

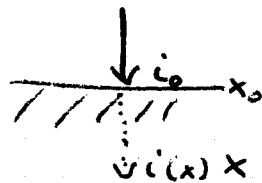
## 7.3. Generation, Recombination + Basic Equations

In diesem Abschnitt werden wir die dominierenden Prozesse zur Absorption von Licht und Rekombination der erzeugten  $e^-$ -Loch-Paare kennenlernen.

### 7.3.1 Absorption von Licht

Da die Abschwächung eines Lichtstrahls durch Materie proportional zur jeweiligen Intensität ist:  $\frac{di}{i} = -\alpha dx$  folgt der bekannte exponentielle Abfall mit der Eindringtiefe  $(x-x_0)$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\omega)$ , der eine Funktion der Wellenlänge des Lichts ist:

$$i(x) = i(x_0) e^{-\alpha(\omega)[x-x_0]}$$



Die Möglichkeiten zur Absorption unterscheiden sich nun stark zwischen direkten und indirekten Bandlücken Halbleitern:

#### Direct-Band-Gap:

Photonen besitzen recht große Energien ( $\hbar\omega$ ) im Vergleich zu deren Impulsen. Wir sehen dies anhand von der Behauptung der gewöhnlichen Materie ab. Am Ende von Tag liegen reelle Teilchen schließlich auf der Massenschale  $k^2 = k_0^2 - k^2 = m^2$ . Aber nicht im Photovoltaik-! }

$$\text{Impuls: } \frac{\hbar}{\lambda}$$

Da die Photonen im Vergleich zum Gitterimpuls kaum Impuls mitbringen bleibt bei der Absorption des Gitterimpuls erhalten. Wir wissen aus dem Kapitel 3.2, daß nahe der Bandgrenze die Beziehungen

$$E - E_c = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad ; \quad E_v - E = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad \text{gilt.}$$

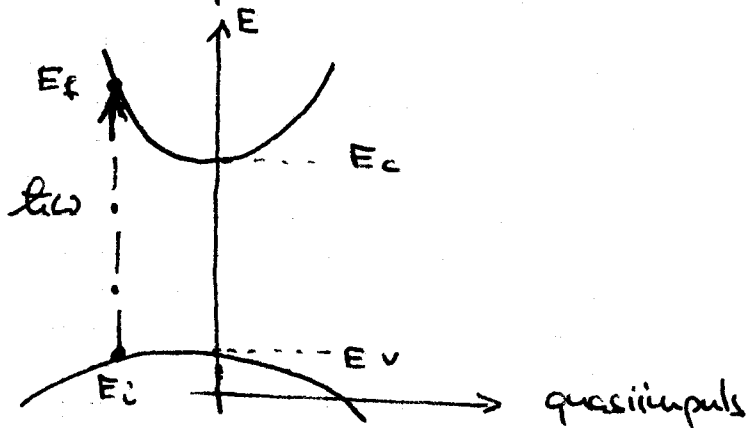
Das  $e^-$  welches ein  $\delta$  absorbiert ist zunächst im Valenzband ( $E_{\text{ins } P}$ ) und gelangt ins Leitungsband ( $E_{\text{aus } P}$ ) wobei  $P_{\text{final}} = P_{\text{initial}} = P$  durch Impulserhaltung ( $P_g \approx 0$ ):

$$\Rightarrow E_f - E_i = \hbar\omega \quad ; \quad E_f - E_c = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad ; \quad E_v - E_i = \frac{p^2}{2m_h^*}$$

$$\Rightarrow E_f - E_c + E_v - E_i = \frac{p^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

$$\Rightarrow \hbar\omega - E_g = \frac{p^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

D.h. mit steigender Energie des  $\delta$ 's steigt der Quasiimpuls an:



Die Wahrscheinlichkeit der Absorption hängt nun von der Zustandsdichte im Anfangs und Endzustand ab.

