

3.2 Mehr über Halbleiter

Nach unserer kurzen Übersicht über die Funktionsweise der Solarzelle werden wir uns nun der Physik der Zelle in etwas mehr Detail zu.

3.2.1 Fermi-Level und Verteilung

Wie erwähnt limitiert das Pauliprinzip die e^- den niedrigsten Energiezustand des Kristalls anzunehmen. Statt dessen werden alle Niveaus gemäß der Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}}$$

besetzt. Für $T \rightarrow 0$ heißt das $f \rightarrow \begin{cases} 0 & ; E > E_F \\ 1 & ; E \leq E_F \end{cases}$

Bei Leitern liegt E_F in einem erlaubten Energieband. Bei Isolatoren liegt E_F zwischen zwei erlaubten Bändern, die einen großen Bandabstand E_g haben. Bei Halbleitern liegt E_F ebenfalls zwischen zwei erlaubten Bändern, nur $E_g \leq 5 \text{ eV}$.

3.2.2 Dynamik von e^- und Löchern

Wenn ein e^- z. B. durch thermische Fluktuationen ins Leitungsband wechselt hinterläßt es ein Loch. Die Dynamik von e^- und Löchern muß man

im Festkörper natürlich grundsätzlich quantenmechanisch betrachten. Es zeigt sich aber, daß oft in guter Näherung leicht modifizierte klassische Beziehungen gelten. Beispielsweise ist das Newtonsche Gesetz für ein e^- im Leitungsband

$$F = m_e^* a = \frac{dp}{dt}$$

wobei m_e^* die effektive e^- Masse ist.

Gleichesmaßen gibt es eine Analogon zur Energie-Impuls-Beziehung für freie e^- , nämlich

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Vorausgesetzt man befindet sich im Leitungs-, bzw. Valenzband nahe der Bandkante in einer Halbleiter:

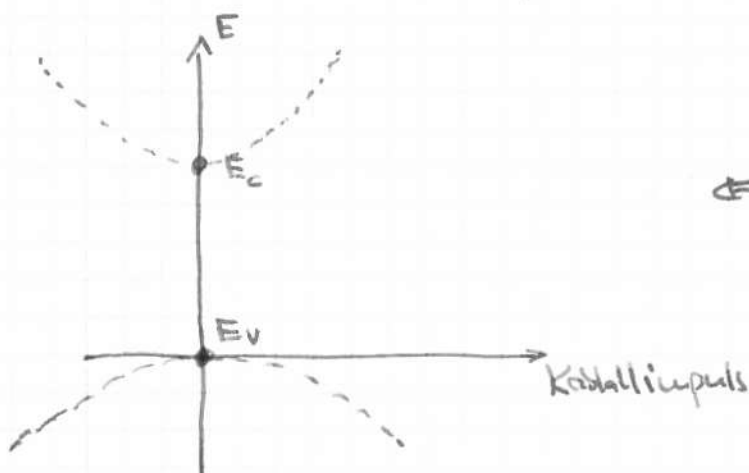
$$E - E_c = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad \text{für } e^- \text{ im Leitungsband}$$

(E_c : $E_{\text{conduction}}$)

$$E_v - E = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad \text{für Löcher im Valenzband}$$

(m_h^* : m_{hole})

Solche Halbleiter heißen "direct-band-gap semiconductors"



