so ist, müssen andere, bislang unbekannte Gründe die horizontale Leitfähigkeit bestimmen.

Eine Korrelation des Wirkungsgrades η mit dem $\mu\tau$ Produkt, wie es in dieser Arbeit für die vertikale Transportrichtung gefunden wurde, fanden auch Shah et al. (2000) mittels horizontaler Messungen. Sie bestimmten dazu $\mu\tau$ aus SSPG (steady-state-photocurrent grating) und der Helleitfähigkeit. Zudem wurde durch Kombination beider Methoden auch die Lage des Fermienergielevels berücksichtigt, was von den Autoren als entscheidendes Verfahren für eine $\mu\tau$ - η Korrelation angesehen wird. Daraus könnte geschlossen werden, dass auch in den hier untersuchten Schichten für kleine SC die Lage des Fermienergielevels deutlich außerhalb der Bandmitte liegt. Da die Lage des Fermienergielevels für die hier analysierten Schichten unbekannt ist, konnte dieses Verfahren nicht angewendet werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass im Bereich der maximalen Wirkungsgrade die $\mu\tau$ Produkte der horizontalen und vertikalen Transportrichtung tendenziell gut übereinstimmen. Die Zunahme der Helleitfähigkeit mit abnehmendem SC ($\text{SC} < 5\%$) spiegelt nicht die Solarzelleneigenschaften wider.

Beweglichkeit Die EQE(U,rot)-Methode kann auf die Bestimmung der Beweglichkeit ausgedehnt werden, in dem man die Lebensdauer, die aus der Sättigungsstromdichte J_0 in Paragraph 3.3.2 bestimmt wurde, hinzuzieht. Die daraus resultierenden Beweglichkeiten

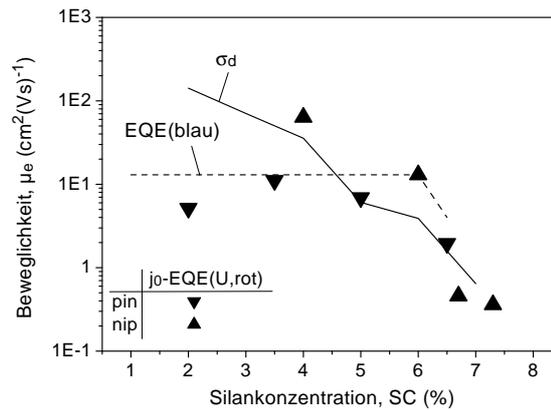


Abbildung 3.33.: Beweglichkeit der Silanserie: Zur Bestimmung der Beweglichkeit der vertikalen Transportrichtung mittels der J_0 -EQE(U,rot)-Methode wird die Sättigungsstromdichte und die spannungsabhängige Extraktionswahrscheinlichkeit mittels eines Vergleichs der experimentellen und der simulierten Daten ausgewertet (schwarze Dreiecke). Eine nahezu konstante Beweglichkeit folgt für $SC \leq 6\%$ aus der kurzwelligen Quantenausbeute (EQE(blau) - gestrichelte Linie). Zum Vergleich ist die aus der Dunkelleitfähigkeit bestimmte Beweglichkeit der horizontalen Transportrichtung abgebildet (durchgezogene Linie).

sind in Abb. 3.33 mittels schwarzer Dreiecke dargestellt (J_0 -EQE(U,rot)-Methode). Die zuvor aus der EQE(blau) geschlossene konstante Beweglichkeit für $SC \leq 6\%$ ist durch eine gestrichelte Linie eingezeichnet, wobei dadurch der konstante und nicht der absolute Wert durch diese Linie symbolisiert werden soll.

Des Weiteren ist auch die Beweglichkeit der horizontalen Transportrichtung abgebildet, die sich aus einer einfachen Auswertung der von Vetterl et al. (2000) publizierten Dunkelleitfähigkeit mittels Gl. (1.3) ergibt (durchgezogene Linie). Dazu wurde angenommen, dass die Ladungsträgerdichte konstant ist und mit der intrinsischen Ladungsträgerdichte von $1E10\text{ cm}^{-3}$ übereinstimmt (Beweglichkeitslückenänderungen und Dotiereffekte werden also nicht berücksichtigt).

Aus der J_0 -EQE(U,rot)-Methode ist zu erkennen, dass die Beweglichkeit für nip Solarzellen generell etwas größer ist als für pin Solarzellen. Zudem scheint die Beweglichkeit der nip Solarzellen in etwa mit dem Verlauf der Beweglichkeit der horizontalen Transportrichtung übereinzustimmen. Leider sind in diesem Bereich geringer Silankonzentrationen nur wenige Datenpunkte vorhanden. Für pin Solarzellen ist die Beweglichkeit für $SC \leq 6\%$ hingegen nahezu konstant und beträgt rund $10\text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, vergleichbar mit der Beweglichkeit von amorphem Si und Werten für $\mu\text{c-Si:H}$, die mit anderen Methoden bestimmt wurden (siehe z.B. Nakahata et al. (1999) und Paragraph 1.1.4).

Es sei hier angemerkt, dass der Anstieg der Dunkelleitfähigkeit um eine Größenordnung (und damit durch die hier vorgenommene Auswertemethode auch der Anstieg der Beweglichkeit) im Bereich geringer SC auch auf eine zunehmende Hintergrunddotierung zurückgeführt werden kann. Schichten, die mit geringem SC deponiert werden, haben eine relativ poröse Materialstruktur, wie dies in Abb. 1.2 zu sehen ist. Folglich könnten diese Schichten bei Lagerung unter Atmosphäre Sauerstoff und Wasser aufnehmen, wie dies

von Mück et al. (2000) auch mittels SIMS nachgewiesen wurde. Damit einher könnte die Verschiebung des Fermi-niveaus verlaufen.

3.7.9. Zusammenfassung

Die numerischen Simulationen zeigen, dass bei hinreichend kleiner Defektdichte und großer Beweglichkeit Kontaktrekombination unter Vorwärtsspannung der die Dunkelkennlinie bestimmende Prozess sein kann und eine Abnahme des Idealitätsfaktors bewirkt. Kontaktrekombination kann durch eine Verkleinerung des Kontaktpotentials minimiert werden. Dies erklärt zum einen die in einer experimentellen (TMB-) Dotierserie der p-Schicht festgestellte Zunahme des Idealitätsfaktors mit zunehmendem TMB-Fluss. Zum anderen wird dadurch die Abnahme des Idealitätsfaktors bei J_{SC} - V_{OC} Messungen erklärbar.

Die bei den pin Solarzellen mit zunehmendem SC beobachtete Abnahme der Quanteneffizienz im kurzwelligen Spektralbereich kann durch eine Abnahme der Beweglichkeit im Bereich nahe der p-Schicht erklärt werden. Da dies für nip Solarzellen bis zum Übergangsbereich nicht beobachtet wird, scheint die Beweglichkeit für Material, das unter stationären Wachstumsbedingungen entstand, für $SC \leq 6\%$ nahezu unabhängig von SC zu sein.

Die Quanteneffizienz des langwelligen Spektralbereichs ist entscheidend durch das $\mu\tau$ Produkt beeinflusst. Basierend auf diesem durch numerische Simulationen hergestellten quantitativen Zusammenhang wurde eine Analysemethode (EQE(U,rot)-Methode) für Solarzellen entwickelt, die mittels zweier Quanteneffizienzmessungen eine Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts sowie der Beweglichkeit für die vertikale Transportrichtung erlaubt. Vorteil dieser Methode ist, dass sie auf Standardmessverfahren beruht (Dunkelkennlinie und Quanteneffizienz) und am komplettierten Bauelement durchgeführt wird im Gegensatz zu anderen Methoden, die Einzelschichten und besondere Substrate bedingen. $\mu\tau$ nimmt die höchsten Werte im Bereich der höchsten Solarzellenwirkungsgrade an und beträgt rund $2E-7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ ($SC = 5-6\%$). Die entsprechende Diffusionslänge liegt im Bereich von $0.7 \mu\text{m}$. Durch Reduzierung der Silankonzentration sinkt das $\mu\tau$ Produkt aufgrund der abnehmenden Lebensdauer, während das $\mu\tau$ Produkt für die horizontale Transportrichtung ansteigt. Die Gründe für das entgegengesetzte Verhalten sind bislang unbekannt.

Mittels der EQE(U,rot)-Methode kann auch die Beweglichkeit in vertikaler Richtung bestimmt werden. Sie liegt für Solarzellen mit dem höchsten Wirkungsgrad im Bereich von $10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ und ist damit vergleichbar mit der Beweglichkeit in a-Si:H. Für diese Silankonzentrationen kann eine vergleichbare Beweglichkeit für den horizontalen Transport aus der Dunkelleitfähigkeit berechnet werden. Schliesst man eine Verschiebung des Fermi-niveaus aus der Bandmitte aus, so scheint der Transport für diesen Silanbereich trotz der säulenartigen Struktur isotrop zu sein.

3.8. Barrieren

Das Wissen um die heterogene Struktur von $\mu\text{c-Si:H}$ (Houben et al. (1998), Kondo und Matsuda (2001)) regte diese Untersuchungen zur Wirkung von Barrieren im Leitungs- und Valenzband an. Wie in Abb. 1.2 zu sehen, sind die kristallinen Körner, speziell im Bereich hoher Silankonzentrationen, z.T. durch amorphe Bereiche getrennt, die sich durch Bandlückenvariationen auf den Transport auswirken müssten. Zudem ist der Transport zwischen den einzelnen Domänen evtl. durch Streuprozesse beeinflusst. Modellhaft soll dies in diesem Paragraphen durch Barrieren im Leitungs- und Valenzband simuliert werden. Somit führen diese Untersuchungen die von Zimmer (1999) durchgeführten Studien fort.

In den Simulationen wird davon ausgegangen, dass kristalline Bereiche mit einem Durchmesser von 20 nm durch eine Phase mit einer Dicke von 1 nm und einer größeren Bandlücke umgeben sind, so dass es zur Ausbildung von Leitungsband- und Valenzbandbarrieren kommt. Dazu wurde angenommen, dass ein Anteil von 0.2 eV der Bandlückendiskontinuität auf das Leitungsband und 0.1 eV auf das Valenzband entfallen (siehe Anhang B für eine schematische Darstellung). Der Einbau von Barrieren wurde bei ortsunabhängigen Beweglichkeiten von 1 bis $1000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ untersucht. Die geringe Defektdichte von $1\text{E}14 \text{ cm}^{-3}$ wurde gewählt, um so bzgl. der Sättigungsstromdichte im Bereich der hohen Silankonzentrationen zu liegen ($\text{SC} > 5\%$). Tabelle 3.5 fasst die wesentlichen Eingangsparameter der Simulationen zusammen.

Die Auswirkungen von Barrieren auf die Dunkelkennlinie, die Quanteneffizienz und die Hellkennlinie werden nacheinander veranschaulicht. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit verschiedenen Messergebnissen der Silanserie, wodurch Erklärungsansätze für das Verhalten der Dunkelleitfähigkeit, die unterschiedliche Quanteneffizienz im kurzwelligen Spektralbereich von pin und nip Solarzellen, die Abnahme des Füllfaktors für hohe Silankonzentrationen und die temperaturabhängigen Messungen erarbeitet werden.

$\mu_e \text{ (cm}^2(\text{Vs})^{-1}\text{)}$	1	10	100	1000
Barrierrhöhe (eV)	$E_C + 0.2$	$E_V - 0.1$		
$N_d \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	1E14			
$\varphi_p, \varphi_n \text{ (meV)}$	100			

Tabelle 3.5.: Parameter zur Untersuchung der Wirkung von Barrieren in $\mu\text{c-Si:H}$ Dioden.

3.8.1. Simulation der Dunkelkennlinie

Abb. 3.34(a) zeigt die Dunkelkennlinien für alle Parameterkombinationen aus Tab. 3.5. J_0 ändert sich durch Einfügen der Barrieren nicht. Nur unter Vorwärtsspannung ist ein Effekt sichtbar. Hier wirkt der Einbau von Barrieren genauso wie eine Verringerung der makro-

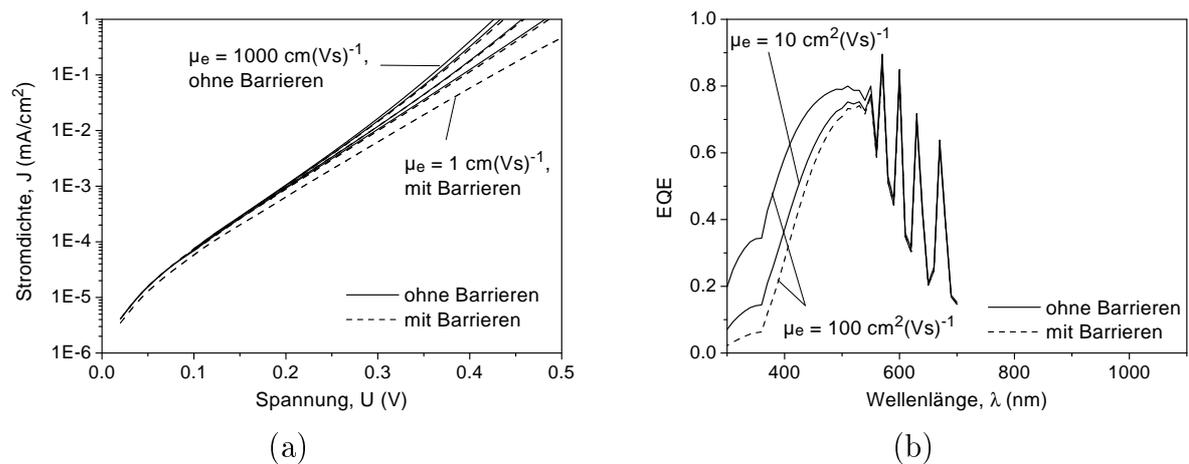


Abbildung 3.34.: (a) Dunkelkennlinien und (b) Quanteneffizienz mit und ohne Berücksichtigung von Barrieren für variierte Beweglichkeiten.

skopischen Beweglichkeit um ungefähr den Faktor 10. Der Grund für die unterschiedlichen Steigungen der Dunkelkennlinien unter Vorwärtsspannung ist das Verhältnis von Volumen- zu Kontaktrekombination. Durch Barrieren wird der Fluss der Elektronen zur p-Schicht vermindert, wodurch die Rekombinationsrate in Bereichen geringer Injektion ($n=1$) geringer und im Bereich hoher Injektion ($n=2$) größer wird. Dies wurde in Paragraph 3.7.1 näher erläutert.

