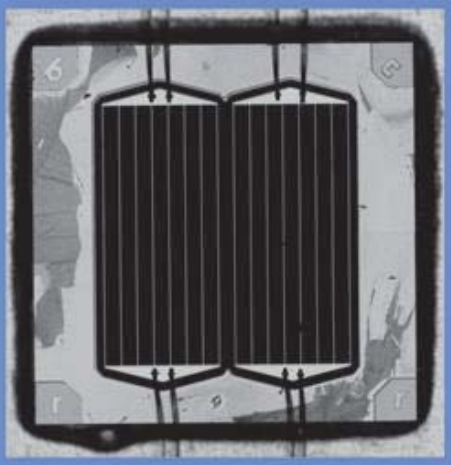
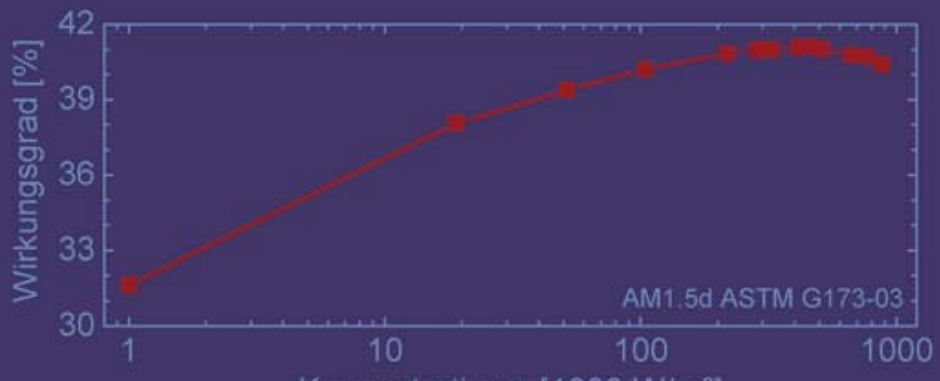
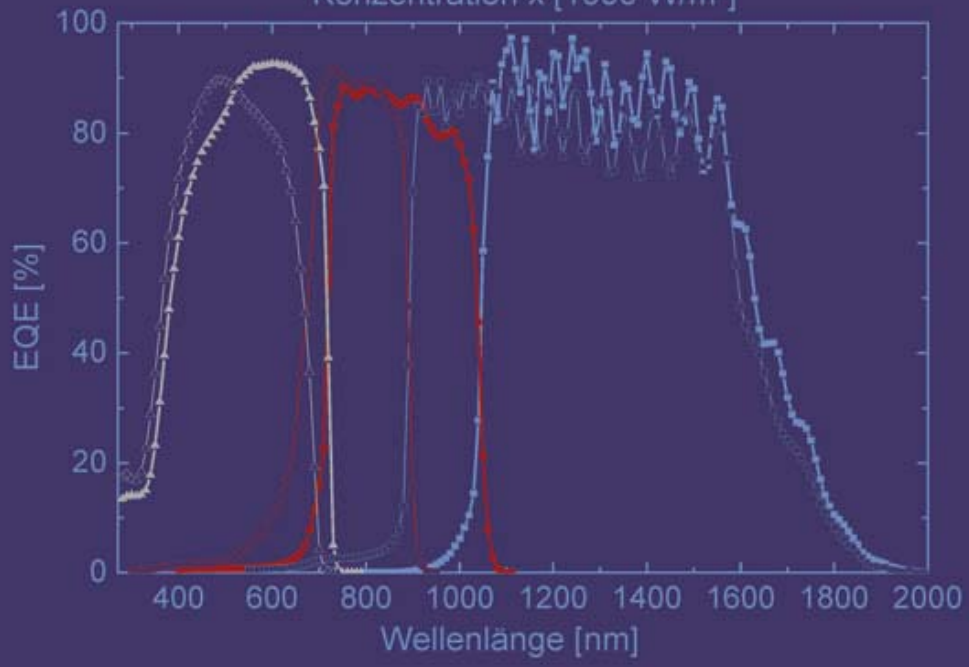
Wolfgang Guter

Optimierung von III-V basierten Hochleistungssolarzellen







Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Optimierung von III-V basierten Hochleistungssolarzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften

an der
Universität Konstanz
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Wolfgang Guter

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2010
Referent: Prof. Dr. Gerhard Willeke
Referent: Prof. Dr. Thomas Dekorsy

angefertigt am
Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011
Zugl.: Konstanz, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-630-7

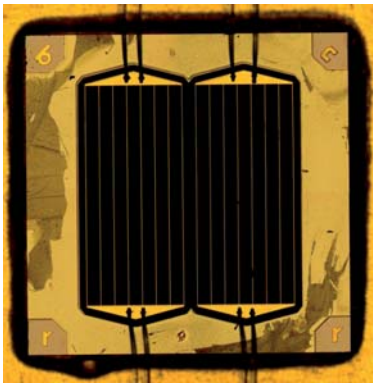
© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2011
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-630-7

Wende Dich stets der Sonne zu, dann fallen die Schatten hinter Dich.
(chinesische Weisheit)

Konzentratorsysteme der Firma Concentrix mit FLATCON® Modulen und Tripelsolarzellen.



Metamorphe Tripelzelle mit einem Rekordwirkungsgrad von 41.1% auf Kupfersubstrat.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 1

1.1 Die Physik der Solarzelle 1

1.2 Die Mehrfachsolarzelle 2

1.3 Aufbau der Arbeit 5

2 EPITAXIE 9

2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie 9
2.1.1 Der Planeten-Reaktor 9
2.1.2 Der Wachstumsprozess 11
2.1.3 Heteroepitaxie 15

2.2 Materialcharakterisierung 16
2.2.1 In-Situ Charakterisierung mittels EpiCurveTT® 16
2.2.2 Untersuchung der Kristallqualität 18
2.2.3 Dotierungsmessung mittels ECV und SIMS 20

2.3 Homogenität der Epitaxie 20
2.3.1 Homogenität der Halbleiterschichten 20
2.3.2 Defekte bei Wachstum auf Germanium 22

2.4 Zusammenfassung der Experimente zur Epitaxie 27

3 SOLARZELLEN MIT EINEM P-N-ÜBERGANG 29

3.1 Aufbau einer Solarzelle 29

3.2 Elektrische Charakterisierung von Solarzellen 30

3.3 Solarzellen aus Galliumarsenid 33
3.3.1 Modellkalibrierung und Optimierungspotential 34
3.3.2 Wahl des Fenstermaterials 37
3.3.3 Dicke und Dotierung des Emitters 43
3.3.4 Dicke und Dotierung der Basis 47
3.3.5 Passivierung der Rückseite 51
3.3.6 Ergebnisse und Anpassung für hohe Konzentrationen 53

3.4 Solarzellen aus Galliumindiumphosphid 55
3.4.1 $CuPt_B$ Ordnungseffekte in GaInP 55
3.4.2 Dicke und Dotierung der Basis und des Emitters 60
3.4.3 Passivierung der Rückseite 61
3.4.4 Wahl des Fenstermaterials 63

3.5 Bewertung von Einfachsolarzellen 65

3.6 GaAs Solarzellen mit Multi-Quantentöpfen 67
3.6.1 Physik des Quantentopfs 67
3.6.2 Herstellung von Multi-Quantentöpfen 69
3.6.3 Solarzellen aus Galliumarsenid mit Multi-Quantentöpfen 73
3.6.4 GaAs Zellen mit Multi-Quantentöpfen unter Konzentration 78

3.7 Zusammenfassung und Ausblick zur Einfachsolarzelle 80

4 TUNNELDIODEN 81

4.1 Physik der Tunneldiode 81
4.1.1 Prinzip des quantenmechanischen Tunnelns 81
4.1.2 Die Interband-Tunneldiode 83
4.1.3 Theoretische Modelle 84
4.1.4 Die Transfermatrixmethode 89

4.2 Charakterisierung von Tunneldioden 90
4.2.1 Untersuchte Strukturen 90
4.2.2 Charakterisierung von isolierten Tunneldioden 91
4.2.3 Charakterisierung von Solarzellen mit Tunneldioden 94
4.2.4 Charakterisierung unter inhomogener Beleuchtung 99

4.3 Stufen in der Kennlinie 104

4.4 Tunneldioden für hohe Stromdichten 105
4.4.1 Dominanter Tunnelmechanismus 105
4.4.2 Einbau von Defekten 112
4.4.3 Hohe Dotierungen 115
4.4.4 Aluminium-Gallium-Arsenid-Antimonid 121

4.5 Zusammenfassung zur Tunneldiode 125

5 DIE TRIPELSOLARZELLE 127

5.1 Tripelsolarzellen aus $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ 127
5.1.1 Stromanpassung der Teilzellen 128
5.1.2 Tunneldioden in Tripelsolarzellen 131
5.1.3 Optimierte gitterangepasste Tripelzelle 133

5.2 Metamorphe Tripelsolarzellen 136

5.3 Pufferstrukturen für metamorphes Wachstum 139
5.3.1 Voruntersuchungen zum Pufferkonzept 139
5.3.2 Gestufte $Ga_{1-x}In_xAs$ Puffer 140
5.3.3 Abblocken der Versetzungen 145
5.3.4 Erhöhen der Puffertransparenz 148

5.4 Phasenmodulation in $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzellen 149

5.5 Tunneldioden in metamorphen Strukturen 150
5.5.1 Intrinsisch C-dotierte AlGaInAs:C Tunneldiodenschichten 150
5.5.2 Verspannte AlGaAs:C Schichten in Tunneldioden 152
5.5.3 Spannungskompensierte GaInAs/AlGaAs:C Tunneldioden 156
5.5.4 Tunneldioden mit AlGaAsSb 163

5.6 Ergebnisse zur Rekordsolarzelle 164

5.7 Zusammenfassung zur Tripelsolarzelle 167

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 169

7 LITERATURVERZEICHNIS I

8 ANHANG XI

8.1 Abkürzungen xi

8.2 Nomenklatur xiv

8.3 Naturkonstanten xvii

8.4 Veröffentlichungen xix

8.5 Danksagung xxiii

1 Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit der Optimierung von Einfach- und Tripelsolarzellen aus III-V Verbindungshalbleitern für die terrestrische Anwendung. Das folgende Kapitel motiviert die Verwendung von III-V Halbleitern für Solarzellen mit dem physikalischen Wirkungsgradlimit für photovoltaische Energiekonversion, erläutert die Möglichkeit, fundamentale Verlustmechanismen durch die Entwicklung von Mehrfachsolarzellen zu reduzieren und führt in die Verwendung der Solarzellen in sogenannten Konzentratorsystemen ein.

1.1 Die Physik der Solarzelle

Solarzellen nutzen das Prinzip der photovoltaischen Energiekonversion aus und wandeln Licht direkt in elektrische Energie um. Solche Zellen bestehen im Wesentlichen aus einem Absorber, in welchem Photonen absorbiert und dadurch Ladungsträger angeregt werden. Durch selektive Kontakte, elektrische Felder oder andere Verfahren zur Erzeugung von Gradienten im chemischen Potential des Absorbers werden diese Ladungsträger nach Polarität getrennt und an unterschiedliche elektrische Kontakte der Zelle geleitet. Dadurch baut sich eine elektrische Spannung auf, die über einen Verbraucher als elektrische Leistung genutzt wird.
Für ideale Halbleitersolarzellen wurde 1961 von Shockley und Queisser ein Wirkungsgradlimit berechnet [1], das von einem Gleichgewicht der Ladungsträgergeneration durch Absorption von Photonen und Ladungsträgerrekombination durch Emission von Photonen ausgeht (*detailed-balance*). Dieser maximale Wirkungsgrad hängt vom betrachteten Spektrum und der Bandlücke des Halbleitermaterials ab. Abbildung 1-1 zeigt das Shockley-Queisser Limit für das AM0, AM1.5g und das AM1.5d Sonnenspektrum. Eine „air mass“ AM1 entspricht dem Sonnenspektrum nach dem senkrechten Durchlauf der Erdatmosphäre, so dass AM0 das Spektrum im Weltraum und AM1.5 das Spektrum auf ungefähr 45° nördlicher Breite bezeichnet. Das Kürzel d steht für direktes, nahezu paralleles Sonnenlicht und das Kürzel g für die Globalstrahlung, einer Kombination aus direktem und diffusem Sonnenlicht.

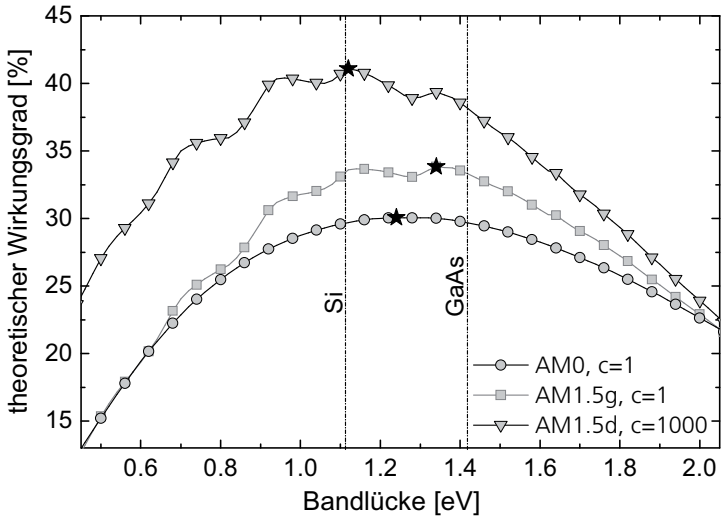


Abbildung 1-1: Shockley-Queisser Limit für drei Spektren in Abhängigkeit von der Bandlücke einer Solarzelle mit einem p-n-Übergang. Die Berechnungen wurden für eine Beleuchtung von 1000 W/m² bei einer Sonne und für 300 K *durchgeführt [53]. Für das Direktspektrum AM1.5d wurde 1000-fache Konzentration angenommen. Der Stern markiert das jeweilige Maximum.*

Abbildung 1-1 zeigt auch, dass die ideale Bandlücke des verwendeten Halbleitermaterials für die in dieser Arbeit relevanten Spektren AM1.5g bzw. AM1.5d bei etwa 1.1 bzw. 1.3 eV liegt. Wie in Abbildung 1-2 zu sehen ist, kann mit III-V Verbindungshalbeitern eine große Bandbreite an möglichen Bandlückenenergien im Bereich zwischen 0.1 eV (InAsSb) und 2.5 eV (AlP) erreicht werden. III-V Halbleitermaterialien sind somit vielseitig für optoelektronische Bauteile einsetzbar, insbesondere auch für die Herstellung von Solarzellen. Als Herstellungsmethode der Wahl für Flächenbauteile, wie Solarzellen, hat sich die metallorganische Gasphasenepitaxie etabliert. Alle für diese Arbeit verwendeten Strukturen wurden auf einem Planetenreaktor der Firma Aixtron hergestellt. Aufgrund des hohen Durchsatzes und der guten Skalierbarkeit wird diese Anlage auch in der industriellen Fertigung genutzt.

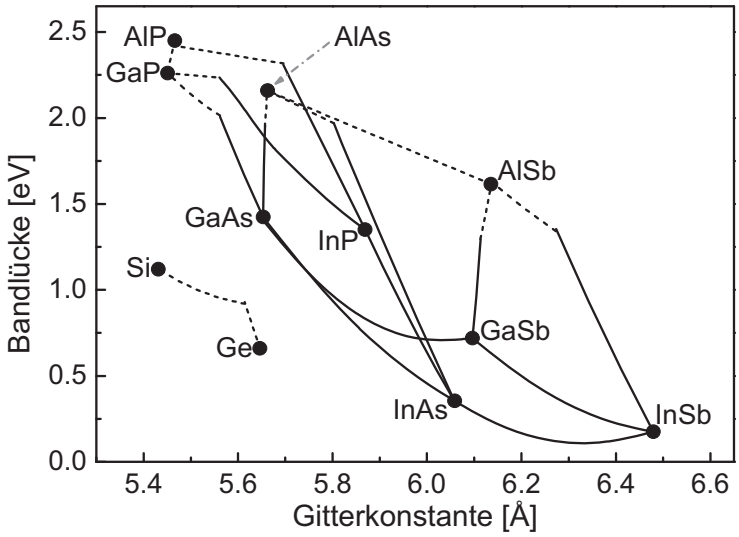


Abbildung 1-2: Bandlücke in Abhängigkeit von der Gitterkonstante für verschiedene Halbleitermaterialien. Punkte repräsentieren binäre Halbleiter, durchgezogene Linien die direkte Bandlücke und die gestrichelten Linien die indirekte Bandlücke ternärer Verbindungen [2-7].

Das Wirkungsgradlimit der Solarzelle ergibt sich aus inhärenten Verlusten durch Transmission von Photonen mit Energie kleiner der Bandlücke und durch Thermalisierung hoch angeregter Ladungsträger, welche auch durch ideale Einfachsolarzellen nicht gleichzeitig reduziert werden können. Verschiedene weiterführende Zellkonzepte, die diese Verlustmechanismen reduzieren, werden zur Zeit erforscht [8-11]. Der bis jetzt vielversprechendste Ansatz ist die Verteilung des Spektrums auf verschiedene Solarzellen, die an ihr Teilspektrum ideal angepasst sind. Dadurch wird sowohl Transmission als auch Thermalisierung minimiert. Zwei Wege können dabei beschritten werden. Zum Einen kann das Spektrum durch Filter, Farbstoffe und Prismen aufgeteilt und auf verschiedene Solarzellen gelenkt werden [10, 12]. Um komplexe Aufbauten zu vermeiden, können zum Anderen auch mehrere Solarzellen übereinander gestapelt werden. Dieser Ansatz wird im nächsten Abschnitt erläutert und bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit.

