



Hochschule für Technik
und Wirtschaft Berlin

University of Applied Sciences

Projekt Zeitaufgelöste Photolumineszenz: Angewandte Mathematik (M1)

Name: Aaron Zielstorff
Mtr.Nr.: 567183

Fachbereich: FB1
Studiengang: M. Elektrotechnik
Fachsemester: 1. FS
Fach: M1 Angewandte Mathematik
Dozent: Prof. Dr. A. Zeiser
Abgabe am: 20. März 2022

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 4 |
| 2 | Finite Differenzen der stationären Gleichung | 6 |
| 2.1 | Lineare stationäre Gleichung | 6 |
| 2.1.1 | Methode aus [4, Abschnitt 8.8] für Anwendung auf Gleichung 6 . . | 7 |
| 2.1.2 | Herleitung der Gleichung für die gesuchten Werte u_0, \dots, u_N . . . | 7 |
| 2.1.3 | Approximation der Ableitungen an den Randbedingungen | 8 |
| 2.1.4 | Aufstellen des linearen Gleichungssystems | 9 |
| 2.1.5 | Matlab Routine zum Berechnen der Matrix A | 9 |
| 2.1.6 | Matlab Routine zum Lösen des Gleichungssystems (Gleichung 7) . | 10 |
| 2.1.7 | Testen der Matlab Routine | 10 |
| 2.1.8 | Anwendung der Routine auf spezielle Fälle | 12 |
| 2.2 | Nichtlineare stationäre Gleichung | 14 |
| 3 | Implizite Einschrittverfahren | 15 |
| 4 | Zeitaufgelöste Simulation | 16 |
| | Literaturverzeichnis | 17 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Skizze des Aufbaus der Probe | 5 |
| 2 | Test der Routine linear stationär | 11 |
| 3 | Ordnung der Methode linear stationär | 12 |
| 4 | Lösung von $s(z)$ | 13 |
| 5 | Experimentelle Ermittlung von N | 14 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|---|--------------------------------|---|
| 1 | Verwendete Parameter | 5 |
|---|--------------------------------|---|

1 Einleitung

Perowskit-Solarzellen sind der neue Stern am Himmel der Photovoltaik. Innerhalb von wenigen Jahren sind diese neuartigen Materialien zu konkurrenzfähigen Dünnschicht-Solarzellen mit weit über 20% Wirkungsgrad erwachsen. Daraus begründen sich die enorme Popularität und auch die vielen Hoffnungen an diese Halbleiter-Materialklasse. Dennoch gibt es noch zahlreiche Probleme und ungeklärte Fragestellungen, die die Forschung adressieren kann. Andreas Bartelt und seine Gruppe untersuchen an der HTW Berlin diese Materialien mithilfe von zeitaufgelösten Photolumineszenz-Spektren (TRPL, *time resolved photo-luminescence*): das Material wird mithilfe eines Lasers angeregt und die aus der Anregung entstehende Aussendung von Licht in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Um aus den experimentellen Daten Rückschlüsse auf Lebensdauern und Hinweise auf effizienzlimitierende Prozesse in den neuen Materialien zu ziehen, ist eine Simulation der Dynamiken im Halbleiter notwendig. In dieser Hausarbeit sollen Sie die Grundlagen einer solchen Simulation entwickeln.

Der Halbleiter der Dicke d zwischen zwei Materialien wird gleichmäßig in der Fläche bestrahlt und erzeugt so eine Ladungsträgerdichte u im Halbleiter (siehe Abbildung 1). Die Abhängigkeit von u in der Ebene senkrecht zur Dicke kann in guter Näherung vernachlässigt werden, so dass die Ladungsträgerdichte eine Funktion der Zeit t und der Tiefe z ist. Die Elektronendynamik im Halbleiter nach der Bestrahlung wird durch eine Diffusionsgleichung modelliert [3]. Die Ladungsträgerdichte $u(t, z)$ im Halbleiter genügt der parabolischen Differenzialgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - (k_1 + k_2 N_D)u - k_2 u^2 + s(t, z), \quad t \geq t_0, 0 < z < d \quad (1)$$

mit der Anfangsbedingung

$$u(t_0, z) = 0, \quad 0 \leq z \leq d \quad (2)$$

und den Randbedingungen

$$D \frac{\partial u}{\partial z}(t, 0) = S_L u(t, 0), \quad D \frac{\partial u}{\partial z}(t, d) = -S_R u(t, d), \quad t \geq t_0 \quad (3)$$

