

Kapitel 2

Korngrenzen und deren Einfluß in der Photovoltaik

Festkörper einer gegebenen chemischen Zusammensetzung können vom Einkristall über polykristalline Phasen bis hin zum amorphen Zustand sehr verschiedenartige Strukturen besitzen. Diese haben einen bestimmenden Einfluß auf die makroskopisch beobachtbaren mechanischen (Verformbarkeit), chemischen (Korrosionsbeständigkeit), elektrischen (Leitfähigkeit, Rekombinationsverhalten) und optischen Eigenschaften (Lichtabsorption und -reflexion) von festen Materialien. Die diesen Phänomenen zugrundeliegende Physik ist im wesentlichen verstanden, wenn auch die verschiedenen Strukturen im einzelnen oft schwer experimentell zugänglich sind und die benutzten Modelle nur selten aus *ab initio* Theorien abgeleitet werden können [1, 2]. Im folgenden sollen die grundsätzlichen physikalischen Vorstellungen zum elektronischen und optischen Verhalten von polykristallinen Materialien besprochen werden. Hier spielen die Korngrenzen zwischen den Kristalliten eine herausragende Rolle und bestimmen maßgeblich den Ladungsträgertransport. Ein besonderes Thema ist hierbei ihr Einfluß auf die photovoltaischen Eigenschaften solcher Materialien.

2.1 Allgemeine Beschreibung der Korngrenze

2.1.1 Klassifizierung von Materialien nach kristallinem Charakter

Die Struktur der Festkörper kann man je nach dem Grad der Ausbildung der kristallinen Phase in verschiedene Gruppen einteilen. Hierbei sind die Grenzen allerdings nicht scharf und verändern sich auch mit dem Fortschritt der Technologie. Wir nehmen folgende Klassifizierung vor:

Einkristalline Materialien bestehen aus einem oder mehreren verschieden orientierten Kristalliten (Einkristall-Körnern) von einer solchen Größe, daß der Anteil des nichtkristallinen Gebiets zwischen ihnen auf die Materia-

leigenschaften keinen Einfluß hat. Solche Festkörper kann man als Einkristalle betrachten.

Polykristallines Material ist ein Aggregat von zufällig orientierten Kristalliten von solcher Größe und Beschaffenheit, daß die Materialeigenschaften wesentlich von den Korngrenzen beeinflußt werden. Die typische Ausdehnung der Körner in polykristallinen Materialien ist etwa 30 nm und darüber.

Mikrokristallines Material besteht aus Kristalliten, die gewöhnlich eine Ausdehnung von weniger als etwa 30 nm haben. Der Unterschied zum polykristallinen Material liegt jedoch weniger in der Korngröße, als darin, daß in diesem die Kristallite an der Korngrenze direkt aneinanderstoßen, während im mikrokristallinen Material mit abnehmender Korngröße mehr oder weniger ausgedehnte amorphe Phasen auftreten, die sich zwischen den Gebieten mit wirklich mikrokristallinem Aufbau ausbreiten. Die mikrokristallinen Gebiete haben hierbei oft eine säulenartige Struktur.

Nanokristalline Materialien bestehen aus wenige Nanometer großen, in einer amorphen Matrix eingebetteten Kristalliten. Man rechnet hierzu jetzt auch mesoskopische Strukturen mit wohldefinierten Grenzflächen ohne amorphe Zwischenphasen, in denen quantenmechanische Effekte vorherrschen.

Amorphe Materialien weisen keinen kristallinen Anteil auf.

Aus der vorangehenden Klassifizierung ersieht man, daß man von Korngrenzen im Sinne von Grenzflächen zwischen Kristalliten nur bei poly- und mikrokristallinen Materialien sprechen kann. Mit wachsendem Anteil des nichtkristallinen gegenüber dem kristallinen Volumen beeinflussen die Korngrenzen nicht nur zunehmend die makroskopischen Materialeigenschaften durch die mit ihnen verbundene Störung der Kristallstruktur, sondern auch wesentlich die Rolle, die Verunreinigungen im Material spielen: (i) Korngrenzen stellen oft einen schnellen Diffusionspfad für Verunreinigungen dar; (ii) durch Segregation kann es zu An- oder Abreicherung von Fremdatomen in der Korngrenze kommen, so daß sich die Dotierung im angrenzenden Kornbereich ändert; (iii) die in der Korngrenze eingelagerten Fremdatome haben einen wesentlichen Einfluß auf deren elektronische Struktur und damit auf die Transporteigenschaften des Materials. So kann man durch gezieltes Eindiffundieren von Fremdatomen Korngrenzen passivieren und dadurch den Einfluß der Korngrenzen auf das Transportverhalten des Materials gering halten (Wasserstoff-Passivierung [3, 4]).