1.2 Die Mehrfachsolarzelle

Unter Mehrfachsolarzellen versteht man ein Bauteil, bei dem mehrere Teilsolarzellen übereinander gestapelt werden. Die Teilzellen können mechanisch übereinander justiert werden, oder monolithisch übereinander gewachsen sein. Bei der mechanischen Stapelung werden mehrere Substrate und Epitaxieschritte benötigt [13, 14], was zu höheren Kosten führt. Bei der monolithischen Stapelung erhält man ein kompaktes Bauteil, das in einem Epitaxieschritt hergestellt werden kann. Dafür liegt die Herausforderung in der Heteroepitaxie der unter-

schiedlichen Halbleitermaterialien. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Entwicklung einer monolithischen Dreifachsolarzelle mit Teilzellen aus Gallium-Indium-Phosphid (GaInP), Gallium-Indium-Arsenid (GaInAs) und Germanium (Ge) sowie der Untersuchung der einzelnen Komponenten dieses Bauelements. Abbildung 1-3 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer solchen Dreifachsolarzelle inklusive Tunneldioden zur Verbindung der einzelnen Teilzellen (entartete p-n-Übergänge), den aufgebrachten Kontakten auf Vorder- und Rückseite und der Anti-Reflexionsschicht. Der Vergleich dieser Dreifachsolarzelle mit einer Siliziumsolarzelle in Abbildung 1-4 veranschaulicht, wie die inhärenten Verlustmechanismen der Einfachsolarzellen durch Mehrfachsolarzellen reduziert werden können. Photonen mit einer Energie größer der Bandlücke des Halbleitermaterials werden absorbiert. Hochenergetische Photonen regen Elektronen hoch ins Leitungsband oder Löcher tief ins Valenzband an, wo diese Ladungsträger durch Interaktion mit Phononen ihre Energie sehr schnell (~10^{-12} s) ans Kristallgitter abgeben können und an die Bandkanten thermalisieren. Die überschüssige Energie geht also als Wärme in der Solarzelle verloren. Photonen mit Energien kleiner der Bandlücke werden nicht zur Anregung von Elektronen ins Leitungsband genutzt, sondern transmittiert oder durch freie, bereits angeregte Ladungsträger absorbiert. Entweder wird die Energie also nicht genutzt oder sie geht ebenfalls als Wärme in der Solarzelle verloren. In Mehrfachsolarzellen werden für die unteren Teilzellen Halbleitermaterialien mit kleiner Bandlückenenergie verwendet, um Transmissionsverluste zu vermeiden. Nur noch wenige Photonen haben Energien unterhalb der kleinsten Bandlücke und beinahe das gesamte Spektrum wird durch Ladungsträgeranregung absorbiert. Außerdem werden in einer Mehrfachsolarzelle durch die hohen Bandlücken der oberen Teilzellen auch hochenergetische Photonen besser genutzt, da angeregte Ladungsträger nur bis zur jeweiligen Bandkante der hoch-bandlückigen Teilsolarzellen thermalisieren. Die bessere Ausnutzung des Sonnenspektrums durch gestapelte Solarzellen ist in Abbildung 1-4 farblich markiert.

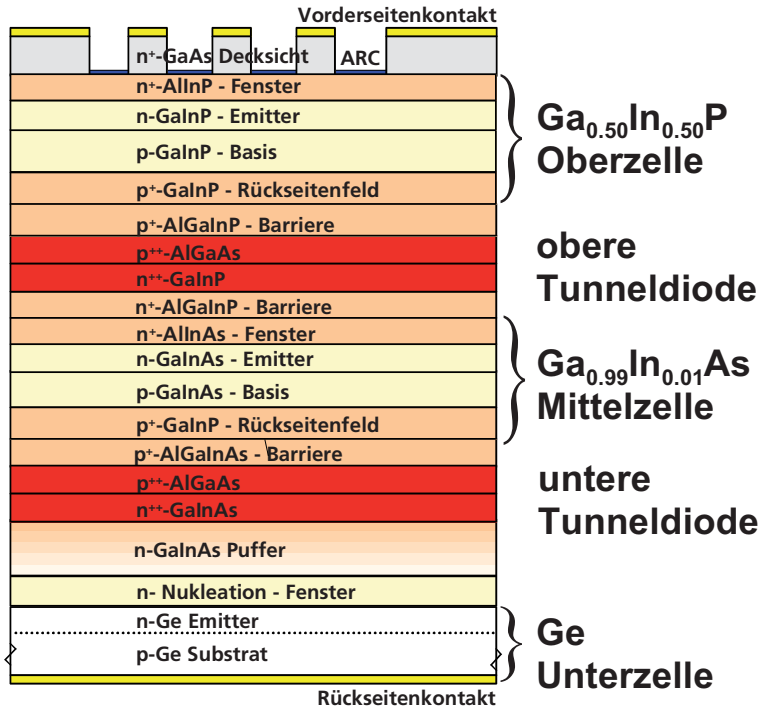


Abbildung 1-3: Schematischer Aufbau einer GaInP/GaInAs/Ge Tripelsolarzelle. Die drei Teilzellen werden durch zwei Tunneldioden elektrisch miteinander verschalten. Die Deckschicht (Cap) wird geöffnet und verbleibt nur unter dem Metallkontakt auf der Vorderseite. Die Rückseite ist vollflächig metallisiert. Die Reflexion von einfallendem Licht im Bereich von 300 bis 2000 nm wird durch eine Anti-Reflex-Schicht (ARC) auf der Zelle reduziert. Die $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Zelle absorbiert kurzwelliges Licht bis 660 nm, die $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Zelle bis 860 nm und die Ge Zelle bis 1850 nm.

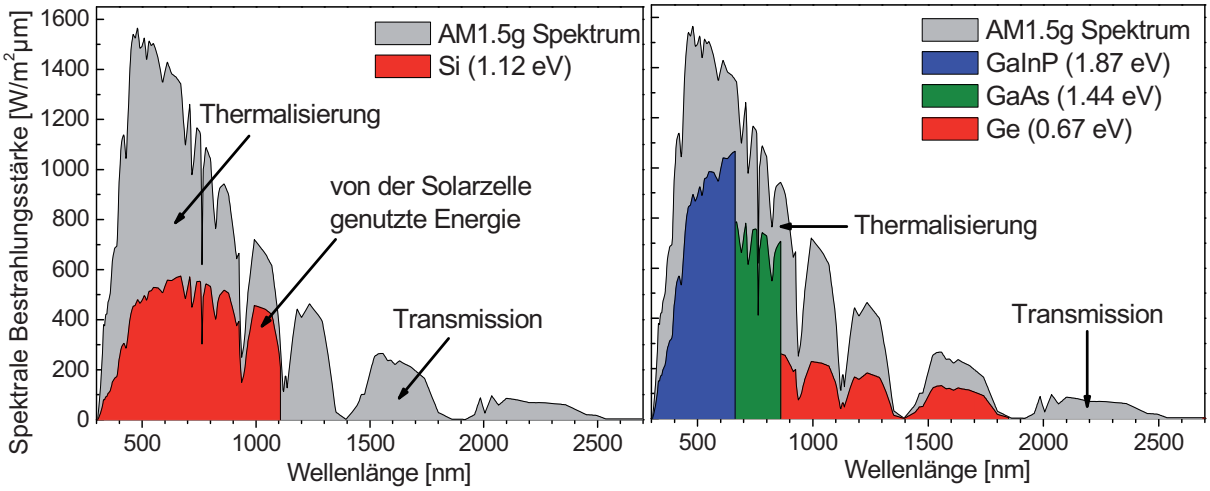


Abbildung 1-4: Ausnutzung des solaren AM1.5g Spektrums (grau) durch verschiedene Solarzellen. Links ist die Energieausnutzung durch eine Siliziumzelle gezeigt. Die Energie des kurzwelligen Lichts geht durch Thermalisierung verloren, langwelliges Licht wird nicht absorbiert. Eine Tripelsolarzelle (rechts) kann durch eine kleinere Bandlücke der untersten Teilzelle die Transmission verringern und durch bandkantennahe Absorption in den oberen Teilzellen auch Thermalisierungsverluste reduzieren.

Wegen der Serienverschaltung der einzelnen Teilzellen wird der Gesamtstrom durch die Zelle mit dem kleinsten Strom limitiert. Dafür addieren sich die Spannungen der Teilzellen zur Gesamtspannung auf. Ziel ist es also, in allen Teilzellen möglichst den gleichen Strom zu generieren, um hohe Wirkungsgrade zu erhalten. Diese Stromanpassung macht das Design der Mehrfachsolarzelle demnach stark vom Spektrum abhängig, insbesondere wenn mehr als drei Teilzellen verschaltet werden. Der theoretische Wirkungsgrad steigt mit der Teilzellenanzahl an und nähert sich 86% für unendlich viele Teilzellen und hochkonzentriertes Sonnenlicht, was dem thermodynamischen Carnot-Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine mit Absorber für das Sonnenspektrum auf der Erde entspricht. Praktisch werden heute Mehrfachsolarzellen mit bis zu drei Teilzellen eingesetzt und Strukturen mit bis zu sechs Teilzellen untersucht.
Die Teilsolarzellen (p-n-Übergänge) können nicht direkt in Serie miteinander verschaltet werden, da sich dadurch sperrende n-p-Übergänge bilden. Für die Serienverschaltung wird ein Kontakt mit geringem elektrischen Widerstand und hoher optischer Transparenz benötigt. Dazu bietet sich die Interband Tunneldiode aus entartet dotierten III-V Halbleiterschichten an. Diese Bauteile sind je nach Bandlücke der verwendeten Halbleiter transparent und können Stromdichten bis zu einigen 100 A/cm² bei Spannungsabfällen im Bereich von wenigen 100 mV transportieren.

Mehrfachsolarzellen finden aufgrund ihrer im Vergleich zu Siliziumzellen etwa doppelt so hohen Wirkungsgrade [15] trotz höherer Herstellungskosten im Weltraum bereits Anwendung, wo das Verhältnis von Leistung zu Masse besonders wichtig ist. So wurde 1997 die erste Tandemsolarzelle zur Energieversorgung des Kommunikationssatelliten PAS-5 eingesetzt [16]. Heute wird der Großteil aller Satelliten mit III-V Solarzellen ausgestattet. Um hocheffiziente Mehrfachsolarzellen auch terrestrisch kosteneffizient einsetzen zu können, werden diese in Konzentratorsystemen betrieben. Durch die Konzentration des Sonnenlichts auf kleine Solarzellen wird der Einsatz von teurer Zellfläche reduziert und zusätzlich die Effizienz der Zelle gesteigert. Dies liegt daran, dass neben der Stromdichte, die linear mit der Beleuchtungsstärke ansteigt, auch die Offene Klemmspannung V_{OC} nach Gleichung *(1.1)* logarithmisch mit der Konzentration C zunimmt. Der angegebene Proportionalitätsfaktor setzt sich aus dem Diodenidealitätsfaktor n, der Boltzmannkonstante k_B, der Temperatur T und der Elementarladung e zusammen.

$$V_{OC} \sim \frac{nk_BT}{e}\log(C) \qquad (1.1)$$

Solche Konzentratorsysteme bestehen aus großen Spiegel- oder Linsensystemen und Kombinationen daraus. Am Fraunhofer ISE wurde die sogenannte FLATCON® Modultechnologie entwickelt [17], bei der das Sonnenlicht über Fresnellinsen aus Silikon 300 bis 500-fach auf Zellen mit etwa 2 mm Durchmesser fokussiert wird (Abbildung 1-5 links). Diese Einheiten aus Linse und Zelle werden in Modulen miteinander verschalten und auf 2-achsigen Nachführeinheiten montiert, die gewährleisten, dass der Fokus der Linse immer auf die Solarzelle fällt. Die Untersuchungen dieser Arbeit führen auf die Implementierung der entwickelten Zellstrukturen in solchen oder ähnlichen Konzentratorsystemen hin.

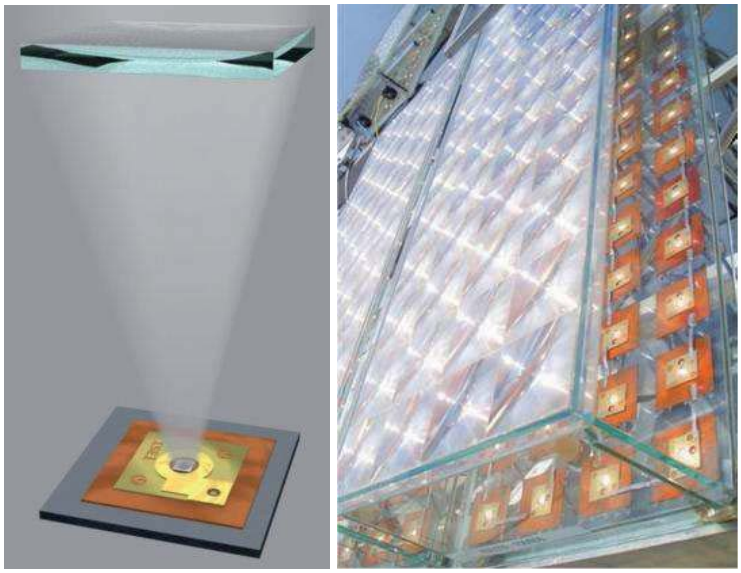


Abbildung 1-5: Schematischer Aufbau einer Konzentratoreinheit nach dem FLATCON® Prinzip (links) [18]. Einfallendes Sonnenlicht wird über eine Fresnellinse auf eine etwa 3 mm² große Solarzelle fokussiert. Die Zelle ist auf einer Wärmesenke aus Kupfer montiert und wird in Modulen elektrisch verschalten (rechts).

1.3 Aufbau der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war, hocheffiziente Mehrfachsolarzellen mit Wirkungsgraden über 40% für terrestrische Konzentratorsysteme zu entwickeln. Wie bereits in Abbildung 1-3 zu sehen ist, sind diese Strukturen äußerst komplex. Deshalb war in den Bereichen Simulation und Mikrostrukturanalyse von Beginn an eine enge Kooperation mit zwei anderen Doktorarbeiten [19, 20] geplant.

Grundsätzlich lässt sich die Entwicklung in die drei Bereiche Epitaxie von III-V Halbleitern, Simulation von Bandstrukturen und I-V Kennlinien von Bauteilen, sowie Charakterisierung von Materialien und Bauteilen gliedern. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 1-6 veranschaulicht. Verschiedene Methoden zur Materialcharakterisierung, wie Röntgendiffraktometrie oder Photolumineszenz wurden eingesetzt, um Materialparameter für die Modellierung zu erhalten und die Epitaxie unterschiedlicher Halbleitermaterialien zu optimieren. Mit den Materialien wurden Pufferstrukturen, Tunneldioden und Einfachsolarzellen entwickelt und in Mehrfachsolarzellen zusammen gefügt. Die Optimierung der verschiedenen Bauteile erfolgt durch Iteration von Zellcharakterisierung (Kennlinien, Quanteneffizienz, …) und Simulation mit verschiedensten Simulationswerkzeugen.

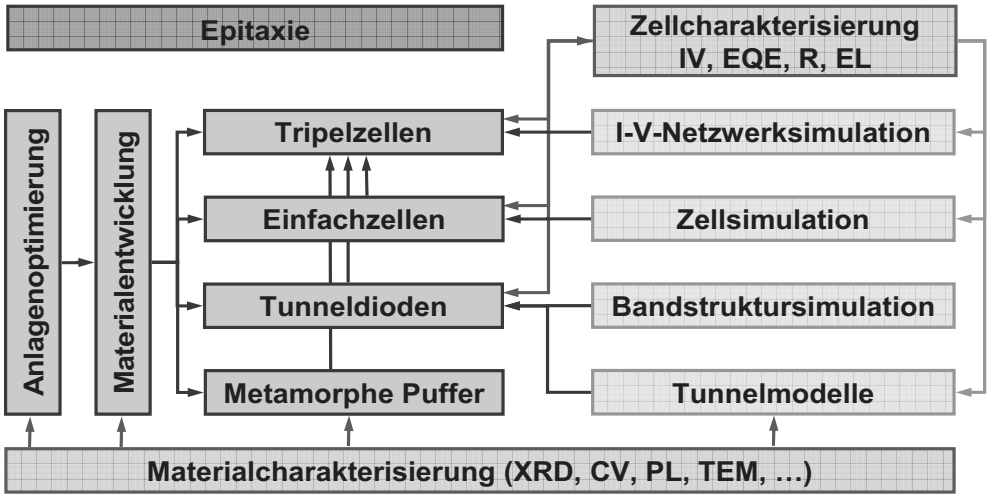


Abbildung 1-6: Vorgehen zur Entwicklung von Mehrfachsolarzellen im Rahmen dieser Arbeit Mit Hilfe verschiedener Methoden zur Materialcharakterisierung wurden Materialparameter für die Modellierung gesammelt und die Epitaxie unterschiedlicher Halbleitermaterialien optimiert. Mit den Materialien wurden verschiedene Bauteile entwickelt und in Mehrfachsolarzellen zusammen gefügt. Die Optimierung der Bauteile erfolgt durch Iteration von Zellcharakterisierung und Simulation mit verschiedensten Simulationswerkzeugen.

Kapitel 2 erläutert zunächst die metallorganische Gasphasenepitaxie von III-V Verbindungshalbleitern. Dazu wird der verwendete Planetenreaktor vorgestellt und auf die einzelnen Prozesse während des Kristallwachstums, insbesondere der Heteroepitaxie, eingegangen. Um die Materialentwicklung voranzutreiben und verlässliche Aussagen über die Physik der Halbleiterbauteile zu gewinnen, wurden in einem ersten Schritt (Abschnitt 2.3) verschiedene Aspekte der Epitaxieanlage optimiert. Außerdem wurde der Einfluss von Oberflächendefekten der Ge-Substrate auf die Epitaxie untersucht.
In Abschnitt 2.2 werden die verwendeten Methoden zur Materialcharakterisierung vorgestellt. Während zahlreiche Analysemethoden, wie Photolumineszenz (PL), Elektrolumineszenz (EL), Kapazitäts-Spannungs Profilometrie (ECV), Röntgenbeugung (XRD), Ellipsometrie, Nomarski-Mikroskopie, Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) am ISE genutzt wurden, konnten einige Untersuchungen auch in externen Kooperationen durchgeführt werden. So hat K. Schwarzburg [21] am Helmholtz-Zentrum Berlin Minoritätsladungsträgerlebensdauern in verschiedensten Halbleiterstrukturen dieser Arbeit mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz bestimmt. Stoffkonzentrationen wurden durch Sekundärionen-Massenspektroskopie bei der RTG in Berlin [22] gemessen. Die Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden von Jan Schöne an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts Universität zu Kiel [23] im Rahmen seiner Doktorarbeit [19] durchgeführt. Eine enge Zusammenarbeit ergab sich insbesondere bei der Entwicklung der Pufferstrukturen für metamorphe Tripelsolarzellen in Abschnitt 5.3.

