

# Kapitel 1

## Einleitung

Der Einfluß von Korngrenzen auf die Transporteigenschaften von Ladungsträgern in poly- und mikrokristallinen Halbleitermaterialien wird seit längerem ausgiebig untersucht. Dieses Thema ist von eigenständigem physikalischen Interesse, ist aber auch äußerst wichtig für die praktische Anwendung beim Entwerfen und Optimieren der Funktion von Halbleiterbauelementen. Insbesondere ist die Untersuchung von Korngrenzeneffekten erforderlich bei der Suche nach effizienten Solarzellen auf der Basis von poly- oder mikrokristallinem Material, deren Herstellung wesentlich wirtschaftlicher ist als die der entsprechenden monokristallinen Zellen.

Die theoretische Beschreibung von Korngrenzeneffekten sollte grundsätzlich von der *ab initio* Berechnung der geometrischen und elektronischen Struktur der die Korngrenze bildenden Zone zwischen zwei Kristalliten (“Körnern”) ausgehen. Gegenwärtig sind solche Rechnungen aber viel zu aufwendig, um brauchbare Ergebnisse bezüglich der Transporteigenschaften zu liefern. Man ist daher darauf angewiesen, auf eine Modellierung der Korngrenze im Halbleiter zurückzugreifen. Hier wird allgemein von dem “Trapping-Modell” Gebrauch gemacht, in dem angenommen wird, daß sich in der Korngrenze lokalisierte Bandlückenzustände befinden, welche freie Ladungsträger aus dem Korn einfangen und binden. Dadurch wird die Anzahl der freien Ladungsträger vermindert, und es bilden sich Potentialbarrieren aus, die den Transport zusätzlich behindern. Darüber hinaus fungieren Bandlückenzustände in der Korngrenze auch als Rekombinationszentren, an denen die durch Beleuchtung generierten Ladungsträger wieder dem Strom entzogen werden.

Auf der Grundlage dieser Vorstellungen sind eine Vielzahl von Modellen entwickelt worden, welche spezielle Annahmen über die Verteilung der Korngrenzenzustände, den Transportmechanismus, den Aufbau des polykristallinen Materials, die Photogeneration, usw. machen oder verschiedene Näherungen zur Berechnung der Potentialbarrieren oder der Quasi-Fermi-Niveaus benutzen. Die Ergebnisse von Rechnungen auf der Basis dieser Modelle sind jedoch wegen der Verschiedenheit der gemachten Voraussetzungen nur schwer vergleichbar. Au-

ßerdem wird im allgemeinen nur der Fall identischer Körner behandelt, und der Transportmechanismus als rein ballistisch oder rein diffusiv angenommen.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, in einem ersten Schwerpunkt Modellstudien zum Einfluß der Korngrenzen auf den Ladungsträgertransport durchzuführen, die unter Benutzung der vorhandenen Modelle ein vergleichende Beschreibung und durchsichtige Analyse der berechneten Ergebnisse ermöglichen. Hierbei werden vor allem die photovoltaischen Anwendungen ins Auge gefaßt. Die Untersuchung wird sodann auf eine Anzahl in Serie geschalteter nichtidentischer Körner ausgedehnt, um so Einblick in das Verhalten realistischer polykristalliner Materialien zu gewinnen, für welche die Korngrößen nicht identisch sind, sondern als statistisch verteilt angenommen werden müssen.

In einem zweiten Schwerpunkt soll die Beschränkung auf einen speziellen (ballistischen oder diffusiven) Transportmechanismus aufgehoben werden, da zumal bei mikrokristallinen Materialien die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger in vielen Fällen eine mit der Korndimension vergleichbare Größe hat. Dies ist insbesondere bei der Betrachtung des Transports über mehrere Korngrenzen hinweg von Bedeutung.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

— Ein theoretischer Rahmen wurde eingeführt, in dem eine Reihe von für den Ladungsträgertransport relevanten Größen unter Benutzung verschiedener (eindimensionaler) Modelle und verschiedener Näherungsstufen berechnet wurden, so daß Schlüsse bezüglich der Verlässlichkeit spezieller Annahmen und Modelle gezogen werden können. Dazu gehören Bandverbiegung, Barrierenhöhe sowie Dunkel- und Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit von Dotierung, Kornlänge, und Anzahl und Verteilung der Korngrenzenzustände. Ein Finite-Differenzen-Algorithmus zur Lösung der hierbei auftretenden gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen nebst Randbedingungen wurde erstellt. Vereinfachte Formeln erlauben es, qualitativ und oft auch quantitativ die gewonnenen Ergebnisse zu analysieren. Der so erarbeitete Formalismus gestattet es, systematische Studien zum Transport in polykristalline Materialien anzustellen, für welche innerhalb des Rahmens dieser Arbeit kein Platz ist.