2.1.2 Korngrenzen: Entstehung und mikroskopische Beschreibung

Grundlegend für die Entstehung von Korngrenzen ist die Art des Wachstumsprozesses von kristallinen Strukturen [4]. Beginnt die Keimbildung gleichzei-

tig an mehreren Stellen, so werden die fortlaufend größer werdenden Keime zu Kristalliten, die irgendwann an einer Grenzfläche aneinanderstoßen. Haben die Kristallite unterschiedliche Orientierung oder sind gegeneinander versetzt, und wird keine Energie zur Rekristallisation, d.h., Ausbildung einer gemeinsamen, homogenen Kristallstruktur aufgebracht, so wird die Kristallstruktur in der Nähe der Grenzfläche gestört. Eine Korngrenze hat sich gebildet, welche die aneinander grenzenden Kristallite ("Körner") trennt. In Abb. 2.1 ist die

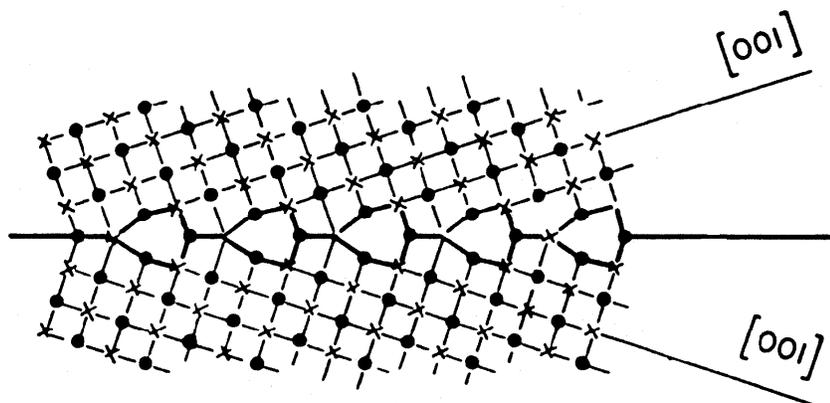


Abbildung 2.1: Störung der Kristallstruktur an der Korngrenze [5].

Störung der Kristallstruktur an der Korngrenze schematisch dargestellt, und Abb. 2.2 zeigt als Beispiel die Anordnung der Körner in mikrokristallinem Silizium (μc -Si) mit Säulenstruktur, wie es für Absorberschichten in Solarzellen verwendet wird (s. Kap. 2.3.2).

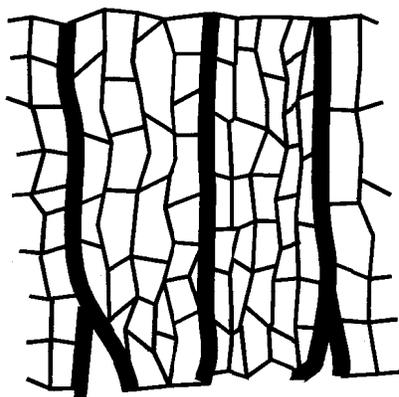


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer μc -Si-Schicht für Solarzellen [6]. Zwischen den säulenartig gewachsenen kristallinen Bereichen befinden sich amorphe Grenzschichten (schwarze Bereiche).

Durch Nachkristallisieren kann man die Korngröße noch beeinflussen und den Anteil der Korngrenzen verkleinern. Korngrenzen im Festkörper können sich im Laufe der Zeit verändern und führen somit zu Alterungserscheinungen des Materials.

Wir definieren die Korngrenze als Grenzfläche zwischen zwei fehlorientierten Kristalliten [7]. In ihrer idealen isolierten Form tritt sie als ebene Grenzfläche im Bikristall auf, der deshalb auch oft für die Untersuchung von spezifischen Korngrenzeneffekten benutzt wird.

Eine fundamentale mikroskopische Beschreibung der Korngrenze muß grundsätzlich aus einer *ab initio* Theorie hervorgehen. Dies ist ein konzeptionell und numerisch sehr schwieriges Problem. Zunächst ging man von den ungestörten Kristallgittern benachbarter Kristallite aus und modellierte den Korngrenzenbereich durch Modifikation der aneinanderstoßenden Gitter [8]. Ein frühes Modell ist das "structural unit model", worin angenommen wird, daß sich die Struktur der Korngrenze durch Aneinanderreihung einer Hierarchie von bestimmten charakteristischen Strukturelementen darstellen läßt [7, 9]. Diese Strukturelemente sind Korngrenzenstücke mit relativ kurzer Periode, die man aus *ab initio* Rechnungen erhält. Spätere Arbeiten behandeln das Problem mit den Methoden der Molekulardynamik [10, 11].

Für eine handhabbare Beschreibung von polykristallinen Materialien müssen die Hinweise der grundlegenden Theorien und experimentellen Ergebnisse zu halbphänomenologischen Modellen vereinigt werden, die es gestatten, in übersichtlicher und anschaulicher Weise die Eigenschaften und Einflüsse der Korngrenzen zu analysieren.

2.2 Elektronische Eigenschaften der Korngrenze in Halbleitern

Die Störung der geometrischen Struktur eines Festkörpers an einer Korngrenze führt dort auch zu einer Störung der elektronischen Struktur. Diese elektronischen Eigenschaften interessieren uns vor allem im Zusammenhang mit dem Ladungsträgertransport über Korngrenzen.