Für die Entwicklung von hocheffizienten Mehrfachsolarzellen war es zunächst nötig, die einzelnen Baugruppen, insbesondere die Teilsolarzellen, die Tunneldioden als Interzellkontakt, und die Pufferstrukturen, genauer zu untersuchen.
Kapitel 3 fasst die Ergebnisse zu Einfachsolarzellen aus Galliumarsenid (GaAs) bzw. Galliumindiumphosphid ($Ga_{0.5}In_{0.5}P$) zusammen. Aufgrund der hohen Komplexität solcher Halbleiterstrukturen und des großen Parameterraums für den Aufbau der Solarzelle wurde zur Minimierung von Entwicklungszeit als Vorgehensweise eine iterative Schicht-für-Schicht Optimierung durch Experimente und Simulation gewählt. Die numerische Simulation der Solarzelle erfolgte

dabei mit der Simulationsumgebung PVObjects [24] und wurden von S.P. Philipps im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt [20]. Durch neuartige Schichtstrukturen und durch Anpassung der Wachstumsbedingungen konnte durch diese Kooperation ein neuer Weltrekord-wirkungsgrad für GaAs Solarzellen von 28.8% unter 193-facher Konzentration erreicht werden. Für die elektrische Charakterisierung der Zellstrukturen wurden die Messaufbauten am CalLab des Fraunhofer ISE genutzt.
Um die Stromanpassung der einzelnen Teilzellen zu verbessern, ist insbesondere für Mehrfach-solarzellen die Einführung von Quantentöpfen zur Erhöhung der Lichtabsorption interessant. In Abschnitt 3.6 wird die erfolgreiche Integration von spannungskompensierten $Ga_{1-x}In_xAs$/ $GaAs_{1-y}P_y$-Quantentöpfen in GaAs Solarzellen demonstriert. Durch eine Serie von bis zu 50 Quantentöpfen zwischen dem p-n-Übergang konnte die Absorption ins Infra-Rote erweitert werden so dass die Zellen mit Multi-Quantentöpfen einen höheren Wirkungsgrad als Referenzzellen ohne Quantentöpfe erreichen.
Für die Integration mehrerer Teilsolarzellen in einer Mehrfachsolarzelle wird die elektrische Verbindung durch Interband-Tunneldioden realisiert. Kapitel 4 evaluiert zunächst verschiedene physikalische Modelle zum quantenmechanischen Tunneln von Ladungsträgern. Die numerische Simulation dieser Modelle in Abschnitt 4.4 wurde in Zusammenarbeit mit K. Jandieri an der Universität Marburg [25] durchgeführt. Aufgrund des negativen differentiellen Widerstands einer Tunneldiode ist die Charakterisierung von Bauteilen mit integrierten Tunneldioden relativ aufwändig. Abschnitt 4.2 erläutert die bevorzugte Messmethode. In Abschnitt 4.4 werden die experimentellen Ergebnisse zur Herstellung hochdotierter Schichten für Tunneldioden und zum Einbau von Defekten vorgestellt.

In Kapitel 5 werden schließlich die Ergebnisse zu den Einfachsolarzellen und zu Tunneldioden für die Herstellung von $Ga_{0.5}In_{0.5}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Tripelsolarzellen verwendet. Mit dieser gitter-angepassten Tripelzelle lässt sich die optimale Bandlückenkombination für das terrestrische Sonnenspektrum jedoch nicht erreichen. Abschnitt 5.2 führt deshalb metamorphe Solarzellen-strukturen ein. Wird die Gitterkonstante zwischen Ge-Substrat und $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Mittelzelle um 1.1% erhöht, kommt man dem Optimum bereits sehr nahe. Diese metamorphe Tripelzelle wird in den folgenden Abschnitten genauer vorgestellt. Abschnitt 5.3 fasst die detaillierten Untersuchungen zu gestuften GaInAs Puffern zusammen. Die höhere Gitterkonstante erfordert außerdem das Anpassen der Tunneldioden. Abschnitt 5.5 stellt unter anderem das neuartige Konzept für Tunneldioden aus spannungskompensierten Halbleiterschichten vor. Als Ergebnis dieser Entwicklungen wird in Abschnitt 5.6 die metamorphe $Ga_{0.35}In_{0.65}P/Ga_{0.83}In_{0.17}As/Ge$ Tripelzelle mit einem neuen Rekordwirkungsgrad von 41.1% vorgestellt.

Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung der erarbeiteten Ergebnisse und einem Ausblick für weitere Untersuchungen und Entwicklungsmöglichkeiten ab.

2 Epitaxie

Als Epitaxie bezeichnet man das Wachstum von Kristallen auf einem Substratkristall, wobei die kristallographische Ordnung des wachsenden Kristalls derjenigen des Substrates entspricht. Dieses Kapitel führt in das Verfahren der metallorganischen Gasphasenepitaxie ein. Zunächst werden der Aufbau der Epitaxieanlage und die Theorie des Wachstumsprozesses erläutert und die verwendeten Methoden der Materialcharakterisierung vorgestellt. Abschließend werden die Anlagenoptimierung zur Beseitigung unerwünschter Reaktionen in der Gasphase sowie zur Verbesserung der Homogenität der Halbleiterschichten beschrieben und Ergebnisse zur Heteroepitaxie und zu Oberflächendefekten auf Germanium Substraten diskutiert.

2.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Für die Herstellung komplexer Halbleiterschichtstrukturen hat sich aufgrund der großen Variabilität an abscheidbaren Materialien sowie der Homogenität und Reinheit der Halbleiterschichten über größere Flächen die Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE[1]) etabliert. Die Wachstumsbedingungen, wie beispielsweise Partialdrücke der Ausgangsgase, Reaktordruck oder Temperatur können sehr genau kontrolliert werden und ermöglichen eine hohe Reproduzierbarkeit der Prozesse. Gegenüber anderen epitaktischen Verfahren, wie der ebenfalls gut etablierten Molekülstrahlepitaxie, bietet die Gasphasenepitaxie in der industriellen Fertigung von komplexen Bauelementen, wie Transistoren, Leuchtdioden, Lasern oder Solarzellen durch Skalierbarkeit und einen sehr hohen Durchsatz einen Kostenvorteil. Für Flächenbauteile, wie die Solarzelle, ist besonders die Homogenität über eine große Fläche entscheidend.

2.1.1 Der Planeten-Reaktor

Für die Herstellung der Halbleiterschichtstapel wurde in der Arbeit ein horizontaler Planetenreaktor der Firma AIXTRON (AIX2600-G3) zur metallorganischen Gasphasenepitaxie verwendet (Abbildung 2-1). Dieser Reaktortyp wird in der Industrie zur Produktion zahlreicher Bauelemente verwendet und hat eine Beschichtungsfläche von 649 cm² in der vorliegenden Konfiguration für Arsenide und Phosphide, bei der maximal acht 4-Zoll Substrate Platz finden. Wie im rechten Bild von Abbildung 2-1 zu sehen ist, basiert die Anlage auf dem Prinzip eines horizontalen Planetenreaktors. Dabei finden die Substrate in rotierenden Tellern aus Graphit Platz, welche ringförmig auf einer Graphitplatte, dem Suszeptor, angeordnet sind. Dieser rotiert ebenfalls und wird über eine Hochfrequenzheizung, welche in den Graphit einkoppelt, auf typischerweise 500 bis 750°C aufgeheizt.
Die gasförmige Ausgangsphase wird aus den bei Raumtemperatur gasförmigen Hydriden Arsin (AsH_3), Phosphin (PH_3) und Silan (SiH_4), sowie aus den meist flüssigen metallorganischen Verbindungen Trimethylgallium (TMGa), TEGa, TMIn, TMAl, TBAs, TBP, TMSb, DETe, DMZn und dem Halogenid Tetrabromkohlenstoff (CBr_4) generiert (Abbildung 2-2). Das Trimethylindium (TMIn) und das CBr_4 nehmen hier eine besondere Rolle ein, da sie bereits bei 88.4°C bzw. 90°C erstarren [26] und somit als Feststoff vorliegen. Die Metallorganika und das CBr_4 befinden sich in speziellen Edelstahlbehältern (Bubbler), welche in Glykolbädern auf einer konstanten Temperatur gehalten werden. In allen Experimenten wird Wasserstoff als Prozessgas verwendet. Dieser

[1] Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

durchströmt den Bubbler und sättigt sich je nach eingestelltem Druck und Temperatur mit dem jeweiligen Stoff. Über Massenflussregler ist die individuelle Menge jedes Ausgangsstoffes und somit das Stoffgemisch im Reaktor genau einstellbar.

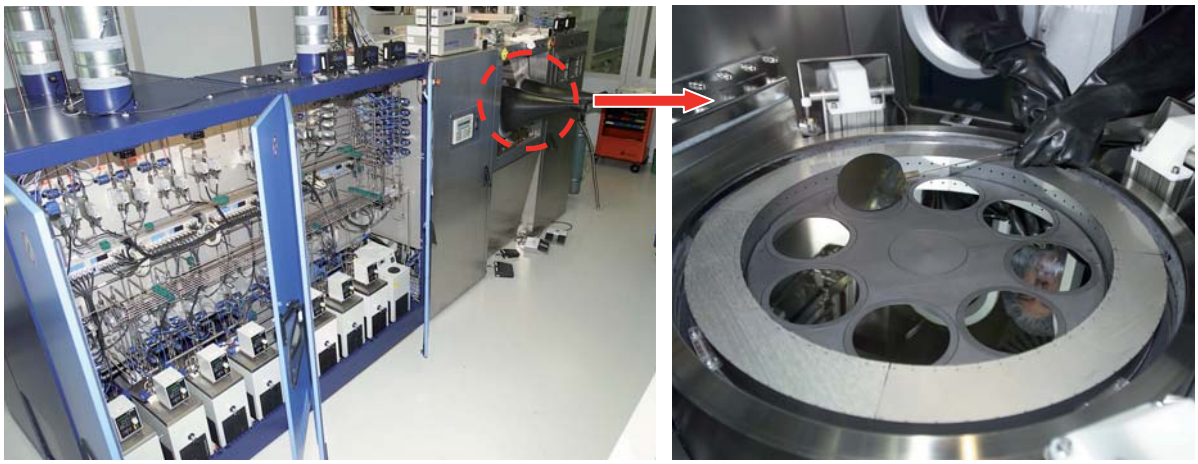


Abbildung 2-1: AIX2600-G3 Anlage zur Epitaxie von III-V Halbleitern. Das Gaskabinett mit den Ventilen und Reglern zur Gaskonditionierung und mit den Glykolbädern, in welchen die Metallorganika temperiert werden, ist links gezeigt. Über die Handschuhkammer (Kreis) kann die Reaktionskammer erreicht werden, in welcher sich der Graphit Suszeptor (rechts) mit 8 Satelliten für je ein 4 Zoll Substrat befindet.

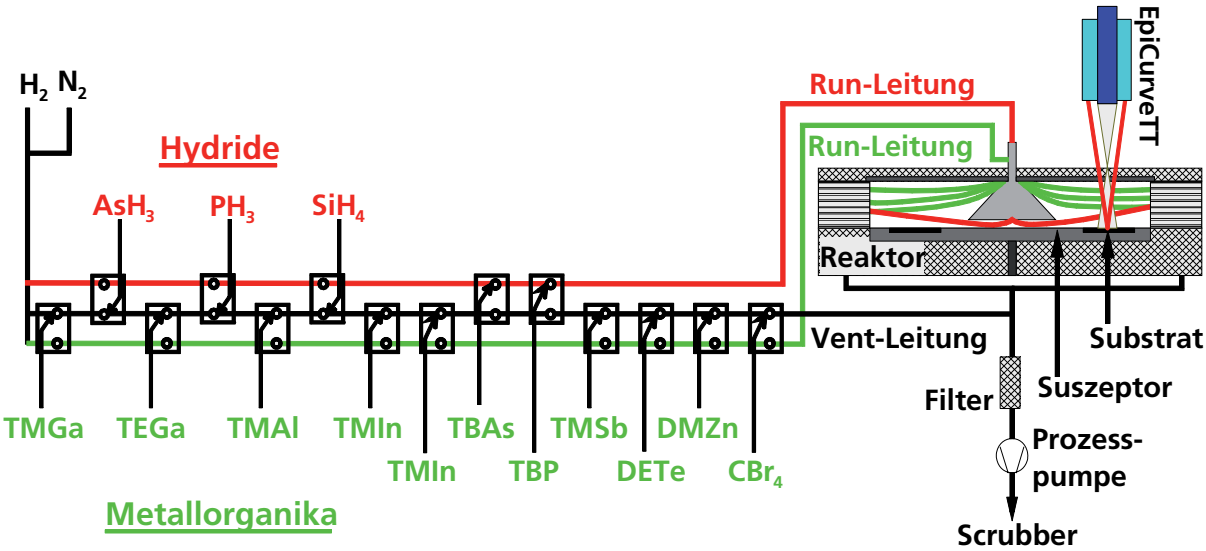


Abbildung 2-2: Gasflussplan der AIX2600-G3 Epitaxieanlage. Metallorganika und Hydride können direkt ins Abgas (Vent-Leitung) oder in den Reaktor (Run-Leitungen) geführt werden. Dabei gelangen die Gruppe-V Elemente getrennt von den Gruppe-III Elementen in die Reaktionskammer. Dort befindet sich der geheizte Suszeptor mit den Substraten und der in-situ Sensor zur Messung von Substratkrümmung, Reflexion und Oberflächentemperatur (siehe Abschnitt 2.2.1). Das Abgas wird über einen Partikelfilter in eine Absorberkartusche (Scrubber) geleitet.

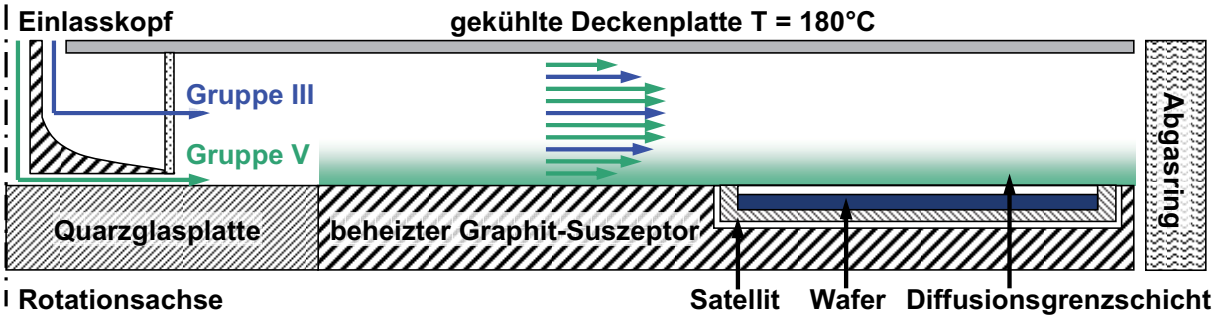


Abbildung 2-3: Schematischer Gasfluss im Querschnitt der Reaktionskammer. Gruppe-III und Gruppe-V Elemente werden separat durch den Einlasskopf eingeleitet, vermischen sich auf ihrem Weg radial nach außen und reagieren miteinander. In der Diffusionsgrenzschicht über dem beheizten Suszeptor und dem Substrat scheiden sich feste Verbindungshalbleiter ab.

Über einen zweiteiligen Einlasskopf aus Quarzglas (Nozzle) werden die Gruppe-III Elemente und Dotierstoffe getrennt von den Gruppe-V Elementen in die Reaktorkammer geleitet (Abbildung 2-3). Die Decke der Reaktorkammer ist thermisch an den auf 20°C wassergekühlten Reaktordeckel gekoppelt und wird auf 180°C gekühlt. Dadurch werden parasitäre Abscheidungen an Einlasskopf und Reaktordecke vermieden. Auf ihrem Weg nach außen vermischen sich die Gase und es entsteht ein laminarer radial nach außen gerichteter Gasfluss. Um parasitärer Vorreaktionen zu unterdrücken, wird der Druck der Reaktorkammer über eine Prozesspumpe auf 50 bis 100 mbar reduziert. Über dem geheizten Suszeptor zerlegen die Ausgangsmoleküle pyrolytisch und werden auf dem Substrat adsorbiert. Dadurch bildet sich über dem Substrat eine Verarmungsgrenzschicht aus, durch welche die Gasmoleküle zur Substratoberfläche diffundieren müssen. Es ergibt sich außerdem über dem Substrat ein linear nach außen abnehmendes Verarmungsprofil in der Gasphase, welches durch Rotation der Satelliten wieder ausgeglichen wird. Eine Optimierung der Einstellungen ermöglicht das kristalline Wachstum von Halbleiterschichten, die bezüglich Dicke und Zusammensetzung homogen sind. Das Prozessgas wird mit den nicht verbrauchten Bestandteilen durch einen Abgasring abgesaugt und über einen Partikelfilter in eine Absorberkartusche geleitet. Im Wesentlichen werden dort die restlichen Hydride und Metallorganika zu Salzen oxidiert und in einem Granulat zurückgehalten.

2.1.2 Der Wachstumsprozess

Die metallorganische Gasphasenepitaxie ist ein thermodynamisch angetriebener Prozess (exotherme Reaktion). Mit steigender Temperatur erhöht sich der Dampfdruck des Halbleitermaterials und die Wachstumsrate sinkt aufgrund von Desorption. Die verschiedenen Prozesse während des Wachstums sind in Abbildung 2-4 skizziert. Eine detaillierte Beschreibung der Gasphasenepitaxie findet sich beispielsweise in [27]. Bei niedrigen Temperaturen ist der Wachstumsprozess durch kinetische Prozesse limitiert. Dazu gehören einerseits verschiedene chemische Reaktionen in der Gasphase (Pyrolyse, Bildung von Zwischenprodukten,…) aber auch physikalisch-chemische Prozesse an der Wachstumsoberfläche (Oberflächenrekonstruktion, Diffusion,…). Im thermodynamisch und im kinetisch limitierten Fall ist das Kristallwachstum stark temperaturabhängig und nur schwer zu kontrollieren. Dazwischen gibt es jedoch einen Bereich, in dem das Wachstum durch den Transport der Moleküle durch die Diffusionsgrenzschicht (Abbildung 2-3) limitiert wird. Die Diffusion ist relativ unabhängig von der Temperatur und somit auch der Wachstumsprozess, welcher dann im Wesentlichen durch die Massenflüsse der eingeleiteten Gase bestimmt ist. Dieser Wachstumsmodus kann für die untersuchten III-V Halbleiter bei Temperaturen zwischen 550 und 750°C erreicht werden, wo die Reaktionsraten

bereits hoch sind und das Abdampfen von der Oberfläche noch gering ist. Bei besonders niedrigen Temperaturen ist die Zerlegungseffizienz bestimmter Ausgangsmoleküle nicht mehr ausreichend. So kann beispielsweise statt TMGa, was bei etwa 450°C vollständig zerlegt auch TEGa eingesetzt werden, das schon bei 350°C zerlegt. Allerdings ist die Sättigung des Prozessgases mit TEGa aufgrund dessen niedrigen Dampfdrucks schwieriger. Das Zusammenspiel von chemischen Reaktionen in der Gasphase, Absorption, Oberflächenkinetik und Desorption ist nochmals in Abbildung 2-4 zusammengefasst.

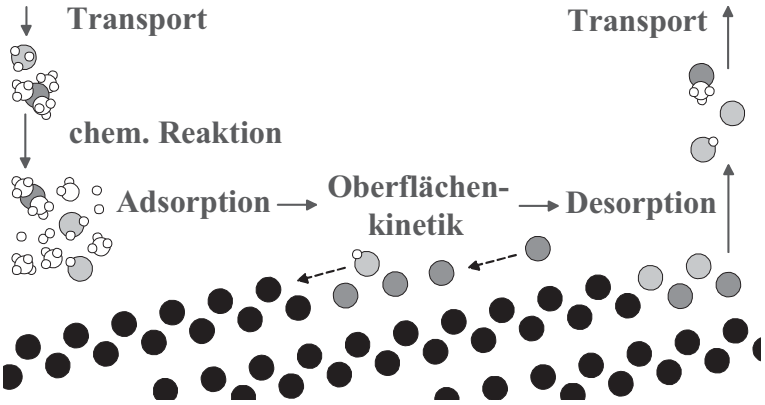


Abbildung 2-4: Schematische Reaktionen in der Diffusionsgrenzschicht. Hydride und Metallorganika spalten pyrolytisch auf, bilden Zwischenprodukte und werden am Substrat adsorbiert. Durch einen Verschnitt von 6° Richtung (111) zeigt die (100) Substratoberfläche Stufen, an denen sich die Atome bevorzugt anlagern. Die angelagerten Atome diffundieren auf der Substratoberfläche und werden schließlich eingebaut oder wieder desorbiert.