Innerhalb eines Phasenraumkugel  $p$  gibt es  $\propto p^3$  Zustände, also  $\propto (\hbar\omega - E_g)^{3/2}$ , geht man nun von  $\int p^2 dp \rightarrow \int \sqrt{E} dE$ , so sieht man analog der  $\sqrt{E - E_c}$  Zustandsdichte im Leitungsband, daß die Zustandsdichte  $N \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g}$  ist (da ja  $\int \sqrt{E} dE \propto \int (E)^{3/2}$  ergibt).  
 Somit ist die Absorption beim direkten Übergang

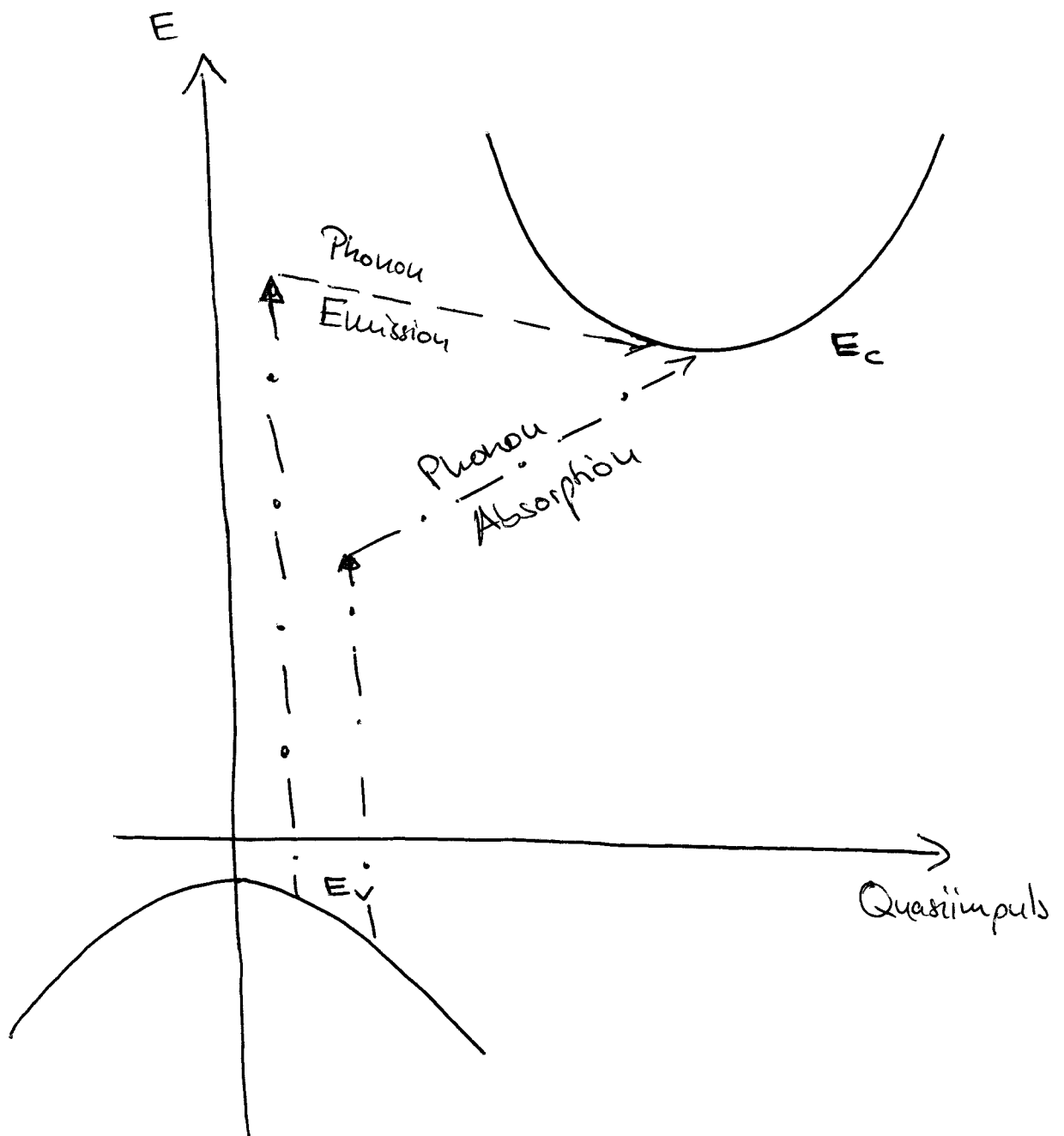
$$\alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g}$$

