



Integration von germaniumbasierenden pin-Strukturen in Silizium-Dünnschicht-Solarzellen

-
Modellierung und experimentelle Solarzellenentwicklung

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

Clemens Uwe Feser
geboren 04. Juli 1978
Würzburg

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten Agert
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jürgen Parisi
Tag der Disputation: 12.08.2012

Kurzbeschreibung

Kurzfassung:

In der vorliegenden Arbeit werden die Entwicklung und die Umsetzung eines neuartigen Konzepts für Silizium-Dünnschicht-Solarzellen beschrieben. Die Silizium-Dünnschicht-technologie basiert auf dem Multispektralansatz, welcher auf der monolithischen Serienverschaltung komplementär absorbierender Solarzellen aufbaut. Die Motivation dieses Ansatzes ist die gezielte Ausdehnung des spektralen Empfindlichkeitsbereichs der Solarzelle sowie die Reduktion wirkungsgradmindernder Thermalisierungsverluste. Industriell gefertigte, multispektrale Silizium-Dünnschicht-Module auf der Basis von a-Si:H/ μ c-Si p-i-n-Schichtstapeln erreichen gegenwärtig zertifizierte Effizienzen von 12.5 % [1]. Im Hinblick auf die Erreichung höherer Wirkungsgrade weisen elektrooptische Bauelementsimulationen den Weg in Richtung so genannter Triple-Junction Konzepte mit optisch einander angepassten Energielücken der beteiligten Halbleiter. Ausgehend von einer durchgeführten Materialstudie und der simulativen Betrachtung des optischen Zusammenspiels der aus den identifizierten Halbleitermaterialien aufgebauten Einzelsolarzellen wurde ein neuartiges und aussichtsreiches Konzept für multispektrale Dünnschicht-Solarzellen erarbeitet und zum Patent angemeldet. Der Ansatz unterscheidet sich zu dem konventioneller a-Si:H/ μ c-Si-Tandemsolarzellen durch die Implementierung einer amorphen oder mikrokristallinen hydrogenisierten Germanium-Dünnschicht-Solarzelle (Ge:H) zur Absorption des niederenergetischen Lichts. Die Herstellung und Optimierung dieser Bottom-Solarzelle und der dazugehörigen p- und n-Typ Transportschichten werde in dem experimentellen Teil der Arbeit behandelt. Die Herstellung dieser Schichten erfolgte mit Hilfe der plasmagestützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD). Zur Untersuchung der physikalischen Schichteigenschaften wurden die optische Absorptionsspektroskopie, die Ramanspektroskopie (RS), Röntgendiffraktometrie (XRD), Dunkelleitfähigkeitsmessungen (DL) sowie konstante Photostrommessungen (CPM) eingesetzt. Die physikalischen Eigenschaften der Ge:H p-i-n-Solarzellen wurden durch Messungen ihrer Strom-Spannungs-Charakteristik (IV) und der externen Quanteneffizienz (EQE) untersucht. Die experimentellen Ergebnisse dienten in der Folge als Grundlage zur Optimierung relevanter Schicht- und Solarzellen-Eigenschaften. Zusätzlich konnte auf Basis der experimentellen Erkenntnisse eine Verbesserung der ursprünglichen Simulation erzielt werden. Den Abschluss der Arbeit bildete eine Zusammenführung von Experiment und Simulation. Diese Zusammenführung ermöglichte es, den Wirkungsgrad einer Triple-Junction Solarzelle mit a-Ge:H-Bottomzelle abzuschätzen und das wirtschaftliche Potential des neuen Solarzellenkonzepts zu beurteilen.

Abstract: This thesis presents the development and realization of a novel device concept for thin film silicon solar cells. The fundamental concept of the thin-film silicon technology is based on a multispectral approach in which a monolithic series connection of complementary absorbing solar cells is realized. The aim of such multijunction solar cells is to extend the range of the spectral sensitivity as well as to reduce thermalization losses within each of the sub-cells. Industrially produced modules based on a-Si:H/ μ c-Si p-i-n-tandems reach certified power conversion efficiencies of 12.5 % [1]. In view of even higher module performance sophisticated device simulations point towards so-called triple-junction concepts with optically matched band gaps of the involved semiconductor materials. Motivated by a survey of suitable semiconductor materials and a simulative evaluation of practical material combinations a promising and innovative concept for thin film triple-junction solar cells has been identified and filed as a patent application. This approach differs from the classical a-Si:H/ μ c-Si-concept on the implementation of an amorphous or microcrystalline hydrogenated germanium thin film solar cell for improved exploitation of the low energy solar radiation. The Ge:H thin films (intrinsic, p & n-doped) were fabricated via plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The characterization of the physical film properties was done by application of optical absorption and Raman spectroscopy (RS), x-ray diffraction (XRD), dark conductivity (DC) and constant-photocurrent (CPM) measurements. The physical characteristics of the a-Ge:H p-i-n solar cells were characterized by analysis of the current-voltage (IV) curves and the corresponding external quantum efficiency spectra (EQE). The obtained results served as a starting point for the further optimization of relevant film and device characteristics. Moreover, the experimental results allowed a recalibration of the initial simulation baseline. Finally, a well correspondence between device simulation and experimental characteristics has been achieved which allowed to estimate the efficiency limit and commercial potential of a-Si:H/ μ c-Si-based triple junction solar cells.

Inhaltsverzeichnis

Kurzbeschreibung	III
Symbole & Abkürzungen	VII
Einleitung	1
1 Grundlagen	7
1.1 Materialstrukturen	7
1.2 Solarzellen	11
1.3 Einzelschicht-Charakterisierung	21
1.4 Solarzellen-Charakterisierung	32
1.5 Schichtabscheidung	34
1.6 Simulationsprogramme	37
2 Zellkonzeptentwicklung	39
2.1 AM1.5g-Solarzellkonzepte	40
2.2 Materialstudie	43
3 Machbarkeitsanalyse	47
3.1 Optische Konzeptanalyse	47
3.2 Elektrische Konzeptanalyse	52
3.3 Wirtschaftlichkeitsanalyse	57
4 Schichtentwicklung	59
4.1 Phasenübergang	59
4.2 i-Schichten	62
4.3 p/n-Schicht-Entwicklung	79
5 Zellentwicklung	85
5.1 i-Dickenvariation	86
5.2 p-Dickenvariation	91
5.3 p-Dotierungs-Serie	95
6 Konzept-Prognose	99
6.1 Abstimmung der Simulation	99
6.2 Simulative Problemanalyse	106
6.3 Zukünftige Mehrschichtsysteme	111

7 Fazit und Ausblick	115
Literaturverzeichnis	119
A Publikationsliste	135
B Lebenslauf	139

Symbole & Abkürzungen

Formelzeichen	Messgröße	Einheit
α	Absorptionskoeffizient	cm^{-1}
α_H	Überlappungsbreite	nm^{-1}
$\beta_{1/2}$	Gaussche Halbwertsbreite	1
γ_{RS}	spezifischer Raman-Streuquerschnitt	pm^2
γ_{σ}	Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit	eV/K
δ^{RS}	kristalline Raman-Korngröße	nm
ΔE	allg. Aktivierungsenergie	eV
ΔW	Aktivierungsenergie des Hopping-Transports	eV
ε	Mikroverspannung der Kristallstruktur nach Scherrer	N/m^2
η	allg. Wirkungsgrad	%
λ	Wellenlänge	nm
μ_e	Elektronenbeweglichkeit	cm^2/Vs
μ_h	Lochbeweglichkeit	cm^2/Vs
σ	allg. elektrische Leitfähigkeit	$\Omega^{-1}cm^{-1}$
σ_{DL}	elektrische Dunkel-Leitfähigkeit	$\Omega^{-1}cm^{-1}$
σ_{photo}	Photo-Leitfähigkeit	$\Omega^{-1}cm^{-1}$
σ_0	minimale metallische Leitfähigkeit	$\Omega^{-1}cm^{-1}$
$\phi(\lambda)$	Spektrale Energiestromdichte	W/m^2nm
ϕ_C^{RS}	Ramanskristallinität	%
ω	Frequenz	Hz
A	Fläche	cm^2, m^2
C_H	Prozentuale Wassertoffkonzentration	%
d_x	Absorberschichtdicke	$\mu m, nm$
d_{hkl}	Netzebenenabstand der hkl-Ebene	1
E	allg. Energie	eV
E_C	Dissoziationsenergie der Leitungsbandkante	eV
E_F	Fermienergie	eV
E_U	Urbachenergie	eV
E_V	Dissoziationsenergie der Valenzbandkante	eV
E_{gap}	allg. Bandlücke	eV
E_{gap}^4	Bandlücke bei $\alpha = 10^4 cm^{-1}$	eV
E_{gap}^{tauc}	Bandlücke nach Tauc	eV
E_{phot}	Energie eines Photons	eV
EQE	Externe Quanteneffizienz	%

FF	Füllfaktor	%
FL	Prozessgasfluss	sccm
GC	Germankonzentration	%
h, k, l	Miller Indizes	1
I_{Mode}	Integrierte Intensität einer beliebigen Mode	1
$j(V)$	allg. Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung	A/m^2
j_0	Dunkelstromdichte	A/m^2
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte unter Beleuchtung	$A/m^2, mA/cm^2$
k	Extinktionskoeffizient	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
k_{Schr}	Formfaktor der Scherrer-Gleichung	1
N_D	allg. Störstellendichte	$cm^{-3} eV^{-1}$
N_{E_F}	Zustandsdichte nahe der Fermienergie	$cm^{-3} eV^{-1}$
N_H	Anzahl der Wasserstoffatome	cm^{-3}
N_{Ge}	Anzahl von Germaniumatome	cm^{-3}
P	allg. Leistung	W
P_{in}	Aufgenommene Leistung	W
P_{out}	Abgegebene Leistung	W
P_{max}	Maximale Leistung	W
R_{opt}	optische Reflexion	%
R^*	Mikrostrukturfaktor	1
R_s	serieller elektrischer Widerstand	Ω
R_p	paralleler elektrischer Widerstand	Ω
RC	relative Raman-Kristallinität	%
RC_{abs}	absolute Raman-Kristallinität	%
$S(\lambda, V_{bias})$	Spektrale Antwort	J/C
SC	Silankonzentration	%
T	Temperatur	K
T_{opt}	optische Transmission	%
V	allg. elektrische Spannung	V
V_{oc}	offene Klemmspannung $J=0A$	V, mV
WR	Wachstumsrate	nm/s

Konstanten**Bezeichnung****Wert**

c	Vakuum Lichtgeschwindigkeit	$2.998 \cdot 10^8 m/s$
h	Plancksches Wirkungsquantum	$4.136 \cdot 10^{-15} eVs$
k_B	Boltzmann-Konstante	$8.617 \cdot 10^{-5} eV/K$
π	Kreiszahl	3,142
q	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19} C$

Materialien

a-	allg. amorphe Materialien / Phase
a-Ge:H	amorphes hydrogenisiertes Germanium
a-Si:H	amorphes hydrogenisiertes Silizium
a-SiC:H	amorphe hydrogenisiert Silizium-Kohlenstoff Legierung
Ag	Silber
B ₂ H ₆	Diboran
c-	allg. monokristalline Materialien / Phase
c-Ge	monokristallines Germanium
c-Si	monokristallines Silizium
C	Kohlenstoff
Ge	Germanium
GeH ₄	German
H ₂	Wasserstoff
i-	allg. intrinsisches Material
i-Ge:H	intrinsisches hydrogenisiertes Germanium
i-Si:H	intrinsisches hydrogenisiertes Silizium
n-	allg. negative dotierte Materialien
nc-	allg. nanokristalline Materialien / Phase
nc-Ge:H	nanokristallines hydrogenisiertes Germanium
nc-Si:H	nanokristallines hydrogenisiertes Silizium
O ₂	Sauerstoff
p-	allg. positiv dotierte Materialien
PH ₃	Phosphin
Si	Silizium
SiGe	Silizium-Germanium Legierung
SiH ₄	Monosilan
μc-	allg. mikrokristalline Materialien / Phase
μc-Ge:H	mikrokristallines hydrogenisiertes Germanium
μc-GeC:H	mikrokristalline hydrogenisierte Germanium-Karbid-Legierung
μc-Si:H	mikrokristallines hydrogenisiertes Silizium
μc-SiGe:H	mikrokristalline hydrogenisierte Silizium-Germanium-Legierung

Abkürzungen

AM	Air Mass
bottom	Bottom-Solarzelle einer multispektralen Solarzelle
CPM	Constant-Photocurrent-Measurement
CVD	Chemical Vapor Deposition
DL	Dunkelleitung / Dunkelleitfähigkeit

EQE	Externe-Quanteneffizienz
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
IR	Infrarot
middle	Middle-Solarzelle einer multispektralen Solarzelle
MFC	Master Flow Controller
MPP	Maximum Power Point
ppm	Part Per Million
PV	Photovoltaik
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
RS	Raman-Spektroskopie
top	Top-Solarzelle einer multispektralen Solarzelle
TCO	Transparent Conductive Oxide
XRD	X-Ray Diffraction Measurement

Einleitung

Moderne Dünnschicht-Technologien haben in den letzten Jahren wesentlich mit dazu beigetragen, den Großhandelspreis von Solarmodulen auf unter 70 ct/Wp [2] zu senken. Durch diesen Rückgang der Modulpreise gelang es 2011 die Stromgestehungskosten bei Photovoltaik-Anlagen (PV-Anlagen) im bundesweiten Durchschnitt auf unter 20 ct/kWh [3] zu reduzieren. 2011 lagen damit die Erzeugungskosten für Solarstrom erstmals unter den durchschnittlichen Endverbraucherpreisen für private Haushalte von 25.3 ct/kWh [3]. Um die notwendige Netzparität von Solarstrom zu erreichen, ist es jedoch laut einer Studie des Fraunhofer ISE von 2012 notwendig, die Stromgestehungskosten bei PV-Anlagen um weitere 12 ct/kWh auf ca. 8.0 ct/kWh zu reduzieren [3].

Eine genauere Betrachtung der Preisentwicklung bei Solarmodulen für den Zeitraum zwischen März 2009 und Februar 2013 zeigt einen Rückgang der Modulpreise um ca. 70 % bei den kristallinen Silizium-Modulen (c-Si) und eine Reduzierung um ca. 74 % bei den Silizium-

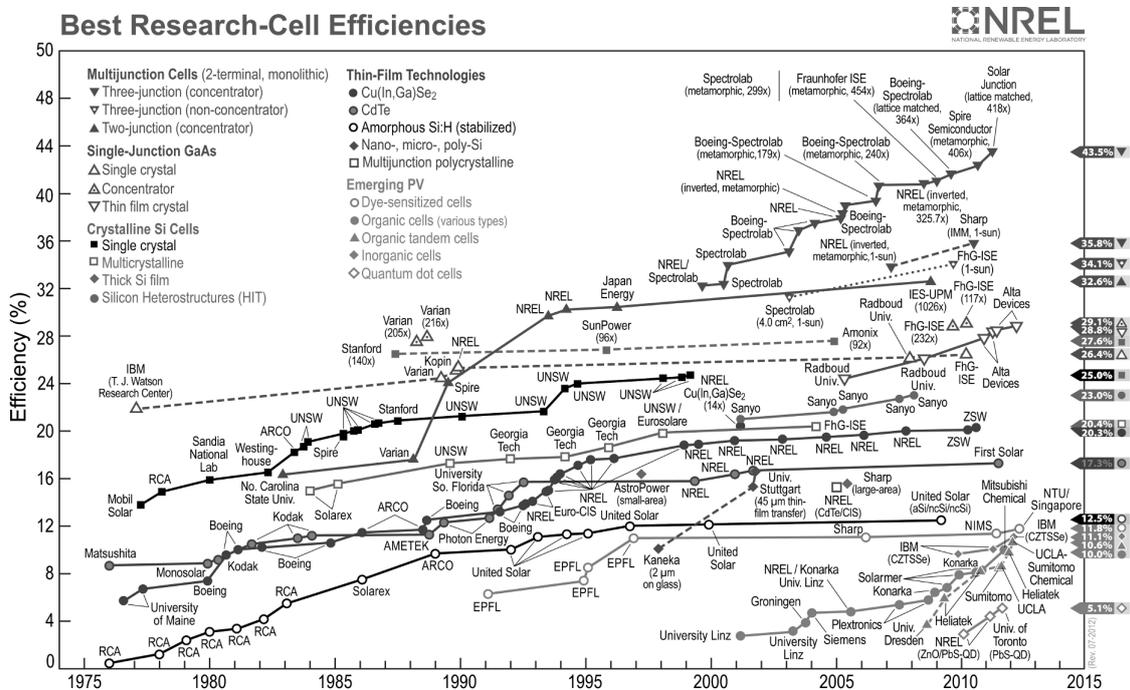


Abbildung 1: Auflistung der durch das National Renewable Energy Laboratory (NREL) anerkannten Rekord-Solarzellen. Stand - 07.2012 [4].

Dünnschicht-Modulen (a-Si und a-Si/ μc -Si Module) [2]. Vergleicht man diese Preisentwicklung mit der Entwicklung der zertifizierten Rekord-Labor-Solarzellen-Effizienzen aus Abbildung 1, lässt sich erkennen, dass seit ca. 15 Jahren kaum eine Verbesserung der Rekord-Wirkungsgrade von Labor-Silizium-Solarzellen erzielt werden konnte [1, 4]. Die drastische Reduzierung der Modulpreise pro Watt-Peak ist somit wesentlich auf eine Verringerung der Produktionskosten und eine Annäherung der Moduleffizienzen an die Effizienzen der Labor-Solarzellen zurückzuführen und nicht auf eine prinzipielle Effizienzverbesserung der zugrunde liegenden Solarzellen.

Stand der Wissenschaft

Um in Zukunft wirtschaftliche Silizium-Dünnschicht PV-Anlagen mit Netzparität produzieren zu können, wird von der Industrie seit geraumer Zeit eine deutliche Erhöhung der Wirkungsgrade von Silizium-Dünnschicht-Modulen auf über 15 % gefordert. Die besten zertifizierten amorphen (a-Si:H) oder nanokristallinen (nc-Si:H) Silizium-Dünnschicht-Solarzellen erreichen dem gegenüber aktuell Effizienzen von 10.1 % [1]. Der Wirkungsgradrekord bei mehrschichtigen Silizium-Dünnschicht-Modulen liegt bei 10.4 % [1]. Erzielt wurde dieser Rekord mit einer Struktur aus drei gestapelten Solarzellen (a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H), einer sogenannten Triple-Solarzelle. Diese Triple-Solarzelle bestand aus einer hydrogenisierten amorphen Silizium (a-Si:H) Solarzelle, gefolgt von zwei hydrogenisierten amorphen Silizium Germanium (a-SiGe:H) Solarzellen. Der Vorteil eines solchen gestapelten Aufbaus von Dünnschicht-Solarzellen liegt in einer besseren Ausnutzung des Sonnenspektrums durch die Stapelsolarzellen. Erreicht wird der höhere Grad der Lichtausnutzung durch die Verwendung unterschiedlicher optisch aktiver Absorbermaterialien für die jeweiligen Einzelzellen. Aufgrund dieses Aufbaus werden Stapelsolarzellen auch als multispektrale Solarzellen bezeichnet.

Durch eine Optimierung der bestehenden Materialien und der multispektralen Zellstrukturen wurde 2010 eine Silizium-Dünnschicht-Triple-Solarzelle (a-Si:H/ μ c-Si:H/ μ c-SiGe:H) aus hydrogenisierten amorphen Silizium (a-Si:H), hydrogenisierten mikrokristallinen Silizium (μ c-Si:H) und hydrogenisierten mikrokristallinen Silizium Germanium (μ c-SiGe:H) mit 11.6 % entwickelt [5]. 2011 wurde dieser Rekord durch eine Triple-Struktur aus a-Si:H/a-SiGe:H/nc-Si:H mit einer Effizienz von 16.3 % erneut übertroffen [6]. 2012 gelang es schließlich, eine Silizium Tandem-Labor-Solarzelle (zweistufige Stapelsolarzellen) mit 14.1 % Effizienz herzustellen [7].

Viel länger als bei den Silizium-Dünnschicht-Solarzellen wird das Konzept der multispektralen Solarzellen bei den III-V-Solarzellen mit großem Erfolg eingesetzt. Durch das Stapeln von drei oder mehr optisch exakt aufeinander eingestellten Teilzellen stieg die Effizienz der III-V-Solarzellen in den letzten Jahren kontinuierlich auf aktuell 43.5 % an [8]. Im Unterschied zu der Vorgehensweise im Bereich der III-V-Solarzellen wurde bei den bisherigen Entwicklungen von multispektralen Silizium-Dünnschicht-Solarzellen fast ausschließlich auf eine Reduzierung der Schichtdicken, eine Verbesserung der Lichteinfangstrukturen und des Herstellungsprozesses geachtet [9–12]. Die Idee, bei multispektralen Silizium-Dünnschicht-Solarzellen eine Effizienzsteigerung durch eine rein optisch optimal abgestimmte Zellstruktur zu erreichen, wird hingegen erstmals in dieser Arbeit aufgegriffen und ausführlich untersucht.

Wie die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen werden, stellt die Verwendung von hydrogenisiertem Germanium (Ge:H) für die Bottom-Solarzelle¹ eine interessante Alternative zu den aktuellen multispektralen Silizium-Dünnschicht-Konzepten dar.

In der Vergangenheit wurden Germanium-Dünnschicht-Solarzellen bisher ausschließlich als für sich allein stehende Dünnschicht-Solarzellen entwickelt. Sie erreichten Wirkungsgrade von max. 3.3 % [13–16] und blieben damit deutlich unter den Effizienzen der Silizium-Dünnschicht-Solarzellen. In Folge dieser geringeren Wirkungsgrade fanden die Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen in den letzten Jahren nur wenig Aufmerksamkeit und wurden in aktuellen Forschungsarbeiten daher kaum berücksichtigt.

¹ Bottom-Solarzelle = Unterste Solarzelle eines Stapels aus Solarzellen. Bottom-Solarzellen dienen dazu idealerweise den Rotanteil des Sonnenspektrums zur Stromgeneration zu nutzen

Ziele und Aufbau der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Entwicklung einer optisch optimierten multispektralen Dünnschicht-Solarzelle auf Basis der Elemente der IV-Hauptgruppe (Silizium, Germanium), ihrer experimentellen Herstellung sowie eine ausgiebige Untersuchung ihrer Eigenschaften. Als Ausgangspunkt der Entwicklung wurde dabei das Simulationsprogramm etaOpt gewählt, um mit dessen Hilfe den idealen optischen Aufbau für multispektrale Dünnschicht-Solarzellen zu erarbeiten. Basierend auf den Ergebnissen dieser ersten thermodynamisch-idealisierten Simulationen ist anschließend angedacht, eine Einbeziehung des elektronischen Verhaltens in die ursprüngliche Simulation zu erarbeiten. Um dieses Zwischenziel erreichen zu können, wird es notwendig sein, alle Materialien der Dünnschicht-Solarzelle exakt zu benennen. Das heißt, es muss mittels der Ergebnisse aus der optischen Simulation und anhand einer Materialstudie ein vollständiger Materialsatz für den Aufbau einer idealen multispektralen Dünnschicht-Solarzellen ermittelt und benannt werden. Im Zuge dieser Materialstudie wird sich Ge:H als das zu bevorzugende Material für die Herstellung der Bottom-Strukturen bei multispektralen Solarzellen herausstellen. Die so gefundenen, neuartigen Germanium-Bottom-Solarzellen sind schließlich experimentell herzustellen und zu vermessen. Speziell die Schichteigenschaften der Germaniumschichten sind hierbei von enormer Bedeutung. Sie dienen später der Überprüfung und der Erweiterung der anfänglichen Simulationen. Darüber hinaus sind anhand der experimentellen und simulativen Ergebnisse Aussagen über die zu erwartenden Effizienzen zu treffen. Vor allem die Einschätzung des Wirkungsgrades ist dazu gedacht, den zu erwartenden Mehrnutzen der neuen Solarzellenkonzepte richtig einzuordnen, um neben ihrer technischen Umsetzbarkeit auch ihren wirtschaftlichen Nutzen nachzuweisen. Zum Erreichen dieser Ziele wurde diese Arbeit wie folgt aufgebaut:

Kapitel 1 befasst sich mit den notwendigen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit. Es werden die verwendeten Messmethoden erklärt und die eingesetzten Simulationsprogramme aufgeführt.

Kapitel 2 untersucht die Entwicklung der Effizienzen von Dünnschicht-Solarzellen in Abhängigkeit ihres optischen Aufbaus. Ein Vergleich des optischen Ergebnisses mit den real existierenden Halbleiterschichten der IV-Hauptgruppe soll klären, wie die ideale Materialkombination für die Herstellung einer optisch optimierten, multispektralen Silizium-Dünnschicht-Solarzelle aussieht.

Kapitel 3 setzt sich simulativ mit der Situation der erarbeiteten Solarzellen-Konzepte unter Berücksichtigung realer Materialparameter auseinander. Speziell die Auswirkungen des elektrischen Verhaltens der Schichten auf die Effizienzen werden hierbei behandelt werden. Darüber hinaus soll in diesem Kapitel eine Kosten-Nutzen Analyse der neuen Dünnschicht-Solarzellen erarbeitet werden, um den vermeintlichen Vorteil der neuen Konzepte zu prüfen.

Kapitel 4 hat die Aufgabe, die Herstellung der in Kapitel 2 erarbeiteten hydrogenisierten Germaniumschichten zu untersuchen und die Schichteigenschaften zu ermitteln. Besonders die Verwendbarkeit von Ge:H als Material für multispektrale Dünnschicht-Solarzellen ist dabei von Interesse.

Kapitel 5 befasst sich mit der Herstellung, Vermessung und Optimierung der ersten Ge:H-Bottom-Solarzellen. Anhand der dabei gemessenen Solarzellen-Kennlinien ist die Qualität der Bottom-Solarzellen zu beurteilen und auf Probleme in deren Herstellung zu schließen.

Kapitel 6 führt die experimentellen Ergebnisse der Kapitel 4 und 5 mit den Resultaten der Simulation aus Kapitel 3 zusammen. Der Vergleich der Daten soll dabei zeigen, inwieweit die ersten Simulationen in Kapitel 3 das Experiment richtig wiedergeben konnten. Entsprechend der dabei auftretenden Abweichungen ist zu klären, ob eine Erweiterung des Simulationsmodells notwendig ist und wie diese auszusehen hat. Darüber hinaus hat dieses Kapitel die Aufgabe zu zeigen, ob sich die anfänglichen Erwartungen an die neuen multispektralen Dünnschicht-Solarzellen bestätigen lassen und welche physikalischen Rahmenbedingungen erfüllt werden müssen, damit ihr wirtschaftlicher Mehrnutzen bestehen bleibt.

1 Grundlagen

Dieses Kapitel dient der Einführung der zum Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen und experimentellen Grundlagen. Die einzelnen Themen wurden dazu in sechs aufeinander aufbauende Themengruppen gegliedert. Beginnend mit der Vorstellung der eingesetzten Materialstrukturen wird im Anschluss auf die Eigenschaften und den Aufbau der unterschiedlichen Dünnschicht-Solarzellen eingegangen werden. Die verschiedenen theoretischen Grundlagen der in der Arbeit eingesetzten Analysemethoden folgen der Diskussion über Solarzellen, bevor auf das zur Schichtherstellung eingesetzte Abscheideverfahren und die verwendeten Simulationsprogramme eingegangen wird.

Ein besonderes Hauptaugenmerk in diesem Kapitel liegt bei der Bestimmung des theoretischen Wirkungsgrads von Solarzellen. Die ausführlichere Vorstellung der physikalischen Zusammenhänge zur Abschätzung des theoretischen Wirkungsgrades wurde gewählt, da sich ein Großteil der späteren Diskussionen speziell um den Wirkungsgrad und seiner Bestimmung drehen werden.

1.1 Materialstrukturen

1.1.1 Amorphe Halbleiterschichten

Festkörper, die eine Nahordnung aber keine Fernordnung besitzen, werden als amorph (a-) bezeichnet [17]. Der Ausdruck „*Nahordnung*“ bezieht sich dabei ausschließlich auf die räumliche Ordnung von Atomen zu ihren nächsten Nachbarn. Weisen alle Atome eines Körpers eine regelmäßig geordnete Struktur zueinander auf, so ist neben der Nahordnung auch die Fernordnung in einem Körper gegeben. Per Definition spricht man bei einer so geordneten Atomstruktur von einem idealen Kristall. Die Periodizität idealer Kristalle ermöglicht es, mit Hilfe der Blochtheoreme [18] die stationäre Schrödingergleichung der Kristallstruktur zu lösen und so die Bandstruktur des Kristalls zu berechnen [19].

Amorphe Materialien besitzen im Unterschied zu den kristallinen Materialien keine ausgedehnten geordneten Strukturen. In Folge einer Vielzahl leichter Variationen bei den Atombindungen (Bindungslänge & Bindungswinkel), verliert sich die Periodizität amorpher Strukturen schon nach wenigen Atomabständen, so dass eine Aufhebung der Fernordnung einsetzt [17].

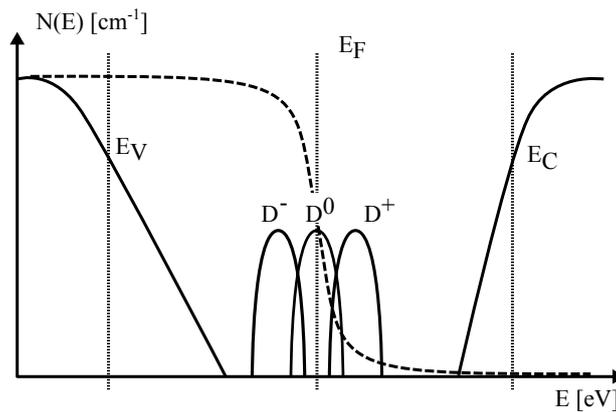


Abbildung 1.1: Schematisches Abbild der Zustandsdichte $N(E)$ amorpher und mikrokristallinen Halbleiter mit einer Vierfach-Koordinierung nach Mott [21, 22] über die Energie E . Die beiden Linien E_V und E_C beschreiben die Lage der Beweglichkeitskanten und E_F die der Fermienergie. Die mit D^- ; D^0 ; D^+ gekennzeichneten Zustandsdichten in der Bandlücke stehen für Störstellenzustände.

Zusammen mit der Fernordnung verlieren auch die Blochtheoreme und das Bändermodell ihre Gültigkeit für amorphe Strukturen. Da die Bandstruktur die Grundlage für das Verständnis des physikalischen Verhaltens kristalliner Körper (c-Mat.) darstellt [19], musste für die Beschreibung des Verhaltens amorpher Materialien ein Ersatzmodell gefunden werden. Allgemein anerkannt für die Beschreibung des Verhaltens amorpher Halbleiter ist das Modell von Anderson [20]. In diesem Modell wird die Bandstruktur $E(\vec{k})$ der kristallinen Halbleiter bei amorphen Halbleitern durch eine Zustandsdichte $N(E)$ ersetzt. Als Folge der Einführung der Zustandsdichte $N(E)$ ergeben sich dabei zwei grundlegend verschiedene Arten von Zuständen im amorphen Halbleiter.

- Delokalisierte leitende Elektronenzustände
- Lokalisierte nicht leitende Elektronenzustände

Eine weitere Einschränkung der Zustandsdichte $N(E)$ findet sich in der Verteilung der Zustände. Im Unterschied zu den kristallinen Halbleitern ist die Verteilung der Zustände auf zwei voneinander getrennten, diskreten Energiebereichen nach Anderson nicht mehr automatisch erfüllt. Jedoch konnte von Weare nachgewiesen werden, dass die Vierfach-Koordinierung der Halbleiter der IV-Hauptgruppe (Si;Ge) ausreicht, um auch im amorphen Material eine Lücke in der Zustandsdichteverteilung $N(E)$ zu erzwingen. Im Ergebnis folgte damit die in Abbildung 1.1 gezeigte Zustandsdichte $N(E)$ für amorphe Halbleiter nach Mott & Davids [21, 22].

Die delokalisierten leitenden Elektronenzustände befinden sich dabei in Abbildung 1.1 unterhalb der mit E_V gekennzeichneten Valenzbandkanten bzw. oberhalb der mit E_C eingezeichneten Leitungsbandkante. Der Bereich zwischen E_V und E_C wird analog zu den kristallinen Halbleitern als Bandlücke des amorphen Halbleiters bezeichnet. Bei der gestrichelten Linie handelt es sich um den Verlauf der Fermi-Verteilung. Die mit D^- ; D^0 ; D^+ gekennzeichneten Zustandsdichten stehen für Störstellenzustände innerhalb der Bandlücke. Die wesentlichsten

Unterschiede des Modells der Zustandsdichte $N(E)$ zu den Aussagen der Bandtheorie bei kristallinen Halbleiter sind dabei

- I** der Wegfall der (\vec{k}) -Erhaltung
- II** das Auftreten von Bandausläufern
- III** der Austausch scharfer Bandkanten durch „weiche“ Beweglichkeitskanten
- IV** das Auftreten „geladener“ Störstellenzustände in der Beweglichkeitslücke

Zu I: Der Wegfall der (\vec{k}) -Erhaltung folgt aus dem Verlust der Kohärenz der Blochwellen. Durch die hohe Zahl von Winkelabweichungen, Bindungslängenänderungen und offener Bindungen im amorphen Material verringert sich die Kohärenz der Blochwellenfunktion auf wenige Atomabstände. Bei solch geringen Ausdehnungen ist die Unschärferelation nicht mehr länger vernachlässigbar, was zu einem Verlust der (\vec{k}) -Erhaltung führt [23].

Zu II / III: Die durch Anderson eingeführten lokalisierten und delokalisierten Elektronenzustände finden sich in der Darstellung von Mott (Abbildung 1.1) unterhalb bzw. oberhalb der Beweglichkeitskanten wieder. Im Gegensatz zur Theorie kristalliner Halbleiter tragen damit nicht mehr alle Zustände eines „Bands“¹ zum Ladungstransport bei. Die nicht am Transport beteiligten Zustände finden sich in den Bandausläufern wieder und haben ihren Ursprung in den Winkel- und Längenänderungen der kovalenten Bindungen der amorphen Materialien. Darüber hinaus sind die kovalenten Bindungen auch verantwortlich für die in Abbildung 1.1 zu erkennende Asymmetrie der Bandausläufer. Während sich die Zustände des Leitungsbandes aus den hoch symmetrischen s-Orbitalen ableiten, basieren die Valenzbandzustände aus den stark winkelabhängigen p-Orbitalen [22].

Zu IV: Verursacht durch die Unordnung amorpher Materialien treten durch den Abbau übermäßig großer Verspannungen im Material zwangsweise offene Bindungen („dangling Bonds“) innerhalb der amorphen Schichten auf [21, 24, 25]. Die energetische Lage der offenen Bindungen (D^0) entspricht dabei in etwa der Mitte der Bandlücke der amorphen Halbleiter. Durch Aufnahme bzw. Abgabe eines Elektrons lassen sich die Störstellenzustände entsprechend umladen (D^- , D^+). Ihre annähernd mittige Position in der Bandlücke lässt sie darüber hinaus als ideale Rekombinationszentren für angeregte Ladungsträger agieren [26]. Typische dangling Bond-Dichten von intrinsischen amorphen Silizium bzw. Germanium erreichen Werte von 10^{19} cm^{-3} bis 10^{20} cm^{-3} [27, 28] und liegen damit ca. 2 bis 3 Größenordnungen unter der Anzahl der Schichtatome ($N_{Si} \approx 4.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$; $N_{Ge} \approx 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) [29, 30].

Um amorphe Halbleiter bei Dünnschicht-Solarzellen einsetzen zu können, erfolgt eine Absättigung ihrer Störstellen durch das Einbringen von Wasserstoff (H-) [31]. Auf diese Weise wird die Schichtalterung und das elektrische Verhalten der amorphen Schichten stark verbessert

¹ In Anlehnung an kristalline Halbleiter spricht man i.A. auch bei amorphen Halbleitern von einem Leitungs- und Valenzband sowie von den Bandkanten. Dabei handelt es sich wie beschrieben nicht um Bänder, sondern um die eingeführten Zustandsdichten, die in vielen Bereichen dem Verhalten von Bändern ähneln. Im kommenden wird diese übliche Nomenklatur, falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, übernommen.

[32–35]. Durch das Absättigen der „dangling Bonds“ mit Wasserstoff erfahren die so gebildeten Si-H bzw. Ge-H-Bindungen eine Erhöhung ihrer Bindungsenergie und verschieben sich aus der Mitte der Bandlücke tief in den Bereich der Valenzbandausläufer. Gleichzeitig verringert sich die Zustandsdichte N_D der „dangling Bonds“ infolge der geringen Zahl offener Bindungen. Der Einbau des Wasserstoffs in die Schicht erfolgt dabei in einfacher ($-H$), zweifacher ($-H_2$) oder dreifacher ($-H_3$) Ausführung. Idealerweise sollte die Absättigung der „dangling Bonds“ ausschließlich durch Einfach-Bindungen ($-H$) erfolgen. Die Ausbildung höherzahliger Wasserstoffverbindungen führt hingegen zur Erzeugung von Streuzentren in den Bandausläufern, welche sich negativ auf die Schichteigenschaften auswirken [22]. Gute intrinsische amorphe Silizium- bzw. Germaniumschichten besitzen einen H-Anteil im Bereich von 10 % bis 20 % Atomprozent, was einer Störstellenkonzentration von etwa 10^{16} cm^{-3} entspricht [22, 36–38].

1.1.2 Mikrokristalline Halbleiterschichten

Bei mikrokristallinen Halbleiterschichten ($\mu\text{c-Mat.}$) handelt es sich um ein heterogenes Gemisch von Nanometer (nm) großen Kristalliten, die in einer Matrix aus amorphem Material, Korngrenzen, Domänengrenzen und Hohlräumen eingebettet sind. Mikrokristalline Halbleiterschichten verhalten sich in vielen Bereichen ähnlich wie amorphe Halbleiterschichten. So ist auch im mikrokristallinen die Bandstruktur und die strikte \vec{k} -Erhaltung aufgehoben. Gleichzeitig zeigen die mikrokristallinen Halbleiter aber auch ein gewisses kristalltypisches Verhalten, wie z.B. bei der Absorption oder dem Fehlen von Schichtalterungseffekten [39]. Vereinfacht ausgedrückt stellt sich das physikalische Verhalten mikrokristalliner Halbleiter als Mischung aus typisch amorphem und kristallinem Verhalten dar. Analog zu den amorphen Halbleitern bestimmen auch bei den mikrokristallinen Halbleitern die Anzahl der offenen Bindungen maßgeblich die Schichtqualität [40]. Im Gegensatz zu den amorphen Materialien, bei denen sich die dangling Bonds homogen in der ganzen Schicht verteilen, treten sie im mikrokristallinen Halbleiter hauptsächlich in den Bereichen der Korngrenzen und der Phasengrenzen¹ (amorph zu mikrokristallin) auf. Wie im amorphen Material erfolgt die Absättigung der offenen Bindungen im Mikrokristallinen durch das Einbringen von Wasserstoff in die Schichten [47]. Gute mikrokristalline Halbleiterschichten für Solarzellen weisen dabei einen Wasserstoffgehalt von 3 % bis 8 % bei einem Kristallvolumen-Anteil von ca. 60 % bis 80 % auf [44, 45, 48, 49].

¹ In dieser Arbeit wird, so weit nicht ausdrücklich anders erwähnt, unter dem Begriff des Phasenübergangs stets der Übergang der amorphen zur mikrokristallinen Phase eines Halbleiters verstanden. Die Grenze des Übergangs entspricht dabei einem aus der Literatur übernommenen, dort willkürlich gewählten Verhältnisses des amorphen zum mikrokristallinen Volumenanteils von ca. 60 % - 70 % aus Ramanmessungen [41–46].

1.2 Solarzellen

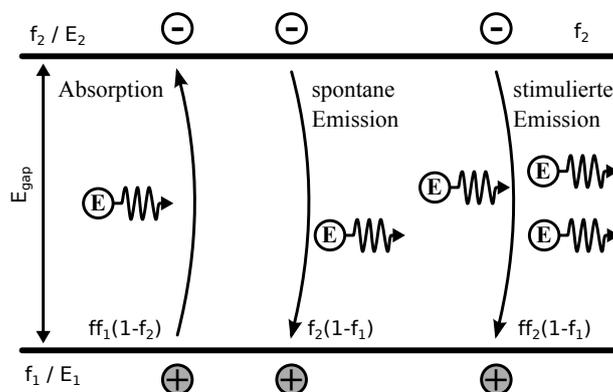


Abbildung 1.2: Darstellung des von Shockley & Queisser verwendeten Zwei-Niveau-Systems und der im Modell erlaubten optischen Übergänge.

1.2.1 Theoretischer Wirkungsgrad

Für die Bestimmung der maximalen theoretischen Effizienz von Solarzellen existieren in der Literatur zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze. Im ersten Ansatz wird das Problem anhand der Betrachtung des thermodynamischen Systems Sonne-Solarzelle gelöst [50–52]. Durch die Untersuchung der Energie- und Entropieflüsse zwischen der Sonne und einer beliebigen Solarzelle ergaben sich die in Tabelle 1.1 dargestellten maximalen Effizienzen für Solarzellen. Der thermodynamische Wirkungsgrad hängt dabei ausschließlich von der Sonnen- (T_S), Zell- (T_Z) und Strahlungstemperatur (T_O) ab. Allen thermodynamischen Ansätzen ist damit gemein, dass sie keinerlei Aussagen über die exakte technische Umsetzung der Strahlungswandlung treffen und alle technischen Verlustmechanismen einer Solarzelle vernachlässigen. Die thermodynamischen Effizienzen aus Tabelle 1.1 sind daher als obere Grenze der Effizienz einer idealen Solarzelle bzw. eines idealen Systems von Solarzellen zu interpretieren [53].

Autor	Ref.	Max. Effizienz	$\eta_{\text{max}}^{\text{ther.}}$
Henry	[51]	$1 - \frac{4}{3} \frac{T_Z}{T_S}$	93.3 %
Landsberg	[50]	$1 - \frac{4}{3} \frac{T_Z}{T_S} + \frac{1}{3} \left(\frac{T_Z}{T_S}\right)^4$	93.3 %
De Vos	[52]	$\left(1 - \frac{T_Z}{T_O}\right) \left[1 - \left(\frac{T_O}{T_S}\right)^4\right]$	85.4 %

Tabelle 1.1: Maximale Wandlungseffizienzen für Solarstrahlung aus thermodynamischer Sicht, einschließlich ihrer Bestimmungsfunktionen, bei $T_Z = 300$ K, $T_S = 6000$ K und $T_O = 2540$ K.

Der zweite Ansatz versucht im Unterschied zur thermodynamischen Herangehensweise gezielt die maximale Effizienz einer idealen Solarzelle zu ermitteln. Als ideale Solarzelle wird dabei

das Zwei-Niveau-Modell von Shockley & Queisser aus Abbildung 1.2 aufgefasst [54]. Unter der Voraussetzung der vollständigen Absorption von Licht mit einer Energie $E(v)$ größer als die Energiedifferenz der beiden Zustände E_1 und E_2 ($E(v)_{pho} \geq E_{gap}$) sowie der Vernachlässigung jeglicher Verlustmechanismen, außer strahlender Rekombination, lassen sich die Gleichungen 1.1 bis 1.4 herleiten.

$$j_0 = -\frac{2q}{h^3 c^2} \pi (n_o^2 + n_u^2) k_B T (2k_B^2 T^2 + 3k_B E_{gap} T + E_{gap}^2) e^{-\frac{E_{gap}}{k_B T}} \quad (1.1)$$

$$j(V) = j_{sc} - j_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{k_B T}\right)} - 1 \right] \quad (1.2)$$

$$V(j) = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{j_{sc} - j}{j_0} + 1 \right) \quad (1.3)$$

$$\eta(E_{gap}) = \frac{P_{out}^{(E_{gap})}}{P_{in}} \quad (1.4)$$

Gleichung 1.1 beschreibt dabei die sogenannte Dunkelstromdichte (j_0) des Zwei-Niveau-Modells. Die Dunkelstromdichte berechnet sich aus den Naturkonstanten c , h , k_B , der Solarzellentemperatur T und der Energielücke E_{gap} . Der Ursprung der Dunkelstromdichte liegt bei der Rekombination bzw. bei den Rekombinationsströmen [55]. Die Gesamtstromdichte der idealen Shockley & Queisser Solarzelle wird durch Gleichung 1.2 ausgedrückt. Neben der Dunkelstromdichte j_0 spielen für die Berechnung der Gesamtstromdichte $j(V)$ auch die Photostromdichte j_{sc} und die Spannung V der Solarzelle eine Rolle. Gleichung 1.3 folgt direkt aus Gleichung 1.2 durch Umstellung der Gesamtstromdichte $j(V)$ nach der Spannung V . Die eigentliche Leistung der Shockley & Queisser-Solarzelle $P_{out}^{E_{gap}}$ lässt sich mittels der Gesamtstromdichte $j(V)$ und der Spannung V über das Produkt der beiden Werte berechnen. Bei Kenntnis der eingestrahlenen Leistung P_{in} und der Leistung der Solarzelle $P_{out}^{E_{gap}}$ ergibt sich schließlich der Wert des Wirkungsgrades $\eta(E_{gap})$ des Zwei-Niveau-Systems in Abhängigkeit der angenommenen Energielücke E_{gap} (Gleichung 1.4).

Um den höchstmöglichen Wirkungsgrad η_{max} des Zwei-Niveau-Systems für eine Strahlungsquelle zu erhalten, muss die zur Strahlungsquelle passende ideale Bandlücke (E_{gap}^{ideal}) gefunden und in das Modell eingesetzt werden. Das Auffinden der idealen Bandlücke erfolgt im allgemeinen durch eine iterative Berechnung des Wirkungsgrades $\eta(E_{gap})$ bei Variation von E_{gap} im Bereich von 0 bis ∞ . Tabelle 1.2 zeigt die idealen Bandlücken einer einfachen Solarzelle mit entsprechenden Wirkungsgraden für die wichtigsten ISO-Standardspektren [56] bei $T = 300$ K und einer Eingangsleistung von $P_{in} = 1000$ W/m². Alle sechs Werte wurden durch die beschriebene iterative Vorgehensweise bestimmt.

Spektrum	$\eta_{max}^{Sho\&Que}$	E_{gap}^{ideal}
Balck Body _{6000K}	31 %	1.31 eV
AM 1.5d	32.7 %	1.13 eV
AM 1.5g	33.54 %	1.34 eV

Tabelle 1.2: Auflistung der nach Shockley & Queisser Effizienzen unter Verwendung DIN-Spektren bei einer Bestrahlungsintensität von 1000 W/m^2 . Die Werte wurde mittels der in Abs. 1.6.1 vorgestellten Software ETAOPT berechnet.

1.2.2 IV-Charakteristik realer Solarzellen

Die wichtigsten Kenngrößen einer Solarzelle werden üblicherweise durch Messung ihrer Strom-Spannungs-Charakteristik (IV-Kennlinie) ermittelt. Zusätzlich erlaubt der Verlauf einer IV-Kurve Rückschlüsse über die Vorgänge innerhalb einer Solarzelle zu ziehen. Jegliche Abweichungen der IV-Kurve von dem idealen IV-Verhalten einer Shockley & Queisser-Solarzelle (Gleichung 1.2) ist stets mit der Existenz von Effizienz limitierenden Faktoren bei der Solarzelle verbunden. Die IV-Kennlinien werden nach Art der Messdurchführung in zwei unterschiedliche Klassen von IV-Kennlinien unterteilt.

- I** IV-Kennlinie einer Solarzelle im Dunkeln (Dunkelkennlinie $j_{pho} = 0$)
- II** IV-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung (Hellkennlinie $j_{pho} \neq 0$)

Bei einem idealen Diodenverhalten der Solarzellen folgt der Verlauf der Hellkennlinie direkt aus der Superposition der Dunkelkennlinie und einer konstanten Photostromdichte j_{sc} . Dieser Zusammenhang wird bei den meisten Solarzellen als gegeben angenommen [57]. Dünnschicht-Solarzellen erfüllen die Bedingung der konstanten Photostromdichte j_{sc} bei Erhöhung der Spannung V jedoch nur bedingt. Für Dünnschicht-Solarzellen empfiehlt sich daher stets eine genaue Unterscheidung der Hell- und Dunkelkennlinie vorzunehmen und nicht automatisch von der Gültigkeit des Superpositionsprinzips auszugehen [58, 59]. Folgende Informationen können aus der Dunkelkennlinie bzw. der Hellkennlinie ermittelt werden:

- Aussagen über die seriellen und parallelen Widerstände einer Solarzelle im Dunkeln und unter Beleuchtung
- Aussagen über mögliche Ladungstransportmechanismen der Solarzelle
- Aussagen über die Effizienz einer Solarzelle

Dunkelkennlinie: Abbildung 1.3 zeigt zwei typische Dunkelkennlinien von Dünnschicht-Solarzellen bei einer halblogarithmischen Auftragung. Durch diese spezielle Art der Darstellung lassen sich leicht die drei unterschiedlichen Bereiche (I bis III) im Verlauf der Dunkelkennlinie erkennen. Verursacht werden diese Bereiche in erster Näherung durch die Existenz paralleler und serieller Widerstände bei realen Solarzellen. Im Zuge der ursprünglichen Herleitung der idealisierten Solarzelle durch Shockley & Queisser wurden Widerstände jeglicher Art

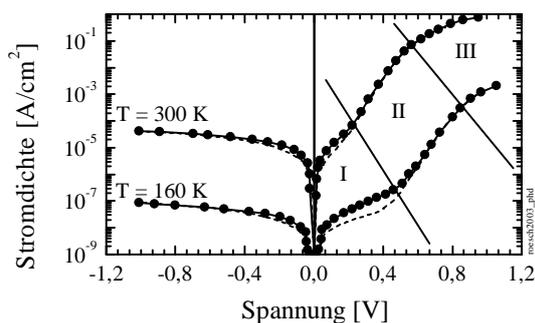


Abbildung 1.3: Halblogarithmische Auftragung zweier IV-Dunkelkennlinien aus der Arbeit von Rösch [41].

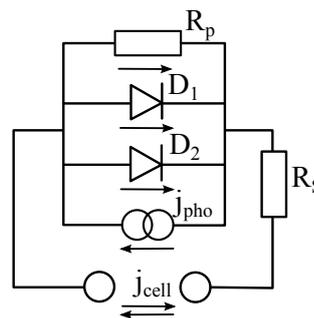


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Zwei-Dioden-Ersatzschaltbildes zur Beschreibung des Verhaltens realer Solarzellen.

bewusst vernachlässigt. Zur Beschreibung realer Dunkelkennlinien ist daher eine Erweiterung des Shockley & Queisser-Modells vorzunehmen [26].

Abbildung 1.4 illustriert das Zwei-Dioden-Ersatzschaltbild, das zur Beschreibung realer Dunkelkennlinien entwickelt wurde [41]. Das Modell kombiniert zwei parallele Dioden D_1 und D_2 mit einem Parallelwiderstand R_p , einem Serienwiderstand R_s und der Stromquelle j_{photo} , um den Verlauf der Dunkelstromdichte realer Solarzellen j_{cell} in guter Näherung wiedergeben zu können. Auf Basis des Zwei-Dioden-Modells lässt sich der erste Bereich (I) der Dunkelkennlinie ($j_{photo} = 0$) auf den kombinierten Einfluss des Parallelwiderstands R_p und der Diode D_1 zurückführen¹. Der Verlauf im Bereich II wird hingegen ausschließlich durch den Stromfluss über die Diode D_2 bestimmt. Im Bereich III dominiert der Einfluss des seriellen Widerstandes R_s den Verlauf der Kurve.

$$j = \underbrace{A_{D_1} \{ \exp[(B_{D_1}(V - jR_s)) - 1] \}}_{\text{Transport } D_1} + \underbrace{A_{D_2} \{ \exp[(B_{D_2}(V - jR_s)) - 1] \}}_{\text{Transport } D_2} + \frac{(V - jR_s)}{R_p} \quad (1.5)$$

Durch die Einbeziehung der im Modell eingeführten Komponenten R_s , R_p und D_2 in die Berechnung der Gesamtstromdichte $j(V)_{cell}$ wandelt sich die ursprüngliche Shockley & Queisser-Gleichung (Gleichung 1.2) zur Zwei-Dioden-Gleichung (Gleichung 1.5) um. Die jeweiligen Transportvorgänge der beiden Dioden D_1 und D_2 sind in der Zwei-Dioden-Gleichung durch die Exponentialterme und deren Faktoren A_x und B_x berücksichtigt. Die eigentlichen Werte der Größen R_s , R_p , A_x und B_x werden üblicherweise durch einen Fit der Zwei-Dioden-Gleichung an die experimentelle Dunkelkennlinien berechnet.

¹ Die Dioden D_1 und D_2 unterscheiden sich in der Größe ihres Sättigungsstroms I_{Sx}^D . Durch Einführung der zweiten Diode im Zwei-Dioden-Modell wird versucht die Spannungsabhängigkeit des Idealitätsfaktors einer realen Solarzelle nachzuempfinden [41].

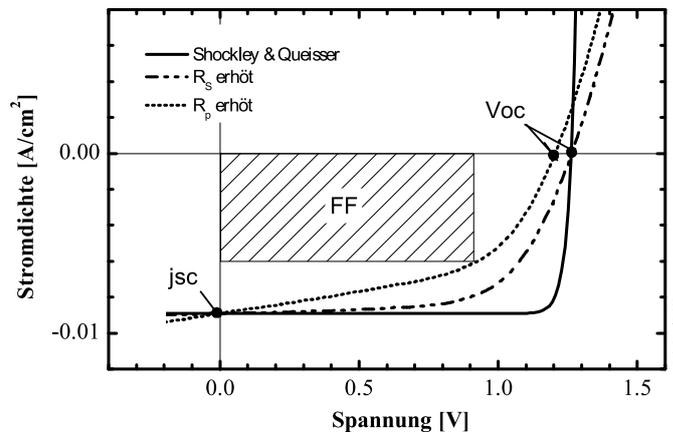


Abbildung 1.5: Darstellung einer idealen Hellkennlinie und den Hellkennlinien bei erhöhtem seriellen bzw. parallelem Widerstand

Eine ausführlichere Beschreibung der Möglichkeiten des Zwei-Dioden-Modells sowie eine Auflistung der einzelnen Transportmechanismen der Dioden D_1 und D_2 und der entsprechenden Faktoren A_x und B_x sind den Arbeiten [20, 41, 57, 60–63] zu entnehmen.