Für die Herstellung der Halbleiterschichtstapel für Solarzellen werden in der Regel glatte Oberflächen bzw. Grenzflächen benötigt. Dazu ist ein homogener zweidimensionaler Wachstumsprozess nötig (Frank-van-der-Merwe [27]), welcher durch Stufenwachstum erzielt werden kann. Adsorbierte Atome lagern sich bevorzugt an Oberflächenstufen an. Um Antiphasendomänen, bei denen verschieden geordnete Kristallbereiche zusammenwachsen, oder Inselwachstum zu unterdrücken, werden auf der in (100) ausgerichteten Substratoberfläche durch einen Verschnitt in Richtung (111) bereits Stufen erzeugt (siehe Abbildung 2-4). Im idealen Fall wandern diese Stufen während des Kristallwachstums gleichmäßig über die Substratoberfläche und es entstehen homogene Schichten.

Die thermodynamische Beschreibung des MOVPE Prozesses beruht auf der Minimierung des Gibbschen Potentials. Daraus lassen sich einfache Phasendiagramme für bestimmte Materialkombinationen ableiten [27]. Für V/III Verhältnisse unter 1 ergibt sich für die meisten III-V Halbleiter eine feste Phase des Verbindungshalbleiters und eine flüssige Phase der Gruppe-III Moleküle. Diese Tropfenbildung verursacht raue Oberflächen und sollte vermieden werden. Um hohe Dotierungen in AlGaAs zu erzielen, wird in dieser Arbeit jedoch teilweise auch in der Gasphase V/III < 1 eingestellt. Das ist aber nur dann möglich, wenn an der Wachstumsoberfläche immer noch ein Gruppe-V Überschuss vorliegt. Für V/III Verhältnisse über 1 entsteht bei Partialdrücken größer des Gruppe-V Dampfdruckes neben der festen Phase eine flüssige Phase der Gruppe-V. Da die Dampfdrücke für Arsen und Phosphor jedoch sehr hoch sind, tritt dieser Fall selten auf. Die Ausnahme ist hierbei das Wachstum von GaAsSb in Abschnitt 4.4.4.

Besteht der Verbindungshalbleiter aus mehreren Komponenten pro Untergitter (also ternäre, quaternäre, usw. Verbindungen) mit großem Unterschied in der Gitterkonstante der jeweiligen binären Verbindungen, so besitzt das Gibbsche Potential aufgrund der hohen positiven Mischungsenthalpie bei niedrigeren Temperaturen unter Umständen nicht nur ein Minimum und es kommt zu spinodaler Entmischung im Halbleiterkristall [27].

Die in dieser Arbeit gewachsenen Verbindungshalbleiter wurden mit Ausnahme von Abschnitt 4.4.3 mit einem Überschuss an Gruppe-V Atomen (V/III Verhältnis von 20 bis 100) hergestellt. Dadurch ist die Oberfläche vorwiegend Gruppe-V terminiert und ankommende Gruppe-III Moleküle werden mit hoher Wahrscheinlichkeit eingebaut. Die Diffusionsgrenzschicht verarmt an Gruppe-III Molekülen und die Wachstumsrate ist direkt proportional zum Gruppe-III Massenfluss. Allerdings werden nicht nur die erwünschten Atome eingebaut, sondern je nach Wachstumsbedingungen auch bestimmte Mengen der Reaktionsprodukte aus Kohlen-Wasserstoffverbindungen. Eine weitere wichtige Verunreinigung, mit der teils bereits die Ausgangsmaterialien verschmutzt sind, ist der Sauerstoff. Vor allem in TMAl ist wegen dessen hoher Affinität zu Sauerstoff ein erhöhter Gehalt feststellbar. Aber auch in CBr_4 ist aufgrund des chemischen Reinigungsverfahrens ungewöhnlich viel Sauerstoff enthalten. Diese Verunreinigung durch H, C und O, wirkt sich vor allem auf die elektrischen Eigenschaften des Halbleiterkristalls aus. Heutzutage erlauben immer bessere Verfahren zur Aufreinigung die Konzentration an Fremdmetallen und Sauerstoff in den Quellen auf unter 1 ppm [28] zu reduzieren. Kohlenstoff- oder Wasserstoffeinbau wird vor Allem durch die Wachstumsbedingungen kontrolliert.

Eine wichtige Grundlage für die Herstellung der Halbleiterstrukturen ist die genaue Kontrolle der Kristallzusammensetzung. Dazu muss der Zusammenhang zwischen dem Gasphasenverhältnis x_{Gas} und dem Verhältnis der Komponenten im Festkörper x_{HL} ermittelt werden. Dieser ist für Gruppe-III Mischungen linear (2.1), und unabhängig von V/III solange dieses größer 1 ist. Abbildung 2-5 zeigt die Einbaukurve für GaInAs bei speziellen Wachstumsbedingungen. Der Verteilungskoeffizient k wurde durch eine Regression experimenteller Daten ermittelt.

$$\frac{x_A}{x_B} = k\frac{p_A^*}{p_B^*} \quad \Rightarrow \quad x_{HL} = \frac{k}{1/x_{Gas} - 1 + k}, \qquad (2.1)$$

wobei x_i die jeweilige Konzentration im Festkörper und p_i die Partialdrücke für $i \in \{A,B\}$ symbolisiert. Der Verteilungskoeffizient k, der von den Einbau- und Diffusionseffizienzen abhängt, wird als Proportionalitätskonstante definiert. Bei Gruppe-V Mischungen ist der Einbau im Gegensatz zum vorigen Fall aufgrund des Gruppe-V Überschusses stark vom V/III-Verhältnis abhängig weil nicht alle V-Atome eingebaut werden. Abschnitt 4.4.4 diskutiert dies für GaAsSb.

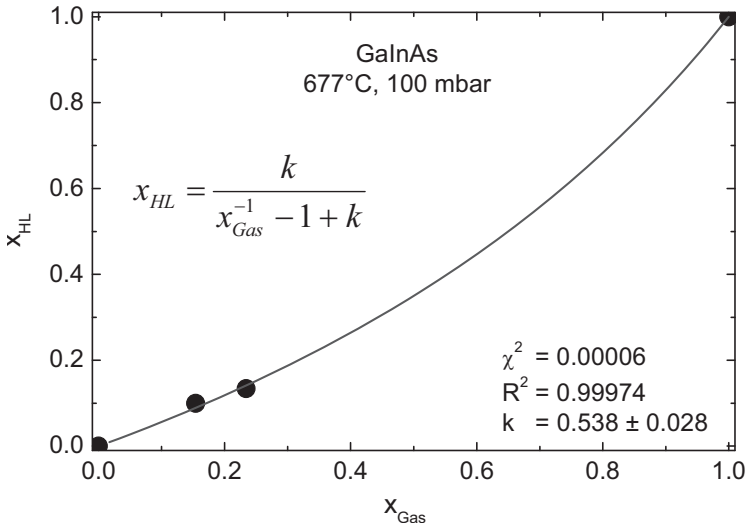


Abbildung 2-5: Einbaukurve von Indium in $Ga_{1-x}In_xAs$. Aufgetragen ist der In-Gehalt im Festkörper x_{HL} gegenüber dem Verhältnis von TMIn und TMGa in der Gasphase x_{Gas}. Die Punkte zeigen experimentelle Ergebnisse, die Linie ist eine Regression mit der angegebenen Gleichung.

Für die Herstellung von p-n-Übergängen, wie sie in Solarzellenstrukturen benötigt werden, müssen die verschiedenen Halbleiterschichten in einem großen Bereich von 10^{16} bis 10^{20} cm^{-3} positiv bzw. negativ dotiert werden. Für die in der Arbeit verwendeten Schichten wurden Silizium oder Tellur als Donator und Zink als Akzeptor verwendet. Arsenide werden außerdem mit Kohlenstoff p-dotiert (Abschnitt 4.4.3). Da die Dotierung nicht nur von der Kristallzusammensetzung abhängt, sondern auch sehr oft von vielen Wachstumsparametern, wie Temperatur, Druck, Wachstumsrate und Gasphasenverhältnissen, wurden für diese Arbeit zahlreiche Teststrukturen hergestellt.

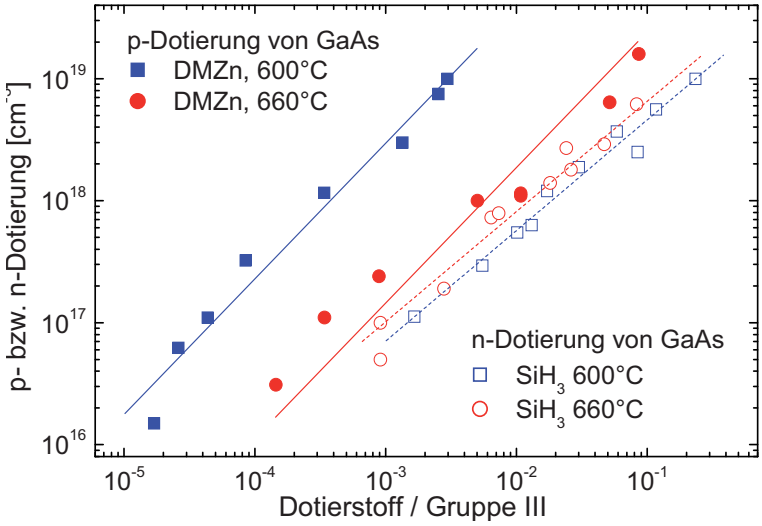


Abbildung 2-6: Dotierung von GaAs mit Silizium (offene Symbole) und Zink (volle Symbole). Aufgetragen ist die gemessene (ECV, siehe 2.2.3) aktive Dotierung. Die Linien dienen lediglich der Veranschaulichung. Während der Si-Einbau bei hohen Temperaturen nahezu unabhängig von der Temperatur ist, sinkt der Zn-Einbau bei hoher Temperatur.

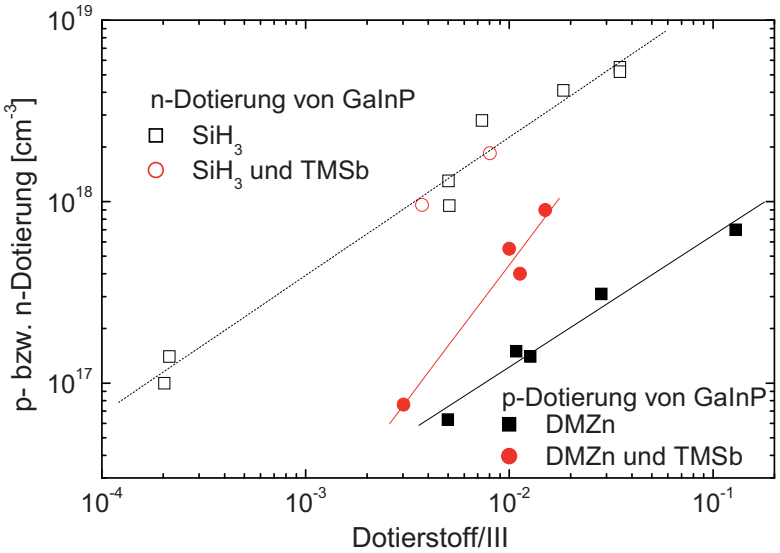


Abbildung 2-7: Dotierung von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ mit Silizium (offene Symbole) und Zink (volle Symbole). Aufgetragen ist die gemessene (ECV, siehe 2.2.3) aktive Dotierung. Die Linien dienen lediglich der Veranschaulichung. Während der Si-Einbau von der Anwesenheit von Sb unbeeinflusst bleibt, erhöht Sb den Einbau von Zn in $Ga_{0.50}In_{0.50}P$.

Abbildung 2-6 zeigt Beispiele zur Dotierung von GaAs mit Zn beziehungsweise Si. Beide Dotierstoffatome bauen sich unter den vorliegenden Bedingungen auf dem Gruppe-III Gitterplatz ein. Dadurch verläuft die Dotierung proportional zum Dotierstoff zu Gruppe-III Flussverhältnis. Das zweiwertige Zn ist ein Akzeptor. Aufgrund dessen relativ hohen Dampfdrucks reduziert sich der Einbau stark mit steigender Temperatur [27]. Das vierwertige Si ist ein Donator. Der geringe Si-Einbau resultiert aus der unvollständigen Pyrolyse von SiH_4 im betrachteten Temperaturbereich [27]. Analoge Einbaukurven für Si und Zn ergeben sich für die Dotierung von GaInP. Beim Wachstum von GaInP kann TMSb als oberflächenaktiver Stoff zur Unterdrückung der $CuPt_B$ Fernordnung eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3.4.1). Dabei werden nur sehr geringe Mengen von TMSb in den Reaktor geleitet. Aufgrund dessen geringer Löslichkeit wird so gut wie kein Sb in den Kristall eingebaut. Abbildung 2-7 zeigt, wie sich jedoch beispielsweise der Einbau von Zn bei Anwesenheit von TMSb stark erhöht, was auch in der Literatur [29] beschrieben wird. Der Einbau von Si in $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ ist unabhängig von TMSb. Die Dotierung mittels Tellur und Kohlenstoff wird an den relevanten Stellen in dieser Arbeit diskutiert.

2.1.3 Heteroepitaxie

Die in dieser Arbeit verwendeten Verbindungshalbleiter kristallisieren alle in der Diamant- bzw. Zinkblendestruktur mit kubischer Einheitszelle. Bei der Homoepitaxie, also beim Wachstum des gleichen Halbleitermaterials wie das Substrat, passen die Einheitszellen aufeinander und es treten keine Spannungen auf. Bei der Heteroepitaxie werden Halbleiter mit unterschiedlicher Zusammensetzung aufeinander abgeschieden. Zur Vermeidung von Kristalldefekten sollten beide Halbleiter dieselbe Gitterkonstante besitzen. Nur dann werden die Einheitszellen nicht verzerrt und es entsteht keine Verspannung (Abbildung 2-8a). Besitzen die Halbleiter unterschiedliche Gitterkonstanten, werden die Schichten pseudomorph, also verspannt zueinander abgeschieden (Abbildung 2-8b).
Will man diese Halbleiter dennoch kombinieren, müssen die verspannten Schichten dünner als die kritische Dicke zur Versetzungsnukleation sein [30], oder es müssen Kristalldefekte in Kauf genommen werden (Abbildung 2-8c). In Zinkblende-Gittern werden Kristallverzerrungen und Verspannungen vor allem durch die Bildung von Versetzungen abgebaut. Dominant ist hierbei die 60°-Fehlanpassungsversetzung in der (111) Kristallebene [19]. Außerdem bilden sich in verspannten Strukturen auch Fadenversetzungen, welche die gesamte Schicht von Halbleitergrenzflächen bis zur Oberfläche durchdringen [31]. Die homogene Bildung von Versetzungen an Halbleitergrenzflächen tritt aufgrund der hohen Aktivierungsenergie aber erst ab über etwa 2% Verspannung auf [32, 33]. Auch das Abbiegen bereits vorhandener Versetzungen kann nicht der dominante Mechanismus zur Generation von Fehlanpassungsversetzungen sein [30], da die verwendeten Substrate maximal Versetzungsdichten im Bereich von $10^3\,cm^{-2}$ aufweisen. Schließlich können Versetzungen aber selbst bei geringen Verspannungen (< 1%) heterogen an Störstellen, wie Materialausscheidungen oder Stapelfehlerdefekten in der Heterogrenzfläche gebildet werden [34]. Durch zusätzliche Versetzungsmultiplikation aufgrund von Interaktion von Versetzungen (z.B. [35]) kann die Spannungsrelaxation in Halbleiterschichtsystemen also erklärt werden. In tensil verspannten Halbleiterschichten treten neben Fehlanpassungs- und Fadenversetzungen zudem Stapelfehler, Mikrozwillinge sowie Mikrorisse auf. Detaillierte Untersuchungen zur Relaxation der in dieser Arbeit verwendeten Halbleitersysteme finden sich in [19].
In photoaktiven Schichten von Solarzellen und in gitterangepassten Solarzellenstrukturen reduzieren solche Kristalldefekte, wie Versetzungen, im Allgemeinen den Wirkungsgrad der Zelle, da diese Störstellen sogenannte Rekombinationszentren bilden und die nicht-strahlende Rekombination der generierten Elektron-Loch-Paare erhöhen [36-38]. Außerdem erhöhen Defekte die Oberflächenrauheit, was sich auf die Effizienz der Lichtabsorption [39] und die folgenden Reinraumprozesse zur Solarzellenherstellung auswirkt.

In metamorphen Strukturen, wie sie in Abschnitt 5.2 eingesetzt werden, ist eine möglichst effiziente Spannungsrelaxation durch Versetzungsbildung erwünscht. Metamorphes Wachstum ist eine spezielle Technik, bei der die Gitterkonstante in Pufferstrukturen in der Regel abrupt, linear oder stufenweise verändert wird. Dabei entstehende Versetzungen relaxieren den Kristall. Durch geschicktes Anordnen der Halbleiterschichten kann das Versetzungsnetzwerk auf die Pufferschichten lokalisiert werden (siehe Abschnitt 5.3).

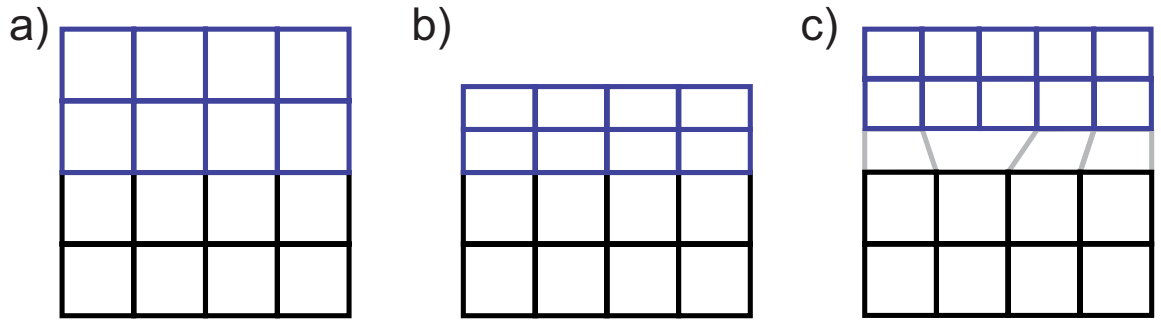


Abbildung 2-8: Skizze der Einheitszellen beim gitterangepassten Wachstum (a) und beim Aufwachsen eines Halbleiters mit kleinerer Gitterkonstante (b, c). Bei unterschiedlicher Gitterkonstante verspannen sich die Einheitszellen der Kristalle zunächst elastisch (pseudomorph, b). Um Spannung abzubauen bilden sich ab einer kritischen Schichtdicke Fehlpassungsversetzungen (c). Die oberen Schichten besitzen dann nur noch eine geringe Restverspannung.