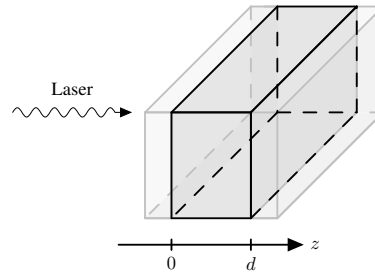


Abb. 1: Skizze des Aufbaus der Probe. Der Halbleiter aus Peroskit liegt zwischen zwei Materialien und wird in der Ebene senkrecht zu z als unendlich ausgedehnt angenommen. Die Bestrahlung mit Laserlicht erfolgt gleichmäßig aus der Richtung $z < 0$.

Hier ist $s(t, z)$ die Ladungsträgerdichte, die durch die Bestrahlung pro Zeiteinheit erzeugt wird, D die Diffusionskonstante, N_D die Dotierungsdichte, k_1 bzw. k_2 die Rekombinationskonstanten (Shockley Read Hall Rekombination, bzw. direkte Rekombination) und α die Absorptionskonstante. Die Konstanten S_L ($z = 0$) bzw. S_R ($z = d$) bestimmen die Rekombinationsraten an den jeweiligen Grenzschichten.

In dieser Arbeit sollen folgende Parameter verwendet werden

| Parameter | d | D | K_1 | k_2 | N_D | S_L | S_R | α |
|-----------|-----------|------------------|---------------|------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| Einheit | $[\mu m]$ | $\frac{cm^2}{s}$ | $\frac{1}{s}$ | $\frac{cm^3}{s}$ | $\frac{1}{cm^3}$ | $\frac{cm}{s}$ | $\frac{cm}{s}$ | $\frac{1}{cm}$ |
| Wert | 0.3 | 0.003 | 10^6 | 10^{-8} | 10^{15} | 10 | 10^5 | 10^5 |

Tab. 1: Verwendete Parameter

Achtung: Verwenden Sie in der Simulation durchgehend μm und μs als Einheit!

Die Simulation von Gleichung 1 wird schrittweise entwickelt. In Abschnitt 2 wird zunächst die Zeitabhängigkeit vernachlässigt und eine Diskretisierung im Raum der stationären Gleichung mittels finiter Differenzen entwickelt. Der folgende Abschnitt 3 untersucht eine Klasse von numerischen Verfahren zur Lösung von Anfangswertproblemen, die besonders gut für den vorliegenden Fall geeignet sind. Im letzten Abschnitt 4 werden beide Ansätze mithilfe der Linienmethode kombiniert und eine numerische Lösung der Ausgangsgleichung berechnet.

2 Finite Differenzen der stationären Gleichung

In diesem Teil der Arbeit soll die stationäre Verteilung der Ladungsträger, d. h. für den Fall $\partial u / \partial t = 0$, bei kontinuierlicher Bestrahlung modelliert werden. In diesem Fall ist die Gleichung durch

$$D \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - (k_1 + k_2 N_D) u - k_2 u^2 = -s(z), \quad 0 < z < d \quad (4)$$

mit Randbedingungen

$$D \frac{\partial u}{\partial z}(0) = S_L u(0), \quad D \frac{\partial u}{\partial z}(d) = -S_R u(d) \quad (5)$$

gegeben. Hier ist $s(z)$ die Ladungsträgerdichte, die pro Zeiteinheit durch die externe Quelle erzeugt wird.

Die Gleichung soll näherungsweise mithilfe der Finite Differenzen Methode gelöst werden [4] (benötigte Abschnitte werden auf Moodle bereitgestellt). Dazu wird das Gebiet $z \in [0, d]$ in M gleich große Intervalle der Länge h aufgeteilt und die Knotenpunkte mit $0 = z_0 < z_1 < \dots < z_N = d$ bezeichnet. Die genäherte Ladungsdichte an den Stellen z_i wird mit u_i bezeichnet, d. h. es soll

$$u_i \approx u(z_i), \quad i = 0, 1, \dots, N$$

gelten. Für diese Werte wird ein Gleichungssystem hergeleitet und anschließend numerisch gelöst. Zwischenzeitlich werden Hilfsknoten an den Stellen $z_{-1} = -h$ und $z_{N+1} = d + h$ mit Werten u_{-1} und u_{N+1} verwendet, die jedoch später durch die Randbedingungen eliminiert werden.