Hellkennlinie: Der Wirkungsgrad η von Solarzellen wird gewöhnlich durch Messung ihrer IV-Kennlinien unter Beleuchtung (Hellkennlinie) ermittelt. Zur Berechnung des Wirkungsgrades η sind der Kurzschlussstrom I_{SC} ¹, die Leerlaufspannung V_{OC} und der Füllfaktor FF aus der Hellkennlinie einer Solarzelle zu bestimmen (siehe Abbildung 1.5). Als Füllfaktor wird dabei der Quotient der maximalen Leistung und dem Produkt aus Leerlaufspannung V_{OC} und Kurzschlussstrom I_{SC} verstanden (Gleichung 1.6). Während die Leerlaufspannung V_{OC} und der Kurzschlussstrom I_{SC} direkt aus den Schnittpunkten der IV-Kurve mit den Achsen abgelesen werden kann, muss der Füllfaktor FF erst bestimmt werden. In der Situation einer idealen Shockley & Queisser-Solarzelle zeigt sich der Füllfaktor rein von der Leerlaufspannung V_{OC} abhängig und genügt der empirischen Gleichung 1.7 [64]. Im Fall nicht idealer Solarzellen ist FF iterativ aus dem IV-Verlauf zu bestimmen. Der Wirkungsgrad η ergibt sich schließlich durch Einsetzen der Werte V_{OC} , I_{SC} und FF in Gleichung 1.8.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad \text{mit} \quad P_{max} = I(V) \cdot V \quad (1.6)$$

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \quad \text{mit} \quad v_{oc} = \frac{q V_{OC}}{k_B T} \quad (1.7)$$

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}} \quad (1.8)$$

¹ In der bisherigen Diskussion wurde stets von der Stromdichte $j(V)$ gesprochen. Der Strom $I(V)$ einer Solarzelle folgt aus dem Produkt ihrer Stromdichte $j(V)$ und ihrer Oberfläche A

Analog zur Auswertung der Dunkelkennlinie erlaubt auch die Auswertung der Hellkennlinie eine Bestimmung der seriellen und parallelen Widerstände sowie der Dioden-Struktur einer Solarzelle. Wie im Fall der Dunkelkennlinie kann die Bestimmung der Widerstände und Dioden durch die Verwendung des Zwei-Dioden-Modells erfolgen. Die bei der Auswertung der Hellkennlinie gefundenen Größen für R_S , R_P , D_1 und D_2 müssen dabei nicht zwangsweise mit den Werten im Dunkelfall übereinstimmen. Strahlungsbedingte Störstellenabsättigungen sowie eine nicht konstante Photostromdichte j_{photo} können zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der Analyse der Hellkennlinie und der Dunkelkennlinie einer Solarzelle führen [65].

Neben dem Verlauf der Hellkennlinie ermöglicht die Betrachtung der Leerlaufspannung V_{OC} und des Kurzschlussstroms I_{SC} zusätzliche Informationen über die Qualität der Solarzellen zu gewinnen. V_{OC} dient dabei als Größe zur Beurteilung des internen Gradientenfeldes bei Solarzellen und entspricht im Idealfall der maximal möglichen Aufweitung der Quasi-Fermi-Niveaus¹ [22]. Reduzierungen von V_{OC} sind stets mit Aufladungseffekten und/oder einer Verringerung der elektronischen Bandlücke, der Fixierung der Quasi-Fermi-Niveaus in Folge hoher Störstellenkonzentrationen und/oder mit einer einsetzenden Dotierung verbunden [22]. Der Kurzschlussstrom I_{SC} resultiert hingegen direkt aus der maximalen Zahl der photogenerierten Ladungsträger, die ohne externe Spannung aus der Solarzelle abgeführt werden können. In der idealisierten Betrachtung von Shockley & Queisser folgte I_{SC} bzw. j_{SC} aus dem Zusammenspiel der Photonenabsorption und der strahlenden Rekombination [26]. Entsprechend ist eine Verringerung von I_{SC} stets mit dem Auftreten zusätzlicher Rekombinationen und/oder einer Verschlechterung der Absorption der Solarzellen verknüpft [36].

1.2.3 Dünnschichtsolarzellen

Bei den Solarzellen in dieser Arbeit handelt es sich ausschließlich um s.g. Dünnschicht-Solarzellen. Der Aufbau dieser Solarzellen ist in Abbildung 1.6 und Abbildung 1.7 schematisch dargestellt. Abbildung 1.6 zeigt dabei die Struktur einer einzelnen Dünnschicht-Solarzelle und Abbildung 1.7 den Aufbau einer multispektralen Triple-Dünnschicht-Solarzelle. Beide Aufbauten beginnen auf der zur Strahlungsquelle gewandten Seite mit einem transparenten Trägersubstrat (i.R. Glas), auf dem ein transparent-leitfähiger Frontkontakt (TCO) aufgebracht ist. Als nächste Schichten folgen eine p-Dotierte Halbleiterschicht (p-Schicht), eine intrinsische Halbleiterschicht (i-Schicht) und eine n-Dotierte Halbleiterschicht (n-Schicht) [67]. Während die einfache Dünnschicht-Solarzelle aus Abbildung 1.6 nach der n-Schicht mit einer Kombination aus Rückkontakt und Rückreflektor abgeschlossen wird, wiederholt sich bei der Triple-Solarzelle die p-,i-,n-Schichtfolge noch zwei weitere Male, bevor auch der Aufbau der Triple-Struktur mit einem reflektierenden Rückkontakt endet. Nach der Reihenfolge bei

¹ Die Quasi-Fermi-Niveaus beschreiben die Konzentration von Elektronen und Löchern bei Störung des thermodynamischen Gleichgewichts von Halbleitern. Im thermodynamischen Ungleichgewicht ist es nicht möglich die Konzentration von Löchern und Elektronen durch eine einzige Größe, wie das Fermi-Niveau, auszudrücken. Daher wurden zwei Quasi-Fermi-Niveaus zur Beschreibung der Loch bzw. Elektronenkonzentration eingeführt [66].

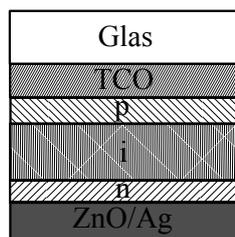


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der untersuchten Dünnschicht-Solarzellen in der verwendeten Superstratkonfiguration (pin).

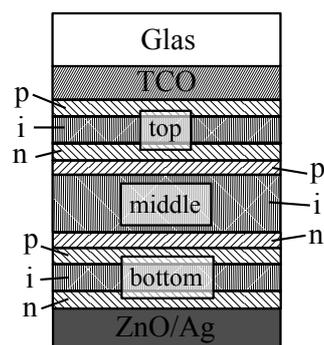


Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau einer Triple-Dünnschicht-Solarzelle bestehend aus drei seriell verschalteten Dünnschicht-Solarzellen unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit.

der Abscheidung der p-,i-,n-Halbleiterschichten werden die Strukturen der in Abbildung 1.6 und Abbildung 1.7 dargestellten Solarzellen auch als pin-Strukturen in Superstratkonfigurationen¹ bezeichnet. Ein Umdrehen der Abscheidereihenfolge der Halbleiterschichten von p-i-n auf n-i-p führt hingegen zu einer s.g. nip-Struktur in Superstratkonfiguration [68, 69].

Die beschriebenen pin bzw. nip-Dünnschicht-Solarzellen werden auch als Drift-Solarzellen bezeichnet. Diese Bezeichnung leitet sich aus der Art des Ladungstransports innerhalb der Dünnschicht-Solarzellen ab. Im Unterschied zu kristallinen Solarzellen, bei denen ein diffusionsgetriebener Photostrom auftritt, erfolgt der Ladungstransport bei Drift-Solarzellen durch eine Driftbewegung der Ladungsträger [70]. Abbildung 1.8 stellt die Zusammenhänge, die zu einem solchen Drifttransport führen, schematisch dar. Für die schematische Darstellung kombiniert die Abbildung 1.8 den Querschnitt der Dünnschicht-Solarzelle aus Abbildung 1.6 mit dem Verlauf ihrer Quasi-Fermi-Niveaus und der Bandstruktur der einzelnen Materialien unter beleuchteten und im Kurzschlussfall² der Solarzelle. Der durch Absorption generierte Photostrom der dargestellten Dünnschicht-Solarzelle entsteht dabei ausschließlich in der i-Schicht. Aufgrund der hohen Störstellenkonzentration in den Dotierschichten und der damit verbundenen Rekombinationsrate ist die Lebensdauer der angeregten Ladungen in den Dotierschichten zu gering [70] um sie zu den Kontakten abtransportieren zu können. Die photogenerierten Ladungsträger aus den p- und n-Schichten tragen daher nicht zum Photostrom bei. Lediglich die i-Schichten der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschicht-Solarzellen weisen bei Verwendung von hydrogenisiertem amorphem bzw. mikrokristallinem Silizium oder Germanium Lebensdauern auf, die eine Nutzung der photogenerierten Ladungsträger ermöglichen³. Im Unterschied

¹ Superstratkonfiguration = Beleuchtung der Solarzelle durch das Trägersubstrat der Solarzelle. Bei der alternativen Substratbauweise erfolgt die Beleuchtung der Solarzellen nicht durch das Trägersubstrat.

² Der Kurzschlussfall beschreibt die Situation bei einer widerstandslosen Verbindung der beiden Kontakte der Solarzelle. Im Kurzschlussfall entspricht der Strom der Solarzelle gleich I_{SC} .

³ Für eine bessere Lesbarkeit der Arbeit wird im Kommenden auf die ausdrückliche Erwähnung des Wasserstoffs in

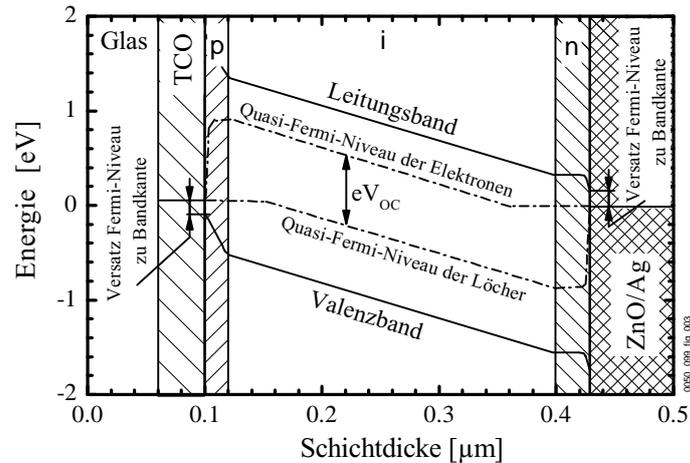


Abbildung 1.8: Schematischer Querschnitt durch eine Silizium pin-Dünnschicht-Solarzelle in Kombination mit den auftretenden Bandverläufen unter Beleuchtung im Kurzschlussfall

zu rein monokristallinem Silizium oder Germanium sind die Lebensdauern der angeregten Ladungen im amorphen und mikrokristallinen Material jedoch nicht groß genug für einen rein diffusionsgetriebenen Ladungstransport [70] zu den Kontakten. Um die photogenerierten Ladungen aus der i-Schicht abtransportieren zu können wird ein Potentialgradient für einen driftgetriebenen Ladungstransport benötigt. Bei den vorgestellten Dünnschicht-Solarzellen wird dieser Gradient durch die p- und n-Schichten an den Seiten der i-Schicht hervorgerufen. In der Abbildung 1.8 entspricht die Steigung der eingezeichneten Bandverläufe über die i-Schicht genau diesem Potentialgradienten.

Für eine effektive Nutzung der photogenerierten Ladungen wird ein homogener und starker Potentialgradient über die gesamte i-Schicht benötigt. Die Bandausläufer und Defektzustände der amorphen und mikrokristallinen Silizium- und Germaniumschichten verhindern jedoch dass das Fermi-Niveau (E_F) in den Dotierschichten näher als 0,3 bis 0,2 eV an die Bandkanten der Materialien heran reicht [36] (siehe Abbildung 1.8). Die Kombination dieser Limitierung mit der Bandlücke des jeweiligen Materials führt somit zu einer ersten Begrenzung des Potentialgradienten über die i-Schicht. Darüber hinaus führen hohe Dotierungen bei Silizium und Germanium zur Bildung zusätzlicher Defektzustände und Grenzflächenaufładungen im Material. Beide Faktoren wirken sich abschwächend auf den Potentialgradienten aus und beeinflussen die Leistungsfähigkeit der Dünnschicht-Solarzellen negativ. Speziell am p-i Übergang lässt sich dieses Verhalten gut beobachten [71–73] und wurde unter anderem von Lundsziern [74] ausführlich untersucht und beschrieben [75].

den amorphen und mikrokristallinen Silizium und Germanium Schichten verzichtet. Soweit nicht explizit anders dargestellt, beziehen sich die Ausdrücke Silizium/Germanium immer auf das hydrogenisierte Material.

Eine weitere Größe, die direkt von dem Potentialgradienten einer Dünnschicht-Solarzelle abhängt, ist die Leerlaufspannung V_{OC} . V_{OC} selbst ergibt sich dabei aus der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus bei offener Kontaktierung der Solarzelle. Die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus resultiert wiederum direkt aus der Effektivität der räumlichen Trennung der photogenerierten Ladungen, d.h. dem Ladungstransport der photogenerierten Ladungen zu den Kontakten der Solarzelle [26]. Feldbarrieren an Grenzflächen oder im Material existierende Bandlückendiskontinuitäten, die sich negativ auf den Potentialgradienten und/oder den Ladungstransport auswirken, führen entsprechend zu einer Abschwächung der Leerlaufspannung V_{OC} und zu Einbußen bei den Effizienzen der Dünnschicht-Solarzellen [76].

1.2.4 Multispektrale-Dünnschicht-Solarzellen

Durch eine Stapelung mehrerer Solarzellen unterschiedlicher Bandlückenenergie (spektraler Empfindlichkeit) lassen sich die Verluste bei der Strahlungswandlung in elektrische Energie deutlich reduzieren [55]. Eine solche Stapelsolarzelle wird auch als multispektrale Solarzelle bezeichnet. Die ersten multispektralen Dünnschicht-Solarzellen wurden 1994 vorgestellt [77]. Abbildung 1.7 zeigt beispielhaft den Aufbau einer dreistufigen multispektralen pin-Dünnschicht-Solarzelle (Triple-Struktur). Durch den Einsatz multispektraler Solarzellen wird es möglich, den maximalen theoretischen Wirkungsgrad einer einzelnen Solarzelle von ca. 33 % zu überwinden [78, 79]. Mit zunehmender Anzahl der gestapelten Solarzellen nähert sich der theoretische Gesamtwirkungsgrad von multispektralen Solarzellen dem thermodynamischen Limit von ca. 85 % an [50].

Die physikalischen Anforderungen an die einzelnen Solarzellen der multispektralen Dünnschicht-Solarzelle unterscheiden sich dabei kaum von den Anforderungen an eine einfache (alleinstehende) Dünnschicht-Solarzelle. Erst der Zusammenschluss der einzelnen Solarzellen zu einer multispektralen Dünnschicht-Solarzelle führt zum Auftreten weiterer physikalischer Aspekte, welche unter anderem auch die Effizienzen der multispektralen Solarzellen beeinflussen. Einer der Hauptaspekte entspricht dabei der Verschaltung der einzelnen Solarzellen. Prinzipiell gibt es die zwei Möglichkeiten der parallelen oder der seriellen Verschaltung der einzelnen Solarzellen untereinander. Bei einer Parallelverschaltung der einzelnen Solarzellen müssten zwischen den einzelnen Zellen eines Solarzellenstapels zusätzliche Kontakte eingebracht und nach außen geführt werden. Dies ist zwar technisch denkbar, aber praktisch mit einem extrem hohen Aufwand verbunden. Aus diesem Grund werden multispektrale Dünnschicht-Solarzellen vorwiegend seriell verschaltet. Aus elektronischer Sicht entspricht die serielle Verschaltung einer Reihenverschaltung der Teilzellen. Als Konsequenz der Reihenverschaltung addieren sich die Einzelspannungen der Solarzellen zu einer Gesamtspannung ($V_{oc}^{cell} = V_{oc}^1 + V_{oc}^2 + \dots + V_{oc}^x$), während der Gesamtstrom I_{SC}^{cell} der multispektralen Solarzelle gleich dem kleinsten Photostrombeitrag I_{pho}^{min} einer der Teilzellen entspricht [70]. Um

den Wirkungsgrad η eines solchen Solarzellstapels zu maximieren, ist es daher von elementarer Bedeutung, den Photostrom aus den i-Schichten der jeweiligen Einzelzellen aufeinander abzustimmen. Idealerweise sollten alle Teilzellen einer multispektralen Solarzelle den selben Photostrom I_{pho} generieren. Dieser Zustand wird durch ein sogenanntes Strom-Matching der einzelnen Solarzellen bei einer multispektralen Solarzelle erreicht. In den meisten Fällen wird das Strom-Matching durch den Einbau von reflektierenden Schichten zwischen den einzelnen Solarzellen und einer Reduzierung der i-Schichtdicken der oberen Solarzellen realisiert. Die beschriebenen Vorgehensweisen beim Strom-Matching lassen erahnen, dass bei der Herstellung multispektraler-Dünnschicht-Solarzellen mit zunehmender Schichtzahl der technische und materielle Mehraufwand deutlich ansteigt. Inwieweit der erzielte Effizienzgewinn bei diesen Solarzellen den technischen und wirtschaftlichen Mehraufwand rechtfertigt, ist daher stets zu überprüfen. Bei den kommerziellen Silizium-Dünnschicht-Solarzellen stellen aktuell die Triple-Strukturen die zum Einsatz kommende Obergrenze der Multispektralen-Dünnschicht-Solarzellen dar [8].

1.3 Einzelschicht-Charakterisierung

1.3.1 Schichtdicken-Bestimmung

Die Schichtdicke stellt eine der grundlegenden Messgrößen zur Schichtentwicklung dar. Sie ist Voraussetzung zur Berechnung der Leitfähigkeit [σ], des Absorptionskoeffizienten [α] und der Wachstumsrate [WR]. Darüber hinaus eignet sich die Schichtdicke auch als einfaches Mittel zur Prozesskontrolle anhand der Überprüfung des homogenen Schichtwachstums. Um den Fehler der Schichtdicke klein zu halten, wurden alle Proben an mindestens vier Stellen vermessen. Typische Schichtdicken in dieser Arbeit liegen im Bereich von 200-500 nm. Zur Bestimmung der eigentlichen Schichtdicken wurde ein VEECO DEKTAK 150 Profilometer eingesetzt. Für die Messung wurde zuerst mechanisch oder mittels eines Lasers eine Stufe in die Schichten eingebracht und die Schichtdicke im Anschluss über die so entstandene Kante vermessen.

1.3.2 Raman-Spektroskopie [RS]

Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich um ein Messverfahren zur Bestimmung der inneren Strukturen von Festkörpern. Die Raman-Spektroskopie benutzt dabei die Wechselwirkung von Licht mit den Kristallphononen eines Festkörpers um eine Aussage über die Kristallinität [80, 81], den kristallinen Volumenanteil [82, 83], die Korngröße [84], interne Verspannungen und über die Materialzusammensetzungen [85] einer Probe zu treffen.

In dieser Arbeit wurde die Raman-Spektroskopie ausschließlich zur Ermittlung der relativen Kristallinität (RC), zum Auffinden des Phasenübergangs der amorphen zur mikrokristallinen Phase und zur Bestimmung der Korngröße (δ^{RS}) eingesetzt. Physikalisch beruhen die Bestimmungen der relativen Kristallinität (RS) und des Phasenübergangs auf dem Verlust der stringenten \vec{k} -Erhaltung im amorphen Festkörper [85]. Solange die \vec{k} -Erhaltung im kristallinen Material gilt, sind nur lichtinduzierte Phononenanregungen der TO-Mode¹ bei 300 cm^{-1} physikalisch erlaubt [86, 87]. In Folge des Verlusts der stringenten \vec{k} -Erhaltung im amorphen Material wird die optische Anregung zusätzlicher Phononenübergänge bei 80 cm^{-1} (TA^2), 160 cm^{-1} ($2TA$) und 175 cm^{-1} (LA^3) [88] möglich. Zusätzlich findet eine Verschiebung und Verbreiterung der kristallinen TO-Mode von 300 cm^{-1} auf die Position der amorphen TO-Mode bei 275 cm^{-1} statt [86, 88]. Festkörper, die sich aus einem amorphen und mikrokristallinen Phasengemisch zusammensetzen, liefern entsprechend ihres strukturellen Aufbaus, ein Raman-Signal, das sich aus einer Überlagerung der kristallinen TO-Mode und der amorphen

¹ TO-Mode Transversale Optische Phononenmode

² TA-Mode Transversale Akustische Phononenmode

³ LA-Mode Longitudinal Akustische Phononenmode

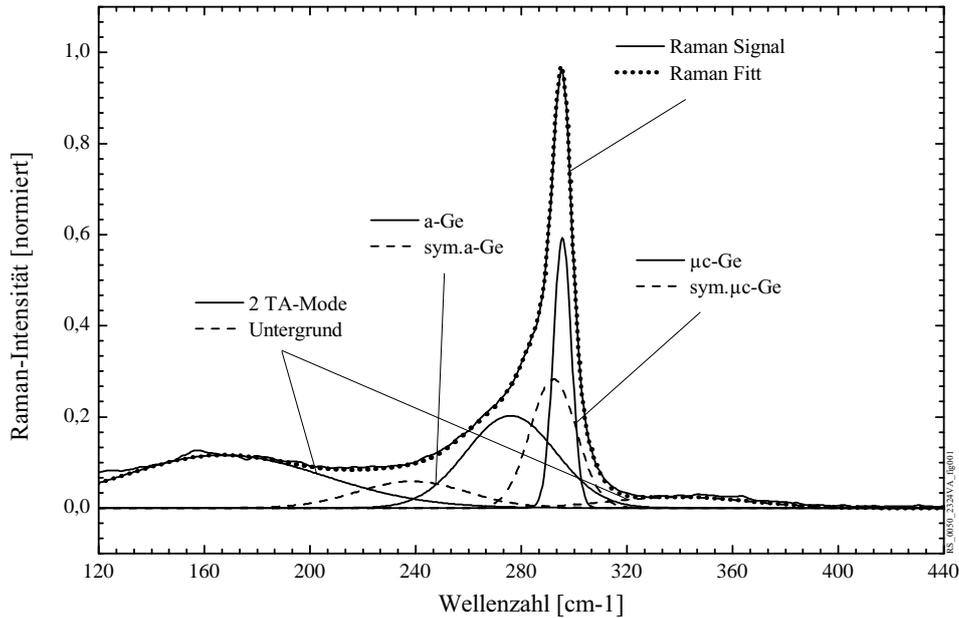


Abbildung 1.9: Raman-Signal einer typischen Germaniumschicht mit amorphen und mikrokristallinen Anteilen. Neben dem eigentlichen Messsignal sind die Verläufe der auftretenden Phononenmoden und der aus ihnen resultierende Fit dargestellt.

TO- und TA-Moden ergibt (siehe Abbildung 1.9). Durch eine Aufspaltung des Raman-Signals in seine verschiedenen Modenanteile und den Vergleich der jeweiligen integralen Intensitäten der einzelnen Moden (I_{Mode}) lässt sich im Umkehrschluss aus den Modenanteilen die relative Raman-Kristallinität (RC) mittels Gleichung 1.9 berechnen [80, 81].

$$RC = \frac{I_{295} + I_{300}}{I_{275} + I_{295} + I_{300}} \quad (1.9)$$

Die relative Raman-Kristallinität (RC) nach Gleichung 1.9 unterscheidet sich dabei vom absoluten kristallinen Volumenanteil (RC_{abs}) [82]. Erst eine Einbeziehung des spezifischen Streuquerschnitts γ_{RS} in die Berechnung der Kristallinität führt dazu, dass an Stelle der relativen Raman-Kristallinität der absolute kristalline Volumenanteil bestimmt werden kann [47, 89]. Der spezifische Streuquerschnitt (γ_{RS}) weist allerdings eine starke Abhängigkeit von der jeweiligen Anregungswellenlänge und der Struktur der untersuchten Probe auf [47, 83]. γ_{RS} entspricht aus diesen Gründen keiner einfachen Konstante und muss für jede Probe einzeln bestimmt und überprüft werden. Die exakte Bestimmung von γ_{RS} ist allerdings mit einem enormen Arbeitsaufwand verbunden, so dass in der Praxis meist auf eine Bestimmung von γ_{RS} verzichtet wird. Statt dessen ist es üblich die relative Ramankristallinität zur Beschreibung der Probeneigenschaften zu verwenden und die Einschränkung der relativen Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu den Ergebnissen anderer Messmethoden zu tolerieren [80].

Auch in dieser Arbeit wurde anstelle des absoluten kristallinen Volumenanteils (RC_{abs}) die relative Raman-Kristallinität (RC) zur Probenbeschreibung eingesetzt. In Anlehnung an die Ergebnisse von Smith [90] wurde zur Berechnung der relativen Raman-Kristallinität darüber hinaus die ursprüngliche Gleichung 1.9 um einen weiteren Peak erweitert und zu Gleichung 1.10 umgeformt. Diese Erweiterung trägt dem Umstand Rechnung, dass der Verlauf der Ramansignale deutlich besser durch zwei amorphe und kristalline Gauß-Funktionen angefitet werden kann, als nur durch einen amorphen und zwei kristalline Signalanteile (siehe Abbildung 1.9). Alle in dieser Arbeit ermittelten Raman-Kristallinitäten wurden nach Gleichung 1.10 berechnet.

$$RC = \frac{I_{295} + I_{300}}{I_{240} + I_{275} + I_{295} + I_{300}} \quad (1.10)$$

Die Berechnung der Korngröße (δ^{RC}) aus dem Ramansignal erfolgte mittels Gleichung 1.11 [84]. Zur Ermittlung der Korngröße (δ^{RC}) wird die Halbwertsbreite B des kristallinen Peaks, sowie dessen Peakverschiebung $\Delta\omega$ zur ursprünglichen Position des Kristallinenpeaks bei 300 cm^{-1} benötigt. Beide Größen zeigen sich vom Streuquerschnitt kaum beeinflusst, so dass im Unterschied zur Kristallinität die Raman-Korngrößen (δ^{RC}) auch ohne die genaue Kenntnis des Streuquerschnitts (γ_{RS}) direkt mit den Ergebnissen anderer Messverfahren verglichen werden können.

$$\delta^{RC} = 2\pi (B/\Delta\omega)^{1/2} \quad (1.11)$$

Bei der Durchführung der Ramanmessung wurde ein Raman Spektrometer SENTERRA der Firma BRUKA OPTICS mit einem He-Neon Laser (633 nm) verwendet. Die eingesetzte Wellenlänge von 633 nm in Kombination mit dem Absorptionsverhalten der untersuchten amorphen und mikrokristallinen Germaniumproben erlaubten eine Bestimmung der relativen Ramankristallinität (RC) und der Korngrößen (δ^{RC}) bis zu einer Schichttiefe von ca. 40 bis 100 nm [81]. Weitergehende und ausführlichere Informationen über Raman-Spektroskopie können den Quellen Long und Cardona entnommen werden [91, 92].

1.3.3 Dunkel-Leitfähigkeit [DL]

Die Vermessung der temperaturabhängigen Dunkelleitfähigkeit $\sigma_{DL}(T)$ diente zur Untersuchung der elektrischen Schichteigenschaften von Halbleiterschichten. Für die Messung der temperaturabhängigen Dunkelleitfähigkeit wurde in dieser Arbeit ein Messstand nach den Vorgaben von Lewis aufgebaut [93] und verwendet. Um eine Verfälschung der Messergebnisse durch Oberflächenadsorbate auszuschließen, erfolgten die Messungen der Dunkelleitfähigkeit stets im Feinvakuum¹. Zusätzlich wurden die Proben für eine bessere Vergleichbarkeit 30 min. bei 120 °C vorgewärmt um anschließend kontrolliert auf 60 °C abgekühlt. Die so ermittelte temperaturabhängige Dunkelleitfähigkeit $\sigma_{DL}(T)$ ermöglichte es:

- das Transportverhalten
- die Zustandsdichte
- die Störstellenverteilung
- die Höhe der Aktivierungsenergie
- elementare Temperaturabhängigkeiten
- die Lage des Fermi-niveaus

der Schichten zu untersuchen [22, 94]. Die Grundlage zur Auswertung der temperaturabhängigen Dunkelleitfähigkeit stellt hierbei das theoretische Transportverhalten der amorphen und mikrokristallinen Halbleiterschichten nach dem Zustandsmodell von Mott dar [60, 95]. Nach diesem Modell folgt die elektrische Leitfähigkeit aus dem Zusammenspiel der ausgedehnten und lokalisierten Ladungsträgerzustände im amorphen- bzw. mikrokristallinen-Halbleiter. Je nach Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden Zustandsarten ergeben sich so drei Möglichkeiten des Ladungstransports über den Halbleiter:

- I** Transport über ausgedehnte Zustände
(*äquivalent zum kristallinen Leitungsbandtransport*)
- II** Transport durch Hopping und ausgedehnte Zustände
(*Leitung unterhalb der Leitungsbandkante in den Bandausläufern*)
- III** Hoppingtransport über lokalisierte Zustände nahe der Fermienergie
(*Leitung innerhalb der Bandlücke über Störstellen*)

Die drei aufgeführten Transportmodelle führen jeweils zu einer völlig unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der durch sie hervorgerufenen Dunkelleitfähigkeit. In den Gleichungen 1.12 bis 1.14 sind die entsprechenden Zusammenhänge der Dunkelleitfähigkeit $\sigma_{DL}(T)$ von dem jeweiligen Transportmodell und der Temperatur dargestellt [94].

¹ Feinvakuum entspricht einem Druckbereich von 1 bis 10^{-3} mbar

I: Transport über ausgedehnte Zustände

$$\sigma_{DL}(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right] \quad \Delta E \approx E_C - E_F \quad (1.12)$$

II: Transport an der Leitungsbandkante

$$\begin{aligned} \sigma_{DL}(T) &= \sigma_0 \frac{k_B T}{\Delta E} C_1 \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right] & \Delta E &= E_C - E_F + \Delta W \\ C_1 &= 1 - \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right] \left(1 + \frac{\Delta E}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (1.13)$$

III: Störstellentransport

$$\begin{aligned} \sigma_{DL}(T) &= \sigma_0 \exp \left[-\frac{A}{T^{\frac{1}{4}}} \right] \\ A &= 2.1 \left[\frac{\alpha_H^3}{k_B N(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}} = konst. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Dabei steht E_C für die energetische Lage der Leitungskante, E_F beschreibt die energetische Lage der Fermienergie, ΔE die Aktivierungsenergie des Leitungsbandtransports, ΔW die Aktivierungsenergie des Hoppingtransports, $N(E_F)$ die Zustandsdichte nahe der Fermienergie und α_H die Überlappungsbreite zwischen lokalen Zuständen [94]. Bei σ_0 handelt es sich um die minimale metallische Leitfähigkeit, die in erster Näherung eine materialspezifische Größe darstellt [22].

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp \left[\frac{\gamma_\sigma}{k_B} + \frac{\Delta E}{k_b T_m} \right] \quad k_b T_m \approx 50 \text{ meV} \quad (1.15)$$

Kann zusätzlich zu den Gleichungen 1.12 bis 1.14 die minimale metallische Leitfähigkeit σ_0 in Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie ΔE und der Materialkonstante σ_{00} in Form von Gleichung 1.15 gebracht werden, so spricht man von einem Meyer-Neldel-Verhalten [96] der Dunkelleitfähigkeit [97]. Dieses Verhalten ist typisch für Silizium und Germanium und wird in der Literatur ausführlich beschrieben [22]. Der im Meyer-Neldel-Verhalten eingeführte Temperaturkoeffizient γ_σ berücksichtigt dabei die Temperaturabhängigkeiten der Fermienergie, der Leitungsbandkante und der Zustandsdichte bei der Bestimmung von σ_0 .

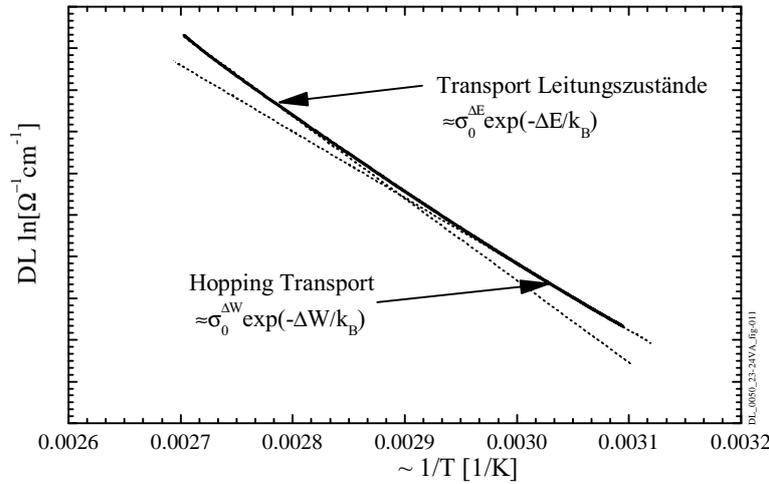


Abbildung 1.10: Beispielhafte Auswertung einer temperaturabhängigen Dunkelleitfähigkeit. Die Auftragung der Messdaten (—) erfolgte in einem Arrhenius-Plot. Bei den eingezeichneten gepunkteten Linien (- - -) handelt es sich um das ideale Transportverhalten der einzelnen Transportmodelle.

Die eigentliche Auswertung der temperaturabhängigen Dunkelleitfähigkeit $\sigma_{DL}(T)$ erfolgt über die Auftragung von $\sigma_{DL}(T)$ über T^{-1} in einem Arrhenius-Plot (siehe Abbildung 1.10). Durch ein Anfitzen der Gleichung 1.12 an die gemessene Dunkelleitfähigkeit bei hohen Temperaturen lässt sich σ_0 und ΔE bestimmen. Verhält sich die gemessene Dunkelleitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich nach Gleichung 1.12, ist von einer störstellenarmen Probe auszugehen.

$$\sigma(T) = \sigma_0^{Ec} \exp\left[-\frac{\Delta E}{Tk_B}\right] + \sigma_0^{\Delta W} \exp\left[-\frac{\Delta W}{Tk_B}\right] \quad (1.16)$$

Zeigt die temperaturabhängige Dunkelleitfähigkeit wie in Abbildung 1.10 bei niedrigen Temperaturen ein zu Gleichung 1.12 abweichendes Verhalten, so tritt ein kombiniertes Transportverhalten aus ausgedehnten Zuständen und Hoppingtransport auf. Dies ist typisch für Halbleiterschichten mit hohen Störstellenkonzentrationen. Die Dunkelleitfähigkeit von Proben mit hoher Störstellenkonzentration und entsprechend kombiniertem Ladungstransport wird durch Gleichung 1.13 beschrieben. Ist trotz einer hohen Störstellenkonzentration die Randbedingung $\Delta W \ll \Delta E$ im Material erfüllt, lässt sich Gleichung 1.13 in Näherung durch die einfachere Gleichung 1.16 ersetzen [98]. Der erste Term von Gleichung 1.16 steht hierbei für den Transport über die ausgedehnten Leitungszustände und der zweite Teil beschreibt den Hopping-Transport im Halbleiter. Analog zu der Analyse störstellenarmer Schichten ist es möglich, durch das Anfitzen von Gleichung 1.16 an den Verlauf der temperaturabhängigen Dunkelleitfähigkeit störstellenreicher Schichten die Werte ΔE , ΔW , $\sigma_0^{\Delta E}$ und $\sigma_0^{\Delta W}$ zu ermitteln.

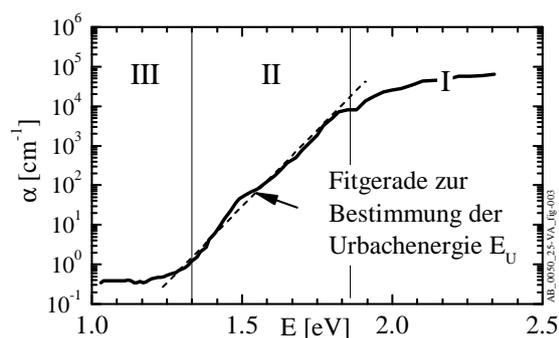


Abbildung 1.11: Absorptionsverhalten amorpher bzw. mikrokristalliner Halbleiter in Verbindung mit der Einteilung der verschiedenen Kurvenabschnitte in drei Hauptbereiche.

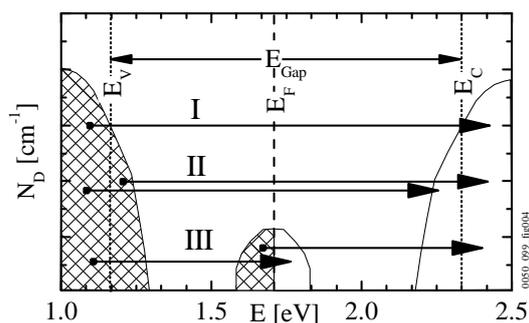


Abbildung 1.12: Darstellung der dominierenden Elektronenübergänge und den Bereichen der Zustandsdichte, aus denen sie sich ergeben.

1.3.4 Absorptionsspektroskopie

Ein Großteil der optischen Eigenschaften von Halbleitern lässt sich durch Messung ihres Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ ermitteln. Bei Einbeziehung der Zustandsdichte $N(E)$ in die Betrachtungen und Auswertungen des Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ können Aussagen über die folgenden Größen getroffen werden [22, 99, 100]:

- die Bandlücke
- die Bandausläufer
- tiefe Störstellen
- die integralen Zustandsdichten in der Bandlücke
- Beiträge tiefer Störstellen zu den Bandkanten

Das Absorptionsverhalten nichtmonokristalliner Halbleiter wird, ähnlich der Raman-Spektroskopie, stark von dem Verlust der \vec{k} -Erhaltung in amorphen bzw. mikrokristallinen Materialien bestimmt [101]. Abbildung 1.11 zeigt beispielhaft den Verlauf des Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ eines nicht monokristallinen Halbleiters über die Energie E in einer halb-logarithmischen Darstellung. In Verbindung mit der Zustandsdichte $N(E)$ gliedert sich der so dargestellte Absorptionskoeffizient in drei Hauptbereiche, die ihren Ursprung in den möglichen Elektronenübergängen haben (siehe Abbildung 1.12).

I Band-Band-Anregung ($E(\lambda) > E_{gap}$)

II Anregung aus den Bandausläufern ($E(\lambda) < E_{gap}$)

III Anregungen aus den tiefen Störstellen ($E(\lambda) \ll E_{gap}$)

Bereich I: Die Absorption $\alpha(E)$ wird durch die Fundamentalanregung dominiert. Das bedeutet, photoinduzierte Anregungen führen fast vollständig zu Übergängen in die ausgedehnten Zustände des Leitungsbands. In Folge der hohen Zahl der erreichbaren Zustände oberhalb der Bandlücke stellt die Zustandsdichte $N(E)$ kaum eine Limitierung für die Anregung

der Elektronen dar. Als limitierender Faktor ist lediglich das optische Übergangsmatrixelement zu sehen [22, 102]. Im Bereich der Fundamentalanregung treten Werte von $\alpha(E)$ größer 10^4cm^{-1} auf. Solch hohe Absorptionskoeffizienten lassen sich gut mittels Transmissions-Reflektions-Messungen (TR-Messungen) unter Verwendung von Gleichung 1.17 erfassen [74]. Durch die Ausnutzung des Lambert-Beerschen-Gesetzes kann außerdem der Extinktionskoeffizient $k(E)$ über Gleichung 1.18 aus den TR-Daten berechnet werden [103]. In den Gleichungen 1.17 und 1.18 steht $T(E)$ dabei für die jeweils gemessene Transmission und $R(E)$ für die Reflektion der Probe. Der Ausdruck d beschreibt die Dicke der untersuchten Schichten und E die Energie des eingestrahlt Lichts.

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T(E(\lambda))}{1 - R(E(\lambda))} \right) \quad (1.17)$$

$$k(E) = -\frac{hc_0}{4\pi d E(\lambda)} \ln \left(\frac{T(E(\lambda))}{1 - R(E(\lambda))} \right) \quad (1.18)$$

Die Auswertung von Bereich I dient hauptsächlich der Bestimmung der Bandlückenenergie¹ E_{gap}^x . In der Literatur werden hierfür verschiedenste Verfahren zu deren Bestimmung beschrieben [29, 87, 104]. Je nach Verfahren ergeben sich hierbei unterschiedliche Werte für die Bandlückenenergie. Die gebräuchlichsten Angaben der Bandlückenenergie stellen $E_{gap}^{4.0}$ und E_{gap}^{tauc} dar. In dieser Arbeit beziehen sich alle Angaben zu E_{gap} , soweit nicht anders erwähnt, auf E_{gap}^{tauc} . Weitere Informationen zur Bandlückenbestimmung können der Arbeit von J. Lacombe oder M. Berginskie entnommen werden [105, 106].

Bereich II: Aufgrund der geringeren Zahl der zugänglichen Zustände unterhalb von E_{gap} überwiegt im Bereich II der Einfluss der Zustandsdichte das Verhalten von $\alpha(E)$ (siehe Abbildung 1.12). Nach dem Zustandsmodell von Mott [60, 95] und der Arbeit von Urbach [107] wird die Absorption $\alpha(E)$ in diesem Bereich daher durch Gleichung 1.19 beschrieben [22].

$$\alpha(E) \propto \exp \left(\frac{E}{E_U} \right) \quad (1.19)$$

Das Kürzel E_U bezeichnet hierbei die Urbachenergie, deren Kehrwert für das exponentielle Verhalten der Bandausläufer steht. Die Steigung der Ausläufer resultiert dabei aus der Anzahl der schwachen, verdrehten und offenen Bindungen im Material [108, 109]. Damit stellt die Urbachenergie E_U ein direktes Maß für die Häufigkeit solcher Bindungen dar. Bei einem Vergleich der Urbachenergie verschiedener Proben ist allerdings noch die Zustandsdichteverteilung tiefer Störstellen mit in die Auswertung einzubeziehen. Eine große Dichte offener Bin-

¹ Grenze der Fundamentalabsorption

dungen (dangling-bonds) wirkt sich verfälschend auf die Urbachenergie aus und muss daher mit berücksichtigt werden [99, 110].

Bereich III: Die Absorption $\alpha(E)$ wird hier durch die integrale Zustandsdichte der tiefen Störstellen dominiert. Ähnlich wie in Bereich II bestimmt die Zahl der zugänglichen Defektzustände den Absorptionskoeffizienten, jedoch ohne, dass Gleichung 1.19 weiterhin gilt [110]. Zur Beschreibung der Vorgänge in diesem Bereich gibt es verschiedenste Modelle, wie z.B. nach Wyrisch [111], Pierz [112] oder Jackson [113]. Mit Hilfe dieser Modelle ist es möglich aus den Absorptionsdaten die Zustandsdichten N_D der tiefen Störstellen zu ermitteln.

Ein Problem bei der Messung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ unterhalb der Fundamentalanregung im Bereich I stellen dabei die geringen Werte von $\alpha(E)$ in den Bereichen II und III dar. Eine Bestimmung von $\alpha(E)$ mittels TR-Messung ist daher nicht oder nur unzureichend für diese Bereiche möglich. Für die Bereiche II und III wurde aus diesem Grund bei der Messung von α anstelle einer TR-Messung das sogenannte CPM-Verfahren (Constant-Photocurrent-Measurement-Verfahren) verwendet. Mit dem CPM-Verfahren ist es im Unterschied zu der TR-Messung möglich, Absorptionskoeffizienten bis zu Werten von kleiner 10^0 cm^{-1} zu vermessen. Weitergehende Informationen über die Funktionsweise und den Aufbau eines CPM-Messaufbaus könnender Quelle [105] entnommen werden.

TR-Messaufbau und Durchführung:¹ Zur Ermittlung der Transmissions- und Reflektionsdaten wurde ein CARRY 500 von der Firma VARIAN mit einer Ulbrichtkugel verwendet. Bei den Messungen wurde darauf geachtet die Transmission ($T(E)$) und die Reflektion ($R(E)$) stets an den gleichen Stellen zu vermessen um Interferenzen aufgrund von Schichtschwankungen zu vermeiden. Die eigentliche Messung erfolgte über einen Spektralbereich von 300 nm bis 1700 nm.

CPM-Messaufbau und Durchführung:² Für die CPM-Messung wurde ein nicht kommerzieller Messaufbau eingesetzt. Die Skalierung der CPM-Daten erfolgte mittels der TR-Werte der Proben. Bei der Interpretation der Messergebnisse ist zu beachten, dass bei der CPM-Methode nur der Teil der Absorption, welcher leitende Ladungsträger erzeugt, zum Messsignal beiträgt. Anregungen in lokalisierte Zustände werden nicht von der Messung erfasst. Solche isolierten Zustände befinden sich im Allgemeinen an inneren und äußeren Grenzflächen vom Material. Aus diesem Grund sind die mittels CPM gefundenen Störstellendichten N_D als ein volumenbezogenes Abbild der Materialien ohne entsprechende Einbeziehung von Grenzflächendefekten zu werten [104]. Ein weiteres Problem der Auswertung von CPM-Daten stellen die auftretenden Interferenzen dar. Diese verfälschen die Signale und müssen rückwirkend wieder herausgerechnet werden.

¹ (Transmission-Reflection-Measurement)

² (Constant-Photocurrent-Measurement)

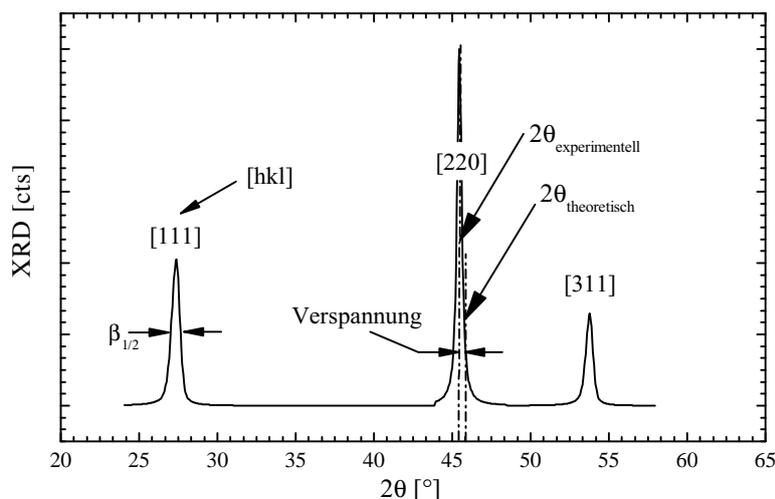


Abbildung 1.13: Röntgenbeugungsspektrum einer amorphen Germanium Schicht. Die Halbwertsbreite $\beta_{1/2}$ (FWHM) der jeweiligen Signale dient zur Berechnung der Domänengrößen nach Scherrer. Ihre Positionierung 2θ zur Abschätzung interner Verspannungen. Die Intensität lässt Rückschlüsse auf die Häufigkeit der entsprechenden Kristallorientierungen zu.

1.3.5 Röntgenbeugung [XRD]

Im Gegensatz zu der FTIR-Spektroskopie, die zur Untersuchung der Nahordnung der Schichten dient, befasst sich die Röntgenbeugungs-Spektroskopie mit der Fernordnung, d.h. der räumlichen Ausdehnung und der Periodizität auftretender Bindungen in der Halbleiterschicht. Als Grundlage der Röntgenbeugungs-Spektroskopie dienen die Bragg-Gleichungen 1.20, die den Zusammenhang zwischen der Position der Beugungspeaks θ und den Netzebenenabständen d_{hkl} idealer Kristalle beschreibt [114]. Hierbei stehen $h; k; l$ für die Miller-Indizes einer Kristallebene, n für Beugungsordnung und λ für die Wellenlänge des gebeugten monochromatischen Röntgenstrahls.

$$\sin(\theta) = \frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} \quad (1.20)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{für kubische Gitter}$$

Die aus der Theorie idealer Kristalle folgenden δ -Peaks werden durch auftretende Gitterdefekte, endliche Beugungsdomänen und die internen Spannungen realer Systeme verschoben, verbreitert und in ihrer Form verändert [115, 116] (siehe Abbildung 1.13). Nach Scherrer [117] und Williamson [116]) sind die auftretenden Peakverbreiterungen dabei hauptsächlich auf begrenzte Kristallitgrößen und das Vorkommen von inhomogenen Materialverspannungen zurückzuführen. Durch Messung der Halbwertsbreite $\beta_{1/2}$ der Beugungspeaks, die Verwendung

des Formfaktors $k_{Schr} = 0.9$ für kubische Gitter und den Scherrer-Formalismus nach Gleichung 1.21, sowie Gleichung 1.22, lässt sich die gemittelte Domänengröße δ_{XRD} der Streuzentren und ihre gemittelte Mikroverspannung ε berechnen [117, 118].

$$\delta_{XRD} = \frac{k_{Schr} \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (1.21)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{1/2}}{4 \tan \theta} \quad (1.22)$$

Über einen Vergleich der gemessenen Peakpositionen mit einem Referenzmaterial lassen sich darüber hinaus Aussagen über eine homogene d.h. permanente Gitterverspannung in den Proben treffen. Bei der Auswertung der XRD-Messdaten muss stets beachtet werden, dass die Messdaten um den jeweiligen Gerätefehler korrigiert werden. Eine ausführliche Auflistung der dabei zu berücksichtigenden Messartefakte kann den Arbeiten von Cherry [119–121] und Stowasser [122] entnommen werden. Weitergehende Informationen über die Messmethode liefern die Arbeiten von Langford [123] und Schwarz [124].

XRD-Messung & Auswertung: Zur Messung der XRD-Daten wurde ein X-PERT PRO MPT Spektrometer von PANALYTICAL unter Verwendung einer CuK_{α} Röhre eingesetzt. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software X'PERT HIGHSCORE PLUS, ebenfalls von PANALYTICAL. Alle Proben wurden gegen einen Si-Standard gemessen. Auf diese Weise konnte die Gerätefunktion bestimmt und an die automatische Auswertung übergeben werden. X'PERTHIGHSCORE PLUS bedient sich mehrerer Analyseverfahren. Für die Auswertungen in Kapitel 4 wurde ein interner Fit-Ablauf, gekoppelt mit einem automatischen Abzug des Messuntergrunds, gewählt. Dabei erfolgte die Nachbildung der gemessenen Beugungspeaks durch eine Pseudo-Voigt-Funktion unter Einbeziehung der Gerätefunktion über den vom Programm bereitgestellten Profil-Fit. Die Berechnung der Kristallitgrößen sowie der Mikroverspannungen geschah mittels der Line-Profil-Analyse des Programms. Dabei wurde die berechnete Halbwertsbreite des Gaußanteils der Pseudo-Voigt-Funktion zusammen mit Gl. 1.22 zur Bestimmung der Mikroverspannung verwendet. Die Domänengröße hingegen berechnet sich aus der Halbwertsbreite der Lorenzkurve in Verbindung mit Gl. 1.21 [118].

1.4 Solarzellen-Charakterisierung

1.4.1 Kennliniebestimmung [IV]

Bei der Untersuchung des Strom-Spannungs-Verhaltens der Solarzellen (IV-Charakteristik) wurde ein eigens entwickelter Messblock verwendet. Dieser Block wurden so konzipiert, dass alle Zellen eines 10x10 cm Substrats automatisiert nacheinander vermessen werden konnten. Die eigentliche Messung erfolgte sowohl im Dunkeln als auch unter Beleuchtung bei einer geregelten Zelltemperatur von 25.0 ± 0.5 °C. Für die Messung unter Beleuchtung stand ein WACOM WXS-155S-L2-AM1.5GMM Sonnensimulator zur Verfügung. Laut Hersteller erzeugt dieser auf einer Fläche von 20x20 cm ein normgerechtes AM1.5g-Sonnenspektrum mit einer Beleuchtungsstärke von 1000 W/m^2 bei einer Abweichung von ca. ± 2 %. Die Kontaktierung der Zellen fand jeweils durch Vier-Goldkontakte statt. Zur Messung wurde eine computergesteuerte SMU (KEITHLY 2601A) im Vier-Punkt-Modus verwendet. Für die Steuerung der SMU sowie für die Aufzeichnung und Auswertung der IV-Kennlinie wurde die Software TRACER2 von RERA-SYSTEMS eingesetzt. Bei der Messung der Hellkennlinie wurde der Aufbau durch eine Si-Referenzzelle referenziert.

1.4.2 Externe Quanten-Effizienz [EQE]

Zur Untersuchung der spektralen Antwort $S(\lambda, V_{bias})$ einer Solarzelle wurde die Externe Quanten-Effizienz (EQE) verwendet. Als spektrale Antwort $S(\lambda, V_{bias})$ versteht man hierbei den Zusammenhang zwischen der wellenlängenabhängigen Photostromdichte $j(\lambda)$ und ihrem Ursprung, der monochromatischen Bestrahlungsstärke $P(\lambda)$ (siehe Gleichung 1.23) [125, 126].

$$EQE(V_{bias}) = \frac{h c}{q \lambda} S(\lambda, V_{bias}) \quad \text{mit} \quad S(\lambda, V_{bias}) = \frac{j(\lambda, V_{bias})}{P(\lambda)} \quad (1.23)$$

Vereinfacht ausgedrückt, stellt die EQE ein Maß dafür dar, wie effektiv Solarzellen einen bestimmten optischen Wellenlängenbereich in elektrische Energie umwandeln. In Gleichung 1.23 werden neben der reinen Wellenlängenabhängigkeit auch die Auswirkungen einer Bias-Spannung auf die Photostromdichte $j(\lambda, V_{bias})$ bzw. auf die Externe-Quanten-Effizienz $EQE(V_{bias})$ berücksichtigt. Durch das Anlegen einer Bias-Spannung V_{bias} während einer EQE-Messung ist es möglich, die Stromgeneration einer Solarzelle entlang ihrer gesamten IV-Kennlinie zu untersuchen. Speziell die beiden Fälle $V_{bias} = 0 \text{ V}$ und $V_{bias} = V_{MMP}^1$ sind hier von besonderem Interesse. In der Situation $V_{bias} = 0 \text{ V}$ entspricht das Integral über das Produkt aus

¹ V_{MMP} bezeichnet die Spannung die über die Solarzelle am Punkt der maximalen Leistung abfällt. Die entsprechende Stromdichte wird als j_{MMP} bzw. als Strom I_{MMP} bezeichnet

der wellenlängenabhängigen $EQE(\lambda, 0 \text{ V})$ und der spektralen Intensitätsverteilung des Sonnenspektrums $\Phi(\lambda)$ der Kurzschlussstromdichte j_{sc} (siehe Gleichung 1.24). Für $V_{bias} = V_{MMP}$ folgt aus Gleichung 1.24 entsprechend die Stromdichte j_{MMP} [127].

$$j_{photo}^{EQE}(V)(\lambda) = \frac{q}{h c} \int_0^\lambda \lambda EQE(\lambda, V) \Phi(\lambda) d\lambda \quad (1.24)$$

Durch das Anlegen und der schrittweisen Erhöhung einer negativen Bias-Spannungen während einer EQE-Messung ist es darüber hinaus möglich, die negativen Auswirkungen interner Gegenfelder zu kompensieren [128]. Geht trotz Erhöhung der negativen Bias-Spannung die Photostromdichte $j(\lambda, V)$ der EQE-Messung in eine Sättigung über, so entspricht der Sättigungswert der maximalen Photostromdichte $j(\lambda)_{max}$ einer Solarzelle. Die Höhe der negativen Bias-Spannung zu Beginn der Sättigung beschreibt entsprechend die Ausprägung des Gegenfeldes der Solarzelle.