2.2 Materialcharakterisierung

Zur Charakterisierung der mittels MOVPE hergestellten Halbleiterschichten und Schichtsysteme werden vielseitige Analysemethoden verwendet. Bereits während des Kristallwachstums wird der Prozess mit einem neuartigen Temperatur- Reflexions- und Krümmungssensor analysiert. Der Kristall wird anschließend mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS), elektrochemischer Kapazitäts-Spannungs Profilometrie (ECV), Photolumineszenz (PL), Elektrolumineszenz (EL) und Röntgenbeugung (XRD) auf seine Zusammensetzung und seine optoelektronischen Eigenschaften untersucht. Mikrostrukturanalyse wird in Form von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Interferenzmikroskopie durchgeführt. Die verschiedenen Messmethoden sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.2.1 In-Situ Charakterisierung mittels EpiCurveTT®

Die Charakterisierung der Halbleiterschichten beginnt bereits während des Wachstums im Reaktor. Hierfür wurde ein spezieller Sensorkopf auf dem Reaktordeckel installiert. Dessen Aufbau ist in Abbildung 2-9 skizziert. Bei einer Wellenlänge von 950 nm wird die Temperatur der Waferoberfläche pyrometrisch gemessen. Zusätzlich wird bei 950 nm die Reflektivität der Oberfläche bestimmt, um eine Emissivitätskorrektur an der pyrometrischen Messung vorzunehmen. Das Pyrometer muss bei einem Wechsel des Suszeptors am eutektischen Punkt von SiAl kalibriert werden. So kann die Temperatur an der Wachstumsoberfläche sehr genau beobachtet werden (Abbildung 2-10 links). Dies ist wichtig, um den Einfluss aller Wachstumsparameter, wie Gasflüsse, Reaktordruck und natürlich auch Reaktortemperatur, auf die physikalisch-chemischen Prozesse während der Kristallzucht zu verstehen.
Außerdem wird die Reflektivität auch bei 633 nm bestimmt. Die beiden Reflexionsmessungen werden unter Anderem dazu genutzt, die Oberflächenrauheit zu überwachen und die Material-

zusammensetzung zu bestimmen. Bei der Heteroepitaxie ergeben sich durch Interferenz von reflektiertem Licht Fabry-Pérot Oszillationen im Reflexionssignal (Abbildung 2-10 rechts). Über deren Periode kann die Wachstumsrate bestimmt werden und aus der Dämpfung kann auf die Materialzusammensetzung geschlossen werden.
Der Pyrometrie-Reflexions Sensor ist zudem mit einem neu entwickelten Krümmungssensor kombiniert. Zwei parallele Laserstrahlen werden auf die Substratoberfläche gerichtet, von dieser reflektiert und in einen CCD Sensor gelenkt. Durch den Abstand der beiden Laserpunkte kann auf die Divergenz des Strahlbündels und so auf die Krümmung der Waferoberfläche zurück gerechnet werden. Dadurch kann während des Wachstums die Kristallverspannung bei Heteroepitaxie bewertet werden.

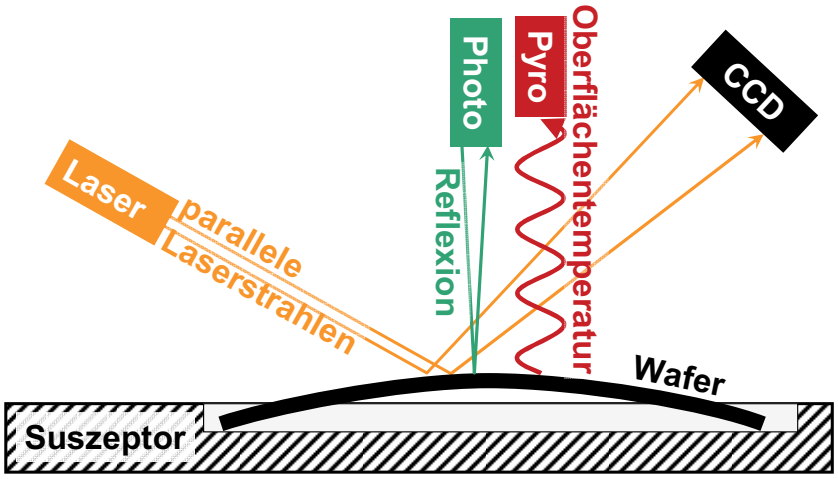


Abbildung 2-9: Durch verspannte Halbleiterschichten oder Temperaturgradienten über den Wafer können die Substrate sich während des Wachstums verbiegen. Der EpiCurveTT Sensor detektiert durch Divergenz eines parallelen Laserbündels die Krümmung, misst die Reflexion des Substrates bei 633 und 950 nm und bestimmt pyrometrisch die Oberflächentemperatur.

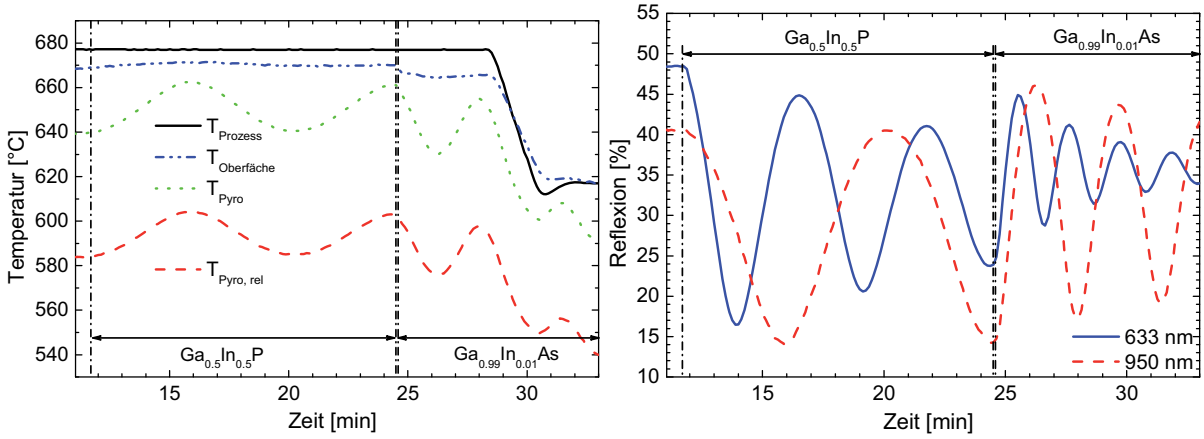


Abbildung 2-10: Links - Die pyrometrisch bestimmte Temperatur wird um einen Kalibrierfaktor verschoben und dann um die Emissivität korrigiert, um die Oberflächentemperatur zu bestimmen. Rechts - Die Reflektivität einer Halbleiterschicht auf einer Schicht mit anderem Brechungsindex setzt sich aus den Interferenzen der Reflexionen an der Vorder- und Rückseite der Schicht zusammen. Während des Wachstums wird die Schicht dicker und Fabry-Pérot-Interferenzen werden im Reflexionssignal sichtbar. Aus der Periode kann die Wachstumsrate und aus der Dämpfung der Brechungsindex des Materials bestimmt werden.

2.2.2 Untersuchung der Kristallqualität

Zur Bestimmung der Gitterkonstante und zur Analyse der Verspannung und Materialqualität von Halbleiterschichten bzw. von komplexen Heterostrukturen und Übergittern wurde hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HRXRD) mit einem Philips X'Pert Pro Röntgendiffraktometer verwendet. Mit dieser Methode können detaillierte Informationen über die Zusammensetzung der Halbleiterschichten, deren Schichtdicken, sowie Verspannung, Relaxation und Versetzungsdichten in den Schichtstrukturen gesammelt werden. Standard HRXRD-Messungen bestehen aus einer „ω-2θ" Messung. ω bezeichnet den Einfallswinkel und θ den Ausfallswinkel. Durch die verschiedenen Gitterkonstanten in der Struktur ergeben sich Interferenzmaxima im detektierten Röntgensignal, die mittels der Bragg-Bedingung ausgewertet werden können. Aus diesen Messungen kann bereits auf die Gitterkonstante und die Zusammensetzung von Halbleiterschichten geschlossen werden. Über die Halbwertsbreite der Interferenzmaxima lässt sich auch die Kristallqualität bewerten. Ein weiterführendes Analyseinstrument ist die Aufnahme reziproker Gitterkarten (Reciprocal Space Mapping, RSM), bei denen mehrere ω-2θ Messungen mit einer Variation von ω aufgenommen werden. Aus einer RSM in einem symmetrischen Reflex kann eine eventuelle Verkippung der epitaxierten Schichten zum Substrat errechnet werden. In Kombination mit einer RSM in einem asymmetrischen Reflex kann dann auf die Verspannung und die (relaxierte) Gitterkonstante einer Schicht geschlossen werden. Abbildung 2-11 zeigt eine Analyse am Beispiel einer (2-24) und einer (004) Messung. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode zur Analyse von Halbleiterschichtsystemen findet sich in [19].

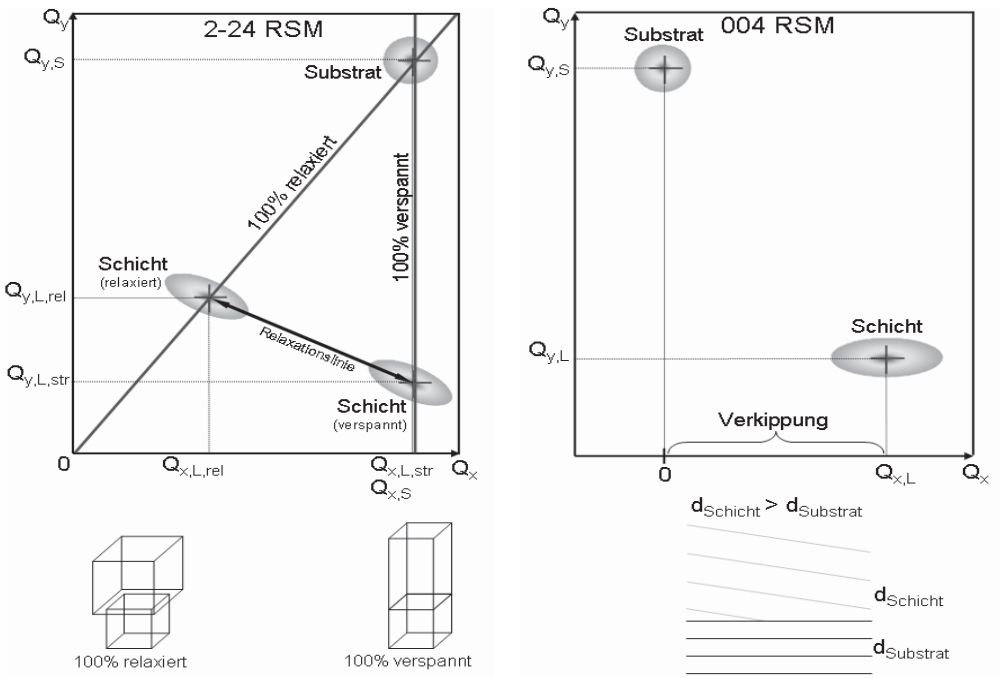


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung zweier RSM Messungen im (2-24) Reflex und (004) Reflex für eine kompressiv verspannte, leicht verkippte Schicht [19]. Die asymmetrische Messung (links) zeigt den Substratreflex und den Schichtreflex exemplarisch für eine komplett relaxierte bzw. verspannte Schicht. Eine verspannte Schicht besitzt die gleiche Gitterkonstante, wie das Substrat in der Wachstumsfläche, aber eine andere in der Wachstumsrichtung. Der Reflex der relaxierten Schicht liegt auf einer Ursprungsgeraden durch den Substratreflex, was einer kubischen Einheitszelle entspricht. Die symmetrische Messung (rechts) zeigt den Substrat- und Schichtreflex für eine leicht verkippte Schicht. Die Verkippung resultiert in einer Verschiebung in Q_x-Richtung Eine Kombination dieser beiden RSM ermöglicht beispielsweise die Analyse der Zusammensetzung und des Relaxationszustands einer Schicht.

Über RSM können also neben der Kristallinität auch die Gitterkonstante und die Verspannung einer Halbleiterschicht genau bestimmt werden. Dies wurde für Experimente dieser Arbeit vor Allem zur Gitteranpassung von GaInP auf das Substrat und zur Herstellung metamorpher Schichtstrukturen verwendet. Auch zur Bestimmung der Gitterkonstanten von AlGaAsSb und dessen Sb-Gehalt wurden RSM Messungen aufgenommen (Abschnitt 4.4.4).
Des Weiteren kann diese Methode auch zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von AlGaInAs eingesetzt werden. Weil das C-Atom im Vergleich zum As-Atom einen etwa 30% kleineren Bindungsradius hat, wird die Gitterkonstante des Halbleiterkristalls kleiner, je mehr Kohlenstoff in die Schicht eingebaut wird. Über Vegards Gesetz kann dann mittels Gleichung (2.2) [40] der Kohlenstoffgehalt ermittelt werden. Allerdings bewirkt erst ein Kohlenstoffgehalt von mehr als 10^{19} cm^{-3} ein auflösbares Röntgensignal, das auch deutlich dem Kohlenstoff und nicht einer Schwankung des Aluminiumgehalts zugeordnet werden kann. Der Al-Gehalt muss zuvor aus der Bandlücke, die beispielsweise über Photolumineszenz Messungen (siehe unten) an den Proben gemessen wird, bestimmt werden [41]. Bei hohen p-Dotierungen wird dies aber durch eine reduzierte Bandlücke (bandgap narrowing) erschwert. Über XRD bestimmte Kohlenstoffdotierung ist somit also erst im oberen 10^{19} cm^{-3} Bereich verlässlich. Eine direkte Messung der Al- und C-Konzentration ist über SIMS-Messungen (Abschnitt 2.2.3) möglich. Hier wird bereits ab Konzentrationen von 10^{16} cm^{-3} eine sehr gute Auflösung erreicht.

$$N_C = -\Delta\Omega \tan^{-1}(\theta) \frac{1-p}{1+p} \frac{\sqrt{3}\, a_{AlGaAs}}{4(r_C - r_{As})} N_{As}\,, \tag{2.2}$$

wobei $\Delta\Omega$ die Separation der Reflexe in der XRD Messung und θ der Bragg-Winkel im (004) Reflex ist. Die Materialkonstanten von $Al_xGa_{1-x}As$ wurden aus [6] entnommen, wobei p das Poisson-Verhältnis, a_{AlGaAs} die Gitterkonstante, N_{As}, die Dichte an As-Gitterplätzen und r_C sowie r_{As} der Radius des Kohlenstoffatoms bzw. des As-Atoms sind.

Ortsaufgelöste Photolumineszenz (PL) wurde zur Bestimmung der Bandlücke und der qualitativen Bewertung der Dichte an rekombinativen Defekten verwendet. Die Wellenlänge des Lumineszenzlichtes resultiert direkt aus der effektiven Bandlücke des Halbleitermaterials, die Intensität des Lumineszenzlichtes hängt von der Anzahl an rekombinativen Störstellen ab. Je mehr angeregte Ladungsträger über Shockley-Read-Hall Rekombination an Defekten verloren gehen, desto weniger Ladungsträger rekombinieren strahlend. Zur Bestimmung der Kristallqualität wurden die Oberflächen der zu untersuchenden Schicht mit höherbandlückigen Halbleitern passiviert. Die so entstandenen Doppelheterostrukturen wurden dann mit einem Argon-Laser angeregt und das Lumineszenzlicht über einen Gittermonochromator analysiert (analog wie in [42] beschrieben). Der Probenhalter ist in der Ebene bewegbar. So können auch ortsaufgelöste Karten zur Analyse der Homogenität über einen Wafer erstellt werden. Durch die Optimierung des Messaufbaus können auch geringe Lumineszenzintensitäten in hoher Orts- und Wellenlängenauflösung von etwa 50 µm und 5 nm detektiert werden.
Zur Bestimmung von Oberflächendefekten, Versetzungslinien oder Rissen im Kristall, sowie zur Aufnahme von Elektrolumineszenz wurde ein Interferenz-Lichtmikroskop der Firma Olympus verwendet. Die Rauheit der Oberfläche wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmt und Strukturuntersuchungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Detaillierte Struktur- und Defektanalysen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von J. Schöne und E. Spiecker an der Technischen Universität zu Kiel bei Prof. Jäger [23] durchgeführt.

2.2.3 Dotierungsmessung mittels ECV und SIMS

Wichtig für die Herstellung der Halbleiterstrukturen ist auch die genaue Bestimmung der Dotierung. Diese wurde mit einem elektrochemischen Kapazitäts-Spannungs Profilometer (CVP21) der Firma WEP [43] durchgeführt. Dazu wird ein Elektrolyt-Halbleiter Übergang hergestellt und dessen Raumladungszone durch Anlegen von Spannung verändert. Durch Messen der Kapazität des Übergangs ergibt sich über das Mottsche Gesetz die Dotierung (ECV). Die Herausforderung der Messung liegt dabei in der Wahl der Elektrolyte und Messbedingungen. Je nach Materialzusammensetzung und Dotierung werden Ammonium-tartrat, Tiron oder 0.1-molare Salzsäure verwendet. Der Elektrolyt soll den Halbleiter ohne weitere Einflüsse weder angreifen noch sich an dessen Oberfläche abscheiden. Für das schnelle Ätzen der Halbleiterschichten kann elektrische Spannung und UV Licht angelegt werden. Durch Anregung der Valenzelektronen können die verbleibenden Rümpfe im Elektrolyten gelöst werden. Wichtig ist dabei, dass der Ätzkrater nicht rau wird und parallel zur Wachstumsebene bleibt. Die Qualität der Messung wird in-situ durch eine Kamera und ex-situ durch Oberflächen-profilometrie überwacht.
Eine direkte Messung der Dotierstoffkonzentration oder auch der Zusammensetzung des Halbleiterkristalls ist über Sekundärionen Massenspektrometrie möglich. Alle in dieser Arbeit verwendeten SIMS Messungen wurden von der Firma RTG Mikroanalyse in Berlin durchgeführt. Dort wird die Probe in der Regel mit einem 10 keV Cs^+-Ionenstrahl beschossen und die entstehenden Verbindungen in einem CAMECA IMS 4f-E6 Massenspektrometer untersucht. Durch einen Vergleich mit Standards kann so die genaue atomare Zusammensetzung bestimmt werden.