2.1 Lineare stationäre Gleichung

Im ersten Schritt soll nur der in u lineare Anteil der Gleichung 4 ohne den quadratischen Term $-k_2 u^2$ untersucht werden:

$$D \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - k u = -s(z), \quad 0 < z < d \quad (6)$$

mit $k = k_1 + k_2 N_D$. Die Randbedingungen sind weiterhin durch Gleichung 5 gegeben.

Die Behandlung der stationären Gleichung erfolgt ähnlich zu der in [4, Abschnitt 8.8] beschriebenen Methode. Jedoch werden die Randbedingungen unterschiedlich behandelt. Folgende Aufgaben wurden bearbeitet.

2.1.1 Methode aus [4, Abschnitt 8.8] für Anwendung auf Gleichung 6

Die beschriebene Methode der finiten Differenzen für Zweipunkt-Randwertprobleme ermöglicht die Lösung von linearen Differenzialgleichungen zweiter Ordnung. Die Grundlage der finiten Differenzen Methode ist das Aufstellen von diskreten Gleichungen durch das Substituieren der Ableitungen mit geeigneten finiten Differenzen. Das Ergebnis ist eine Matrix, mit der in unserem konkreten Beispiel die zeitabhängige Stelle der Ladungsträgerdichte u_i mathematisch beschrieben werden kann.

Für die beschriebene Methode sind drei Schritte notwendig:

1. Diskretisierung des Bereiches $z \in [0, d]$ in M gleich große Intervalle der Länge h mit $h = \frac{d-0}{N}$.
2. Diskretisierung der Differenzialgleichung an den Knotenpunkten u_1, \dots, u_{N-1} mit den Approximationen der Ableitungen.
3. Diskretisierung der Randbedingungen und Aufstellen des Gleichungssystems durch die Elimination von u_{-1} und u_{N+1} .

2.1.2 Herleitung der Gleichung für die gesuchten Werte u_0, \dots, u_N

Approximation der 1. Ableitung:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2h}$$

Approximation der 2. Ableitung:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{u_{i+1} - 2 \cdot u_i + u_{i-1}}{h^2}$$

Durch das Einsetzen der Approximationen der beiden Ableitungen ergeben sich für u_i mit $i = 0, \dots, N$ unter der Festlegung $s_i = s(z_i)$ und $u_i \approx u(z_i)$ folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}
D \cdot \frac{u_1 - 2 \cdot u_0 + u_{-1}}{h^2} - k \cdot u_0 &= -s_0 \quad \text{mit } i = 0 \\
D \cdot \frac{u_{i+1} - 2 \cdot u_i + u_{i-1}}{h^2} - k \cdot u_i &= -s_i \\
D \cdot \frac{u_{N+1} - 2 \cdot u_N + u_{N-1}}{h^2} - k \cdot u_N &= -s_N \quad \text{mit } i = N
\end{aligned}$$

Dabei ist u_i die approximierte Ladungsträgerdichte an der Stelle z_i und s_i die Ladungsträgerdichte, die durch die Bestrahlung mit dem Laser an der Stelle z_i auftritt.

2.1.3 Approximation der Ableitungen an den Randbedingungen

Zunächst werden die ersten Ableitungen an den Randbedingungen (Gleichung 5) approximiert durch:

$$u'(0) \approx \frac{u_1 - u_{-1}}{2h}, \quad u'(d) \approx \frac{u_{N+1} - u_{N-1}}{2h}$$