Experimentell wurde der Ladungsträgertransport über Korngrenzen vor allem in polykristallinen (neuerdings auch in mikrokristallinen) Materialien ausgiebig untersucht [1]. Dabei lassen sich zwei Arten von Experimenten unterscheiden: (i) Messungen an einer einzelnen Korngrenze unter Benutzung eines speziell präparierten Bikristalls [12, 13, 14]. Dies sind vor allem Messungen des Strom-Spannungs-Verlaufs und des Kapazitäts-Spannung-Verlaufs. (ii) Messungen an einer polykristallinen Probe über viele Korngrenzen hinweg und Rückrechnung auf die mittleren Eigenschaften der einzelnen Korngrenze [12, 15, 16]. Zu diesen gehören wieder Messungen des Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannung-Verlaufs, und dazu des Hall-Effekts zur Bestimmung der mittleren Elektronenkonzentration in den Körnern sowie neuere Verfahren wie die Elektron-Spin-Resonanz-Methode zur Bestimmung von Defektdichten [1, 17].

In der theoretischen Beschreibung wenden wir uns zunächst der elektronischen Gleichgewichtsstruktur des Korns selbst, d.h., seinen Volumeneigenschaften, zu und darauf der elektronischen Struktur der Korngrenze. Anschließend betrachten wir das System Korn–Korngrenze im thermischen Gleichgewicht und im stationären Zustand.

2.2.1 Elektronische Struktur des Korns

Die Volumeneigenschaften des Korns werden durch die übliche Theorie des unendlich ausgedehnten Kristalls beschrieben. Im Hinblick auf die späteren photovoltaischen Anwendungen betrachten wir speziell die Struktur von Halbleitern. Die Elektronen sind dem periodischen Kristallpotential ausgesetzt, das durch die positiv geladenen Atomrümpfe des Kristalles verursacht wird, und stehen auch untereinander in Wechselwirkung. Im Rahmen einer *Einteilchen-Beschreibung* bewegen sich die Elektronen unabhängig voneinander in einem gemeinsamen (periodischen) Einteilchen-Potential $U(\vec{r})$, das die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen effektiv berücksichtigt. Die zugehörige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

wobei ϵ die Einteilchen-Energie und m die Masse des Elektrons sind. Die Eigenzustände der Elektronen werden durch Lösungen dieser Gleichung beschrieben, die nach Bändern geordnet und gemäß dem Bloch-Theorem in der Form

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

dargestellt werden können; hier ist \vec{k} der Wellenvektor, und der gitterperiodische Bloch-Faktor $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ beschreibt den Effekt des Kristallpotentials innerhalb des Bandes mit dem Bandindex n . Die zugehörigen Energieeigenwerte werden mit $\epsilon_n(\vec{k})$ bezeichnet und definieren die Bandstruktur des Halbleiters. Einteilchen-Beschreibungen von besonderer Bedeutung sind die Hartree-Fock-Theorie und die Dichtefunktionaltheorie [18, 19].

In Halbleitern [20, 21, 22, 23] sind im Grundzustand (Temperatur $T = 0$) alle Bänder bis zu einem höchstgelegenen vollständig besetzt (Valenzbänder). Darüber folgen getrennt die unbesetzten Leitungsbänder. Den energetischen Abstand zwischen dem tiefsten Minimum E_c der Leitungsbänder (Leitungsbandkante) und dem höchsten Maximum E_v der Valenzbänder (Valenzbandkante) bezeichnet man als (fundamentale) Bandlücke E_g . Im Falle eines indirekten Halbleiters, z. B. im Silizium, liegen Leitungsband-Minimum und Valenzband-Maximum nicht “übereinander”, d.h., nicht beim gleichen Wert des Wellenvektors \vec{k} . Aus Symmetriegründen liefern voll besetzte Bänder keinen Beitrag zum Ladungsträgertransport, im Grundzustand ist der Halbleiter also ein Isolator. Durch thermische Anregung werden Elektronen aus dem \vec{k} -Bereich um das Valenzband-Maximum E_v in den Bereich um das Leitungsband-Minimum E_c

angehoben; sie sind dort frei beweglich und können so einen Beitrag zum Ladungsträgertransport liefern. Ebenso können die zurückbleibenden Löcher zum Transport beitragen. Andere Bänder als das Leitungsband mit dem Minimum E_c und das Valenzband mit dem Maximum E_v spielen keine wesentliche Rolle, so daß man sich bei den Transportmodellen gewöhnlich auf diese beiden Bänder (Zwei-Band-Modell) beschränkt.

Die sich aus den Rechnungen ergebende Bandstruktur des Siliziums ist in Abb. 2.3 dargestellt. Die Energie der Elektronen nahe dem Leitungsband-Minimum

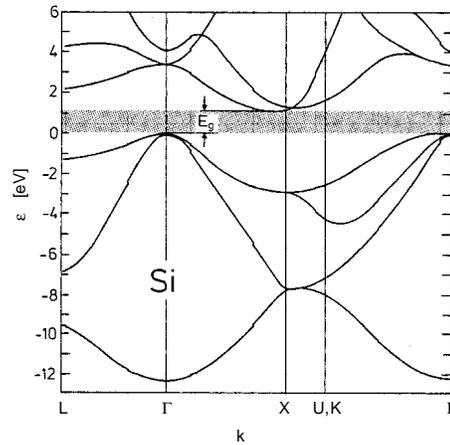


Abbildung 2.3: Bandstruktur des Siliziums [24].

und der Löcher nahe dem Valenzband-Maximum kann in der Form

$$\epsilon_{e,h}(p) = E_{c,v} + p^2/2m_{e,h}^* \quad (2.3)$$

geschrieben werden, wobei $p = \hbar k$ der Kristallimpuls und $m_{e,h}^*$ die effektive Masse der Elektronen bzw. Löcher sind; wir haben uns hier auf die eindimensionale Beschreibung beschränkt.