2.3 Homogenität der Epitaxie

Für die Auswertung aller Experimente ist eine gute Reproduzierbarkeit und homogenes Wachstum auf jedem Wafer in der Reaktorkammer nötig. Nur so können verlässliche Aussagen über physikalisch-chemische Prozesse des Kristallwachstums und über die Physik der untersuchten Halbleiterbauteile gewonnen werden. Da die MOVPE von sehr vielen gekoppelten Parametern abhängt, ist eine regelmäßige Kontrolle der Anlage durch Teststrukturen (Verunreinigungen, Dichtheit, Temperaturstabilität, usw.) und statistische Auswertung von Experimenten unerlässlich. Es müssen Prozessparameter gefunden werden, die einen möglichst stabilen und homogenen Prozess ermöglichen. Im Folgenden soll auf eine Modifikation der Reaktorkammer für homogene Gas- und Temperaturverteilung sowie auf Untersuchungen von Oberflächendefekten des Ge-Substrats eingegangen werden, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

2.3.1 Homogenität der Halbleiterschichten

Eine wichtige Herausforderung bei der Herstellung von Mehrfachsolarzellen mittels MOVPE ist die Gewährleistung von Homogenität über die einzelnen Wafer, sowie zwischen den Wafern desselben Wachstumsprozesses. Gleichzeitig gewachsene Solarzellen zeigen oft einen deutlichen Unterschied in ihren elektrischen Eigenschaften. Speziell die Charakteristik der Tunneldiode variiert stark von Wafer zu Wafer. Die dünnen hoch dotierten Schichten dieser Bauteile und deren notwendigerweise abrupte Grenzflächen sind sehr anfällig für Änderungen in den Wachstumsbedingungen. Als Ursache für diese Inhomogenitäten konnten ein inhomogener Gasfluss und schwankende Substrattemperaturen von ± 3°C identifiziert werden.

Die Substrattemperatur hängt vom thermischen Verhalten der verschiedenen Satelliten, sowie von Suszeptorinhomogenitäten ab. Das thermische Verhalten der Satelliten korreliert jedoch nicht primär mit ihrer Masse von (81.5 ± 1) g, sondern wird vermutlich durch die Struktur des Graphits bestimmt. Unterschiedliche Satellitentemperaturen ergeben sich außerdem aus einem inhomogenen Antrieb der Satellitenrotation. Die einzelnen Satelliten werden durch einen Gasfluss in Rotation gebracht, welcher durch einen zentralen Massenflussregler geregelt ist. Aufgrund minimaler Unwuchten oder Reibung erhalten manche Satelliten einen höheren Gasfluss als andere. Dies hat eine Kühlung von etwa 0.4°C/slm zur Folge (bestimmt mit EpiCurveTT, Abschnitt 2.2.1). Nach zahlreichen Epitaxieläufen konnte ein Satz von Satelliten identifiziert werden, der sich thermisch etwa gleich verhält. Bei den Untersuchungen wurde außerdem festgestellt, dass ein Temperaturgradient über den Suszeptor existiert. Dieser kann durch die Planlaufabweichung des Suszeptors, bzw. einen inhomogenen Abstand des Suszeptors zur Induktions-Heizung (Abbildung 2-12) erklärt werden. Für größtmögliche Homogenität wurde die Ausrichtung des Suszeptors verbessert.
Weitere Kühleffekte können durch eine Krümmung des Wafers aufgrund von Verspannung entstehen. Hebt der Wafer sich am Rand ab, nimmt dort auch seine Oberflächentemperatur ab. Abbildung 2-12 veranschaulicht, dass die Temperatur am Rand des Substrates deutlich geringer ist, als in der Mitte. Dies resultiert wieder in inhomogenem Wachstum über den Wafer. Die abgeschiedenen Halbleiterschichten müssen also ausreichend gitterangepasst sein, damit sich das Substrat nicht stark krümmt. Insbesondere bei metamorphen Strukturen führt dies zu Einschränkungen für die verwendbare Substratdicke (siehe Abschnitt 5.3.2).

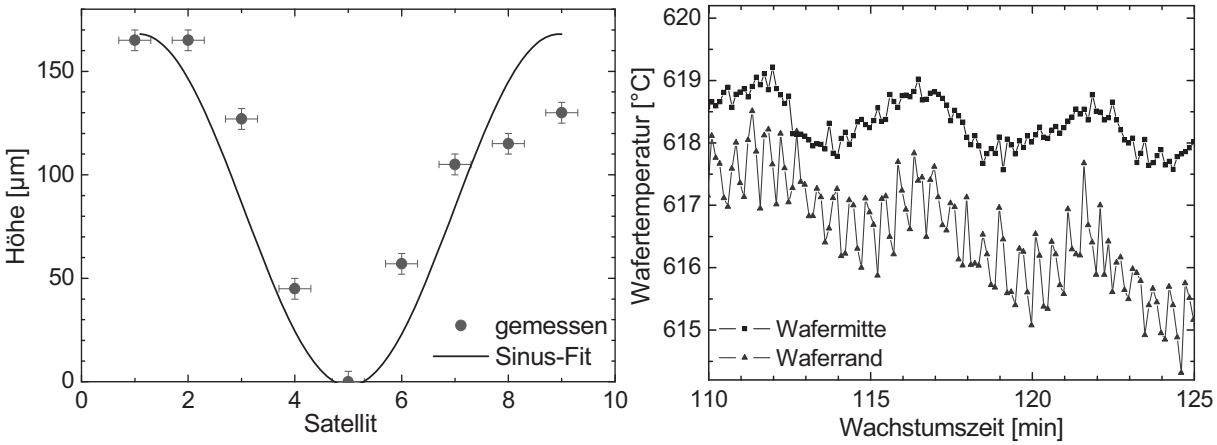


Abbildung 2-12: Planlaufabweichung des Suszeptors (links). Der Abstand der Hochfrequenzspule zu Satellitenposition 5 ist am geringsten und bewirkt eine höhere lokale Aufheizung. Wahre Substrattemperatur während des Wachstums im Zentrum und am Rand des Wafers gemessen (rechts). Die Reaktortemperatur ist konstant, aber der Rand des Wafers hebt sich hier aufgrund von Verspannung hoch und kühlt ab.

Neben der Temperatur ist der ungleichmäßige Gasfluss im Reaktor eine weitere Quelle für inhomogenes Wachstum. Besonders die dünnen Schichten, wie sie in der Tunneldiode verwendet werden, können schnell inhomogen werden, weil der Suszeptor in der kurzen Wachstumszeit manchmal weniger als eine Umdrehung durchläuft. Abbildung 2-13 zeigt die Belegung der Innenseite des Reaktordeckels nach dem Kristallwachstum. Im Gegensatz zur Standardkonfiguration des Gaseinlasses kann mit einem neuen strömungsoptimierten Gaseinlass ein sehr homogener Gasfluss gewährleistet werden. Dazu wird in den Gaseinlasskopf (siehe Abbildung 2-3) ein sogenannter Drallmischkörper eingebaut. Dieser verwirbelt das Trägergas mit den Gruppe-III Elementen so, dass beim Einströmen in den Reaktor ein radialsymmetrisches

Strömungsprofil entsteht (Abbildung 2-13 rechts). Das bevorzugte Ausströmen in bestimmte Richtungen (Abbildung 2-13 links) wird dadurch verhindert.

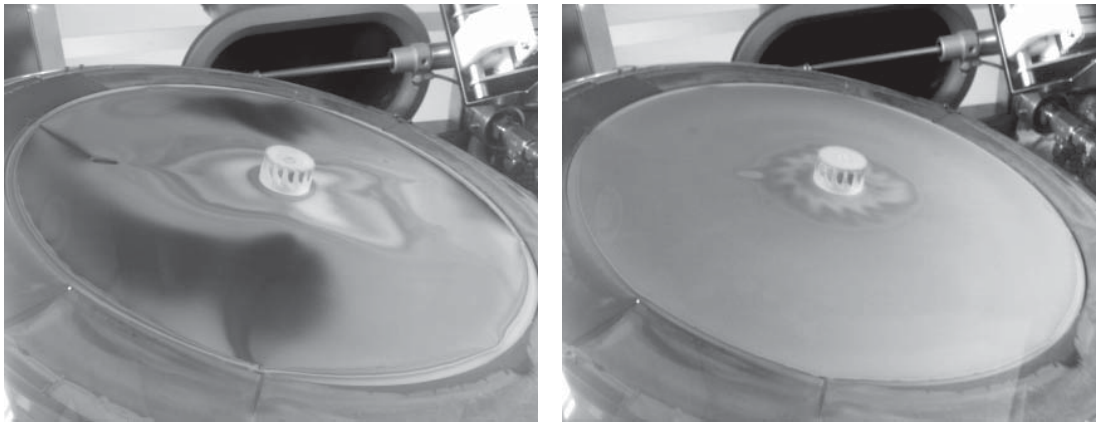


Abbildung 2-13: Aufnahmen der Innenseite des Reaktordeckels nach Belegung in der Standardkonfiguration des Gaseinlasses und nach Belegung mit neuem Gaseinlass.

2.3.2 Defekte bei Wachstum auf Germanium

Dieser Abschnitt behandelt einen Defekttyp, der bei der Epitaxie von III-V Halbleiterstrukturen auf Germanium beobachtet wird, aber in der gängigen Literatur bisher wenig beachtet ist. Diskussionen mit anderen Arbeitsgruppen (UPM [44] und AZUR Space Solar Power) bestätigen ein häufiges Auftreten dieser Defekte in verschiedenen mittels MOVPE gewachsenen Strukturen. Kristalldefekte können den Wirkungsgrad einer Solarzelle reduzieren, wenn sie als Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare agieren [36-38] oder die Oberflächenbeschaffenheit stark verändern. Durch raue Oberflächen werden die Absorptionseigenschaften der Zelle verändert [39] und die Prozesstechnologie der Zellstrukturen erschwert (Photolithographie, Ätzen, Kontakthaftung, usw.)
Auf der Oberfläche gitterangepasster Halbleiterstrukturen auf Ge werden pyramidenförmige Defekte beobachtet, deren Dichte von der Epitaxiestruktur selbst abhängt, aber auch über einen einzelnen Wafer und von Wafer zu Wafer derselben Epitaxie stark schwankt. Bei Strukturen mit $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Schichten über 200 nm Dicke sind die Defekte stärker ausgeprägt. Dies liegt, wie sich herausstellt an der dekorierenden Wirkung von GaInP, das sich im Gegensatz zu GaAs an kleinen Kristalldefekten anders ablagert und so den Defekt vergrößert. Mittels Lichtmikroskopie (Abbildung 2-14 oben) kann man leicht erkennen, dass die Pyramidenstrukturen in unterschiedlichen Stadien existieren. Die Defekte treten sowohl als flache Schuppen auf, als auch als großflächige Formationen. Während die flachen Schuppen die Oberfläche nur wenig beeinflussen, erzeugen dagegen die großflächigen Pyramidenstrukturen mit einer Höhe von mehr als 500 nm (AFM Aufnahme in Abbildung 2-14) eine starke Oberflächenstörung. Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) Aufnahme in Abbildung 2-14 zeigt, dass selbst kleinere Defektstrukturen von zahlreichen Defekten begleitet werden. Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde nachgewiesen, dass die Defektstrukturen keine wesentlich andere Materialkomposition als die Schicht besitzen, so dass größere Nukleationskeime aus beispielsweise kondensiertem Indium unwahrscheinlich sind.

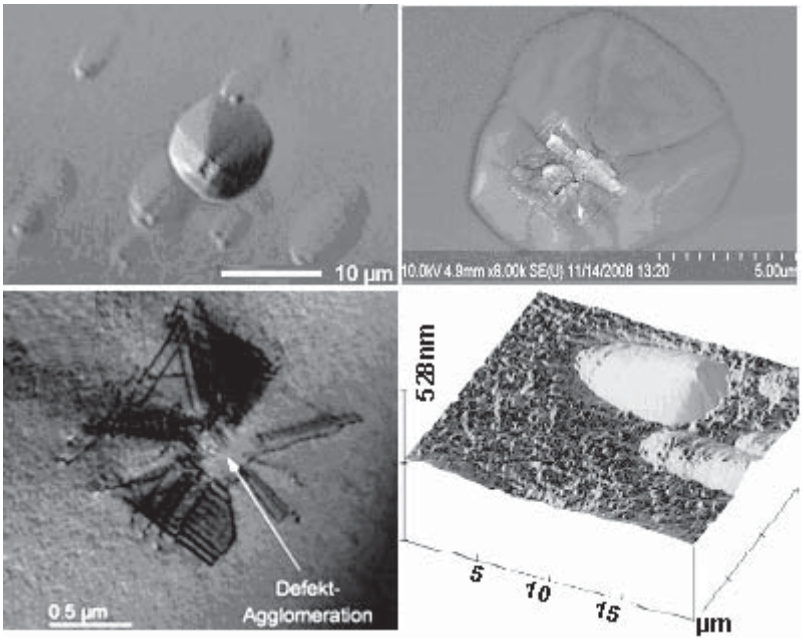


Abbildung 2-14: Lichtmikroskopaufnahmen (oben) TEM Hellfeldaufnahme (links unten) und Rasterkraftaufnahme (rechts unten) von pyramidenförmigen Defektstrukturen in gitterangepassten Tripelzellen (#2113-tripc und #2403-tripc). Auf der Oberfläche sind kleine schuppenförmige Defekte zu erkennen, die pyramidenförmig aufwachsen. Die TEM Draufsicht eines kleineren Defekts zeigt eine den Defekt begleitende Agglomeration von Mikrozwillingen und Fadenversetzungen [19]. Die AFM Aufnahme zeigt einen größeren Defekt, der zu einer massiven Störung der Oberfläche führt.

Die Defekte sind, wie bereits erwähnt, sehr inhomogen über die verschiedenen Waferpositionen einer Epitaxie verteilt. Die Oberflächen der drei untersuchten Wafer mit Tripelzellepitaxie in Abbildung 2-15 weisen signifikant unterschiedliche Defektdichten auf. Diese variiert von Wafer zu Wafer um mehr als eine Größenordnung und lässt auf einen starken Einfluss des Wafers oder auf Inhomogenitäten im Reaktor schließen. Im Rahmen der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Reaktormodifikation wurde die Temperatur- und die Gashomogenität verbessert, was sich aber nicht auf die Pyramidendefekte auswirkte. Deshalb wurden Untersuchungen mit Ge-Substraten verschiedener Hersteller und Ingots durchgeführt. Dabei konnte eine Korrelation mit der Liefercharge der Substrate hergestellt werden. Um den Reaktor und die Epitaxie als Ursache auszuschließen, wurde die Defektbildung in unterschiedlichen Epitaxiestrukturen mittels mikroanalytischer Verfahren genauer untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

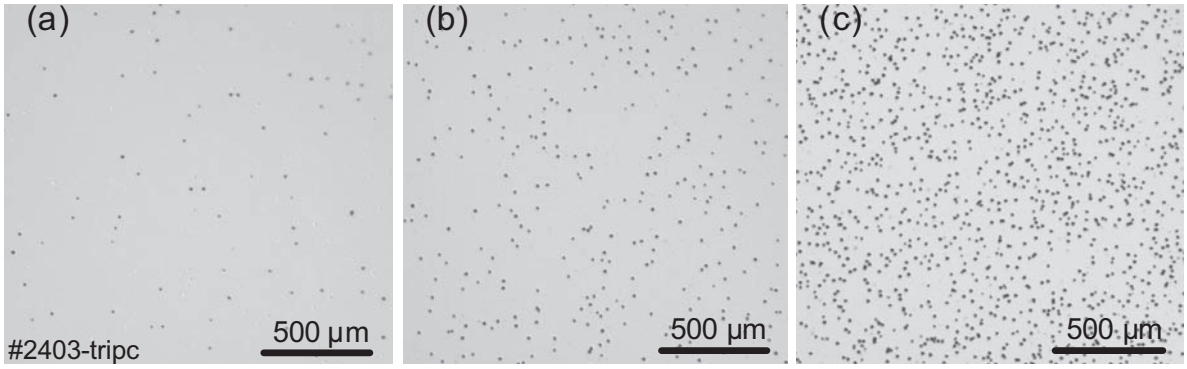


Abbildung 2-15: Lichtmikroskopaufnahmen der Oberfläche drei verschiedener Wafer aus derselben Epitaxie einer gitterangepassten Tripelzellstruktur. Die Defektdichte variiert stark von Wafer zu Wafer: (a) $D_{Pyramide}$ ~ 2.4 x 10^3 cm^{-2}, (b) ~ 1.3 x 10^4 cm^{-2}, (c) ~3.7 x 10^4 cm^{-2}.

Das während des Wachstums in-situ gemessene Reflexionssignal der Waferoberfläche kann dazu genutzt werden, um das erste Auftreten der Defekte während des Wachstums zu bestimmen. Bei Tripelsolarzellen tritt ab dem Wachstumsbeginn der $Ga_{0.5}In_{0.5}P$-Oberzelle eine graduelle Abnahme der in-situ gemessenen mittleren Reflexion auf. Selektives Abätzen der einzelnen Halbleiterschichten zeigt ebenfalls, dass die Pyramidendefekte erst in der $Ga_{0.5}In_{0.5}P$-Oberzelle auftreten. Entweder entstehen die Defekte erst im GaInP oder können sich erst im GaInP zu größeren Defektstrukturen ausbilden. TEM Querschnitte decken auf, dass die Pyramidenstrukturen von Mikrozwillingen umrandet werden (Abbildung2-16 rechts) und ihren Ursprung oft direkt an der Grenzfläche unter der $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Zelle haben (Abbildung2-16 mitte). Deshalb wurden die Wachstumsbedingungen von GaInP nochmals intensiv geprüft, aber es wurde keine Korrelation zu Wachstumstemperatur, Gitteranpassung oder Dotierung gefunden. Lediglich die Verwendung von TMSb als oberflächenaktives Surfactant (siehe Abschnitt 3.4.1) unterdrückt die Bildung großer Pyramidendefekte, aber erhöht dafür die allgemeine Oberflächenrauheit. Wie sich herausstellt, ist die scheinbare Entstehung der Defekte bei der Nukleation von $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ auf die dekorierende Wirkung von GaInP zurückzuführen. TEM Bilder zeigen nämlich, dass manche Defekte auch bereits tiefer in der Schichtstruktur entstehen (Abbildung2-16 links).
Allgemein zeigt sich, dass die Dichte dieser Pyramiden mit der Rauheit der darunterliegenden Schichten zunimmt. AlGaAs Schichten aus Abschnitt 4.4.3, die bei sehr niedrigem V/III-Verhältnis um 1 abgeschieden wurden und deshalb rau sind, sorgen für die verstärkte Bildung dieser Defekte. Aber auch ohne solche raue Schichten entstehen auf manchen Ge-Substraten sehr viele Pyramidendefekte.