Durch das Auflösen nach u_{-1} bzw. u_{N+1} ergibt sich:

$$u_{-1} = -(u'(0) \cdot 2h) + u_1, \quad u_{N+1} = u'(d) \cdot 2h + u_{N-1}$$

Einsetzen an den Knoten z_0 und z_N ergibt:

$$\begin{aligned}
D \cdot \frac{u_1 - 2u_0 - (u'_0 \cdot 2h) + u_1}{h^2} - k \cdot u_0 &= -s_0 \quad \text{mit } i = 0 \\
D \cdot \frac{u'_N \cdot 2h + u_{N-1} - 2u_N + u_{N-1}}{h^2} - k \cdot u_N &= -s_N \quad \text{mit } i = N
\end{aligned}$$

Die Gleichungen an den Stellen $i = 0, i, N$ werden nun vereinfacht bzw. umgeformt:

$$\begin{aligned} \frac{D}{h^2} \cdot \left[2u_1 - \left(2 + \frac{s_L \cdot 2h}{D} + \frac{h^2 \cdot k}{D} \right) \cdot u_0 \right] &= -s_0 \quad \text{mit } i = 0 \\ \frac{D}{h^2} \cdot \left[1u_{i+1} - \left(2 + \frac{h^2 \cdot k}{D} \right) \cdot u_i + 1u_{i-1} \right] &= -s_i \\ \frac{D}{h^2} \cdot \left[\left(\frac{-s_R \cdot 2h}{D} - 2 - \frac{h^2 \cdot k}{D} \right) \cdot u_N + 2u_{N-1} \right] &= -s_N \quad \text{mit } i = N \end{aligned}$$

2.1.4 Aufstellen des linearen Gleichungssystems

Aus den soeben aufgestellten Gleichungen bzw. den grün eingefärbten Termen wird für die Größen u_0, \dots, u_N analog zu [4, 8.133] das lineare Gleichungssystem aufgestellt. Dabei soll das Gleichungssystem folgende Form aufweisen:

$$Au = b, \quad u = [u_i], \quad b = [b_i] \quad (7)$$

Die Gleichungen werden analog zu den Knotenpunkten z_0, \dots, z_N geordnet.

Für die Koeffizientenmatrix ergibt sich:

$$A = \frac{D}{h^2} \cdot \begin{bmatrix} \left(2 + \frac{s_L \cdot 2h}{D} + \frac{h^2 \cdot k}{D} \right) & 2 & & & & \\ & 1 & \left(2 + \frac{h^2 \cdot k}{D} \right) & 1 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & 1 & \left(2 + \frac{h^2 \cdot k}{D} \right) & 1 \\ & & & & 2 & \left(\frac{-s_R \cdot 2h}{D} - 2 - \frac{h^2 \cdot k}{D} \right) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \\ \vdots \\ u_{N-1} \\ u_N \end{bmatrix}$$

$$A = - \begin{bmatrix} s_0 \\ s_1 \\ \vdots \\ s_{N-1} \\ s_N \end{bmatrix}$$

2.1.5 Matlab Routine zum Berechnen der Matrix A

Die Routine kann unter dem Dokumentennamen `fd_lin_matrix.m` gefunden werden im beigefügten Ordner.

2.1.6 Matlab Routine zum Lösen des Gleichungssystems (Gleichung 7)

Die Routine kann unter dem Dokumentennamen `stationär_lin.m` gefunden werden im beigefügten Ordner.

2.1.7 Testen der Matlab Routine

Zum Testen der Routine wird eine Funktion $u(z)$ wie folgt vorgegeben:

$$u(z) = a \cdot e^{\lambda z}$$

Weiterhin werden die Konstanten d, D, k, a und λ wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} d &= 0,3 \mu m \\ D &= 0,003 \frac{cm^2}{s} \\ k_1 &= 10^6 \frac{1}{s} \\ k_2 &= 10^{-8} \frac{cm^3}{s} \\ N_D &= 10^{15} \frac{1}{cm^3} \\ k &= k_1 + k_2 \cdot N_D \\ a &= 1 \\ \lambda &= 1 \end{aligned}$$

Nachfolgend muss die erste und zweite Ableitung der Funktion $u(z)$ ermittelt werden, um eine geeignete rechte Seite s zu berechnen:

$$\begin{aligned} u'(z) &= \lambda \cdot a \cdot e^{\lambda z} \\ u''(z) &= \lambda^2 \cdot a \cdot e^{\lambda z} \end{aligned}$$

Die rechte Seite s ergibt sich zu:

$$s = -(D \cdot u''(z) - k \cdot u(z))$$

Abschließend berechnen sich die Konstanten S_L und S_R zu:

$$S_L = D \cdot \lambda$$
$$S_R = -D \cdot \lambda$$

Das Matlab Skript mit den Konstanten kann im beigefügten Ordner unter dem Dokumententitel `konstanten.m` gefunden werden.