3.8.2. Simulation der Quanteneffizienz

Barrieren im gesamten Absorber Die Analogie der Reduzierung der makroskopischen Beweglichkeit zum Einbau von Barrieren ist auch bei der Extraktion der photogenerierten Ladungsträger zu sehen. In Abb. 3.34(b) ist dazu die EQE bei 0 V dargestellt. Zu sehen ist die Abnahme der EQE im kurzwelligen Spektralbereich, wenn bei konstanter Beweglichkeit ($\mu_e = 100 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$) Barrieren berücksichtigt werden. Zum Vergleich ist die EQE für $\mu_e = 10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ ohne Barrieren dargestellt, die ungefähr mit der EQE bei zehnfacher Beweglichkeit mit Barrieren übereinstimmt. Prinzipiell ergibt sich ein ähnliches Verhalten für die anderen untersuchten Beweglichkeiten, die zur Wahrung der Übersichtlichkeit weggelassen worden sind. Der Grund für die Verringerung der EQE ist die mit abnehmender makroskopischer Beweglichkeit ansteigende Verweildauer der photogenerierten Ladungsträger und die folglich höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit im Absorber sowie am ohmschen Kontakt zur p-Schicht. Dies wurde im vorherigen Paragraphen anhand von Abb. 3.30 und Abb. 3.31 näher erläutert.

Barrieren nahe der dotierten Schichten Statt einer homogenen Verteilung der Barrieren sind in diesem Abschnitt Barrieren nur im Bereich nahe der p- oder n-Schicht vorhanden. Motivation für diese Untersuchung ist die umgekehrte Depositionsreihenfolge von pin und nip Solarzellen. Bei pin Solarzellen findet das anfängliche Wachstum der intrin-

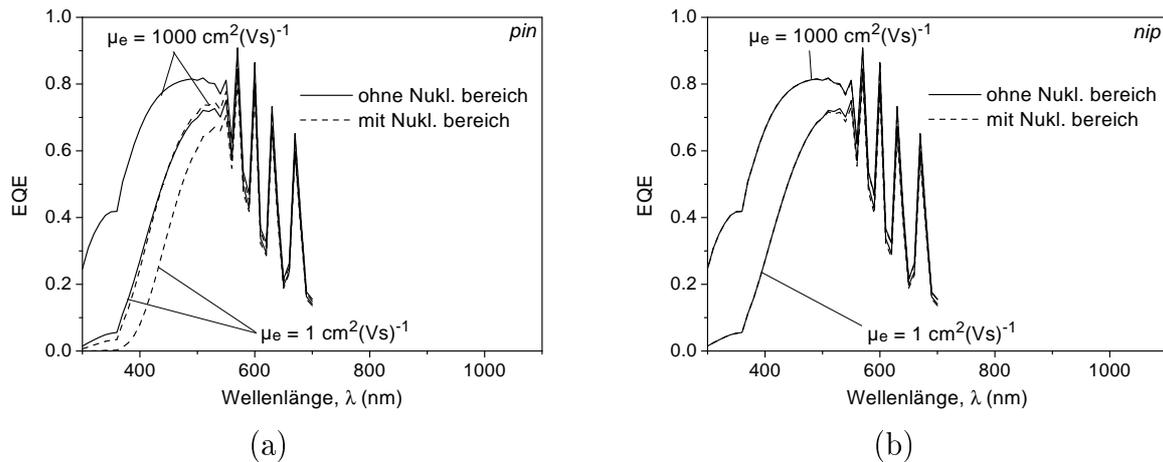


Abbildung 3.35.: Quanteneffizienz für Barrieren (a) ausschließlich nahe der p-Schicht (pin) und (b) ausschließlich nahe der n-Schicht (nip). Im nip Fall liegen die Verläufe mit und ohne Nukleationszone nahezu exakt übereinander.

sichen Schicht auf der p-Schicht statt, bei nip Solarzellen auf der n-Schicht. Weist man dieser anfänglichen Wachstumsphase ('Nukleationszone') eine im Vergleich zum stationären Wachstum eher heterogene Struktur zu, so stellt sich die Frage wie sich dies auf die Extraktion der photogenerierten Ladungsträger auswirkt. Die heterogene Struktur ist in Form von Barrieren implementiert.

Die so berechneten Quanteneffizienzen sind in Abb. 3.35 zu sehen. Links ist der 'pin' Fall dargestellt, d.h. die Barrieren sind nur nahe der p-Schicht vorhanden, der restliche Bereich der i-Schicht weist einen glatten Bandkantenverlauf auf. Es ist zu sehen, dass aufgrund der Barrieren die EQE im kurzwelligen Bereich abnimmt. Grund dafür ist wie im Abschnitt zuvor die nahe der p-Schicht verringerte makroskopische Beweglichkeit und eine daraus folgende höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit.

Rechts ist der 'nip' Fall dargestellt, d.h. Barrieren sind nur nahe der n-Schicht vorhanden. Aus diesen Simulationen geht hervor, dass die EQE des kurzwelligen Spektralbereichs unabhängig davon ist, ob nun eine Nukleationszone nahe der n-Schicht vorhanden ist oder nicht, da die simulierten Verläufe mit und ohne Barrieren nahezu exakt übereinander liegen. Die Trennung der generierten Elektron-Loch-Paare ist also in erster Linie von der makroskopischen Beweglichkeit (und auch der Lebensdauer) am Ort ihrer Generation abhängig, nicht jedoch von den Materialeigenschaften weit ab ihrer Generation.

3.8.3. Simulation der Hellkennlinie

Nach der Betrachtung der Dunkelkennlinie und der Quanteneffizienz kann nun die Hellkennlinie unter dem Einfluss von Barrieren und der Beweglichkeit untersucht werden. Wie man in Abb. B.1 erkennen kann, wirken sich eine reduzierte Beweglichkeit oder der Einbau von Barrieren sehr ähnlich auf die Hellkennlinie aus. Als Beispiel dafür seien die beiden Fälle (i) $\mu_e = 100 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ mit Barrieren und (ii) $\mu_e = 10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ ohne Barrieren ge-

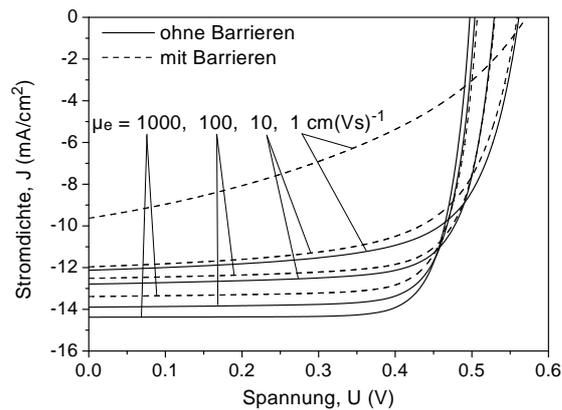


Abbildung 3.36.: Einfluss von Barrieren auf die Hellkennlinie: Abgebildet sind die Hellkennlinien für verschiedene Beweglichkeiten ($1 - 1000 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$) jeweils mit (gestrichelte Linie) und ohne (durchgezogene Linie) Barrieren.

nannt. Im Vergleich zu dem Fall $\mu_e = 100 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ ohne Barrieren nimmt für (i) und (ii) V_{OC} in gleichem Maße zu, J_{SC} in gleichem Maße ab. Der Grund für den Anstieg von V_{OC} durch Einbau von Barrieren oder Reduzierung der Beweglichkeit ist, wie in Abb. 3.34(a) zu sehen, die Verringerung des Dunkelstroms unter Vorwärtsspannung (Zimmer (1999) zeigte, dass V_{OC} auch durch lediglich eine einzelne Barriere an der p/i Grenzschicht ansteigt).

Die Verringerung von J_{SC} mit kleinerer Beweglichkeit oder durch Einbau von Barrieren erklärt sich in erster Linie, wie in Abb. 3.29 gezeigt, durch die Abnahme der EQE im kurzwelligen Spektralbereich.

3.8.4. Diskussion

Makroskopische Beweglichkeit Aus den Simulationen geht hervor, dass prinzipiell die makroskopische Beweglichkeit durch Barrieren im Bandkantenverlauf verringert wird. Damit könnte der vermehrte Einbau von Barrieren die Abnahme der Dunkelleitfähigkeit in Abb. 1.3 mit zunehmendem SC erklären, zumal dies auch aufgrund der Strukturuntersuchungen (Abb. 1.2) naheliegt.

EQE der Silanserie Das in Paragraph 3.7.6 vorgestellte Modell zur Erklärung der unterschiedlichen EQE im kurzwelligen Spektralbereich für pin und nip Solarzellen konnte durch Einbau von Barrieren ausschließlich nahe der p-Schicht und ausschließlich nahe der n-Schicht bestätigt werden. Demnach scheint die makroskopische Beweglichkeit nahe der p-Schicht in der pin Solarzelle mit zunehmendem SC kontinuierlich abzunehmen, während sie in nip Solarzellen in diesem Bereich für $SC \leq 6\%$ nicht stark variiert. Für $SC > 6\%$ ist aufgrund der Abnahme der kurzwelligen EQE auch für nip Solarzellen und auch aufgrund der dann einsetzenden Verringerung des Füllfaktors für pin und nip Solarzellen von einer abnehmenden makroskopischen Beweglichkeit im gesamten Absorber auszugehen.

Dies kann durch das vermehrte Auftreten von Barrieren in der gesamten Absorberschicht verursacht sein (siehe auch Stiebig et al. (2000b)).

Temperaturabhängige Messungen Die temperaturabhängigen EQE und FF Messungen in Abb. 2.17 und Abb. 2.16 könnten intuitiv als Bestätigung für den barrierenlimitierten Transport im Nukleationsbereich gedeutet werden. Erhöht man die Temperatur, so wird die Emissionswahrscheinlichkeit über eine Barriere vergrößert. Da der Nukleationsbereich bei pin Solarzellen im für kurzwelliges Licht sensitiven Bereich liegt, müsste EQE wie experimentell gezeigt zunehmen. In nip Solarzellen liegt der Nukleationsbereich nicht im sensitiven Bereich des kurzwelligen Lichts und somit wäre auch EQE für diesen Spektralbereich wie experimentell gezeigt temperaturunabhängig. Temperaturabhängige Simulationen (nicht gezeigt) bestätigen dies jedoch nicht. Vielmehr erscheint die simulierte EQE im kurzwelligen Spektralbereich relativ temperaturunabhängig, sowohl mit als auch ohne Barrieren. Daher ist die Erklärung der abnehmenden EQE im kurzwelligen Spektralbereich für pin Dioden einzig mittels Barrieren in der Nukleationszone nicht ausreichend. Auch konnte die Temperaturabhängigkeit des Füllfaktors bei hohem SC (siehe Abb. 2.16) nicht durch Einbau von Barrieren reproduziert werden. Daraus muss geschlossen werden, dass die Transportlimitierung und die thermische Aktivierbarkeit des Transports in $\mu\text{c-Si:H}$ durch Barrieren allein nur unzureichend beschrieben wird. Hier könnten tiefe Haftstellen eine Rolle spielen. Dies wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

3.8.5. Zusammenfassung

Die Simulationen zeigen, dass der Einbau von Barrieren effektiv einer Verkleinerung der makroskopischen Beweglichkeit gleicht. Dies kann aus den Simulationen zum Verlauf der Dunkelkennlinien, der Abnahme der Quanteneffizienz im kurzwelligen Bereich als auch aus dem Verhalten des Füllfaktors geschlossen werden. Sind die Barrieren auf den Bereich nahe der n-Schicht begrenzt, wird die Quanteneffizienz im kurzwelligen Bereich nicht gemindert. Dies unterstützt das Modell, welches dem anfänglichen Wachstumsbereich der Absorberschicht die entscheidende Rolle für die kurzwellige Quantenausbeute zurechnet und den Unterschied der EQE für pin und nip Solarzellen erklärt. Der für $\text{SC} > 6\%$ deutlich abnehmende Füllfaktor als auch die dann für nip Solarzellen einsetzende Abnahme der EQE im kurzwelligen Spektralbereich deutet auf eine abnehmende makroskopische Beweglichkeit in der gesamten Absorberschicht hin. Die Simulationen zeigen ferner, dass die temperaturabhängigen Transportphänomene in $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen nur unzureichend durch Barrieren beschrieben werden.