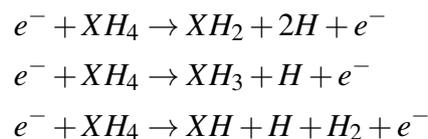
Eine weitere wichtige Information, die aus einer EQE-Messung gewonnen werden kann, stellt das örtlich aufgelöste Extraktionsverhalten einer Solarzelle dar. Durch die monochromatische Anregung der Ladungsträger bei einer EQE-Messung in Verbindung mit dem Absorptionskoeffizienten der Solarzellenschichten lässt sich die Eindringtiefe und damit der Ort der Ladungsträgergeneration berechnen. So wird kurzwelliges blaues Licht schon nach wenigen nm vollständig absorbiert und rotes langwelliges Licht erst nach mehreren μm . Die durch blaues Licht angeregten Ladungsträger entstehen infolgedessen nahe des p/i-Übergangs der Solarzellen, wohingegen die aus rotem Licht generierten Ladungen über das gesamte Zellvolumen erzeugt werden.

Für die EQE-Messungen in dieser Arbeit stand ein EQE-SPEQUEST Messaufbau der Firma RERA-SYSTEMS zur Verfügung. Der Messaufbau ermöglichte es, Dünnschicht-Solarzellen im Bereich von 300 nm bis 1200 nm zu untersuchen. Zur Referenzierung des Aufbaus diente eine kalibrierte Referenzdiode aus kristallinem Silizium. Weiterführende Informationen über die Funktionsweise und den Aufbau eines EQE-Messstandes finden sich in den Arbeiten von Wittchen [125] und Metzdorf [126].

1.5 Schichtabscheidung

1.5.1 PECVD-Verfahren

Zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten amorphen und mikrokristallinen Schichten wurde die plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition = PECVD) eingesetzt. Ein Plasma ist ein nach außen neutral auftretendes Gasgemisch aus geladenen und ungeladenen Teilchen. Die Teilchen eines Plasmas stehen hierbei immer in Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Feld. In einem PECVD-Verfahren wird diese Wechselwirkung zwischen dem äußeren elektrischen Feld und den Teilchen eines Plasmas ausgenutzt, um durch Anlegen einer Hochfrequenz (z.B. 13.56 MHz¹) die Atome bzw. Moleküle des Plasmas durch Stoßionisation aufzuspalten und zu ionisieren. Die so hervorgerufenen Radikale und Ionen bewirken schließlich die Entstehung eines Schichtwachstums auf einem Substrat [129]. Die hierbei im Plasma auftretenden wichtigen Reaktionen wurden u.a. von Doyle [130] beschrieben und lauten:



Der Faktor X steht stellvertretend für Germanium bzw. Silizium. Wie das genaue Zusammenspiel der aufgelisteten Reaktionen während des Wachstums aussieht und inwieweit die Schichteigenschaften von den einzelnen Reaktionen abhängen, ist umstritten [74, 131–133]. Allgemein anerkannt ist lediglich, dass länger im Plasma verweilende Teilchen durch Sekundärreaktionen zu Polymerbildung angeregt werden. Die Polymere ihrerseits verursachen im Extremfall eine Pulverbildung in der Prozesskammer und verschlechtern die Schichteigenschaften deutlich.

Das in der Arbeit eingesetzte PECVD-Plasma entsprach einem Niedertemperatur- und Niederdruckplasma (Druck $\approx 0.2 - 3$ mbar, Ionisierungsgrad $\approx 10^{-3}$ bis 10^{-6}) [74]. Als Gase zur Herstellung der intrinsischen Schichten wurden Monogerman (GeH_4) und Wasserstoff (H_2) verwendet. Für die Herstellung dotierter Halbleiterschichten wurden zusätzlich Diboran (B_2H_6) oder Monophosphan (PH_3) in das Plasma eingeleitet. Die bei dem PECVD-Prozess herrschenden niedrigen Temperaturen ermöglichten es, auf eine Vielzahl temperaturempfindliche, aber kostengünstiger Trägermaterialien, wie z.B. Plastik, Glas oder dünne Metallfolien abzuscheiden [129].

¹ Bei 13.56 MHz handelt es sich um eine ISM-Bande, eine Industrie typische Anregungsfrequenz in der Hochfrequenznutzungen.

1.5.2 Schichtwachstum

Ein weit verbreitetes Modell zur Erklärung des Schichtwachstums durch einen PECVD-Prozess wurde von Matsuda vorgestellt [134]. Nach diesem Modell gliedert sich das eigentliche Schichtwachstum in mehrere voneinander abhängige Einzelschritte. Im ersten Schritt führen ankommende Radikale zu einer teilweisen Entfernung des oberflächenabsättigenden Wasserstoffs und eröffnen auf diese Weise nachkommenden Radikalen neue Möglichkeiten des Anknüpfens an die Schicht. Nachfolgende Radikale können nun mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an dem geschaffenen Anknüpfungspunkt haften bleiben und dort entweder durch Aufnahme eines H-Atoms zu einem gesättigten Molekül rekombinieren und die Oberfläche wieder verlassen oder durch die Ausbildung weiterer Bindungen mit Nachbaratomen zum Schichtwachstum beitragen.

Neben dem Fluss der Radikale zur Schichtoberfläche tritt auch ein Ionenfluß zur Oberfläche in Erscheinung. Die durch die Ionen transportierten kinetischen Energien sind in der Lage bei ausreichenden Ionenflüssen bzw. ausreichenden Energieüberträgen das Schichtwachstum zusätzlich positiv wie negativ zu beeinflussen. Zu hohe Ionenenergien führen jedoch immer zur Ausbildung zusätzlicher Defekte und Verschlechterung der Schichteigenschaften.

Die Rolle des Wasserstoffs während des Schichtwachstums gestaltet sich im Vergleich zum Ionenfluß um Einiges komplexer. So führen hohe Wasserstoffkonzentrationen u.a. zu einer verstärkten Oberflächenbenetzung der Schichten. Nach der allgemeinen Anschauung resultiert aus der besseren Benetzung eine verbesserte Oberflächendiffusion der schichtbildenden Radikale, was ein entspannteres Wachstum nach sich zieht [135, 136]. Darüber hinaus führen vermehrt auftretende Wasserstoffradikale auch zu einem Abbau schwacher Verspannungen in der Wachstumsebene der sich bildenden Schicht und verstärkt das entspannte Wachstum der Schichten auf diese Weise zusätzlich [137]. Die Bildung mikrokristalliner Schichten anstelle amorpher Schichten stellt eine weitere unmittelbare Folge einer erhöhten Wasserstoffkonzentration im Plasma dar. Darüber hinaus führt ein erhöhtes Angebot ionisierten Wasserstoffs auch zu einer besseren Absättigung offener Bindungen. Die Reduktion der Störstellen ist damit eine dritte Folge, die sich aus der Erhöhung des Wasserstoffgehalts unmittelbar ergibt.

1.5.3 Depositionsanlage

Zur Herstellung der Einzelschichten und Solarzellen stand ein PECVD-Clustertool der Firmen VON ARDENNE und FAP mit vier Depositionskammern und angeschlossenem Handler zur Verfügung. Um unerwünschte Kontaminierungen wie z.B. durch Dotiergasverschleppung zu vermeiden, wurden in den einzelnen Kammern jeweils ausschließlich i-, p- oder n-Schichten hergestellt. Zur Prozesskontrolle diente eine vollautomatische, rezeptgestützte Computersteuerung. Die eigentlichen Schichtabscheidungen fanden bei Drücken von 1.4-1.6 mbar, einem

Plattenabstand von 14 mm, sowie einer Substrattemperatur von 200 °C statt. Für die Überwachung der Gasflüsse wurden mehrere Flusskontroller verschiedener Genauigkeiten (2 sccm bis 1000 sccm) eingesetzt. Als Anregungsfrequenz diente die Industriefrequenz von 13.56 MHz. In allen Kammern herrschte im Ruhezustand ein permanenter Unterdruck von 10^{-9} mbar, um atmosphärische Verunreinigungen zu vermeiden. Die Herstellung der amorphen und mikrokristallinen Germanium- bzw. Silizium-Schichten erfolgte durch eine Variation des Gesamtgasflusses FL sowie des Mischungsverhältnisses GC bzw. SC . Die genaue Definition der Größen GC bzw. SC können Gleichung 1.25 entnommen werden. Dabei bezeichnet $[H_2]$ den jeweiligen Fluss des Wasserstoffs und $[GeH_4]$ bzw. $[SiH_4]$ den entsprechenden Gasfluss der Prozessgase.

$$GC = \frac{[H_2]}{[GeH_4] + [H_2]} \qquad SC = \frac{[H_2]}{[SiH_4] + [H_2]} \qquad (1.25)$$

1.6 Simulationsprogramme

1.6.1 etaOpt

ETAOPT ist eine frei verfügbare Simulationssoftware zur theoretischen Wirkungsgradberechnung. Basierend auf dem in Abschnitt 1.2.2 eingeführten Shockley & Queisser-Modell ermöglicht ETAOPT die Kenngrößen verschiedenster Zellaufbauten, im Besonderen auch von Stapelzellen, zu bestimmen. Alle dem Programm zugrunde liegenden Annahmen sind dabei völlig materialunspezifisch. Selbiges gilt damit auch für die Ergebnisse die durch ETAOPT gewonnen werden können. Als Eingabeparameter benötigt das Programm

- ein beliebiges Spektrum
- eine definierte Zellstruktur
- die Bandlücken der verwendeter Solarzellen
- die Arbeitstemperaturen der einzelnen Solarzellensysteme

In Abhängigkeit dieser Eingabeparameter werden die Gleichungen 1.1 bis 1.4 aus Abschnitt 1.2.1 gelöst. Als Ausgabe erhält man von dem Programm entweder den theoretischen Wirkungsgrad η einer speziellen Parameterkombination, oder den maximalen theoretischen Wirkungsgrad η_{max} der angenommenen Solarzellstruktur. η_{max} wird dabei von ETAOPT durch eine Variation der Bandlückenenergien E_{gap} der Solarzellen des Systems in Verbindung mit einer idealen Stromanpassung berechnet. Weitergehende Informationen zu diesem Programm und seine technische Umsetzung können den Quellen [55, 138, 139] entnommen werden.

1.6.2 Sentaurus TCAD

Für die detaillierten Simulationen der Halbleiterbauelemente wurde die kommerzielle Software Sentaurus TCAD von SYNOPSYS verwendet. TCAD stellt einen Container aus verschiedenen Spezialprogrammen zur Berechnung der elektrischen und optischen Vorgänge in Halbleitern dar. Die optischen Simulationen der Arbeit beruhen dabei auf den Lösungen der Maxwell-Gleichungen, den Snelliusschen Brechungsgesetzen und den Lambert-Beer-Gesetzen unter Verwendung der komplexen Brechungsindizes der verschiedenen Materialien. Näheres siehe [140–142].

Die elektrischen Simulationen der Solarzellen in Kapitel 3 und 6 basieren auf den numerischen Lösungen der Poisson- und Kontinuitäts-Gleichungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung verschiedenster Rekombinationsprozesse in den Materialien [143, 144]. Die Vielzahl dieser im Programm enthaltenen physikalischen Modelle spiegelt sich unter anderem auch direkt in dessen hoher Komplexität wieder. Die später vorgestellten Simulationsergebnisse der Software TCAD der Kapitel 3 und 6 wurden in enger Kooperation mit Jürgen Lacombe (optische

Simulationen) und Stefan Geißendörfer (elektrische Simulationen) erarbeitet. Die programmtechnische Umsetzung der Versuche erfolgte jeweils durch eine der beiden Personen. Die Versuchsplanung, die Auswahl der Parametersätze und Variationsgrößen sowie die Interpretation der Ergebnisse wurden hingegen in Eigenarbeit erbracht.

2 Zellkonzeptentwicklung

Die in den letzten Jahren stagnierenden Effizienzsteigerungen [8] bei den Silizium-Dünnschicht-Solarzellen gaben den Anstoß zu der in diesem Kapitel vorgestellten Entwicklung einer neuen Klasse von Silizium-Dünnschicht-Solarzellen. Als Vorbild der Entwicklung diente hierbei die Herangehensweise der III-V-Solarzellen zur Steigerung der Effizienz [145]. Bei dieser Herangehensweise wird versucht, die optimale Solarzelle über die Berechnung ihres theoretisch idealen optischen Aufbaus zu finden. Im Unterschied zu der bei den Silizium-Dünnschicht-Solarzellen üblichen Vorgehensweise erfolgt dabei eine anfängliche Vernachlässigung aller materialspezifischen Eigenschaften. Ausschließlich das für Solarzellen relevante Sonnenspektrum, in diesem Fall ein AM-1.5g-Referenzspektrum (siehe Abbildung 2.1), sowie die Arbeitstemperatur der Solarzelle ($T=300\text{ K}$) wird bei der Entwicklung berücksichtigt. Infolge dieser neuen Herangehensweise wird eine neuartige Klasse von multispektralen Dünnschicht-Solarzellen auf Basis der Halbleiter der IV-Hauptgruppe im Laufe des Kapitels entstehen und vorgestellt werden.

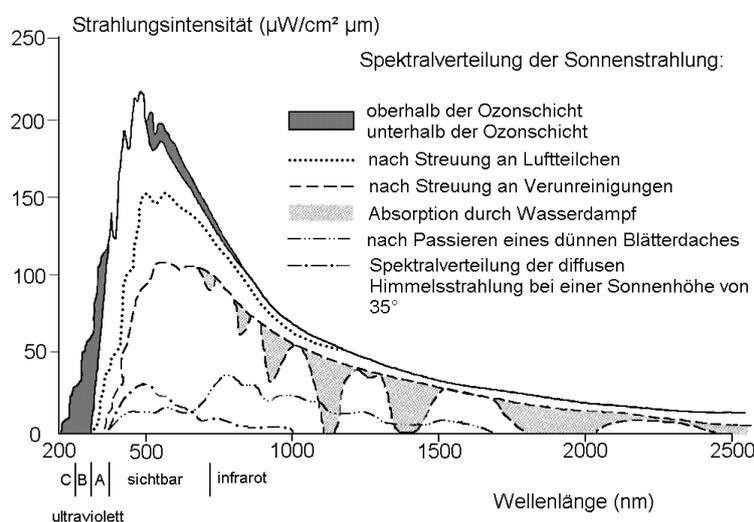


Abbildung 2.1: Darstellung der unterschiedlichen Intensitätsverläufe des Sonnenspektrums außerhalb und innerhalb der Atmosphäre nach Häckel [146]. Auf der x-Achse sind zusätzlich zur Wellenlänge die Grenzen der jeweiligen spektralen Bereiche aufgetragen. Für Dünnschichtzellen wird im Allgemeinen das AM-1.5g-Spektrum (nach Streuung an Verunreinigungen) zur Effizienzbestimmung herangezogen. Die Effizienzbestimmung von Konzentrazorzellen erfolgt hingegen bei Nutzung eines AM-1.5d-Spektrums (unterhalb der Ozonschicht) bei einer Intensität von 1000 Sonnen [138].

2.1 AM1.5g-Solarzellkonzepte

Die Ermittlung des optisch idealen Dünnschicht-Solarzellen-Aufbaus erfolgt durch das Einsetzen des angenommenen AM-1.5g-Spektrums und einer Solarzellen-Temperatur von 300 K in die Gleichungen 1.1 bis 1.4 des Shockley&Queisser-Modells aus Abschnitt 1.2.1. Durch Lösung dieser Gleichungen lassen sich die ideale Bandlücke und der Wirkungsgrad einer einzelnen Solarzelle, als auch die optimalen Bandlückenkombinationen und der Wirkungsgrad von multispektralen Solarzellen theoretisch berechnen. Zur Durchführung dieser Berechnungen wurde die Hilfe der Software etaOpt in Anspruch genommen. Dieses Programm löst die Shockley&Queisser-Gleichungen in Abhängigkeit einer anzugebenden Bandlückenenergie E_{gap} bzw. einer Kombination von Bandlückenenergien für Mehrschichtsysteme. Durch eine Variation der Bandlückenenergien ermöglicht etaOpt darüber hinaus die Bestimmung des max. Wirkungsgrades eines beliebig komplexen Solarzellstapels. Im Zuge der Arbeit wurden diese Berechnungen für Mehrschichtsysteme aus bis zu fünf Einzelzellen vorgenommen. Die dabei ermittelten theoretischen Wirkungsgrade der multispektralen Solarzellen und idealen Bandlückenkombinationen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Zell Nr.	Bandlückenkombination [eV]	η_{max} [%]
1	1.34	33.54
2	1.60/0.94	45.32
3	1.90/1.36/0.94	51.32
4	1.98/1.46/1.05/0.70	54.70
5	2.12/1.64/1.27/0.99/0.70	57.19

Tabelle 2.1: Theoretische Effizienzen bei Dünnschicht-Solarzellen aus 1 bis 5 gestapelter Solarzellen. Die Werte mittels etaOpt für ein AM-1.5g-Spektrum bei einer Sonne und 300 K berechnet.

Der so berechnete theoretische Wirkungsgrad und die ideale Bandlückenenergie für eine einfache Solarzelle ist aus der Literatur wohlbekannt [26, 64, 147] und unterscheidet sich nicht von den hier berechneten Werten von η_{max} gleich 33 % und E_{gap} gleich 1.3 eV. Differenzierter stellt sich die Situation bei den Mehrschichtsystemen dar. Die Ergebnisse der Effizienzen und der Bandlückenenergien der Mehrschichtsysteme aus Tabelle 2.1 weichen durchaus von den Ergebnissen anderer Veröffentlichungen ab [53, 78, 148]. Eine Erklärung für die Abweichung der Ergebnisse aus Tabelle 2.1 zu den Ergebnissen anderer Autoren liegt bei der Verwendung unterschiedlicher Berechnungsmodelle zur Bestimmung der theoretischen Effizienzen [64]. Ein weiterer Unterschied dieser Arbeit zu den Berechnungen anderer Veröffentlichungen stellt das verwendete Sonnenspektrum dar. Historisch bedingt wird in den meisten Fällen zur Bestimmung der theoretischen Effizienz und der idealen Bandlückenkombination multispektraler Solarzellen das Sonnenspektrum für Konzentratorsolarzellen verwendet [26, 64, 147, 148]. Bei diesem Spektrum handelt es sich um ein AM-1.5d-Sonnenspektrum mit einer Intensität von 1000 Sonnen. Für die Berechnung des idealen Aufbaus einer Silizium-Dünnschicht-Solarzelle ist hingegen ein AM-1.5g-Sonnenspektrum bei einer Intensität von 1 Sonne zu

wählen. Ein Großteil der Abweichungen aus Tabelle 2.1 zu den Ergebnissen anderer Veröffentlichungen lässt sich alleine auf die unterschiedliche Verwendung dieser beiden Spektren bei der Berechnung zurück führen.

In Übereinstimmung mit der Literatur zeigt hingegen der Wirkungsgrad ein mit zunehmender Anzahl der Teilmzellen ansteigendes Verhalten [50]. Abbildung 2.2 stellt diese Zusammenhänge graphisch dar. Die in den weißen Rahmen angegebenen Prozentwerte beschreiben dabei den berechneten relativen Zuwachs der Effizienz bei einer Erweiterung der Dünnschicht-Solarzelle um eine weitere Teilmzelle. Wie theoretisch erwartet, nimmt der Effizienzzuwachs mit steigender Zellzahl exponentiell ab. Gleichzeitig steigt der technische Aufwand zur Herstellung solcher Solarzellen extrem an. Es ist daher eine Frage der Abwägung, ab welcher Schichtzahl der technische Mehraufwand und die damit verbundenen Kosten den Nutzen der höheren Wirkungsgrade überwiegen. In dieser Arbeit wurden die Grenze des Kosten-Nutzen-Aufwands jenseits der Triple-Dünnschicht-Solarzellen gesehen. Die relative Effizienzsteigerung von 13,2 % zwischen einer Tandem- und einer Triple-Solarzelle rechtfertigt den Mehraufwand noch nach eigener Auffassung. Daher wurden alle weiterführenden Untersuchungen in dieser Arbeit bis hin zu Triple-Solarzellen durchgeführt.

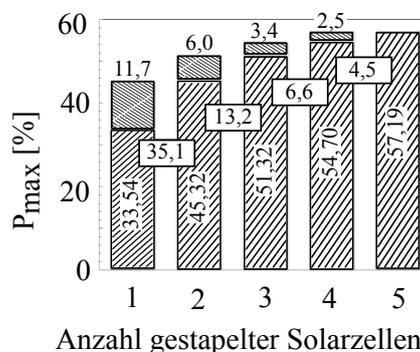


Abbildung 2.2: Graphische Darstellung der Entwicklung der theoretischen Wirkungsgrade von multispektralen Dünnschicht-Solarzellen durch Hinzufügen weiterer Schichten.

Das theoretische Verhalten der Effizienz η von Triple-Solarzellen in Abhängigkeit einer Variation der unterschiedlichen Bandlückenenergien der einzelnen Teilmzellen (E_{gap}^{top} , E_{gap}^{middle} , E_{gap}^{bottom}) zeigen die beiden Darstellungen aus Abbildung 2.3. Jede der Abbildungen stellt einen Schnitt durch die Ergebnismatrix der etaOpt-Simulation zur Bestimmung der Effizienz der Triple-Solarzelle in Form eines Höhenliniendiagramms dar. Die Höhenlinien entsprechen dabei der Effizienz der Triple-Solarzelle. Die beiden abgebildeten Punkte beschreiben die Bandlückenkombination des maximalen Wirkungsgrades. Bei beiden Höhenliniendiagrammen ist jeweils eine Bandlücke konstant und zwei Bandlücken variieren. Das in der linken Darstellung gezeigte Kreuz beschreibt eine Abweichung der Bandlücken um $\pm 0,15$ eV von der idealen Bandlückenkombination. Durch die Hilfe dieses Kreuzes lässt sich leicht erkennen, dass eine stärkere Abnahme des Wirkungsgrades η bei einer Kombination von Materialien zu hoher Bandlückenenergien auftritt, als durch die Kombination von Materialien mit zu niedrigen Bandlückenenergien. Darüber hinaus zeigt sich, dass eine Variation der Bandlücke in der Top-Zelle (Abbildung 2.3, X-Achse linke Darstellung) zu ausgeprägteren Veränderungen des Wirkungsgrades führt, als abweichende Bandlückenenergien bei tiefer liegenden Solarzellen (Abbildung 2.3 Y-Achse linke und X-, Y-Achsen rechte Darstellung).

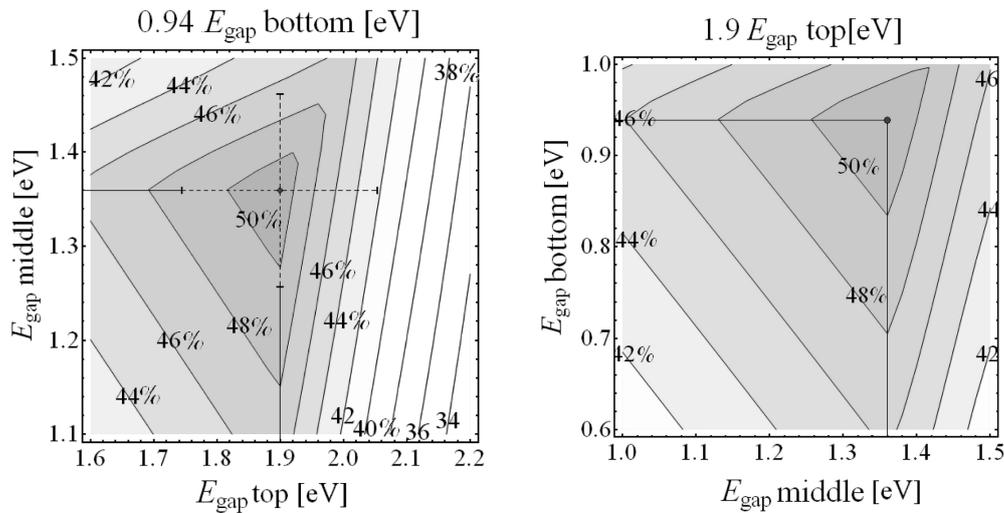


Abbildung 2.3: Topografische Darstellung von Zelleffizienzen einer Triple-Zelle aus etaOpt. Die Höhenliniendiagramme zeigen Schnitte durch die Ergebnismatrix der Simulation bei einer konstant gehaltenen (Überschrift) und zwei variablen Bandlückenenergien (Achsen). Die Markierung zeigt den Punkt maximaler Effizienz. Das eingezeichnete Kreuz in der linken Abbildung beschreibt Abweichungen von 0.15 eV von den idealen Bandlückenenergien.

Verantwortlich für dieses Verhalten ist das Strommatching der Solarzellen. Die bei einer schlechten Einstellung der Bandlückenenergien nicht mehr zueinander passenden Photoströme der einzelnen Solarzellen können über Teiltransparenzen¹ einzelner Zellen wieder aufeinander abgestimmt werden. Durch diese Maßnahme lassen sich die Verluste der Gesamteffizienzen minimieren. Im Falle zu groß gewählter Bandlücken ist dieser Korrekturmechanismus nur noch begrenzt umsetzbar. Bei Top-Zellen entfällt er völlig. Damit führen schon kleinste Abweichungen von der idealen Bandlückenkombination bei der Top-Zelle zu den beobachteten starken Effizienzeinbußen.

Resümee: Mit der Hilfe von etaOpt wurden die maximalen Effizienzen mit zugehöriger Bandlückenkombination materialunabhängig für multispektrale Solarzellen aus bis zu fünf Einzel-Solarzellen für ein AM-1.5g-Sonnenspektrum theoretisch berechnet. Infolge der berechneten Effizienzen und der Effizienzgewinne der unterschiedlichen Solarzellen wurde entschieden an der Entwicklung von Mehrschicht-Solarzellen aus bis zu drei Teilzellen zu arbeiten. Weiterhin ergab sich, dass bei der Überführung der optimalen Bandlückenkombinationen in eine Kombination aus realen Materialien, jene Materialien zu bevorzugen sind, welche Bandlückenenergien gleich oder kleiner der optimalen Bandlückenkombination aufweisen. Als ideale Bandlücken wurde für Tandem- und Triple-Solarzellen eine Bandlückenkombination von 1.60 eV/0.94 eV bzw. 1.90 eV/1.36 eV/0.94 eV berechnet.

¹ Unter Teiltransparenz versteht man die bewusste Reduzierung der Schichtdicke einer absorbierenden Schicht zur kontrollierten Transmission eines Teils des einfallenden Lichts.

2.2 Materialstudie

Für die experimentelle Herstellung einer optisch idealen multispektralen Solarzelle nach den Vorgaben aus Abschnitt 2.1 wurde eine Materialrecherche über die Halbleiter und Halbleiterlegierungen der IV-Hauptgruppe angefertigt. Bei der Recherche wurde besonders auf die Bandlückenenergien der einzelnen Materialien geachtet. Eine Aufstellung der gefundenen Materialien und ihrer Bandlücken ist in Tabelle 2.2 zu finden. Der Vergleich der dort aufgeführten Bandlückenenergien mit den Ergebnissen der optischen Simulation aus Tabelle 2.3 zeigt, dass für die Top-Solarzelle einer Tandem- und Triple-Struktur bereits ausgereifte Materialien, wie amorphes Silizium (a-Si:H) oder amorphes Silizium-Kohlenstoff (a-SiC:H) zur Verfügung stehen. Bei der Middle-Solarzelle bieten sich besonders die mikrokristallinen Germanium-Kohlenstoff- ($\mu\text{c-GeC:H}$) oder amorphe Silizium-Germanium-Schichten (a-SiGe:H) zur Herstellung an. In der Praxis eingesetzt werden allerdings vorwiegend die gut beherrschbaren amorphen (a-), nanokristallinen (nc-) und mikrokristallinen ($\mu\text{c-}$) Silizium-Verbindungen, sowie vereinzelt amorphe Silizium-Germanium Legierungen (a-SiGe:H) [8]. Die Bottom-Strukturen von multispektralen Dünnschicht-Solarzellen werden aktuell vorwiegend durch $\mu\text{c-Si:H}$, nc-Si:H und a-Si:H bzw. durch a-SiGe:H hergestellt [8]. Wie aus Tabelle 2.2 zu erkennen, liegen die Bandlücken dieser Materialien dabei jedoch geschlossen oberhalb des optischen Idealwertes von 0.94 eV. Die Verwendung dieser Materialien zur Herstellung von Bottom-Solarzellen ist daher stets mit optischen Verlusten verbunden. Um diese Verluste zu minimieren wird seit kurzem an der Einführung einer alternativen, mikrokristallinen Silizium-Germanium Legierung ($\mu\text{c-SiGe:H}$) als Absorber für Bottom-Solarzellen geforscht [5, 156–158]. Die aus optischer Sicht für Bottom-Solarzellen am besten geeigneten amorphen (a-) und mikrokristallinen Germanium Schichten ($\mu\text{c-Ge:H}$) blieben dagegen bisher noch völlig unberücksichtigt bei der Weiterentwicklung aktueller multispektraler Dünnschicht-Solarzellen.

Material	E_{gap} [eV]	Ref.
a-SiC	1.76-2.2	[149]
a-Si	1.5-1.8	[150]
a-SiGe	1.4-1.6	[151]
$\mu\text{c-GeC}$	1.06-1.46	[152]
a-Ge	0.95-1.2	[38]
c-Si	1.1	[150]
$\mu\text{c-Si}$	1.1	[150]
nc-Si	1.1	[153]
$\mu\text{c-Ge}$	1.06	[152]
$\mu\text{c-SiGe}$	0.7-1.1	[154]
c-Ge	0.67/0.79	[155]

Tabelle 2.2: Liste der bei Solarzellen nutzbaren Halbleiter der IV-Hauptgruppe und ihrer dokumentierten Bandlückenenergien.

Zelle	Tandem	Triple
Top	1.60 [eV]	1.90 [eV]
Middle	-	1.36 [eV]
Bottom	0.94 [eV]	0.94 [eV]

Tabelle 2.3: Ideale optische Bandlückenkombinationen nach etaOpt für eine multispektrale Tandem- und Triple-Solarzelle

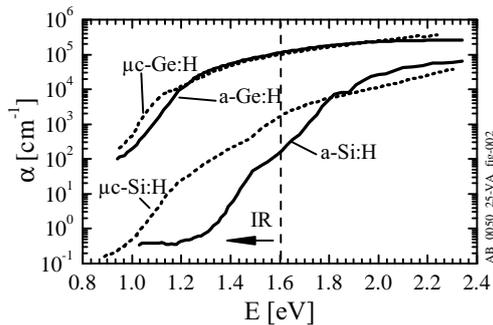


Abbildung 2.4: Absorptionsverhalten amorpher und mikrokrystalliner Silizium- und Germanium-Schichten. Unterhalb der eingezeichneten gestrichelten Linie befindet sich nach Definition der infraroten Spektralbereich.

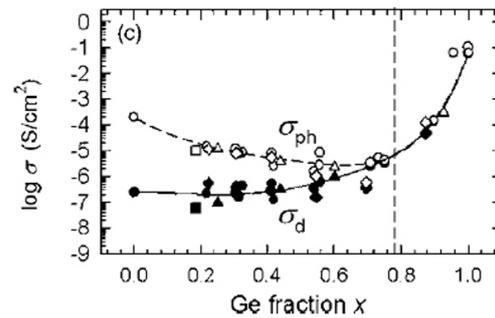


Abbildung 2.5: Dunkel- und Helleitfähigkeiten verschiedener $\mu\text{c-SiGe}$ Legierungen in Abhängigkeit der jeweiligen Germaniumkonzentrationen aus der Arbeit von Matsui [156].

Um aus der Liste der eben aufgeführten Materialien den geeignetsten Vertreter für die Herstellung einer optimalen Bottom-Solarzelle zu finden, wurden neben den reinen Bandlückenenergien von a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$, a-Ge:H, $\mu\text{c-Ge:H}$ und $\mu\text{c-SiGe:H}$ weitere Eigenschaften in die Bewertung der Materialien mit einbezogen. Betrachtet wurde hierzu die innere Struktur der jeweiligen Schichten, ihr Absorptionsverhalten und ihr elektrisches Verhalten.

Strukturelle Eigenschaften: Bei der Betrachtung der inneren Strukturen von Si:H und Ge:H zeigte sich, dass beide Materialgruppen ein ähnliches Keim- und Kornwachstum mit entsprechenden Schichteigenschaften in ihrer a- und μc -Phasen besitzen. So sind sowohl für a-Si:H als auch für a-Ge:H Urbachenergien von kleiner 50 meV und einer dazugehörigen Störstellenkonzentration von $N_{DOS} < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ in der Literatur zu finden [13, 14, 22]. Für $\mu\text{c-Si}$ sind Störstellenkonzentrationen von $N_{DOS}^{\mu\text{cSi}} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bis 10^{18} cm^{-3} belegt [159, 160]. Gleiches gilt auch für die Störstellenkonzentrationen der $\mu\text{c-SiGe:H}$ Legierungen. Die Legierungen erreichen ebenfalls Werte von $N_{DOS}^{\mu\text{cSiGe}} \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, je nach Grad des Ge-Anteils [159]. Allerdings weisen die $\mu\text{c-SiGe:H}$ -Verbindungen in Abhängigkeit ihres Ge-Anteils einen Wechsel der dominierenden Ladungsträgerkonzentration auf. So besitzen $\mu\text{c-SiGe:H}$ -Schichten mit einer kleinen Ge-Konzentration, ebenso wie reines Si:H, einen elektronendominierten Ladungstransport (n-Leitung). Mit zunehmenden Ge-Gehalt wandelt sich der Leitungsmechanismus zu einem Lochdominierten Ladungstransport (p-Leitung) um. Der Wechsel zwischen n- zur p-Leitung wurde dabei für Ge-Konzentration von ca. 80 % ermittelt [156]. Als Ursache für diesen Wechsel wird die Entstehung zusätzlicher Störstellen bei hoch legierten Schichten gesehen. Parallel zu dem Wechsel und der steigenden Störstellenkonzentration lässt sich ein Einbruch der Hell- zu Dunkelstromdichte mit zunehmenden Ge-Gehalt bei den $\mu\text{c-SiGe}$ -Legierungen beobachten (siehe Abbildung 2.5). Legierungen mit Ge-Anteilen von mehr als 20 % gelten infolge dieses Einbruchs als nicht mehr effizient für den Einsatz in Solarzellen [157]. Aus struktureller Sicht scheiden somit die $\mu\text{c-SiGe:H}$ -Verbindungen mit einem hohen Ge-Anteil für die Verwendung bei Bottom-Solarzellen aus.

Absorption: Der große Vorteil von Ge:H gegenüber Si:H zeigt sich bei einem Vergleich des Absorptionsverhaltens der beiden Materialien. In Abbildung 2.4 ist das Absorptionsverhalten von a-Si:H-, $\mu\text{c-Si:H}$ -, a-Ge:H- und $\mu\text{c-Ge:H}$ -Schichten über die Energie dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen, besitzt Ge:H ein deutlich ausgeprägteres und weiter in das infrarote Spektrum¹ hinein reichendes Absorptionsverhalten als Si:H. Im Infraroten ergeben sich auf diese Weise Unterschiede in der Absorption zwischen Si:H und Ge:H von teilweise über drei Größenordnungen. Da die Bottom-Solarzellen einer multispektralen Solarzelle darauf abzielen genau diesen infraroten Spektralbereich möglichst effektiv in elektrische Energie umzuwandeln, ist Ge:H aus optischer Sicht das geeignetere Material für die Herstellung von Bottom-Solarzellen.

Elektronische Materialeigenschaften: Im Unterschied zur Absorption zeigen die Si:H-Schichten ein besseres elektrisches Verhalten als Schichten aus Ge:H. Die Dunkelleitfähigkeiten von a-Ge:H-Schichten liegen bei Werten von $\sigma_{DL}^{aGe} = 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [38]. Vergleichbare Si:H Schichten weisen demgegenüber Werte von $\sigma_{DL}^{aSi} = 10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ für a-Si:H und $\sigma_{DL}^{\mu\text{cSi}} = 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ für $\mu\text{c-Si:H}$ auf [38, 161]. Die Dunkelleitfähigkeit der $\mu\text{c-SiGe:H}$ -Legierungen sind in Abbildung 2.5 über den Ge-Anteil aufgetragen und werden dort mit $\sigma_{DL}^{\mu\text{cSiGe}} = 10^{-7} ((\Omega \text{ cm})^{-1}$ für $\text{Ge} \leq 20 \%$, angegeben. Der aus der Dunkelleitfähigkeit folgende Dunkelstrom ist entsprechend für Si:H deutlich geringer als für Ge:H. Neben der kleineren Bandlücke besitzen die Ge:H-Schichten somit auch einen deutlich größeren Dunkelstrom. In Konsequenz bedeutet dies, dass die zu erwartenden offenen Klemmspannungen V_{OC} und der damit verbundenen Füllfaktor FF bei Ge:H-Solarzellen deutlich kleiner ausfallen wird, als bei Si:H-Solarzellen (siehe Gleichung (1.2) und Gleichung 1.7).

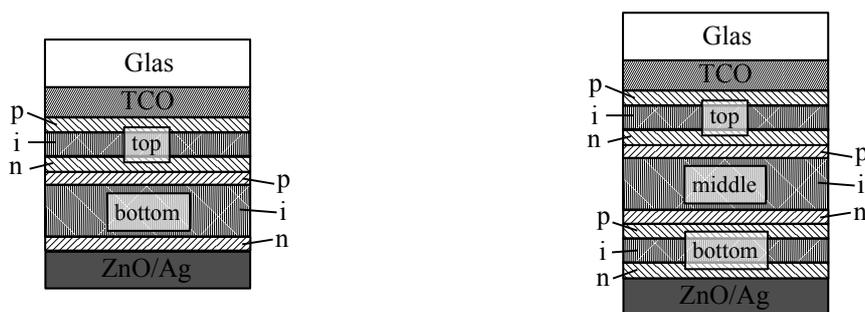
Nach Abwägung der strukturellen, optischen und elektrischen Materialeigenschaften stand die Entscheidung, Ge:H als ein alternatives Material zur Herstellung einer hocheffizienten Bottom-Solarzelle für multispektrale Dünnschicht-Solarzellen mit einer Si:H-Top-Struktur zu verwenden. Diese Entscheidung basiert unter Anderem auf bereits veröffentlichten Ergebnissen von a-SiGe:H-Legierungen. Für diese Legierungen ließ sich ein teilweiser Ausgleich des schlechteren elektrischen Verhaltens durch die Steigerung des Photostroms infolge eines verbesserten Absorptionsverhaltens nachweisen [74]. Die dargestellte hohe Infrarotempfindlichkeit von Ge:H führte zu der Annahme, den gleichen Effekt auch bei Bottom-Solarzellen aus Ge:H zu erhalten.

Ein weiteres Entscheidungskriterium für Ge:H ergab sich aus einer Betrachtung der Produktionskostensituation von multispektralen Silizium-Dünnschicht-Solarzellen. Der hohe Absorptionskoeffizient von Ge:H lässt darauf schließen, dass bereits sehr geringe Ge:H-Schichtdicken zur Herstellung hoch absorbierender Bottom-Solarzellen genügen, was eine deutliche Verringerung der Produktionszeiten und der zugehörigen Produktionskosten mit sich bringen würde.

¹ Der infrarote Spektralbereich beginnt nach allgemein gültiger Konvention ab einer Energie des Lichts von $E \leq 1.6 \text{ eV}$.

Zusammenfassung

Mittels des Shockley & Queisser-Modells erfolgte die Berechnung der theoretischen Wirkungsgrade und ihrer zugehörigen Bandlücken für multispektrale Solarzellen. Die Berechnungen fanden hierbei auf der Basis eines AM-1.5g-Sonnenspektrums bei 300 K für multispektrale Solarzellen aus bis zu fünf einzelnen Solarzellen statt. Durch die Betrachtung der Wirkungsgradabhängigkeiten der Solarzellen zeigte sich, dass Abweichungen der Bandlücken von der optisch idealen Bandlückenkombination zu unterschiedlichen Effizienzverlusten führen. Materialkombinationen mit zu großen Bandlücken rufen höhere Effizienzeinbußen hervor als Materialkombinationen mit zu klein gewählten Bandlücken. Die Ergebnisse der optischen Simulation dienten darüber hinaus als Grundlage einer Materialstudie. Der Zweck der Materialstudie lag in der Benennung der am besten geeigneten Halbleiter der IV-Hauptgruppe zur Herstellung einer optisch optimierten multispektralen Solarzelle. Im Zuge der Studie konnte gezeigt werden, dass bereits ausgereifte Materialien für die Herstellung der Top- und Middle-Solarzellen der Tandem- bzw. Triple-Struktur zur Verfügung stehen (siehe Abbildung 2.6). Für die Bottom-Solarzelle wurde als Material a-Ge:H bzw. $\mu\text{c-Ge:H}$ ausgewählt. Die Entscheidung für Ge:H erfolgte hierbei nach einem ausgiebigen Vergleich verschiedenster Materialeigenschaften von Ge:H, Si:H und SiGe:H. Am Ende dieses Prozesses entstanden die in Abbildung 2.6 gezeigten, als optimal erachteten Materialkombinationen. Infolge der Verwendung von reinen Ge:H als Absorber der Bottom-Solarzellen handelt es sich bei den in Abbildung 2.6 dargestellten multispektralen Dünnschicht-Solarzellen um eine völlig neue Art von multispektralen Solarzellen. Das durch die Arbeit ermittelte, hier vorgestellte multispektrale Solarzellen-Konzept konnte daher zum Patent angemeldet werden.



Material	E_{Gap}^{mat} [eV]	E_{Gap}^{ideal} [eV]
a-Si:H	1.5-1.8	1.60
a-/ $\mu\text{c-Ge:H}$	0.95-1.2/1.06	0.94

Material	E_{Gap}^{mat} [eV]	E_{Gap}^{ideal} [eV]
a-Si:H/a-SiC:H	1.5-1.8/1.76-2.2	1.90
a-SiGe:H/ $\mu\text{c-Si:H}$	1.4-1.6/1.1	1.34
a-/ $\mu\text{c-Ge:H}$	0.95-1.2/1.06	0.94

Abbildung 2.6: Darstellung der theoretisch idealen Bandlückenkombination für multispektrale Tandem- und Tripple-Solarzellen in Kombination mit den als optimal erachteten Halbleitern zur experimentellen Umsetzung. E_{Gap}^{mat} bezeichnet hierbei Bandlückenenergien der Materialien, E_{Gap}^{ideal} die optisch ideale Bandlückenenergie.

3 Machbarkeitsanalyse

Bei der bisherigen Entwicklung des Solarzellenkonzepts aus Kapitel 2 wurde ausschließlich das Shockley & Queisser-Modell und die theoretische Bandlückenenergie der unterschiedlichen Materialien verwendet. Real existierende Verlustmechanismen und weitergehende Materialeigenschaften wurden hingegen vollständig vernachlässigt. Erst durch eine Einbeziehung dieser Verluste in die Konzeptbetrachtung kann jedoch sichergestellt werden, dass es sich bei den erarbeiteten neuen Solarzellenkonzepten aus Abbildung 2.6 um eine sinnvolle Alternative zu den bisher üblichen multispektralen Silizium-Dünnschicht-Solarzellenkonzepten handelt. In diesem Kapitel wird die Einbeziehung der optoelektronischen Verlustmechanismen auf der Basis realer Materialdaten vorgenommen. Für die eingesetzten neuen Ge:H-Bottom-Solarzellen wird zusätzlich eine erste Abschätzung der von ihnen erreichbaren Effizienzen durchgeführt. Am Ende dieses Kapitels wird durch die Überprüfung des neuen Solarzellenkonzeptes mittels realer Materialdaten die Angabe eines exakten Bauplans für eine Triple-Solarzelle auf Basis der Elemente der IV-Hauptgruppe stehen. Dieser Bauplan dient darüber hinaus als Grundlage für einen Vergleich der Materialkosten zwischen den neuartigen Ge:H-Bottom-Solarzellen und den bisher üblichen $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottom-Solarzellen.

Die programmtechnische Umsetzung der Simulationen erfolgte in Zusammenarbeit mit Stefan Geißendörfer und Jürgen Lacombe. Die Versuchsplanung, die Auswahl der Parametersätze und Variationsgrößen sowie die Interpretation der Ergebnisse wurden eigenständig erbracht.

3.1 Optische Konzeptanalyse

Die optische Konzeptanalyse dient zur simulativen Darstellung der einzelnen Generationsströme der jeweiligen Teilzellen einer multispektralen Dünnschicht-Solarzelle. Besonders der Einfluss der Ge:H-Bottom-Solarzelle auf das Generationsverhalten der darüber liegenden Si:H-Teilzellen sowie der aus den Teilströmen resultierende Gesamtstrom der multispektralen Dünnschicht-Solarzelle sind bei der Analyse von großem Interesse. Im Ergebnis liefert die optische Konzeptanalyse eine auf realen Materialdaten beruhende simulative Abschätzung der anzustrebenden Schichtdicken aller Teilzellen einer multispektralen Stapel-Solarzelle. Angesichts der wesentlich höheren Anforderungen von Triple-Solarzellen an die optische Abstimmung ihrer Teilzellen findet in der kommenden Diskussion eine Beschränkung auf die

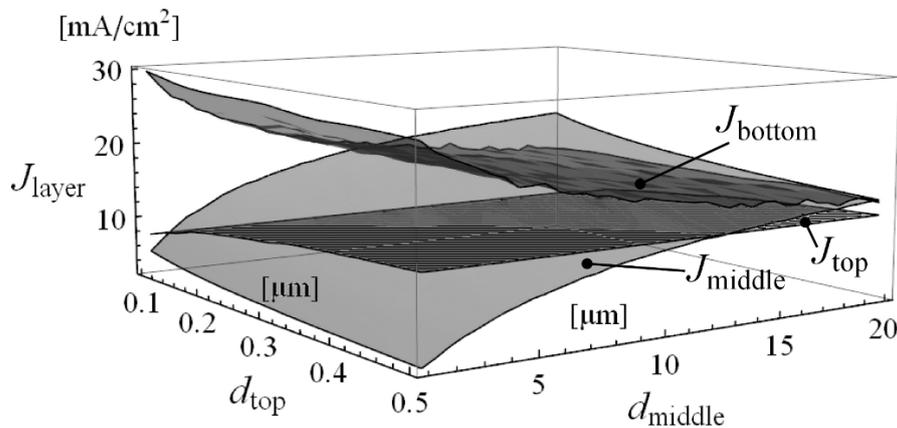


Abbildung 3.1: Darstellung der Generationsströme einer multispektralen Solarzelle bestehend aus drei Absorberschichten. Auf der Y-Achse finden sich die Generationsströme aufgetragen. Die X- und Z-Achse geben die Schichtdicken der Top- und Middle-Zellen wieder. Die Schichtdicke der Bottom-Zelle wurde mit $20 \mu\text{m}$ angenommen. Die schraffierte Ebene beschreibt den Generationsstrom der a-Si:H-Topzelle, die hellgraue Ebene den Strom der $\mu\text{c-Si:H}$ -Middlezelle und die dunkelgraue Ebene den resultierenden Generationsstrom der $\mu\text{c-Ge:H}$ -Bottomstruktur.

Untersuchung von Triple-Solarzellen statt. Die dabei erarbeiteten Zusammenhänge gelten im Grundsatz auch für Tandem-Solarzellen.

Der zur Konzeptanalyse verwendete simulative Aufbau der Triple-Solarzelle beruht auf der erarbeiteten Struktur von Abbildung 2.6 in Kombination mit dem Aufbau aktueller Tandem-Dünnschicht-Solarzellen [8]. Als Material für die Top-Zelle wurde a-Si:H gewählt. Für die Middle-Zelle wurde $\mu\text{c-Si:H}$ eingesetzt und die Bottom-Struktur wurde aus $\mu\text{c-Ge:H}$ gebildet. Die der Konzeptanalyse zugrunde liegenden Materialdaten wurden den Quellen [36, 127, 162] entnommen. Die eigentlichen optischen Simulationen erfolgten mit der Software Sentaurus TCAD. Das Programm benötigt zur Berechnung der Generationsraten der einzelnen Schichten die n-k-Werte und die exakten Schichtdicken der verwendeten Materialien. Elektrische Verluste werden in den Simulationen nicht berücksichtigt. Die berechneten elektrischen Ströme spiegeln folglich den maximalen Generationsstrom der Schichten wieder und sind nicht mit den verlustbelasteten, geringeren Photoströmen zu verwechseln.

In einer ersten Simulationsserie wurde die prinzipielle Limitierung des Generationsstroms einer Triple-Solarzelle in Folge der Verwendung von Ge:H als Bottomabsorber untersucht. Die Schichtdicke der Ge-Bottomsolarzelle wurde für diese Untersuchung mit $20 \mu\text{m}$ extrem dick angenommen. Durch die hohe Schichtdicke wurde sichergestellt, dass der Großteil des bis zur Bottom-Struktur transmittierten Lichts in der Bottom-Struktur zum Generationsstrom beiträgt. Die Schichtstärken der a-Si:H-Top- und $\mu\text{c-Si:H}$ -Middle-Struktur variierten in der Si-

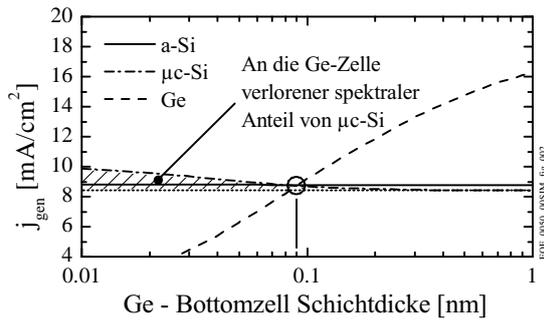


Abbildung 3.2: Simulierter Verlauf der einzelnen Generationsströme einer Triple-Solarzelle aus a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ und $\mu\text{c-Ge:H}$.

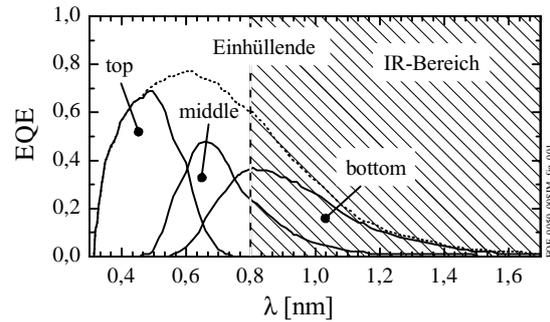


Abbildung 3.3: Simulierte EQE einer a-Si:H-; $\mu\text{c-Si:H}$ -; $\mu\text{c-Ge:H}$ -Triple-Zelle bei identischen Teilströmen (Punkt in Abbildung 3.2)

mulation zwischen $0.1\text{-}0.5\ \mu\text{m}$ bzw. $0.5\text{-}20\ \mu\text{m}$. Das Ergebnis dieser Simulation zeigt Abbildung 3.1. In der Abbildung nach oben aufgetragen, finden sich hierbei die berechneten, als Ebenen erscheinenden, Generationsströme der einzelnen Teilzellen in Abhängigkeit der unterschiedlichen Top- und Middle-Zell-Schichtdicken. Die beiden horizontalen Achsen geben die Schichtstärken der Top- und Middle-Solarzellen wieder. Wie aus dem Verlauf des Bottom-Generationsstroms (dunkelgrauen Ebenen) zu erkennen, existiert keine Schichtdicken-Konstellation, in der der Generationsstrom der Bottom-Solarzelle den kleinsten Wert der drei Teilzellen annimmt. Selbst in der Situation des extrem dicken Zellaufbaus mit einer $0.5\ \mu\text{m}$ dicken a-Si:H-Topzelle und einer $20\ \mu\text{m}$ dicken $\mu\text{c-Si:H}$ -Middlezelle ist es der $20\ \mu\text{m}$ starken $\mu\text{c-Ge:H}$ -Bottom-Struktur möglich, genügend Licht für einen ausreichenden Generationsstrom zu absorbieren. Eine prinzipielle Limitierung aufgrund der Verwendung von Ge als Bottomabsorber in Triple-Solarzellen kann somit ausgeschlossen werden¹.