Abbildung 2 zeigt die erfolgreiche Testung der Routine Anhand des Vergleiches zwischen der analytischen Lösung und der der Lösung über die implementierte Routine. Anhand des unteren Abschnittes der Grafik kann festgehalten werden, dass die Lösung über die Routine der realen Lösung annähernd entspricht. Der große Fehler tritt an den Randstellen auf.

Weiterhin zeigt Abbildung 3, dass der absolute Fehler der Methode mit steigender Anzahl an Teilintervallen N abnimmt. Außerdem kann abgelesen werden, dass es sich um ein Verfahren zweiter Ordnung handelt, da der Fehler um zwei Dekaden sinkt, wenn die Anzahl der Teilintervalle um eine Dekade erhöht wird.

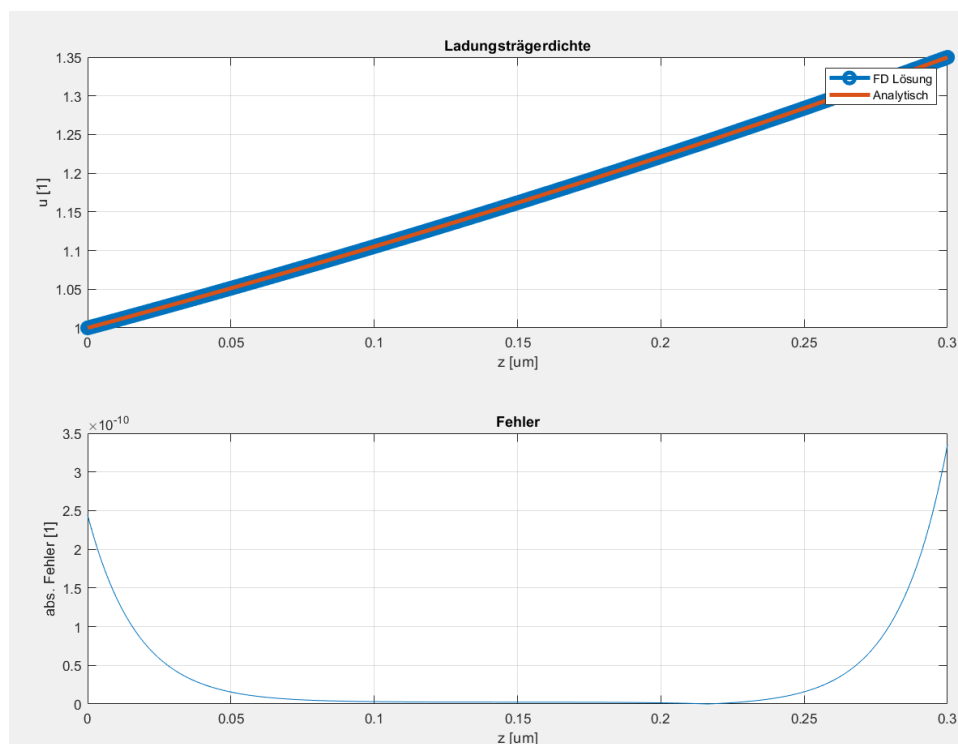


Abb. 2: Vergleich der Analytischen Lösung mit der Lösung über die entwickelte Routine, sowie Darstellung des Fehlers der Lösung mittels der Routine