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die optoelektronischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ Dünnschichtsolarzellen untersucht. Im Mittelpunkt stand die Bestimmung eines Parameterraums für die optoelektronischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC durch Vergleich der experimentell beobachteten Phänomene mit numerischen Simulationen. Zudem wurde die Gültigkeit der analytischen Diodentheorie für $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen durch Vergleich mit Ergebnissen der numerischen Bauelementsimulationen überprüft. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Anwendung und Überprüfung von Messverfahren zur Charakterisierung von Material- und Bauelementeigenschaften, die für amorphes und kristallines Si eingesetzt werden. Als Grundlage für diese Untersuchungen wurde ein Vergleich der optischen Eigenschaften von Solarzellen mit pin und nip Depositionsabfolge vorgestellt sowie der Einfluss der Grenzflächentextur auf den Lichteinfang in $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen analysiert. Die wichtigsten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

- Im Bereich kleiner SC beeinflusst Raumladung die Feldverteilung in der pin Diode, so dass die Extraktionswahrscheinlichkeit für photogenerierte Ladungsträger aus dem Volumen des Absorbers gering ist. Dies ist im Einklang mit der hohen Spindichte für dieses Depositionsregime.
- Die Abnahme der Sättigungsstromdichte mit ansteigender SC kann durch eine Zunahme der Lebensdauer beschrieben werden, die im Vergleich mit anderen Si Technologien plausible Werte ergibt. Diesbezüglich ist eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Diodentheorie festzustellen. Im Bereich der höchsten Wirkungsgrade beträgt die Lebensdauer rund 30 ns. Der Verlauf der Spindichten gibt die Abnahme von J_0 ansatzweise wieder.
- Im Bereich höchster Wirkungsgrade erreicht das $\mu\tau$ Produkt der vertikalen Transportrichtung innerhalb der Silanserie seinen maximalen Wert von rund $2\text{E-}7\text{ cm}^2\text{V}^{-1}$. Die lateral gemessene Helleitfähigkeit hingegen nimmt mit zunehmender SC kontinuierlich ab.
- Die makroskopische vertikale Beweglichkeit des stationären Wachstums ist nahezu konstant, wohingegen die makroskopische Beweglichkeit des anfänglichen Wachstums mit abnehmendem kristallinen Volumenanteil kontinuierlich sinkt. Mit abnehmender Beweglichkeit steigt gleichzeitig die Aktivierbarkeit des Transports.

- Im Bereich geringer bzw. hoher SC scheint eine Zu- bzw. Abnahme der intrinsischen Ladungsträgerdichte wahrscheinlich.
- Die lichtintensitätsabhängigen J_{SC} - V_{OC} Messungen bestätigen für $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen in guter Näherung die Gültigkeit der analytischen Diodentheorie, bei der von einer Superposition des Dunkelstroms und des spannungsabhängigen Photostroms zur Beschreibung der Hellkennlinie ausgegangen wird.
- Kontaktrekombination beeinflusst die Strom-Spannungscharakteristik von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen im Punkt maximaler Leistung. Dies äussert sich in einem mit zunehmender Vorwärtsspannung abnehmenden Idealitätsfaktor.
- Absorption von Licht in nicht photovoltaisch aktiven Bereichen sowie Rekombination am vorderseitigen ohmschen Kontakt limitiert die Quantenausbeute.

Diese Aussagen beruhen auf einer Vielzahl von Ergebnissen aus unterschiedlichen Untersuchungsmethoden und numerischen Simulationen, die hier zusammengefasst werden.

Durch eine veränderte energetische Lage des Defektmaximums in der Absorberschicht variiert die Sättigungsstromdichte J_0 und die Dunkel- und Helleitfähigkeit im Bereich von Größenordnungen. Je schmaler die Verteilungsbreite der Defektverteilung, desto sensibler sind J_0 und die Leitfähigkeit bezüglich der Defektlage. Für die Silanserie wird aus dieser Studie geschlossen, dass die Defektlage nicht als einzig maßgeblicher Parameter für die Veränderung der Solarzelleneigenschaften mit SC anzusehen ist.

Ferner zeigen die Simulationen, dass J_0 im Falle einer Lage des Defektmaximums nahe der Bandmitte proportional zur Defektdichte N_d der Absorberschicht ist. Dies gilt für $1\text{E}13\text{ cm}^{-3} < N_d < 1\text{E}17\text{ cm}^{-3}$. Bei einer Defektlage weit außerhalb der Bandmitte kann J_0 auch zusätzlich durch Kontaktrekombination bestimmt sein, wodurch die Proportionalität zu N_d aufgehoben wird. Die Untersuchungen zeigen aber auch, dass Kontaktrekombination in gegenwärtigen state-of-the-art $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen für J_0 keine wesentliche Rolle spielt.

Der Verlauf der von Baia Neto et al. (2001) bestimmten Spindichten mit SC stimmt nur ansatzweise mit den durch numerische Simulationen und analytische Diodentheorie bestimmten Defektdichten überein. Eine mit SC zunehmende Abweichung der Lage des Defektmaximums von der Bandmitte würde die Übereinstimmung verbessern. Die mittels numerischer Simulationen und der analytischen Diodentheorie in dieser Arbeit erstmals für $\mu\text{c-Si:H}$ bestimmten Lebensdauern τ sind konsistent mit Lebensdauern anderer kristalliner Si Technologien. Die Lebensdauer beträgt rund 30 ns für das Absorbermaterial, das nahe dem Übergang zu amorphem Wachstum deponiert wird (Regime II) und mit dem der maximale Solarzellenwirkungsgrad erreicht wird. Im hochkristallinen Depositionsregime ($\text{SC} \leq 3$ - Regime I) hingegen ist τ um mehr als zwei Größenordnungen geringer. Der Unterschied könnte auf die unterschiedliche Passivierung der internen Kristallitoberflächen zurückgeführt werden (Rech 1999).

Bei hoher Defektdichte verursacht die dadurch in der pin Diode vorhandene große Raumladungsdichte eine Abschirmung des elektrischen Feldes. Dadurch sind die im hochkristallinen Depositionsregime beobachteten Phänomene bezüglich der Extraktion von photogenerierten Ladungsträgern erklärbar. Diese sind die geringe externe Quanteneffizienz EQE im langwelligen Spektralbereich und deren Zunahme bei Anlegen einer negativen Spannung sowie die Umkehrung des Photostroms bei geringen Vorwärtsspannungen. Auch der vom implizierten Wert nach unten hin abweichende Füllfaktor lässt auf eine hohe Defektdichte für das hochkristalline Depositionsregime schließen.

Neben der Defektdichte wurde auch die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Silanserie quantitativ untersucht. Dazu wurde J_0 , die von Vetterl et al. (2000) gemessenen Dunkelleitfähigkeiten und die von Repmann (2000) bestimmten Reflexionsmessungen mittels numerischer Simulation und analytischer Ansätze ausgewertet. Aufgrund der Übereinstimmung dieser hinsichtlich n_i übereinstimmenden Daten wird die These eines mit zunehmendem SC abnehmenden n_i unterstützt.

Die Untersuchungen bezüglich n_i wurden durch die Diskussion der Bandkantenausläufer ergänzt. Flache Bandkantenausläufer verursachen genauso wie eine hohe Defektdichte eine Abschirmung des elektrischen Feldes, so dass die Extraktionsphänomene von photogenerierten Ladungsträgern im kristallinen Depositionsregime (s.o.) auch mittels flacher Bandausläufer erklärbar wären. Im hochkristallinen Depositionsbereich könnten diese durch Verspannungen im Material zustande kommen. Die geringe Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte im kristallinen Depositionsregime ist ein zusätzliches Indiz für flache Bandausläufer.

Anhand der numerischen Simulationen zum Einfluss der Beweglichkeit μ und des Kontaktpotentials φ_p wurde die Bedeutung von Kontaktrekombination in μc -Si:H Dioden bei Spannungen nahe des Punkts maximaler Leistung und der Offenen-Klemmenspannung V_{OC} ersichtlich. Sie gewinnt mit zunehmender Beweglichkeit und zunehmendem Kontaktpotential (abnehmender Dotierung) an Bedeutung und reduziert den Idealitätsfaktor, wodurch wiederum FF und V_{OC} verringert werden. Durch diese Simulationen wurden die experimentellen Ergebnisse einer Dotierserie der p-Schicht interpretierbar. Die hohe Aktivierungsenergie der Sättigungsstromdichte sowie intensitätsabhängige J_{SC} - V_{OC} Messungen unterstreichen die Bedeutung von Kontaktrekombination. Zudem bestätigen die J_{SC} - V_{OC} Messungen den Ansatz der Superposition des Dunkelstroms und des (spannungsabhängigen) Photostroms zur Beschreibung der Hellkennlinie von μc -Si:H Dioden.

Aus der experimentellen spannungsabhängigen externen Quanteneffizienz des langwelligen Spektralbereichs wurde durch Vergleich mit numerischen Simulationen das $\mu\tau$ Produkt des Transports in der für Solarzellen relevanten Wachstumsrichtung bestimmt. Dieser neuartigen Charakterisierungsmethode zufolge ist das $\mu\tau$ Produkt bei maximalem Wirkungsgrad nahe des Übergangs zu amorphem Wachstum maximal und beträgt rund $2E-7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$. Eine weitere Methode zur Bestimmung des $\mu\tau$ Produkts, die auf einer Analyse der Sättigungsstromdichte und der Quanteneffizienz im kurzwelligen Spektralbereich ba-

siert, bestätigt diesen Verlauf des $\mu\tau$ Produkts als Funktion von SC. Aus der Kombination dieser beiden vollständig unabhängigen Methoden kann geschlossen werden, dass im Bereich kleiner Silankonzentrationen die Lebensdauer das $\mu\tau$ Produkt dominiert.

Das $\mu\tau$ Produkt der senkrecht zur Wachstumsrichtung verlaufenden Transportrichtung (bestimmt aus der Helleitfähigkeit) nimmt in diesem Bereich vergleichbare Werte an. Jedoch steigt es mit abnehmender SC an, was nicht den Solarzelleneigenschaften entspricht. Ferner wurde für den Bereich maximaler Wirkungsgrade eine Beweglichkeit von rund $7\text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ und eine Diffusionslänge von $0.7\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt.

Die externe Quanteneffizienz des kurzwelligen Spektralbereichs kann den numerischen Simulationen zufolge als Indikator der Beweglichkeit nahe der p-Schicht betrachtet werden, da sich mit abnehmender Beweglichkeit die EQE des kurzwelligen Spektralbereichs aufgrund von Rekombination am ohmschen Kontakt verringert. Für die Silanserie kann man anhand der Quanteneffizienzen für pin und nip Depositionsabfolge daraus schließen, dass die Beweglichkeit im Material, das während stationären Wachstums entstand, im kristallinen Depositionsregime nahezu unabhängig von SC ist. Jedoch nimmt für Material, das im anfänglichen Wachstumsbereich des Absorbermaterials liegt, die Beweglichkeit mit zunehmendem SC kontinuierlich ab. Die temperaturabhängig gemessenen Quanteneffizienzen unterstreichen diesen prinzipiellen Unterschied zwischen diesen beiden Wachstumsbereichen, da bei pin Solarzellen mit zunehmendem SC eine ansteigende thermische Aktivierbarkeit der EQE im kurzwelligen Bereich zu beobachten ist, für nip Solarzellen hingegen nicht.

Numerischen Simulationen zufolge kann eine Abnahme der makroskopischen Beweglichkeit generell durch Barrieren zwischen den kristallinen Bereichen verursacht werden. Jedoch zeigten temperaturabhängige Simulationen, dass die bei $\mu\text{c-Si:H}$ beobachtete Aktivierbarkeit des elektrischen Transports dadurch nicht vollständig beschrieben wird.

Eine Simulationsstudie zum Einfluss der n-Dotierung N_D^i der sonst intrinsischen Absorberschicht zeigte, dass mit anwachsendem N_D^i eine Abnahme von J_0 zu realisieren ist. Jedoch bedingt eine Dotierung der Absorberschicht auch eine Verringerung der Extraktionseffizienz von photogenerierten Ladungsträgern und eine Zunahme der Kontaktkombination, so dass der Wirkungsgrad (unter den angenommenen Randbedingungen) durch Dotierung der Absorberschicht nicht ansteigt. Diese Studie schließt zudem für die Silanserie aus, dass die mit zunehmendem SC beobachtete Abnahme der Dunkelleitfähigkeit und J_0 einzig mittels einer abnehmenden (Hintergrund-) Dotierung der Absorberschicht erklärt werden kann.