$$\equiv A^* \sqrt{\hbar\omega - E_g}$$

Mit der Konstanten  $A^* = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$  Sonnenlicht wird demnach Eindringtiefe im  $[2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}]^2$ , also  $x \approx \frac{1}{2} \cdot 10^{-4} \text{ cm} = \frac{1}{2} \mu\text{m}$  aufweisen.

### Indirect-Band-Gap

Für Indirect-Band-Gap Halbleiter liegt das Minimum des Leitungsbandes nicht über dem Maximum des Valenzbandes:



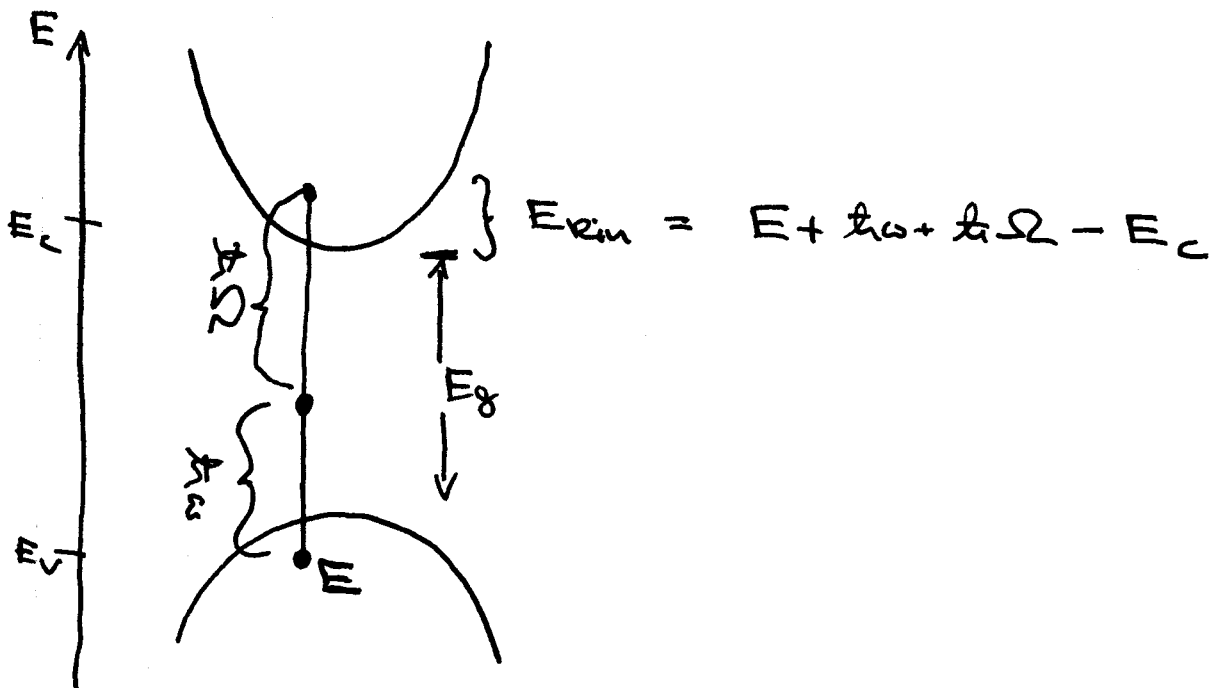
Somit muß ein  $e^-$  welches ein  $\delta$  absorbiert noch zusätzlich mit einer Gitteranregung (einem Phonon) wechselwirken. Je nachdem, ob zuviel oder zuwenig Energie zur Verfügung steht, wird ein Phonon  $\Gamma$  absorbiert oder emittiert:

absorption:  $e^- + \gamma + \Gamma \rightarrow e^-$  im Leitungsband

emission:  $e^- + \gamma \rightarrow \Gamma + e^-$  im Leitungsband

Betrachten wir die Absorption eines Photons.  
Ausgehend von der Energie  $E$  eines  $e^-$   
im Valenzband stehen zusätzlich die Energie  
des Photons  $\gamma$  und die des Phonons  $\Gamma$   
( $\hbar\omega$  und  $\hbar\Omega$ ) zur Verfügung:

$$E + \hbar\omega + \hbar\Omega$$



Die kinetische Energie des  $e^-$  im Leitungsband  
ist minimal 0 und maximal

$$E_{kin}^{max} = \hbar\omega + \hbar\Omega - E_g$$

Die Gesamtrate der Photoenergieabsorption erhält man, indem man von über alle  $E_{kin} \in \{0, E_{kin}^{max}\}$  integriert:

$$\alpha_{absorb.}(t, \omega, t, \Omega) = \int_0^{E_{kin}^{max}} N_c(E_{kin}) N_v(E_{kin}) f_T(t, \Omega) dE_{kin}$$

dabei ist  $N_c$  wie zuvor die Zustandsdichte der  $e^-$  im Leitungsband:  $N_c \propto \sqrt{E - E_c} = \sqrt{E_{kin}}$

und  $N_v$  die Zustandsdichte der Löcher im Valenzband:

$$N_v \propto \sqrt{E_v - E} = \sqrt{E_{kin}^{max} - E_{kin}}$$

und  $f_T$  die Bose-Einstein-Verteilung der Photonen:

$$f_T = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Aus Integraltafeln sieht man, daß

$$\int_0^a \sqrt{x} \sqrt{a-x} dx = \frac{\pi}{8} a^2$$

und somit

$$\alpha_{\text{absorpt.}}(\lambda, \omega, \lambda, \Omega) = \frac{A [\lambda \omega - E_g + \lambda \Omega]^2}{e^{\frac{\lambda \Omega}{kT}} - 1}$$

analog die Emission:

$$\alpha_{\text{emission}}(\lambda, \omega, \lambda, \Omega) = \frac{A [\lambda \omega - E_g - \lambda \Omega]^2}{1 - e^{-\frac{\lambda \Omega}{kT}}}$$

Für  $\lambda \omega > E_g + \lambda \Omega$  sind Absorption und Emission möglich, also

$$\alpha(\lambda, \omega, \lambda, \Omega) = \alpha_{\text{absor.}}(\lambda, \omega, \lambda, \Omega) + \alpha_{\text{emiss.}}(\lambda, \omega, \lambda, \Omega)$$

Für Silizium ist für Wellenlängen  $\lambda > 400 \text{ nm}$  dieser indirekte Absorptionsprozess bestimmend und führt zu einer stark mit der Wellenlänge wachsenden Absorptionstiefe. Für  $\lambda < 400 \text{ nm}$  ist der direkte Prozess mit seiner wesentlich stärkeren Absorption bestimmend. Last but not least gibt es empirische Formeln, die die Absorption wie oben errechnet parametrisieren und gute Übereinstimmung zeigen.

Da für  $\hbar\omega > E_g + E_p$  sowohl Emission als auch Absorption möglich sind, ist in dem Fall die Gesamtabsorption:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_e(\hbar\omega) + \alpha_a(\hbar\omega)$$

In der Literatur gibt es Formeln für  $\alpha(\hbar\omega)$ , die die gemessenen Kurven sehr gut beschreiben.

PPT

Bis zur Wellenlänge  $> 0.4 \mu\text{m}$  sind indirekte Prozesse dominant, darüber, d.h.  $\lambda < 0.4$  gibt es einen starken Beitrag von direkten Übergängen.

### 7.3.2. Rekombination

Nachdem durch Photonen-Absorption  $e^-$  ins Leitungsband gehoben wurden, können sie natürlich wieder mit Löchern rekombinieren. Es gibt drei Hauptarten der Rekombination:

#### I. Radiative Rekombination

Ein  $e^-$  kann unter Aussendung eines  $\gamma$ 's in einen Valenzbandzustand zurückfallen. Dieser Prozess ist stark für direct-band-gap Halbleiter und schwächer für indirect-band-gap Halbleiter, da dann hierfür ein phonon benötigt wird.