Im Anschluss an die erste Simulation erfolgte eine Abschätzung der notwendigen Ge:H-Bottom-Schichtdicke zur Herstellung effizienter Dünnschicht-Triple-Solarzellen. Hierfür fand eine Variation der Schichtstärke der $\mu\text{c-Ge:H}$ -Bottom-Solarzelle im Bereich von $0.01\text{-}1\ \mu\text{m}$ bei konstant gehaltener Schichtstärke der Top- und Middle-Zelle statt. Die Schichtstärke der Top- und Middle-Zelle wurde in Anlehnung an gängige Tandem-Solarzellen mit $0.3\ \mu\text{m}$ (Top) und $2.0\ \mu\text{m}$ (Middle) angesetzt [163]. Abbildung 3.2 zeigt das Resultat dieser Simulation. Die Ordinate der Abbildung entspricht dabei dem Generationsstrom j_{gen} , während die Abszisse die logarithmische Bottom-Schichtdicke widerspiegelt. Bei der in der Abbildung dargestellten durchgezogenen Linie handelt es sich um den Generationsstrom der a-Si:H-Top-Zelle. Die strichpunktierte Kurve gibt den Verlauf der $\mu\text{c-Si:H}$ -Middle-Zelle und die gestrichelte Kurve den Generationsstrom der $\mu\text{c-Ge:H}$ -Bottom-Struktur wieder. Der markierte Schnittpunkt aller drei Kurven entspricht der gesuchten Situation eines identischen (gematchten) Generationsstroms der einzelnen Stapel-Solarzellen bei einer Bottom-Zell-Schichtdicke von ca. $0.09\ \mu\text{m}$.

¹ Bei dieser Aussage wurden die elektrischen Verlustmechanismen noch nicht berücksichtigt.

Ge:H Bottom-Zelle		
sehr dünn	gematcht	sehr dick
$j_{top} \approx j_{top}^{1D}$	$j_{top} \approx j_{top}^{1D}$	$j_{top} \approx j_{top}^{1D}$
$j_{middle} > j_{middle}^{1D}$	$j_{top} = j_{middle} = j_{bottom}$	$j_{middle} \approx j_{middle}^{1D}$
$j_{bottom} \approx 0$	$j_{top} = j_{middle} = j_{bottom}$	$j_{bottom} \gg 0$
Konkurrenz zwischen der Middle- und Bottom-Zelle um den grünen Spektralbereich		IR-Ausnutzung durch die Bottom-Zelle steigt immer weiter an

Tabelle 3.1: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Generationsströme j_{top} , j_{middle} , j_{bottom} bei einer sehr dünnen, gematchten und sehr dicken Ge:H-Bottom-Solarzelle der untersuchten Triple-Dünnschicht-Solarzelle. Die Schichtdicken der Top-Zelle und Middle-Zelle sind konstant gehalten.

Die in der Situation der gematchten Generationsströme herrschende EQE der Triple-Solarzelle und ihrer Teilzellen zeigt Abbildung 3.3. Dabei entspricht die punktierte Linie der EQE des gesamten Solarzell-Stapels und die durchgezogenen Linien den EQE Verläufen der einzelnen Teilzellen. Der schraffierte Bereich stellt den infraroten Anteil des Spektrums dar. Die in der Abbildung 3.3 zu erkennende Überschneidung der einzelnen EQEs verdeutlicht die gegenseitige Beeinflussung der Teilzellen untereinander und ist verantwortlich für den in Abbildung 3.2 dargestellten Verlauf der Generationsströme. Vereinfacht setzt sich der Generationsstrom hierbei aus zwei grundlegenden Bestandteilen zusammen.

- I Den im „ersten Lichtdurchgang“ in den Teilzelle hervorgerufenen Generationsstromanteil j^{1D}
- II Den durch „reflektiertes“ Licht hervorgerufenen Generationsstromanteil j^{ref}

Für den Generationsstrom der Top-Zelle entfällt der reflektierte Anteil annähernd vollständig, da jegliches von der Top-Zelle noch nutzbare transmittierte Licht von der Middle-Zelle bzw. der Bottom-Zelle absorbiert wird. Anders die Situation der $\mu\text{-Si:H}$ -Middle-Solarzelle. Ihr Generationsstrom setzt sich bei sehr dünn ausgelegten Ge:H-Bottom-Solarzellen sowohl aus einem direkten (j^{1D}) als auch aus einem reflektierten (j^{ref}) Anteil zusammen. Mit steigender Schichtstärke nimmt der reflektierte Anteil ab und der Generationsstrom läuft gegen j_{middle}^{1D} (siehe auch Tabelle 3.1). Da es sich bei der Bottom-Solarzelle um die letzte absorbierende Struktur vor dem Rückreflektor der multispektralen Solarzelle handelt, setzt sich ihr Generationsstrom j_{bottom} durchgängig aus beiden Anteilen (j_{bottom}^{1D} und j_{bottom}^{ref}) zusammen. Die Middle- und Bottom-Zelle konkurrieren entsprechend um den von der Middle-Zelle beim ersten Durchgang teilweise transmittierten, jedoch in einem zweiten Schichtdurchgang noch absorbierbaren Spektralanteil. Bei dem hier gewählten Zellaufbau handelt es sich nach Abbildung 3.3 dabei um den Wellenlängenbereich von ca. $0.7 \mu\text{m}$ bis $1.0 \mu\text{m}$. Der in diesem Wellenlängenbereich von der Middle-Zelle generierbare Strom entspricht ca. 1.2 mA/cm^2 und wurde aus der Differenz von j_{middle} bei sehr dünner und sehr dicker Ge:H Bottom-Schichtstärke ermittelt.

Neben der Konkurrenz der Middle-Zelle um den grünen und IR-Spektralanteil mit der Bottom-Struktur, konkurriert die mittlere Solarzelle ebenso um den hoch energetischen blau-grünen Spektralanteil von $0.3 \mu\text{m}^1$ bis $0.7 \mu\text{m}$ mit der Top-Solarzelle. Dabei weisen sowohl das a-Si:H der Top-Zelle, als auch das Ge:H der Bottom-Zelle ausgeprägteres Absorptionsverhalten als das $\mu\text{c-Si:H}$ der Middle-Zelle auf. Leichte Änderungen der Top-, als auch der Bottom-Schichtstärke führen entsprechend zu einer signifikanten Verringerung von j_{middle} , welche sich nur durch eine deutliche Erhöhung der Schichtdicke der Middle-Zelle wieder ausgleichen lässt. Entgegen der ursprünglichen Erwartung zeigt sich damit die $\mu\text{c-Si:H}$ -Middle-Zelle und nicht die Ge:H-Bottom-Struktur als der zu beachtende Schwachpunkt bei einer multispektralen Triple-Dünnschicht-Solarzelle. Die Ge:H-Struktur kann durch ihre bis weit in das Infrarote hineinragende Absorption schon bei geringen Schichtdicken genügend Ladungsträger generieren, um nicht limitierend auf den Stromfluss einer Triple-Struktur zu wirken.

Durch die Wahl höherer Schichtstärken der einzelnen Teilzellen oder auch durch die Verwendung lichtstreuender Strukturen lassen sich die in der Simulation berechneten Generationsströme weiter steigern. Für eine geschlossene Erhöhung des Generationsstroms der gesamten Triple-Solarzelle ist dabei eine einheitliche Steigerung aller Teilströme notwendig. Eine ausführliche Betrachtung der Mechanismen und Techniken wie z.B. Streuung in Mehrschichtsystemen, oder die Verwendung von Zwischenreflektoren, die eine solche Steigerung zur Folge haben, wurden in den Arbeiten von Berginski [106], Krc [12] und Santbergen [164] untersucht. Die durch die Simulation hier ermittelten 8.8 mA/cm^2 entsprechen somit nicht zwangsweise dem maximal erreichbaren Generationsstrom einer a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Ge:H}$ -Triple-Struktur. Inwieweit die Generationsströme noch gesteigert werden können, konnte im Rahmen der Arbeit jedoch nicht mehr untersucht werden.

Resümee: Das in Kapitel 2 erarbeitete theoretische Zellkonzept einer optisch optimierten Triple-Solarzelle wurde durch Einbeziehung aus der Literatur stammender Materialparameter und unter Berücksichtigung der optischen Verlustmechanismen simulativ abgebildet. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigten die Annahmen einer deutlich verbesserten Ausnutzung des infraroten Spektralbereichs in Folge der Verwendung von Ge:H als Material der Bottom-Solarzelle einer Triple-Struktur. Die dazu notwendige Schichtdicke der Ge:H-Bottom-Zelle entsprach in etwa 100 nm. Anhand der ebenfalls simulierten EQE der Triple-Solarzelle zeigte sich darüber hinaus, dass entgegen der anfänglichen Vermutungen, die $\mu\text{c-Si:H}$ -Middle-Zellen den Schwachpunkt bei einem dreistufigen multispektralen System mit Ge:H als Bottomabsorber darstellen. Die Problematik der $\mu\text{c-Si:H}$ -Middle-Solarzelle folgt dabei aus der starken Beeinflussung des Generationsstroms der Middle-Solarzelle durch die Top- und Bottom-Struktur bei einer Triple-Dünnschicht-Solarzelle aus a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Ge:H}$.

¹ Licht mit einer Wellenlänge kleiner $0.3 \mu\text{m}$ wird durch das üblicherweise verwendete Glassubstrat von Solarzellen absorbiert.

3.2 Elektrische Konzeptanalyse

Vor der Einbeziehung der elektronischen Materialeigenschaften in die Simulation, erfolgte eine Reduktion der Triple-Solarzelle auf ihre Bottomstruktur (siehe Abbildung 3.4). Diese Vorgehensweise diente dazu, den Rechenaufwand der Simulation zu reduzieren. Da es sich bei den Top- und Middle-Solarzellen um bereits intensiv untersuchte Dünnschicht-Systeme handelt, findet sich in der Literatur eine Vielzahl hinreichender Beschreibungen des elektronischen Verhaltens dieser Solarzellen [22, 37]. Eine umfassende Simulation der Triple-Struktur ließ an diesem Punkt der Optimierung daher keinerlei Vorteile erkennen. Die elektrische Konzeptanalyse beschränkt sich im kommenden somit rein auf eine Betrachtung des elektronischen Verhaltens der neuartigen Ge:H-Bottom-Strukturen unter Verwendung literaturgestützter Materialdaten. Speziell die Bestimmung des optimalen Solarzellen-Aufbaus zur Maximierung des Photostroms (maximale Abfuhr der Generationsströme aus dem Zell-Stapel) ist bei der Analyse dabei von besonderem Interesse.

Für die Untersuchung zum optimierten Solarzellen-Aufbau wurden die beiden in Abbildung 3.4 dargestellten unterschiedliche Zellaufbauten mit Hilfe von Sentaurus TCAD betrachtet. Der Obere der beiden Aufbauten besteht dabei aus einer 25 nm dicken p- und 35 nm dicken n-dotierten a-Si:H-Schicht, die eine 90 nm starke intrinsische (i) Ge:H-Schicht einschließen (Mischzelle). Bei der unteren der beiden abgebildeten Bottom-Solarzellen handelt es sich um eine vollständig aus Ge:H aufgebauten Struktur mit einer ebenfalls 35 nm starken p-, 90 nm

dicken i- und 35 nm starken n-Schicht. Zur Bestimmung der Generationsströme der beiden Bottom-Solarzellen dienten die optischen Simulationen der optischen Konzeptanalyse des vorherigen Abschnittes. Die der elektrischen Simulation zugrunde liegenden Materialdaten der i-Ge:H-Schichten entsprechen einer Ladungsträgerlebensdauer von $\tau = 10^{-9}$ s [14], einer Mobilitätsbandlücke¹ von 0.8 eV, einer Elektronenmobilität von $\mu_e = 1$ cm²/Vs, sowie einer Lochmobilität von $\mu_h = 0.1$ cm²/Vs [165]. Für die Dotierschichten wurden eine Dotierkonzentration von 3×10^{18} cm⁻³, eine Mobilitätsbandlückenenergie von 0.8 eV für Ge:H und von 1.75 eV für Si:H angenommen. Die energetische Position der Anknüpfungspunkte der Bandstruktur folgt aus den Austrittsarbeiten der beiden Materialien [166, 167].

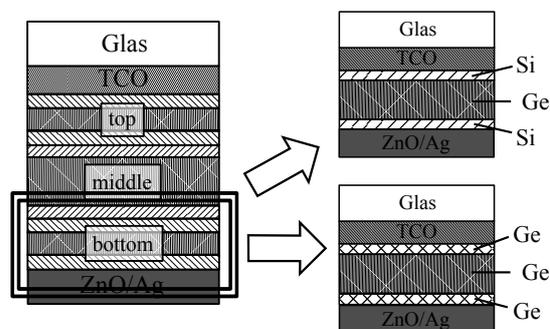


Abbildung 3.4: Reduktion der Triplezellen auf ihre Bottomstruktur zur Durchführung der elektrischen Simulationen, sowie die Darstellung der beiden in der Simulation verwendeten und im Text näher beschriebenen Zellaufbauten.

¹ Die Mobilitätsbandlücke beschreibt den energetischen Abstand der ausgedehnten leitenden Zustände zwischen dem Valenz und Leitungsband eines Halbleiters. Innerhalb der Bandlücke finden sich die lokalisierten nicht leitenden Zustände. Bei der später vorgenommen Verschiebung, Aufweitung der Mobilitätsbandlücke werden die Zustandsdichten der leitenden und nicht leitenden Zustände entsprechend angepasst.

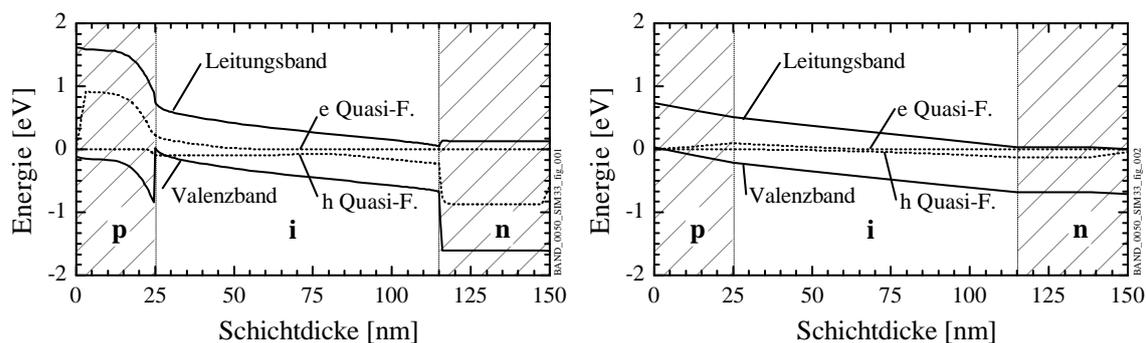


Abbildung 3.5: Simulativ ermittelte Banddiagramme einer aus Si:H und Ge:H (p(a-Si)/i(μc-Ge)/n(a-Si)) aufgebauten gemischten Bottom-Zelle (links) und einer rein aus Ge:H (p(μc-Ge)/i(μc-Ge)/n(μc-Ge)) zusammengesetzten Bottom-Solarzelle.

Abbildung 3.5 zeigt die mittels der Materialannahmen gefundenen Bandverläufe über den Querschnitt der jeweiligen Bottom-Solarzellen im Kurzschlussfall ($J_{sc} = 0$) unter Beleuchtung. Tabelle 3.2 beinhaltet die dazugehörigen elektrischen Kennwerte. Links dargestellt in Abbildung 3.5 ist das Bandschema der SiGe-Mischzelle, rechts die Ergebnisse des reinen Ge-Solarzellenaufbaus. Die Ordinaten der Graphen entsprechen der relativen Energie bezogen auf die Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der Bottom-Solarzelle. Den Abszissen der beiden Graphen ist die Ortsausdehnung des Querschnitts der Zellen zugeordnet.

Wie aus Abbildung 3.5 zu erkennen, zeigt der Bandverlauf der Mischzellen eine ausgeprägte Barriere am p/i-Heteroübergang des Valenzbandes. Der Ursprung dieser Barriere ist in den unterschiedlichen Bandlückenenergien der aneinander grenzenden Si:H- und Ge:H-Verbindungen zu suchen. Als Folge der Barriere tritt ein stark geminderter Lochtransport über den Kontakt in Kombination mit einer ausgeprägten Grenzflächenaufladung in Erscheinung. Wie im Theorieteil der Arbeit dargelegt, wirken sich die Grenzflächenaufladungen negativ auf den ladungstrennenden Potentialgradienten aus [15]. Die durch den Potentialgradienten hervorgerufene Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus, die Ausprägung von V_{oc} und des Füllfaktors, sowie die Höhe des Photostroms der Solarzelle sind direkt mit der Höhe der Grenzflächenaufladungen verknüpft (siehe Abschnitt 1.2.2; Abschnitt 1.2.3). Besonders der durch

	Si:H/Ge:H/Si:H Misch-Zelle	reine Ge:H Zelle
V_{oc}	305 mV	160 mV
J_{sc}	0.45 mA/cm ²	9.40 mA/cm ²
FF	60,0 %	50.5 %
η	0.08 %	0.76 %

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung der simulierten Kenngrößen einer rein aus Ge:H aufgebauten Bottom-Solarzelle und einer aus Si:H und Ge:H aufgebauten Bottom-Solarzelle.

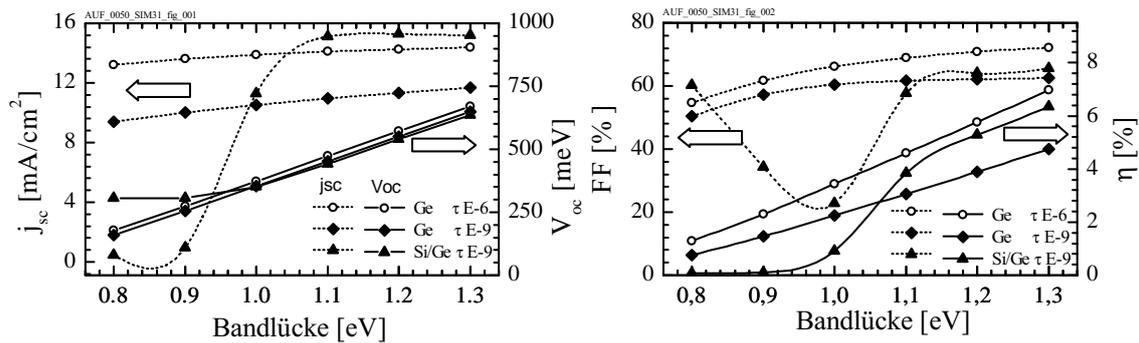


Abbildung 3.6: IV-Charakteristika der gemischten (▲) und reinen (◆) Bottom-Solarzelle in Abhängigkeit der elektrischen Bandlückenenergie der intrinsischen Ge:H-Schicht. Ergänzend wurde das Verhalten der elektrischen Kenngrößen einer defektarmen reinen Ge-Zelle mit erhöhter Ladungsträger-Lebensdauern ○ ($10^{-6}s$) in die Betrachtung zum Vergleich mit aufgenommen.

die Aufladungen verursachte Einbruch des Photostroms führt hierbei zu einer deutlichen Verschlechterung des Wirkungsgrades der Mischzelle, verglichen mit den Wirkungsgraden der in Abbildung 3.5 rechts dargestellten barrierefreien reinen Ge:H-Solarzelle (siehe Tabelle 3.2).

Als größter Nachteil der aus reinen Ge:H aufgebauten Bottom-Strukturen ist die Reduzierung von V_{oc} und des Füllfaktors FF in Folge der geringen Fermi-Differenz der dotierten Ge:H Schichten zu sehen. Trotz des damit verbundenen geringeren Potentialgradienten über die intrinsische Ge:H-Schicht zeigt der reine Ge:H-Zellaufbau eine deutlich höhere Photostromdichte und einen um den Faktor zehn höheren theoretischen Wirkungsgrad von 0.76 % (siehe Tabelle 3.2).

Die optoelektronischen Photostromdichten beider Bottom-Solarzellen liegen mit 0.45 mA/cm^2 bzw. 9.4 mA/cm^2 deutlich unter der Generationsstromdichte von ca. 20 mA/cm^2 , der rein optischen Simulation der beiden Bottom-Solarzellen. Offenkundig verhindern hohe elektronische Rekombinationsverluste die Entstehung der erwarteten Photostromdichten der Bottom-Solarzelle von deutlich über 15 mA/cm^2 . Um den Einfluss der Mobilitätsbandlücke der Ge:H-Schichten auf das elektronische Verhalten der Bottom-Solarzellen einordnen zu können, erfolgte eine weitere optoelektronische Simulationsserie. Für diese Simulationsserie wurde, in Anlehnung an die Aussagen von R. A. Street¹ und die Beobachtungen bzw. Aussagen von Hamma [168] und Chopra [169], ein virtuelles Ge:H mit unverändertem optischen Absorptionsverhalten bei einer variablen Energie der Mobilitätsbandlücke ($0.8 \text{ eV} \leq E_{gap}^{i-Ge} \leq 1.3 \text{ eV}$ in Abhängigkeit z.B. der Kristallinität der Schichten) für beide Dünnschicht-Zellen (reine Ge-Zelle (◆); Mischzelle (▲)) eingeführt. Zusätzlich wurde für einen weiteren Vergleich das Verhalten einer reinen Ge:H-Bottom-Solarzelle, bestehend aus virtuellen Ge:H-Schichten mit einer geringeren Rekombinationsrate ($\tau = 10^{-6} \text{ s}$) in die Simulation mit aufgenommen (○). Die

¹ „The energy of the mobility edge within the band depends on the degree of the disorder and is typically 0.1-0.5 eV from the band edge in all amorphous semiconductors“ [22]

durch Variation der Mobilitätsbandlückenenergie berechneten Kenngrößen der drei Bottom-Solarzellen sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Während die Abszisse der beiden Graphen die Mobilitätsbandlückenenergie der Ge:H-Schichten beschreibt, sind über die vier Ordinaten jeweils eine der Solarzellen-Kenngrößen aufgetragen.

Durch die Annahme einer niedrigeren Rekombinationsrate von $\tau = 10^{-6}$ s statt der ursprünglichen Rekombinationsrate von $\tau = 10^{-9}$ s, ergibt sich bei $E_{gap} = 0.8$ eV eine leichte Verbesserung des Photostroms von 9 mA/cm^2 auf 13 mA/cm^2 bei annähernd konstantem V_{OC} . Der Wirkungsgrad steigt somit leicht von 0.78% auf 1.3% an. Wesentlich deutlicher wirkten sich die Variationen der Mobilitätsbandlücke der Ge:H-Schichten auf die Kenngrößenentwicklungen der Bottom-Solarzellen aus, wie sie experimentell z.B. durch eine Abflachung der Bandausläufer im Zuge einer erhöhte Defektabsättigung durch eine effektivere H-Absättigung [170] im Ge:H erreichen lässt [22]. Besonders auffällig ist die Entwicklung der Photostromdichte der Mischzelle bei Erreichen einer Ge:H-Mobilitätsbandlücke von $E_{gap} \approx 1$ eV. Bei dieser Energie zeigen j_{sc} und η einen fast sprunghaften Anstieg infolge des einsetzenden Transportes am p/i-Heteroübergang und dem damit verbundenen Abbau des internen Gegenfeldes. Der Abbau des Gegenfeldes führt neben der Erhöhung der Grenzflächentransporte auch zu einer deutlichen Steigerung der Ladungstrennung¹ über die gesamte i-Schicht, was eine Steigerung des Photostroms von 0.45 mA/cm^2 auf annähernd 16 mA/cm^2 mit sich bringt.

Die Entwicklung der Photostromdichte der beiden reinen Ge:H-Bottom-Solarzellen zeigt sich dem gegenüber weniger dramatisch. Da bei den reinen Ge:H-Solarzellen von Anfang an keine Barrieren den Stromtransport beeinträchtigten, ergibt sich bei ihnen ein stetiger Anstieg von j_{sc} mit zunehmender Mobilitätsbandlücke. Der Anstieg von j_{sc} beruht dabei vor allem auf einer verbesserten Ladungstrennung in Kombination mit einer Verringerung der elektrischen Rekombinationsverluste.

Wie j_{sc} offenbart auch der Verlauf von V_{oc} der Mischzelle (\blacktriangle) eine deutliche Änderung bei Variation der Mobilitätsbandlücke. Der anfänglich konstante Wert von V_{oc} der Mischzelle steigt bei Erreichen der Mobilitätsbandlücke von ca. 1 eV linear an. Gleichzeitig schwinden die Unterschiede zwischen dem V_{oc} der unterschiedlichen Bottom-Solarzellen, so dass die einzelnen Kurven überlappen. Die Entwicklung der V_{oc} -Werte beruht dabei auf der Erhöhung der Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung innerhalb der intrinsischen Ge:H Schichten der einzelnen Bottom-Solarzellen. Abbildung 3.6 lässt dabei deutlich erkennen, dass die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus ab einer Mobilitätsbandlücke des Ge:H von ca. 1 eV bei beiden Zellaufbauten gleich ausfällt.

Als fehlerhaft ist der in Abbildung 3.6 gezeigte Verlauf des Füllfaktors der Mischzellen im Bereich $E_{gap} \ll 1.0$ eV zu bewerten. Der dargestellte Einbruch des Füllfaktors resultiert rein auf Rundungsfehlern der Simulation. Verantwortlich für die Rundungsfehler zeigen sich dabei vor allem die extrem kleinen Photoströme der Mischzelle bei kleinen Mobilitätsbandlücken. Der

¹ Unter Ladungstrennung wird in dieser Arbeit nicht die Aufspaltung, generierte Exzitonen in freie Ladungsträger verstanden, sondern der Abtransport der bereits getrennten Ladungen aus der Absorberschicht.

korrekte Verlauf des Füllfaktors sollte eher dem Verlauf des Füllfaktors der reinen Ge:H Solarzellen entsprechen. Dieser zeigt eine leichte Zunahme von FF mit steigendem E_{gap} aufgrund der ausgeprägteren Feldgradienten bei hohen Werten von E_{gap} .

Resümee: Die in Abbildung 3.6 erkennbare Effizienzsteigerung der Mischzellen bei $E_{gap} \approx 1$ eV ist das Ergebnis der Kombination der Steigerung von V_{oc} und j_{sc} , wobei die Erhöhung von j_{sc} , aufgrund des Abbaus der Barriere am Heteroübergang, den größeren Beitrag zur Effizienzerhöhung liefert. Anders ist die Situation der rein aus Ge:H aufgebauten Bottom-Solarzellen. Sie weisen auch bei niedrigen Mobilitätsbandlücken eine hohe Photostromdichte auf, die mit zunehmender Mobilitätsbandlücke nur moderat zunimmt. Die in Abbildung 3.6 dargestellte Effizienzsteigerung der reinen Ge:H-Bottom-Solarzellen gründet sich daher hauptsächlich auf die Zuwächse von V_{oc} bei steigendem E_{gap} .

Darüber hinaus zeigten die opto-elektronischen Simulationen, dass in der Situation einer ca. 100 nm starken Absorberschicht aus Ge:H mit einer Bandlückenenergie von $E_{gap} \leq 1.0$ eV ein reiner Ge:H Zellaufbau zu bevorzugen ist. Die durch diesen Aufbau vermiedene Barriere am Heteroübergang, speziell am p/i-Übergang, ermöglicht eine deutlich bessere Ladungstrennung als bei den Vergleichszellen mit a-Si:H-Dotierschichten. Die für die reinen Ge:H Bottom-Zelle berechneten Wirkungsgrade ergaben eine Effizienzen von $\eta = 2\%$ bzw. 3.5% bei einem $E_{gap} \leq 1$ eV. Für intrinsische Ge:H-Absorberschichten mit Bandlückenenergie $E_{gap} \geq 1.0$ eV stellt hingegen die Mischzelle den zu bevorzugenden Solarzellenaufbau dar. Die ausgeprägtere Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus dieser Solarzelle führt zu einem höheren Ladungstransport innerhalb der intrinsischen Ge:H-Schicht. Entsprechend wurde für Mischzellen mit einer 100 nm dicken i-Ge:H-Schicht und einer Mobilitätsbandlückenenergie von $E_{gap} \approx 1.1$ eV eine Effizienz von $\eta = 4\%$ ermittelt.

3.3 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Im Unterschied zu Silizium, das als zweithäufigstes Element einen Anteil von 25.5 % an der Erdmasse besitzt, kommt Germanium mit einem Anteil von 5.6 ppm erst an 56-Stelle [171]. Entsprechend unterschiedlich sind die Rohstoffkosten beider Materialien. So kostet 1 kg Silan (SiH_4) 60 \$/kg, wohingegen German (GeH_4) mit 2000 \$/kg in etwa dem 33-fachen Investitionsvolumen entspricht¹. Es stellt sich damit die Frage, inwieweit das Konzept einer auf Ge:H basierenden Bottom-Solarzelle hinsichtlich seiner großtechnischen Umsetzbarkeit eine ernstzunehmende Relevanz besitzt. Zur Klärung dieser Frage wurde eine Kostenabschätzung des Materialverbrauchs einer 100 nm dicken Ge:H-Bottom-Solarzelle und einer damit vergleichbaren 1.5 μm starken $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottom-Solarzelle erstellt. Die für die Herstellung der Ge:H Solarzelle angesetzten Flüsse, beruhen dabei auf den gemessenen Gasverbräuchen aus dieser Arbeit (siehe Tabelle 5.1). Die angegebenen Flüsse der $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen wurden aus den Rezeptdaten von T. Kilper [172] entnommen. Auf Basis dieser Werte ergab sich folgende Kostenüberschlagsrechnung:

$$\begin{aligned} \xRightarrow{Si} & \text{Fluss für } 1\mu\text{m } \mu\text{c-Si:H} \text{ auf } 1\text{ m}^2 = 300 \text{ sccm } SiH_4 \\ \xRightarrow{Ge} & \text{Fluss für } 1\mu\text{m x-Ge:H} \text{ auf } 1\text{ m}^2 = 44 \text{ sccm } GeH_4 \\ \\ \xRightarrow{Si} & \text{Wachstum von } 0.32 \text{ nm/s} \rightarrow \text{ca. } 52 \text{ min für } 1\mu\text{m} \\ \xRightarrow{Ge} & \text{Wachstum von } 0.25 \text{ nm/s} \rightarrow \text{ca. } 67 \text{ min für } 1\mu\text{m} \\ \\ \xRightarrow{Si} & \text{Gasverbrauch } 52 \text{ min} \times 300 \text{ sccm} = 15\,600 \text{ cm}^3 \\ \xRightarrow{Ge} & \text{Gasverbrauch } 67 \text{ min} \times 44 \text{ sccm} = 2\,950 \text{ cm}^3 \\ \\ \xRightarrow{Si} & \text{Bei } 1\text{ m}^3 SiH_4 = 1.35 \text{ kg} \rightarrow 15\,600 \text{ cm}^3 = 21 SiH_4 \text{ g}/\mu\text{m} \\ \xRightarrow{Ge} & \text{Bei } 1\text{ m}^3 GeH_4 = 2.96 \text{ kg} \rightarrow 2\,950 \text{ cm}^3 = 8.7 GeH_4 \text{ g}/\mu\text{m} \\ \\ \xRightarrow{Si} & \text{Mit } 60 \text{ $/kg } SiH_4 \rightarrow 1.26 \text{ $}/\mu\text{m } \mu\text{c-Si:H} \\ \xRightarrow{Ge} & \text{Mit } 2000 \text{ $/kg } GeH_4 \rightarrow 17.4 \text{ $}/\mu\text{m-Ge:H} \\ \\ \xRightarrow{Si} & 1.5 \mu\text{m dicke Si:H-Zelle} \rightarrow 1.90 \text{ $}/\text{m}^2 \text{ bei } 78 \text{ min Produktionszeit} \\ \xRightarrow{Ge} & 100 \text{ nm dicke Ge-Zelle} \rightarrow 1.74 \text{ $}/\text{m}^2 \text{ bei } 6.7 \text{ min Produktionszeit} \end{aligned}$$

Die Abschätzung führt damit zu einem vergleichbaren Kostenaufwand der Materialien der Ge:H- bzw. $\mu\text{c-Si:H}$ -Bottom-Solarzellen. Im Gegensatz zu den Materialkosten unterscheidet sich hingegen der zeitliche Produktionsaufwand der beiden Bottom-Solarzellen deutlich voneinander. Während die $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen eine Abscheidedauer von ca. 78 min benötigen, ist die Herstellung der Ge:H-Zellen nach bereits ca. 7 min abgeschlossen. Unter Berücksichtigung dieser Zeitersparnis stellen die Ge:H-Bottom-Strukturen auch aus wirtschaftlicher Sicht eine interessante Alternative zu den bisherigen Konzepten dar.

¹ Preise Lind AG, stand Oktober 2012

Zusammenfassung

Auf Basis literaturgestützter Materialdaten wurden die in Kapitel 2 erarbeiteten Dünnschicht-Solarzellenkonzepte auf ihre technische Umsetzbarkeit hin überprüft. Hierzu erfolgten verschiedenste optoelektronische Simulationen. Diese Simulationen ermöglichten es, im Vorfeld erster experimenteller Versuchsserien, wichtige Kenngrößen und Verhaltensweisen abzuschätzen. Dabei wurde speziell die optimale Umsetzung einer Bottom-Solarzelle aus Ge:H betrachtet. Es zeigte sich, dass aus optischer Sicht bereits Schichtdicken von ca. 100 nm bei den Ge:H-Bottom-Solarzellen genügen um hocheffiziente multispektrale Dünnschicht-Solarzellen zu erhalten. Durch Einbeziehung der elektronischen Zusammenhänge in die ursprünglich rein optische Simulation, erfolgte eine erste Berechnung der Kenngrößen und Wirkungsgrade der neuartigen Ge:H-Bottom-Solarzellen. Dabei ergaben sich Wirkungsgrade von 3 % bis 4 %, bei einem V_{oc} von 400 mV und einem j_{sc} von 11.7 bzw. 14.4 mA/cm². Die optimierten Wirkungsgrade der optoelektronischen Simulation wurden dabei für Mobilitätsbandlücken größer 1.0 eV, aber unverändertem komplexen Brechungsindex der Ge:H-Schichten gefunden. Aus den optoelektronischen Simulationen ergab sich darüber hinaus ein Bild der zu bevorzugenden Bauweise der Bottom-Solarzellen. In der Situation einer Mobilitätsbandlücke des Ge:H von $E_{gap} \leq 1.0$ eV stellen die rein aus Ge:H aufgebauten Bottom-Solarzellen den zu wählenden Zellaufbau dar. Ab einer Ge:H-Mobilitätsbandlücke von $E_{gap} \geq 1$ eV ist ein gemischter Aufbau aus dotierten Si:H und intrinsischen Ge:H zu bevorzugen.

Eine abschließende Kostenrechnung konnte in Ergänzung zu den technischen Vorteilen auch den wirtschaftlichen Nutzen des neuen Solarzellenkonzepts belegen. Aufgrund der geringen Schichtdicken der Ge:H Zellen, ergibt sich aus der Kostenrechnung eine Produktionszeiterparnis von bis zu 90 % bei vergleichbarem Materialikostenaufwand.

4 Schichtentwicklung

Im Verlauf der optoelektronischen Simulationen des letzten Kapitels erfolgte die Einführung einer virtuellen Ge:H-Schicht. Erst die Verwendung dieser virtuellen Schicht in der Simulation führte zu Wirkungsgraden der Ge:H-Dünnschicht-Bottom-Solarzellen von $\eta = 3.0\%$ bis 4% . Die Eigenschaften der virtuellen Ge:H-Schichten setzten sich dabei aus den n-k-Daten einer realen $\mu\text{-Ge:H}$ -Probe mit einer Bandlücke von 1.06 eV [127] und einer simulativ ermittelten Mobilitätsbandlücke von $E_{gap} \geq 1.0\text{ eV}$ zusammen.

Da sich diese Materialeigenschaften der virtuellen Ge:H-Schichten im Rahmen der Größen realer a-Ge:H-Schichten bewegen, wurde der Versuch unternommen, das simulativ ermittelte Ge:H experimentell herzustellen. Die hierzu erforderliche Materialentwicklung, die Charakterisierung, sowie ein breit angelegter Vergleich der Materialeigenschaften der experimentell erhaltenen Ge:H-Schichten mit den Ergebnissen anderer Autoren, stellt den Inhalt dieses Kapitels dar. An seinem Ende soll die Entwicklung eines vollständigen Satzes intrinsischer und dotierter Ge:H-Schichten stehen, so dass die Abscheidung einer ersten Ge:H-Bottom-Solarzelle nach dem Vorbild der Simulationen möglich ist.

4.1 Phasenübergang

Für die Entwicklung der Ge:H-Verbindung mit einer hohen Mobilitätsbandlücke und einer guten Absorption, erfolgte in weiten Bereichen ein Rückgriff auf die Erfahrungen bei der Herstellung von a-Si:H und $\mu\text{-Si:H}$. Hierbei zeigte sich, dass die für Solarzellen besonders gut geeigneten Schichten i.R. nahe dem Phasenübergang der amorphen zur mikrokristallinen Phase zu finden sind [41–46]. Schichten in diesem Bereich des Phasenübergangs weisen entsprechende Ramankristallinitäten (ϕ_C^{RS}) von ca. 60% - 70% auf.

Zur Herstellung von Ge:H wurde ein PECVD-Clustertool eingesetzt. Der Vorteil der PECVD-Technologie liegt dabei in der Möglichkeit der Prozessierung fließender Phasenübergänge durch eine Variation der Prozessparameter aus Tabelle 4.1. Um die Vielzahl der möglichen Variationen einzuschränken, wurden die Prozessgrößen (1)-(5) in dieser Arbeit konstant gehalten. Variiert wurden ausschließlich das Gasgemisch/Germankonzentration (GC) (7) und der Gesamtgasfluss (FL) (8) nach dem Vorbild von Mai [45] und Chowdhury [178]. Die Werte der

Gr.	Prozessgröße	Quelle	experimentell gewählter Wert	nach.
(1)	RF-Frequenz	[80]	13.57 MHz	fix.
(2)	Elektrodenabstand	[36]	16 mm	[173] & hom.
(3)	Druck	[36, 174]	1.6 mbar	[173, 175, 176] & hom.
(4)	Leistung	[80]	30 W	[29, 127, 177]
(5)	Temperatur	[36, 74, 80]	220 °C	[74]
(6)	Substrat	[80]	Corning7059, <100> Si-Waver	
(7)	Gasgemisch	[36, 80]	0.2 - 9 %	var.
(8)	Gasfluss	[36, 80]	10-1100 sccm	var.

Tabelle 4.1: Auflistung der im PECVD-Prozess zugänglichen Größen zur Einstellung der abgeschiedenen Ge:H Schichtphase. Die Größen (1)-(5) blieben über alle Abscheidungen hin unverändert. (7)-(8) wurden zur Schichtentwicklung variiert.

restlichen Prozessgrößen ergaben sich zum einen aus den baulichen Gegebenheiten des verwendeten Cluster-Tools, zum anderen wurden sie aus weiteren Arbeiten abgeleitet. So ist die verwendete RF-Frequenz von 13.57 MHz dem eingebauten RF-Generator am Cluster-Tool geschuldet. Die Wahl der Temperatur erfolgte mit Blick auf die Ergebnisse von Lundszen [74], der bei a-Ge:H bei einer Temperatur von $T=200-240$ °C eine minimale Defektdichte im Material beobachtete. Ein ähnliches Verhalten der Defektdichte wurde für eine RF-Leistung von

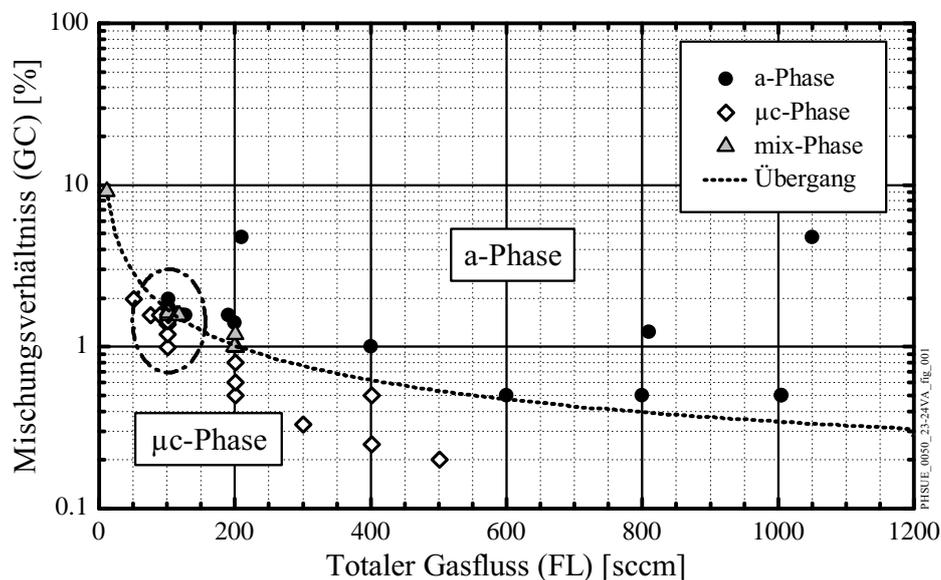


Abbildung 4.1: Darstellung des Phasendiagramms von Ge:H in Abhängigkeit des eingestellten Prozessgasflusses (FL) sowie der Germankonzentration (GC). Die einzelnen Markierungen beschreiben die jeweilige Phase (a-Phase (●), μ c-Phase (◇), Mischphase (▲)) der abgeschiedenen Schichten. Die Phasengrenze wurde per Definition durch Material einer relativen Ramankristallinität (ϕ_C^{RS}) von 60 % - 70 % bestimmt. Der eingekreiste Bereich markiert den für die i-Schichtentwicklung im weiteren verwendeten Phasenraum.

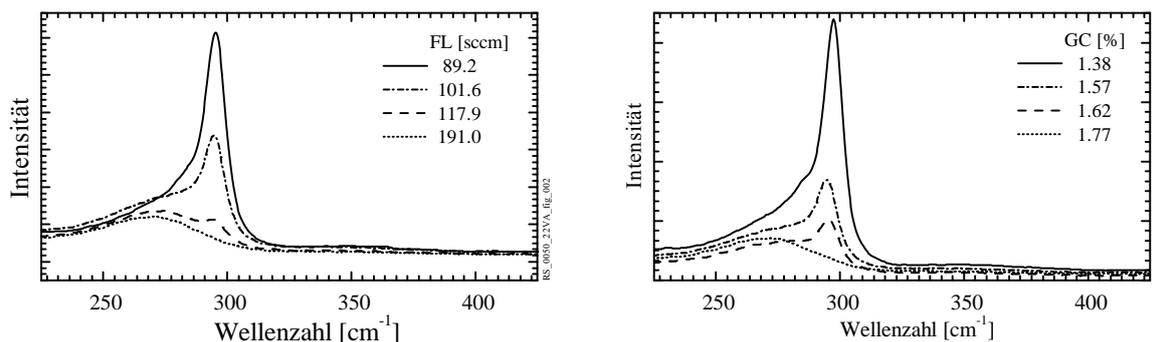


Abbildung 4.2: Darstellung typischer Ramanspektren am Phasenübergang bei Variation des Flusses (FL) (links) und der Germankonzentration (GC) rechts.

25-30 W durch Bouizem [29] dokumentiert. Zur Festlegung des Elektrodenabstands, sowie des Abscheidedrucks, kamen die Ergebnisse von Wickboldt [173] in Kombination mit einem im Vorfeld durchgeführten Homogenitätstest der Schichtabscheidung zum Tragen. Im Zuge der Bestimmung der Schichthomogenität zeigte sich ein Elektrodenabstand von 16 mm bei einem Kammerdruck von 1.6 mbar als am besten geeignet.

Für die Bestimmung der Phase der abgeschiedenen Schichten diene die relative Ramankristallinität (ϕ_C^{RS}) der Ge:H-Schichten. Durch eine Variation von FL und GC konnte so der in Abbildung 4.1 dargestellte Phasenraum für Ge:H in Abhängigkeit von FL und GC bei 13.57 MHz, einem Druck von 1.6 mbar, einer Leistung von 30 W und einer Temperatur von 220 °C ermittelt werden. Eine Auswahl typischer, den Phasenraum bestimmender Ramansignale zeigt Abbildung 4.2. In der linken Darstellung wird dabei der Umbau der Gitterstruktur von einer kristallinen Schicht zu einer amorphen Schicht bei Variation von FL gezeigt. Rechts abgebildet findet sich der selbe Vorgang in Folge der Variation von GC. Die bei den GC-Variationen angegebenen Werte von GC, beziehen sich dabei stets auf den Germananteil im Prozessgas und errechnen sich, wie in Abschnitt 1.5.3 dargelegt, über Gleichung 1.25.

$$GC = \frac{GeH_4}{GeH_4 + H_2} \quad (1.25)$$

Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur ein zunehmend mikrokristallines Wachstum bei Erhöhung des H-Gehalts unter Variation von GC [36, 47, 127, 179]. Ebenfalls mit der Literatur übereinstimmend ist das mit steigendem FL beobachtbare höhere amorphe Wachstum der Ge:H-Schichten [178]. Die Festlegung der in Abbildung 4.1 eingezeichneten Phasengrenze (- - -) erfolgte mit Hilfe sogenannter Übergangsmaterialien, die per Definition eine ϕ_C^{RS} von 60 %-70 % aufweisen. Der auf diese Weise gefundene Verlauf der Phasengrenze diene zur Festlegung des Arbeitspunktes (eingekreister Bereich) der weiteren Ge:H-i-Schicht-Entwicklung in Anlehnung an die Quellen [41–46].

4.2 i-Schichten

Allgemein zeichnen sich gute i-Schichten bei Solarzellen durch ihr hohes Absorptionsvermögen bei gleichzeitig geringen Rekombinationsverlusten aus. Zusätzlich zu der simulativ erarbeiteten optischen Bandlücke von 0.94 - 1.06 eV und der Mobilitätsbandlücke von ca. 1.0 eV, sollten die zu entwickelnden Ge:H-i-Schichten daher auch eine möglichst scharfe Bandkante, eine geringe Zustandsdichte innerhalb der Bandlücken und eine hohe Ladungsträgermobilität aufweisen. Aus produktionstechnischer Sicht ist darüber hinaus auch noch eine hohe Wachstumsrate der Ge:H-Schichten anzustreben. Wie die Erfahrungen bei der Herstellung von a-Si:H-, $\mu\text{c-Si:H}$ - und a-Ge:H-Schichten zeigen, hängen all die eben aufgeführten Größen stark von dem H-Gehalt des Prozessgases im PECVD-Prozess ab [21, 22, 24–26, 31–35]. Der Zusammenhang zwischen der Anzahl der freien H-Atome im Prozessgas eines PECVD-Prozess und dem daraus resultierenden Schichtwachstum wurde durch Veprek [84] anhand der Gleichung 4.1 dargestellt.



Dabei beschreibt die Gleichung 4.1 das Gleichgewichtsverhältnis zwischen den im Plasma existierenden Molekülverbindungen (XH_n) und den zum Schichtwachstum beitragenden Atomen (X_{\downarrow}). Die Koeffizienten r_1 und r_2 stehen stellvertretend für die Reaktionsraten der Molekül-Aufspaltungen im Plasma ($r_1 = \text{Wachstum}$) bzw. der Aufspaltung der molekularen Schichtverbindungen ($r_2 = \text{Ätzen}$). Ein durch das PECVD-Plasma angestoßenes Schichtwachstum tritt demnach in der Situation $r_1 > r_2$ auf. Die Abtragung der Schichten stellt sich hingegen bei einem Koeffizientenverhältnis von $r_1 < r_2$ ein.

Die für gute Schichteigenschaften zu bevorzugenden hohen H-Konzentrationen einer PECVD-Abscheidungen bewirken nach Gleichung 4.1 eine deutliche Erhöhung der Ätzrate r_2 . Verantwortlich für das Ätzverhalten zeigen sich hierbei in erster Linie die ungebundenen H-Atome. Diese greifen vorzugsweise die schwach gebundenen amorphen Oberflächenanteile der Schichten an [132, 180] und bewirken auf diese Weise eine Reduzierung des amorphen Schichtanteils. Als Folge dieser Reduzierung lässt sich ein Abbau interner Verspannungen, eine Abnahme offener Bindungen sowie eine Erhöhung des kristallinen Schichtanteils beobachten [29, 181]. Der Einfluss der Ätzrate auf das Wachstumsverhalten der Schicht geht dabei soweit, dass je nach H-Gehalt im PECVD-Prozess eine völlig unterschiedliche Mikrostruktur bei den abgeschiedenen Schichten nachgewiesen werden kann. So führt z.B. eine sehr kleine Germankonzentration (GC) in Verbindung mit einer hohen H-Verdünnung zur Bildung von Schichten mit stark kegelförmigen bis zylindrischen Kristallagglomeraten, die einen Durchmesser von 10-30 nm und eine Länge von 100 nm bis mehreren μm [80, 182, 183] aufweisen. Umhüllt werden diese kegelförmigen Strukturen von einem amorphen Mantel, der die einzeln

auftretenden Kristallite gegeneinander isoliert. Durch eine Reduzierung des H-Anteils und der damit verbundenen Ätzrate verändern sich die beschriebenen Strukturen zu einem „blumenkohlartigen“ Kristallaufbau. Diese blumenkohlartige-Struktur besteht ihrerseits aus einzelnen, 20-30 nm großen, kugelförmigen Kristallen. Bei einer weiteren Verringerung des H-Gehalts im PECVD-Prozess bilden sich schließlich völlig voneinander getrennte Mikrokristallite mit einem Durchmesser von ca. 10 nm und einer Länge von ca. 30 nm. Da in Folge der verringerten H-Verdünnung auch die Ätzrate (r_2) abnimmt, steigt der amorphe Schichtanteil an und die sich bildenden Mikrokristallite finden sich vollständig voneinander getrennt in einer amorphen Matrix eingebettet wieder [182].

Die Veränderungen der internen Struktur der verschiedenen Schichten kann durch XRD und RS-Messungen sichtbar gemacht werden [80, 84, 182, 184]. Dabei liefern die XRD- und RS-Daten Informationen über den Kristallaufbau der unterschiedlichen Schichten. Zur Untersuchung der elektronischen und optischen Größen wurden darüber hinaus DL-Messungen und Absorptionsmessungen mittels UV-Vis bzw. CPM an den Schichten vorgenommen. Die aus diesen Messmethoden gewonnenen Daten ermöglichten es, in Verbindung mit den Erkenntnissen der Mikrostrukturanalyse, zusätzliche Aussagen wie z.B. über die Störstellenkonzentration der Schichten zu treffen [37, 185].

4.2.1 Mikrostruktur

Wachstumsrate: Die sich durch eine Variation der PECVD-Prozessgrößen ändernden Plasmabedingungen bewirken unmittelbar eine Veränderung der Mikrostruktur der wachsenden Schichten. Diese Veränderungen äußern sich unter anderem in einer sich ändernden Wachstumsrate (WR) der Materialien. Ein solches Verhalten lässt sich auch in Abbildung 4.3 erkennen. Die in der Abbildung gezeigten Wachstumsraten entsprechen den Ergebnissen der beiden Versuchsserien bei Variation des Gesamtgasflusses (FL = ●) bzw. der Germankonzentration

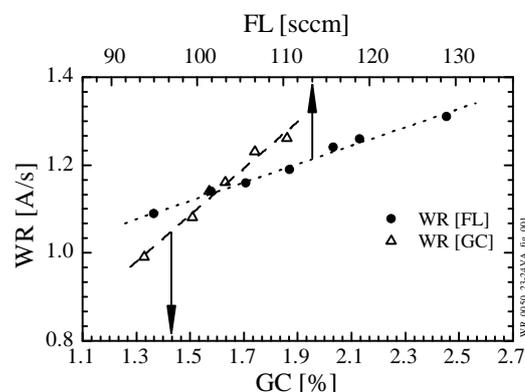


Abbildung 4.3: Wachstumsrate (WR) unterschiedlicher Ge:H-Proben in Abhängigkeit einer Variation des gesamten Prozessgasflusses FL (●) bzw. der Germankonzentration GC (△).

($GC = \Delta$). Beide Variationen führen offenkundig zu einem Anstieg der Wachstumsrate bei Zunahme der jeweiligen Prozessgröße. Sowohl für die Steigerungen von GC, als auch für FL liegt das gefundene Verhalten damit in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus der Literatur [80, 178]. Nach Veprek [84] resultiert der gezeigte Anstieg des Wachstums dabei aus einer Kombination des sich ändernden Ätzverhaltens in Verbindung mit einer sich ändernden Präkursoranlagerung an die Substratoberfläche.

Bei Variation von GC lässt sich der gefundene Anstieg der Wachstumsrate unmittelbar aus Gleichung 4.1 ableiten. Durch die Erhöhung des Ge-Anteils im Plasma nimmt der H-Anteil bei konstantem FL zwangsweise ab. Entsprechend tritt eine Verstärkung der Wachstumsrate (r_1) und/oder eine Reduzierung der Ätzrate (r_2) in Gleichung 4.1 auf. Die Anpassung der beiden Koeffizienten ist dabei notwendig um den fehlenden H-Anteil im rechten Teil der Reaktionsgleichung adäquat auszugleichen. Im Ergebnis führt eine Erhöhung von GC damit zu einer gesteigerten Wachstumsrate bei gleichzeitiger Verringerung der Ätzrate. Dies wiederum bedeutet, dass eine Steigerung von GC nicht nur zu einer Steigerung der Wachstumsrate, sondern auch zur Bildung amorpherer Schichten mit einer geringeren relativen Ramankristallinität (ϕ_C^{RS}) führt.

Die durch Variation von GC experimentell ermittelte Ramankristallinität ϕ_C^{RS} der unterschiedlichen Ge:H-Schichten ist in Abbildung 4.4 (links) dargestellt. Abbildung 4.5 zeigt in Ergänzung dazu den Zusammenhang zwischen ϕ_C^{RS} und der Wachstumsrate (WR). Die zu erkennende Abnahme von ϕ_C^{RS} bei einer Erhöhung von GC bzw. einer gestiegenen Wachstumsrate (WR) bestätigt die eben getätigten Aussagen der Diskussion, welche den Zusammenhang zwischen einem gesteigerten amorphen Schichtanteil bei höheren GC-Konzentrationen darlegte.