Aus diesen Erkenntnissen lässt sich ein wahrscheinlicher Parameterraum für die Materialeigenschaften als Funktion der Silankonzentration bestimmen. Wenngleich in dieser Arbeit zumeist eine quantitative Bestimmung der Materialparameter erfolgte, soll hier abschließend zur Wahrung der Übersicht eine qualitative Darstellung vorgenommen werden. In Abb. 4.1 sind dazu die entscheidenden Parameterverläufe für die Solarzelle in der pin Konfiguration skizziert. Im oberen Bereich sind die Materialparameter abgebildet und im

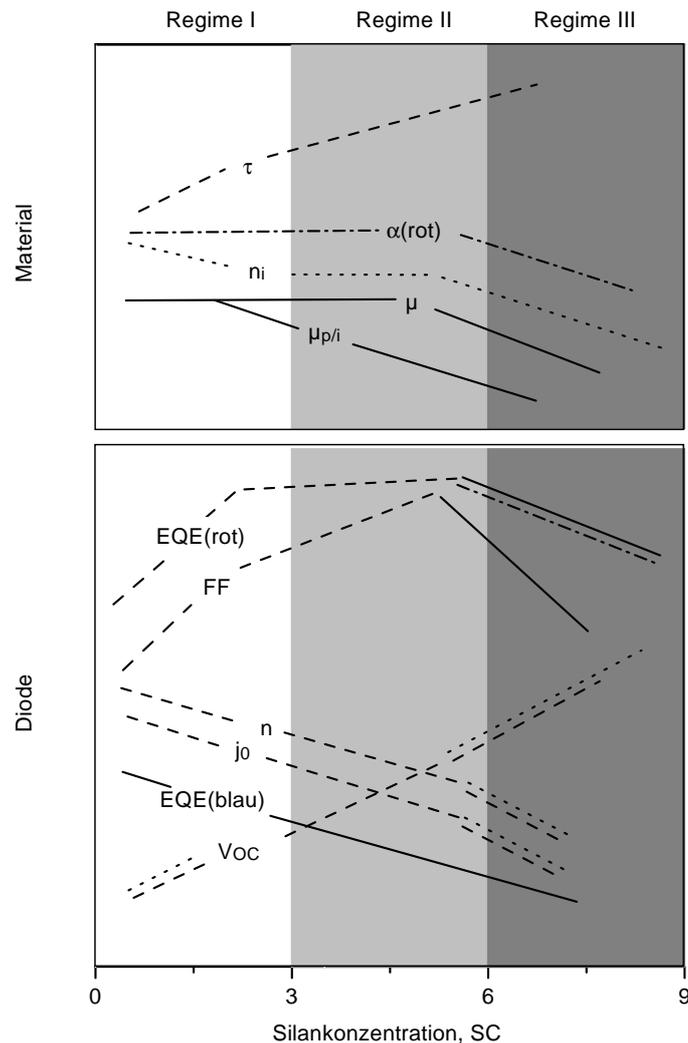


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Material- und Solarzellenparameter als Funktion der Silankonzentration SC für pin Solarzellen. Der Zusammenhang zwischen einem Materialparameter - im oberen Teil der Abbildung - und einem Solarzellenparameter - im unteren Teil der Abbildung - wird durch die gleiche Linienart hergestellt. Der Verlauf der Linien symbolisiert die Zunahme, Konstanz oder Abnahme und beansprucht folglich nicht die Wiedergabe des funktionalen Zusammenhangs zwischen einem Parameter und SC . Für nip Solarzellen ergibt sich der gleiche Verlauf der Parameter, jedoch gleicht hierfür die Beweglichkeit im Bereich der p/i Grenzfläche $\mu_{p/i}$ der Beweglichkeit im Absorber μ .

unteren Bereich die Solarzellenparameter. Der entscheidende Zusammenhang zwischen einem Materialparameter und einem Solarzellenparameter wird durch die gleiche Linienart angezeigt. Der Linienverlauf symbolisiert nur eine Zunahme, Konstanz oder Abnahme, und beansprucht also nicht den exakten funktionalen Zusammenhang eines Parameters mit SC .

Für zunehmendes SC verhalten sich die Parameter wie folgt: Die Lebensdauer τ nimmt aufgrund einer abnehmenden Defektdichte zu. Die (makroskopische) Beweglichkeit des anfänglichen Wachstums der Absorberschicht nahe der p -Schicht $\mu_{p/i}$ nimmt ab. Die (makro-

skopische) Beweglichkeit der Absorberschicht für stationäres Wachstum μ ist in Regime I und II nahezu konstant, jedoch wird sie in Regime III drastisch verringert. Die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i sinkt von Regime I nach Regime II evtl. aufgrund des Abbaus von Verspannung sowie in Regime III aufgrund des abnehmenden kristallinen Volumenanteils zugunsten amorpher Phase. Letzteres bedingt auch einen verringerten Absorptionskoeffizienten für langwelliges Licht $\alpha(\text{rot})$.

Die Wirkung auf die Solarzellenparameter ist wie folgt: Zunächst bewirkt das zunehmende τ für Regime I und II eine Abnahme der Sättigungsstromdichte J_0 . In Regime III nimmt J_0 durch die Verringerung von n_i weiter ab. Der Idealitätsfaktor n nimmt kontinuierlich ab. Dies wird durch die Verschiebung der Rekombination vom Volumen zu den Kontaktbereichen verursacht. Die Verringerung von J_0 bewirkt eine kontinuierliche Zunahme der Offenen-Klemmenspannung V_{OC} , wobei in Regime II und III die Zunahme durch Vermeidung von Kontaktrekombination, d.h. nicht abnehmendem n , noch größer ausfallen würde.

Der Füllfaktor FF nimmt von Regime I zu Regime II stark zu, da Verluste durch Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern aufgrund der Zunahme von τ reduziert werden. In Regime II ist der FF dann durch den Dunkelstrom limitiert und nimmt aufgrund der Verringerung von J_0 zu. Neben dem Dunkelstrom verhindert auch der Serienwiderstand einen höheren FF. In Regime III fällt FF trotz weiterhin abnehmendem J_0 ab, da die Verringerung von μ zur Rekombination von photogenerierten Ladungsträger führt.

Die externe Quanteneffizienz im langwelligen Spektralbereich EQE(rot) nimmt von Regime I zu Regime II aufgrund des Abbaus von Raumladung durch die abnehmende Defektdichte zu. In Regime II ist sie konstant, bis in Regime III die Abnahme von α_{rot} EQE(rot) reduziert. Die Abnahme wird durch die geringe Beweglichkeit in Regime III verstärkt. Die EQE im kurzwelligen Spektralbereich, mit EQE(blau) bezeichnet, nimmt aufgrund der Abnahme von $\mu_{p/i}$ kontinuierlich ab.

Nur im letzten Punkt unterscheidet sich das Bild für Solarzellen mit nip Konfiguration: Für nip Solarzellen stimmt $\mu_{p/i}$ mit μ (das evtl. über dem von pin Solarzellen liegt) überein, so dass EQE(blau) für Regime I und II nahezu konstant ist und erst die Abnahme von μ in Regime III zu einer Reduzierung von EQE(blau) führt.

Mittels numerischer Simulationen, analytischer Ansätze, experimenteller Methoden und neuartiger Analysemethoden konnte somit eine detaillierte Analyse von μc -Si:H Solarzellen vorgenommen werden. Dabei wurde erstmalig ein Parameterraum bestimmt, der die wesentlichen Veränderungen des Absorbermaterials in Abhängigkeit von der Silankonzentration quantitativ beschreibt. Zudem konnten grundlegende physikalische Prozesse identifiziert werden, die die Bauelementeigenschaften von μc -Si:H pin Dioden bestimmen.

Ausblick

Wenngleich der skizzierte Parameterraum bereits ein relativ genaues Bild von mikrokristal-
linem Silizium und der darauf basierenden Dünnschichtsolarzellen gibt, müssen in Zukunft
experimentelle Methoden und theoretische Modelle angewendet oder entwickelt werden,
die das Verständnis der Rekombinations- und Transportprozesse vertiefen.

Dazu gehört die experimentelle Bestimmung der Lebensdauer (siehe z.B. Sinton und
Cuevas (1996), Schmid und Aberle (1997), Schmidt et al. (1997)) und der Defektlagen mit-
tels Admittanzspektroskopie (Jasenek et al. 2000) oder deep-level transient Spektroskopie
(Schroder 1990). Somit könnte ein Abgleich der Defektdichten und Lebensdauern vorge-
nommen werden, die aus der Bauelementanalyse bestimmt wurden sowie eine verbesserte
Interpretation der Helleitfähigkeitsmessungen und Spindichten vorgenommen werden. Da-
mit verknüpft ist die Untersuchung der Rekombination an der Si/Luft Grenzfläche. Durch
Passivierungsmethoden muss diese auf ein Minimum reduziert werden, um so sensitiv für
die Volumeneigenschaften zu sein. Methoden hierfür sind z.B. die Terminierung der $\mu\text{c-Si:H}$
Oberfläche mittels SiO_2 , SiN und auch a-Si:H .

Der Einfluss der Kontaktrekombination ist auch für die Weiterentwicklung von $\mu\text{c-Si:H}$
Solarzellen von Bedeutung. Reduzierung von Rekombination an den vorder- und rücksei-
tigen Kontakten mittels nicht ganzflächiger Kontakte ermöglicht die Verminderung des
Dunkelstroms und somit eine Vergrößerung des Füllfaktors und der Offenen-Klemmen-
Spannung. Ebenso kann mit einer deutlichen Verbesserung der Quantenausbeute im kurz-
welligen Spektralbereich gerechnet werden. Hierzu ist die Umsetzung von bekannten Tech-
nologien auf den Dünnschichtbereich eine große Herausforderung, die neben der erwähn-
ten Verbesserung der Solarzelleneigenschaften auch grundlegende Untersuchungen zu den
Transport- und Rekombinationsprozessen in Schichten und Bauelementen auf der Basis
von $\mu\text{c-Si:H}$ ermöglichen würde.

Ein weiterer Schritt wäre der Übergang vom driftkontrollierten Zelltyp zum vorrangig
diffusionskontrollierten Bauelement, wodurch eine weitere Absenkung des Dunkelstroms
erzielt werden kann. Auch hier wäre die Möglichkeit der Wirkungsgradverbesserung mit
grundlegenden Materialuntersuchungen verknüpft (z.B. Abhängigkeit der Struktur, Defekt-
dichte und Beweglichkeit von der Dotierung).

Die Auswirkungen der heterogenen Struktur von $\mu\text{c-Si:H}$ auf die Zustandsdichten sowie
auf den 'mikroskopischen' Transport zwischen den einzelnen Domänen und Körnern sind
weitere wichtige Aspekte, die bislang nur unzureichend bekannt sind.

Zur Untersuchung des heterogenen Charakters von $\mu\text{c-Si:H}$ ist es zudem notwendig, die Simulation auf drei Dimensionen auszudehnen. Hierfür steht mit DESSIS (ISE 2001) ein etabliertes kommerzielles Simulationsprogramm zur Verfügung. Mit den mehrdimensionalen Untersuchungen wäre es möglich den Einfluss der Korngrenzen und internen Oberflächen auf den Potentialverlauf durch Flächenladungseffekte zu untersuchen. Zudem könnte der Einfluss des Orts der Defekte (wie etwa an der Säulenoberflächen) analysiert werden.

Mit DESSIS wären auch Untersuchungen zur oben erwähnten selektiven Kontaktierung von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen möglich, um Richtlinien für die Dimensionierung der Kontakte zu entwickeln. Zudem ermöglicht DESSIS eine mehrdimensionale Analyse der Leitfähigkeitsmessungen in koplanarer Anordnung.

Zur quantitativen Analyse der optischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ Dünnschichtsolarellen fehlt bislang ein geeigneter Ansatz um die Streuung in diesem Vielschichtsystem mit rauhen Grenzflächen zu beschreiben. Hierzu sind zwar bereits mittels der finite-difference-time-domain Methode erste Schritte gemacht worden. Jedoch müssen in Zukunft diese Arbeiten intensiviert werden, um die entscheidenden Verlustbereiche zu identifizieren und eine gezielte Optimierung der Struktur zu ermöglichen. In Kombination mit der oben bereits erwähnten selektiven Kontaktierung besteht die Möglichkeit der Verwendung nicht-metallischer Reflektoren, die die Absorption in photovoltaisch nicht aktiven Bereichen reduzieren würden.