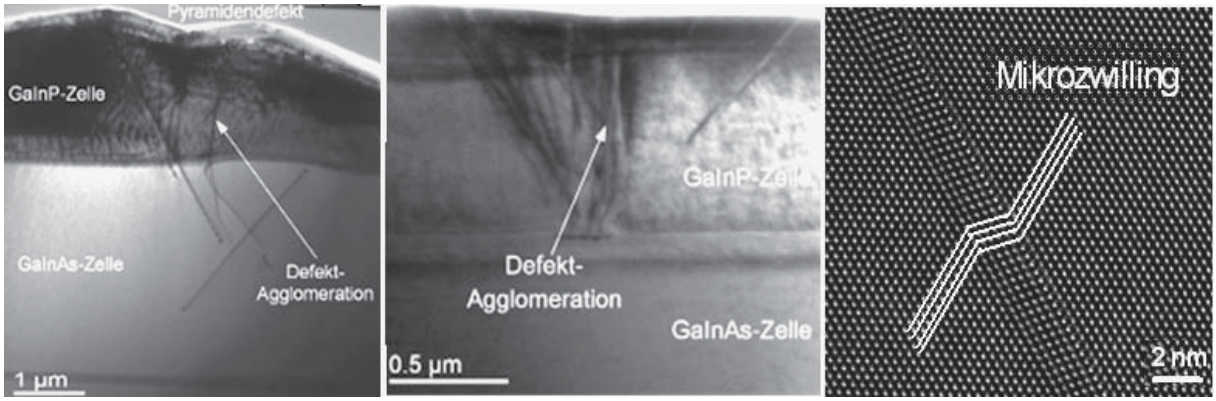


Abbildung2-16: Transmissions-Elektronen-Mikroskopie [19] Querschnitte von verschiedenen pyramidenförmigen Defektstrukturen in gitterangepassten Tripelzellen (#2113-tripc und #2403-tripc). Klar zu erkennen ist, dass die der Pyramidenstruktur eine Agglomeration von Mikrozwillingen und Fadenversetzungen zugrunde liegt. Im rechten Bild ist ein solcher Mikrozwilling in Hochauflösung gezeigt. Die Defekte scheinen ihren Ursprung oft an der Heterogrenzfläche der GaInP Zelle zu haben (mitte), reichen manchmal aber auch in tiefere Schichten zurück (links).

Nachdem die Dichte der Pyramidendefekte also von der Liefercharge des Ge-Substrats abhängt und durch Rauheit erhöht wird, mussten die Ge-Wafer genauer untersucht werden. Die Substrate werden vom Hersteller epitaxiefertig geliefert, d.h. poliert, gereinigt und mit definiertem Oberflächenoxid versehen, das während des Hochheizens vor der Epitaxie abdampft. Eine regelmäßige Untersuchung der Substrate vor der Epitaxie ist aufgrund der Exposition an Luft unmöglich. Um die unkontrollierte Oxidation und die Bildung anderer Oberflächendefekte zu vermeiden [44], werden die Substrate unter Stickstoff-Atmosphäre ausgepackt und in den Reaktor gebracht. Aus gegebenem Anlass wurden dennoch Ge-Substrate verschiedener Lieferchargen mittels Raster-Elektonen-Mikroskopie (REM) untersucht. Dabei wurden große Unterschiede in der Oberflächenqualität festgestellt. Abbildung 2-17 zeigt die Oberfläche eines

epitaxiefertigen Ge-Wafers unterm REM. Die Defekte liegen dabei so dicht (Abstand < 10 µm) und sind auch ohne Epitaxie bereits so groß (Durchmesser ~ 2µm), dass sie bei geeignetem Licht mit bloßem Auge als Milchigkeit wahrgenommen werden können. Auf vielen Substraten wird aber auch nur eine sehr geringe Defektdichte (Abstand > 500 µm) nachgewiesen. Untersuchungen beim Hersteller mittels TEM und REM Querschnitten decken auf, dass diese Oberflächendefekte oxidierte Ge-Partikel sind, die aus unzureichender Reinigung nach dem Polieren resultieren. Diese Partikel auf dem Ge-Substrat erzeugen also von Anfang an eine Rauheit, die von GaAs zwar ausgeglichen wird, aber beim Wachstum von GaInP zur Bildung von den beobachteten Pyramidenstrukturen führt.

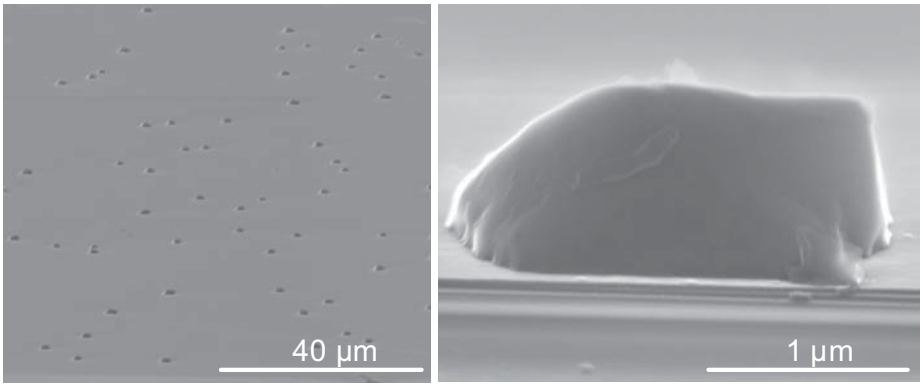


Abbildung 2-17: REM Aufnahmen an einem Ge-Substrat ohne Epitaxie. Während manche Substrate sehr wenige Oberflächendefekte aufweisen, zeigt dieses Substrat sehr viele und sehr große Defekte (Abstand kleiner 10 µm und Durchmesser etwa 2 µm), wie in den beiden Aufnahmen zu sehen ist.

Dieser Zusammenhang konnte auch an REM-Aufnahmen von Ge-Substraten mit einer Epitaxie aus (Al)GaInP und GaInAs gestützt werden (Abbildung 2-18). Bereits kurz nach Wachstumsbeginn entwickeln sich im $Ga_{0.99}In_{0.01}As$-Puffer Kristallstörungen, die dann im $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ weiter verstärkt werden und zum oben beschriebenen Pyramidendefekt auswachsen. In der Vergrößerung in Abbildung 2-18 rechts erkennt man, dass die Ursache dieser Störung bereits vor der Nukleation auf dem Ge-Substrat vorhanden ist.

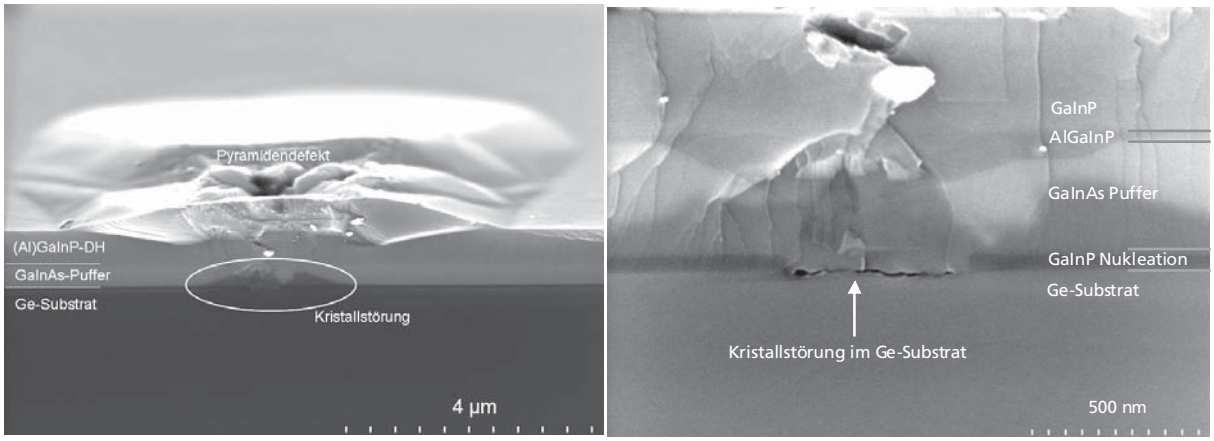


Abbildung 2-18: REM-Abbildungen einer Pyramidenstruktur mit mehr als 5 µm Durchmesser in einer Teststruktur (#2601). Bereits im $Ga_{0.99}In_{0.01}As$-Puffer ist links ein gestörter Kristallbereich als dunkler Kontrast zu erkennen, der sich durch Aufwachsen der oberen (Al)GaInP-Schichten weiter verstärkt und eine großflächige Pyramidenstruktur erzeugt. In der Vergrößerung rechts erkennt man, dass die Ursache dieser Kristallstörung ein Defekt auf dem Ge-Substrat ist.

Bei metamorphen Strukturen (siehe Abschnitt 5.2) treten diese Pyramidendefekte nur vereinzelt in den Randbereichen der Wafer auf. Die Pufferstrukturen zur Relaxation der Gitterverspannung haben die Aufgabe, Fehlpassungsversetzungen in sich zu lokalisieren und deren Eindringen in darüberliegende Schichten zu verhindern. Durch diese Puffer werden offensichtlich auch Defekte aus dem Substrat effektiv abgeblockt.
Um das Auftreten der Pyramidendefekte zu verhindern, muss also als erstes der Einbau rauer Schichten in die Solarzellenstruktur vermieden werden. Außerdem darf auch das verwendete Ge-Substrat keine große Dichte an Oberflächendefekten aufweisen. Der Einfluss solcher Substratdefekte kann durch die Verwendung von Pufferstrukturen, wie sie in metamorphen Strukturen verwendet werden, reduziert werden.

Der Einfluss der Pyramidenstrukturen auf die Solarzelleneigenschaften wurde unter anderem mittels Elektrolumineszenz (EL) untersucht. Die Pyramiden in $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzellen weisen im Gegensatz zu Pyramiden in $Al_{0.15}Ga_{0.35}In_{0.5}P$ Solarzellen keinen erkennbaren dunklen Hof in der EL-Aufnahme auf, was darauf hin deutet, dass diese Defekte in $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ offensichtlich nicht stark rekombinativ sind. In AlGaInP sind diese Defekte jedoch stark rekombinativ und verringern den Parallelwiderstand von AlGaInP Zellen. $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzellen werden von den Pyramidendefekten nur wenig beeinflusst und weisen ähnliche I-V Parameter (siehe nächstes Kapitel) mit oder ohne diese Defekte auf. Allerdings reduziert sich die maximale Tunnelstromdichte von Tunneldioden in Mehrfachsolarzellen beim Auftreten der Pyramidendefekte.

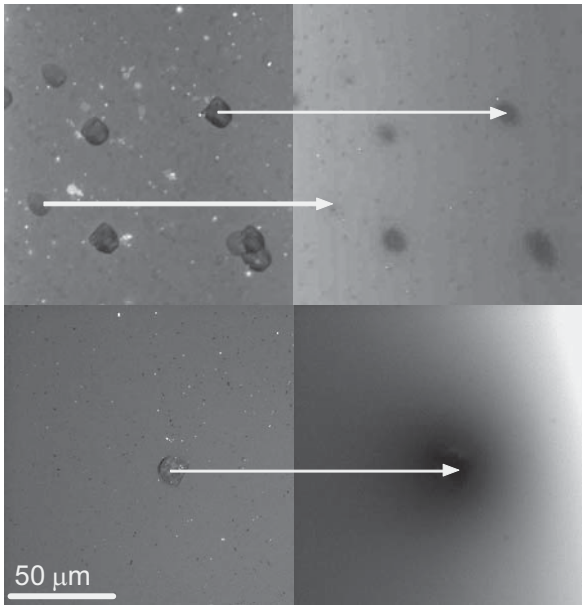


Abbildung 2-19: Korrespondierende Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop (links) und mittels Elektrolumineszenz (rechts) der Oberfläche einer $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ (oben) bzw. $Al_{0.15}Ga_{0.35}In_{0.5}P$ (unten) Solarzelle mit pyramidenartigen Defekten (dunkle Punkte). Im Fall von $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ sind die schuppenartigen Defekte im EL Bild nur als kleine Punkte erkennbar und die Pyramiden erscheinen als dunkle Punke, weil sie die optischen Eigenschaften beeinflussen. Im Fall von $Al_{0.15}Ga_{0.35}In_{0.5}P$ bildet sich um die Pyramide ein großer Hof, was auf starke Rekombination hindeutet.

2.4 Zusammenfassung der Experimente zur Epitaxie

Reproduzierbarkeit und Homogenität des Kristallwachstums sind essentiell zur Untersuchung und Weiterentwicklung von Bauelementen aus III-V Halbleitern. Nur so werden verlässliche Aussagen über physikalisch-chemische Prozesse des Kristallwachstums und über die Physik der untersuchten Halbleiterbauteile gewonnen. Besonders die zur internen Verschaltung von Tripelzellen verwendeten Tunneldioden sind aufgrund von extremen Wachstumsbedingungen und sehr kleiner Schichtdicke sehr anfällig für kleinste Störungen und Veränderungen. Zur Verbesserung der Homogenität der Abscheidung eines Epitaxielaufes und zum Erhöhen der Reproduzierbarkeit wurden verschiedene Umbaumaßnahmen an der Epitaxieanlage vorgenommen. Temperaturschwankungen über den Suszeptor wurden durch eine Anpassung der Heizer-Regelung und durch einen besseren Suszeptorplanlauf reduziert. Aufgrund unterschiedlicher thermischer Eigenschaften der Graphitteller muss ein Set von Satelliten mit ähnlichen Eigenschaften verwendet werden. Reibung zwischen Satellit und Suszeptor verursacht nicht nur eine verringerte Rotation, sondern auch eine stärkere thermische Kopplung an den Suszeptor. Eine regelmäßige Reinigung ist nötig. Durch diese Maßnahmen wird ein sehr homogenes Temperaturprofil über alle Wafer erreicht. Eine neue Konfiguration des Gaseinlasses mittels Drallmischkörper resultiert in einem homogenen radialen Gasfluss in der Reaktorkammer. Da winkelabhängige Strömungsunterschiede dadurch unterdrückt werden, konnte eine gleichmäßige Wachstumsrate und Schichtzusammensetzung über alle Wafer erzielt werden.
Viele dieser Reaktoroptimierungen waren erst möglich, nachdem für die in-situ-Analyse von Oberflächentemperatur, Reflektivität und Substratkrümmung erstmals ein EpiCurveTT® Sensor in die MOVPE Anlage integriert wurde. Durch die Messung der Oberflächentemperatur und der Reflektivität konnten die beschriebenen Reaktorinhomogenitäten erkannt und eliminiert werden. Die Krümmungsmessung stellt ein neuartiges Instrument dar, das im Rahmen dieser Arbeit vor Allem für die Analyse metamorpher Solarzellenstrukturen eingesetzt wurde.
Schließlich wurden häufig auftretende, pyramidenförmige Defekte in umfangreichen Mikrostrukturanalysen untersucht. Die teils starken Oberflächenstörungen werden von einer Agglomeration zahlreicher Kristalldefekte begleitet, die ihren Ursprung meist an einer tieferliegenden Grenzfläche besitzen. Neben epitaktisch hergestellten rauen Schichten wurden die verwendeten Germanium-Substrate als Hauptursache für pyramidenartige Defektstrukturen in $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Schichten identifiziert. Die vom Hersteller gelieferten Ge-Wafer weisen eine stark schwankende Oberflächenqualität auf. Durch optimierte Nukleationsbedingungen konnte der Einfluss der Substratdefekte jedoch reduziert werden.

3 Solarzellen mit einem p-n-Übergang

In diesem Kapitel wird zunächst der prinzipielle Aufbau einer Einfachsolarzelle beschrieben und die Strom-Spannungs-Charakterisierung am 2-Dioden-Modell sowie die Bewertung solcher Solarzellen anhand der Offenen Klemmspannung erläutert. Danach erfolgt eine durch numerische Simulationen unterstützte Untersuchung und Optimierung von GaAs Solarzellen und Solarzellen aus $Ga_{0.5}In_{0.5}P$. Für GaAs Solarzellen wurden dabei zwei neue Weltrekordwirkungsgrade von 26.4% unter einer Sonne bzw. 28.8% unter konzentriertem Sonnenlicht erreicht. Schließlich ist dieses Kapitel auch der Integration von Quantenstrukturen in Solarzellen gewidmet. Zunächst werden durch Multi-Quantentöpfe erzielbare Effekte in Solarzellen vorgestellt, dann die Herstellung solcher Strukturen diskutiert und schließlich die Ergebnisse dazu zusammengefasst.

3.1 Aufbau einer Solarzelle

Wie in Abschnitt 1.1 eingeführt, benötigt eine Halbleitersolarzelle eine Absorberschicht, in der möglichst viel einfallendes Licht absorbiert wird. Wegen des hohen Absorptionskoeffizienten im Bereich von 10^4 cm^{-1} (an der Bandlücke) der in dieser Arbeit verwendeten direkten III-V Halbleiter sind diese Absorber in der Regel nur wenige Mikrometer dick. Nur bei Teilzellen aus Germanium, die als Unterzelle für die in dieser Arbeit untersuchten Tripelsolarzellen dienen, ist die Bandlücke indirekt, was aber durch das 150 bis 350 µm dicke Ge-Substrat ausgeglichen wird. Zur effektiveren Trennung der generierten Ladungsträger wird in der Regel ein p-n-Übergang in den Absorber eingebaut, so dass ein Emitter und eine Basis entstehen (Abbildung 3-1). Elektronen in der p-dotierten Basis driften in den n-dotierten Emitter, Löcher im Emitter driften in die Basis. An der Oberseite des Emitters ist eine Oberflächenpassivierung nötig, damit Interbandzustände weder durch die begrenzte Ausdehnung des Kristalls induziert werden noch durch Oberflächenzustände aufgrund elektronischer Rekonstruktion entstehen [45]. Dies ist besonders wichtig, da im Emitter als erste Schicht der Solarzelle die Generationsrate besonders hoch ist und generierte Ladungsträgerpaare über Zustände in der Bandlücke schnell rekombinieren. Die Passivierung wird üblicherweise durch hochbandlückige und hochdotierte Halbleiterschichten realisiert. Durch die Weiterführung des Kristalls bilden sich keine Oberflächenzustände aber es werden immer noch Interbandzustände induziert [45]. Durch Dotierung oder einen Bandversatz kann ein Gradient im Fermi-Niveau erzeugt werden, der Ladungsträger stärker Richtung p-n-Übergang beschleunigt und so von dieser Grenzfläche und den Interbandzuständen fern hält. Dies ist im Banddiagramm in Abbildung 3-1 veranschaulicht. Die Passivierung auf dem Emitter muss für das einfallende Licht weitgehend transparent sein. Deswegen bietet sich ein Material mit hoher direkter Bandlücke an. Die indirekte Bandlücke des passivierenden Materials ist für die Absorption in dünnen Schichten nicht entscheidend, da die indirekte Absorption ein Dreiteilchenprozess ist, bei dem neben Elektron und Photon ein passendes Phonon benötig wird, was zu kleineren Absorptionskoeffizienten führt. Auf der Rückseite übernimmt ein Rückseitenfeld die Passivierung. Diese Schicht muss für Einfachsolarzellen im Gegensatz zu Mehrfachsolarzellen nicht unbedingt transparent sein, da transmittiertes Licht nicht weiter verwendet wird. Mögliche Dotierungen und Dicken zu den einzelnen Schichten sind exemplarisch in der Tabelle in Abbildung 3-1 gegeben.