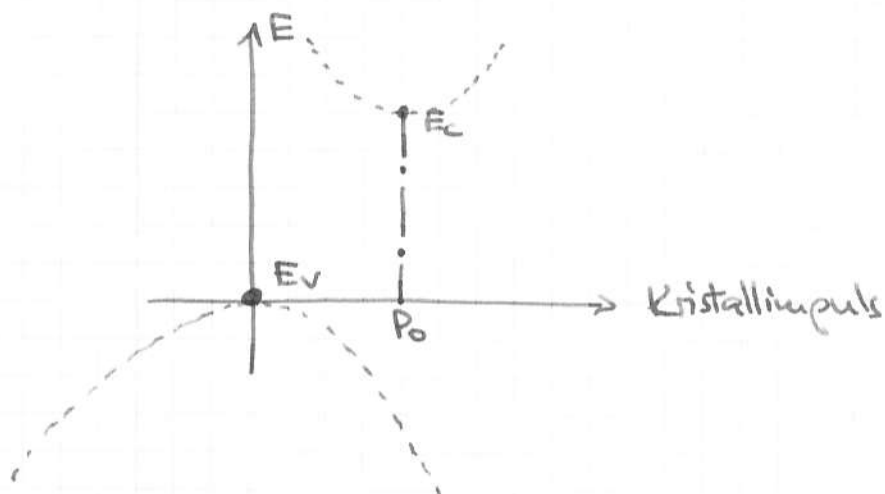
⇐ direct-band-gap

In anderen Halbleitern, wie z.B. Silizium kann das Minimum des Leitungsbandes bei endlichem Kristallimpuls liegen:

$$E - E_c = \frac{(p - p_0)^2}{2m_e^*}$$

$$E_v - E = \frac{(p - p_0')^2}{2m_h^*}$$

Falls $p_0 \neq p_0'$ liegt ein "indirect-band-gap" Halbleiter vor

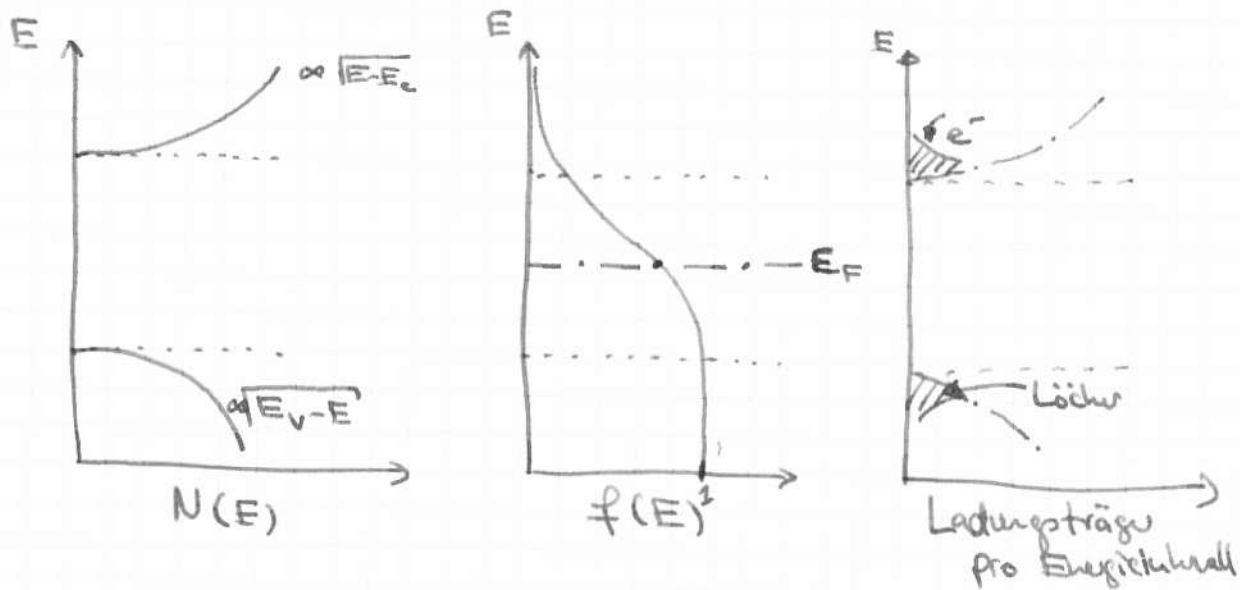


3.2.3 Zustandsdichte der erlaubten Zustände

Nahes der Bandkante, wo man die e^\ominus bzw. Löcher als annähernd frei ansehen kann, ist die Zustandsdichte der e^\ominus

$$N(E) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} (E - E_c)^{1/2} m_e^{*3/2},$$

analog gilt dasselbe für Löcher im Valenzband.



Die Anzahl-
dichte der e^\ominus im Leitungsband ist gegeben durch:

$$n = \int_{E_c}^{E_c^{\max}} f(E) N(E) dE$$

Bei Raumtemperatur ist offensichtlich $(E_c - E_F) \gg kT$
(ansonsten würde der Halbleiter sehr gut leiten).