A. Alternative Herleitung des Idealitätsfaktors

Durch Injektion von Überschussladungsträgern werden die Gleichgewichtskonzentrationen ($U = 0\text{ V}$, unbeleuchtet) der Elektronen n_0 und der Löcher p_0 um Δn bzw. Δp erhöht, so dass die sich im Halbleiter befindende Ladungsträgerkonzentration gegeben ist durch:

$$n = n_0 + \Delta n \quad (\text{A.1})$$

$$p = p_0 + \Delta p. \quad (\text{A.2})$$

Unter Vernachlässigung von Raumladung erfüllt die Ladungsträgerkonzentration gleichzeitig die Bedingung

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{qU}{kt}\right) \quad (\text{A.3})$$

In hochdotierten Bereichen einer pin Diode, z.B. in der p-Schicht, ist die Majoritätsladungsträgerdichte p durch die Dotierung N_A bestimmt, wenn die zusätzlich injizierte Ladungsträgerdichte Δp geringer ist als N_A (low level injection - LLI). So gilt für die p-Schicht folgende Näherung:

$$LLI : \Delta p \ll N_A \quad \Rightarrow \quad p = N_A + \Delta p \approx N_A. \quad (\text{A.4})$$

Für die Elektronendichte im Gleichgewicht gilt nach Gl. (A.3) mit Gl. (A.4)

$$n_0 = \frac{n_i^2}{N_A}. \quad (\text{A.5})$$

Berücksichtigt man, dass die Zahl der injizierten Löcher und Elektronen identisch ist ($\Delta n = \Delta p$) und damit $\Delta n \ll N_A$ gilt, lässt sich Gl. (A.3) für $U \gg kTq^{-1}$ folgendermaßen umschreiben:

$$np = \left(\frac{n_i^2}{N_A} + \Delta n\right) (N_A + \Delta n) = n_i^2 \exp\left(\frac{qU}{kt}\right) \quad (\text{A.6})$$

$$\Rightarrow \quad \Delta n \propto n_i^2 \exp\left(\frac{qU}{kt}\right). \quad (\text{A.7})$$

Gleiches gilt für die n-Schicht. Da der Stromfluss proportional zur injizierten Ladungsträgerdichte ist, folgt daraus der Stromfluss in LLI-Bereichen:

$$J_1 \propto n_i^2 \exp\left(\frac{qU}{kt}\right). \quad (\text{A.8})$$

In Bereichen, in denen die Überschussladungsträgerdichte sehr viel größer ist als die Gleichgewichtsladungsträgerdichte (high level injection - HLI), lässt sich folgende Näherung durchführen:

$$HLI : \Delta n \gg n_0 \quad \Rightarrow \quad n = n_0 + \Delta n \approx \Delta n \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta p \gg p_0 \quad \Rightarrow \quad p = p_0 + \Delta p \approx \Delta p \quad (\text{A.10})$$

Hiermit lässt sich das np-Produkt folgendermaßen umschreiben und der Stromfluss bestimmen:

$$np \approx \Delta n \Delta p = \Delta n^2 = n_i^2 \exp\left(\frac{qU}{kt}\right) \quad (\text{A.11})$$

$$\Rightarrow \Delta n \propto n_i \exp\left(\frac{qU}{2kt}\right) \quad (\text{A.12})$$

$$\Rightarrow J_2 \propto n_i \exp\left(\frac{qU}{2kt}\right) \quad (\text{A.13})$$

Aus Gl. (A.8) ist erkennbar, dass Stromfluss infolge von Rekombination in LLI-Bereichen durch einen Idealitätsfaktor von $n = 1$ charakterisiert ist. Hingegen gilt gemäß Gl. (A.13) $n = 2$ für Stromfluss durch Rekombination in HLI-Bereichen.

B. Barrieren

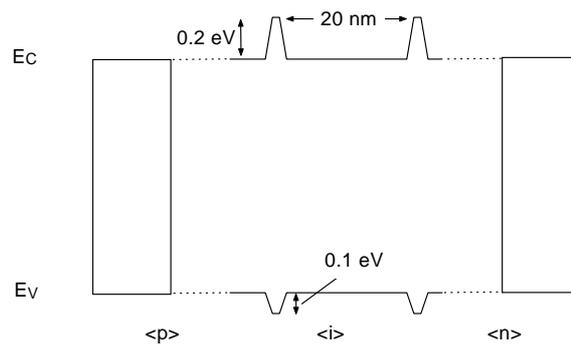


Abbildung B.1.: Schematische Darstellung der Bandkantenbarrieren.

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Messgröße	Einheit
a_{corr}	Korrelationslänge	nm
α	Absorptionskoeffizient	cm^{-1}
χ	Elektronenaffinität	eV
$c_{e/h}$	Einfangsrate für Elektronen/Löcher in Defektzustände	s^{-1}
ΔE_t	Lage des Defektmaximums bzgl. der Bandlückenmitte	eV
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante	<i>o.E.</i>
$e_{e/h}$	Emissionsrate für Elektronen/Löcher aus Defektzuständen	s^{-1}
E_0	Urbachenergie	eV
E_μ	Beweglichkeitslücke	eV
$E_{QE}(U)$	Spannungsabhängige externe Quanteneffizienz	<i>o.E.</i>
$E_{C/V}$	Energie an der Leitungs-/Valenzbandkante	eV
$E_{f,e/h}$	Quasiferminiveau der Elektronen/Löcher	eV
f	Fermifunktion	<i>o.E.</i>
FF	Füllfaktor	<i>o.E.</i>
G	optische Generationsrate von Ladungsträgerpaaren	$cm^{-3}s^{-1}$
η	Solarzellenwirkungsgrad	%
I_{QE}	Interne Quanteneffizienz	<i>o.E.</i>
$\varphi_{n/p}$	Kontaktpotential zur n/p-Schicht	meV
J_0	(Sperrspannungs-) Sättigungsstromdichte	$mAcm^{-2}$
J	Stromdichte	$mAcm^{-2}$
$J_{e/h}$	Elektronen-/Löcherstromdichte	$mAcm^{-2}$
J_K	Dunkelstromdichte infolge von Kontaktrekombination	$mAcm^{-2}$
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte	$mAcm^{-2}$
J_V	Dunkelstromdichte infolge von Volumenrekombination	$mAcm^{-2}$
λ	Wellenlänge des Lichtes	nm
n	Idealitätsfaktor der Dunkelkennlinie	<i>o.E.</i>
n	Brechungsindex	<i>o.E.</i>
n/p	Dichte der freien Elektronen/Löcher im Leitungs-/Valenzband	cm^{-3}

B. Barrieren

n_i	Intrinsische freie Ladungsträgerdichte	cm^{-3}
n_{JVP}	Idealitätsfaktor der J_{SC} - V_{OC} Paare	<i>o.E.</i>
N_d	Defektdichte	cm^{-3}
$N_{D,A}$	Donatoren-/Akzeptorendichte	cm^{-3}
$N_{C,V}$	Effektive Zustandsdichte an der Leitungs-/ Valenzbandkante	cm^{-3}
μ_e/h	Beweglichkeit der Elektronen/Löcher	$cm^2(Vs)^{-1}$
R	Volumenrekombinationsüberschussrate	$cm^{-3}s^{-1}$
R	Reflexion	<i>o.E.</i>
R_K	Kontaktrekombinationsüberschussrate	$cm^{-2}s^{-1}$
R_{tot}	Rekombinationsüberschussrate	$cm^{-3}s^{-1}$
σ_G	Verteilungsbreite der Defektzustände	meV
$\sigma_{N/C}$	Einfangsquerschnitt in neutrale/geladene Defekte	cm^{-3}
σ_{rms}	root-mean square roughness	nm
SC	Silankonzentration	%
τ	Lebensdauer	s
t_e	Ätzzeit für ZnO-Schichten	s
U	elektrische Spannung	V
V_{bi}	durch die dotierten Schichten eingebaute Potentialdifferenz	V
V_{MPP}	Spannung am Punkt maximaler Leistung MPP	V
V_{OC}	Offene Klemmenspannung	V
Ψ	Elektrostatistisches Potential	eV

Konstanten

Wert

c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2.99123123E9\ ms^{-1}$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante	$8.8542E-12\ C(Vm)^{-1}$
h	Plancksche Konstante	$6.126676E-34\ Js$
k	Boltzmannkonstante	$1.3807E-23\ JK^{-1}$
q	Elementarladung	$1.6022E-19\ C$
v_{th}	Thermische Geschwindigkeit	$1E7\ cms^{-1}$

Abbildungsverzeichnis

1.1. Ramanspektren, ESR-Spindichten und Absorptionsspektren (PDS) in Abhängigkeit der Silankonzentration	7
1.2. Schematische Darstellung der Volumenstruktur von μc -Si:H in Abhängigkeit vom kristallinen Volumenanteil	8
1.3. Dunkel- und Helleitfähigkeit von nominell undotierten μc -Si:H Schichten in Abhängigkeit von der Silankonzentration	12
1.4. Schematische Darstellung der pin und nip Solarzellen	15
1.5. Generationsprofile in einer c-Si Dünnschichtszelle mit einer Absorberschichtdicke von $1 \mu m$	24
2.1. AFM Aufnahmen von unterschiedlich lang geätzten ZnO Oberflächen	30
2.2. Korrelationslänge, rms-Rauhigkeit und Haze von ZnO-Schichten als Funktion der Ätzzeit	31
2.3. Reflexion und externe Quanteneffizienz für pin Solarzellen, die auf unterschiedlich lang geätzten ZnO-I Schichten deponiert wurden	31
2.4. Interne Quanteneffizienz von pin Solarzellen mit unterschiedlichen ZnO Texturen	33
2.5. Reflexion und externe Quanteneffizienz von unverkapselten nip Solarzellen mit unterschiedlichem Frontkontakt	35
2.6. AFM Aufnahmen von unterschiedlichen Frontkontakten für nip Solarzellen	36
2.7. Reflexion und externe Quanteneffizienz von (un-) verkapselten nip und pin Solarzellen	37
2.8. Dunkelkennlinien, Idealitätsfaktoren und Sättigungsstromdichten von pin und nip Solarzellen als Funktion der Silankonzentration	39
2.9. Offene-Klemmen-Spannung und Füllfaktor für pin und nip Solarzellen als Funktion der Silankonzentration	40
2.10. Kurzschlussstromdichte und Wirkungsgrad für pin und nip Solarzellen als Funktion der Silankonzentration	41
2.11. Externe Quanteneffizienz von pin Solarzellen bei $0 V$	42
2.12. Externe Quanteneffizienz von nip Solarzellen bei $0 V$	43
2.13. Normierte spannungsabhängige externe Quanteneffizienz von pin Solarzellen	44
2.14. Normierte spannungsabhängige externe Quanteneffizienz von nip Solarzellen	45

2.15. Reflexion von Solarzellen einer Silanserie, die auf rauhem Substrat hergestellt wurde	47
2.16. Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichte und des Füllfaktors . .	49
2.17. Temperaturabhängigkeit der externen Quanteneffizienz	50
2.18. Lichtintensitätsabhängige J_{SC} - V_{OC} Messungen	53
2.19. Lichtintensitätsabhängige FF- V_{OC} Messungen	55
3.1. Prinzipielle Wirkung der untersuchten Materialparameter auf die Dunkelkennlinie	58
3.2. Einfluss der energetischen Defektlage auf die Dunkelkennlinie	60
3.3. Freie Ladungsträgerdichten und Rekombinationsraten für verschiedene energetische Defektlagen	61
3.4. Einfluss der Verteilungsbreite auf die Dunkelkennlinie	61
3.5. Zur Auswirkung der Aufspaltung der Quasiferminiveaus auf die Rekombinationsrate	62
3.6. Einfluss der Defektdichte, Defektlage und der Verteilungsbreite auf die Sättigungsstromdichte	66
3.7. Rekombinationsprofile für verschiedene Defektdichten	67
3.8. Verhältnis von Volumenrekombinationsstrom und Diodenstrom als Funktion der Sättigungsstromdichte	68
3.9. Defektdichte der Silanserie und Vergleich mit der Spindichte	69
3.10. Lebensdauer der Silanserie und Vergleich mit anderen Si Technologien . . .	70
3.11. Quanteneffizienz und Raumladung für verschiedene Defektdichten	72
3.12. Elektrisches Feld und Rekombinationsrate für verschiedene Defektdichten .	73
3.13. Einfluss der Defektdichte und des Einfangsquerschnitts auf die Quanteneffizienz und die Rekombinationsrate	74
3.14. Spannungsabhängige Quanteneffizienz und Leitungsbandkanten als Funktion der Defektdichte	75
3.15. Rekombinationsverluste unter AM1.5 Beleuchtung	77
3.16. Studie zur möglichen Veränderung der intrinsischen Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Silankonzentration	81
3.17. Einfluss der Bandausläufer auf die Dunkelkennlinie	84
3.18. Einfluss der Urbachenergie auf die Raumladung und den Leitungsbandkantenverlauf	84
3.19. Einfluss der Urbachenergie auf die Ladungsträgerdichte und die Volumenrekombinationsrate	85
3.20. Einfluss der Absorberdotierung auf die Dunkelkennlinie	88
3.21. Einfluss der Absorberschichtdotierung auf den Leitungsbandkantenverlauf und die Volumenrekombinationsrate	89