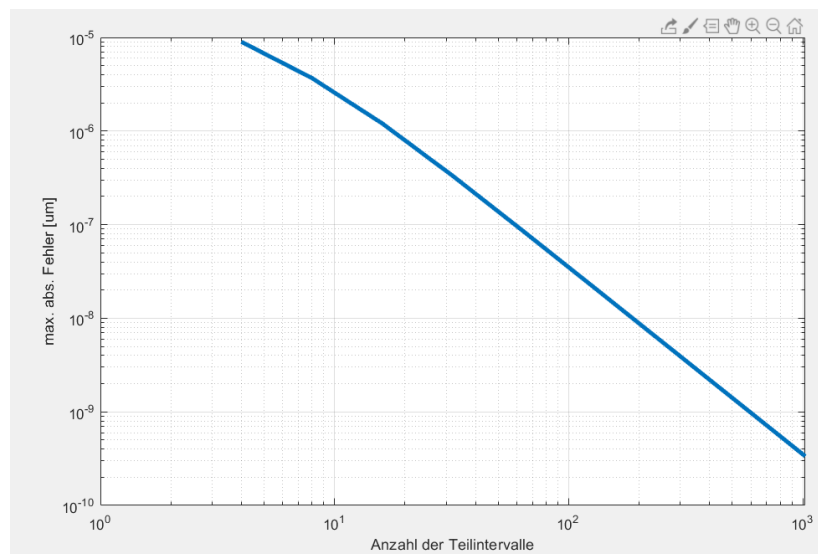


Abb. 3: Darstellung zur Ermittlung der Ordnung der Methode

Die genutzte Matlab Routine zum Testen der Routine kann unter dem Dokumentennamen `ordnung_stationär_lin.m` gefunden werden im beigefügten Ordner.

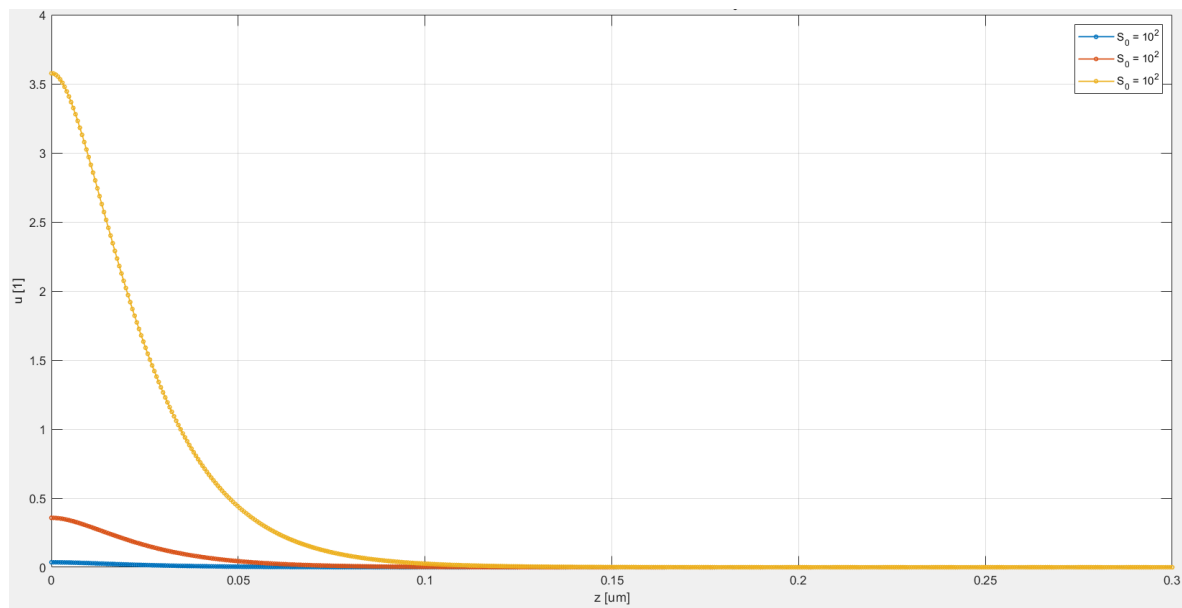
2.1.8 Anwendung der Routine auf spezielle Fälle

In dieser Teilaufgabe soll mit der entwickelten Routine die Lösung für die Fälle

$$s(z) = S_0 \cdot e^{-\alpha z}, \quad S_0 = 10^2, 10^3, 10^4 \frac{1}{\mu m^3 \mu s}$$

berechnet werden. Weiterhin soll ein geeignetes N so bestimmt werden, dass der relative Fehler in u_i maximal 1‰ beträgt.

Das Ergebnis für die drei Fälle von S_0 ist in Abbildung 4 zu erkennen.