Daher

$$f(E) = \left[1 + e^{(E - E_F)/kT} \right]^{-1} \approx e^{-(E - E_F)/kT}$$

Und da: $f(E)$ exponentiell $\rightarrow 0$ für $E \rightarrow \infty$, aber
 $N(E)$ nur $\propto \sqrt{E - E_c}$ anwächst, kann in sehr guter
Näherung $E_c^{\max} \approx \infty$ gesetzt werden. Somit:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_c}^{\infty} dE \frac{\sqrt{2} m_e^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c} e^{(E_F - E)/kT} \\ &= \frac{\sqrt{2} m_e^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{E_F/kT} \int_{E_c}^{\infty} dE \sqrt{E - E_c} e^{-E/kT} \end{aligned}$$

Substituiere $x \equiv \frac{E - E_c}{kT} \Rightarrow dx = \frac{dE}{kT}$

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{\sqrt{2} m_e^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{(E_F - E_c)/kT} \int_{E_c}^{\infty} dE \sqrt{E - E_c} e^{-(E - E_c)/kT} \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} (m_e kT)^{3/2} e^{(E_F - E_c)/kT} \underbrace{\int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x}}_{= \frac{\sqrt{\pi}}{2}}
 \end{aligned}$$

Somit

$$\begin{aligned}
 n &= 2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_F - E_c)/kT} \\
 &= N_c e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}} \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

N_c ist bei gegebener Temperatur eine Konstante, die "effective density of states in the conduction band".

Analoges gilt für die Löcher im Valenzband:

$$p = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} \quad (3.2)$$

Für einen idealen reinen Halbleiter ist $p = n$, da jedes e^- , welches in das Leitungsband wechselt, ein Loch hinterläßt. Somit für den idealen, reinen Halbleiter:

$$n = p = n_i$$

$$\begin{aligned}
 n p &= n_i^2 = N_c N_v e^{(E_v - E_c)/kT} \\
 &= N_c N_v e^{-E_g/kT}
 \end{aligned}$$

$$\text{Da } n = p \Rightarrow N_c e^{(E_F - E_c)/kT} = N_v e^{(E_v - E_F)/kT}$$

$$\Rightarrow E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c}$$

Somit liegt die Fermienergie recht genau in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband.

3.2.4 Dotierung und Leitendichten

Dotiert man den Halbleiter mit Gruppe V Elementen, wie z.B. Phosphor, gibt es pro Phosphor Atom ein nur leicht gebundenes e^- , welches nicht in einer kovalenten Bindung mit Si befindet. Seine Bindungsenergie beträgt nur

$$E_i' = 0.02 \text{ eV}$$

Daher kann es mit nur 0.02 eV zusätzlicher Energie in das Leitungsband wechseln. Es gibt also ein neues starkes Band knapp unterhalb des Leitungsbandes. Ähnliches gilt für Dotierung mit Gruppe III Akzeptoren wie Aluminium oder Bor:

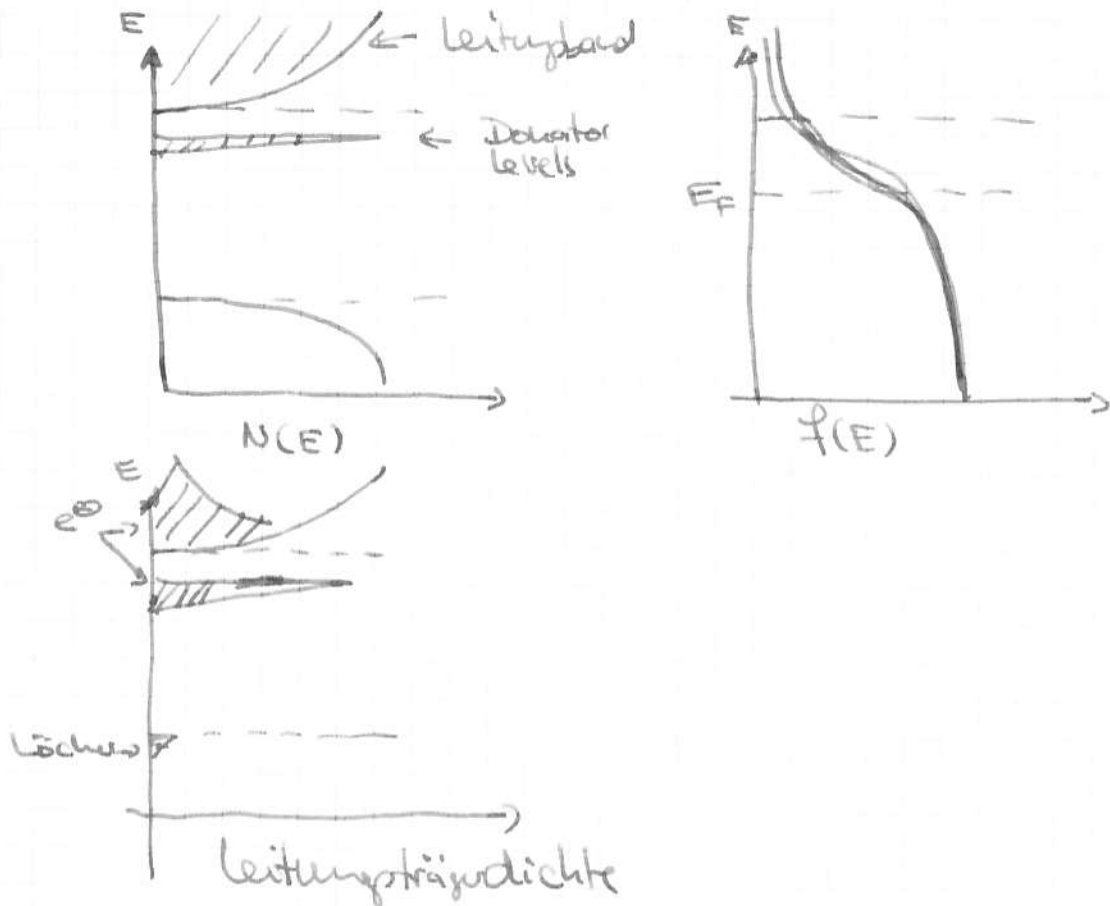


Donator



Akzeptor

Bei Raumtemperatur sind die meisten e^- aus dem Donator im Leitungsband: die Fermi-Verteilung (bzw. der Boltzmann-Faktor) ist praktisch 1 und es gibt sehr viel mehr Zustände im Leitungsband.



- Wie bisher sei
- n : Dichte des Leitungsband e^-
 - p : Dichte des Valenzband Löcher
- zusätzlich:
- N_D^+ : Dichte der ionisierten Donatoren

Da der Halbleiter elektrisch ungeladen ist, muß gelten:

$$p - n + N_D^+ = 0$$

da ja die e^- im Leitungsband entweder ein Loch im Valenzband (p) oder aber ein nun ionisiertes Donatoren Atom N_D^+ zurückgelassen haben.

Das Produkt aus n und p ist auch immer

$$np = n_i^2$$

Auf den ersten Blick erscheint das ~~Eigenartig~~. Betrachtet man es aber im Sinne einer chemischen Reaktion, bei der unsere Variablen per Definition Konzentrationen angeben, so wird es klarer. In der Chemie kennt man das Massenwirkungsgesetz, das man natürlich aus der Thermodynamik ableitet:



$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K, \text{ wobei } K \text{ die Gleichgewichtskonstante ist}$$

Wenden wir dies auf unseren Fall an:

$$D \rightleftharpoons D^+ + e_c^- \Rightarrow \frac{N_D^+ \cdot n}{N_D} = k_1$$

$$k_2 p + D \rightleftharpoons D^+ \Rightarrow \frac{N_D^+}{N_D p} = k_2$$

$$\Rightarrow np = k_1 \frac{N_D}{N_D^+} \cdot k_2^{-1} \frac{N_D^+}{N_D} = k_1/k_2 = \text{const}$$

Man könnte nun die elektrische Neutralität zusammen mit Gleichungen (3.1) und (3.2) lösen.