3.22. Elektronen- und Löcherströme sowie Verhältnis des Stroms durch Volumenrekombination und des Gesamtdiodenstroms als Funktion der Absorberschichtdotierung	89
3.23. Simulierte Hellkennlinienparameter für variierte Absorberschichtdotierung .	91
3.24. Einfluss der Beweglichkeit auf die Dunkelkennlinie und die Elektronen- und Löcherströme	94
3.25. Raumladung und np-Produkt bei 0.4 V sowie Verlauf der Leitungsbandkante für verschiedene Kontaktpotentiale	95
3.26. Dunkelkennlinien und Elektronen- und Löcherströme für variiertes Kontaktpotential zur p-Schicht	97
3.27. Das analytische 2-Diodenmodell zur Veranschaulichung des getrennten Einflusses von Defektdichte in der i-Schicht und der Kontaktrekombination . .	99
3.28. Einfluss der Bordotierung in der p-Schicht auf den Dunkelkennlinienverlauf und die Solarzellenparameter	101
3.29. Externe Quanteneffizienz für 700 nm in Abhängigkeit von der Elektronenbeweglichkeit, der Defektdichte und dem Kontaktpotential	102
3.30. Externe Quanteneffizienz in Abhängigkeit von der Beweglichkeit in der Absorberschicht	104
3.31. Dichte und Ströme der freien Elektronen und Löcher unter Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge von 400 nm und 700 nm	105
3.32. $\mu\tau$ Produkt der Silanserie	108
3.33. Beweglichkeit der vertikalen Transportrichtung	111
3.34. Dunkelkennlinien und Quanteneffizienz mit und ohne Berücksichtigung von Barrieren für unterschiedliche Beweglichkeiten	114
3.35. Einfluss eines Nukleationsbereichs auf die Quanteneffizienz	115
3.36. Einfluss von Barrieren und der Beweglichkeit auf die Hellkennlinie	116
4.1. Schematische Darstellung der Material- und Solarzellenparameter als Funktion der Silankonzentration für pin Solarzellen	123
B.1. Schematische Darstellung der Bandkantenbarrieren	129

Literaturverzeichnis

- ABERLE, A. G., 2000. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. *Progress in Photovoltaics* **8**, 473–487.
- ABERLE, A. G., ALTERMATT, P. P., HEISER, G., ROBINSON, S. J., WANG, A., ZHAO, J., KRUMBEIN, U. und GREEN, M. A., 1995. Limiting loss mechanisms in 23 % efficient silicon solar cells. *J. Appl. Phys.* **77**(7), 3491–3504.
- ABERLE, A. G., HEISER, G. und GREEN, M. A., 1994. Two-dimensional numerical optimization study of the rear contact geometry of high-efficiency silicon solar cells. *J. Appl. Phys.* **75**(10), 5391–5405.
- ABERLE, A. G., WENHAM, S. R. und GREEN, M. A., 1993. A new method for accurate measurements of the lumped series resistance of solar cells. In *Proc. of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Louisville, USA*. S. 133–139.
- ALBOHN, J., FÜSSEL, W., SINH, N. D., KLIEFOTH, K. und FUHS, W., 2000. Capture cross sections of defect states at the Si/SiO₂ interface. *J. Appl. Phys.* **88**(2), 842–848.
- BAE, S. und FONASH, S. J., 1999. Assessment of as-deposited microcrystalline silicon films on polymer substrates using electron cyclotron resonance-plasma enhanced chemical vapour deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**(4), 1987–1990.
- BAIA NETO, A. L., LAMBERTZ, A., CARIUS, R. und FINGER, F., 2001. Spin density and conductivity upon transition from microcrystalline to amorphous growth. *phys. stat. sol. (a)* **186**(1), R4–R6.
- BECKMAN, R. und SPIZZICHINO, A., 1963. *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces* (Pergamon Press, Oxford).
- BENNET, J. M. und MATTSON, L., 1989. *Introduction to surface roughness and scattering* (Optical Society of America, Washington, D.C.).
- BERGMANN, R. B., HAUSNER, R. M., JENSEN, N., GRAUVOGL, M., OBERBECK, L., RINKE, T., SCHUBERT, M. B., ZACZEK, C., DASSOW, R., KÖHLER, J. R., RAU, U., OELTING, S., KRINKE, J., STRUNK, H. und WERNER, J. H., 1998. High rate low temperature deposition of crystalline silicon films for thin film solar cells on glass. In *Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna*. S. 1260–1265.

- BIRKHOLZ, M., CONRAD, E., LIPS, K., SELLE, B., SIEBER, I., CHRISTIANSEN, S. und FUHS, W., 2000. Solar-cell suitable μ c-Si:H films grown by ECR-CVD. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 609. S. A5.5.1–A5.5.6.
- BLAKERS, A. W., 1990. *Festkörperprobleme / Advances in solid state physics - High efficiency crystalline silicon solar cells*, Bd. 30 (Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig), S. 403–423.
- BORODITSKY, M., RAGAN, R. und YABLONOVITCH, E., 1999. Absorption enhancement in ultra-thin textured AlGaAs films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **57**, 1–7.
- BRAMMER, T., 1995. Thin crystalline silicon space solar cells. Diplomarbeit, Australian National University, Canberra (Australien) / Universität Karlsruhe.
- BRAMMER, T., BIRMANS, F., KRAUSE, M., STIEBIG, H. und WAGNER, H., 2001. Illumination dependence of microcrystalline pin diodes. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* to be published.
- BRAMMER, T., BUNTE, E., STIEBIG, H., FINGER, F. und WAGNER, H., 2000. Comparative study of microcrystalline silicon pin and nip diodes. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*. S. 545–548.
- BREHME, S., KANSCHAT, P., LIPS, K., SIEBER, I. und FUHS, W., 2000. Electronic properties of highly P and B doped thin Si layers grown by ECR-CVD. *Materials Science and Engineering* **B69-70**, 232–237.
- BRENDEL, R., 1994. Sunrays: a versatile ray tracing program for the photovoltaic community. In *Proc. of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam, Holland*. S. 1339–1342.
- BRENDEL, R., BERGMANN, R. B., LÖLGEN, P., WOLF, M. und WERNER, J. H., 1997. Ultrathin crystalline silicon solar cells on glass substrates. *Appl. Phys. Lett.* **70**(3), 390–392.
- BUNTE, E., 2000. Charakterisierung von Solarzellen auf der Basis von mikrokristallinen Silizium-Germanium-Legierungen. Diplomarbeit, Universität Braunschweig.
- CARIUS, R., 2001. persönliche Mitteilung.
- CATCHPOLE, K. J., WEBER, K. J., SPROUL, A. B. und BLAKERS, A. W., 1998. Characterisation of silicon epitaxial layers for solar cell application. In *Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna*. S. 1336–1339.

- CHEN, Y. und WAGNER, S., 1999. Inverter made of complementary p and n channel transistors using a single directly deposited microcrystalline silicon film. *Appl. Phys. Lett* **75**(8), 1125–1127.
- CHITRE, S. R., 1978. A high volume cost efficient production macrostructuring process. In *Proc. of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC*. S. 152–154.
- CHOO, S. C., 1968. Carrier generation-recombination in the space-charge region of an asymmetrical p-n junction. *Solid-State Electronics* **11**, 1069–1077.
- CHOPRA, K. L., MAJOR, S. und PANDYA, D. K., 1983. Transparent conductors - A status review. *Thin Solid Films* **102**, 1.
- COLLINS, R. und YANG, Y., 1989. In situ ellipsometry of thin-film deposition: implications for amorphous and microcrystalline Si growth. *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 1155–1161.
- COTTER, J. E., 1998. Optical intensity of light in layers of silicon with rear diffuse reflectors. *J. Appl. Phys.* , 618–624.
- COTTER, J. E., HALL, R. H., MAUK, M. G. und BARNETT, A. M., 1999. Light trapping in silicon-film solar cells with rear pigmented dielectric reflectors. *Progress in Photovoltaics* **7**, 261–274.
- CUEVAS, A., 1999. The effect of emitter recombination on the effective lifetime of silicon wafers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **57**, 277–290.
- CUEVAS, A., STOCKS, M., ARMAND, S., STUCKINGS, M., BLAKERS, A. W. und FERRAZZA, F., 1997. High minority lifetimes in phosphorus-gettered multicrystalline silicon. *Appl. Phys. Lett.* **70**(8), 1017–1019.
- DASGUPTA, A., LAMBERTZ, A., VETTERL, O., FINGER, F., CARIUS, R., ZASTROW, U. und WAGNER, H., 2000. P-layers of microcrystalline silicon thin film solar cells. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*. S. 557–560.
- DELLEY, B. und STEIGMEIER, E. F., 1993. Quantum confinement in Si nanocrystals. *Phys. Rev. B* **47**, 1397–.
- ELLIOT, R. J., 1954. Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors. *Phys. Rev.* **96**, 266–279.
- FILIPPONI, A., DELLA SALA, D., EVANGELISTI, F., BALERNA, A. und MOBILIO, S., 1986. *J. Phys. C8* **47**, 375.
- FINGER, F., MÜLLER, J., MALTEN, C. und WAGNER, H., 1998. Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon. *Phil. Mag. B* **77**(3), 805–830.

- FINGER, F., VETTERL, O., CARIUS, R., LAMBERTZ, A., SCHOLTEN, C., HOUBEN, L. und LUYSBERG, M., 2000. Microcrystalline silicon solar cells: relation between material properties and device performance. In *Proc. of the 11th ISCMP, Varna (BG)*.
- FISCHER, B., FATH, P. und BUCHER, E., 2000. Evaluation of solar cell J(V) measurements with a distributed series resistance model. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*. S. 1365–1368.
- FLÜCKIGER, R., MEIER, J., KEPPNER, H., GÖTZ, M. und SHAH, A., 1993. Preparation of undoped and doped microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) by VHF-GD for pin solar cells. In *Proc. of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, USA*. S. 839–844.
- FRAMMELSBERGER, W., GEYER, R., LECHNER, P., RÜBERL, H. und SCHADE, H., 2000. Effects of TCO surface texture on light absorption in thin-film silicon solar cells. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*.
- FREY, H. und KIENEL, G., 1987. *Dünnschichttechnologie* (VDI-Verlag, Düsseldorf).
- FUHS, W., KANSCHAT, P. und LIPS, K., 2000. Bandtails and defects in microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$). *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(3), 1792–1795.
- GLUNZ, S. W., REIN, S., WARTA, W., KNOBLOCH, J. und WETTLING, W., 2001. Degradation of carrier lifetime in CZ silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**, 219–229.
- GOERLITZER, M., TORRES, P., BECK, N., WYRSCH, N., KEPPNER, H., POHL, J. und SHAH, A., 1998. Structural properties and electronic transport in intrinsic microcrystalline silicon deposited by the VHF-GD technique. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 996–1000.
- GREEN, M. A., 1988. *Solar cells - Operating principles, technology and system applications* (The University of New South Wales, Kensington, NSW 2033, Australia).
- GREEN, M. A., 1999. Limiting efficiency of bulk and thin-film silicon solar cells in the presence of surface recombination. *Progress in Photovoltaics* **7**, 327–330.
- GREEN, M. A. und KEEVERS, M. J., 1995. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in Photovoltaics* **3**, 189–192.
- GROSS, A., 2001. Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium: Zum Einfluss der Beleuchtungsrichtung und der Substrattemperatur bei der Deposition der intrinsischen Absorberschicht. Diplomarbeit, Universität Bonn.

- HAN, D., YUE, G., LORENTZEN, J. D., LIN, J., HABUCHI, H. und WANG, Q., 2000. Optical and electronic properties of microcrystalline silicon as a function of microcrystallinity. *J. Appl. Phys.* **87**(4), 1882–1888.
- HAPKE, P., BACKHAUSEN, U., CARIUS, R., FINGER, F. und RAY, S., 1998. Modulated hall-effect techniques for the study of transport properties of microcrystalline silicon with different grain sizes. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*
- HARDER, N., NEUHAUS, D. H., OELTING, S., WIDENBORG, P. und ABERLE, A. G., 2001. Dependence of the recombination in thin-film Si solar cells grown by ion-assisted deposition on the crystallographic orientation of the substrate. In *Technical Digest of the International PVSEC-12, Jeju, Korea*, ISSN 1598-2173. S. 353–354.
- HASEGAWA, S., NARIKAWA, S. und KURATA, Y., 1993. ESR and electrical properties of P-doped microcrystalline Si. *Phil. Mag. B* **48**(5), 431–447.
- HEZEL, R., 1981. Silicon nitride for the improvement of silicon inversion layer solar cells. *Solid-State Electronics* **24**, 863.
- HISHIKAWA, Y., TARI, H. und KIYAMA, S., 1999. Numerical analysis on the optical confinement and optical losses in high-efficiency a-Si solar cells with textured surfaces. In *Technical Digest of the Int. PVSEC-11, Sapporo*. S. 219–220.
- HOUBEN, L., 1998. Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale der Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- HOUBEN, L. und CARIUS, R., 2001. persönliche Mitteilung.
- HOUBEN, L., LUYSBERG, M., HAPKE, P., CARIUS, R., FINGER, F. und WAGNER, H., 1998. Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth. *Phil. Mag. A* **77**(6), 1447–1460.
- HOUBEN, L., SCHOLTEN, C., LUYSBERG, M., VETTERL, O., FINGER, F. und CARIUS, R., 2001. Growth of microcrystalline nip Si solar cells: role of local epitaxy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. (presented at International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (ICAMS-19), Nice, France), to be published.
- HOVEL, H. J., 1973. The effect of depletion region recombination currents on the efficiencies of Si and GaAs solar cells. In *Proc. of the 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. S. 34–39.
- HSU, J. W. P., BAHR, C. C., VOM FELDE, A., DOWNEY, S. W., HIGASHI, G. S. und CARDILLO, M. J., 1992. Surface effects on carrier dynamics: photoconductivity studies on Si (111). *J. Appl. Phys.* **71**(10), 4983–4989.