Die Gesamtrekombinationsrate für radiative Übergänge ist

$$R_R = B n p$$

mit  $B$  als Materialkonstante,



Im Gleichgewicht ist  $u_p = u_i^2$  und damit die Nettorekombinationsrate:

$$U_R = B(n \cdot p - u_i^2)$$

Ist man in einem  $n$ -typ Halbleiter  $n \approx n_0 \gg p$ , d.h. Löcher sind die Minoritätsladungsträger, so hängt die Rekombinationsrate  $U_R$  stark davon ab, wie  $p$  sich durch Rekombination ändert, nicht aber von der Änderung von  $n$ , denn schließlich ist  $n \gg p$  und selbst wenn alle Löcher  $p$  rekombinieren würden, würde sich  $n$  ja nur um  $p$  verringern:  $n \rightarrow n - p \approx n_0 - p \approx n_0$ .

In 1. Näherung kann man also schreiben

$$U_R \approx B(n_0 p - u_i^2)$$

Und  $p$  ändert sich gemäß

$$\frac{dp}{dt} = -U_R \approx -B(n_0 p - u_i^2)$$

da  $dp_0 = 0$  können wir auch schreiben

$$dp = d(p_0 + \Delta p) \text{ mit } p = p_0 + \Delta p$$

$$\begin{aligned} \text{und } & -B(\underbrace{n_0 p_0}_{=0} + n_0 \Delta p - \underbrace{u_i^2}_{=0}) \\ & = -B n_0 \Delta p \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{d\Delta p}{dt} \approx -B n_0 \Delta p$$

$$\text{und} \quad \frac{d\Delta p}{\Delta p} = -B n_0 dt$$

dessen Lösung

$$\Delta p(t) = \Delta p(t_{\text{initial}}) e^{-B n_0 (t - t_{\text{initial}})}$$

ist. Die  $\frac{1}{e}$  Zeit ist also  $\frac{1}{B n_0}$  und damit

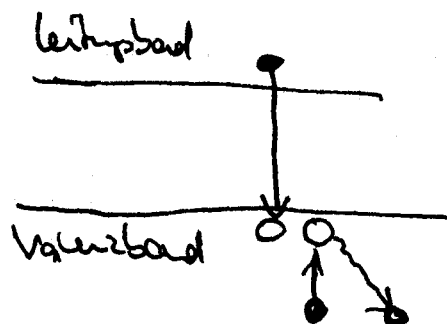
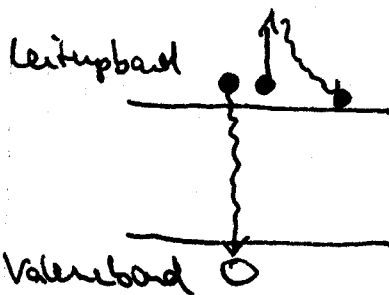
die Minoritätladungsdauer

$$\tau_{R,p} = \frac{1}{B n_0}$$

Analoges gilt für  $\tau_{R,n} = \frac{1}{B p_0}$  wenn  $p = p_0 \gg n$  ist.

## II Auger Rekombination

Bei der Auger-Rekombination geht ein  $e^-$  vom Leitungsband in das Valenzband über und gibt die überschüssige Energie an ein  $e^-$  im Valenz oder Leitungsband ab, welches dann Phononen aussendet. Gleichungsmäßig gibt es den Effekt mit  $1e^-$  und  $2h^+$ :



Demnach sind die Nettorekombinationsraten

$$U_{\text{Anges}} = (\Lambda_n n + \Lambda_p p) (n_p - n_i^2)$$

• Und wenn man von  $\Lambda_n \approx \Lambda_p$  <sup>Koeffizienten</sup> ausgeht, ist entweder der  $\Lambda_n n$  oder der  $\Lambda_p p$  Term dominierend je nachdem ob  $p$  oder  $n$  Minoritäten sind, d.h. ob  $n \approx n_0 \gg p$  oder  $p \approx p_0 \gg n$ .