Es geht jedoch natürlich noch viel einfacher:

Da die meisten Donatoren ionisiert sind, gilt $N_D^+ \approx N_D$. Von $p = n + N_D$ sieht man, daß $p < n$ und $p \ll n$ für große Donatorkonzentrationen. Also gilt näherungsweise:

$$\begin{aligned} N_D^+ &\approx N_D \\ n &\approx N_D \\ p &\approx \frac{n_i^2}{N_D} \ll n \end{aligned}$$

Ähnlich verhält es sich ^{mit} Gruppe III Akzeptoren. Ein ionisierter Akzeptor hat negative Ladung:

$$p - n - N_A^- = 0$$

Dann gilt näherungsweise:

$$\begin{aligned} N_A^- &\approx N_A \\ p &\approx N_A \\ n &\approx \frac{n_i^2}{N_A} \ll p \end{aligned}$$

3.2.5 Fermienergien in dotierten Halbleitern

Schaut man sich die Herleitung von (3.1) und (3.2) nochmal an, so sieht man, daß aufgrund des exponentiellen Abfalls von $f(E)$ im Grunde nur die untere Grenze E_c des

Integrals $\int_{E_c}^{E_c^{max}} dE f(E) N(E)$

beitragen konnte. Daher unser Resultat $n \propto \exp\left[\frac{(E_F - E_c)}{kT}\right]$

Außerdem sind im dotierten Fall die Unsterben e^\ominus im Leitungsband, ganz wie in unserer Betrachtung zur Holeitung von (), d.h. $N(E)$ ist nicht wesentlich verändert. Lange Rede, kurzer Sinn, es gilt näherungsweise

$$n = N_D = N_C e^{(E_F - E_C) / kT}$$

$$\Rightarrow (E_F - E_C) = kT \ln \frac{N_D}{N_C}$$

Gleichmaßen für Akzeptoren:

$$p = N_A = N_V e^{(E_V - E_F) / kT}$$

$$\Rightarrow (E_V - E_F) = kT \ln \frac{N_A}{N_V}$$

Daher bewegt sich die Fermi-Kante mit zunehmender Dotierung weg vom Mittelpunkt der Bandlücke E_g .

3.2.6 Ladungstransport

Im elektrischen Feld \mathcal{E} wird ein e^\ominus des Leitungsbandes beschleunigt, bis es durch einen Stoß seine Energie wieder abgibt. Da Beschleunigung

$$a = q\mathcal{E}$$

und $v = a \cdot t$ ist die Drift-Geschwindigkeit

$$v_d = \mu_e \mathcal{E} \quad ; \quad [\mathcal{E}] = \frac{V}{cm} \quad ; \quad [\mu] = \frac{cm^2}{Vs}$$

proportional zum elektrischen Feld mit

der "electron carrier mobility" μ_e als proportionalitäts-Konstante. Gleiches gilt für die Löcher im Valenzband. Die ^{Flächen} Stromdichte, die aus dem Drift resultiert ist einfach

$$J_e = qnvd = q\mu_e n \mathcal{E} \quad [J] = C \cdot \frac{cm^2}{Vs} \cdot \frac{1}{cm^3} \cdot \frac{V}{cm}$$

$$J_{eh} = + q\mu_h p \mathcal{E} \quad = \frac{C}{cm^2s} \checkmark$$

und die Leitfähigkeit und der Widerstand sind gegeben durch

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q\mu_e n + q\mu_h p$$

In reinen Kristallen streut das e^- an den Atomen des Kristalls. Wenn jedoch die Dotierung erhöht wird, stehen mehr und mehr Ionen bereit, an denen die e^- sehr effektiv streuen.

Empirisch findet man

$$\mu_e = \left(65 + \frac{1265}{1 + (N/9 \times 10^{16})^{0.7}} \right) \frac{cm^2}{Vs}$$

$$\mu_{eh} = \left(48 + \frac{447}{1 + (N/6 \times 10^{16})^{0.8}} \right) \frac{cm^2}{Vs}$$

Zusätzlich zum Drift gibt es noch die Diffusion.
Durch zufällige Bewegung der Teilchen kommt es
zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden.
Dabei ist der Fluss dem Gradienten der Konzentration
entgegengesetzt:

$$J_e = q D_e \frac{dn}{dx}$$

$$J_h = -q D_h \frac{dp}{dx}$$

Wobei D_e bzw. D_h die Diffusionskoeffizienten
über die Einsteinbeziehungen mit der Beweglichkeit
verknüpft sind:

$$D_e = \frac{kT}{q} \mu_e \quad ; \quad D_h = \frac{kT}{q} \mu_h$$

Wobei dies nur die Beziehung 1. Ordnung ist,
aber alles andere sind Details...