In einem undotierten (“intrinsischen”) Halbleiter ist die Zahl der Elektronen im Leitungsband gleich der Zahl der Löcher im Valenzband. Dieses Verhältnis kann dadurch verändert werden, daß man den Halbleiter mit Fremdatomen dotiert, die im Grundzustand entweder besetzte Zustände nahe der Leitungsbandkante (Donatoren) oder aber unbesetzte Zustände nahe der Valenzbandkante (Akzeptoren) aufweisen. Ein solcher Halbleiter wird als “extrinsisch” bezeichnet. Da der Abstand der Fremdatom-Niveaus von den entsprechenden Bandkanten wesentlich kleiner als die Bandlücke ist, ist thermische Anregung von Elektronen aus bzw. in solche Niveaus viel wahrscheinlicher als thermische Anregung von Valenzband-Elektronen in das Leitungsband. Donatoren verursachen eine starke Erhöhung der Elektronendichte und Erniedrigung der Löcherdichte (Erhöhung des Fermi-Niveaus relativ zur intrinsischen Lage); das Umgekehrte gilt für die Akzeptoren.

Die Dichte der Elektronen bzw. Löcher ist durch

$$n = N_c e^{-\beta(E_c - E_F)}, \quad (2.4)$$

$$p = N_v e^{-\beta(E_F - E_v)} \quad (2.5)$$

gegeben, wobei E_F das Fermi-Niveau ist und wir die Abkürzung $\beta = 1/k_B T$ eingeführt haben (k_B ist die Boltzmann-Konstante). Die Größen

$$N_{c,v} = 2(2\pi m_{e,h}^* / \beta \hbar^2)^{3/2} \quad (2.6)$$

sind die effektiven Zustandsdichten an der Leitungs- bzw. Valenzbandkante.

2.2.2 Elektronische Struktur der Korngrenze

Störungen der Gitterstruktur an der Korngrenze erzeugen zusätzliche, dort lokalisierte Korngrenzenzustände. Herkunft und energetische Lage dieser Zustände sind allerdings noch nicht vollständig verstanden. Grundsätzlich lassen sich lokalisierte Zustände extrinsischen und intrinsischen Ursprungs unterscheiden [25]. Extrinsische Zustände gehen auf Fremdatome zurück, die in der Korngrenze eingelagert sind. Intrinsische Zustände werden durch das Versetzungsnetzwerk an der Korngrenze verursacht und hängen unter anderem mit den aufgebrochenen Bindungen mit freier Valenz, den “dangling bonds” zusammen. Art und energetische Lage der Korngrenzenzustände sind ständiger Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen.

Im Falle des Siliziums ergibt sich folgendes Bild [25]. An den Korngrenzen bilden sich intrinsische und extrinsische Niveaus aus. Die intrinsischen Niveaus sind flache Niveaus (d.h., Niveaus nahe den Bandkanten), die zu den sogenannten “band tails” Anlaß geben, welche in die Bandlücke hineinreichen. Die Existenz solcher Niveaus macht die Korngrenze nicht sehr verschieden vom Kornvolumen, und die kristallographische Struktur der Korngrenze hat daher in Silizium demzufolge keinen direkten Einfluß auf deren elektronische Aktivität. Ein indirekter Effekt ist natürlich, daß sich an den Versetzungen bevorzugt Fremdatome anlagern können.

Es sind die tiefen Niveaus in der Nähe der Bandlückenmitte, welche für die elektronischen Transporteigenschaften eine zentrale Rolle spielen. Diese sind vorwiegend extrinsischen Ursprungs. Obwohl sie nicht einem bestimmten Band zuzuordnen sind, lassen sich nach der Art ihrer Elektronenzustände in donatorartige und akzeptorartige Niveaus einteilen. Ein besetzter donatorartiger Zustand ist elektrisch neutral, ein unbesetzter donatorartiger Zustand ist positiv geladen (Ladung $+e$). Ein unbesetzter akzeptorartiger Zustand ist neutral, sonst negativ geladen (Ladung $-e$). Diese lokalisierten Korngrenzenzustände können Löcher bzw. Elektronen einfangen und dadurch immobilisieren. Sie werden daher auch Trap-Zustände oder Trap-Niveaus genannt.

Im thermischen Gleichgewicht mit Fermi-Niveau E_F ist die Besetzungswahrscheinlichkeit z.B. eines akzeptorartigen Zustandes der Energie E durch die

Fermi-Dirac-Statistik gegeben,

$$f(E) = \frac{1}{1 + g e^{\beta(E-E_F)}}, \quad (2.7)$$

wobei $g = 1/2$ ein statistischer Faktor ist.

2.2.3 Das System Korn–Korngrenze

Kornvolumen und Korngrenze beeinflussen sich gegenseitig. Die wesentliche Rolle spielt hierbei die Eigenschaft der Korngrenze, Trapzustände und Rekombinationszentren für die Ladungsträger im Kornvolumen anzubieten. Nachfolgend wird das auf diesen Vorstellungen beruhende sogenannte “Trapping-Modell” [15, 16] vorgestellt.