- ISE, 2001. Integrated Systems Engineering AG, Balgriststrasse 102, CH 8008 Zürich, Switzerland.
- ISHIMARU, A. und CHEN, J. S., 1991. Scattering from very rough metallic and dielectric surfaces: a theory based on the modified Kirchhoff approximation. *Waves in random media* **1**, 21–34.
- IWATA, H. und OHZONE, T., 1997. Photocurrent generation rate model of textured silicon solar cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**(2, 10A), 1311–1314.
- JACOBINI, C., CANALI, C., OTTAVIANI, G. und QUARANTA, A. A., 1977. A Review of Some Charge Transport Properties of Silicon. *Solid State Electronics* **20**, 77–89.
- JASENEK, A., RAU, U., NADENAU, V. und SCHOCK, W., 2000. Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part II. Defect spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **87**(1), 594–602.
- JONES, S. J., CRUCET, R., DENG, X., WILLIAMSON, D. L. und IZU, M., 2000. Preparation of microcrystalline silicon based solar cells at high i-layer deposition rates using a gas jet technique. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 609. S. A4.5.1–A4.5.7.
- KAMIYA, T., NAKAHATA, K., SAMESHIMA, T., WATANABE, T., MOURI, T. und SHIMIZU, I., 2000. Optical absorption and Hall effect in (220) and (400) oriented polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.* **88**, 3310–3315.
- KANSCHAT, P., MELL, H., LIPS, K. und FUHS, W., 2000. Defect and tail states in microcrystalline silicon investigated by pulsed ESR. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 609.
- KLEIN, S., FINGER, F., CARIUS, R., KLUTH, O., BAIA NETO, L., WAGNER, H. und STUTZMANN, M., 2001. Intrinsic microcrystalline silicon by hot-wire chemical vapour deposition for solar cell applications. In *Proc. of the 17th EC-PVSEC, München, Deutschland*. to be published.
- KLUTH, O., 2001. Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Dissertation, RWTH Aachen.
- KLUTH, O., RECH, B., HOUBEN, L., WIEDER, S., SCHÖPP, G., BENEKING, C., WAGNER, H., LÖFFL, H. und SCHOCK, H. W., 1999. Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. *Thin Solid Films* **351**, 247–253.
- KOH, J., FUJIWARA, H., KOVAL, R., WRONSKI, C. R. und COLLINS, R. W., 1999. Real time spectroscopic ellipsometry studies of the nucleation and growth of p-type microcrystalline silicon films on amorphous silicon using B₂H₆, B(CH₃)₃ and BF₆ dopant source gas. *J. Appl. Phys.* **85**(8), 4141–4153.

- KONDO, M. und MATSUDA, A., 2001. Low temperature growth of microcrystalline silicon and its application to solar cells. *Thin Solid Films* **383**, 1–6.
- KRAUSE, M., BUNTE, E., STIEBIG, H., CARIUS, R. und WAGNER, H., 2000. Microcrystalline silicon germanium solar cells. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*. S. 413–416.
- KÖRNER, T. O., 1999. *Series in microelectronics - Rigorous simulation of light propagation in semiconductor devices*, Bd. 81 (Hartung-Gorre Verlag, Konstanz).
- KURATA, M., 1982. *Numerical analysis for semiconductor devices* (Lexington Books, D.C. Heath and Company).
- KYUNG, H. J., STIEBIG, H., CARIUS, R. und WAGNER, H., 2001. Characterization of microcrystalline silicon by spectroscopic ellipsometry and photothermal deflection spectroscopy. In *Proc. of the 17th EC-PVSEC, München, Deutschland*. to be published.
- LAKHTAKIA, A. und ASHOK, S., 1997. Analysis of textured surfaces for photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **96**, 137–146.
- LAMBERTZ, A., 2000. persönliche Mitteilung.
- LAUNGER, T., SCHMID, J., ABERLE, A. und HEZEL, R., 1996. Record low surface recombination velocities on 1 Ωcm p-silicon using remote plasma silicon nitride passivation. *Appl. Phys. Lett.* **68**(9), 1232–1234.
- LEBLANC, F., PERRIN, J. und SCHMITT, J., 1994. Numerical modeling of the optical properties of hydrogenated amorphous-silicon-based p-i-n solar cells deposited on rough transparent conducting oxide substrates. *J. Appl. Phys.* **75**(2), 1074–1087.
- LÖFFL, A., WIEDER, S., RECH, B., KLUTH, O., BENEKING, C. und WAGNER, H., 1997. In *Proc. of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain*. S. 2089–2192.
- LUCOVSKY, G., WANG, C. und CHEN, Y. L., 1992. Barrier-limited transport in $\mu\text{c-Si}$ and $\mu\text{c-SiC}$ thin films prepared by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**(4), 2025–2030.
- LUCOVSKY, G., WANG, C., WILLIAMS, M. J., CHEN, Y. L. und MAHER, D. M., 1993. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 283. S. 443.
- LUYSBERG, M., SCHOLTEN, C., HOUBEN, L., CARIUS, R., FINGER, F. und VETTERL, O., 2001. Structural Properties of Microcrystalline Si Solar Cells. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*. to be published.

- MACDONALD, D. und CUEVAS, A., 1999. Trapping of minority carriers in multicrystalline silicon. *Appl. Phys. Lett.* **74**(12), 1710–1712.
- MACDONALD, D. und CUEVAS, A., 2000. Reduced fill factors in multicrystalline silicon solar cells due to injection-level dependent bulk recombination lifetimes. *Progress in Photovoltaics* **8**, 363–375.
- MAINGUY, S., 1993. Plane-wave expansions methods applied to the calculation of the optical scattering by one-dimensional randomly rough dielectric surfaces. In *Proc. SPIE*, herausgegeben von Stover, J., Bd. 1995. S. 45–56.
- MALEY, N., BEEMAN, D. und LANNIN, J. S., 1988. Dynamics of tetrahedral networks: amorphous Si and Ge. *Phys. Rev. B* **38**, 10611.
- MARSHALL, T. und PIKET-MAY, M., 1997. Finite-difference time-domain modelling of light-trapping in solar cells. *Applied Computational Electromagnetics Society Journal* **12**, 31–42.
- MASETTI, G., SEVERI, M. und SOLMI, S., 1983. Modelling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices* **30**(7), 764–769.
- MÜCK, A., ZASTROW, VETTERL, O. und RECH, B., 2000. SIMS depth profile analysis of oxygen contamination in hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon. In *Proc. of the 12th Conf. on Secondary Ion Mass Spectrometry*, herausgegeben von Benninghoven, A., Bertrand, P., Higeon, H. und Werner, H. S. 689–692.
- MEIER, J., DUBAIL, S., FISCHER, R. F. D., KEPPNER, H. und SHAH, A., 1994. Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) - a promising new thin film solar cell material. In *Proc. of the 1st World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Hawaii, USA*. S. 409–412.
- MEIER, J., KEPPNER, H., DUBAIL, S., KROLL, U., TORRES, P., PERNET, P., ZIEGLER, Y., ANNA SELVAN, J. A., CUPERUS, J., FISCHER, D. und SHAH, A., 1998a. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 507. S. 139–144.
- MEIER, J., KEPPNER, H., DUBAIL, S., ZIEGLER, Y., FEITKNECHT, L., TORRES, P., HOF, C., KROLL, U., FISCHER, D., CUPERUS, J., ANNA SELVAN, J. A. und SHAH, A., 1998b. Microcrystalline and micromorph thin-film silicon solar cells. In *Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien, Österreich*. S. 375–380.
- MEIER, J., TORRES, R., PLATZ, R., DUBAIL, S., KROLL, U., ANNA SELVAN, J. A., PELLATON VAUCHER, N., HOF, C., FISCHER, D., KEPPNER, H., SHAH, A., UFERT, K.-D. und GIANNOULS, K. KOEHLER, J., 1996. On the way towards high efficiency

- thin film silicon solar cells by the micromorph concept. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 420. S. 3–14.
- MÜLLER, G., BRENDEL, R. und SCHULZ, M., 2000. Light diffusing broad band bragg reflectors for thin film silicon solar cells. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*. S. 1699–1702.
- MÜLLER, J., 1998. Electron Spin Resonance Studies on Microcrystalline Silicon. Dissertation, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrum Jülich Jül-3615, ISSN 0944-2952.
- NAKAHATA, K., KAMIYA, T., FORTMANN, C. M., SHIMIZU, I., STUCHLIKOVA, H., FEJFAR, A. und KOCKA, J., 2000. Anisotropic carrier transport in preferentially oriented polycrystalline silicon films fabricated by very-high-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition using flourinated source gas. *Journal of Non-Crystalline Solids* **266-269**, 341–346.
- NAKAHATA, K., MIIDA, A., KAMIYA, T., FORTMANN, C. M. und SHIMIZU, I., 1999. Carrier transport, structure and orientation in polycrystalline silicon on glass. *Thin Solid Films* **337**, 45–50.
- OSSADNIK, C., VEPŘEK, S. und GREGORA, I., 1999. Applicability of Raman Scattering for the characterization of nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films* **337**, 148–151.
- PAI, D. M. und AWADA, K. A., 1990. Analysis of dielectric gratings of arbitrary profiles and thicknesses. *J. Opt. Soc. Am. A* **8**(5), 755–762.
- PEARCE, J., KOVAL, R. J., FERLATO, A. S., COLLINS, R. W. und WRONSKI, C. R., 2001. Limitations of bulk generation-recombination on open-circuit voltage under 1 sun illumination in amorphous silicon solar cells. In *Technical Digest of the International PVSEC-12, Jeju, Korea*. S. 251–252.
- PORUBA, A., FEJFAR, A., SALYK, O., VANĚČEK, M. und KOCKA, J., 2000. Surface and bulk light scattering in microcrystalline silicon for solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids* **271**, 152–156.
- RECH, B., 1999. persönliche Mitteilung.
- RECH, B., KLUTH, O., REPMANN, T., ROSCHEK, T., SPRINGER, J., MÜLLER, J., FINGER, F., STIEBIG, H. und WAGNER, H., 2001. New materials and deposition techniques for highly efficient silicon thin film solar cells. In *Technical Digest of the International PVSEC-12, Jeju, Korea*, ISSN 1598-2173. S. 339–342.
- RECH, B., WIEDER, S., BENEKING, C., LÖFFL, A., REETZ, W. und WAGNER, H., 1997. Texture etched ZnO:Al films as front contact and back reflector in amorphous silicon p-i-n and n-i-p solar cells. In *Proc. of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, USA*. S. 34.

- REETZ, W., 2000. persönliche Mitteilung.
- REPMANN, T., 1999. Experimentelle Untersuchung der optischen Eigenschaften in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem und mikrokristallinem Silizium. Diplomarbeit, RWTH Aachen.
- REPMANN, T., 2000. persönliche Mitteilung.
- REPMANN, T., APPENZELLER, W., ROSCHEK, T., RECH, B. und WAGNER, H., 2000. Large area deposition of intrinsic microcrystalline silicon for thin film solar cells. In *Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Anchorage, USA*. to be published.
- RÖNNOW, D., 1998. Interface roughness statistics of thin films from angle-resolved light scattering at three wavelengths. *Opt. Eng.* **37**(2), 696–704.
- ROBINSON, S. J., ABERLE, A. G. und GREEN, M. A., 1994. Departures from the principle of superposition in silicon solar cells. *J. Appl. Phys.* **76**(12), 7920–7930.
- ROHATGI, A., EBONG, A., YELUNDUR, V. und RISTOW, A., 2000. Rapid thermal processing of next generation silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics* **8**, 515–527.
- SAH, C. T., NOYCE, R. N. und SHOCKLEY, W., 1957. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. In *Proc. of the IRE*, Bd. 45. S. 1228–1243.
- SAITO, K., SANO, M., SAKAI, A., HAYASHI, R. und OGAWA, K., 2001. High efficiency microcrystalline silicon solar cells at high deposition rates. In *Technical Digest of the International PVSEC-12, Jeju, Korea*, ISSN 1598-2173. S. 429–430.
- SAMESHINA, T., SAITOH, K., AOYAMA, N., TANDA, M., KONDO, M., MATSUDA, A. und HIGASHI, S., 2001. Analysis of free-carrier optical absorption used for characterization of microcrystalline silicon films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **66**, 389–395.
- SAWADA, T., TERADA, N., TAKAHAMA, T., TARUI, H., TANAKA, M., TSUDA, S. und NAKANO, S., 1994. High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **34**, 367–372.
- SCHADE, H. und SMITH, Z. E., 1985. Mie scattering and rough surfaces. *Applied Optics* **24**(19), 3221–3226.
- SCHARFETTER, D. L. und GUMMEL, H. K., 1969. Large signal analysis of a silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices* **16**(1), 64.
- SCHMID, J. und ABERLE, A. G., 1997. Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetimes of mono- and multicrystalline silicon wafers. *J. Appl. Phys.* **81**(9), 6186–6198.