Abb. 4: Lösung von $s(z)$ für verschiedene S_0

Um ein geeignetes N zu bestimmen, um den relativen Fehler zu erreichen, wird das N in einer Schleife iterativ erhöht. Dabei wird der Fehler relativ zum vorherigen N berechnet. Das Ergebnis dieser Routine wird in Abbildung 5 dargestellt.

Die Routine kann unter dem Dokumentennamen `exper_stationär_lin.m` gefunden werden im beigefügten Ordner. Es kann festgehalten werden, dass das N als 512 gewählt werden muss, um einen relativen Fehler in u_i von maximal 1‰ zu erreichen.

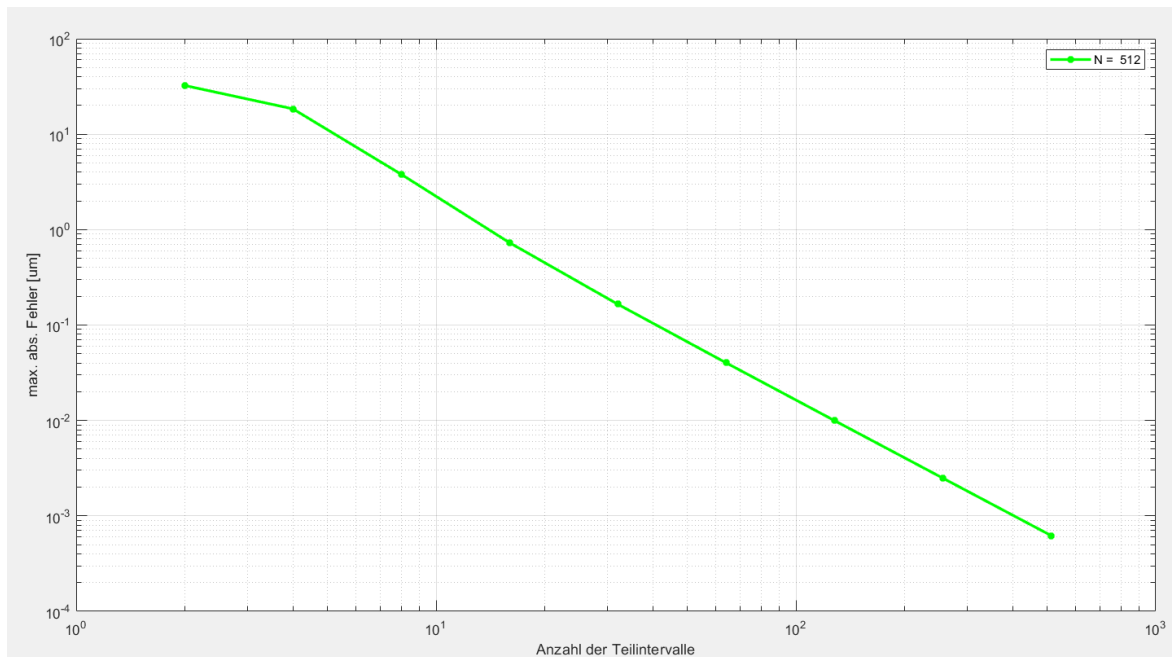


Abb. 5: Experimentelle Ermittlung von N , so dass der relative Fehler in u_i maximal 10^{-3} beträgt

2.2 Nichtlineare stationäre Gleichung

3 Implizite Einschrittverfahren

4 Zeitaufgelöste Simulation

Literaturverzeichnis

- [1] HTW-Logo auf dem Deckblatt
https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Logo_HTW_Berlin.svg
Stand: 17.08.2018 um 14:49 Uhr
- [2] HTW-Logo in der Kopfzeile
<http://tonkollektiv-htw.de/>
Stand: 17.08.2018 um 14:53 Uhr
- [3] Baloch, Ahmer A. B. et al: „Analysis of Photocarrier Dynamics at Interfaces in Pervoskite Solar Cells by Time-Resolved Photoluminescence“, The Journal of Physical Chemistry C, Seiten 26805 - 26815 (2018).
- [4] Atkinson, Kendall E. und Han, Weimin: „Elementary Numerical Analysis“, J. Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2004).