Bandverbiegung im Korn

Im Gleichgewichtsfall ist die Ladungsträgerdichte in Kornvolumen und -grenze über ein gemeinsames Fermi-Niveau bestimmt. Wir beschränken die folgenden Betrachtungen auf n-dotierte Halbleiter mit akzeptorartigen Trap-Niveaus in der Korngrenze (sie gelten analog für p-dotierte Halbleiter mit donatorartigen Trap-Niveaus). Elektronen aus dem Leitungsband werden in den Trap-Zuständen eingefangen und besetzen diese ganz oder teilweise. Sie werden somit dem Kornvolumen entzogen. Das Korn ist nun nicht mehr lokal neutral, sondern es bildet sich um die Korngrenze herum eine Elektronen-Verarmungszone aus. Dadurch wird ein ortsabhängiges elektrostatisches Potential (in eindimensionaler Darstellung) $\phi(x)$ für die Elektronen und Löcher hervorgerufen. Die Bandkanten erhalten somit ein Profil das dem des Potentials entspricht:

$$E_c(x) = E_c - e \phi(x), \quad (2.8)$$

$$E_v(x) = E_v - e \phi(x). \quad (2.9)$$

Die Energie des Elektrons wird dann durch

$$\epsilon_{e,h}(x; p) = E_{c,v}(x) + p^2/2m_{e,h}^* \quad (2.10)$$

gegeben, wobei jetzt die Bandkanten durch ortsabhängige Bandkantenprofile ersetzt sind. Diesen Effekt bezeichnet man als Bandverbiegung. Abb. 2.4 zeigt den typischen Verlauf der Bandverbiegung in einem n-dotierten Halbleiter mit akzeptorartigen Trap-Zuständen in der Korngrenze. In der Verarmungszone nahe der Korngrenze überwiegt die positive Ladungsdichte der Donatorionen und die Bandkante wird erhöht, sodaß sich eine Barriere ausbildet. In dem Ausdruck für die Elektronendichte Gl. (2.4) ist E_c durch $E_c(x)$ zu ersetzen, und man erhält so den entsprechenden Verlauf der Ladungsträgerdichte $n(x)$, die in der Verarmungszone stark reduziert ist.

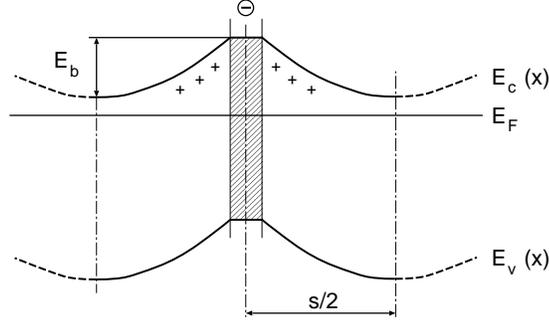


Abbildung 2.4: Bandverbiegung, verursacht durch in der Korngrenze eingefangene Ladungen. E_b gibt die Barrierenhöhe an, s ist die Kornlänge.

Rekombination von Ladungsträgern

Im thermischen Nichtgleichgewichtsfall (bei Änderung der Ladungsträgerdichte durch Beleuchtung oder angelegte Spannung) führt die wechselseitige Beeinflussung von Korn und Korngrenze nicht nur zum Effekt der Bandverbiegung durch Trapping, sondern zu zusätzlichen Verschiebungen in der Ladungsträgerdichte durch örtliche Unterschiede in der Rekombinationsrate. Die Rekombination von Elektronen und Löchern erfolgt überwiegend an tiefliegenden Bandlückenzuständen (Rekombinationszentren), so daß man die direkte Band-Band-Rekombination vernachlässigen kann. Da wir zudem annehmen, daß diese tiefliegenden Zustände identisch sind mit den Trap-Niveaus und daher nur in der Korngrenze, nicht im Kornvolumen, vorkommen, betrachten wir nur die Rekombination in ersterer. In der Korngrenze kommt jetzt also zum Trapping-Effekt noch der Rekombinationseffekt hinzu.

Die Rekombination über Rekombinationszentren erfolgt über den Shockley-Read-Hall (SRH)-Mechanismus [26, 27, 28]. Allgemein sind die Rekombinationsraten proportional zum Produkt der Ladungsträgerdichten n und p . Im Gleichgewichtsfall ist die Rekombinationsrate damit proportional zum Quadrat der intrinsischen Dichte, n_i^2 , und sie ist gleichzeitig gleich der Generationsrate durch die thermische Anregung. Im Nichtgleichgewicht, das durch die Aufspaltung des Fermi-Niveaus in ein Fermi-Niveau für die Elektronen und eines für die Löcher charakterisiert ist, ist die Netto-Rate S für die Rekombination in einem Niveau E an einer Korngrenze i am Ort x_i gegeben durch

$$S_{\text{SRH}}^{(i)} = A^{(i)}[n(x_i)p(x_i) - n_i^2] = A^{(i)}n_i^2(e^{-\beta\Delta E_F(x_i)} - 1), \quad (2.11)$$

wobei der Rekombinationskoeffizient A von der Fermi-Niveau-Differenz

$$\Delta E_F(x_i) = E_F^e(x_i) - E_F^h(x_i) \quad (2.12)$$

für die Elektronen und Löcher, aber auch von der energetischen Lage E des Rekombinationszentrums und von den Einfangwahrscheinlichkeiten für die Elektronen und Löcher abhängt. Die Bandverbiegung führt zu einer starken Erhöhung

der Minoritätenkonzentration $p(x_i)$ an der Korngrenze damit auch der Rekombinationsrate.