Im Unterschied zu der Variation von GC ist die Erklärung des in Abbildung 4.3 zu erkennenden Anstiegs der Wachstumsrate (WR) bei Erhöhung von FL durch Gleichung 4.1 weniger offensichtlich. Die Änderungen der Wachstumsrate (r_1) und der Ätzrate (r_2) bei der Variation von FL beruhen im Unterschied zu GC-Variation nicht auf einem geänderten Mischungsverhältnis der Prozessgase, sondern auf einer Variation der Verweildauer der Prozessgase im Plasma. Die Verweildauer steuert dabei die Art der Gasanregung, indem sie die Bildung mehrfach ionisierter Teilchen und größerer Teilchencluster beeinflusst [178]. Eine Erhöhung von FL ruft dabei zwei gegenläufige Effekte hervor. Der dominierende Effekt entspricht dabei der Steigerung der Wachstumsrate (r_1) infolge einer Erhöhung der auf der Wachstumsoberfläche auftreffenden Zahl reaktiver Teilchen pro Zeitintervall. Dabei unterdrückt die kürzere Verweildauer des Prozessgases bei höheren FL-Werten aber auch die Bildung größerer Teilchencluster in der Gasphase, was eine Verstärkung des reaktiven H-Anteiles im Plasma nach sich zieht. Daher ist eine Steigerung von FL in zweiter Linie auch immer mit einer Verstärkung der Ätzrate (r_2) verbunden [178]. Die Gegenläufigkeit zwischen der Steigerung des Wachstums bei gleichzeitiger Steigerung der Ätzrate kann dabei soweit gehen, dass ab Erreichen eines kritischen Flusses eine Sättigung der Wachstumsrate zu beobachten ist [178]. In dem untersuchten und in Abbildung 4.3 dargestellten Flussbereich ergab sich ein linearer Anstieg der Wachstumsrate

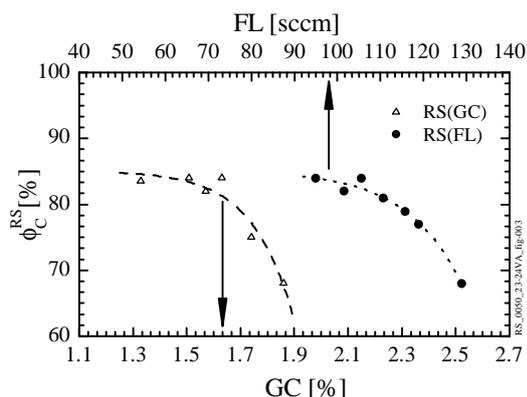


Abbildung 4.4: Darstellung der Ramankristallinitäten ϕ_C^{RS} in Abhängigkeit der variierten Germankonzentration GC (Δ) und des Prozessgasflusses FL (\bullet).

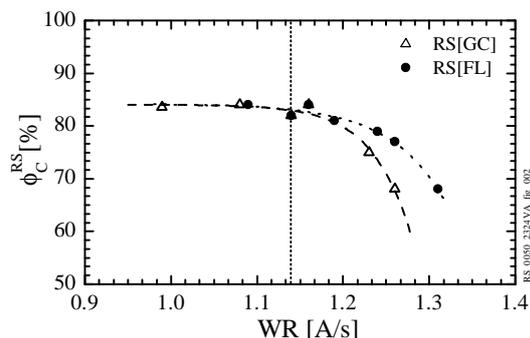


Abbildung 4.5: Ramankristallinitäten ϕ_C^{RS} aufgetragen gegen die Wachstumsraten (WR). Die Linie beschreibt den gemeinsamen Mittelpunkt der beiden Versuchsserien GC und FL.

(WR) mit Erhöhung von FL. Aufgrund dieses linearen Anstiegs ist davon auszugehen, dass in dem hier vorgestellten Flussbereich der Abscheidungsprozess noch weit unterhalb des kritischen Flusses erfolgt.

Für einen Vergleich der Strukturänderungen beider Variationsserien wurde in Abbildung 4.5 eine Auftragung der Änderung von ϕ_C^{RS} in Abhängigkeit von WR vorgenommen. Eine solche Auftragung ist wegen der bereits erklärten, unterschiedlichen Prozessvorgänge bei Variationen von GC und FL durchaus kritisch zu sehen. Da jedoch beide Versuchsserien symmetrisch um einen identischen Prozessparametersatz aufgebaut wurden (siehe Abbildung 4.1) und GC bzw. FL nur eine relativ geringe Veränderung erfuhren, wird in dieser speziellen Situation von der Gültigkeit der Auftragung in Abbildung 4.5 ausgegangen.

Die in der Abbildung zu erkennende Strichlinie markiert dabei die Wachstumsrate des gemeinsamen Prozessparametersatzes beider Versuchsserien. Deutlich zu erkennen spalteten sich die jeweiligen Kurvenverläufe von ϕ_C^{RS} bei Überschreitung dieser Linie auf. Diese Aufspaltung zeigt, dass infolge des höheren Wachstums bei größeren Werten von FL (\bullet) ein geringerer Einbau der amorphen Phase in den Schichten erfolgt als durch Steigerung von GC (Δ). In Übereinstimmung mit dem Modell von Veprek zur Erklärung des Wachstumsverhaltens, lässt sich auch diese Änderung der Struktur mittels Gleichung 4.1 verstehen. Während bei einer Erhöhung von GC infolge der Konzentrationsveränderungen eine Zunahme der reaktiven Präkursordichte (r_1) mit einer damit verknüpften Abnahme der Ätzrate (r_2) verbunden ist, verursacht eine Flusserrhöhung sowohl eine Zunahme der reaktiven Präkursordichte (r_1) als auch eine Zunahme der Ätzrate (r_2). Eine Variation von FL führt somit zu einer geringeren Abnahme von ϕ_C^{RS} über das Wachstum als Veränderungen von GC.

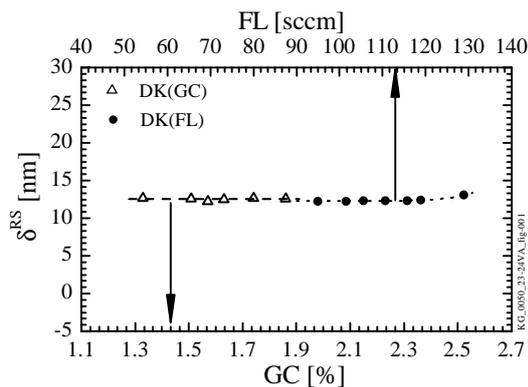


Abbildung 4.6: Darstellung der mittels Raman ermittelten räumlichen Korngrößen δ^{RS} der GC (Δ) und FL-Variationsserien (\bullet).

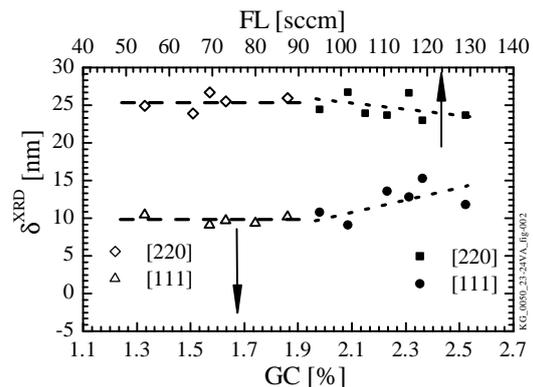


Abbildung 4.7: $\langle 111 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ Domänengrößen in Wachstumsrichtung bei GC- (Δ , \diamond) und FL-Variation (\bullet , \blacksquare) von Ge:H

Korn/Domänenstruktur: Zusätzlich zu der Bestimmung des kristallinen Phasenanteils der Schichten wurden die Ramansignale auch für eine Berechnung der Korngröße δ^{RS} („Raman-Korngröße“) genutzt. Die Abhängigkeit der ermittelten „Raman-Korngröße“ von den Prozessgrößen GC und FL sind in Abbildung 4.6 dargestellt. In Abbildung 4.7 finden sich zum Vergleich die mittels des Scherrer Formalismus aus den XRD-Daten der selben Proben errechneten Domänengrößen der $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 220 \rangle$ -Orientierung. Wie aus Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 zu erkennen, zeigen sowohl die aus den Ramansignalen, als auch die aus den XRD-Daten gewonnenen Korn- bzw. Domänengrößen, bei Variation von GC keine Abhängigkeit auf. Die Variation von FL führte hingegen zu leichten Änderungen der aus den XRD-Daten ermittelten Domänengrößen. Dabei zeigten die Domänen der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung bei der Erhöhung von FL einen Größenanstieg von 10 nm auf 15 nm und die Domänen der $\langle 220 \rangle$ -Orientierung eine leichte Abnahme von ca. 26 nm auf 24 nm. Die mittels der Ramansignale gefundenen Korngrößen besitzen eine für beide Versuchsserien konstante Ausdehnungen von ca. 12 nm. Um die abweichenden Größenangaben der Raman- und XRD-Messungen miteinander in Beziehung setzen zu können, erfolgte ein Rückgriff auf die Quellen [84, 183, 186, 187]. Darüber hinaus diente eine genaue Unterscheidung der physikalischen Vorgänge, die zu den Raman- und XRD-Messergebnissen führen, zur Erklärung der unterschiedlichen Angaben.

Während die Ramanspektroskopie auf der Wechselwirkung der Kristallphononen mit einer eingestrahlten Lasermode beruht, resultieren die XRD-Daten aus dem Beugungsmuster eines monochromatischen Röntgenstrahls an den Atomen des periodischen Kristallgitters. Vereinfacht ausgedrückt repräsentieren die Ramanspektren die Situation kohärenter Schwingungsmoden der Kristallstruktur, wohingegen die XRD-Daten die Perfektion der periodischen Abfolge der Gitteratome senkrecht zur Wachstumsoberfläche widerspiegeln. Dabei führt bei einer XRD-Messung nicht jede Form einer Periodizitätsänderung des Gitteraufbaus zwangsweise zu einer Verbreiterung des Röntgenbeugungspeaks [122]. Störungen der Gitterperiodizität die keine Veränderung bei der periodischen Abfolge der Atome hervorrufen, bewirken keine Verbreite-

rung des XRD-Signals, da sie keine Auswirkung auf das kohärente Beugungsmuster zeigen. Solche Gitterfehler führen aber sehr wohl zu einer Veränderung des Ramanverhaltens, da jegliche Abweichung der Bindungssymmetrie des Gitters immer auch eine Beeinflussung der Phononenrelation mit sich bringt. Die Schwächung des Ramansignals, seine Verbreiterungen und Verschiebungen sind die Folgen solcher Symmetriebrüche [80, 84, 92, 183, 187].

Die Einbeziehung des in der Literatur beschriebenen Wachstums von $\mu\text{-Si:H}$ bei einem PECVD-Prozess, führt zu der Beschreibung einer Schichtkeimphase, bestehend aus Nukleationskeimen aller Orientierungen ($\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, ...) mit einem mittleren Abstand von ca. 5 nm bis 10 nm [80, 178, 188, 189]. Die sich aus dieser Keimphase bildenden Schichten entstehen durch das Zusammenspiel aus Präkursoranlagerung und Abtragung. Je nach Plasmabedingungen entwickeln sich dabei Kristallite unterschiedlicher Vorzugsrichtungen und Ausdehnung [182, 184, 190]. Entscheidend für die jeweilige Entwicklung ist dabei das chemische Verhalten an der Wachstumsoberfläche. So resultiert z.B. das Fehlen der $\langle 100 \rangle$ -Orientierung im XRD-Signal bei Si:H aus der geringen Stabilität dieser Bindungsorientierung gegenüber dem Ätzverhalten im PECVD-Plasma [191]. Im Unterschied hierzu gelten die Si:H-Verbindungen, die zu einem Kristallwachstum mit einer $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 220 \rangle$ -Orientierung führen, als in etwa gleich stabil [191]. Trotz dieser ähnlichen Stabilität der Wachstumsrichtungen, zeigt sich das Gitterwachstum in den beiden Orientierungen unterschiedlich anfällig für die Entstehung verschiedener Stapelfehler. So treten bei mittels PECVD abgeschiedenem Si:H und Ge:H in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung vorzugsweise Zwillingskorngrenzen in Erscheinung, wo hingegen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung vorzugsweise Tilt-Korngrenzen in geringerer Zahl in das Gitter eingebaut werden [80].

Nach Luysberg weisen die häufiger auftretenden Zwillingskorngrenzen im Ge:H eine wurzartige Struktur mit einer dazugehörigen *AB*-Schichtfolge in $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf [183, 187]. Somit brechen Zwillingskorngrenzen die diamantene Kristallperiodizität von Ge, das in $\langle 111 \rangle$ -Richtung eine *ABC*-Schichtfolge besitzt. Dieser Bruch der Periodizität durch die Zwillingskorngrenzen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bedeutet damit, dass sowohl die periodische Anordnung der Atome (XRD), als auch ihre periodischen Bindungsabfolgen (Raman) gestört werden. Im Unterschied hierzu besitzen die in $\langle 220 \rangle$ -Richtung eingebauten Tilt-Korngrenzen ebenso wie eigentliche Diamanstrukturen von Ge eine *AB*-Schichtabfolge. Entsprechend brechen Tilt-Korngrenzen in $\langle 220 \rangle$ -Orientierung nicht die periodische Anordnung der Atome und führen infolgedessen auch nicht zu einer Verbreiterung des XRD Beugungsbildes, wohl aber zu einer Störung der periodischen Bindungsabfolge (Ramansignal) [187].

Für die Interpretation der XRD-Daten spielen demnach neben der Kristallorientierung auch die Art und Häufigkeit der auftretenden Korngrenzen sowie ihre Orientierung eine wesentliche Rolle. Die durch XRD-Messungen ermittelten Größen beschreiben, teilweise auch über Korngrenzen hinweg, die periodische Ausdehnung optischer Domänen. Demgegenüber sind die Ergebnisse einer Ramanmessung stets als die gemittelten Ausdehnungen aller, durch einen Bruch der Gitterperiodizität begrenzten, Kristallite im Messvolumen zu verstehen. In Überein-

stimmung zu dieser Anschauung liegen die mittels Raman berechneten Korngrößen der Ge:H-Schichten zwischen den Größen der aus den XRD-Messungen berechneten Werten der $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 220 \rangle$ -Domänen (siehe Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7). Ähnliche, hierzu vergleichbare Ergebnisse finden sich in den Arbeiten von Luysberg [183], Houben [80], Finger [186], Meier [182] und He [84].

Folgerung: Die Übereinstimmungen der ermittelten Domänengrößen in $\langle 220 \rangle$ -Orientierung der untersuchten Ge:H-Schichten von 24 nm bis 27 nm mit den Ergebnissen bei Si:H (siehe die Quellen [84, 183, 186, 187]), als auch die Übereinstimmung des Verhaltens der XRD- und Raman-Messungen bei der Variation von GC bzw. FL zu dem Verhalten von Si:H (siehe die Quellen [80, 84, 182, 186]) legen die Vermutung nahe, dass Ge:H ebenso wie Si:H eine Subdomänenstruktur am Phasenübergang besitzt. Der Vergleich der ermittelten XRD- und Raman-Messungen unterstützt diese These, da der beobachtete Unterschied der Korn- zu Domänengrößen auf eine Subdomänenstruktur mit wurzitartigen Stapelfehlern schließen lässt. Es wird daher davon ausgegangen, dass die untersuchten Ge:H-Schichten, ähnlich zu Si:H, aus größeren kristallinen Säulen bzw. blumenkohlartigen Strukturen bestehen, welche sich ihrerseits aus vielen kleinen Subdomänen zusammensetzen.

In Ergänzung hierzu zeigte sich, dass die durchgeführten GC- bzw. FL-Variationen keine gravierende Änderung der XRD-Domänengrößen bzw. der Raman-Korngröße mit sich brachten. Die bereits nachgewiesenen Änderungen der Schichtkristallinitäten ϕ_C^{RS} lassen sich somit ausschließlich auf eine gesteigerte Bildung der amorphen Phase bei gleichzeitiger Abnahme der Kristallitdichte in den Schichten zurückführen. Die Größe der Kristallite bleibt im Bereich des Phasenübergangs nach Abbildung 4.7 unbeeinflusst. Inwieweit die leichte Veränderung der Domänengrößen bei der Variation von FL auf einen realen Effekt zurückzuführen ist, konnte nicht mit letzter Gewissheit geklärt werden. Laut Chowdhury [178] wurde auch eine Unabhängigkeit der $\langle 111 \rangle$ -Domänengrößen von FL erwartet. Die dazu scheinbar im Widerspruch stehenden Daten aus Abbildung 4.7 beruhen auf XRD-Messungen mit einem sich stark verschlechternden Signal-zu-Rauschverhältnis bei steigendem FL. Infolgedessen setzt, parallel zur Zunahme der Domänengrößen, eine starke Zunahme des Messfehlers ein. Es ist daher möglich, dass es sich bei dem gezeigten Anstieg der Domänengröße auch um die Folgen eines systematischen Fehlers handelt und nicht um einen strukturellen Effekt der Schichten.

Kristallorientierung & Größe: Während die Halbwertsbreiten der XRD-Peaks eine Aussage über die Domänengrößen ermöglichen, gestattet die Betrachtung der Peakintensitäten eine Beurteilung der vorherrschenden Wachstumsrichtungen im Kristall. Dabei gilt jegliche Abweichung des gemessenen Peak-Intensitätsverhältnisses ($\langle 111 \rangle : \langle 220 \rangle : \langle 331 \rangle$) zu dem Peak-Verhältnis einer monokristallinen Ge-Pulverprobe ($100_{\langle 111 \rangle} : 57_{\langle 220 \rangle} : 39_{\langle 331 \rangle}$) als Beleg der Existenz eines Vorzugswachstums in die abweichende Kristallorientierung [187].

Zur Ermittlung eines solchen Vorzugswachstums wurde in Abbildung 4.8 eine Auftragung der relativen Intensität des $\langle 220 \rangle$ -Peaks bezogen auf den $\langle 111 \rangle$ -Peak in Prozent (%) realisiert. Die dabei zu erkennenden deutlichen Abweichungen des dargestellten Verhältnisses der

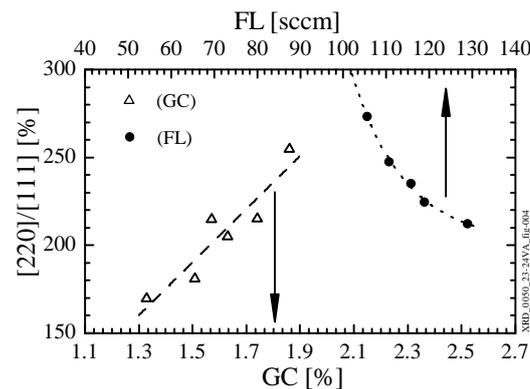


Abbildung 4.8: Auftragung der relativen Intensitäten der $\langle 220 \rangle$ -Peaks bezogen auf die Intensitäten bei $\langle 111 \rangle$ (= 100 %) über die beiden Variationsgrößen GC (●) und FL (Δ).

$\langle 220 \rangle$ -Orientierung (150 %-260 %) von den 57 % einer monokristallinen Pulverprobe belegen eindeutig das Auftreten eines Vorzugswachstums der Ge:H-Schichten in $\langle 220 \rangle$ -Orientierung. Zusätzlich lässt sich eine Verstärkung dieses Vorzugswachstums bei einer Erhöhung von GC und eine Abnahme des Vorzugswachstums bei einer Erhöhung von FL aus der Abbildung herauslesen.

Damit ähnelt der gefundene Verlauf des Peaksverhältnisses der Ge:H-Schichten bei Variation von GC stark den von Meier publizierten Resultaten für Si:H bei Änderung der Silankonzentration (SC) [182]. Ebenso wie in Abbildung 4.8 fand Meier für μ -Si eine, mit steigender SC abnehmende, Peakintensität der $\langle 220 \rangle$ -Orientierung von ca. 240 %. Diese Si:H Proben besaßen dabei einen, durch TEM-Aufnahmen¹ belegten, blumenkohlartigen Kristallaufbau mit in etwa 200 nm großen Strukturen aus einzelnen 20 nm bis 30 nm großen Kristalliten. Durch die Erhöhung von SC wurde durch Meier eine Steigerung des $\langle 220 \rangle/\langle 111 \rangle$ -Peakverhältnisses und ein Umbau der inneren Struktur nachgewiesen. Dabei ging der blumenkohlartige Kristallaufbau in eine Säulenstruktur mit ca. 10 nm breiten und 30 nm langen Säulen über. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Houben [47] in einer zu Meier parallel angelegten Studie beobachtet. Weitere Arbeiten über den Zusammenhang der XRD-Peakverhältnisse und die Ausbildung einer Vorzugswachstumsrichtung wurden von Wyrsh [184] und Keppner [190] durchgeführt. Auch sie berichten von einem Vorzugswachstum in $\langle 220 \rangle$ -Orientierung, je nach Art des verwendeten Substrats und den eingestellten Prozessplasmamparametern.

Der Einfluss des Prozessgasflusses (FL) auf das XRD-Peakverhältnis von Si:H wurde von Chowdhury [178] ausgiebig untersucht. Dabei beobachtete Chowdhury für Si:H ein zunehmend verringertes Wachstumsverhalten in $\langle 220 \rangle$ -Orientierung bei steigendem Gesamtfluss. In Übereinstimmung hierzu zeigt sich auch das in Abbildung 4.8 für Ge:H ermittelte Verhalten. Das sich je nach Plasmabedingung ändernde Wachstum der $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 220 \rangle$ -Orientierungen ist nach Chowdhury bzw. Kakinuma [191] kein Resultat einer unterschiedlich ausgeprägten Sta-

¹ TEM = Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

bilität der Orientierungen gegenüber dem Ätzverhalten, sondern das Ergebnis der benötigten Zahl von Anlagerungsatomen in Wachstumsrichtung zur Bildung neuer Netzebenen. Bei der Ausbildung dieser Netzebenen zeigt sich die $\langle 220 \rangle$ -Ebene der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung leicht im Vorteil. Durch eine Veränderung des Flusses, des Gemisches und/oder der Leistung lässt sich eine Verstärkung oder Abschwächung dieses Vorgangs beobachten.

Resümee Mikrostruktur: Durch einen ausführlichen Vergleich der gemessenen Eigenschaften der hergestellten a- und $\mu\text{c-Ge:H}$ -Schichten mit den dokumentierten Eigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ bzw. a-Si:H erfolgte eine Beurteilung der Mikrostrukturen der hergestellten Ge:H-Proben. Dieser Vergleich zeigte vor allem die weitreichenden Übereinstimmungen des Verhaltens von Ge:H am Phasenübergang mit den Schichteigenschaften von a- und $\mu\text{c-Si:H}$. Sowohl das Wachstum als auch die Kristallstrukturen von Ge:H entsprachen den Verläufen von Si:H bei Variation des Gasgemisches (GC) bzw. des Gesamtgasflusses (FL). Gleiches galt auch für die Bildung der Wachstumsvorzugsrichtungen und dem Kristallwachstum. Die nachgewiesenen Übereinstimmungen des Verhaltens von Ge:H mit dem Verhalten von Si:H führten in letzter Konsequenz zu der Annahme einer analogen Gefügestruktur von Ge:H und Si:H im untersuchten Prozessbereich. Diese Gefügestruktur besteht aus einer Kombination großer Kristallite, eingebettet in eine Matrix aus amorphen Materialien. Die Kristallite setzten sich dabei aus Agglomeraten kleinerer Monokristalle und verschiedener Stapelfehler zusammen. Die Größen der Agglomerate zeigten sich in den untersuchten FL bzw. GC-Bereichen weitestgehend konstant. Folglich sind die beobachteten Phasenänderungen rein auf eine gesteigerte bzw. reduzierte Bildung des amorphen Anteils in der Gefügestruktur zurückzuführen und nicht mit einer Reduzierung der Korngrößen oder Domänengrößen verbunden.

4.2.2 Elektrisches Verhalten

In Ergänzung zur Mikrostrukturanalyse der abgeschiedenen Schichten erfolgte die systematische Untersuchung ihrer temperaturabhängigen Dunkelleitfähigkeiten ($\sigma_{DL}(T)$). Dazu beispielhaft zeigt Abbildung 4.9 eine doppelte Auftragung des Logarithmus von $\sigma_{DL}(T)$ gegenüber $1/T$ (untere Abszisse) und $1/T^{1/4}$ (obere Abszisse). Diese Art der Auftragung lässt die Zugehörigkeit von $\sigma_{DL}(T)$ zu einem der theoretischen Leitungsmechanismen aus Abschnitt 1.3.3 sehr leicht erkennen. Laut Theorie gilt hierbei eine direkte Proportionalität zwischen $\ln(\sigma_{DL}(T))$ zu $1/T$ als das Ergebnis eines Ladungstransports über die ausgedehnten Zustände des Valenz- und Leitungsbandes. Die lineare Abhängigkeit zwischen $\ln(\sigma_{DL}(T))$ von $1/T^{1/4}$ belegt hingegen die Dominanz eines durch Störstellen hervorgerufenen Hopping-Transportes [60, 94, 95, 98, 185]. Nach Davis lässt sich in dem untersuchten Temperaturbereich (325 K - 370 K) ein reiner Hopping-Transport erst ab einer Störstellenkonzentration der Schichten von $N_D \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ beobachten [185]. Der durch die ausgedehnten Zustände dominierte Ladungstransport endet hingegen bei einer Störstellenkonzentration von $N_D \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ [98]. In dem dazwischen liegenden Störstellenbereich von

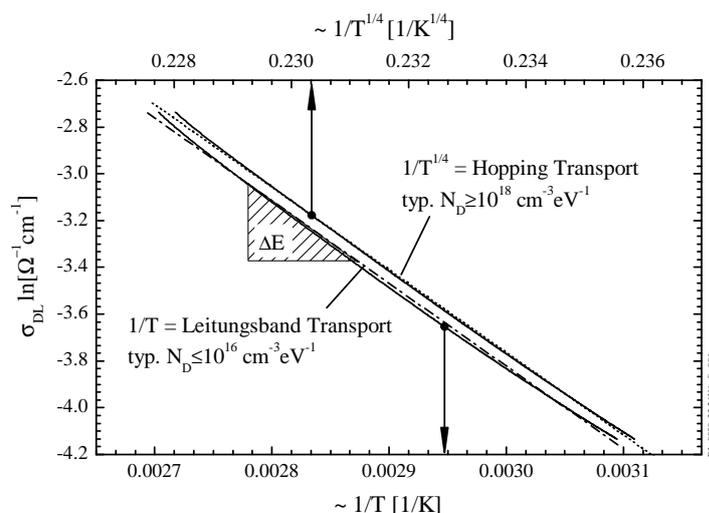


Abbildung 4.9: Auftragung der Logarithmischen Dunkelleitfähigkeit $\sigma_{DL}(T)$ (—) einer a-Ge:H-Schicht gegenüber $1/T$ bzw. $1/T^{1/4}$. Ergänzend zu dem experimentellen Verlauf von $\ln(\sigma_{DL}(T))$ wurden die idealen Verläufe einer $1/T$ (— - —) bzw. $1/T^{1/4}$ (- - -) Abhängigkeit in den Graphen mit eingezeichnet.

$10^{16} \leq N_D \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ setzt sich der Ladungstransport entsprechend aus der Überlagerung beider Transportmechanismen zusammen.

Wie in Abbildung 4.9 zu erkennen, weist der gemessene Verlauf von $\ln(\sigma_{DL}(T))$ (—) weder eine reine $1/T$ (— - —) noch eine reine $1/T^{1/4}$ (- - -) Abhängigkeit auf. Infolge der fehlenden eindeutigen Proportionalität von $\ln(\sigma_{DL}(T))$ zu $1/T$ bzw. $1/T^{1/4}$, aber der höheren Übereinstimmung des Verlaufs von $\ln(\sigma_{DL}(T))$ zu $1/T^{1/4}$, wurde für die Ge:H-Proben auf eine Störstellendichte im Bereich von $10^{17} \leq N_D \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ geschlossen. Theoretisch wäre auch eine Berechnung von N_D aus den Verläufen von $\sigma_{DL}(T)$ möglich. Der durch den Messaufbau von Next-Energy zugängliche Temperaturbereich gestaltet sich jedoch zu klein, um eine solche Auswertung durchführen zu können [94]. Daher blieb es bei einer Abschätzung von N_D anhand der Literatur und den gemessenen Verläufen von $\sigma_{DL}(T)$.

$$\sigma_{DL}(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right] \quad \Delta E \approx E_C - E_F \quad (1.12)$$

In Anlehnung an die Quellen [94, 98, 165, 185, 192, 193] erfolgte neben der Beurteilung des reinen Verlaufs von $\sigma_{DL}(T)$ auch eine Auswertung der Aktivierungsenergie (ΔE) und des interpolierten Wertes σ_{DL} bei 293 K. Beide Größen wurden durch das Anfitzen von Gleichung 1.12 an den $1/T$ -Verlauf von $\sigma_{DL}(T)$ errechnet. Für die a-Ge:H-Schichten ergaben sich auf diese Weise ein $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ von $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, wohingegen $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ der $\mu\text{c-Ge:H}$ -Proben Dunkelleitfähigkeiten von $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ aufwies (siehe

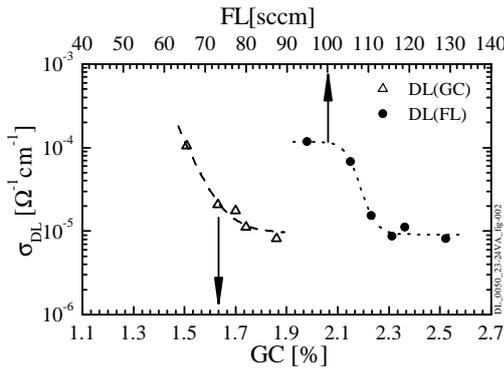


Abbildung 4.10: Darstellung der Dunkelleitfähigkeit über die Variation von GC (Δ) bzw. des FL (\bullet).

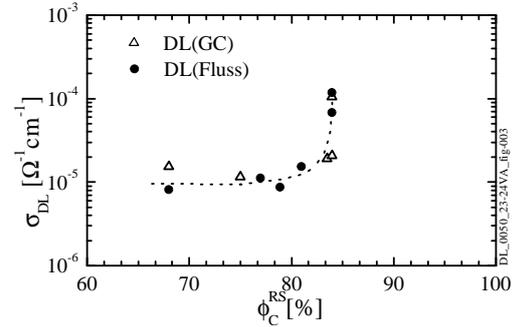


Abbildung 4.11: Dunkelleitfähigkeiten (σ_{DL}) bei Variationsserien (GC (Δ) und des FL (\bullet)) bezogen auf die Ramankristallinitäten ϕ_C^{RS} .

Abbildung 4.11). Die Werte von $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ der untersuchten a-Ge:H-Schichten stimmen dabei mit den Ergebnissen bereits veröffentlichter a-Ge:H-Schichten mit einer Störstellenkonzentration $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ überein [98, 192, 193]. Durch diese Übereinstimmungen stützen die Quellen nicht nur die ermittelten Werte von $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ der Schichten, sondern auch die vorgenommene Abschätzung der Störstellendichten ($10^{17} \leq N_D \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) der Ge:H Proben.

In Abbildung 4.10 ist das Verhalten von $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ bei Variation von GC bzw. FL dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen, führt sowohl die Erhöhung von GC, als auch die von FL zu einer Abnahme von $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$. Darüber hinaus belegt Abbildung 4.11, dass die Änderungen von $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ beide Male mit der Ramankristallinität ϕ_C^{RS} der Schichten verknüpft ist. Diese Abhängigkeit zwischen $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ und ϕ_C^{RS} bei Ge:H steht erneut in Übereinstimmung mit dem Verhalten von Si:H [165]. Jedoch zeigen die Ge:H-Proben lediglich eine Änderung der Dunkelleitfähigkeit um eine Größenordnung ($10^{-4} - 10^{-5} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) am Phasenübergang, wohingegen Si:H eine Änderung von $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ um ca. sieben Größenordnungen ($10^{-5} - 10^{-11} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) erfährt [194].

$$n_i^2 = n_e n_h = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_{gap}}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

Die Ursache dieser deutlich geringeren Änderung von $\sigma_{DL}(293 \text{ K})$ bei Ge:H wird in erster Linie dem im nächsten Abschnitt ausführlicher vorgestellten Fehlen einer Bandlückenaufweitung zwischen der a- und μc -Phase bei Ge:H ($E_{gap} \approx \text{konst. } 1.05 \text{ eV}$) zugeschrieben. Diese Aussage stützt sich im wesentlichen auf Gleichungen 4.2, welche den Zusammenhang zwischen der Zahl im Dunkeln thermisch angeregter freier Ladungsträger (n_i^2) des intrinsischen Halbleiters, seiner Bandlücke (E_{gap}), der Zustandsdichte an der Leitungsbandkante (N_C) sowie der Zustandsdichte an der Valenzbandkante (N_V) beschreibt [26].

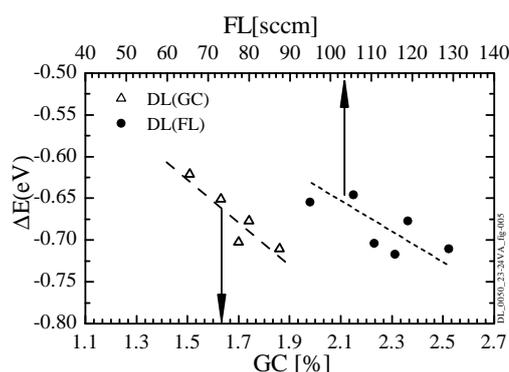


Abbildung 4.12: Darstellung der Aktivierungsenergie ΔE der unterschiedlichen Ge:H-Proben bei Variation von GC(\triangle) bzw. des FL (\bullet).

Wie aus Gleichungen 4.2 zu erkennen wirkt sich eine Änderung der Bandlückenenergie exponentiell auf die Menge der freien Ladungsträger aus, wohingegen Änderungen der Zustandsdichten lediglich linear in die Berechnung von n_i^2 eingehen. Die für Si:H dokumentierte Aufweitung der Bandlückenenergie von 1.1 eV auf ca. 1.8 eV am Phasenübergang [150], führt nach Gleichungen 4.2 zu einem Unterschied zwischen $n_i^2(a)$ zu $n_i^2(\mu)$ von ca. 12 Größenordnungen. Dieser Unterschied muss zwar unter Berücksichtigung der real auftretenden Bandausläufer, der elektrischen Störstellen, der Materialinhomogenitäten und anderer Materialeigenschaften nach unten korrigiert werden, belegt jedoch die enorme Bedeutung der Bandlücken-aufweitung für die Änderungen von σ_{DL} am Phasenübergang. Da bei Ge:H eine Bandlücken-aufweitung am Phasenwechsel jedoch nicht gefunden werden konnte¹, werden die Änderungen von $\sigma_{DL}(293\text{ K})$ infolgedessen vollständig auf eine Änderung der Störstellenkonzentration von $N_D(a) \approx 10^{17} \rightarrow N_D(\mu) \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ zurückgeführt.

Die parallel mit $\sigma_{DL}(293\text{ K})$ aus dem Verlauf von $\sigma_{DL}(T)$ berechnete Aktivierungsenergie (ΔE) in Abhängigkeit von GC und FL ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Wie bei Si:H zeigt auch ΔE bei Ge:H eine Abhängigkeit von GC bzw. FL. Der mit 0.60 eV bis 0.70 eV ermittelte Betrag der Aktivierungsenergie weicht dabei um etwa 0.1 eV bis 0.2 eV von den üblicherweise angegebenen Werten von ΔE bei a-Ge:H ab [98, 192, 193]. Die Ursache für diesen Unterschied der eigenen Ergebnisse zu den Ergebnissen anderer Arbeiten konnte nicht eindeutig geklärt werden. Als möglicher Grund für die Abweichungen wurde vor allem der geringe Temperaturbereich des Messaufbaus gesehen. Zusätzlich zeigte der Messaufbau eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Induktionsströmen, die durch das Heizelement und die Turbopumpe hervorgerufen werden. Der Einfluss beider Störquellen konnte im Zuge eines Umbaus des Messstandes deutlich reduziert werden. Die völlige Beseitigung aller Störeinflüsse ließ sich jedoch nicht mit letzter Gewissheit nachweisen. Speziell die Einbeziehung der optischen Bandlücke von Ge:H in die Beurteilung der Aktivierungsenergie führt zu einem Widerspruch zwischen den Messergebnissen von ΔE und σ_{DL} .

¹ An dieser Stelle findet ein Vorgriff auf die Ergebnisse des kommenden Abschnittes statt, in dem das eben beschriebene Absorptionsverhalten von Ge:H ausführliche diskutiert und dargestellt wird.

In guter Übereinstimmung mit den Quellen [98, 192, 193] ergab sich für beide Phasen von Ge:H eine Bandlücke von 1.01 eV sowie ein $\sigma_{DL}(293\text{ K})$ von a-Ge:H mit $10^{-5}\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die aus den selben σ_{DL} -Kurven ermittelte Aktivierungsenergie von ca. 0.6 eV lässt sich mit diesem Wert der Bandlücke jedoch nur über eine stark asymmetrische Zustandsdichte in Einklang bringen. Nach der Theorie (Abschnitt 1.1.1) wäre so eine Zustandsdichte bei Ge:H mit einer extrem steilen Leitungsbandkante, flachen Valenzbandausläufern und einer äußerst geringen Störstellenkonzentration in der Bandlücke verbunden. Als unmittelbare Folge solch einer Zustandsverteilung wäre jedoch ein eindeutiges Leitungsbandverhalten der Dunkelleitfähigkeit ($\sigma_{DL} \propto 1/T$) zu erwarten. Wie am Anfang dieses Abschnitts gezeigt, ist eine solche Abhängigkeit nicht zu beobachten. Darüber hinaus belegen die Ergebnisse der kommenden optischen Untersuchung von Ge:H, sowie die bereits diskutierte Mikrostruktur der Ge:H-Schichten das Auftreten hoher Störstellenkonzentrationen im Material ($N_D \geq 10^{16}\text{ cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$). Unter Berücksichtigung dieser Tatsache erscheint eine Überbewertung der Aktivierungsenergie aufgrund eines systematischen Messfehlers in der Apparatur als die plausibelste Erklärung für die erhaltenen, von der Literatur abweichenden Werte von ΔE .

Resümee elektrisches Verhalten: Das Verhalten der Dunkelleitfähigkeit von Ge:H in dem untersuchten Variationsbereich von FL und GC entspricht in vielerlei Hinsicht dem Verhalten von Si:H. Mit steigenden amorphen Anteilen ergab sich bei Ge:H wie bei Si:H eine Abnahme σ_{DL} . Diese Abnahme fiel bei den untersuchten Ge:H-Proben jedoch mit ca. einer Größenordnung deutlich kleiner aus als bei Si:H. Als Ursache dieser geringeren Abnahme wurde, nach eigenem Verständnis, das Fehlen einer Bandlückenaufweitung zwischen dem a- zur μ -Ge:H-Phase gesehen. Die gemessenen Werte von $\sigma_{DL}(293\text{ K})$ der eigenen a-Ge:H-Proben stimmten mit den Ergebnissen von a-Ge:H-Schichten aus der Literatur überein. Für diese a-Ge:H-Schichten wurde eine Störstellenkonzentration von $N_D \approx 10^{17}\text{ cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ angegeben. Damit untermauerten die Literaturdaten die durchgeführte Abschätzung der Störstellenkonzentrationen von $10^{17} \leq N_D \leq 10^{18}\text{ cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ der eigenen Proben. Die errechneten Werte der Aktivierungsenergie ΔE zeigen ebenfalls ein zum Si:H passendes Verhalten auf. Allerdings weichen die ermittelten Absolutwerte von ΔE der Ge:H-Schichten deutlich von den Ergebnissen anderer Arbeiten ab. In einer ausführlichen Diskussion wurden die überhöhten Werte von ΔE letzten Endes auf einen noch näher zu untersuchenden systematischen Messfehler zurückgeführt.

4.2.3 Optisches Verhalten

Den Abschluss der i-Schichtanalyse bildete die Untersuchung des optischen Verhaltens der Ge:H-Schichten bei Variation von GC. Für diese Untersuchung wurden die einzelnen Proben sowohl mittels UV-Vis Spektrometrie als auch mit CPM untersucht. Die ermittelten Absorptionsspektren beider Messmethoden wurden entsprechend der Grundlagen aus Abschnitt 1.3.4 aufbereitet und über die Energie (E [eV]) aufgetragen. Abbildung 4.13 zeigt eine Gegenüberstellung der auf diese Weise ermittelten Absorptionskoeffizienten ($\alpha(E)$ [cm^{-1}]) von a-Ge:H, μc -Ge:H, a-Si:H und μc -Si:H. Für einen vollständigen Vergleich der Materialien wurden darüber hinaus die Absorptionskoeffizienten von c-Si [104] und c-Ge [154] in die Abbildung 4.13 mit aufgenommen.

Wie erwartet, bestätigt der direkte Vergleich von $\alpha(E)$ das deutlich höhere Absorptionsverhalten von Ge:H gegenüber Si:H. Eine reine Betrachtung des Verlaufs von $\alpha(E)$ beider Materialien zeigt bei allen Unterschieden aber auch viele Ähnlichkeiten zwischen Ge:H und Si:H. So besitzen sowohl das μc -Si:H als auch das μc -Ge:H ein höheres Absorptionsvermögen im Infraroten als die entsprechenden a-Schichten. Jedoch fallen die Zuwächse der Absorption im Infraroten bei μc -Ge:H deutlich geringer aus als bei μc -Si:H. Die μc -Si:H-Schichten nähern sich in diesem Bereich weitaus stärker an den monokristallinen Verlauf von Si an, als die μc -Ge:H-Schichten an c-Ge:H. Wie aus Abbildung 4.13 zu erahnen, erfährt das a-Si:H offensichtlich durch den Phasenwechsel eine deutliche Verringerung von E_{gap} , wohingegen die Ge:H-Schichten kaum eine Änderung ihrer Bandlücke am Phasenübergang erfahren.

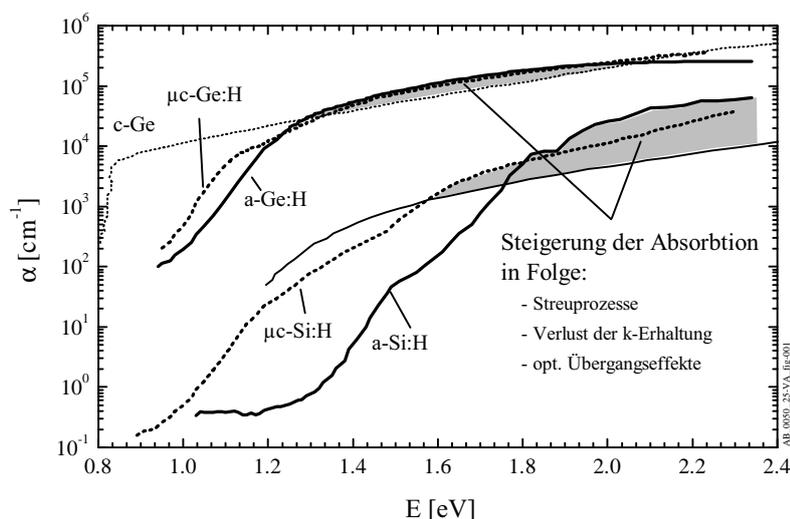


Abbildung 4.13: Gegenüberstellung des Absorptionsverhaltens von μc -Ge:H, a-Ge:H, μc -Si:H und a-Si:H. Die ebenfalls dargestellten Absorptionskoeffizienten von c-Ge und c-Si stammen aus der Literatur [104, 154].

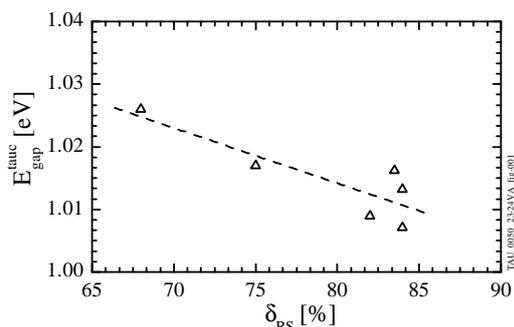


Abbildung 4.14: Tauc-Bandlücke der GC-Serie (Δ) als Funktion der Ramankristallinitäten ϕ_C^{RS}

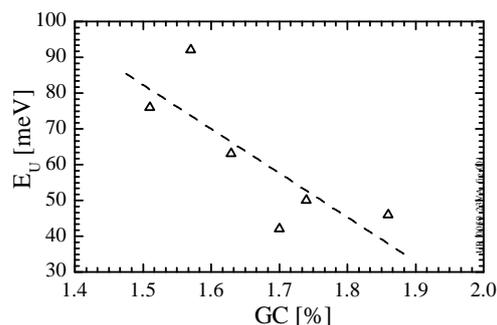


Abbildung 4.15: Auftragung der erhaltenen Urbachenergien in Abhängigkeit von GC (Δ).

Abbildung 4.14 zeigt in Ergänzung zu Abbildung 4.13, die aus $\alpha(E)$ errechneten Tauc-Bandlückenenergien der unterschiedlichen Ge:H Proben als Funktion ihrer Ramankristallinität (ϕ_C^{RS}). Die in dieser Auftragung zu erkennende, geringe Änderung der Bandlückenenergie von Ge:H belegt die vermutete Existenz einer annähernd konstanten Bandlücke bei a-Ge:H und μ c-Ge:H. Offensichtlich ruft der steigende amorphe Phasenanteil zwar auch bei Ge:H eine Bandlückenaufweitung hervor, diese Aufweitung fällt mit ca 20 meV jedoch deutlich geringer aus als die 35 fach höhere Bandlückenaufweitung von Si:H ($\Delta E_{gap} \approx 500$ meV bis 700 meV) [104, 150].

Oberhalb der Bandlücke, im Bereich der Fundamentalabsorption, zeigen die untersuchten Ge:H-Proben, ebenso wie Si:H, einen erhöhten Wert von $\alpha(E)$, bezogen auf c-Ge:H (siehe Abbildung 4.13). Nach Ruff bzw. Beck resultierte der höhere Werte von $\alpha(E)$ der a- und μ c-Si:H-Schichten dabei auf einer Kombination eines gesteigerten Streuverhaltens durch Mikrokristalle, einer Änderung der optischen Übergangsverhältnisse im Material als Folge des Auftretens einer amorph-mikrokristallinen Mischphase sowie der teilweisen Aufhebung der (\vec{k})-Erhaltung [104, 195]. Wie durch die Untersuchung der Mikrostruktur von Ge:H gezeigt werden konnte, besitzen die hergestellten Ge:H-Schichten ebenfalls alle diese, für so ein Verhalten notwendige, Materialstruktur und Eigenschaft. Das in Abbildung 4.13 zu beobachtende gesteigerte Absorptionsverhalten von Ge:H im Bereich der Fundamentalanregung wird daher auf die selben Effekte wie bei a- bzw. μ c-Si:H zurückgeführt. Die gleiche Argumentationskette dient auch zur Erklärung des Verlaufs von $\alpha(E)$ bei Ge:H für Energien unterhalb der Tauc-Bandlücke.

Zur Bestätigung dieser Aussagen zeigt Abbildung 4.16 das Absorptionsverhalten mehrerer Ge:H-Proben unterschiedlicher Ramankristallinität (ϕ_C^{RS}). Wie Si:H zeigen auch die untersuchten Ge:H-Proben eine Schulter im Absorptionsprofil bei Energien unterhalb der optischen Bandlücke. Analog zu Si:H wird diese Schulter auch bei Ge:H als eine Folge einer zunehmenden Defektabsorption durch tiefe Störstellen interpretiert [112, 113, 184]. Der genaue Verlauf von $\ln(\alpha(E))$ kann dabei zur Berechnung von N_D herangezogen werden [110]. Leider ist der

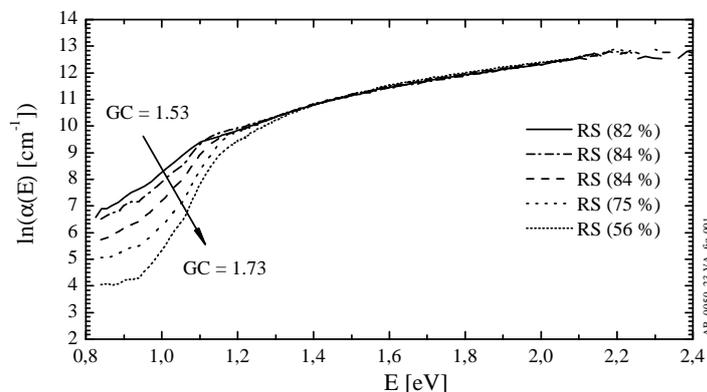


Abbildung 4.16: Darstellung des Absorptionsverhaltens bei Variation von GC. Der dargestellte Verlauf ist die Kombination der CPM-Daten mit den UV-Vis Ergebnissen.

durch den CPM-Aufbau erreichbare Spektralbereich für eine Berechnung von N_D zu gering, so dass darauf verzichtet werden musste. Ersatzweise wurde stattdessen ein Vergleich der aus den Absorptionskurven von Abbildung 4.16 ermittelten Urbachenergien mit den Ergebnissen anderer Arbeiten vorgenommen. In Abbildung 4.15 finden sich die dabei ermittelten Urbachenergien der Ge:H-Schichten über GC.

Nach Abbildung 4.15 zeigt sich dabei eine deutliche Abnahme der Urbachenergie und der Störstellenabsorption mit der Steigerung von GC. Im Bezug auf die Strukturergebnisse von Bouizem, Druessedau, Godet oder Stutzmann und einem Vergleich der dort vorgestellten Urbachenergien und Störstellenkonzentrationen mit den eigenen Ergebnissen lässt sich dieses Verhalten auf eine Änderung von N_D im Bereich von $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ bis $10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ zurückführen [89, 108, 110, 177].

Resümee optisches Verhalten: Wie Si:H weisen auch die hier untersuchten Ge:H-Proben eine klare Abhängigkeit zwischen ihrem optischen Verhalten ($\alpha(E)$) und ihrer Mikrostruktur auf. So zeigten die Ge:H-Proben, ebenso wie Si:H, eine Änderung ihrer Störstellenkonzentration (N_D) am Phasenübergang. Weiterhin zeigten die Ge:H-Proben, in Bezug auf c-Ge, ein gesteigertes $\alpha(E)$ oberhalb der optischen Bandlücke sowie ein höheres $\alpha(E)$ der μc - als auch der a-Ge:H-Schichten im infraroten Spektralbereich. Als gravierender Unterschied zwischen Si:H und Ge:H stellte sich hingegen das Fehlen einer optischen Bandlückenaufweitung bei Ge:H am Phasenwechsel der a- zur μc -Phase dar. In Folge dieser fehlenden Bandlückenaufweitung unterschied sich $\alpha(E)$ der untersuchten a-Ge:H und μc -Ge:H-Schichten nur gering. Die beim μc -Ge:H zu beobachtende leichte Steigerung von $\alpha(E)$ im Infraroten wurde rein auf eine Erhöhung von N_D im mikrokristallinen Material zurückgeführt. Über einen Vergleich der ermittelten Urbachenergien mit den Daten der Literatur wurde ergänzend eine Abschätzung von N_D vorgenommen. Im Ergebnis führte die optische Auswertung der Ge:H Proben damit auf eine Störstellenkonzentration von $N_D(a) \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1} \rightarrow N_D(\mu) \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$.

Zusammenfassung i-Schichten

Im Hinblick auf eine Verwendung als Absorberschicht für Dünnschicht-Bottom-Solarzellen erfolgte die systematische Herstellung und Untersuchung intrinsischer Ge:H-Schichten. Die Herstellung der einzelnen Ge:H-Schichten beruhte auf einer Variation der German- zu Wasserstoff-Konzentration (GC) und des Gasgesamtflusses (FL). Es zeigte sich, dass die abgeschiedenen a- und μc -Ge:H-Schichten in ihrer Mikrostruktur in weiten Bereichen dem Verhalten der a- und μc -Si:H-Schichten gleichen. Wie bei Si:H zeigte auch Ge:H eine Zunahme des Wachstums mit steigendem amorphen Anteil, eine Abnahme der Dunkelleitfähigkeit sowie eine Reduzierung der Störstellenkonzentration.

Darüber hinaus besaßen auch die vermessenen Ge:H-Proben die prinzipiellen Änderungen des Absorptionsverlaufs von Si:H am Phasenwechsel von a zu μc . Allerdings ließ sich im Unterschied zu Si:H, bei Ge:H keine Aufweitung der Bandlücken beobachten. Während die Si:H-Schichten eine deutliche Bandlückenaufweitung von ca. 0.7 eV am Phasenübergang erfahren, besitzen die untersuchten Ge:H-Proben eine quasi konstante Bandlücke im Bereich von ca. 1.01 eV. Die beobachteten geringen Änderungen der Dunkelleitfähigkeit von Ge:H wurden als Folge dieser fehlenden Bandlückenänderung gedeutet. Der bei Ge:H gemessene Unterschied in der Dunkelleitfähigkeit am Phasenübergang wird daher als das überwiegende Ergebnis der sich ändernden Störstellenkonzentration N_D gewertet. Betrachtet man diese gefundenen Resultate unter dem Aspekt der ursprünglichen Anforderungen an die i-Ge:H-Schichten aus der Einleitung¹, erscheint das μc -Ge:H als das weniger gut geeignete Material für den Einsatz in Solarzellen. Unter Einbeziehung des elektrischen Verhaltens scheint es angebracht, den a-Ge:H-Schichten den Vorzug zu geben, da diese bei vergleichbarem optischen Verhalten die geringeren Störstellenkonzentrationen (N_D) aufzeigten. Der Wert von N_D wurde dabei sowohl über die Mikrostrukturanalyse, die elektrische Analyse als auch aus der optischen Analyse der Ge:H-Proben auf $N_D(a) \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1} \rightarrow N_D(\mu) \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ eingestuft.

¹ Mobilitätsbandlücke ca. 1 eV, scharfe Bandkanten, hohe Absorption, geringe Störstellendichten, hohe Wachstumsraten

4.3 p/n-Schicht-Entwicklung

Die Materialanforderungen an die Dotierschichten einer Dünnschicht-Solarzelle unterscheiden sich deutlich von den Anforderungen an die i-Schichten. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Aufgabenstellungen der Schichten. Während sich die i-Schichten für die Stromgeneration verantwortlich zeigen, sorgen die Dotierschichten bei den Dünnschicht-Solarzellen für die Ausbildung des, zum Ladungstransport notwendigen, Potentialgradienten. Bei der Entwicklung von Dotierschichten sind daher folgende Punkte zu beachten:

- Eine gute Dotierbarkeit der Schichten
- Die ausgeprägte Verschiebung des Fermi-niveaus zu den Bandkanten
- Ein geringes optisches Absorptionsvermögen der Dotierschicht
- Eine zur i-Schicht angepasste Oberflächenstruktur
- Die Ausbildung eines barrierefreien Übergangs zur i-Schicht

Der barrierefreie Übergang dient hierbei zur Unterdrückung ausgedehnter Raumladungszonen, welche eine Schwächung des Potentialgradienten nach sich zieht. Die geringe Absorption zielt hingegen darauf ab, die optischen Verluste durch die Dotierschichten zu minimieren, während die Oberflächenstruktur das Wachstumsverhalten und die Störstellenkonzentration der im Anschluss abgeschiedenen Schicht beeinflusst. Die Dotierbarkeit wiederum hängt maßgeblich von der Struktur der Schichten ab und führt bei störstellenarmen, amorphen bzw. mikrokristallinen Schichten zu der gewünschten Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung Valenz- (p-dotiert) bzw. Leitungsbandkante (n-dotiert).