Wenn  $p$  Minorität ist, dann ist

$$\begin{aligned} U_{\text{Anges}} &\approx \Lambda_n \cdot n (n \cdot p - n_i^2) \\ &\approx \Lambda_n \cdot n_0 (n_0 p - n_i^2) \\ &\approx \Lambda_n n_0 (n_0 [\Delta p + p_0] - n_i^2) \\ &= \Lambda_n \cdot n_0 (\Delta p \cdot n_0 + n_0 p_0 - n_i^2) \\ &= \Lambda_n \cdot n_0^2 \Delta p \end{aligned}$$

Und analog wie bei der Strahlungsrekombination

ergibt sich  $\tau_{\text{Anges}, p} = \frac{1}{\Lambda_n \cdot n_0^2}$

Analog, wenn  $n$  Minorität ist

$$\tau_{\text{Anges}, n} = \frac{1}{\Lambda_p \cdot p_0^2}$$

Ab  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Dotierkonzentration wird die Angerrekombination dominierend.

Ganz allgemein ist für den Fall, daß  $U$  linear in der Minoritätenkonzentration ist  
demnach

$$\tau_m^{-1} = \frac{\partial U}{\partial m} \Big|_{\circ} \quad ; m \in \{n, p\}$$

für die jeweilige Minorität ( $n$  oder  $p$ ).

### III Rekombination durch Fallen

Verunreinigungen und Störstellen führen zu zusätzlichen erlaubten Zuständen in der Bandlücke. Besonders gefährlich sind dabei Zustände nahe der Mitte der Lücke.

Die Rekombination durch Fallen ist bei Abwesenheit von starker Augerkombination der stärkste Rekombinationsmechanismus. Für Herleitung und Formeln, siehe die Fachbücher.

Wegen der Autoren des Papers zur Herleitung dieses Effekts wird sie auch als SRH Mechanismus für Shockley, Read und Hall bezeichnet.

## IV Gesamtrekombination

Alle drei Effekte zusammen ergeben die Gesamtrekombination

$$\frac{1}{\tau_{\text{gesamt}}} = \frac{1}{\tau_{\text{strahlung}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Fallen}}}$$

Man sieht, daß

- In Silizium bei Doping  $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  strahlende Rekombination keine Rolle spielt
- Erst bei  $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  die Auger Rekombination dominant wird.

Allerdings sind Theorie + Praxis weit in sehr guter Übereinstimmung, so daß die empirische Formel

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \frac{N_D}{7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}}}$$

mit der Lebensdauer  $\tau_0 = 400 \mu\text{s}$  undotierten Siliziums Verwendung findet.

### 3.3 Wichtige Kenngrößen von Solarzellen

Es werden für gewöhnlich drei Kenngrößen zur Charakterisierung der Leistung einer Zelle angegeben.

Erstens die des Kurzschlussstrom  $I_{sc}$ . Idealerweise ist dieser gleich dem Strom welcher durch Lichteinfall erzeugt wird. Zweitens die Leerlaufspannung  $V_{oc}$ .

Setzt man idealisiert  $I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) - I_L = 0$

$V_{oc}$  so findet man

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right)$$

Die Leistung der Zelle ist gleich der Fläche im IV. Quadranten der  $I-U$  Kurve.  ~~$P$~~  <sup>Sie</sup> wird

maximal bei einer Kombination aus  $I_{imp}$  und  $V_{imp}$  (das anders gesagt:  $\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{V_{imp}} = \frac{\partial P}{\partial I} \Big|_{I_{imp}} = 0$ )

Der dritte Parameter ist der sogenannte Füllfaktor  $FF$ , der angibt wie "rechteckig" die Ausgangs-Charakteristik der Zelle im  $I(V)$  Diagramm ist, d.h. welchen Prozentsatz von  $P_{rechteck} = V_{oc} I_{sc}$  man unter kann:

$$FF = \frac{V_{imp} I_{imp}}{V_{oc} I_{sc}}$$

Der Wirkungsgrad der Zelle ist natürlich

$$\eta = \frac{V_{imp} I_{imp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}$$

③ mit  $P_{in}$  der Eingangsleistung der Strahlung.