Aufgrund der Rekombination kommt es zu einem Fluß von Elektronen und Löchern zur Korngrenze hin, wodurch die Ladungsträgerdichten im Kornvolumen beeinträchtigt werden. Auch die Besetzungswahrscheinlichkeit der Korngrenzenzustände ist nicht mehr durch die Fermi-Verteilung Gl. (2.7), sondern durch [29, 30]

$$f^{(i)}(E) = \frac{1}{1 + g_{\text{eff}}^{(i)}(E)e^{\beta[E - E_{\text{F}}^e(x_i)]}} \quad (2.13)$$

gegeben; der effektive statistische Faktor $g_{\text{eff}}^{(i)}(E)$ enthält die gleichen Abhängigkeiten wie der Koeffizient A .

Einfluß der Korngrenze auf Transporteigenschaften

Der Transport von Ladungsträgern wird durch die Korngrenze wesentlich beeinflusst. Durch das Trapping werden dem Korn freie Ladungsträger entzogen, und die Bandverbiegung führt zum Auftreten von Barrieren. Beides vermindert die Leitfähigkeit in polykristallinen Materialien, wobei die relative Wirksamkeit dieser Effekte im Detail vom Transportmechanismus abhängt. Zudem führt auch die Rekombination an der Korngrenze zu einer Reduzierung der Ladungsträgerdichte. Eine nicht unwesentliche Rolle, besonders bei kleineren Korngrößen, spielt auch der Transportmechanismus (thermionisch, diffusiv oder partiell eines oder das andere) selbst. So kann man bei relativ großen mittleren freien Weglängen nicht mehr von einer kornbezogenen Leitfähigkeit sprechen, sondern muß den Leitwert für die ganze aus Körnern zusammengesetzte Probe betrachten. Im folgenden Kapitel wird der Ladungsträgertransport über Korngrenzen eingehend diskutiert, sodaß wir uns an dieser Stelle auf diese wenigen Bemerkungen beschränken können.

2.3 Korngrenzen in photovoltaischen Materialien

2.3.1 Lichtabsorption

Allgemeines

Ein Photon kann, sofern seine Energie $h\nu$ größer als die Bandlücke E_g ist, in einem Halbleiterkristall ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband anheben. Die Relaxationszeiten der Elektronen und Löcher im isolierten Leitungs- bzw. Valenzband sind wesentlich kleiner als die Relaxationszeit des elektronischen Gesamtsystems, so daß beide Bänder getrennt thermalisieren, indem sie Überschußenergie durch Streuprozesse, die überwiegend an Gitteratomen stattfinden (Wechselwirkung mit Phononen), abgeben und nicht durch Zurückfallen

des Elektrons in das Valenzband. Wegen der hohen Zustandsdichte im Bereich der Bandkanten besetzt das angeregte Elektron einen Zustand dicht an der Leitungsbandkante und das entstehende Loch im Valenzband einen Zustand dicht an der Valenzbandkante.

Bei der Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares durch Lichtabsorption müssen Energie- und Impulserhaltungssatz erfüllt werden. Der Impuls des Photons kann vernachlässigt werden, und man hat daher $E_f - E_i = h\nu \pm E_{\text{phon}}$ und $\vec{k}_f - \vec{k}_i = -\vec{k}_{\text{phon}}$, wobei $E_{i,f}$ und $\vec{k}_{i,f}$ Energie und Impuls des Elektrons im Anfangs- bzw. Endzustand sind; $h\nu$ ist die Photonenergie, und E_{phon} , \vec{k}_{phon} sind Energie und Impuls der beteiligten Phononen. In direkten Halbleitern, wo Valenzband-Maximum und Leitungsband-Minimum an der selben Stelle im \vec{k} -Raum liegen, $\vec{k}_f - \vec{k}_i = 0$, kann Lichtabsorption ohne Phononenbeteiligung stattfinden. Bei indirekten Halbleitern wie Silizium, wo dies nicht der Fall ist, müssen Phononen mit beteiligt sein. Indirekte Halbleiter haben daher eine geringere Absorptionswahrscheinlichkeit als direkte.

Wenn die Absorption von Photonen an freien Ladungsträgern vernachlässigt wird, ist die Rate G für die Paarerzeugung von Ladungsträgern gleich der Photonen-Absorptionsrate; letztere ist proportional zum Photonenfluß N ,

$$G = \alpha N, \quad (2.14)$$

wobei α der Absorptionskoeffizient ist. Dieser hängt von der elektronischen Band- und Defektstruktur des Halbleiters ab. Aufgrund der Absorption nimmt der Photonenfluß N in der Probe mit Entfernung von der beleuchteten Oberfläche exponentiell ab (Abklingfaktor: α); für dünne Proben ist dieser Effekt aber gering, und man kann die Erzeugungsrate G als konstant ansehen.