Um bei den späteren Dünnschicht-Solarzellen ein unverspanntes Aufwachsen der i-Schichten auf den p-Saatschichten zu erhalten, wurde bei der Entwicklung der Dotierschichten ein zu dem i-Schicht-Prozess weitestgehend identischer Prozessparametersatz gewählt (siehe Tabelle 4.2). Als Dotiergas zur Herstellung der p-Schichten diente dabei 5 % Diboran (B_2H_6) Wasserstoff (H_2). Die Prozessierung der n-Schichten beruht hingegen auf dem Einsatz von 5 % Phosphin (PH_3) Wasserstoff (H_2). Die Variation der Schichtdotierung erfolgte durch eine Änderung der Dotiergasflüsse bei konstant gehaltenem Prozessgasfluss. Das sich dabei einstellende Gasphasengemisch wies damit einen 0 % bis ca. 0.04 % Dotiergasanteil auf, was nach Stutzmann zu einer effektiven Schichtdotierung von 0 % bis ca. 0.04 % führte [196]. Die elektrische Charakterisierung der auf diese Weise hergestellten Proben erfolgte erneut durch die Messung ihrer

Versuch	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Leistung [W]	H_2 [sccm]	GeH_4 [sccm]	B_2H_6 [sccm]	PH_3 [sccm]
p Dotierung.	220	1.4	30	200	4	0- 1.6	-
n Dotierung	220	1.4	30	200	4	-	0-1.6
i Schicht	220	1.6	30	200	4	-	-

Tabelle 4.2: Depositionsparameter der p- und der n-Dotierserie, so wie einer ersten i-Schicht.

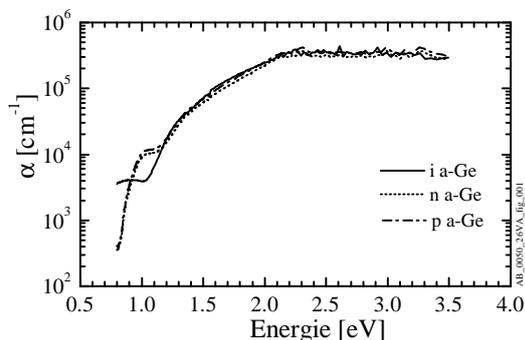


Abbildung 4.17: Gegenüberstellung des Absorptionsverhalten p-, n-dotierter Ge:H-Schichten sowie einer intrinsischen Ge:H-Schicht.

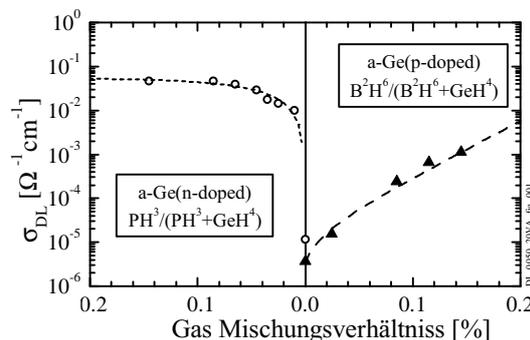


Abbildung 4.18: Dunkelleitfähigkeit p- und n-dotierter Ge:H-Schichten bezogen auf die Gasphasenkonzentration des Dotiergases.

Dunkelleitfähigkeiten (σ_{DL}). Das optische Verhalten wurde mittels Absorptionsspektroskopie ($\alpha(E)$) untersucht und die innere Struktur durch die Messungen der Ramankristallinität (ϕ_C^{RS}).

Die Ramanspektroskopie zeigte dabei, dass für den gewählten Parametersatz sowohl die p-Schichten, als auch die n-Schichten keine Änderung der amorphen Phase in Folge der Beimischung der Dotiergase erfuhren. Die Absorption der dotierten Schichten zeigte ebenfalls kaum einen Unterschied in Abhängigkeit der Dotierung. Abbildung 4.17 stellt dazu beispielhaft die ermittelten Absorptionskoeffizienten einer p-, einer n- und einer i-Schicht gegenüber. Wie in der Abbildung zu erkennen, weisen alle drei Proben einen annähernd identischen Verlauf der Absorption im Bereich der Fundamentalabsorption ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) auf. Unterhalb der Fundamentalabsorption weichen hingegen die Absorptionskurven der beiden dotierten Schichten deutlich von dem Verlauf der intrinsischen Schicht ab. Der dabei zu beobachtend Anstieg der Kurve wird hierbei auf eine deutlich erhöhte Störstellenabsorption zurückgeführt und kann, wie bei Si:H, als Folge des Einbaus der Dotieratome in die Struktur der Schichten verstanden werden [112, 197].

Anders als die Absorption, zeigen die in Abbildung 4.18 aufgetragenen Dunkelleitfähigkeiten (σ_{DL}) der n- und p-Schichten ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Wie auch bei Si:H führt die Variation der jeweiligen Dotiergasflüsse zu einer Zunahme von σ_{DL} , die allerdings für die n-Schichten deutlich ausgeprägter ausfällt als für die p-Schichten. Wie aus Abbildung 4.18 zu erkennen, genügt bereits ein Phosphingasgemisch von 0,02 % um σ_{DL} der n-Schichten um etwa vier Größenordnungen zu erhöhen. Demgegenüber konnte selbst mit einem Gasanteil von 0,14 % Diboran im Prozessgas lediglich eine Steigerung von σ_{DL} um drei Größenordnungen erreicht werden. Eine weitere Erhöhung der Diboran-Konzentration über einen Gasanteil von 0,14 % führte schließlich zum Abplatzen der Schichten in Folge hoher Schichtverspannungen. Als Ursache der unterschiedlichen Dunkelleitfähigkeit der a-Ge:H-p-Schicht und der a-Ge:H-n-Schicht wird, ähnlich wie bei Si:H, im wesentlichen das Zusammenspiel folgender Effekte gesehen:

- Die unterschiedliche Mobilität (μ) von Löchern (0.1 cm/Vs) und Elektronen (1.0 cm/Vs) bei Ge:H [165]
- Die aus den Bindungsoptionalen folgende Asymmetrie der Zustandsdichteverteilung der Bandausläufer am Valenzband und Leitungsband [22, 65]
- Eine unterschiedliche Affinität der p- und n-Schichten zur Bildung zusätzlicher Defektzustände innerhalb der Bandlücke, hervorgerufen durch die Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung Bandkanten [198, 199]
- Die mittels des Defect-Pool-Modells erklärbare, unterschiedlich starke Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung Valenz- bzw. Leitungsbandkante [75, 199].

Vor allem die unterschiedlichen Mobilitäten der Löcher und Elektronen haben hierbei einen großen Einfluss auf die Dunkelleitfähigkeiten der dotierten Schichten. Dies wird leicht ersichtlich durch die Einbeziehung der klassischen Beschreibung der Leitfähigkeit (σ) nach Gleichung 4.3 [22].

$$\sigma = e \underbrace{\int_0^{\infty} N_h(E) \mu_h(E) f(E, T) dE}_{\text{Lochleitung}} + e \underbrace{\int_0^{\infty} N_e(E) \mu_e(E) f(E, T) dE}_{\text{Elektronenleitung}} \quad (4.3)$$

Wie aus Gleichung 4.3 abzulesen, resultiert σ_{DL} aus der Summe der Integrale über die Produkte von $N(E)$, den Fermiverteilungen $f(E, T)$ und der entsprechenden Mobilitäten μ . Infolge der Verschiebung des Fermi-niveaus bei dotierten Halbleitern, kann die Leitfähigkeit näherungsweise durch eine reine Lochleitung (p-Dotierung) bzw. eine reine Elektronenleitung (n-Dotierung) beschrieben werden. Bei der Beschränkung der Dunkelleitfähigkeit σ_{DL} der p-Schichten anhand einer reinen Lochleitung reduziert sich die Dunkelleitfähigkeit (σ_{DL}) damit entsprechend der Lochmobilität ebenfalls um eine Größenordnung.

Die Auswirkungen der weiteren Punkte der Aufzählung sind in Abbildung 4.19 schematisch dargestellt. Die Abbildung zeigt dabei die Zustandsdichten $N(E)$ der dotierten Ge:H-Schichten auf Basis des Defect-Pool-Modells, die von Street eingeführten Dotieratom-Zustände amorpher bzw. mikrokristalliner Halbleiter sowie die Position des unverschobenen (E_F) und des verschobenen Fermi-niveaus (E_F^*) [75, 197, 199]. Um die „8-N“ Regel¹ von Mott für a-Halbleiter nicht zu verletzen, darf dabei die Verschiebung des Fermi-niveaus nur bis knapp unterhalb der Position der Dotierzustände erfolgen. Das Defect-Pool-Modell verschärft diese Bedingung noch dahingehend, dass infolge der Verschiebung des Fermi-niveaus in den Bereich der Bandausläufer schwach gebundene Si-Si- bzw. Ge-Ge-Bindungen aufbrechen und zusätzliche Störstellen innerhalb der Bandlücke generieren. Gleichzeitig erfolgt eine Umladung der neutralen

¹ Die „8-N“-Regel nach Mott besagt, dass im Unterschied zur stringenten Gitterstruktur eines Kristalls in einem ungeordneten amorphen Material alle Schichtatome genügend Bindungspartner finden, um ihre bevorzugte Bindungsstruktur aufzubauen, so dass keine freien Elektronen im Material auftreten. Die „8-N“ Regel diene zur Erklärung der Nichtdotierbarkeit von a-Si [197, 200].

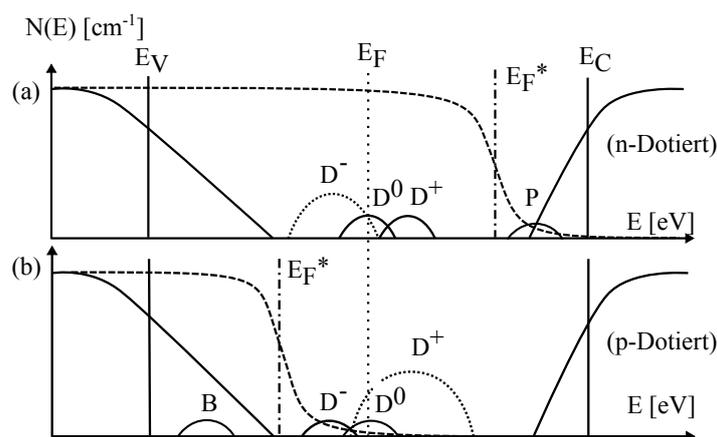


Abbildung 4.19: Schema der Zustandsdichten $N(E)$ eines n- (a) und p-dotierten (b) amorphen bzw. mikrokristallinen Halbleiters nach den Vorgaben des „Defect Pool Modells“ [75, 199]. E_V und E_C beschreiben die Lage der Beweglichkeitskanten, E_F das Fermi-niveau der i-Schicht und E_F^* das Fermi-niveau der Dotierschichten. D^- ; D^0 ; D^+ kennzeichnen die Zustandsdichten der Störstellenzustände aus dem „Defect Pool Modell“ während P bzw. B die N_D der Dotieratome beschreiben.

und einfach geladenen tiefen Störstellen, was im Ergebnis zu einer Fixierung des Fermi-niveaus zwischen dem Ende der Bandausläufer und den tiefen, in der Mitte der Bandlücke liegenden, Störstellen führt. Der flachere Verlauf der Valenzbandausläufer bewirkt dabei ein früheres Einsetzen der Fixierung (geringeren Verschiebung) des Fermi-niveaus als die steiler abfallenden Bandausläufer der Leitungsbandkante.

Das beobachtete Verhalten der Ge:H-p-Schichten zeigt sich damit in Übereinstimmung zu den Beschreibungen von Stutzmann [198]. Dies bedeutet vor allem, dass eine deutliche Verschiebung des Fermi-niveaus in den Bereich der Valenzbandkante nur durch eine hohe p-Dotierung mit entsprechend ausgeprägten tiefen Störstellenkonzentrationen erreicht werden kann. Hohe Störstellenkonzentrationen bewirken jedoch die Bildung stark ausgeprägter Barrieren an den Schichtgrenzen und stehen somit im Widerspruch zu den ursprünglich angestrebten Schichteigenschaften. Die Entscheidung, welche der gewählten Dotierkonzentrationen am besten für den Einsatz in einer Dünnschicht-Solarzelle geeignet ist, kann damit erst durch die vollständige Dünnschicht-Solarzelle getroffen werden. Dabei handelt es sich um eine Abwägungsfrage zwischen einer akzeptablen Störstellendichte und einer ausreichenden Verschiebung des Fermi-niveaus als Quelle des Potentialgradienten der Solarzelle. Anders ist die Situation bei den n-Schichten. Hier genügen schon kleinste Mengen von Phosphin, um eine deutliche Erhöhung von σ_{DL} zu erzielen. Dabei wird, in Anlehnung an Stutzmann [196], davon ausgegangen, dass die Erhöhung von σ_{DL} mit einer ausgeprägten Verschiebung der Fermi-energie verknüpft ist. In Folge der geringen Dotierung und der damit verbundenen niedrigen Störstellenzunahme wird der Einsatz der n-Schichten bei den Dünnschicht-Solarzellen daher als unkritisch gesehen.

Zusammenfassung

Ausgehend von den simulierten Materialanforderungen an eine ideale Ge:H-i-Schicht für Bottom-Solarzellen erfolgte die Entwicklung und die Untersuchung von Ge:H. Im Zuge dieser Entwicklung konnte der Phasenraum für Ge:H, sowie der Verlauf der Phasengrenze des a- zum μc -Ge:H in Abhängigkeit des Prozessgasflusses (FL) und der Gasmischkonzentration (GC) ermittelt werden. Eine am Phasenübergang durchgeführte genauere Untersuchung der abge-schiedenen a-Ge:H- und μc -Ge:H-Proben führte schließlich zur Herstellung der gesuchten in-trinsischen und dotierten Schichten einer ersten reinen Ge:H-Dünnschicht-Bottom-Solarzelle. Die mit der Schichtentwicklung erfolgte elektrische, optische und strukturelle Charakterisie-rung der unterschiedlichen Ge:H-Proben ermöglichte es, das Wachstumsverhalten, die Schicht-struktur, das elektrische Verhalten sowie das Absorptionsverhalten von Ge:H erstmals in die-ser Ausführlichkeit am Phasenübergang vom a- zum μc -Ge:H darzulegen. Dabei zeigte sich, dass die untersuchten Ge:H-Schichten in weiten Bereichen ein zu Si:H analoges Verhalten aufweisen. Abweichend dazu stellte sich das Verhalten der Absorption von Ge:H dar. Im Un-terschied zu Si:H konnte für Ge:H keine merkliche Aufweitung der Bandlückenergie als Folge eines Phasenwechsels von Mikrokristallinen ins Amorphe nachgewiesen werden, wohl aber eine Zunahme der Störstellendichte N_D und der Dunkelleitfähigkeit (σ_{DL}). Als Konsequenz aus diesem gefundenen Materialverhalten ist festzuhalten, dass entgegen der ursprünglichen Annahme i-Schichten aus a-Ge:H für die Herstellung einer reinen Ge:H-Bottom-Solarzelle zu bevorzugen sind.

5 Zellentwicklung

Nachdem in den ersten Kapiteln dieser Arbeit mittels der Theorie eine neue Klasse von Dünnschicht-Solarzellen erarbeitet wurde und alle für die neuartigen Bottomzellen dieser Solarzellenklasse notwendigen Einzelschichten zur Verfügung standen, erfolgte die Herstellung der ersten, ausschließlich aus Ge:H aufgebauten, Bottom-Solarzellen. Für die Fertigung dieser neuen Bottom-Solarzellen wurden die erarbeiteten Einzelschichten aus Kapitel 4 nach Art des Zellaufbaus aus Kapitel 3 aufeinander abgeschieden. Das Ziel dieser ersten Versuchsserien lag hierbei, vor allem in der experimentellen Überprüfung der simulativen Aussagen von Kapitel 3. Hierzu wurden drei unterschiedliche Solarzellen-Serien abgeschieden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sowie die Interpretation und die Vereinbarkeit mit der Simulation stellen den Inhalt des nun kommenden Kapitels dar.

Die für die Herstellung der Ge:H-Bottom-Solarzelle gewählten Prozessparameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Wie die ersten Untersuchungen zeigten, führten die anfänglichen Unterschiede der Prozessdrücke bei den intrinsischen und dotierten Schichten zu Schichtverspannungen in den Solarzellen, was sich unter anderem durch ein Abplatzen der Schichten äußert. Um die Spannungen zu reduzieren, wurde in den Folgeversuchen eine Angleichung der Prozessdrücke und eine Absenkung der Substrattemperatur von 220 °C auf 190 °C vorgenommen.

Versuch	Schicht	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Leistung [W]	H ₂ [sccm]	GeH ₄ [sccm]	B ₂ H ₆ [sccm]	PH ₃ [sccm]	Dicke [nm]
i-Dicken V.	p	220	1.4	30	200	4	1.4	-	25
	i	220	1.6	30	200	4	-	-	25-300
	n	220	1.4	30	200	4	-	0.6	40
p-Dicken V.	p	190	1.4	30	200	4	1.4	-	6-25
	i	190	1.4	30	200	4	-	-	90
	n	190	1.4	30	200	4	-	0.6	40
p-Dot. V.	p	190	1.4	30	200	4	0.5-1.6	-	12
	i	190	1.4	30	200	4	-	-	90
	n	190	1.4	30	200	4	-	0.6	40

Tabelle 5.1: Depositionsparameter der Versuchsserien dieses Kapitels.

5.1 i-Dickenvariation

Die Variation der i-Schichtdicke diente zur Überprüfung der berechneten Absorberschichtdicke von Ge:H. Laut Simulation sollte eine Ge:H-Absorberschichtstärke von 100 nm bis 150 nm ausreichen, um eine Photostromdichte von über 10 mA/cm^2 zu generieren. Zur Überprüfung dieser Aussage wurden vier Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen mit unterschiedlicher i-Schichtstärke (25-300 nm) abgeschieden und untersucht. Die dabei ermittelten Kenngrößen der Dünnschicht-Solarzellen sind in Abbildung 5.1 aufgetragen. Der Verlauf ihrer IV-Kennlinien findet sich Abbildung 5.2.

Wie die Abbildung 5.1 zeigt, erfolgte mit zunehmender i-Schichtstärke eine stetige Erhöhung von V_{oc} . Dabei verzeichnete V_{oc} in den ersten 100 nm einen deutlich ausgeprägteren Anstieg mit zunehmender i-Schichtstärke als in den letzten 200 nm. Ähnlich wie V_{oc} , stieg auch j_{sc} bis zu der i-Schichtstärke von 100 nm an, um dann allerdings wieder abzunehmen. Der Füllfaktor (FF), der als Qualitätsmerkmal des Diodenverhaltens zu interpretieren ist, zeigte bei Vernachlässigung des Messwertes¹ bei 25 nm, eine kontinuierliche Abnahme von 33.7 % auf einen Wert von 30.8 %. Die sich aus j_{sc} , V_{oc} und den FF zusammensetzende Effizienz (η) erreichte bei einer i-Schichtdicke von 100 nm ihren Maximalwert von $\eta = 0.24 \%$. Offensichtlich kann-

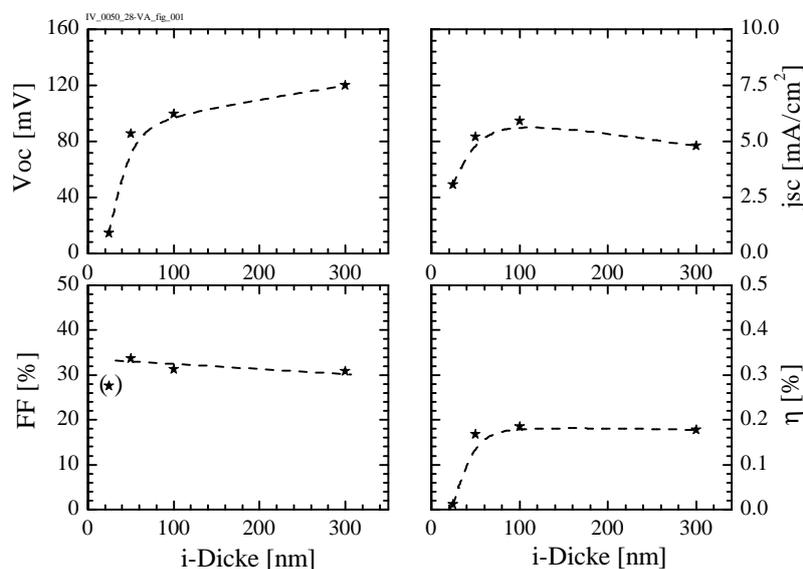


Abbildung 5.1: Kenngrößen von a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen in Abhängigkeit der i-Schichtdicke. Die gestrichelten Linien entsprechen den angenommenen Trends der Messungen, die Werte am Punkt (★) wurden in der Beurteilung von FF nicht berücksichtigt.

¹ Die Vernachlässigung gründet auf das fast lineare Verhalten der Dünnschicht-Solarzelle. Die wahrscheinlich in hoher Zahl auftretenden Kurzschlüsse unterdrücken das Diodenverhalten der Solarzelle, so dass diese Zelle eine Sondersituation darstellt (siehe Abbildung 5.2).

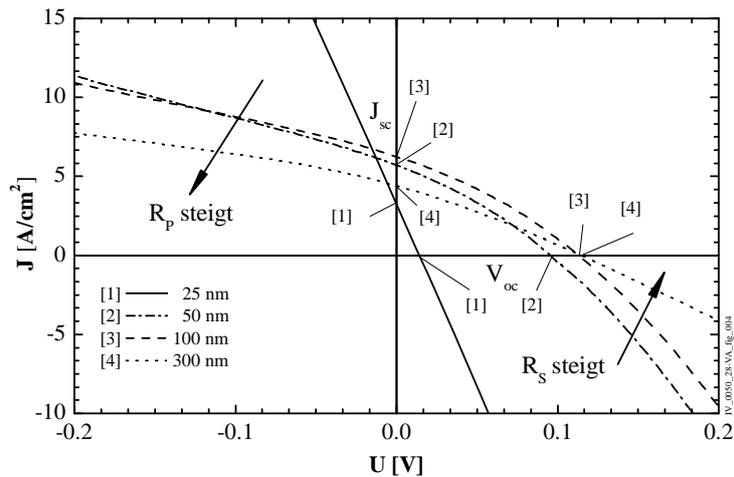


Abbildung 5.2: Gegenüberstellung der IV-Kennlinien der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen mit einer i-Schichtdicke von 25 nm bis 300 nm aber identischen p- und n-Schichtstärken.

ten bei der höheren i-Schichtdicke die leicht gestiegenen V_{oc} -Werte die abnehmenden Werte von j_{sc} und des Füllfaktors FF nicht entsprechend ausgleichen, so dass der Wirkungsgrad der Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle wieder sank.

In Abbildung 5.2 lässt sich dieses Verhalten auch direkt aus dem Vergleich der aufgetragenen Verläufe der IV-Kennlinien ablesen. Zusätzlich zeigt die Auftragung, dass mit steigender Schichtdicke eine kontinuierliche Zunahme des Parallelwiderstands R_p zu beobachten war (II-Quadrant in Abbildung 5.2). Der Serienwiderstand R_s hingegen erfuhr anfänglich kaum eine Änderung und stieg erst bei i-Schichtdicken von über 100 nm deutlich an (IV-Quadrant in Abbildung 5.2). Ebenfalls durch Abbildung 5.2 leicht nachzuvollziehen ist die Sondersituation der mit 25 nm sehr dünnen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle. Bei dieser extrem dünnen i-Schicht kann offensichtlich nicht mehr mit absoluter Sicherheit von einer geschlossenen Oberfläche ausgegangen werden. Die Dünnschicht-Solarzelle zeigt einen extrem kleinen R_p in Folge vieler Kurzschlüsse, so dass die IV-Kennlinie annähernd einer Geraden entspricht.

Diskussion: Die aus der Simulation der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen (Abschnitt 3.2) erwarteten Photostromdichten von 10 mA/cm^2 bis 14 mA/cm^2 bei einer i-Schichtdicke von ca. 100 nm wurden im Experiment nicht erreicht. Als Ursache dieser Diskrepanz zwischen der Simulation und dem Experiment wird vor allem die ungenügende Berücksichtigung der im Material auftretenden Störstellenzustände, der Aufladungseffekte und der elektrischen Rekombinationsverluste in der optoelektronischen Simulationen gesehen. Wie die optischen, elektrischen und auch strukturellen Untersuchungen der i-Schichten zeigten, besitzen die a-Ge:H-Schichten ein mit einer Störstellendichte von $N_D \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ erklärbares Schichtverhalten. Offenbar wurde bei den anfänglichen Simulationen eine zu geringe Störstellenkonzentration angenommen. Eine Erhöhung der Störstellendichte in der Simulation sollte nach der Theorie zu einer starken Zunahme der Rekombination und damit zu einer deutlichen Reduzierung des

Parallelwiderstands R_p bei den Dünnschicht-Solarzellen führen. In Übereinstimmung hierzu liefern die in Abbildung 5.2 dargestellten IV-Kennlinien stark reduzierte R_p -Werte, was sich durch einen ausgeprägten linearen Anstieg der Kurven im II-Quadranten darstellt.

Ein weiterer Punkt der für das Auftreten hoher Störstellenkonzentration bei den abgedruckten Schichten spricht, stellen die deutlich zu geringen V_{oc} -Werte der untersuchten Solarzellen dar. Laut der Simulation wurde ein V_{oc} von 350 mV bis 450 mV erwartet. Ermittelt werden konnten jedoch nur Werte für V_{oc} von 100 mV bis 120 mV. Zwei voneinander getrennt zu diskutierende Effekte wurden als Erklärung für diese Abweichung gesehen.

Erstens: Der Einfluss der i-Schicht auf V_{oc} . Am Punkt V_{oc} befinden sich die Solarzelle, wie auch die i-Schichten, im stromlosen Fall. Aufladungseffekte sowie Transportprobleme spielen daher für V_{oc} nur eine untergeordnete Rolle. Als Konsequenz aus der stromlosen Situation spiegelt V_{oc} direkt die Qualität der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus über die i-Schicht einer Solarzelle wieder [147]. Gleichzeitig gilt, je mehr photogenerierte Ladungsträger im Material auftreten, desto weiter spalten sich die Fermi-Niveaus auf. Im Material auftretende Störstellen sind jedoch auch im stromlosen Zustand einer Solarzelle in der Lage, generierte Ladungsträger verstärkt einzufangen und durch eine erhöhte Rekombinationsrate der Ladungsträger das Aufspalten der Quasi-Fermi-Niveaus zu behindern. Eine Möglichkeit, eine durch Störstellen erhöhte Rekombinationsrate auszugleichen, liegt in einer Steigerung der Ladungsträgergeneration durch Erhöhung der Absorberschichtdicke. Die mit der Schichtdicke ebenfalls ansteigende Zahl der Störstellen wirkt der steigenden Ladungsträgergeneration erneut entgegen. Da je nach eingestrahltm Spektrum nur eine begrenzte Zahl absorbierbarer Photonen zur Verfügung steht, heben sich die gegenläufigen Effekte ab einer kritischen Schichtdicke gegenseitig auf, so dass die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus bzw. von V_{oc} einen Maximalwert erreicht. Es gilt, je höher N_D , umso geringer die kritische Schichtdicke und umso kleiner V_{oc} . Der anfängliche deutliche Anstieg von V_{oc} der Versuchsserie aus Abbildung 5.1 und die bei ca. 100 nm einsetzende Abflachung des V_{oc} -Verlaufs mit der Schichtdicke entsprechen nach eigener Auffassung in etwa dem Ausgleich der Absorption und der Rekombination bei den untersuchten Ge:H-Proben. Wie die ursprünglichen Simulationen zeigten, sollte bei einer Ge:H-Schichtdicke von 100 nm noch lange nicht der maximal mögliche Photostrom zu finden sein, so dass das beobachtete Verhalten und die deutlich zu geringen Werte von $V_{oc} \approx 120$ mV als Resultat einer hohen Störstellendichte verstanden werden.

Zweitens: Der Einfluss der Dotierschichten auf V_{oc} . Bei den hier untersuchten Zellen wurden die Dotierschichten weitestgehend identisch zu den i-Schichten prozessiert. Es ist daher davon auszugehen, dass alle Ge:H-Schichten eine annähernd vergleichbare Störstellendichte N_D aufweisen. Wie bereits in der Diskussion über die Ge:H-Dotierschichten dargelegt, führt ein hoher Wert von N_D zu einer Fixierung des Fermi-Niveaus innerhalb der Bandlücke und damit zu einer Verschlechterung des für die Quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung verantwortlichen Potentialgradienten. Damit wirkten sich hohe Werte von N_D nicht nur indirekt über die Rekombinationsrate, sondern auch direkt über den Potentialgradienten negativ auf V_{oc} aus.

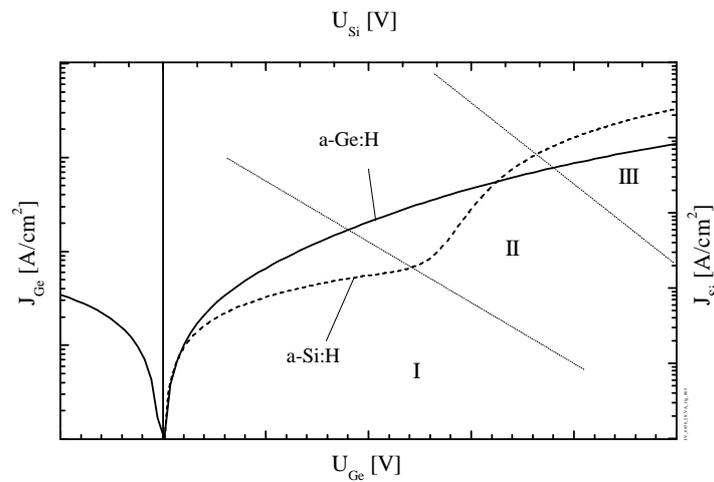


Abbildung 5.3: Dunkelleitfähigkeit einer 100 nm dicken a-Ge:H und einer 110 nm starken a-Si:H Dünnschicht-Solarzelle im direkten Vergleich.

Neben den Werten von V_{oc} und dem Verhalten von R_p lassen sich auch die hohen seriellen Widerstände R_s auf eine hohe Störstellenkonzentration N_D im i-a-Ge:H zurückführen. Wie in der Theorie dargelegt, führen hohe Werte von N_D nicht nur zu einer Erhöhung der Rekombination, sondern auch zur Bildung eines inhomogenen Potentialgradienten über die i-Schicht [201]. Als Grund hierfür wird im allgemeinen das Auftreten ausgeprägter Raumladungszonen als Folge hoher Störstellenkonzentrationen angeführt. Speziell im Bereich der Grenzen zwischen den Dotierschichten und der i-Schicht kommen diese Effekte zum Tragen. In der Situation des p-artigen i-Ge:H bildet sich ein starker Potentialgradient am i/n-Übergang und ein flacher Potentialverlauf über das restliche Volumen. Der Abtransport angeregter Ladungen aus der i-Schicht wird aufgrund des abgeschwächten Potentialgradienten im Volumen deutlich erschwert. Nach außen zeigt sich dieser Vorgang unter anderem durch eine Reduzierung von j_{sc} und einer Verschlechterung der Ladungsträgersammeleffizienz die sich in einer Abnahme von FF niederschlägt. Betrachtet man Abbildung 5.2, so lässt sich erkennen, dass bis zu einer i-Schichtdicke von 100 nm der im IV-Quadranten zu erkennende Serienwiderstand R_s nur geringe Veränderungen aufweist. Anders stellt sich die Situation bei der 300 nm dicken i-Ge:H-Schicht dar. Hier lässt sich eine deutliche Steigerung von R_s erkennen. In Anlehnung an die Ergebnisse von Matsui wird dieses Verhalten dabei so interpretiert, dass der interne Potentialgradient bis zu einer Schichtstärke von 100 nm ausreichend homogen über die i-Ge:H-Schicht verläuft. Bei einer Schichtdicke von über 100 nm ist die Situation eines homogenen Potentialgradienten infolge einer hohen Störstellendichte nicht mehr länger erfüllt, so dass hauptsächlich am i-n-Übergang ein ausgeprägter Gradient zu beobachten ist.

Um die Betrachtung der Dünnschicht-Solarzellen zu vervollständigen, erfolgte im Anschluss an die Vermessung der Hellkennlinien eine Vermessung ihrer Dunkelkennlinien. Abbildung 5.3 zeigt beispielhaft eine Gegenüberstellung der Dunkelkennlinie der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle mit einer 100 nm dicken i-Schicht und einer a-Si:H-Solarzelle mit einer 110 nm

dicken i-Schicht. Um das Verhalten der beiden Dünnschicht-Solarzellen besser miteinander vergleichen zu können, wurden ihre Kurvenverläufe in Abbildung 5.3 graphisch aufeinander abgestimmt. Bei der eingezeichneten senkrechten Linie handelt es sich um den gemeinsamen Bezugspunkt beider Kurvenverläufe mit $U = 0$ V.

Wie aus Abbildung 5.3 zu erkennen, weist die Dunkelkennlinie der a-Si:H-Dünnschicht-Solarzelle den in den Grundlagen dieser Arbeit ausführlich erläuterten, typischen Verlauf einer Dünnschicht-Solarzelle auf. Im Unterschied hierzu zeigt die Dunkelkennlinie der a-Ge:H-Solarzelle keine eindeutige Unterteilung ihrer Dunkelkennlinie in die Bereiche I bis III. Als mögliche Ursachen für das Fehlen dieser Unterteilung lassen sich im wesentlichen drei Gründe aufführen. Zum einen die Existenz eines äußerst kleinen Wertes von R_P in Kombination mit dem Auftreten eines zusätzlichen Ladungstransports der modellhaft durch eine zweite Diode berücksichtigt wird, zum anderen die Ausbildung eines großen seriellen Widerstandes R_S . Der reduzierte Wert von R_P in Kombination mit einem zweiten Ladungstransport führt zu einer Abflachung der Steigung im Bereich II und einer Unterdrückung der Stufenfunktion in Bereich I. Ein hoher Wert von R_S äußert sich hingegen in einer Verringerung von Bereich II zugunsten einer Ausdehnung von Bereich III. Alle diese drei Ersatzgrößen sind hierbei, wie erläutert, mit N_D verknüpft. Das Fehlen des Stufenverlaufs in der Dunkelkennlinie der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle kann somit erneut als Indiz der Existenz einer hohen Störstellendichte N_D der Schichten gesehen werden.

Resümee: Mittels der Versuchsserie zur i-Schichtdickenvariation reiner a-Ge:H-Dünnschicht-Bottom-Solarzellen konnte die prinzipielle Funktionsfähigkeit des theoretisch erarbeiteten, neuen Solarzellenaufbaus bewiesen werden. Die bei der Versuchsserie hergestellten Solarzellen erfüllten die an sie gestellten Erwartungen nur teilweise. Während die aus der optischen Simulation ermittelte Schichtdicke von 100 nm ausreichte, um genügend Ladungsträger zu generieren, blieben die elektrischen Kenngrößen j_{sc} , V_{oc} und FF der Solarzellen unter den anfänglichen Erwartungen. Infolgedessen ergab sich lediglich ein Wirkungsgrad von 0.24 % anstelle der prognostizierten 3 %-4.5 %. Durch die Untersuchung des Verhaltens der Hellkenngrößen in Abhängigkeit der i-Schichtdicken wurden die Solarzellen auf ihre Schwachstellen hin untersucht. Es zeigte sich, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4, dass nach eigenem Verständnis in erster Linie eine zu große Störstellenkonzentration (N_D) für die Probleme verantwortlich zu machen ist. Die Auswertung der ebenfalls vermessenen Dunkelkennlinien der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen unterstützten diese Aussage.

5.2 p-Dickenvariation

Im Anschluss an die Herstellung der ersten a-Ge:H-Dünnschicht-Bottom-Solarzellen erfolgte eine p-Schichtdickenvariation zur Untersuchung der optischen Verluste durch die p-Schicht. Am Anfang der Versuchsserie stand dabei eine Anpassung des Abscheidedrucks der i-Schichten (1.6 mbar) an den Prozessdruck der dotierten Schichten (1.4 mbar) bei gleichzeitiger Reduzierung der Prozesstemperatur von 220 °C auf 190 °C. Diese Änderungen der Prozessparameter zielte in Anlehnung an Kroll [181] darauf ab, das Wachstum der i-Schichten am Übergang zur p-Schicht zu entspannen und so eine Verringerung der Störstellendichte (N_D) der i-Schicht zu bewirken (siehe auch Abschnitt 4.2).

Abbildung 5.4 beinhaltet die bei der p-Schichtdickenvariation ermittelten Kenngrößen der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen. Die i-Schichtdicken der abgeschiedenen Solarzellen betragen ca. 90-100 nm, was der i-Schichtstärke der effizientesten Solarzelle der vorherigen i-Schichtdickenvariation entsprach. Bei den mit einem Stern (★) in die Abbildung 5.4 eingezeichneten Werten, handelte es sich um die Kenngrößen dieser besten Solarzelle aus Abschnitt 5.1. Die durch Dreiecke (▲) dargestellten Werte entsprechen hingegen den Messwerten der Dünnschicht-Solarzellen bei Variation der p-Schichtstärken.

Wie in Abbildung 5.4 zu erkennen, führte die leichte Optimierung der Prozessparameter bei unverändertem Aufbau der Solarzelle (p 25 nm; i 90-100 nm; n 40nm) zu einer Steigerung aller Kenngrößen, so dass sich die Effizienz der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle von 0.24 %

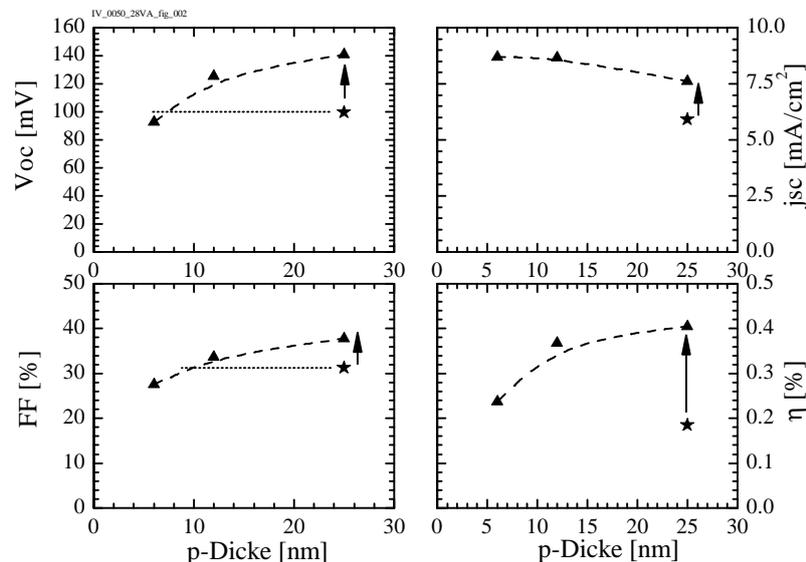


Abbildung 5.4: Kenngrößen von Ge-Dünnschicht-Solarzellen in Abhängigkeit ihrer p-Schichtdicke (5 - 25 nm). Die gestrichelten Linien zeigen die angenommenen Trends. Die Punkte ★ entsprechen den Kenngrößen der unangelegenen Referenz-Solarzelle mit einer i-Schichtdicke von 100 nm.

auf 0.4 % verbesserte. Die auf die Prozessparameteranpassung folgende Reduzierung der p-Schichtdicke von 25 nm auf 6 nm führte hingegen zu einem Rückgang von V_{oc} und FF bei gleichzeitiger Zunahme von j_{sc} . Der gestiegene Stromgewinn reichte offensichtlich jedoch nicht aus, um die geringeren Werte von V_{oc} und FF auszugleichen, so dass die Effizienz mit sinkender p-Schichtstärke ebenfalls zurückging.

Diskussion: Da sich die i-Schichtdicken der prozessoptimierten und nicht optimierten a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen kaum voneinander unterscheiden und außer der leichten Änderung des Prozessdrucks und der Temperatur keine zusätzlichen Prozessparameter verändert wurden, wird im weiteren von einer identischen Phase der i-Schichten und annähernd gleichen Materialkenngrößen der Solarzellen ausgegangen. Eine Veränderung des optischen Absorptionsverhaltens zwischen den Zellen ist ebenfalls nicht zu erwarten, da selbst die stark unterschiedlichen intrinsischen a-Ge:H- und $\mu\text{-Ge:H}$ -Schichten im Bereich der Fundamentalabsorption einen vergleichbaren Verlauf der Absorption besitzen (siehe Abbildung 4.16). Die mit der Prozessoptimierung zu beobachtende Steigerung von V_{oc} , j_{sc} , FF und η beruht somit hauptsächlich auf einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften der i-Schicht infolge einer verringerten Störstellenrekombination.

Die bei der Reduzierung der p-Schichtdicke zu beobachtende Abnahme von V_{oc} , FF und η ist auf die Verringerung des Potentialgradienten über die i-Schicht zurückzuführen. Die dünneren p-Schichten sind offensichtlich nicht mehr in der Lage, eine ausreichende Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus zu bewirken, führen jedoch zu einer erhöhten Photostromgeneration in der i-Schicht aufgrund geringerer Absorptionsverluste durch die dünneren p-Schichten.

Der ausschließliche Vergleich der beiden weitestgehend identisch aufgebauten Dünnschicht-Solarzellen rechts in Abbildung 5.4 lässt allerdings offen, ob durch die Prozessoptimierung eine Reduzierung der oberflächennahen Störstellen am p-i-Übergang, eine Reduzierung der Störstellen in der gesamten i-Schicht oder sogar eine Verringerung beider Störstellenarten erfolgte. Die Einbeziehung des Verhaltens von V_{oc} und des Füllfaktors FF bei verringerter p-Schichtdicke legt hingegen den Schluss nahe, dass die Änderung der Prozessparameter vorwiegend zu einem Abbau der oberflächennahen Störstellen am p-i-Übergang führte. Für diese Aussage wurden die unterschiedlichen Abhängigkeiten von V_{oc} und FF von den oberflächennahen und den inneren Störstellen der i-Schicht ausgenutzt.

Dabei ist nach der Theorie V_{oc} direkt mit der Ausprägung der Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus im stromlosen Zustand der Solarzelle verknüpft. Die stromlose Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus wird wiederum durch die Güte der Verschiebung des Ferminiveaus an den i-Schichtgrenzen zu den Dotierschichten bestimmt. Eine hohe Dichte oberflächennaher Störstellen führt hingegen zu dem bereits mehrfach erwähnten Festpinnen des Ferminiveaus innerhalb der Bandlücke und damit zu einer Reduzierung der Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung bzw. von V_{oc} . Der Füllfaktor FF beschreibt im Unterschied zu V_{oc} die Qualität des Diodenverhaltens einer Solarzelle. Er zeigt sich stark abhängig von der Ladungsträgermobilität, der

Ladungsträgerlebensdauer sowie der Ausprägung und der Homogenität des Potentialgradienten. Während die Homogenität und die Ausprägung des Potentialgradienten sowohl von den oberflächennahen als auch durch die inneren Störstellen der i-Schicht dominiert werden, wird die Ladungsträgerlebensdauer und die Ladungsträgermobilität in erster Linie durch die inneren Störstellen beeinflusst. Verkürzt ausgedrückt hängt V_{oc} vorwiegend von oberflächennahen Störstellen ab, wohingegen FF sowohl durch die oberflächennahen als auch durch die inneren Störstellen der i-Schicht beeinflusst wird.

Die im Zuge der Parameteranpassung zu beobachtende Steigerung von V_{oc} belegt zweifelsfrei eine Erhöhung der Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung. Da weder die p- noch die n-Schicht der beiden vergleichbaren Solarzellen eine Veränderung erfuhren, wird die Steigerung von V_{oc} auf eine Reduzierung der Störstellen am p-i-Übergang zurückgeführt. Eine Reduzierung der Störstellen am i-n-Übergang wird hingegen infolge der Abscheidereihenfolge (p-i-n) als vernachlässigbar angesehen, da die Auswirkungen des Wachstums im Vergleich mit dem Einfluss der Dotierung auf die Störstellen der n-Schicht deutlich geringer ausfällt.

Um zu klären, inwieweit sich die Variation des Drucks und der Temperatur auch auf die Situation der inneren Störstellen der i-Schicht auswirkte, wurde das Verhalten von FF in Abbildung 5.4 ausgewertet. Dabei zeigt sich, dass mit der Reduzierung der p-Schichtdicke und der damit verbundenen geringeren Verschiebung des Ferminiveaus am p-i-Übergang sowohl V_{oc} als auch FF , wie erwartet, absanken. Der mit der Verringerung von V_{oc} verbundene Rückgang des Potentialgradienten der optimierten Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle in den Bereich der nicht optimierten Solarzelle (Schnittpunkt der Geraden und der Trendlinie in Abbildung 5.4) bewirkt dabei auch die vollständige bzw. stärkere Rückführung von FF . Dieser Rückgang von FF lässt sich aber nur dann erklären, wenn die vorher beobachtete Steigung von FF ebenfalls ausschließlich auf dem Potentialgradienten gründete. Wäre die Erhöhung von FF der optimierten Abscheidung nicht ausschließlich das Ergebnis eines gesteigerten Potentialgradienten, sondern das Ergebnis einer Kombination aus einem gesteigerten Potentialgradienten und einer höheren Ladungsträgerlebensdauer und Mobilität, so sollte die Reduzierung von V_{oc} nicht auch zur vollständigen Rückführung von FF führen. Wie Abbildung 5.4 zeigt, ist dies jedoch der Fall. Damit ist davon auszugehen, dass die Anpassung des Prozessdrucks bei den hier untersuchten Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen in erster Linie zu einer Reduzierung der oberflächennahen Störstellen am p-i-Übergang führt. Eine Verbesserung der Störstellen im i-Schicht-Volumen konnte hingegen nicht nachgewiesen werden.

Die Verringerung der p-Schichtdicke bewirkte nicht nur eine Veränderung von V_{oc} und FF , sondern führte auch zu einem Anstieg von j_{sc} . Dieser Anstieg beruhte hauptsächlich auf einer Verringerung der optischen Verluste durch die p-Schichten, da eine merkliche Reduzierung der Störstellen der i-Schicht bereits ausgeschlossen wurde. Offensichtlich reichte der optische Mehrertrag im Photostrom bei den Solarzellen mit verringerter p-Schicht jedoch nicht aus, um die Verluste von V_{oc} und FF auszugleichen, so dass sich die Effizienzen dieser Solarzellen durchgängig verschlechterten.

Resümee: Durch eine Angleichung der Prozessparameter der i-Schichten und der Dotierschichten konnte die Effizienz der ersten reinen Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen auf einen Wirkungsgrad von $\eta = 0.4 \%$ gesteigert werden. Als verantwortlich für die Steigerung wurde in erster Linie eine durch den Druckangleich hervorgerufene Reduktion der Grenzflächendefekte am p-i-Übergang gesehen. Eine Reduzierung von N_D im i-Schichtvolumen wurde hingegen ausgeschlossen. Eine im Anschluss durchgeführte Reduzierung der p-Schichtdicke führte zu keiner weiteren Steigerung der Effizienzen.

5.3 p-Dotierungs-Serie

Um die höheren Photostromdichten der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen mit dünnerer p-Schichte nutzen zu können, erfolgte eine Variation der p-Schicht-Dotierung. Diese Versuchsserie zielte darauf ab den bei dünneren p-Schichten schwächer ausfallenden Potentialgradienten durch eine ausgeprägtere Verschiebung des Fermi-niveaus, in Folge einer effektiveren Dotierung in der p-Schicht, wieder zu erhöhen. Darüber hinaus diente die Versuchsserie auch zur Überprüfung des Verhaltens der Störstellen der p-Schichten. Als Ausgangspunkt der Dotiervariation wurde die in Abschnitt 5.2 erarbeitete a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle mit einem B_2H_6 -Fluss von 1.4 sccm sowie einer p-Schichtdicke von 12 nm gewählt und mit den Ergebnissen der effizientesten Dünnschicht-Solarzelle aus Abbildung 5.4 (p-Schicht = 25 nm (▲)) verglichen. Die Variation der Dotierung erfolgte für einen B_2H_6 -Flussbereich von 0.5 sccm bis 1.6 sccm. Zu Beginn der Versuchsserie erfolgte Erhöhung des B_2H_6 -Flusses von 1.4 sccm auf 1.6 sccm, was jedoch zu einer Abnahme der Solarzellen-Effizienz führte. In Folge der Effizienzeinbußen wurde für die nachfolgenden Solarzellen eine schrittweise Reduzierung des B_2H_6 -Flusses vorgenommen. Die so ermittelten IV-Kenngrößen der Dotierserie sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Herstellung der i- und n-Schichten blieb über die gesamte Versuchsreihe hinweg unverändert, so dass die Schichteigenschaften der i- und n-Schichten als konstant angesehen werden.

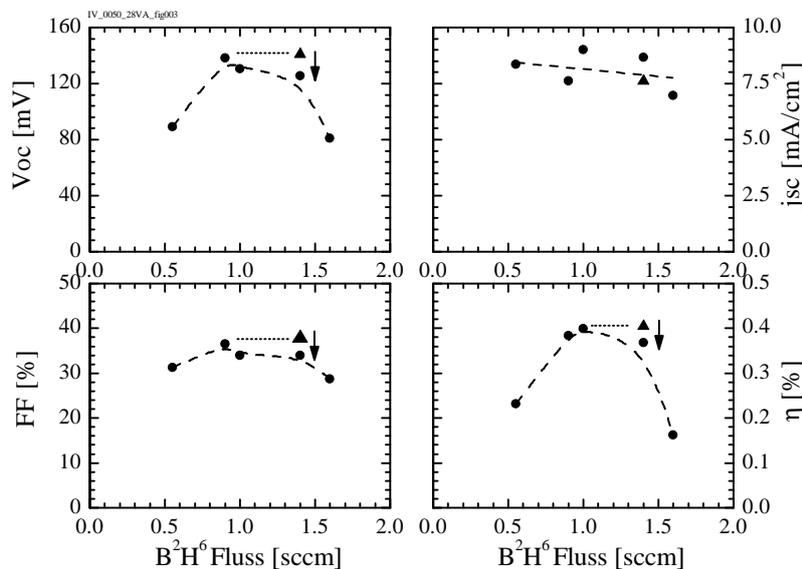


Abbildung 5.5: Kenngrößen von Ge-Dünnschicht-Solarzellen mit einer p-Schichtdicke von 12 nm und unterschiedlichen Diboran-Flüssen (1 - 1.6 sccm) bei der Abscheidung. Die Punkte (▲) entsprechen den Kenngrößen einer Bezugs-Solarzelle mit einer p-Schichtdicke von 25 nm.

Die in Abbildung 5.5 dargestellten Ergebnisse zeigen die erwartete Änderung von V_{oc} bei Variation des Dotiergasflusses. Anders als ursprünglich angenommen führte erst die Reduzierung des Diboran-Gasanteils zum Auffinden der Maximalwerte von V_{oc} und FF . Die in der Abbildung zu erkennende Entwicklung von J_{sc} wurde bei dieser Serie von einer starken Streuung der Messwerte dominiert. Als Ursache dieser Streuung wurde die automatische Plasmakontrolle der eingesetzten PECVD-Anlage gesehen. Die infolge der sich ändernden Gasflüsse ebenfalls sich ändernden Kapazitäten verursachten eine leichte Schwankung in der notwendigen Regelzeit zur Zündung des Abscheideplasmas von ca. 4 s. Diese 4 s entsprechen in etwa einer Schichtdicke von ca. 1.2 nm, so dass die 12 nm starken p-Schichten lediglich mit einer Schichtgenauigkeit von $\pm 10\%$ abgeschieden werden konnten. Relativ unbeeinflusst von dieser Schichtschwankung zeigte sich die Entwicklung der Effizienz. Durch die Reduzierung des Diborananteils im Prozessgas konnte die Effizienz der Solarzelle wieder gesteigert werden, so dass sich bei einem Diboran-Fluss von 1 sccm wieder eine maximale Effizienz von $\eta_{max} = 0.4\%$ einstellte.

Diskussion: Der in Abbildung 5.5 dargestellte Verlauf von V_{oc} entspricht dem üblichen Verhalten bei Variation der Dotierkonzentration. Mit Erhöhung des Dotiergasflusses steigt auch die Zahl der eingebauten Dotieratome, so dass eine anfängliche Zunahme von V_{oc} als Folge der verstärkten Verschiebung des Fermi-niveaus in den Dotierschichten zu beobachten ist. Mit dem steigenden Einbau der Dotieratome nimmt jedoch auch die Zahl der Störstellen innerhalb der Dotierschicht zu, so dass ab einer kritischen Konzentration erst eine Sättigung von V_{oc} und schließlich ein Rückgang von V_{oc} mit weiter steigender Schicht-Dotierung beobachtet werden kann. Dabei werden nach Street hauptsächlich zwei Effekte für das Einsetzen der Sättigung bzw. die Abnahme von V_{oc} verantwortlich gemacht [22]. Zum einen der Einfluss von N_D im Volumen der p-Schichten, zum anderen der Einfluss der Grenzflächendefekte am p/i-Übergang. Während die Störstellen im Volumen der Verschiebung des Fermi-niveaus entgegenwirken, ruft eine höhere Konzentration von Grenzflächendefekten eine Aufladung des p-i-Übergangs hervor, so dass sich in beiden Fällen nur ein geschwächter Potentialgradient über die i-Schicht aufbauen kann.