— Erstmalig wird der Effekt unterschiedlicher Kornlänge in einer Serie von Körnern untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dotierkonzentration im allgemeinen nicht durch eine Serie von identischen Körnern mit einer einheitlichen mittleren Kornlänge darstellen läßt.

— Als ein Beitrag zur allgemeinen Transporttheorie wurde eine konsistente,

einheitliche Beschreibung des ballistischen und diffusiven Ladungsträgertransports entwickelt, die für ein beliebiges Bandkantenprofil und für beliebige Größe der mittleren freien Weglänge Gültigkeit hat. Insbesondere können damit ballistische Abschattungseffekte von Barrieren beim Transport über mehrere Korngrenzen bei gleichzeitiger diffusiver Streuung beschrieben werden.

Die Gliederung der Arbeit ist folgende:

In Kapitel 2 wird eine kurze Übersicht über die Entstehung und Klassifizierung von Korngrenzen und ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften gegeben. Der Einfluß der Korngrenze auf das photovoltaische Verhalten von Halbleitern wird skizziert und anschließend der Aufbau von typischen poly- und mikrokristallinen Solarzellen angedeutet.

In Kapitel 3 wird das theoretische Modell eingeführt, das den späteren Rechnungen zugrunde liegt. Zunächst wird der Fall thermischen Gleichgewichts behandelt und die Berechnung des Bandkantenprofils mittels der nichtlinearen Poissongleichung diskutiert. Dann werden der ballistische (thermionische Emission bzw. thermionische Feldemission) und der diffusive Transportmechanismus behandelt. Für letzteren wird das gekoppelte System aus Poisson- und Drift-Diffusions-Gleichungen nebst Randbedingungen zusammengestellt und das numerische Lösungsverfahren mittels finiter Differenzen entwickelt.

Kapitel 4 ist den Modellstudien des ersten Schwerpunktes gewidmet. Hier wird die vergleichende Untersuchung des Einflusses der Korngrenzen auf die Transporteigenschaften durchgeführt, zunächst im Gleichgewichtsfall und dann im stationären Zustand des Nichtgleichgewichts der bei Anlegen einer äußeren Spannung und unter Beleuchtung eintritt. Zum Abschluß wird der Transport über eine Serie von nichtidentischen Körnern behandelt. Dabei wird fürs erste nur der Fall von vier Körnern betrachtet, von denen eines in seiner Größe abweicht.

Das einheitliche Transportmodell des zweiten Schwerpunktes wird in Kapitel 5 formuliert. Nach einer kurzen Zusammenfassung der rein ballistischen und diffusiven Modelle wird das Schema des einheitlichen Modells erläutert, das auf der Annahme beruht, daß die Ladungsträger sich ballistisch in streuungsfreien Intervallen bewegen, deren Länge statistisch um einen Mittelwert von der Größe einer universellen mittleren freien Weglänge schwankt. An den Enden eines solchen Intervalls erreichen die Ladungsträger einen Ort des Quasi-Gleichgewichts, welches durch ein Quasi-Fermi-Niveau charakterisiert ist. Der Hauptteil des Kapitels besteht aus der Beschreibung der Mittelung über die statistisch verteilten ballistischen Intervalle, welche zu einer einfachen Formel für die Strom-Spannungs-Charakteristik führt. Das Wechselspiel zwischen mittlerer freier Weglänge und den charakteristischen Dimensionen des Bandkantenprofils kommt darin anschaulich zum Ausdruck. Das Modell wird sodann auf

den Transport über eine Serie von identischen Körnern bei beliebiger Größe der mittleren freien Weglänge angewendet.

Kapitel 6 enthält abschließende Bemerkungen und Ausblicke.