Für Geld kann man zur Zeit Zellen mit 21% Wirkungsgrad kaufen. Typisch sind aber 14-18%.

### 3.3.1 Effizienzgrenzen der Solarzelle

Als obere Grenze des Kurzschlussstromes gilt sicherlich die Annahme, daß alle Photonen mit  $E_\gamma > E_g$  ein  $e^-$ -Loch Paar erzeugen, welches zum Strom beiträgt (siehe Folie)

Die Leerlaufspannung hängt wiederum vom Dioden Sättigungsstrom  $I_0$  ab.  $I_0$  muß möglichst klein sein. Für Silicium ergibt sich  $V_{oc} \approx 700mV$ .

Ausserdem hängt  $n_i^2$  von Halbleiternmaterial ab:

$$n_i^2 = N_c N_v \exp(-E_g/kT)$$

Und eine gute Schätzung für  $I_0$  als Funktion von  $E_g$  ist dann

$$I_0 = 1.5 \cdot 10^5 \exp(-E_g/kT) \quad A/cm^2$$

Da  $V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right)$  folgt daraus, daß:

V :  $E_g$  größer  $\rightarrow I_0$  kleiner  $\rightarrow V_{oc}$  größer

I :  $E_g$  größer  $\rightarrow I_{sc}$  kleiner (weniger Photonen haben  $E_\gamma > E_g$ !)

⑨ Woraus man sieht, daß es ein Optimum geben muß. (Folie)

Der Hauptgrund für die den niedrigen Wirkungsgrad der Solarzelle ist, daß für alle  $\gamma$  mit  $E_\gamma > E_g$  nur die Energie  $E_g$  verwertbar ist. Dies limitiert die maximal mögliche Effizienz alleine schon auf 44%.

Doch es kommt noch schlimmer: Wie wir gesehen haben wird hiervon nur die Spannung 700mV für Silizium erzeugt, obwohl die Ladungsträger  $E_g \approx 1.1 \text{ eV}$  Energie erhalten hatten (plus die vorgekauften  $E_\gamma - E_g$ !) d.h. es bleibt davon auch nur maximal

$$qV_{oc}/E_g \approx \frac{0.7}{1.1} \approx 60\% \quad \text{für Silizium}$$

Die käuflich zu erwerbenden Zellen mit 21% Wirkungsgrad sind somit schon sehr sehr gut!



## 8. Verluste im Detail

Wir folgen Götzberger, Krotzsch und Uoß bei der Diskussion der Verluste. Ich will nur noch kurz den Begriff der Oberflächenrekombination erläutern. Rechnet man den p-n Übergang und dessen Ströme aus, so sind 2 der grundlegenden Gleichungen

$$I_n = q \left( \underbrace{\mu_n n E}_{\substack{\text{Drift im} \\ \text{E-Feld}}} + \underbrace{D_n \frac{dn}{dx}}_{\substack{\text{Diffusion entlang} \\ \text{Konzentrationsgradient}}} \right)$$

$\leftarrow$  E-Feld

und die Kontinuität

$$\frac{1}{q} \frac{dI_n}{dx} = R - G$$

$\uparrow$  Rekombination       $\uparrow$  paar Erzeugung durch  $\gamma$ 's

setzt man nun  $I_n$  in die letzte Gleichung ein (und setzt  $E=0$ ), dann erhält man

~~$$\frac{d^2 n}{dx^2}$$~~
$$D_n \frac{d^2 n}{dx^2} = R - G$$

Löst man nun die Gleichung (für  $\Delta u = n - n^0$ , das sind aber details), so benötigt man eine Randbedingung

$$S_u \Delta u = -D_u \frac{d(\Delta u)}{dx} \quad \text{für } x=H \text{ an der Oberfläche}$$

und  $S_u$  ist die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und  $[S_u] = \frac{cm}{s}$