Wie durch die Variation des Diboran-Flusses in Abbildung 5.5 gezeigt werden konnte, stellte sich der ursprüngliche Diboran-Fluss von 1.4 sccm als leicht überhöht heraus. Durch eine Reduzierung des Flusses auf einen Wert von 1 sccm konnten sowohl V_{oc} als auch FF gesteigert werden, bevor eine weitere Flusserniedrigung die Werte wieder absinken ließ. Bei Einbeziehung der Kenngrößen der a-Ge:H-Solarzelle aus der p-Dickenvariation mit einer p-Schichtdicke von 25 nm (\blacktriangle) zeigt sich, dass die Erhöhungen von V_{oc} und FF erneut rein auf den Potentialgradienten zurückzuführen sind. Die zu dieser Aussage führende Argumentation ist identisch zu der aus Abschnitt 5.2 und beruht im wesentlichen auf der Beobachtung, dass bei der Verbesserung von V_{oc} auch der FF wieder einen ähnlichen Wert wie bei der 25 nm p-Schichtdicke der Solarzelle annimmt. Im Unterschied zur p-Dickenvariation setzt sich die Erhöhung des Potentialgradienten bei der p-Dotiervariation diesmal jedoch aus einer Kombination der reduzierten Störstellendichte N_D im Volumen der p-Schicht und einer Abnahme der

Grenzflächendefekte am p-i-Übergang zusammen. Als Beleg der mit der Dotierung zunehmenden Grenzflächendefekte wird der Rückgang von j_{sc} bei steigendem Diboran-Fluss gedeutet. Da die i- und n-Schicht unverändert abgeschieden wurden, ist eine Änderung der Generationsrate der i-Schicht auszuschließen. Ein Rückgang von j_{sc} muss somit durch eine erhöhte Rekombination innerhalb der i-Schicht oder am p/i-Übergang hervorgerufen werden. Als Quelle dieser erhöhten Rekombination wird eine gesteigerte Störstellendichte an der p/i-Grenzfläche gesehen, die eine verstärkte Rekombination der Löcher in diesem Bereich nach sich zieht. Das beobachtete Verhalten von j_{sc} steht damit in Übereinstimmung mit den Erwartungen aus dem Defekt-Pool-Modell von Powell, das den Zusammenhang zwischen der Dotierung und den daraus resultierenden grenzflächennahen Defekten zu beschreiben versucht [75, 199].

Resümee: Durch eine Variation des Diboranflusses gelang es, die Effizienz der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen trotz reduzierter p-Schichtdicke wieder auf $\eta = 0.4 \%$ anzuheben. Darüber hinaus zeigte die Versuchsserie auch, dass die ursprünglich gewählte Dotierkonzentration der p-Schichten zu hoch ausgefallen war. Durch eine Reduzierung des Diboran-Flusses wurden die Schichten optimiert. Die Analyse der bei der Optimierung ermittelten IV-Kenngrößen offenbarte, dass durch die Reduzierung der Dotierung sowohl die Störstellendichte N_D im Volumen der p-Schicht, als auch an der Grenzfläche zur i-Schicht gesenkt werden konnte.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Versuche dieses Kapitels wurden die ersten funktionsfähigen a-Ge:H-Dünnschicht-Bottom-Solarzellen nach den Vorgaben des eigenen theoretischen Solarzellen-Konzepts hergestellt und untersucht. Die ursprünglichen Erwartungen an die neuartigen Ge:H-Bottom-Solarzellen wurden dabei nur teilweise erfüllt. Während der erarbeitete Aufbau der Solarzellen und die berechneten Schichtdicken der Bottom-Solarzelle in ihrer Funktionalität bestätigt werden konnten, blieben die ermittelten Effizienzen mit 0.4 %, sowie auch alle weiteren Kenngrößen der hergestellten a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen unter den prognostizierten Werten. Im Zuge der Auswertung der IV-Kennlinien der a-Ge:H-Bottom-Solarzellen zeigte sich, dass die zu gering ausfallenden Kenngrößen der untersuchten Solarzellen auf das Auftreten einer hohen Störstellenkonzentration im a-Ge:H zurückzuführen sind. Mit Hilfe erster Prozessoptimierungen gelang es, vor allem die Konzentration der oberflächennahen Störstellen deutlich zu verringern, die Effizienz der Solarzellen zu verdoppeln sowie den Photostrom einer a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle mit einer 100 nm dicken i-Schicht um 52 % auf 9 mA/cm^2 zu steigern.

6 Konzept-Prognose

Die am Anfang dieser Arbeit stehenden theoretischen Überlegungen zur Steigerung der Effizienz multispektraler Dünnschicht-Solarzellen sowie die daraufhin durchgeführten Simulationen und Abschätzungen des Wirkungsgrades einer Ge:H-Bottom-Dünnschicht-Solarzelle beruhten ausschließlich auf Materialdaten, die in der Literatur gefunden wurden. Eigene Erkenntnisse über das Verhalten von Ge:H flossen in diese ersten Betrachtungen noch nicht mit ein, da die dazu notwendigen Ge:H-Schichten und Solarzellen erst noch zu entwickeln waren. Nachdem die Entwicklung dieser Solarzellen und Schichten im Laufe der Arbeit erfolgreich umgesetzt werden konnte, befasst sich dieses Kapitel mit der Überprüfung und der Zusammenführung der ursprünglichen Simulationsergebnisse aus Kapitel 3 mit den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4 und Kapitel 5. Neben dem Austausch der Literaturdaten und einer Verfeinerung des Simulationsmodells einer Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle steht vor allem die Überprüfung der ursprünglichen Wirkungsgrad-Abschätzungen für die a-Ge:H-Bottom-Solarzellen und die multispektralen Dünnschicht-Solarzellen mit einer a-Ge:H-Bottom-Solarzelle im Fokus dieses Kapitels.

Die programmtechnische Umsetzung der Simulationen erfolgte in Zusammenarbeit mit Stefan Geißendörfer und Jürgen Lacombe. Die Versuchsplanung, die Auswahl der Parametersätze und Variationsgrößen sowie die Interpretation der Ergebnisse wurden eigenständig erbracht.

6.1 Abstimmung der Simulation

Die Abstimmung der Simulation auf das reale Verhalten amorpher Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen erfolgte durch den Vergleich simulierter IV-Kennlinien mit experimentellen Ergebnissen. Vor dem eigentlichen Vergleich wurden in der Simulation die anfänglich verwendeten n-k-Werte der Literaturdaten durch die n-k-Werte der abgeschiedenen a-Ge:H-Schichten¹ aus Kapitel 4 ersetzt. Darüber hinaus wurden die exakten Schichtdicken der untersuchten a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen (p 25 nm; i 90 nm; n 40 nm) in die Simulation mit aufgenommen, so dass die optischen Verluste durch die dotierten p- und n-Schichten, im Unterschied zu dem anfänglichen Modell in Kapitel 3, nun ebenfalls in das Ergebnis mit einfließen. Die bei

¹ Die Bestimmung der n-k-Daten der eigenen Ge:H-Schichten erfolgte durch nicht näher in Kapitel 4 beschriebene Ellipsometermessungen an den abgeschiedenen a-Ge:H- und $\mu\text{c-Ge:H}$ -Einzelschichten.

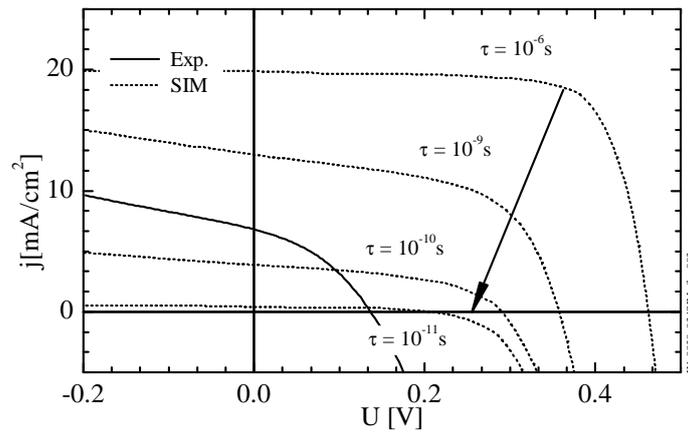


Abbildung 6.1: IV-Kennlinien einer experimentellen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle im Vergleich zu vier simulierten IV-Kennlinien bei unterschiedlichen Ladungsträger-Lebensdauern $\tau \in \{10^{-6} \text{ s}; 10^{-11} \text{ s}\}$ in a-Ge:H

der Schichtentwicklung ermittelten optischen Bandlückenenergien der Ge:H-Schichten führten außerdem dazu, dass die Mobilitätsbandlücke in der Simulation von 0.8 eV auf 0.9 eV angehoben wurde. Bei den verwendeten Elektronen- und Lochmobilitäten sowie bei der gewählten Dotierkonzentration der p- und n-Schichten erfolgte hingegen keine Änderung der ursprünglichen Werte von $\mu_h = 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_e = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $N_{dot} = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Abbildung 6.1 zeigt das Ergebnis der Simulation (---) auf Basis der eigenen Materialdaten im Vergleich mit der experimentell erfassten IV-Kennlinie (—) einer a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle. Die in der Abbildung zu erkennenden vier simulierten IV-Kennlinien unterscheiden sich dabei ausschließlich in der zur ihrer Berechnung angenommenen Ladungsträger-Lebensdauer ($10^{-6} \text{ s} \leq \tau \leq 10^{-11} \text{ s}$). Bei der Abbildung besonders hervorzuheben ist der Verlauf der IV-Kennlinie bei einer Ladungsträger-Lebensdauer von $\tau = 10^{-6} \text{ s}$. Diese Lebensdauer entspricht der bisher in allen Simulationen dieser Arbeit angenommenen Lebensdauer der angeregten Ladungsträger. Der deutliche Unterschied zwischen der experimentellen IV-Kurve und der IV-Kurve der Simulation bei $\tau = 10^{-6} \text{ s}$ belegt eindrücklich, dass die in den Simulationen des Kapitels 2 und 3 eingeflossenen Annahmen noch weiter ausdifferenzieren sind, um das im Experiment beobachtete Verhalten korrekt abbilden zu können. Darüber hinaus belegt die Differenz zwischen der Simulation und dem Experiment auch, dass der alleinige Austausch der Literaturdaten durch die eigenen Materialdaten nicht ausreichte, um das Verhalten der Ge:H-Solarzellen simulativ richtig wiederzugeben. Für eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment sind offensichtlich weitere Schritte notwendig. Die deutlich niedrigeren j_{sc} - und V_{oc} -Werte der experimentellen IV-Kurve lassen dabei auf die Notwendigkeit höher anzusetzender Rekombinationsraten im Simulationsmodell für a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen schließen. Um die erhöhte Rekombination durch das bisherige Simulationsmodell abzubilden, wurde die in Abbildung 6.1 dargestellte Variation der Ladungsträger-Lebensdauer τ durchgeführt. Die Absenkung von τ entspricht dabei einer Erhöhung der Rekombinations-

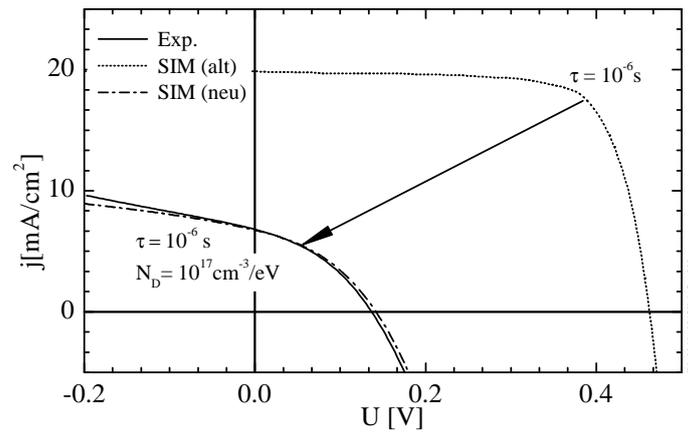


Abbildung 6.2: IV-Kennlinien einer experimentellen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle und zweier simulierter IV-Kennlinien mit und ohne Berücksichtigung geladener Störstellen (N_D) innerhalb der optischen Bandlücke von Ge:H

rate der angeregten Ladungsträger durch ausschließlich ungeladene Störstellen innerhalb der Bandlücke. Wie zu erkennen, führte die Erniedrigung von τ zwar zu dem gewünschten Einbruch von j_{sc} und V_{oc} , jedoch nicht zu der notwendigen Übereinstimmung der IV-Kurven. Die Beschreibung der a-Ge:H-Solarzellen durch das bisher gewählte Simulationsmodell nach Shockley-Read-Hall aus Kapitel 3 wurde somit als unzureichend erachtet und weiterentwickelt.

In Anlehnung an die Theorie amorpher Materialien aus Abschnitt 1.1.1 und der Arbeiten von Zanatta [98] wurde das bisherige Simulationsmodell nach Shockley-Read-Hall um das Auftreten aufladbarer Störstellenzustände (D^- ; D^0 ; D^+) innerhalb der Bandlücke der a-Ge:H-Schichten erweitert¹. Durch die Einführung der aufladbaren Zustände wurde die Simulation damit in die Lage versetzt, neben der Rekombination auch die Auswirkungen von Raumladungszonen auf das Solarzellenverhalten zu berücksichtigen. Auf Basis der erarbeiteten Ergebnisse der Einzelschichtuntersuchungen in Kapitel 4 sowie der Aussagen von Krühler [13] und Drüsedau [38] wurde die Zustandsdichte der Störstellen in der abgeänderten Simulation auf einen Wert von $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ gesetzt. Die energetische Verteilung der Störstellen in der Mobilitätsbandlücke wurde dabei als konstant angenommen. Im Ergebnis führte die so abgeänderte Simulation zu der in Abbildung 6.2 dargestellten IV-Kurve (—). Die in der Abbildung ebenfalls zu findende IV-Kurve der ursprünglichen Simulation (- -) ohne aufladbare Störstellen verdeutlicht den enormen Einfluss der Raumladungszonen auf das Ergebnis der Simulation. Man beachte, dass die Ladungsträger-Lebensdauer aufgrund der Aufladungseffekte

¹ Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit in der experimentellen Entwicklung und Beschreibung der neu entwickelten Dünnschicht-Solarzellen liegt und nicht auf deren simulativen Erfassung, wird an dieser Stelle bewusst auf die ausführlichere Beschreibung der eingesetzten Berechnungsmodelle verzichtet. Eine ausführliche und genaue Beschreibung der komplexen Berechnungsstrukturen und der ihnen zugrunde liegenden Modelle findet sich in der Quelle [202] Kapitel 10 („Traps and fixed charges“) sowie den Quellen [143, 203–205]

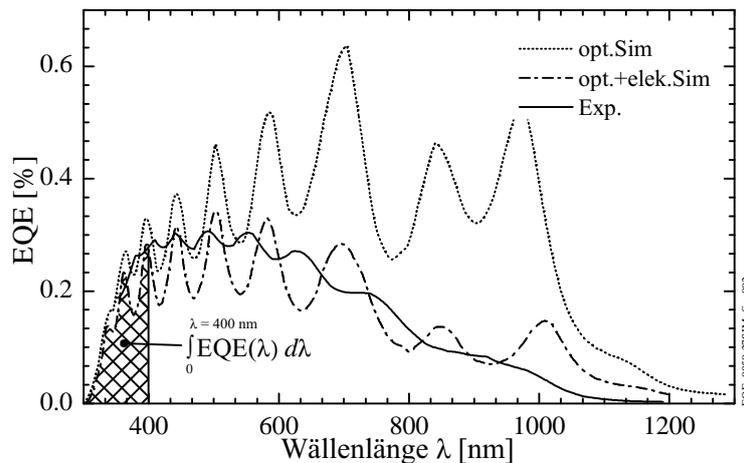


Abbildung 6.3: EQE (—) einer experimentellen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle sowie die simulierten EQE der selben Zelle ohne elektrische Rekombinationsverluste (- -) und mit elektrischen Rekombinationsverlusten (— -).

in dem erweiterten Simulationsmodell wieder mit $\tau = 10^{-6}$ s angenommen werden konnte. Obwohl das Modell in seinem Aufbau noch immer sehr einfach gehalten ist, kann bereits von einer guten Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment gesprochen werden.

Nach der erfolgreichen Erweiterung des Simulationsmodells erfolgte ein Vergleich der experimentell ermittelten EQE-Daten der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle mit den simulierten EQE-Verläufen der neuen Simulation. Dabei wurde die EQE durch die Simulation einmal ohne jegliche elektrische Verluste und einmal unter Berücksichtigung der elektrischen Verluste berechnet. In Abbildung 6.3 sind die dabei ermittelten EQE-Verläufe der experimentellen Ge:H-Solarzelle (—), der rein optischen Simulation (- -) und der optoelektronischen Simulation (— -) dargestellt. Die in der Abbildung zu erkennenden Interferenzen sind dem ebenen Solarzellenaufbau geschuldet und entsprechen den klassischen Interferenzeffekten nach Fabry-Perot [103]. In der Simulation fallen diese Interferenzen infolge der dort idealen Oberflächen und Grenzflächen wesentlich intensiver aus, als bei der realen Solarzelle, wo leichte Schichtdickenschwankungen und nicht ideale Grenzflächenübergänge zu einer Abschwächung der Interferenzen führen. Der direkte Vergleich des Interferenzmusters belegt darüber hinaus, dass die angenommenen Schichtdicken der Simulation und des Experimentes nicht vollständig übereinstimmen. Durch eine genaue Abstimmung der Positionen aller Maxima und Minima zwischen der Simulation und dem Experiment ließen sich zwar die exakten Schichtdicken aller beteiligten Schichten theoretisch berechnen, da die simulierten und experimentellen EQE-Verläufe jedoch bereits eine gute Übereinstimmung zeigen und durch eine noch genauere Schichtdickenabstimmung keine weiteren Erkenntnisse zu erwarten waren, wurde auf die weitere Angleichung der EQE-Verläufe verzichtet.

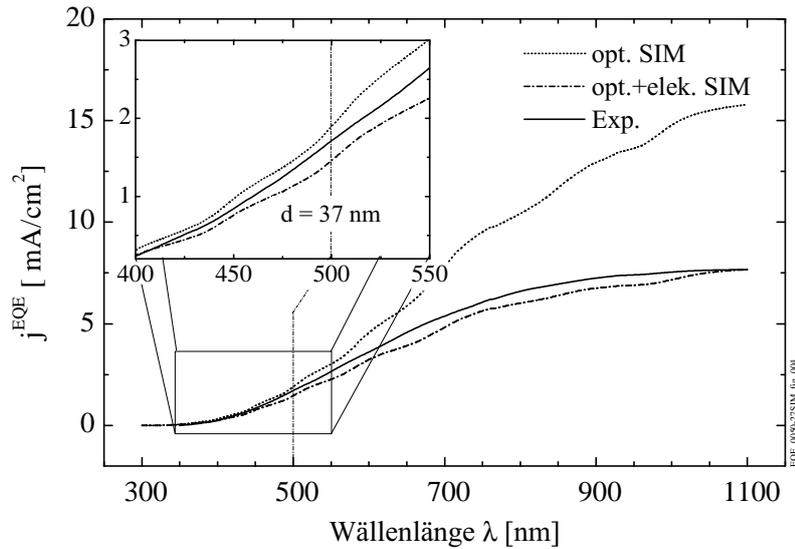


Abbildung 6.4: Auftragung der integralen Fläche der in Abbildung 6.3 dargestellten EQE-Verläufe. Die Angaben über den vertikalen Linien entsprechen erneut der Eindringtiefe der Wellenlänge bei a-Ge:H.

$$j^{EQE}(\lambda) = \frac{q}{h c} \int_0^\lambda \lambda EQE(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \quad (1.24)$$

Stattdessen erfolgte die in Abbildung 6.3 angedeutete Berechnung der wellenlängenabhängigen, integralen photogenerierten Stromdichte $j^{EQE}(\lambda)$ aus den drei dargestellten EQE-Verläufen und der spektralen Energiestromdichte der Sonne $\Phi(\lambda)$ nach Gleichung 1.24. Im Zuge der Integration über die jeweiligen EQE-Kurven, mittelten sich die Interferenzen in $j^{EQE}(\lambda)$ größtenteils aus den Kurvenverläufen heraus, so dass eine deutlich höhere Vergleichbarkeit zwischen den Simulationen und dem Experiment gegeben ist. Abbildung 6.4 zeigt die durch Gleichung 1.24 berechneten Verläufe von $j^{EQE}(\lambda)$ des Experiments (—), der rein optischen Simulation (- - -) und der optoelektronischen Simulation (— -). Die in der Abbildung auf der Abszisse aufgetragenen Wellenlängen entsprechen dabei der oberen Grenze des Integrals. Bei der vollständigen Integration von 0 bis ∞ geht $j^{EQE}(\lambda)$ schließlich in j_{sc} der Solarzelle aus Abbildung 6.2 über.

Durch die Beseitigung der Interferenzen in Abbildung 6.4 zeigt sich eine weitestgehende Übereinstimmung der Verläufe von $j^{EQE}(\lambda)$ des Experiments und der Simulation bis zu einer Wellenlänge von ca. 500 nm. Zur besseren Darstellung ist dieser Bereich in Abbildung 6.4 noch einmal vergrößert eingezeichnet worden. Unter Einbeziehung des ermittelten Absorptionskoeffizienten von a-Ge:H lässt sich die Eindringtiefe von Licht der Wellenlänge von 500 nm mit ca. 37 nm berechnen. Abzüglich der 25 nm starken p-Schicht bleibt eine Durchdringung der i-Schicht bis zu einer Tiefe von 12 nm, was in etwa dem Übergangsbereich des durch Lochtransport dominierten i-p-Übergangs der Solarzelle entspricht. Die zu erkennende gute

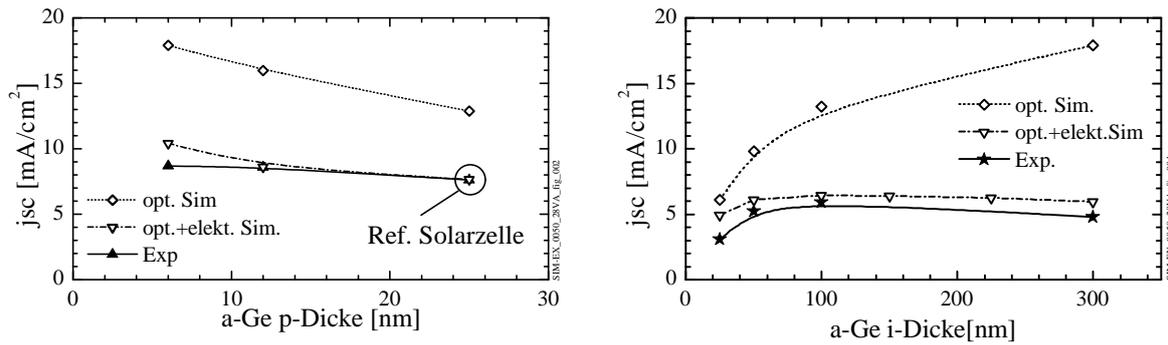


Abbildung 6.5: Gegenüberstellung der simulativ nachempfundenen p-Schichtdickenvariation (links) und i-Schichtdicken (rechts) der Solarzellenentwicklung mit und ohne Berücksichtigung der elektrischen Verluste bei der Berechnung von j_{sc} .

Übereinstimmung des experimentellen Verlaufs von $j^{EQE}(\lambda)$ und der rein optischen Simulation bis $\lambda \approx 500$ nm belegt dabei, dass in der vorliegenden a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle der größte Teil der photogenerierten Ladungsträger im Abstand von 12 nm vor der p-Schicht so gut wie verlustfrei aus der Solarzelle abtransportiert werden konnte. Selbst die aller Wahrscheinlichkeit nach bestehende hohe Störstellendichte von $N_D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ reichte offensichtlich nicht aus, um in den ersten 12 nm vor der p-Schicht einen merklichen Verlust durch Rekombination der angeregten Ladungen zu erzwingen.

Oberhalb von $\lambda \approx 500$ nm beginnt der Verlauf von $j^{EQE}(\lambda)$ der rein optischen Simulation sich langsam von den Verläufen der optoelektronischen Simulation und des Experiments abzuspalten. Der sich ausbildende Unterschied der Verläufe spiegelt entsprechend die Auswirkungen der einsetzenden elektronischen Rekombinationsverluste der angeregten Ladungsträger über die i-Schicht der a-Ge:H-Solarzelle wieder. Der Verlauf der optoelektronischen Simulation blieb im Unterschied zur rein optischen Simulation bis zum Ende des simulierten Wellenlängenbereichs von 1100 nm leicht unter dem Verlauf von $j^{EQE}(\lambda)$ des Experiments. Erst bei der vollständigen Integration über die simulierte und gemessene EQE erreichten beide Verläufe den bei der IV-Messung ermittelten Wert von $j_{sc} = 7.66 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Offenbar findet bei der optoelektronischen Simulation noch eine leichte Unterbewertung des Photostroms im blau-grünen Spektralbereich statt, der durch eine leichte Überbewertung im Roten bis Infraroten wieder ausgeglichen wird. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass neben der IV-Kennlinie durch das abgeänderte Modell und ohne eine weitere Anpassung der Simulation auch der Verlauf der EQE der experimentellen Referenz-Solarzelle richtig nachsimuliert werden konnte. Die simulativ Beschreibung der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle scheint somit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu stehen. Um zu überprüfen inwieweit das gefundene Simulationsmodell auch zur Beschreibung ganzer Versuchsserien eingesetzt werden kann, wurde der Verlauf von j_{sc} der experimentellen Variation der i-Schichtdicke (Abschnitt 5.1) und p-Schichtdicke (Abschnitt 5.2) auf Basis des erarbeiteten Simulationsmodells nachempfunden. Das Ergebnis dieser Simulationen ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

Die durchgezogenen Linien (—) in den beiden Graphen beschreiben hierbei die in Kapitel 5 diskutierten experimentellen Verläufe von j_{sc} der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen bei Variation der i-Schichtdicke bzw. der p-Schichtstärke. Das Ergebnis der rein optischen Simulation entspricht dem Verlauf der Strichlinien (- - -) während die Werte der optoelektronischen Simulation durch die strichpunktierte Linien (— ·) dargestellt werden. Bei dem eingekreisten Wert von j_{sc} handelt es sich um das Ergebnis der Referenz-Solarzelle der IV- und EQE-Untersuchung. Zur Berechnung des Verlaufs von j_{sc} der i-Schichtdickenvariation wurde eine leichte Anpassung von N_D in der Simulation vorgenommen, um die höhere Störstellendichte am p-i-Übergang zu berücksichtigen. Wie zu erkennen, konnte die Simulation mittels des erarbeiteten Parametersatzes erneut durch eine gute Abbildung der experimentellen Versuchsreihen der i- und p-Schichtdickenvariation überzeugen.

Zusammenfassung: Durch den Einbau geladener Störstellenzustände innerhalb der Bandlücken in die Simulationen aus Kapitel 3 sowie die Nutzung der experimentellen Schicht und Zelldaten aus Kapitel 5 und Kapitel 4 gelang es, ein einfach gehaltenes Simulationsmodell zu entwickeln, das in der Lage war, das Verhalten einer experimentellen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle wiederzugeben. Für die Beschreibung von a-Ge:H noch fehlende, experimentell nicht direkt zugängliche Größen, wie die Störstellendichte N_D und Ladungsträger-Lebensdauer τ , wurden über die Literatur und durch eine Anpassung der Simulation an die real gemessenen IV-Kennlinien und EQE-Daten ermittelt. Das so gefundene Modell und sein Parametersatz ermöglichte es, am Ende ganze Versuchsreihen in hinreichender Übereinstimmung nachzubilden. Dabei zeigte sich, dass für die Beschreibung der Solarzellen eine Störstellendichte von ca. $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ notwendig wurde, um die IV-Kurven und EQE-Verläufe der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen richtig nachsimulieren zu können.

6.2 Simulative Problemanalyse

Die am Anfang dieser Arbeit durchgeführten Potentialabschätzungen für a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen beruhten zuerst auf einem Modell von Shockley & Queisser und wurden anschließend auf Basis eines Verbundmodells aus Maxwell & Lambert-Beer und Shockley-Read-Hall (Kapitel 3) berechnet. Wie sich in den Diskussionen des letzten Abschnittes zeigte, waren diese ursprünglichen Simulationen nicht ausgereift genug, das Verhalten der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen korrekt nachzuempfinden. Durch eine Erweiterung der Simulation um aufladbare Störstellen innerhalb der Bandlücke sowie der Verwendung eigener Materialparameter gelang es, die simulierten IV-Kenngrößen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen in Übereinstimmung mit den Experimenten zu bringen. Dabei zeigte sich, dass die experimentell erhaltenen Wirkungsgrade von 0.4 % in erster Linie auf eine zu hohe Störstellenkonzentration ($N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) im a-Ge:H zurückzuführen sind. Um festzustellen, inwieweit die anfänglichen Abschätzungen des maximal möglichen Wirkungsgrades amorpher Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen infolge der unzureichenden Simulationsmodelle abzuändern sind, wurde die Effizienz erneut abgeschätzt. Hierzu wurden mittels des erweiterten Simulationsmodells aus der IV- und EQE-Abstimmung die Kenngrößen amorpher Ge:H-Solarzellen mit einer 90 nm dicken i-Schicht unter Variation der Störstellendichte N_D berechnet und in Abbildung 6.6 aufgetragen.

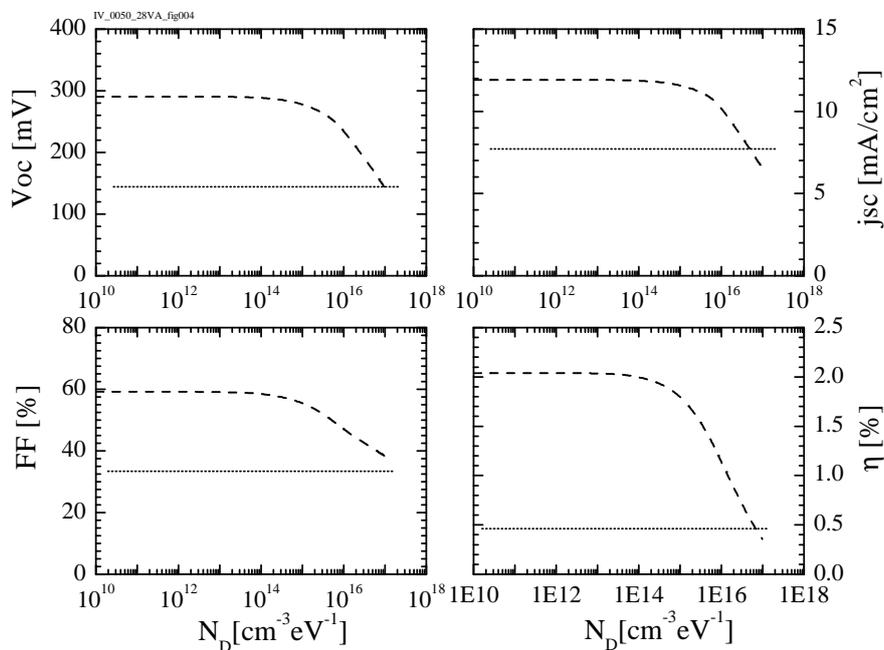


Abbildung 6.6: Simulierte IV-Kenngrößen einer a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle in Abhängigkeit der geladenen Störstellenkonzentration N_D . Die horizontalen Linien beschreiben die in den eigenen Experimenten bisher besten gefundenen Werte der Kenngrößen.

Die in Abbildung 6.6 zu erkennenden horizontalen Linien (—) entsprechen dabei den Kenngrößen der besten in dieser Arbeit erhaltenen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle. Bei den Strichlinien (- -) handelt es sich hingegen um die Ergebnisse der Simulation. Wie aus der Abbildung deutlich zu erkennen, steigen die Werte aller simulierten Kenngrößen mit sinkender Störstellenkonzentration anfänglich an und gehen bei Erreichen von $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ langsam in eine Sättigung über. Der maximale Wirkungsgrad von $\eta = 2.08 \%$ wird schließlich bei einer Störstellenkonzentration von $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ erreicht. Damit führt das angepasste Simulationsmodell zu einem maximal erreichbaren Wirkungsgrad der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen, der deutlich unter der anfänglichen Abschätzung von $\eta \approx 2 \%$ – 3.5% bzw. $\eta \approx 3 \%$ – 4.5% aus Kapitel 3 liegt. Erschwerend kommt hinzu, dass zum Erreichen von $\eta \approx 2 \%$ eine Störstellenkonzentrationen des Ge:H von $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ erforderlich ist. Nach den Ergebnissen von Aoki [206] oder auch Bouizem [29] sind jedoch Störstellenkonzentrationen im Bereich von $N_D \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ als realistische Untergrenze anzusehen. Damit ist eine Störstellenkonzentration von $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ als eher unwahrscheinlich anzusehen, wodurch eine weitere Beschneidung von η_{max} der a-Ge:H-Solarzellen eintritt.

$$N_D \approx N^* E_0 \exp\left(-\frac{E_D - E^*}{E_0}\right) \quad E_D - E^* = 0.26 \text{ eV} \quad (6.1)$$

$$N^* \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$$

Eine alternative Möglichkeit, die minimal erreichbare Störstellenkonzentration bei Ge:H-Schichten zu bestimmen, liegt in der Verwendung der empirischen Funktion (6.1) nach Stutzmann [198]. Diese Funktion beschreibt den Zusammenhang zwischen der Urbachenergie E_0 und der Störstellenkonzentration N_D amorpher Materialien in Abhängigkeit einer materialspezifischen Überschneidungsenergie $E_D - E^*$ der Valenzbandausläufer mit der Dangling-Bond-Verteilung. Für Germanium führt Stutzmann dabei einen Wert von $E_D - E^* = 0.2 \text{ eV}$ auf. Betrachtet man jedoch die experimentellen Ergebnisse jüngerer Arbeiten für Ge:H, wie sie in Abbildung 6.7 aufgetragen wurden, stellt man fest, dass der von Stutzmann angegebene Wert $E_D - E^*$ etwas zu niedrig angesetzt wurde. Durch eine Auftragung der Datenpunkte der Quellen [13, 14, 29, 89, 110, 177, 206–208] ergab sich hierfür ein Wert von 0.26 eV . Unter Zuhilfenahme der von Aoki [208] veröffentlichten minimalen Urbachenergie für a-Ge:H von 32 meV und Gleichung 6.1 erfolgte eine Abschätzung der minimalen erreichbaren Störstellenkonzentration für Ge:H auf $N_D = 9.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, was in etwa erneut den experimentell ermittelten Ergebnissen von Aoki [206] oder Bouizem [29] entspricht. Interessanterweise erhält man durch Einsetzen der in Abschnitt 4.2 experimentell gemessenen Urbachenergie von 43 meV der eigenen a-Ge:H-Schichten in Gleichung 6.1 eine Störstellenkonzentration von $N_D = 1.02 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, was exakt der mehrfach ausgearbeiteten Störstellenkonzentration N_D der untersuchten a-Ge:H-Schichten in dieser Arbeit entspricht.

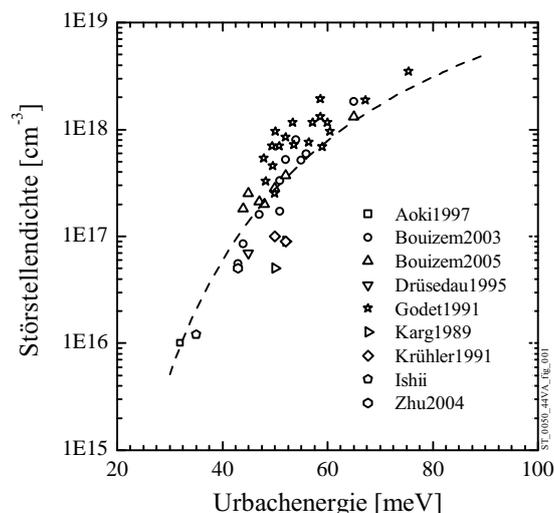


Abbildung 6.7: Darstellung in der Literatur beschriebener Störstellkonzentrationen und der dazugehörigen Urbachenergien. Die gestrichelte Linie entspricht N_D nach Gleichung 6.1.

Sowohl die Literaturergebnisse als auch die Abschätzung nach Stutzmann führen damit auf eine minimal erreichbare Störstellenkonzentration von $N_D \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Laut der angepassten Simulationen wäre damit für eine a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle mit einer 90 nm dicken i-Schicht ein maximaler Wirkungsgrad von $\eta = 1.13 \%$ mit einem V_{oc} von 235 mV, einem j_{sc} von 10.27 mA/cm^2 und einem FF von 46.8 % zu erwarten. Der Vergleich dieser Werte mit den in Tabelle 6.1 aufgeführten Kenngrößen bereits veröffentlichter Dünnschicht-Solarzellen zeigt jedoch, dass die abgeschätzten Maximalwerte der Kenngrößen experimentell schon deutlich übertroffen wurden. Im Unterschied zu den in dieser Arbeit untersuchten reinen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen handelte es sich bei den Solarzellen aus Tabelle 6.1 zwar um Dünnschicht-Solarzellen mit größeren i-Schichtstärken und einem Zellaufbau aus zwei dotierten Si:H-Schichten und einer intrinsischen a-Ge:H-Schicht, trotzdem ist die Vergleichbarkeit der reinen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen zu den Solarzellen der Tabelle 6.1 gegeben.

V_{oc} [mV]	I_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	η [%]	d_i [nm]	Jahr	Quelle
235	10.3	46.8	1.13	90		Feser ex.
264	16	47.2	2	280	1991	Kusian [16]
253	20.6	39.4	2.05	60	2007	Johnson [15]
310	16.4	49.2	2.5	500	1991	Krühler [13]
430-470	14	59	3.3	150-200	2004	Zhu [14]
496	13.8	67	4.6	120		Feser sim.

Tabelle 6.1: Gegenüberstellung der Kenngrößen der in dieser Arbeit verwirklichten a-Ge:H-Zellen und bereits veröffentlichter Mischzellen mit intrinsischen a-Ge:H-Absorberschichten.

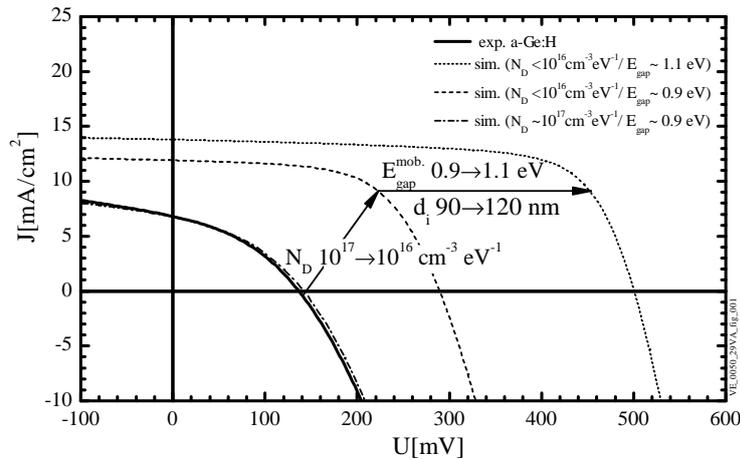


Abbildung 6.8: Simulierte Kennlinien einer a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle bei einer Reduzierung von N_D und anschließender Erhöhung der Mobilitätsbandlücke E_{gap}^{mob} und der i-Schichtdicke d_i

Die Vergleichbarkeit beruht dabei maßgeblich auf den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2, in dem das unterschiedliche Verhalten von gemischt aufgebauten und reinen Ge:H-Solarzellen dargestellt wurde. Die gemischt aufgebauten Solarzellen zeigten dabei ab einer Mobilitätsbandlücke von $E_{gap} \geq 1$ eV keinen nennswerten Unterschied mehr zu Verhalten der rein aus Ge:H aufgebauten Dünnschicht-Solarzellen. Berücksichtigt man dieses, lässt sich anhand der Ergebnisse aus Tabelle 6.1 klar erkennen, dass die zuletzt in der Simulation angenommene Mobilitätsbandlücke einer störstellenarmen Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle zu niedrig angesetzt wurde. Nach Abbildung 6.7 führt die ursprünglich angenommene Mobilitätsbandlücke von $E_{gap} = 0.9$ eV im Idealfall zu einem maximalen V_{oc} von 290 mV. Zuh [14] erreichte jedoch bereits ein V_{oc} von 470 mV. Um mittels des neu erarbeiteten Simulationsmodells eine solches V_{oc} bei einer Störstellendichte $N_D \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ zu erhalten, ist jedoch eine Mobilitätsbandlücke von $E_{gap} = 1.05$ eV bis 1.1 eV notwendig. Durch diese Erhöhung von $E_{gap} = 0.9$ eV auf einen Wert von 1.1 eV, bei gleichzeitiger Verwendung der reduzierten Störstellendichte $N_D \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, stellt sich schließlich auch eine Übereinstimmung des experimentellen und des simulierten FF ein. Gleichzeitig entspricht der Anstieg der Mobilitätsbandlücke im Zuge der Reduzierung der Störstellendichte der Vorstellung von Anderson [22, 169], wonach das elektrische Verhalten amorpher Halbleiter stark durch deren Unordnung beeinflusst wird. All dies spricht für eine Änderung von E_{gap} auf einen Wert von 1.1 eV für die Berechnung des maximal erreichbaren Wirkungsgrads. In Anlehnung an Abschnitt 3.3 wurde für die Effizienzabschätzung noch zusätzlich eine leichte Erhöhung der i-Schichtdicke von 90 nm auf 120 nm vorgenommen. Infolge dieser Optimierungen stieg der simulierte Wirkungsgrad von $\eta = 1.13 \%$ auf 4.6 % bei einem j_{sc} von 13.8 mA/cm^2 , einem V_{oc} von 496 mV und einem FF von 67 %. Die Entwicklung der IV-Kennlinien im Zuge der vorgenommenen Optimierungen ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Vollständigkeit wegen ist in der Abbildung auch noch einmal die IV-Kennlinie der besten eigenen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle eingezeichnet.

Resümee: Durch die Verwendung des erarbeiteten Simulationsmodells erfolgte eine abschließende Betrachtung des Wirkungsgradpotentials einer a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle durch Einbeziehung bisheriger Erkenntnisse und Ergebnisse ähnlicher, bereits veröffentlichter Dünnschicht-Solarzellen. Im Zuge der Wirkungsgradabschätzung ergab sich ein η_{max} von 4.6 %, bei einer angenommenen Störstellenkonzentration von $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ und einer Mobilitätsbandlücke von 1.1 eV. Die bei realen Schichten erreichbare minimale Störstellenkonzentration wurde dabei über das empirische Modell von Bouizem berechnet und mit bereits erreichten experimentellen Ergebnissen abgeglichen. Die Veränderung der ursprünglichen Mobilitätsbandlücke der Simulation von $E_{gap} = 0.9 \text{ eV}$ auf $E_{gap} = 1.1 \text{ eV}$ folgte hingegen aus der Abstimmung der Simulation auf die Ergebnisse bereits Veröffentlichter Arbeiten.

6.3 Zukünftige Mehrschichtsysteme

Alle bisher durchgeführten Wirkungsgradabschätzungen bezogen sich ausschließlich auf alleinstehende Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen. Die in der Motivation der Arbeit eingeforderte Effizienzerhöhung multispektraler Dünnschicht-Solarzellen im Zuge der Verwendung von a-Ge:H-Bottom-Dünnschicht-Solarzellen wurde bisher noch nicht untersucht. Da die experimentelle Herstellung der in Abschnitt 2.2 erarbeiteten Tandem- und Triple-Strukturen wegen der noch zu geringen Effizienzen der abgeschiedenen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen noch nicht umgesetzt werden konnte, erfolgte die Effizienzabschätzung der neu erarbeiteten Solarzellenkonzepte mithilfe der in Tabelle 6.2 aufgelisteten Solarzellen-Kenngrößen aktueller multispektraler Rekord-Dünnschicht-Solarzellen und den Ergebnissen der erweiterten Simulation aus Abschnitt 1.6 für a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen bei unterschiedlichen i-Schichtdicken, einer Störstellendichte von $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sowie einer Mobilitätsbandlücke von $E_{gap}^{mob} = 1.1 \text{ eV}$. Die dabei durch die Simulation erhaltenen Solarzellen-Kenngrößen finden sich in Tabelle 6.3 aufgelistet wieder. Setzt man diese simulierten Kenngrößen in Beziehung zu den Ergebnissen der bisherigen Rekord-Dünnschicht-Solarzellen, lassen sich durch eine Addition von V_{oc} in Kombination mit den entsprechenden Werten von j_{sc} die in Tabelle 6.4 dargestellten Wirkungsgrade der unterschiedlichen multispektralen Dünnschicht-Solarzellen bestimmen.

Für die, bei der Zellkonzeptentwicklung (Abschnitt 2.6) erarbeitete, optisch ideale Tandem-Struktur aus einer a-Si:H-Top- und einer a-Ge:H-Bottom-Dünnschicht-Solarzelle, ergibt sich auf diese Weise eine Effizienz von 12.5 %. Die ebenfalls entwickelte optisch ideale Triple-Struktur aus a-Si:H, nc-Si:H und a-Ge:H liefert hingegen einen Wirkungsgrad von ca. 11.8 % bzw. 14.1 % bei Verwendung einer mittleren Solarzelle aus a-SiGe:H anstelle von nc-Si:H. Für die Berechnung der angegebenen Effizienzen wurde jeweils die kleinste Spannung der a-Ge:H-Solarzelle aus Tabelle 6.3 eingesetzt. Damit sollte den kleineren Strömen sowie dem Auftreten erhöhter Übergangswiderstände in den Mehrschichtsystemen Rechnung getragen werden. Auch wurden die angenommenen Schichtdicken der a-Ge:H-Bottom-Solarzellen etwas höher angesetzt um der Reduzierung des Generationsstroms infolge der Absorptionsverluste durch die Top- und Middle-Zellen Rechnung zu tragen.

Index	Aufbau	V_{oc} [mV]	I_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]	Quelle
1	a-Si	886	16.75	67	10.1	Oerlikon [8]
2	a-Si/nc-Si	1365	12.93	69.4	12.3	Kaneka [8]
3	a-Si/nc-Si/nc-Si	1936	8.96	71.5	12.4	United Solar [8]
4	a-Si/ μ c-Si	1411	14.0	71.5	14.1 e*	Boccard et al. [7]
5	a-Si/a-SiGe/nc-Si	2242	9.43	77.1	16.3 e*	Yan et al. [6]
6	a-Si/ μ c-Si/ μ c-SiGe	1820	9.2	70	11.6 e*	Matsui et al. [5]

e* = nicht stabilisierte Anfangseffizienz

Tabelle 6.2: Aktuelle multispektrale Rekord-Dünnschicht-Solarzellen mit ihren Kenngrößen

d_p [nm]	d_i [nm]	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
25	120	497	13.46	69.89	4.67
25	200	513	15.25	68.28	5.34
25	300	518	15.80	66.45	5.44
25	400	521	17.31	64.92	5.86

Tabelle 6.3: Simulierte Kenngrößen einer a-Ge:H-Bottom-Solarzelle bei Variation der i-Schichtdicke.

Resümee: Die vorausgerechneten Effizienzen der betrachteten multispektralen Dünnschicht-Solarzellen mit einer a-Ge:H-Bottom-Struktur zeigen weder bei einem Tandem- noch bei einem Triple-Aufbau eine deutliche Steigerung des Gesamtwirkungsgrades, verglichen mit den Effizienzen aktueller multispektraler Rekord-Dünnschicht-Solarzellen. Vor allem die relativ kleinen Werte von V_{oc} der Ge:H-Bottom-Strukturen sind hierfür verantwortlich zu machen. Die Werte von j_{sc} der gesamten Solarzelle werden wiederum hauptsächlich durch das Absorptionsvermögen der Top- oder Middle-Zelle begrenzt, so dass die guten Absorptionseigenschaften der a-Ge:H-Bottom-Schichten nicht zu einer Steigerung der Effizienz beitragen können. Jedoch fallen wegen des hohen Absorptionsvermögens der a-Ge:H-Bottom-Strukturen die notwendigen Schichtdicken der Bottom-Solarzellen deutlich geringer aus als in allen anderen bisher üblichen Dünnschicht-Konzepten. Während aktuelle Tandemstrukturen aus einer 200-300 nm starken Top-Zelle und einer 1-2 μ m dicken Bottom-Struktur bestehen, benötigt die a-Ge:H-Bottom-Struktur lediglich eine Schichtdicke von 150-200 nm. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei der Verwendung von a-Ge:H bei Triple-Solarzellen. Auch hier benötigt die a-Ge:H-Bottom-Zelle mit ca. 200-300 nm nur einen Bruchteil der üblichen 1-3 μ m einer herkömmlichen Bottom-Solarzelle aktueller Triple-Strukturen [5, 151].

Zelle	d_{Zelle} [μ m]	V_{OC} [mV]	I_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]	Bezugs Quelle
Tandem a-Si:H/a-Ge:H						
a-Si:H	0.25-0.30	886	-*-	-*-	-*-	Tab. 6.2 Index 1
a-Ge:H	0.15-0.20	490	-*-	-*-	-*-	Tab. 6.3
Gesamt	0.40-0.60	1375	13.0	70	12.5	Tab. 6.2 Index 2
Triple a-Si:H/nc-Si/a-Ge:H						
a-Si:H/nc-Si	3.00	1365	-*-	-*-	-*-	Tab. 6.2 Index 2
a-Ge:H	0.20-0.30	490	-*-	-*-	-*-	Tab. 6.3
Gesamt	3.30	1855	9.0	71	11.8	Tab. 6.2 Index 3,6
Triple a-Si:H/a-SiGe/a-Ge:H						
a-Si:H/a-SiGe	2.00-3.00	1742	-*-	-*-	-*-	Tab. 6.2 Index 6
a-Ge:H	0.20-0.30	490	-*-	-*-	-*-	Tab. 6.3
Gesamt	2.30-3.30	2230	9.0	71	14.1	Tab. 6.2 Index 3, 6

Tabelle 6.4: Abschätzung der erreichbaren Effizienzen multispektraler Dünnschicht-Solarzellen mit Bottom-Strukturen aus a-Ge:H.

Zusammenfassung

Nach der Untersuchung von a-Ge:H-Einzelschichten in Kapitel 4 und der Herstellung erster reiner a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen in Kapitel 5 fand eine Überprüfung der anfänglichen Simulation und den aus ihr errechneten Kenngrößen für a-Ge:H-Solarzellen statt. Wie sich zeigte, war das ursprüngliche Simulationsmodell zu einfach gehalten, um das Verhalten realer a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen in guter Übereinstimmung nachempfinden zu können. Durch eine systematische Weiterentwicklung der anfänglichen Simulation gelang es schließlich, ein angepasstes Modell zur Beschreibung des experimentellen Verhaltens realer a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen sowie ganzer Versuchsserien zu entwickeln. Die gute Übereinstimmung der angepassten Simulation mit den Ergebnissen unterschiedlicher Experimente diente als Grundlage, um auf Basis der Simulation die maximal zu erreichenden Effizienzen für a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen vorauszuberechnen. Bei diesen Berechnungen ergaben sich ein $\eta^{max} = 4.6 \%$ bei einem $V_{oc}^{max} = 496 \text{ mV}$, einem $j_{sc}^{max} = 13,5 \text{ mA/cm}^2$ und einem FF von 69% für eine a-Ge:H-Solarzelle mit einer 120 nm starken i-Schicht, einer Störstellenkonzentration von $N_D \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ und einer Mobilitätsbandlücke von 1.1 eV .

Um die Effizienz der eigentlich angestrebten multispektralen Dünnschicht-Solarzellen mit a-Ge:H-Bottom-Strukturen zu ermitteln, wurden die simulierten Ergebnisse der einzelnen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen mit den Ergebnissen aktueller Dünnschicht-Solarzellen verknüpft. Die so gefundenen Wirkungsgrade lagen für die Tandem-Struktur bei 12.5% , während für die Triple-Strukturen Effizienzen von 11.8% bis 14.2% prognostiziert wurden. Während der Einsatz von a-Ge:H in multispektralen Dünnschicht-Solarzellen gegenüber den Rekordwirkungsgraden der etablierten Tandem-Technologie damit keine signifikante Erhöhung des Wirkungsgrades erwarten lässt, konnte gezeigt werden, dass der untersuchte Ansatz völlig neue Möglichkeiten für grundlegend verbesserte Zellstrukturen im Hinblick auf Schichtdicken, Produktionszeiten und Kosten ermöglicht. Nachweislich genügten infolge der Verwendung von a-Ge:H den Bottom-Solarzellen bereits Schichtdicken von $100\text{-}200 \text{ nm}$, um ähnlich hohe Photostrome wie bei bisher üblichen Bottom-Solarzellen mit einer i-Schichtdicke von $2\text{-}3 \mu\text{m}$ zu generieren.

7 Fazit und Ausblick

Durch die angestrebte Entwicklung einer optisch optimierten multispektralen Si-Dünnschicht-Solarzelle gelang es im Laufe dieser Arbeit, eine neue Klasse von multispektralen Dünnschicht-Solarzellen zu erarbeiten, zu untersuchen und zum Patent anzumelden. Kernstück der neuen Dünnschicht-Solarzellen stellen dabei Bottom-Solarzellen aus Ge:H dar. Die Entwicklung der neuartigen multispektralen Dünnschicht-Solarzellen sowie der auf Ge:H basierenden Bottom-Strukturen führte dabei zu folgenden Erkenntnissen:

- Die zu Beginn der Arbeit durchgeführten Simulationen ergaben, dass aus rein optischer Sicht der ideale Aufbau multispektraler Solarzellen durch eine Materialkombination der optischen Bandlücken von 1.60 eV und 0.94 eV bei Tandem-Solarzellen bzw. 1.90 eV, 1.36 eV und 0.94 eV bei Triple-Solarzellen gegeben ist. Eine solche Bandlückenkombination entspricht der zum Patent angemeldeten Materialfolge von a-Si:H für die Top-Struktur, a-SiGe:H bzw. $\mu\text{c-Si:H}$ für die mittlere Struktur und μc oder a-Ge:H für die Bottom-Solarzelle.
- Im Vorfeld der experimentellen Herstellung der Solarzellen konnte durch die Simulation des optischen und elektrischen Verhaltens der neu zu entwickelnden Ge:H-Bottom-Solarzellen deren optimaler Aufbau erarbeitet werden. Neben ersten Abschätzungen der zu erwartenden Effizienzen ließ sich auf diese Weise vor allem der wirtschaftliche Mehrnutzen der neuen Dünnschicht-Solarzellen unterstreichen.
- Das maßgebliche Ergebnis der elektronischen Voruntersuchungen war die Erkenntnis, dass bei der Verwendung intrinsischer Ge:H-Schichten mit einer Mobilitätsbandlücke von $E_{gap}^{mob} \leq 1$ eV Dotierschichten aus Si:H nicht zum Aufbau einer Dünnschicht-Solarzelle geeignet sind. Stattdessen ist es ratsam, auch die dotierten Schichten einer solchen Dünnschicht-Solarzelle aus Ge:H aufzubauen. Als Konsequenz aus diesem Ergebnis erfolgte die Herstellung der Bottom-Strukturen in dieser Arbeit rein durch Ge:H.
- Bei der Entwicklung der intrinsischen Ge:H-Einzelschichten konnte der Übergang des amorphen zu mikrokristallinen Phasenraum für Ge:H in Abhängigkeit des Gesamtflusses der Prozessgase und der Gaskonzentration ermittelt werden. Damit war es möglich, eine breit angelegte Untersuchung der phasenabhängigen Eigenschaften von

Ge:H anzufertigen und die Materialien auf ihre Eignung für Dünnschicht-Solarzellen zu überprüfen. Das gefundene Verhalten von $\mu\text{c-Ge:H}$ führte dabei zu einer Anpassung der anfänglichen Zielsetzung. Wie sich zeigte, folgte ein Großteil der strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften bei Ge:H am Phasenwechsel dem bekannten Verhalten von Si:H, jedoch nicht das Verhalten der optischen Bandlücke von Ge:H. Für die Bandlücke ergab sich nachweislich keine Änderung zwischen der amorphen und mikrokristallinen Phase. In Verbindung mit der für $\mu\text{c-Ge:H}$ nachgewiesenen deutlich höheren Störstellendichte und den daraus resultierenden schlechteren elektronischen Eigenschaften, verglichen mit a-Ge:H, ist zu empfehlen, die Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen rein aus a-Ge:H-Schichten herzustellen, da hier die höheren Effizienzen zu erreichen sind.