Die Paarerzeugung führt zu einer Verschiebung der Elektronen- und Löcherdichten weg von ihren thermischen Gleichgewichtswerten und damit zu einer Aufspaltung des (im Gleichgewicht gemeinsamen) Fermi-Niveaus in getrennte Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher; die entsprechenden Aufspaltungen $\Delta E_F(x_i)$ an den Korngrenzen sind über Gl. (2.11) mit den Rekombinationsraten $S_{\text{SRH}}^{(i)}$ verknüpft; im stationären Zustand müssen sich Rekombination und Generation kompensieren, womit der Zusammenhang zwischen Fermi-Niveau-Aufspaltung und Generationsrate hergestellt ist. Letztere kann über Gl. (2.14) mit dem Photonenfluß, und dieser schließlich, bei Anwendung auf Solarzellen, mit der Sonneneinstrahlung verknüpft werden [31]. In kristallinem Silizium entspricht eine mittlere Aufspaltung $\Delta E_F = 0.6$ eV etwa der mittleren Sonneneinstrahlung in Europa.

Effekt der Korngrenze

In polykristallinen Materialien tragen Korngrenzen in zweierlei Hinsicht zum Absorptionsverhalten bei. Zum einen können analog zur Anregung von Elektronen aus der Valenzbandkante Elektronen aus besetzten Niveaus der Korngrenze in das Leitungsband angehoben werden, entsprechend anschließend vom Valenz-

band in das nun unbesetzte Niveau. Dies hat einen Einfluß auf den Absorptionskoeffizienten. Insbesondere können so auch Photonen mit Energien kleiner als die Bandlücke zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren beitragen, wie dies in polykristallinem Silizium beobachtet wird [32]. Zum anderen ändert sich die dielektrische Funktion (der Brechungsindex) an der Korngrenze, was zu Lichtbrechung führen kann. Die Lichtbrechung in μc -Si ist zur Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen, da dieser Effekt unter anderem für “Light-Trapping”-Mechanismen in Solarzellen interessant ist [33].

2.3.2 Solarzellen aus polykristallinem Material

Solarzellen der gebräuchlichen Art wie die p-n-Zelle aus Silizium beruhen auf der Elektron-Loch-Paarerzeugung durch Lichteinstrahlung mit nachfolgender Ladungsträgertrennung in einem durch ortsabhängige Dotierung verursachten elektrischen Feld [4, 34, 35, 36]. In einer Solarzelle aus polykristallinem Material überlagert sich dieses Trennpotentialfeld dem Feld, das durch die Korngrenzen verursacht wird. Letzteres kann im Rahmen der “gradual-case”-Näherung [37] unabhängig von den Effekten des Trennfeldes behandelt werden.

In Silizium-Solarzellen kommen einkristalline (c-Si), polykristalline (pc-Si) und amorphe Materialien (a-Si) zum Einsatz. Als aussichtsreich wird in letzter Zeit auch mikrokristallines Silizium (μc -Si) angesehen.

Grundsätzlich sind Korngrenzen in photovoltaischen Materialien unerwünscht, da sie sich negativ auf den Wirkungsgrad der Solarzellen auswirken. Nichtkristalline Materialien haben jedoch oft eine Reihe vorteilhafter technologischer oder physikalischer Eigenschaften. Darunter fallen: (i) Solarzellen bestehen aus relativ großflächigen dünnen Schichten; in pc-Si z.B. lassen sich diese schneller und mit geringerem Energieaufwand, d.h., billiger herstellen als kristalline Schichten [4]; (ii) Materialien wie CuInSe_2 lassen sich technologisch sinnvoll nur als polykristalline Schichten abscheiden [4, 38]; (iii) nichtkristalline Materialien weisen bestimmte vorteilhafte optische und elektrische Eigenschaften auf; beispielsweise zeigt μc -Si eine stark erhöhte optische Absorption im photovoltaisch interessanten Spektralbereich, vermutlich durch Light-Trapping. Die Absorberschicht kann dadurch wesentlich dünner ausfallen [39].

Bei der Modellierung von Solarzellen wird der Einfluß der Korngrenzen in den photovoltaischen Schichten oft nur indirekt berücksichtigt, indem man die Schichten als einkristallin ansieht und den Effekt der Korngrenzen durch veränderte Materialparameter des kristallinen Materials berücksichtigt. Neben dem Vorteil der Einfachheit wird diese Methode auch deswegen gewählt, weil die Kenntnis von Lage und Struktur der Korngrenze sowie der zugehörigen Transporteigenschaften oft unzureichend ist.