- SCHMIDT, J., SCHUURMANS, F. M., SINKE, W. C., GLUNZ, S. W. und ABERLE, A. G., 1997. Observation of multiple defect states at silicon-silicon nitride interfaces fabricated by low-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **71**(2), 252–254.
- SCHÖNECKER, A., HEASMAN, K., SCHMIDT, J., POORTMANS, J., BRUTON, T. und KOCH, W., 1997. Results of five solar silicon minority carrier lifetime round robins organised by the semi M6 solar silicon standardisation task force. In *Proc. of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spanien*. S. 666–671.
- SCHOLTEN, C., 2001. Untersuchungen zur Mikrostruktur von mikrokristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzellen und deren Auswirkungen auf die Kenndaten der Solarzelle. Diplomarbeit, RWTH Aachen.
- SCHRODER, D. K., 1990. *Semiconductor material and device characterization* (John Wiley and Sons, Inc.).
- SELBERHERR, S., 1984. *Analysis and simulation of semiconductor devices* (Springer Verlag).
- SHAH, A., VALLAT-SAUVAIN, E., TORRES, P., MEIER, J., KROLL, U., HOF, C., DROZ, C., GOERLITZER, M., WYRSCH, N. und VANĚČEK, M., 2000. Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics. *Materials Science and Engineering* **B69-70**, 219–226.
- SHIMIZU, I., 2000. Deposition of heterogeneous silicon thin films - structures and electric states. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **609**, A32.1.1–A32.1.12.
- SHIMIZU, I., 2001. Formation of stable Si network at low T_s by controlling chemical reaction at growing surface. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **66**, 127–136.
- SHIMOKAWA, R., TAKAHASHI, T. und TAKATO, H., 2000. 2 μm thin film c-Si solar cells on near-lambertian Al_2O_3 substrates. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*. S. 1565–1568.
- SHOCKLEY, W., 1949. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. *Bell System Technical Journal* **28**, 435–489.
- SINTON, R. A. und CUEVAS, A., 1996. Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Appl. Phys. Lett.* **69**(17), 2510–2512.

- SOLOMON, I., DREVILLON, B., SHIRAI, H. und LAYADI, N., 1993. Plasma deposition of microcrystalline silicon: the selective etching model. *Journal of Non-Crystalline Solids* **164-166**, 989.
- SOPORI, B. L., MADJIDPOUR, J. und CHEN, W., 1998. Applications of PV OPTICS for solar cell and module design. In *Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Österreich*. S. 156–159.
- SOPORI, B. L. und MARSHALL, T., 1993. Optical confinement in thin silicon films: a comprehensive ray optical theory. In *Proc. of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Louisville, USA*. S. 127–132.
- SPRINGER, J., PORUBA, A., FEJFAR, A. und VANĚČEK, M., 2000. Nanotextured thin film silicon solar cells: optical model. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*. S. 434–437.
- STEPHENS, A. W., ABERLE, A. G. und GREEN, M. A., 1994. Surface recombination velocity measurements at the silicon-silicon dioxide interface by microwave-detected photoconductance decay. *J. Appl. Phys.* **76**(1), 363–370.
- STIEBIG, H., 1997. Entwicklung und Beschreibung von optoelektronischen Bauelementen auf der Basis amorphen Siliziums. Dissertation, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrum Jülich Jül-3464, ISSN 0944-2952.
- STIEBIG, H., BRAMMER, T., REPMANN, T., KLUTH, O., SENOUSSAOUI, N., LAMBERTZ, A. und WAGNER, H., 2000a. Light scattering in microcrystalline silicon thin film solar cells. In *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Schotland*. S. 549–552.
- STIEBIG, H., BRAMMER, T., ZIMMER, J., VETTERL, O. und WAGNER, H., 2000b. Investigation of the optoelectronic properties of $\mu\text{c-Si:H}$ pin solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids* **266-269**(2), 1104–1108.
- STIEBIG, H., KNIPP, D., HAPKE, P. und FINGER, F., 1998a. Three color piiiin-detector using microcrystalline silicon. *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 1330–1334.
- STIEBIG, H., KNIPP, D., ZIMMER, J. und WAGNER, H., 1998b. Transient behavior of optimized nipiin three-color detectors. *IEEE Transactions on Electron Devices* **45**(7), 1438–1444.
- STIEBIG, H., KREISEL, A., WINZ, K., SCHULTZ, N., BENEKING, C., EICKHOFF, T. und WAGNER, H., 1994. Spectral response modelling of a-Si:H solar cells using accurate light absorption profiles. In *Proc. of the 1st World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii*. S. 603–606.

- STIEBIG, H. und SIEBKE, F., 1995. Improved analysis of the constant photocurrent method. *Phil. Mag. B* **72**(5), 489–504.
- STOCKS, M. J., CUEVAS, A. und BLAKERS, A. W., 1996. Theoretical comparison of conventional and multilayer thin silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics* **4**, 35–54.
- STUART, H. R. und HALL, D. G., 1997. Thermodynamic limit to light trapping in thin film planar structures. *J. Opt. Soc. Am. A* **14**(11), 3001–3008.
- SZE, S. M., 1981. *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley and Sons).
- TADA, H. Y., CARTER JR., J. R., ANSPAUGH, B. E. und DOWNING, R. G., 1982. *Solar Cell Radiation Handbook*. Nr. 82-69 (JPL Publication).
- TAGUCHI, M., KAWAMOTO, K., TSUGE, S., BABA, T., SAKATA, H., MORIZANE, M., UCHIHASHI, K., NAKAMURA, N., KIYAMA, S. und OOTA, O., 2000. HITTM Cells - High-efficiency crystalline Si cells with novel structure. *Progress in Photovoltaics* **8**, 503–513.
- TORRES, P., MEIER, J., FLÜCKIGER, R., KROLL, U., ANNA SELVAN, J. A., KEPPNER, H., SHAH, A., LITTELWOOD, S. D., KELLY, I. E. und GIANNOULES, P., 1996. Device grade microcrystalline silicon owing to reduced oxygen contamination. *Appl. Phys. Lett.* **69**(10), 1373–1375.
- USUI, S. und KIKUCHI, M., 1979. Properties of heavily doped GD-Si with low resistivity. *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 1–11.
- VANĚČEK, M., PORUBA, A., REMEŠ, Z., ROSA, J., KAMBDA, S., VORLICEK, V., MEIER, J. und SHAH, A., 2000. Electron spin resonance and optical characterization of defects in microcrystalline silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids* **266-269**, 519–523.
- VEPŘEK, S., 1989. Controversies in the Suggested Mechanism of Plasma-Induced Deposition of Silicon from Silane. *Thin Solid Films* **175**, 129–138.
- VEPŘEK, S. und MAREČEK, V., 1968. The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport. *Solid-State Electronics* **11**, 683–684.
- VETTERL, O., 2001a. persönliche Mitteilung.
- VETTERL, O., 2001b. On the physics of microcrystalline silicon thin film solar cells. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- VETTERL, O., FINGER, F., CARIUS, R., HAPKE, P., HOUBEN, L., KLUTH, O., LAMBERTZ, A., MÜCK, A., RECH, B. und WAGNER, H., 2000. Intrinsic microcrystalline silicon: a new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62**, 97–108.

- VETTERL, O., GROSS, A., JANA, T., LAMBERTZ, A., CARIUS, R. und FINGER, F., 2001. The changes in electrical and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition. In *Journal of Non-Crystalline Solids*. (presented at the International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (ICAMS-19), Nice, France) to be published.
- WERNER, J. H., 1989. *Polycrystalline Semiconductors - Band tailing in polycrystalline and disordered silicon*, Bd. 35 von *Springer Proc. in Physics* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg), S. 345–351.
- WERNER, J. H., 1994. Origin of curved arrhenius plots for the conductivity of polycrystalline semiconductors. *Solid State Phenomena* **37–38**, 213–218.
- WIEDEMANN, S., MORRIS, J. und YANG, L., 1990. Optical losses in multi-junction a-Si:H based solar cells and modules. In *Proc. of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Bd. 2. S. 1529–1534.
- WILLEMEN, J. A., 1998. Modelling of amorphous silicon single- and multi-junction solar cells. Dissertation, Technische Universiteit Delft. ISBN 90-9011963-9.
- WOLF, M. und RAUSCHENBACH, H., 1963. Series resistance effects on solar cell measurements. *Advanced Energy Conversion* **3**, 455–479.
- WYRSCH, N., DROZ, C., FEITKNECHT, L., GOERLITZER, M., KROLL, U., MEIER, J., TORRES, P., VALLAT-SAUVAIN, E., SHAH, A. und VANĚČEK, M., 2000. Hydrogenated microcrystalline silicon: from material to solar cells. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 609.
- XU, X., YANG, J., BANERJEE, A. und GUHA, S., 1995. Band edge discontinuities between microcrystalline and amorphous hydrogenated silicon and their effect on solar cell performance. *Appl. Phys. Lett.* **67**(16), 2323–2325.
- YABLONOVITCH, E. und CODY, G. D., 1982. Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices* **29**(2), 300–305.
- YAMAMOTO, K., YOSHIMI, M., SUZUKI, T., TAWADA, Y., OKAMOTO, Y. und NAKAJIMA, A., 1998a. Below 5 μm thin film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature. In *Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna*. S. 1284–1289.
- YAMAMOTO, K., YOSHIMI, M., SUZUKI, T., TAWADA, Y., OKAMOTO, Y. und NAKAJIMA, A., 1998b. Thin film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 507. S. 131–138.

- YAMAMOTO, K., YOSHIMI, M., TAWADA, Y., FUKUDA, S., MEGURO, T., TAKATA, H., TAKASHI, S., KOI, Y., HAYASHI, K., SUZUKI, T. und NAKAJIMA, A., 2001. Large area thin film Si module. In *Technical Digest of the International PVSEC-12, Jeju, Korea*, ISSN 1598-2173. S. 547–548.
- ZECHNER, C., FATH, P., WILLEKE, G. und BUCHER, E., 1998. Two- and three-dimensional optical carrier generation determination in crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **51**, 255–267.
- ZEMAN, M., VAN SWAAIJ, R. A. C. M. M., ZUIDDAM, M., METSELAAR, J. W. und SCHROPP, R. E. I., 1999. Effect of interface roughness on light scattering and optical properties of a-Si:H solar cells. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **557**, 725–730.
- ZIMMER, J., 1999. Optoelektronisches Verhalten von Dünnschichtbauelementen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium. Dissertation, Technische Universität München, Berichte des Forschungszentrum Jülich Jül-3683, ISSN 0944-2952.
- ZIMMER, J., STIEBIG, H., HAPKE, P. und WAGNER, H., 1998a. Optoelectronic properties of laterally structured solar cells based on a-Si:H. In *Proc. of the 2nd World Conf. and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien, Österreich*. S. 944–947.
- ZIMMER, J., STIEBIG, H., HAPKE, P. und WAGNER, H., 1998b. Study of the optoelectronic transport in pin solar cells based on microcrystalline silicon. In *Proc. of the 2nd World Conf. and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien, Österreich*. S. 796–799.
- ZIMMER, J., STIEBIG, H. und WAGNER, H., 1998c. a-SiGe:H based solar cells with graded absorption layer. *J. Appl. Phys.* **84**(1), 611–617.

Danksagung

Herrn Prof. Heribert Wagner gilt mein Dank für sein großes Interesse und für die Möglichkeit, meine Arbeit am Institut für Photovoltaik durchführen zu können. Herrn Prof. Dankward Schmid danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Als dem Betreuer dieser Arbeit möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Dr. Helmut Stiebig bedanken. Seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und hilfreichen Ratschläge haben mir in meiner Arbeit sehr geholfen.

Bei Herrn Dr. Jürgen Zimmer möchte ich mich für die Einführung in das Simulationsprogramm und das Arbeitsgebiet bedanken. Vielen Dank auch an Mathias Krause für die vielen Diskussionen und die kritische Auseinandersetzung mit dieser Arbeit. Bei Nadia Senoussaoui möchte ich mich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Lichtstreuung bedanken.

Mein Dank gilt auch Eerke Bunte und Tobias Repmann, die während ihrer Diplomarbeit wesentliche der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Ergebnisse erarbeitet haben. Ich danke auch Samante Kamaladiwela für die angenehme Büroatmosphäre.

Franz Birmans und Wilfried Reetz danke ich für die Bereitstellung der erstklassigen Charakterisierungsmöglichkeiten und Durchführung von Messungen, die die Grundlage für diese Arbeit darstellen.

Bei Dr. Oliver Vetterl, Andreas Lambertz und Dr. Arup Dasguta sowie Dr. Oliver Kluth, Dr. Joachim Müller, Hilde Siekmann, Gunnar Schöpe und Silke Michel möchte ich mich für die Entwicklung und Herstellung der Solarzellen und ZnO Schichten bedanken. Ohne ihre vorherigen hervorragenden Arbeiten und ihr stetiges Engagement wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Dr. Lothar Houben möchte ich für das Teilen seines umfangreichen Wissens zur Mikrostruktur von $\mu\text{c-Si:H}$ danken. Bei Bernhard Fischer möchte ich mich für die Diskussionen zur Charakterisierung von Solarzellen bedanken.

Den Herren Dr. Bernd Rech, Dr. Reinhard Carius, Dr. Friedhelm Finger und Dr. Wolfhard Beyer danke ich ebenso für die hilfreichen Diskussionen. Andrea Mülheims möchte ich für den Einsatz in organisatorischen Angelegenheiten danken.

Allen Mitarbeitern des IPV ein herzliches Dankeschön!