- Die auf Basis des neuartigen Solarzellen-Konzepts entwickelten ersten reinen a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen wiesen eine Effizienz von 0.4 % bei einem V_{oc} von 130 mV, eine j_{sc} von 9 mA/cm² und einen Füllfaktor von 34 % auf. Die ausgiebige Untersuchung des Solarzellenverhaltens belegte, dass die unter den Erwartungen gebliebenen Wirkungsgrade der ersten Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen in erster Linie auf eine hohe Störstellendichte des eingesetzten a-Ge:H zurückzuführen sind. Jedoch zeigte sich auch, dass trotz der ausgeprägten Störstellendichte bereits ein Photostrom von 9 mA/cm² durch die lediglich 90 nm starken a-Ge:H-i-Schichten generiert werden konnte.
- Durch die Verwendung der experimentellen Ergebnisse und der erarbeiteten Materialeigenschaften der mikrokristallinen und amorphen Ge:H-Schichten gelang es, ein Simulationsmodell zu erarbeiten, das in der Lage ist, sowohl die experimentellen IV-Kennlinien einzelner a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen nachzuempfinden als auch die Entwicklung der Solarzellenkenngrößen ganzer Experimentiererserien. Damit stand gegen Ende der Arbeit ein Werkzeug zur Verfügung, mit dessen Hilfe das Potential der neuen Solarzellenkonzepte auf Basis der hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse vorberechnet werden konnte. Für eine alleinstehende a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle mit einer 120 nm dicken i-Schicht, ergab sich auf diese Weise ein Wirkungsgrad von $\eta \approx 4.6 \%$ bei $V_{oc} \approx 490 \text{ mV}$, $j_{sc} \approx 13.5 \text{ mA/cm}^2$ und $FF \approx 70 \%$.
- Durch die Zuhilfenahme der Kenngrößen aktueller Rekord-Dünnschicht-Solarzellen und den erarbeiteten Ergebnissen für eine a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzelle konnten die Effizienzen der neuartigen multispektralen Tandem- und Triple-Dünnschicht-Solarzellen prognostiziert werden. Die prognostizierten Effizienzen lagen bei 11.8 % bis 14.1 %, was zum einen auf die begrenzten Photoströme j_{sc} der Top-Solarzellen und zum anderen auf die geringen Werte von V_{oc} der a-Ge:H-Bottom-Strukturen zurückgeführt werden konnte.

Als Ergebnis dieser Arbeit bleibt festzuhalten, dass die am Anfang geforderte Konstruktion einer optisch optimierten Si:H-Dünnschicht-Solarzelle nach dem Vorbild der III-V-Solarzellen erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die dabei erarbeiteten Ge:H-Bottom-Strukturen wurden sowohl simulativ als auch experimentell ausgiebig untersucht, das Verhalten der Einzelschichten als auch der Dünnschicht-Solarzellen in den Bezug zur Literatur gesetzt und ihre Kenngrößen ermittelt. Durch die Analyse der experimentell zugänglichen Kenngrößen gelang es darüber hinaus, auch unzugänglich gebliebene Parameter zu benennen, so dass am Ende der Arbeit ein umfassendes Bild der neuen multispektralen Solarzellen existierte. Dieses Bild entspricht einer alternativen Klasse von multispektralen Dünnschicht-Solarzellen, die zwar keine neuen Rekordeffizienzen erwarten lassen, jedoch durch ihre baulichen Gegebenheiten zu einer deutlichen Reduzierung der Produktionszeiten führen werden.

Ausblick: Obwohl das erarbeitete Simulationsmodell bereits in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Verhalten der a-Ge:H-Dünnschicht-Solarzellen steht, sollte die Simulation weiter verbessert werden. So ist es z.B. zu empfehlen, die über die gesamte Bandlücke konstant angenommene Störstellenverteilung der real auftretenden Störstellenverteilung im Material anzupassen. Darüber hinaus existieren erste Ansätze, die Grenzschichten in ihrem genauen Wachstumsverhalten in die Simulation mit einzubinden, um auf diese Weise sowohl das elektrische als auch das optische Verhalten realistischer zu gestalten.

In Bezug auf den experimentellen Teil der Arbeit ist zu allererst eine Reduzierung der Störstellendichte N_D anzustreben, wodurch automatisch auch eine Verschiebung der Mobilitätsbandlücke zu höheren Energien erreicht wird. Dies kann nach den Erkenntnissen aus der Materialanalyse durch die Wahl eines höheren Gesamtgasflusses bei der Prozessierung und einer besseren Abstimmung der Dotier- zur intrinsischen a-Ge:H-Schicht erfolgen. Da im Rahmen der Arbeit lediglich ein kleiner Bereich der zugänglichen Prozessgrößen kontrolliert variiert werden konnte und die Werte der konstant gehaltenen Prozessparameter auf die Literatur gründeten, ist anzuraten, auch den Einfluss dieser Größen auf das bei Next-Energy verwendete Clustertool zu überprüfen und gegebenenfalls anzupassen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch den Einsatz von Sauerstoff das Auftreten geladener Störstellen in Ge:H teilweise zu unterdrücken und so die Schicht wie auch die Solarzellenperformance zu steigern.

Literaturverzeichnis

- [1] GREEN, MARTIN A., KEITH EMERY, YOSHIHIRO HISHIKAWA, WILHELM WARTA und EWAN D. DUNLOP: *Solar cell efficiency tables (version 40)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20(5):606–614, August 2012.
- [2] SOLARSERVER: *PVX Spotmarkt Preisindex Solarmodule* <http://www.solarserver.de/service-tools/photovoltaik-preisindex.html>. Technischer Bericht, SolarServer, April 2013.
- [3] KOST, C., T. SCHLEGL, J. THOMSEN, S. NOLD und J. MAYER: *Studie Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien*. Technischer Bericht, Fraunhofer Institut für Solar Energiesysteme, 2012.
- [4] G, WILSON und BOYD L: *Research Cell Efficiency Records*. Technischer Bericht <http://www.nrel.gov/ncpv/>, National Renewable Energy laboratory, Juli 2012.
- [5] MATSUI, T., H. JIA, M. KONDO, K. MIZUNO, S. TSURUGA, S. SAKAI und Y. TAKEUCHI: *Application of Microcrystalline Si1-xGex INFRARED ABSORBERS IN TRIPLE JUNCTION SOLAR CELLS*. In: *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Seiten 1–6, Valencia, 2010.
- [6] YAN, BAOJIE, GUOZHEN YUE, LAURA SIVEC, JEFFREY YANG, SUBHENDU GUHA und CHUN-SHENG JIANG: *Innovative dual function nc-SiOx:H layer leading to a >16% efficient multi-junction thin-film silicon solar cell*. Applied Physics Letters, 99(11):113512, 2011.
- [7] BOCCARD, MATHIEU, CORSIN BATTAGLIA, SIMON HÄNNI, KARIN SÖDERSTRÖM, JORDI ESCARRÉ, SYLVAIN NICOLAY, FANNY MEILLAUD, MATTHIEU DESPEISSE und CHRISTOPHE BALLIF: *Multiscale transparent electrode architecture for efficient light management and carrier collection in solar cells*. Nano letters, 12(3):1344–8, 2012.
- [8] GREEN, MARTIN A., KEITH EMERY, YOSHIHIRO HISHIKAWA, WILHELM WARTA und EWAN D. DUNLOP: *Solar cell efficiency tables (version 39)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20(1):12–20, 2012.
- [9] YOSHIMI, M., T. SASAKI, T. SAWADA, T. SUEZAKI, T. MEGURO, T. MATUDA, K. SANTO, M. WADANO, K. ICHIKAWA, A. NAKAJIMA und K. YAMAMOTO: *High efficiency thin film silicon hybrid solar cell module on 1 m² - class large area substrate*. In: *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Seiten 1566 – 1569 Vol.2, 2003.

- [10] YAN, B., G. YUE und S. GUHA: *Status of nc-Si:H Solar Cells at United Solar and Roadmap for Manufacturing a-Si:H and nc-Si:H Based Solar Panels*. Band 989, 0 2007.
- [11] YANG, J., A. BANERJEE, S. SUGIYAMA und S. GUHA: *Recent progress in amorphous silicon alloy leading to 13% stable cell efficiency*. In: *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Seiten 563 – 568, 1997.
- [12] KRC, J., K. BRECL, F. SMOLE und M. TOPIC: *The effects of enhanced light trapping in tandem micromorph silicon solar cells*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90:3339–3344, 2006.
- [13] KRÜHLER, W.: *Amorphous Thin-Film Solar Cells*. *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, 53:54–61, 1991.
- [14] ZHU, JIANHUA, VIKRAM L. DALAL, M.A. RING, JAMES J. GUTIERREZ und J. DAVID COHEN: *Growth and properties of amorphous Ge:H solar cells*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340(0):651–654, 2004.
- [15] JOHNSON, ERIK V. und PERE ROCA I CABARROCAS: *Spectral response and field enhanced reverse current in a-Ge:H nip photodiodes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(10):877 –881, 2007.
- [16] KUSIAN, W., E. GÜNZEL und R.D. PLÄTTNER: *Red-sensitive solar cells based on a-Ge:H*. *Solar Energy Materials*, 23(2-4):303–311, 1991.
- [17] ZACHARIASEN, W. H.: *THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS*. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851, 1932.
- [18] BLOCH, FELIX: *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 52:555–600, 1929.
- [19] KITTEL, CH.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag München, 2002.
- [20] R.L. und ANDERSON: *Experiments on Ge-GaAs heterojunctions*. *Solid-State Electronics*, 5(5):341 – 351, 1962.
- [21] MOTT, N. F., E. A. DAVIS und R. A. STREET: *States in the gap and recombination in amorphous semiconductors*. *Philos. Mag.*, 32(5):961–996, 1975.
- [22] STREET, R.A.: *Hydrogenated amorphous Silicon*. Cambridge University Press, 8 Auflage, 1991.
- [23] WAGEMANN, H.G. und H. ESCHRICH: *Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung*. Teubner Verlag / Stuttgart, 1994.
- [24] OVERHOF und THOMAS: *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors*. Springer Verlag Berlin / Heidelberg, 1989.
- [25] PHILLIPS, J. C.: *Structure of Amorphous (Ge,Si)_{1-x}Y_x Alloys*. *Phys. Rev. Lett.*, 42:1151–1154, Apr 1979.

- [26] WÜRFEL, P.: *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, 2000.
- [27] THOMAS, P. A., M. H. BRODSKY, D. KAPLAN und D. LEPINE: *Electron spin resonance of ultrahigh vacuum evaporated amorphous silicon In situ and ex situ studies*. Phys. Rev. B, 18:3059–3073, Oct 1978.
- [28] SPEAR, W.E. und P.G. LE COMBER: *Substitutional doping of amorphous silicon*. Solid State Communications, 17(9):1193 – 1196, 1975.
- [29] BOUIZEM, Y, A BELFEDAL, J D SIB, A KEBAB und L CHAHED: *Optoelectronic properties of hydrogenated amorphous germanium deposited by rf-PECVD as a function of applied rf-power*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17(33):5149, 2005.
- [30] LANGFORD, A. A., M. L. FLEET, B. P. NELSON, W. A. LANFORD und N. MALEY: *Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon*. Phys. Rev. B, 45:13367–13377, Jun 1992.
- [31] CHITTICK, R. C., J. H. ALEXANDER und H. F. STERLING: *The Preparation and Properties of Amorphous Silicon*. Journal of The Electrochemical Society, 116(1):77–81, 1969.
- [32] STAEBLER, D. L. und C. R. WRONSKI: *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si*. Applied Physics Letters, 31(4):292–294, 1977.
- [33] YANG, L., L. CHEN und A. CATALANO: *Intensity and temperature dependence of photodegradation of amorphous silicon solar cells under intense illumination*. Applied Physics Letters, 59(7):840–842, 1991.
- [34] PARK, H. R., J. Z. LIU und S. WAGNER: *Saturation of the light-induced defect density in hydrogenated amorphous silicon*. Applied Physics Letters, 55(25):2658–2660, 1989.
- [35] DERSCH, H., J. STUKE und J. BEICHLER: *Light-induced dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon*. Applied Physics Letters, 38(6):456–458, 1981.
- [36] REPMANN, T.: *Stapelsolarzellen aus amorphen und mikrokristallinem Silizium, Prozess und Modulentwicklung*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2003.
- [37] BRODSKEY, M. H.: *Amorphous Semiconductors*. Springer Verlag Berlin / Heidelberg, 1985.
- [38] DRÜSEDAU, T. P. und B. SCHRÖDER: *Recent Progress in Hydrogenated Amorphous Germanium and its Alloys*. Solid State Phenomena, 44-46:425–462, 1995.
- [39] BRONGER, T.: *Electronic properties of mikrokristallinen Silicon Hydrogen layers investigated with Hall measurements*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2007.
- [40] PYTHON, M.: *Microcrystalline Silicon Solar Cells: Growth and Defects*. Doktorarbeit, Universität Neuchatel, 2009.
- [41] RÖSCH, M.: *Experimente und numerische Modellierung zum Ladungstransport in a-Si:H7c-Si Heterodioden*. Doktorarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2003.

- [42] VETTERL, O, F FINGER, R CARIUS, P HAPKE, L HOUBEN, O KLUTH, A LAMBERTZ, A MACK, B RECH und H WAGNER: *Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 62(1-2):97–108, 2000.
- [43] KLEIN, STEFAN, FRIEDHELM FINGER, REINHARD CARIUS, THORSTEN DYLLA, BERND RECH, MICHAEL GRIMM, LOTHAR HOUBEN und MARTIN STUTZMANN: *Intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapour deposition for thin film solar cells*. Thin Solid Films, 430(1-2):202–207, 2003.
- [44] DONKER, M. N. VAN DEN: *Plasma Deposition of Microcrystalline Silicon Solar Cells: Looking Beyond the Glass*. Doktorarbeit, University of Technology Eindhoven, 2006.
- [45] MAI, Y., S. KLEIN, R. CARIUS, J. WOLFF, A. LAMBERTZ, F. FINGER und X. GENG: *Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates*. Journal of Applied Physics, 97(11):114913, 2005.
- [46] BAILAT, J.: *Growth, microstructure and electrical performances of thin film microcrystalline silicon solar cells*. Doktorarbeit, Universite de Neuchatel, 2005.
- [47] HOUBEN, L., M. LUYBERG, P. HAPKE, R. CARIUS, F. FINGER und H. WAGNER: *Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth*. Philos. Mag. A, 77(6):1447–1460, 1998.
- [48] VETTERL, O, A LAMBERTZ, A DASGUPTA, F FINGER, B RECH, O KLUTH und H WAGNER: *Thickness dependence of microcrystalline silicon solar cell properties*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 66:345 – 351, 2001.
- [49] SCULATI-MEILLAUD, F.: *Microcrystalline Silicon Solar Cells: Theory, Diagnosis and Stability*. Doktorarbeit, Univeristät Neuchatel, 2006.
- [50] LANDSBERG, P. T. und G. TONGE: *Thermodynamic energy conversion efficiencies*. Journal of Applied Physics, 51(7):R1–R20, 1980.
- [51] HENRY, C. H.: *Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells*. Journal of Applied Physics, 51(8):4494–4500, 1980.
- [52] DE VOS, A. und H. PAUWELS: *On the thermodynamic limit of photovoltaic energy conversion*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 25:119–125, 1981.
- [53] MARTI, ANTONIO und GERARDO L. ARAUJO: *Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 43(2):203 – 222, 1996.
- [54] SHOCKLEY, WILLIAM und HANS J. QUEISSER: *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 32(3):510–519, 1961.
- [55] LETAY, G.: *Modellierung von III-V Solarzellen*. Doktorarbeit, Universität Konstanz, 2003.
- [56] 9845-1, ISO: *Part:1 Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1.5*. In: *Solar energy - Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions*, 1992.

- [57] SZE, S. M.: *Semiconductor Devices, Physics and Technology*. John Wiley & Sons / New York, 2001.
- [58] MERTEN, J., J.M. ASENSI, C. VOZ, A.V. SHAH, R. PLATZ und J. ANDREU: *Improved equivalent circuit and analytical model for amorphous silicon solar cells and modules*. IEEE Transactions on Electron Devices, 45(2):423–429, 1998.
- [59] TARETTO, K., U. RAU und J.H. WERNER: *Closed-form expression for the current/voltage characteristics of pin solar cells*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 77(7):865–871, Dezember 2003.
- [60] MOTT, N. F.: *Conduction in non-Crystalline Systems*. Philos. Mag., 22(175):7–29, 1970.
- [61] PADOVANI, F.A. und R. STRATTON: *Field and thermionic-field emission in Schottky barriers*. Solid-State Electronics, 9(7):695 – 707, 1966.
- [62] SCHWABL, F.: *Quantenmechanik*. Springer, Berlin; Auflage: 6, 2004.
- [63] SAH, C. T., R. N. NOYCE und W. SHOCKLEY: *Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics*. Proceedings of the IRE, 45:1228–1243, 1957.
- [64] GREEN, M. A.: *Third Generation Photovoltaics*. Springer Verlag Berlin / Heidelberg, 2003.
- [65] SÖDERSTRÖM, T.: *Single and multi-junction thin film silicon solar cells for flexible photovoltaics*. Doktorarbeit, Universität Neuchatel, 2009.
- [66] MÜLLER, R.: *Grundlagen der Halbleiter-Elektronik, Band 1*. Springer Verlag Berlin / Heidelberg, 1995.
- [67] PFLÜGLER, A.: *Untersuchungen zur großflächigen Abscheidung von amorphen Silizium (a-Si:H) für Solarzellen mit dem Hot-Wire-CVD-Verfahren*. Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 2002.
- [68] WIEDER, S.: *Amorphous Silicon Solar Cells, Comparison of p-i-n an dn-i-p Structures with Zinc-Oxide Frontcontact*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 1999.
- [69] GROSS, A., O. VETTERL, A. LAMBERTZ, F. FINGER, H. WAGNER und A. DASGUPTA: *N-side illuminated microcrystalline silicon solar cells*. Applied Physics Letters, 79(17):2841–2843, 2001.
- [70] MEISSNER, D.: *Solarzellen, Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik*. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft / Wiesbaden, 1993.
- [71] RECH, B.: *Solarzellen aus amorphen Silizium mi hohem stabilem Wirkungsgrad*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 1997.
- [72] STIEBIG, H., J. L. NICQUE, TH. EICKHOFF, C. BENEKINGS und H. WAGNER: *Experimental and Numerical Study of A-Si:H Solar Cells*. In: *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Seiten 164–167, 1994.

- [73] BRÜGGEMANN, R., C. D. ABEL und G. H. BAUER: *Implications of the Defect Pool Model for the Simulation of a-Si:H Solar Cells*. In: *11th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Seiten 676–679, 1992.
- [74] LUNDSZIEN, D.: *Entwicklung von amorphen Silizium-Germanium-Legierungen für den Einsatz in Stapelsolarzellen*. Technischer Bericht, Forschungszentrum Jülich, 2001.
- [75] POWELL, M. J. und S. C. DEANE: *Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon*. *Phys. Rev. B*, 48:10815–10827, Oct 1993.
- [76] BRAMMER, T.: *Die optoelektronischen Eigenschaften von mikrokrystallinen Silizium Solarzellen*. Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001.
- [77] MEIER, J., S.; DUBAIL, R. FLUCKIGER, D. FISCHER, H. KEPPNER und A.; SHAH: *Intrinsic Microcrystalline Silicon (μc-Si:H) - a promising new Thin Film Solar Cell Material*. In: *1st World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Seiten 409–412, 1994.
- [78] TOBIAS, I. und A. LUQUE: *Ideal efficiency of monolithic, series-connected multijunction solar cells*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(5):323–329, 2002.
- [79] MEIER, J., S. DUBAIL, S. GOLAY, U. KROLL, S. FAY, E. VALLAT-SAUVAIN, L. FEITKNECHT, J. DUBAIL und A. SHAH: *Microcrystalline silicon and the impact on micro-morph tandem solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74(1-4):457–467, 2002.
- [80] HOUBEN, L.: *Plasmaabscheidung von mikrokrystallinem Silizium: Merkmale und Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen*. Report 3753, Forschungszentrum Jülich, 1999.
- [81] GRAF, U. S.: *Single-chamber process development of microcrystalline Silicon solar cells and high-rate deposited intrinsic layers*. Doktorarbeit, University of Neuchatel, 2005.
- [82] TSU, R., J. GONZALEZ-HERNANDEZ, S. S. CHAO, S. C. LEE und K. TANAKA: *Critical volume fraction of crystallinity for conductivity percolation in phosphorus-doped Si:F:H alloys*. *Appl. Phys. Lett.*, 40(6):534–535, 1982.
- [83] BUSTARRET, E., M. A. HACHICHA und M. BRUNEL: *Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy*. *Appl. Phys. Lett.*, 52(20):1675–1677, 1988.
- [84] HE, YULIANG, CHENZHONG YIN, GUANGXU CHENG, LUCHUN WANG, XIANGNA LIU und G. Y. HU: *The structure and properties of nanosize crystalline silicon films*. *J. Appl. Phys.*, 75(2):797–803, 1994.
- [85] RICHTER, H., Z.P. WANG und L. LEY: *The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon*. *Solid State Communications*, 39(5):625 – 629, 1981.

- [86] RATH, S., M.L. HSIEH, P. ETCHEGOIN und R.A. AND STRADLING: *Alloy effects on the Raman spectra of Si_{1-x}Ge_x and calibration protocols for alloy compositions based on polarization measurements*. *Semicond. Sci. Technol.*, 18:566–575, may 2003.
- [87] TAUC, J., R. GRIGOROVICI und A. VANCU: *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. *Phys. Status Solidi B*, 15(2):627–637, 1966.
- [88] SANTOS, P. V. und L. LEY: *Characterization of a -Si:H/ a -Ge:H superlattices by Raman scattering*. *Phys. Rev. B*, 36:3325–3335, Aug 1987.
- [89] GODET, C., B. MARCHON und M.P. SCHMIDT: *Characterization of microcrystallinity in hydrogenated silicon thin films*. *Thin Solid Films*, 155(2):227 – 242, 1987.
- [90] SMIT, C., R. A. C. M. M. VAN SWAAIJ, H. DONKER, A. M. H. N. PETIT, W. M. M. KESSELS und M. C. M. VAN DE SANDEN: *Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra*. *J. Appl. Phys.*, 94(5):3582–3588, 2003.
- [91] LONG, D. A.: *Raman Spectroscopy*. *Journal of Molecular Structure*, 55(0):152, 1979.
- [92] CARDONA, MANUEL und ROBERTO MERLIN: *Light Scattering in Solids IX*, Band 108 der Reihe *Topics in Applied Physics*. Springer Berlin / Heidelberg, 2007.
- [93] LEWIS, ADAM J.: *Conductivity and thermoelectric power of amorphous germanium and amorphous silicon*. *Phys. Rev. B*, 13:2565–2575, Mar 1976.
- [94] NAGELS, P.: *Electronic transport in amorphous semiconductors*. *Topics in Applied Physics*, 36:113–158, 1985.
- [95] MOTT, N. F.: *Conduction in non-crystalline systems IX. the minimum metallic conductivity*. *Philos. Mag.*, 26(4):1015–1026, 1972.
- [96] W.MEYER und H. NELDEL: *Über die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten e und der Mengenkosten a in der Leitwert-Temperaturformel bei oxydischen Halbleitern*. *Z. tech. Phys.*, 12:588, 1937.
- [97] BANIK, I.: *ONE WAY TO EXPLAIN THE MEYER-NELDEL RULE*. *Chalcogenide Letters*, 6:629–633, 2009.
- [98] ZANATTA, A. R. und I. CHAMBOULEYRON: *Transport properties of nitrogen-doped hydrogenated amorphous germanium films*. *Phys. Rev. B*, 46:2119–2125, Jul 1992.
- [99] STIEBIG, H. und F. SIEBKE: *Improved analysis of the constant photocurrent method*. *Philos. Mag. B*, 72(5):489–504, 1995.
- [100] WOOD, D. L. und J. TAUC: *Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors*. *Phys. Rev. B*, 5:3144–3151, Apr 1972.
- [101] CONNELL, G.: *Optical properties of amorphous semiconductors*. *Topics in Applied Physics*, 36:73–111, 1985.
- [102] HAKEN, H. und C. WOLF: *Atom- und Quantenphysik*. 8. Springer Berlin / Heidelberg, 2004.

- [103] SCHEAFER, BERGMANN: *Lehrbuch der Experimentalphysik Optik*, Band 3. Walter de Gruyter / Berlin, 9 Auflage, 1993.
- [104] RUFF, D.: *Elektrischer Transport in mikrokristallinen Silizium*. Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1999.
- [105] LACOMBE, J.: *Herstellung und Charaktersisierung von amorphen Siliziumschichten für den Einsatz in Solarzellen*. Diplomarbeit, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 2007.
- [106] BERGINSKI, M.: *Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2007.
- [107] URBACH, FRANZ: *The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids*. Phys. Rev., 92:1324–1324, Dec 1953.
- [108] STUTZMANN, M., R. A. STREET, C. C. TSAI, J. B. BOYCE und S. E. READY: *Structural, optical, and spin properties of hydrogenated amorphous silicon-germanium alloys*. Journal of Applied Physics, 66(2):569–592, 1989.
- [109] STREET, R. A. und K. WINER: *Defect equilibria in undoped a-Si:H*. Phys. Rev. B, 40:6236–6249, Sep 1989.
- [110] BOUIZEM, Y., A. BELFEDAL, J.D. SIB und L. CHAHED: *Density of states in hydrogenated amorphous germanium seen via optical absorption spectra*. Solid State Communications, 126(12):675 – 680, 2003.
- [111] WYRSCH, N., F. FINGER, T.J. MCMAHON und M. VANECEK: *How to reach more precise interpretation of subgap absorption spectra in terms of deep defect density in a-Si:H*. Journal of Non-Crystalline Solids, 137-138(1):347 – 350, 1991.
- [112] PIERZ, K., W. FUHS und H. MELL: *On the mechanism of doping and defect formation in a-Si: H*. Philos. Mag. B, 63(1):123–141, 1991.
- [113] JACKSON, W. B., N. M. AMER, A. C. BOCCARA und D. FOURNIER: *Photothermal deflection spectroscopy and detection*. Appl. Opt., 20(8):1333–1344, Apr 1981.
- [114] BRAGG, W. L.: *The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-Rays*. Proc. R. Soc. Lond. A, 89:248–277, 1913.
- [115] WARREN, B. E. und B. L. AVERBACH: *The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns*. Journal of Applied Physics, 21(6):595–599, 1950.
- [116] WILLIAMSON, G.K und W.H HALL: *X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram*. Acta Metallurgica, 1(1):22 – 31, 1953.
- [117] SCHERRER, P.: *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 3:98–100, 1918.
- [118] B.V., PANALYTICAL: *X'Pert HighXore Plus version 3.0! Help*. PANalytical B.V., 2009.

- [119] CHEARY, R. W. und A. COELHO: *A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting*. Journal of Applied Crystallography, 25(2):109–121, 1992.
- [120] CHEARY, R. W. und A. A. COELHO: *Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer. I. Theoretical Foundations*. Journal of Applied Crystallography, 31(6):851–861, 1998.
- [121] CHEARY, R. W. und A. A. COELHO: *Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer. II. Realization and Evaluation in a Fundamental-Parameter Profile Fitting Procedure*. Journal of Applied Crystallography, 31(6):862–868, 1998.
- [122] STOWASSER, F.: *Strukturelle Charakterisierung von Galliumnitrid-Nanopartikeln*. Doktorarbeit, Ruhr Universität Bochum, 2004.
- [123] LANGFORD, J IAN und DANIEL LOUER: *Powder diffraction*. Reports on Progress in Physics, 59(2):131, 1996.
- [124] SCHWARTZ, L. und J. COHEN: *Diffraction from Materials*. Springer Berlin / Heidelberg, 1987.
- [125] WITTCHEN, T., H.-C. HOLSTENBERG, D. HUNERHOFF, J.M. ZHANG und J. METZDORF: *Solar cell calibration and characterization: simplified DSR apparatus*. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1988., Conference Record of the Twentieth IEEE*, Seiten 1251–1257 vol.2, 1988.
- [126] METZDORF, J.: *Calibration of solar cells. 1: The differential spectral responsivity method*. Appl. Opt., 26(9):1701–1708, May 1987.
- [127] KRAUSE, M.: *Materialien und Bauelemente auf der Basis von mikroiristallinen Si-Ge:H und amorphen SiC:H Legierungen*. Doktorarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2001.
- [128] GOETZBERGER, A., B. VOSS und J. KNOBLOCH: *Sonnenenergie, Photovoltaik*. Teubner Verlag / Stuttgart, 1997.
- [129] SEARLE, T.: *Properties of Amorphous Silicon and Its Alloys*. Institution of Engineering and Technology / London, 1998.
- [130] DOYLE, J. R., D. A. DOUGHTY und ALAN GALLAGHER: *Plasma chemistry in silane/germane and disilane/germane mixtures*. Journal of Applied Physics, 71(10):4727–4738, 1992.
- [131] GALLAGHERA, A., J. DOYLEA und D. DOUGHTY: *Plasma Chemistry in Silane and Silane-Germane Discharge Deposition*. MRS Proceedings, 149(10):23–31, 1989.
- [132] VEPREK, STAN und MARITZA G. J. VEPREK-HEIJMAN: *Possible contribution of SiH₂ and SiH₃ in the plasma-induced deposition of amorphous silicon from silane*. Applied Physics Letters, 56(18):1766–1768, 1990.
- [133] VEPREK, S.: *Controversies in the suggested mechanisms of plasma-induced deposition of silicon from silane*. Thin Solid Films, 175(0):129 – 130, 1989.

- [134] PARSONS, G.N., D.V. TSU und G. LUCOVSKY: *Optical and electrical properties of a-Si:H films grown by remote plasma enhanced chemical vapor deposition (RPECVD)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 97 & 98(0):1375 – 1378, 1987.
- [135] MATSUDA, A.: *Amorphous Si and Si-based alloys from glowdischarge plasma*. Pure & Appl. Chem., 60:733–740, 1988.
- [136] BENNET, M. S., A. CATALANO, K. RAJAN und R. R. ARYA: *Improved Stability in Amorphous Silicon Germanium Solar Cells made from Hydrogen-Diluted Silane and Germane*. In: *21st IEEE PVSEC*, Nummer 1635-1655, 1990.
- [137] HAPKE, P: *VHF-Plasmaabscheidung von Mikrokristallinem Silizium: Einfluß der Plasmaanregungsfrequenz auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 1995.
- [138] LETAY, G. und A. W. BETT: *EtaOpt - a Program for Calculating limiting Efficiency and optimum bandgap structure for multi-bandgap solar cells and TPV cells*. In: *17th EU-PVSEC Munich*, Band 1, Seite 178, 2001.
- [139] ETAOPT: *Fraunhofer ISE*. In: <http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/software/etaOpt.zip/view>, 01.03.2012.
- [140] WALDER, C.: *Effiziente optische Modellierung von Silizium-Dünnschicht-Solarzellen*. Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, 2011.
- [141] LACOMBE, J., K. CHAKANGA, S. GEISSENDÖRFER, K. VON MAYDELL und C. AGERT: *Optical modeling of light trapping in thin film silicon solar cells using the FDTD method*. In: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, Seiten 001535–001539, 2010.
- [142] LACOMBE, JURGEN, OLEG SERGEEV, KAMBULAKWAO CHAKANGA, KARSTEN VON MAYDELL und CARSTEN AGERT: *Three dimensional optical modeling of amorphous silicon thin film solar cells using the finite-difference time-domain method including real randomly surface topographies*. Journal of Applied Physics, 110(2):023102, 2011.
- [143] GEISSENDÖRFER, S., J. LACOMBE, O. SERGEEV, K. V. MAYDELL und C. AGERT: *Multidimensional Coupled Electrical and Optical Modeling of Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells*. In: *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, Seiten 2667 – 2670, 2011.
- [144] GEISSENDÖRFER, S.: *Numerische Simulation von Dünnschichtsolarzellen aus amorphen und mikrokristallinen Silizium*. Doktorarbeit, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, 2012.
- [145] WANLASS, M.W., T.J. COUTTS, J.S. WARD, K.A. EMERY, GESSERT T. A und C.R. OSTERWALD: *Advanced High-Efficiency concentrator Tandem Solar Cells*. In: *Proceedings of the 22nd IEEE PVSEC, New York*, Seiten 38–45, 1991.
- [146] HÄCKEL, H.: *Meteorologie*. Ulmer Verlag Stuttgart, 1990.

- [147] NELSON, J.: *The Physics of Solar Cells*. World Scientific Publishing / Singapur, 2006.
- [148] KLEEMAN, M und M. MELISS: *Regenerative Energiequellen*. Springer Verlag Berlin / Heidelberg, 1993.
- [149] TAWADA, Y., K. TSUGE, M. KONDO, H. OKAMOTO und Y. HAMAKAWA: *Properties and structure of a-SiC:H for high-efficiency a-Si solar cell*. Journal of Applied Physics, 53(7):5273, 1982.
- [150] POORTMANS, J. und V. ARKHIPOV: *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*. John-Wiley & Sons / New York, 2007.
- [151] YANG, J., B. YAN und S. GUHA: *Amorphous and nanocrystalline silicon-based multi-junction solar cells*. Thin Solid Films, 487(1-2):162–169, 2005.
- [152] YASHIKI, YASUTOSHI, SHINSUKE MIYAJIMA, AKIRA YAMADA und MAKOTO KONAGAI: *Deposition and characterization of muc-Ge(1-x)C(x) thin films grown by hot-wire chemical vapor deposition using organo-germane*. Thin Solid Films, 501(1-2):202 – 205, 2006.
- [153] SCHROPP, R.E.I., J.K. RATH und H. LI: *Growth mechanism of nanocrystalline silicon at the phase transition and its application in thin film solar cells*. Journal of Crystal Growth, 311(3):760 – 764, 2009.
- [154] EISELE, C., M. BERGER, M. NERDING, H. P. STRUNK, C. E. NEBEL und M. STUTZMANN: *Laser-crystallized microcrystalline SiGe alloys for thin film solar cells*. Thin Solid Films, 427(1-2):176–180, 2003.
- [155] AKL, A.A. und H. HOWARI: *Nanocrystalline formation and optical properties of germanium thin films prepared by physical vapor deposition*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70(10):1337–1343, 2009.
- [156] MATSUI, T. und M. KONDO: *Influence of alloy composition on carrier transport and solar cell properties of hydrogenated microcrystalline silicon-germanium thin films*. Applied Physics Letters, 89(14):142115, 2006.
- [157] MATSUI, T., H. JIA und M. KONDO: *Thin film solar cells incorporating microcrystalline Si1-xGex as efficient infrared absorber: an application to double junction tandem solar cells*. Progress in Photovoltaics : Research and Applications, 18(1):48–53, 2009.
- [158] BEYER, W., F. EINSELE, M. KONDO, T. MATSUI und F. PENNARTZ: *Microstructures Effects in Amorphous and Microcrystalline Ge:H Films*. Materials Research Society, 1245:97–102, 2010.
- [159] MATSUI, T., C.W. CHANG, T. TAKADA, M. ISOMURA, H. FUJIWARA und M. KONDO: *Thin film solar cells based on microcrystalline silicon-germanium narrow-gap absorbers*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(6-7):1100 –1102, 2009.

- [160] ASTAKHOV, OLEKSANDR, REINHARD CARIUS, FRIEDHELM FINGER, YURI PETRUSSENKO, VALERY BORYSENKO und DMYTRO BARANKOV: *Relationship between defect density and charge carrier transport in amorphous and microcrystalline silicon*. Phys. Rev. B, 79:104205, Mar 2009.
- [161] SHAH, A. V., H. SCHADE, M. VANECEK, N. MEIER, J. AND WYRSCH, U. KROLL, E. VALLAT-SAUVAIN, C. DROZ und J. BAILAT: *Thin-film silicon solar cell technology*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12(2-3):113–142, 2004.
- [162] R.E.I. SCHROPP und M. ZEMAN: *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology*. Kluwer Academic Publishers Group / New York, 1998.
- [163] GUHA, S. und J. YANG: *High-Efficiency Amorphous Silicon and nanocrystalline Silicon-Based Solar Cells and Modules*. Technischer Bericht, National Renewable Energy Laboratory, 2007.
- [164] SANTBERGEN, R., J.M. GOUD, M. ZEMAN, J.A.M. VAN ROOSMALEN und R.J.C. VAN ZOLINGEN: *The AM1.5 absorption factor of thin-film solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94(5):715 – 723, 2010.
- [165] VOIGT, FELIX: *Hall-Effekt und Rekombination in mikrokristallinen Silizium-Germanium Dünnschichten*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg, 2000.
- [166] MICHAELSON, HERBERT B.: *The work function of the elements and its periodicity*. Journal of Applied Physics, 48(11):4729–4733, 1977.
- [167] J. A. DILLON, JR. und H. E. FARNSWORTH: *Work-Function Studies of Germanium Crystals Cleaned by Ion Bombardment*. Journal of Applied Physics, 28(2):174–184, 1957.
- [168] HAMMA, S. und P. ROCA I CABARROCAS: *Determination of the mobility gap of microcrystalline silicon and of the band discontinuities at the amorphous/microcrystalline silicon interface using in situ Kelvin probe technique*. Applied Physics Letters, 74(21):3218, 1999.
- [169] CHOPRA, KL und SK BAHL: *Structural, electrical, and optical properties of amorphous Germanium films*. Physical Review B, 1(15), 1970.
- [170] BELFEDAL, ABDELKADER, YAHYA BOUIZEM, JAMAL DINE SIB und LARBI CHAHED: *Films thickness effect on structural and optoelectronic properties of hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H)*. Journal of Non-Crystalline Solids, (0), 2012.
- [171] BINDER, HARRY H.: *Lexikon der chemischen Elemente*. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1999.
- [172] KILPER, T.: *Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule*. Technischer Bericht, Forschungszentrum Jülich, 2009.

- [173] WICKBOLDT, BY P., S. J. JONES, F. C. MARQUES, D. PANG, W. A. TURNER, A. E. WETSEL, W. PAUL und J. H. CHEN: *A study of the properties of hydrogenated amorphous germanium produced by r.f. glow discharge as the electrode gap is varied the link between microstructure and optoelectronic properties*. Philosophical Magazine Part B, 64(6):655–674, 1991.
- [174] THOMPSON, BRIAN E., KENNETH D. ALLEN, ALBERT D. RICHARDS und HERBERT H. SAWIN: *Ion bombardment energy distributions in radio-frequency glow-discharge systems*. Journal of Applied Physics, 59(6):1890–1903, 1986.
- [175] ISOMURA, M., K. NAKAHATA, M. SHIMA, S. TAIRA, K. WAKISAKA, M. TANAKA und S. KIYAMA: *Microcrystalline silicon germanium solar cells for multi-junction structures*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 74(1-4):519–524, 2002.
- [176] SUGITA, M., Y. SANO, Y. TOMITA und M. ISOMURA: *Microcrystalline germanium thin films prepared by the reactive RF sputtering method*. Journal of Non-Crystalline Solids, 354(19-25):2113–2116, 2008.
- [177] DRÜSEDAU, THILO P.: *Electronic Transport through Silicon (a-Si:H) Barriers in Hydrogenated Amorphous Germanium (a-Ge:H)*. physica status solidi (b), 187(1):117–127, 1995.
- [178] CHOWDHURY, AMARTYA, SUMITA MUKHOPADHYAY und SWATI RAY: *Effect of gas flow rates on PECVD-deposited nanocrystalline silicon thin film and solar cell properties*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(4):385 – 392, 2008.
- [179] STRAHM, B., A.A. HOWLING, L. SANSONNENS, CH. HOLLENSTEIN, U. KROLL, J. MEIER, CH. ELLERT, L. FEITKNECHT und C. BALLIF: *Microcrystalline silicon deposited at high rate on large areas from pure silane with efficient gas utilization*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 91(6):495 – 502, 2007.
- [180] VEPREK, S. und V. MARECEK: *The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport*. Solid-State Electronics, 11(7):683 – 684, 1968.
- [181] KROLL, U., J. MEIER, A. SHAH, S. MIKHAILOV und J. WEBER: *Hydrogen in amorphous and microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution*. Journal of Applied Physics, 80(9):4971–4975, 1996.
- [182] MEIER, J, E VALLAT-SAUVAIN, S DUBAIL, U KROLL, J DUBAIL, S GOLAY, L FEITKNECHT, P TORRES, S FAY, D FISCHER und A SHAH: *Microcrystalline/micromorph silicon thin-film solar cells prepared by VHF-GD technique*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 66(1-4):73–84, 2001.
- [183] LUYSBERG, M., P. HAPKE, R. CARIUS und F. FINGER: *Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: Investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies*. Philosophical Magazine A, 75(1):31–47, 1997.

- [184] N. WYRSCH, P.A. TORRES, M. GOERLITZER E. VALLAT U. KROLL A. SHAH A. PORUBA M. VANECEK: *Hydrogenated Microcrystalline Silicon for Photovoltaic Applications*. Solid State Phenomena, 67-68(6):89–100, 1999.
- [185] DAVIS, E.: *States in the gap and defects in amorphous semiconductors*. Topics in Applied Physics, 36:41–72, 1985.
- [186] FINGER, F., P. HAPKE, M. LUYSBERG, R. CARIUS, H. WAGNER und M. SCHEIB: *Improvement of grain size and deposition rate of microcrystalline silicon by use of very high frequency glow discharge*. Applied Physics Letters, 65(20):2588–2590, 1994.
- [187] ZHANG, Y, Z IQBAL, S VIJAYALAKSHMI, S QADRI und H GREBEL: *Formation of hexagonal-wurtzite germanium by pulsed laser ablation*. Solid State Communications, 115(12):657–660, 2000.
- [188] COLLINS, R. W.: *In situ investigation of the nucleation of microcrystalline Si*. Applied Physics Letters, 48(13):843–845, 1986.
- [189] DREVILLON, B., C. GODET und SATYENDRA KUMAR: *In situ spectroscopic ellipsometry investigation of the nucleation of microcrystalline silicon*. Applied Physics Letters, 50(23):1651–1653, 1987.
- [190] KEPPNER, H., J. MEIER, P. TORRES, D. FISCHER und A. SHAH: *Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells*. Appl. Phys. A, 69:169–177, 1999.
- [191] KAKINUMA, H., M. MOHRI, M. SAKAMOTO und T. TSURUOKA: *Structural properties of polycrystalline silicon films prepared at low temperature by plasma chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, 70(12):7374–7381, 1991.
- [192] FAJARDO, F. und I. CHAMBOULEYRON: *Structural and optoelectronic properties of indium-doped a-Ge:H thin films*. Phys. Rev. B, 52:4965–4973, Aug 1995.
- [193] CHAMBOULEYRON, I., C. F. GRAEFF, A. R. ZANATTA, F. FAJARDO, M. MULATO, R. CAMPOMANES, D. COMEDI und F. C. MARQUES: *The Perspectives of Hydrogenated Amorphous Germanium as an Electronic Material*. physica status solidi (b), 192(2):241–251, 1995.
- [194] FINGER, F., J. MÜLLER, C. MALTEN und H. WAGNER: *Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon*. Philos. Mag. B, 77(3):805–830, 1998.
- [195] BECK, N., J. MEIER, J. FRIC, Z. REMES, A. PORUBA, R. FLÜCKIGER, J. POHL, A. SHAH und M. VANECEK: *Enhanced optical absorption in microcrystalline silicon*. Journal of Non-Crystalline Solids, 198-200(0):903–906, 1996.
- [196] STUTZMANN, M., D. K. BIEGELSEN und R. A. STREET: *Detailed investigation of doping in hydrogenated amorphous silicon and germanium*. Phys. Rev. B, 35:5666–5701, Apr 1987.
- [197] STREET, R. A. und X. P. ALTO: *Doping and Fermi Energy in Amorphes Silicon*. Physical Review Letters, 49(16):1187–1190, 1982.

- [198] STUTZMANN, M.: *The defect density in amorphous silicon*. Philosophical Magazine Part B, 60(4):531–546, 1989.
- [199] POWELL, MJ und SC DEANE: *Defect-pool model and the hydrogen density of states in hydrogenated amorphous silicon*. Physical review. B, Condensed matter, 53(15):10121–10132, April 1996.
- [200] MOTT, N.F.: *Electrons in disordered structures*. Advances in Physics, 16(61):49–144, 1967.
- [201] KONDO, T. MATSUI H. SAI A. BIDIVILLE M.: *Status of stable a-Si:H and low-band-gap myc-SiI-xGex:H alloy materials*. In: IWTFSSC-4. university Nechatel, March 2012.
- [202] SYNOPSIS.INC: *Sentaurus Device User Guide*. Synopsis.inc, Version A- Auflage, 2008.
- [203] COLALONGO, L, M VALDINOCI, G BACCARANI, P MIGLIORATO, G TALLARIDA und C REITA: *Numerical analysis of poly-TFTs under off conditions*. Solid-State Electronics, 41(4):627 – 633, 1997.
- [204] PALMA, A., A. GODOY, J. A. JIMÉNEZ-TEJADA, J. E. CARCELLER und J. A. LÓPEZ-VILLANUEVA: *Quantum two-dimensional calculation of time constants of random telegraph signals in metal-oxide–semiconductor structures*. Phys. Rev. B, 56:9565–9574, Oct 1997.
- [205] JIMENEZ-MOLINOS, F., F. GAMIZ, A. PALMA, P. CARTUJO und J. A. LOPPEZ-VILLANUEVA: *Direct and trap-assisted elastic tunneling through ultrathin gate oxides*. Journal of Applied Physics, 91(8):5116, 2002.
- [206] AOKI, T., H. SHIMADA und W.Q. SHENG: *Photodegradation in high-quality hydrogenated amorphous germanium*. Philosophical Magazine Letters, 75(3):163–168, 1997.
- [207] KARG, F.H., H. BOEHM und K. PIERZ: *Influence of plasma deposition on structural and electronic properties of a-Ge:H*. Journal of Non-Crystalline Solids, 114(0):477 – 479, 1989.
- [208] ISHII, S, M KURIHARA, T AOKI, K SHIMAKAWA und J SINGH: *Photoluminescence in high-quality a-Ge:H*. Journal of Non-Crystalline Solids, 266-269(0):721–725, 2000.

A Publikationsliste

Publikationen im Rahmen der Dissertation

Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften

C. FESER, J. LACOMBE, K. V. MAYDELL AND C. AGERT: *A simulation study towards a new concept for realization of thin film triple junction solar cells based on group IV elements*. Prog. Photovolt: Res. Appl., 20(74-81):1 2012

Vorträge

C. FESER, O. SERGEEV, S. GEISSENDOERFER, J. LACOMBE, T. KILPER, K. VON MAYDELL AND C. AGERT: *Systematic Study of a-Ge:H and μ c-Ge:H as Bottom Cell Absorber Material for Silicon Based High Efficiency Multi Junction Thin Film Solar Cells*. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2011-Hamburg/Germany

C. FESER, J. LACOMBE, S. GEISSENDOERFER, K. VON MAYDELL, T. KILPER, C. AGERT: *New concepts for realization of triple solar cells*. EHF-Kompaktseminar, 2010-Papenburg/Germany

Artikel in Tagungsbänden

C. FESER, J. LACOMBE, K. V. MAYDELL AND C. AGERT: *New Concept for Realization of Triple Junction Solar Cells based on Group IV-Elements*. Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2010-Valencia/Spain, 3209-3212

C. FESER, O. SERGEEV, S. GEISSENDOERFER, J. LACOMBE, T. KILPER, K. V. MAYDELL AND C. AGERT: *Systematic study of a-Ge:H and μ c-Ge:H as bottom cell absorber material for silicon based high efficiency multi junction thin film solar cells*. Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2011-Hamburg/Germany, 2399-2402

Posterbeiträge

C. FESER, J. LACOMBE, K. V. MAYDELL AND C. AGERT: *New Concept for Realization of Triple Junction Solar Cells based on Group IV-Elements*. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2010-Valencia/Spain

Patente

C.FESER, J. LACOMBE, K. V. MAYDELL AND C. AGERT: *Photovoltaische Mehrfach-Dünnschichtsolarzelle*. 2011-P.Nr.: DE102010006314

Weitere Publikationen

Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften

C. CHORY, I. RIEDEL, C. KRUSKA, W. HEIMBRODT, C. FESER, W. BEENKEN, J. D. WICHARD; H. HOPPE J. AND PARISI: *Synthesis and characterization of organically linked ZnO nanoparticles*. *physica status solidi (a)*, 209(11) 2212–2216, 2012.

P. KLEMENT, C. FESER, B. SCHUMACHER, K. V. MAYDELL, AND C. AGERT *Correlation between Optical Emission Spectroscopy of Hydrogen/Germane Plasma and Raman Crystallinity of Germanium Layers* *Applied Physics Letters*, 102(15) 152109 – 152109-3, Apr 2013

Artikel in Tagungsbänden

K. V. MAYDELL, K. CHAKANGA, O. SERGEEV, C. FESER, D. ROGLER, F. STAHR, S. GEISSENDOERFER, J. LACOMBE, O. SIEPMANN, B. SCHUMACHER AND P. KLEMENT *Micromorph Silicon Solar Cell Research and Development at Next-Energy*. Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2010-Valencia/Spain, 3032-3035

O.SERGEEV, T. BIENERT, C. FESER, K. GRUNEWALD, A. NEUMÜLLER, R. NOWAK, O. MADANI, M. KELLERMANN, J. SÜRIG-MORIENG AND K. V. MAYDELL *Post-Deposition Optimization of LPCVD-Grown ZnO:B as Front TCO in Silicon Thin-Film Solar Cells*. Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2012-Frankfurt/Germany, 2148-2152

W. DEWALD, C. FESER, R. NOWAK, K. CHAKANGA, O. SERGEEV, V. SITTINGER AND K. V. MAYDELL *Light Trapping in a-Si:H/ μ c-Si:H Tandem Solar Cells on Differently Textured TCOS*. Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2012-Frankfurt/Germany, 2684-2658

Artikel in wissenschaftlichen Symposion

B. SCHUMACHER, R. NOWAK, J. LACOMBE, C. FESER, S. GEISSENDOERFER, M. VEHSE, K. V. MAYDEL *Materials Characterization for Silicon Thin-Film-Solar-Cell Development*. Sentech GmbH, Thin Film Metrology-Seminar, Düsseldorf March 2012

Posterbeiträge

K. V. MAYDELL, K. CHAKANGA, O. SERGEEV, C. FESER, D. ROGLER, F. STAHR, S. GEISSENDOERFER, J. LACOMBE, O. SIEPMANN, B. SCHUMACHER AND P. KLEMENT *Micro-morph Silicon Solar Cell Research and Development at Next-Energy*. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2010-Valencia/Spain

T. KILPER, O. SERGEEV, C. FESER, P. KLEMENT, C. WALDER, T. BIENERT, K. GRUNEWALD, M. KELLERMANN, J. LACOMBE AND K. V. MAYDELL *Development of silicon based multi junction thin-film solar cells at Next-Energy* 4th International Workshop on Thin-Film Silicon Solar Cells, 2012-Neuchatel/Schweiz

W. DEWALD, C. FESER, R. NOWAK, K. CHAKANGA, O. SERGEEV, V. SITTINGER AND K. V. MAYDELL *Light Trapping in a-Si:H/ μ c-Si:H Tandem Solar Cells on Differently Textured TCOS*. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2012-Frankfurt/Germany

B Lebenslauf

Dipl.-Phys. Clemens Uwe Feser

Geboren am 04. Juli 1978 in Würzburg

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Akademische Ausbildung und Werdegang

07/2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am EWE-Forschungszentrum für Energietechnologie e.V.- Oldenburg
09/2008 – 03/2012	Doktorand am EWE-Forschungszentrum für Energietechnologie e.V. - Oldenburg
08/2007 – 08/2008	Diplomarbeit am Bayrischen Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. - Würzburg Titel der Arbeit: „Untersuchung der elektronischen Struktur organischer Halbleiter mittels der Zyklovoltammetrie“
10/2002 – 08/2008	Studium der Physik an der Julius-Maximilian-Universität - Würzburg

Berufliche Ausbildung und Werdegang

01/2000 – 09/2000	Technischer Zeichner bei der Koenig & Bauer AG - Würzburg
03/1999 – 12/1999	Grundwehrdienst „12. Schwere Pionierbataillon“ - Volkach
08/1995 – 02/1999	Ausbildung zum Technischen Zeichner für Maschinen und Anlagen-Technik bei Koenig & Bauer AG - Würzburg

Schulische Ausbildung

08/2000 – 06/2002	Berufsoberschule- Würzburg
08/1985 – 06/1995	Realschule - Würzburg

Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, den 24. März 2013

Clemens Feser