Wir erwähnen zwei Arten von Solarzellen auf Siliziumbasis:

Polykristalline Siliziumzelle

Die Korngrößen in polykristallinen Dünnschichtzellen reichen von etwa 30 nm bis zu einigen mm. Die Kristallite werden bevorzugt in Säulenstruktur aufgewachsen. In der Abb. 2.5 wird eine Si-p-n-Solarzelle gezeigt, in welcher die hochdotierte “Emitter”-Schicht (n^+) und die schwächer dotierte “Absorber”-Schicht (p) parallel zum Substrat (Rückseitenkontakt) liegen. In dieser Anordnung kann man sich die Körner als separate photovoltaische Elemente vorstellen, die parallel geschaltet sind. Hierbei muß das Substrat leitend sein oder eine leitende

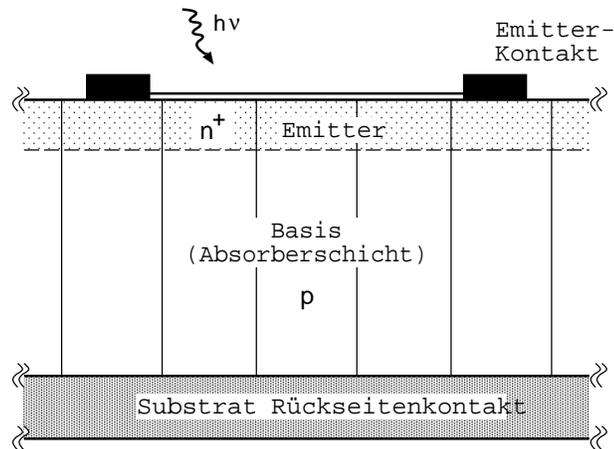


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer p-n-Solarzelle aus polykristallinem Material.

Zwischenschicht muß eingebaut werden.

Bei den sogenannten Silicon-on-Insulator(SOI)-Zellen verwendet man hingegen ein isolierendes Substrat und ordnet Emitter- und Absorberschichten senkrecht dazu an [40, 41] (s. Abb. 2.6).

Die Korngröße der Absorberschicht beträgt etwa $10 \mu\text{m}$. Während bei der Anordnung von Abb. 2.5 im Idealfall der Stromfluß parallel zu den Korngrenzen verläuft, muß in der SOI-Solarzelle der gesamte Strom der Solarzelle auch über die Korngrenzen hinweg fließen. Wegen der einfachen Zellengeometrie eignet sich dieser Zellentyp gut zum Testen von Simulationsprogrammen; zudem bietet sich die geometrische Struktur des Absorbers am ehesten für die in dieser Arbeit gewählte eindimensionale Behandlung an.

Mikrokristalline Siliziumzelle

Das Material dieses Zellentyps besitzt ebenfalls eine Säulenstruktur (vgl. Abb. 2.2). Die einzelne Säule besteht hier allerdings aus etwa 3 bis 30 nm großen Kristalliten. Der Durchmesser der einzelnen Säulen beträgt etwa 30 bis 200 nm, übliche Höhen liegen in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$. Zwischen den Säulen befindet sich gewöhnlich eine amorphe Zwischenschicht.

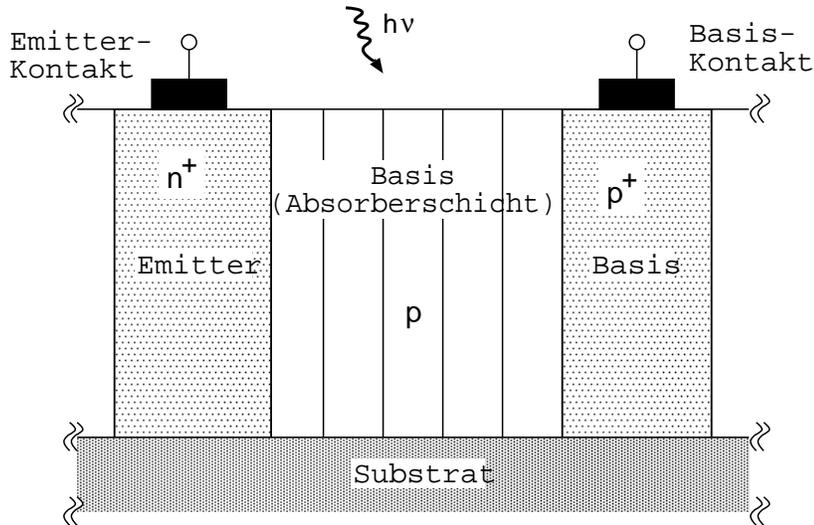


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau einer SOI-Solarzelle [40, 41].

Im mikrokristallinen Material ist die Lokalisierung der für den Transport maßgeblichen tiefen Trapzustände schwierig. Diese können sowohl in den Korngrenzen zwischen den Kristalliten in den Säulen liegen oder auch als auch Defektzustände im amorphen Bereich. In den folgenden Modellrechnungen werden durch entsprechende Wahl der Korngröße beide Varianten berücksichtigt.

Auswirkung auf Kenngrößen der Solarzellen

Die Auswirkung der Korngrenzen auf die einzelnen Kenngrößen einer Solarzelle, wie Leerlaufspannung, Kurzschlußstrom, Füllfaktor, Quantenausbeute und schließlich Wirkungsgrad hängt von dem jeweiligen Aufbau der Zelle ab. Da wir uns in dieser Arbeit mit poly- und mikrokristallinen Materialien, nicht aber mit der Solarzellentechnologie befassen, gehen wir nicht näher hierauf ein. Es seien jedoch unabhängig von der speziellen technischen Ausführung die erreichbaren Wirkungsgrade η für einige Phasen des Siliziums angegeben: $\eta = 24.0\%$ (Labor) und $= 21\%$ (kommerziell) für c-Si, $\eta = 17.8\%$ für pc-Si, und $\eta = 12.7\%$ für a-Si (vgl. [42]).