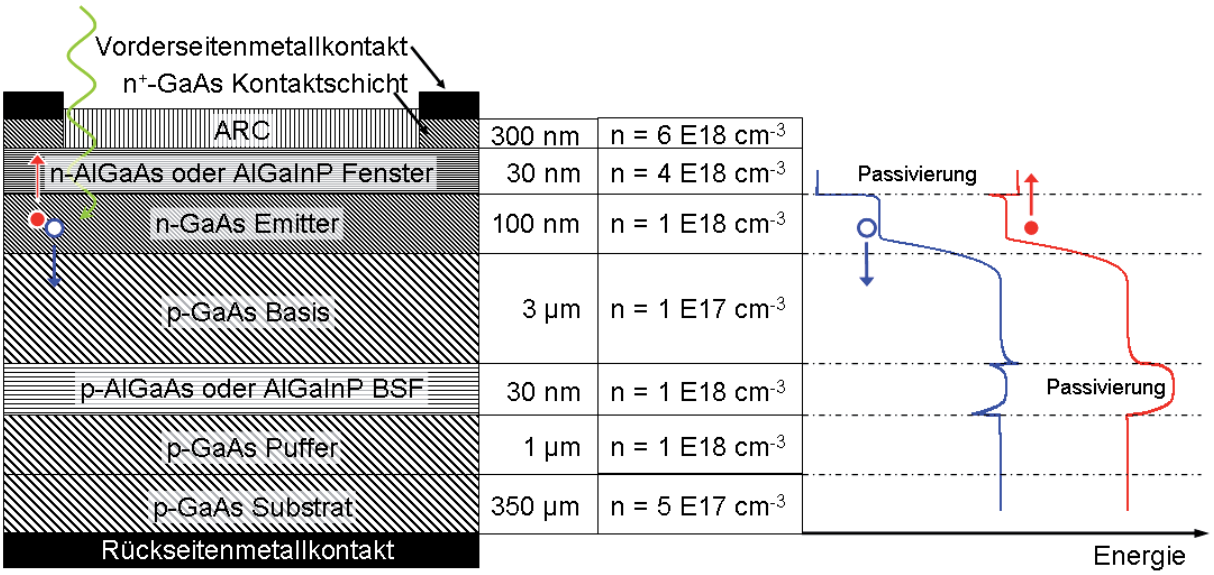


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer GaAs Solarzelle mit n-dotiertem Emitter und p-dotierter Basis als Absorberschichten, AlGaAs bzw. AlGaInP Schichten zur Oberflächen-passivierung (Fenster, BSF), Substrat und Wachstumspuffer, hochdotierter Kontaktschicht, Vorderseiten- und Rückseitenmetallisierung, sowie zweilagiger Antireflexschicht (ARC). Dicken und Dotierungen sind exemplarisch gegeben.

Um die Solarzelle elektrisch kontaktieren zu können, wird eine hochdotierte Kontaktschicht über dem Emitter hergestellt und dann nasschemisch lokal für das einfallende Licht geöffnet. Die Fläche der Solarzelle wird durch Abätzen bis ins Substrat (Mesa Ätze) definiert. Im Vergleich zu mechanischer Separation (Sägen) reduziert dies Kurzschlüsse am p-n-Übergang. Nach der Mesa Ätze werden verschiedene Metallschichten (Ti/Pd/Ag für p-Kontakte, Ni/AuGe/Ni für n-Kontakte) auf die verbleibende Kontaktschicht und auf die Rückseite des Substrates aufgedampft und durch Gold-Galvanik oder aufgedampftes Silber verstärkt. Die Strukturierung erfolgt bei allen Schritten zur Definition der Vorderseitenkontakte und der Solarzellenfläche durch UV-Photolithographie. Zum Schluss wird eine in der Regel zweilagige Anti-Reflex-Schicht (ARC), beispielsweise aus MgF_2 und Ta_2O_5, aufgebracht. Durch schrittweise Änderung des Brechungs-indexes von Luft zum Halbleitermaterial kann über einen breiten Wellenlängenbereich eine Reflektivität von nur wenigen Prozent erzielt werden. Die Schichtdicken der ARC werden je nach verwendetem Absorbermaterial angepasst. Zellstrukturen mit kleinen Kontaktflächen, wie beispielsweise Konzentratorzellen, werden mit Golddrähten auf ein Substrat gebondet.

3.2 Elektrische Charakterisierung von Solarzellen

Eine hinreichend genaue mathematische Beschreibung der Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V-Kennlinie) einer Einfachsolarzelle wird durch das Zwei-Dioden-Modell erreicht. Das Modell besteht aus der Superposition

- einer idealen Shockley-Diode mit Idealitätsfaktor 1 zur Charakterisierung des p-n-Übergangs,
- einer zweiten Diode mit Idealitätsfaktor 2, zur Beschreibung der Shockley-Read-Hall (SRH) Rekombination in der Raumladungszone (RLZ),
- des durch die Beleuchtung generierten Photostroms J_{Photo},
- eines Serienwiderstands R_S, welcher Schicht- und Kontaktwiderstände repräsentiert
- und eines Parallelwiderstands R_P zur Berücksichtigung möglicher Kurzschlüsse.

Dies führt auf die implizite Gleichung (3.1) [46] zur Beschreibung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle,

$$J(V) = J_{01}\left(e^{qV/k_BT} - 1\right) + J_{02}\left(e^{qV/2k_BT} - 1\right) - J_{Photo} + \frac{V/A - JR_S}{R_P}, \tag{3.1}$$

wobei J_{01} der Sättigungsstrom über den p-n-Übergang ist, J_{02} der Sättigungsstrom aufgrund von Rekombination in der RLZ, q die Elementarladung, k_B die Bolzmannkonstante und A die Fläche der Zelle. In der Photovoltaik wird die Kennlinie gewöhnlich an der x-Achse gespiegelt und im ersten Quadranten dargestellt. Der Spannungsabfall V über die Solarzelle bestimmt schließlich die Stromdichte J(V) durch das Bauteil. Die Kennlinie mit den Kenngrößen ist in Abbildung 3-2 gezeigt.
Vernachlässigt man Widerstandseinflüsse und Rekombination in der RLZ, so wird der Kurzschlussstrom J_{SC} (U = 0) im Wesentlichen durch den Photostrom bestimmt und steigt linear mit der Beleuchtungsintensität an. Die Offene Klemmspannung V_{OC} (J = 0) steigt logarithmisch mit der Beleuchtung an (siehe Gleichung *(1.1)*). Der Füllfaktor FF der Kennlinie wird als Verhältnis zwischen der maximalen Leistung P_{mpp} und dem Produkt aus J_{SC} und V_{OC} definiert. Wird die Zelle mit einer Lichtleistung P_{Licht} bestrahlt, so ergibt sich ein Wirkungsgrad von

$$\eta = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_{Licht}}. \tag{3.2}$$

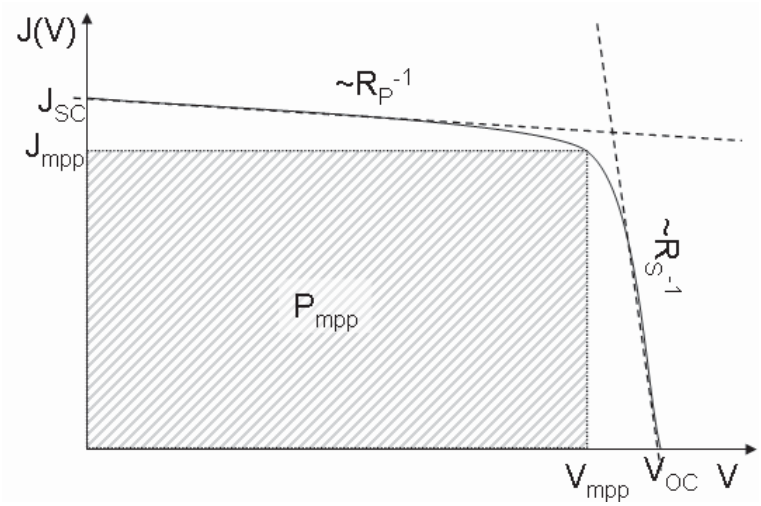


Abbildung 3-2: I-V-Kennlinie einer Solarzelle nach Gleichung (3.1) in photovoltaischer Konvention (an der x-Achse gespiegelt) und zugehörige I-V Parameter. Die Kurve schneidet die Achsen bei der Kurzschlussstromdichte J_{SC} und der Offenen Klemmspannung V_{OC}. Die Steigung durch diese Schnittpunkte wird durch den Parallelwiderstand R_P bzw. den Serienwiderstand R_S bestimmt. Die maximale Leistung wird bei P_{mpp} mit zugehörigem J_{mpp} und V_{mpp} erreicht.

I-V-Kennlinien werden durch Anlegen von Spannungsrampen mit Vierleiter-Messtechnik unter unterschiedlichen Beleuchtungseinstellungen an Sonnensimulatoren gemessen (Tabelle 3-1). Je nachdem, für welchen Zweck die Solarzelle gedacht ist, müssen unterschiedliche Normbedingungen eingehalten werden. Die Messungen in dieser Arbeit werden ausschließlich mit dem auf 1000 W/m² normierten terrestrischen AM1.5 Spektrum durchgeführt. Während großflächige Zellen unter dem AM1.5global Spektrum gemessen werden, wird für Konzentratorzellen, die nur direktes Sonnenlicht nutzen, das AM1.5direkt Spektrum verwendet.

Während der Messung wird die Temperatur stets konstant auf (25±1)°C gehalten, da viele Halbleiterparameter und somit auch das Verhalten von Solarzellen temperaturabhängig sind [47]. Viele weitere Details zur Messtechnik und zur Charakterisierung von Mehrfachsolarzellen finden sich in [48]. Folgende Messaufbauten am Fraunhofer ISE wurden zur Charakterisierung in dieser Arbeit verwendet: Der Messplatz XAT ist ein zertifizierter Messplatz mit Xenon-Lampe zur Charakterisierung von Einfachsolarzellen im Fraunhofer CalLab. Für Mehrfachsolarzellen muss das Teilspektrum jeder Teilzelle individuell modelliert werden, weshalb mehrerer Lampenfelder im MuSim zum Einsatz kommen [49]. Konzentratorsolarzellen werden unter erhöhter Beleuchtungsintensität charakterisiert. Um die Erwärmung der Zelle zu vermeiden, werden diese Messungen durch eine Blitzlampe realisiert. Dunkelmessungen können an allen Messplätzen durchgeführt werden, wenn die Solarzelle abgedunkelt wird. Das Einsatzgebiet der verschiedenen Sonnensimulatoren ist in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Messplatz	**Spektrum (Leuchtmittel)**	**Zweck**
XAT	Xenon	I-V-Kennlinien von Einfachsolarzellen
Sonnensimulator	Xenon	I-V-Kennlinien von Einfachsolarzellen
MuSim	Xenon, Halogen, Filter	I-V-Kennlinien von Tripelsolarzellen
Blitzlichtsimulator	Xenon Blitzlampe	I-V-Kennlinien unter Konzentration
Dunkel	--	I-V-Kennlinien ohne Beleuchtung

Tabelle 3-1: Am Fraunhofer ISE verwendete Messplätze zur I-V-Charakterisierung von Einfach- bzw. Mehrfachsolarzellen.

Der Photostrom J_{Photo} einer Solarzelle ergibt sich aus dem Integral über das Produkt aus der Spektralen Empfindlichkeit SR(λ) und des eingestrahlten Energiespektrums E(λ)

$$J_{Photo}\left(E(\lambda)\right) = \int SR(\lambda)E(\lambda)d\lambda \,. \tag{3.3}$$

Während die Spektrale Empfindlichkeit der Generation von Strom pro eingestrahlter Energie bei bestimmter Wellenlänge entspricht, beschreibt die Externe Quanteneffizienz EQE(λ) den Wirkungsgrad der Stromgeneration pro eingestrahltem Photon und die Interne Quanteneffizienz IQE(λ) diesen Wirkungsgrad ohne den von der Zelle reflektierten Anteil.

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} SR(\lambda) = \left(1 - R(\lambda)\right) IQE(\lambda) \,, \tag{3.4}$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und q die Elementarladung ist. R(λ) ist die Reflektivität der Solarzelle. Messungen der Quanteneffizienz wurden am Gittermonochromator-Messplatz des ISE CalLabs aufgenommen (Methodik beschrieben in [42, 48]) und die Reflexion wurde an einem Varian Cary 500i Spektrometer bestimmt.

Die Offene Klemmspannung kann sehr gut als Bewertungskriterium für die Materialqualität der verwendeten Halbleitermaterialien in Emitter und vor allem in der Basis genutzt werden. Erhöhte Diodensättigungsströme J_{01} sind meist viel kleiner als J_{SC} und reduzieren deshalb vor allem V_{OC}. Nach Gleichung (3.5) aus [50] ist J_{01} für Emitter oder Basis eine Funktion der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i und der Dotierung N. Die intrinsische Ladungsträgerdichte hängt von den Zustandsdichten an den Bandkanten N_C und N_V ab. Sie nimmt mit steigender Bandlücke E_g exponentiell ab und mit steigender Temperatur T exponentiell zu. V_{OC} steigt also mit der

Bandlücke an und fällt in der Regel mit der Temperatur, weshalb auch nur Zellen aus gleichem Material bei gleicher Temperatur verglichen werden können. Eine erhöhte Dotierung steigert ebenfalls die Spannung der Zelle, degradiert aber möglicherweise das Halbleitermaterial und kann zu verstärkter SRH-Rekombination über die entstandenen Störstellen führen. Der Sättigungsstrom hängt außerdem von Parametern, wie der Lebensdauer τ und Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L ab. Letzte ergibt sich aus der Temperatur T, der Mobilität μ und der Lebensdauer τ. In der p-dotierten Basis sind Elektronen die Minoritäten und im n-dotierten Emitter sind es Löcher. Zusätzlich bestimmen Grenzflächenrekombination S am Fenster oder Rückseitenfeld und die Dicke der Absorberschicht den Dunkelstrom.

$$J_{01,Basis/Emitter} = \frac{qn_i^2}{N}\frac{L}{\tau}\frac{S\tau L^{-1} + \tanh(w/L)}{S\tau L^{-1}\tanh(w/L)+1},$$

$$\text{mit } n_i = \sqrt{N_C N_V}\, e^{-E_g/2k_BT} \text{ und } L = \sqrt{\frac{k_B T}{q}\mu\tau} \tag{3.5}$$

Es muss also ein Kompromiss aus möglichst dicker Absorberschicht, die alles einfallende Licht absorbiert, ausreichender Diffusionslänge und hoher Dotierung gefunden werden, um die Effizienz einer Solarzelle zu steigern.
Gradienten im Fermi-Niveau durch intrinsische Gebiete oder durch Oberflächenpassivierung erleichtern das Einsammeln der Ladungsträger. Absorptionskoeffizienten, Diffusionslängen und Lebensdauern, Grenzflächenrekombination, Leitfähigkeit und Bandversatz sind nur einige der vielen komplex zusammenhängenden Variablen, die den Wirkungsgrad einer Solarzelle bestimmen. Die Optimierung von Solarzellenstrukturen findet also in einem komplexen vieldimensionalen Raum statt. Während Experimente vor Allem zur prinzipiellen Realisierbarkeit, zu Materialqualität, Dotierung und zu Grenzflächen verschiedenster Halbleiterkombinationen benötigt werden, kann durch Simulation die jeweils von den Materialparametern abhängige optimale Zellkonfiguration bestimmt werden. Eine rein experimentelle Herangehensweise wäre sehr zeit- und kostenintensiv. Deshalb wurden die Untersuchungen dieser Arbeit in Kooperation mit einer anderen Arbeit [20] durch numerische Simulation unterstützt. In den folgenden Kapiteln sind die Ergebnisse aus Experimenten und Simulation zu verschiedenen Solarzellenstrukturen zusammengefasst.

3.3 Solarzellen aus Galliumarsenid

GaAs ist mit einer Bandlücke von 1.42 eV nahezu ideal an das terrestrische AM1.5g Sonnenspektrum angepasst (siehe Abbildung 1-1). Eine GaAs Solarzelle kann unter diesem Spektrum theoretisch Wirkungsgrade bis zu 33% erzielen. Zu Beginn dieser Arbeit lag der experimentell erreichte Rekord bei 25.1% [51]. Die MOVPE von GaAs Solarzellen wurde am ISE im Jahr 2000 entwickelt [52] und die optoelektronische Modellierung von GaAs Solarzellen im Jahr 2003 [53] eingeführt. Im Rahmen dieser Dissertation wurde schließlich in mehreren Iterationen von optoelektronischer Simulation und Epitaxie eine umfassende Untersuchung zum Aufbau, zur Materialabscheidung und zu den limitierenden Faktoren der GaAs Solarzelle durchgeführt. Die Simulation erfolgte dabei mit der Simulationsumgebung PVObjects [24] und wurden von S.P. Philipps im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt [20]. Diese besteht aus am Fraunhofer ISE entwickelten Programmen zur Simulation der Optik und zur Verwaltung des Simulationsablaufes. Für die Generation des Rechengitters und die elektrische Simulation werden Programme der kommerziellen Simulationsumgebung Sentaurus TCAD von Synopsys verwendet.

3.3.1 Modellkalibrierung und Optimierungspotential

Entscheidend für eine hohe Vorhersagbarkeit des numerischen Modells ist eine sehr gute experimentelle Bestimmung der nötigen Materialparameter. Diffusionslängen und Grenzflächenrekombination wirken sich entscheidend auf die Zellstruktur mit optimalem Wirkungsgrad aus. Insbesondere gilt es, diese beiden Parameter voneinander zu trennen. Deshalb wurden zwei Strukturen Analog zu Abbildung 3-1 hergestellt. Die erste Struktur besitzt ein $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ Fenster und ist in Tabelle 3-2 beschrieben. Die zweite Struktur besitzt anstelle des AlGaInP Fensters ein Fenster aus $Ga_{0.51}In_{0.49}P$. Der Materialparametersatz wurde so gewählt, dass das numerische Modell die gemessenen Quanteneffizienzen und die Werte für die I-V-Parameter beider Strukturen mit diesem einen Parametersatz möglichst gut abbildet. Detaillierte Informationen zur Simulationsumgebung und zur Kalibrierung der Modelle werden in der Dissertation von S.P. Philipps [20] veröffentlicht.
Der Vergleich zwischen gemessener und simulierter Quanteneffizienz und Reflexion in Abbildung 3-3 zeugt von einer guten Anpassung der Parameter. Für 16 Zellstrukturen mit einer Fläche von 1 cm² aus einem Epitaxielauf wurde eine relative Streuung von 2% in V_{OC}, 1% in J_{SC}, 6% im FF und 8% im Wirkungsgrad gemessen. Die Abweichungen der I-V Parameter zwischen Simulation und Messung (Abbildung 3-4) sind kleiner als diese Streuung.

Zweck	Material	Dicke [nm]	Dotierung [cm^{-3}]
Deckschicht	n-GaAs	300	n=5.0 x 10^{18}
Fenster	n-$Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$	30	n=3.0 x 10^{18}
Emitter	n-GaAs	180	n=1.4 x 10^{18}
	i-GaAs	5	I
Basis	p-GaAs	3 495	p=9.0 x 10^{16}
BSF	p-$Ga_{0.51}In_{0.49}P$	50	p=2.0 x 10^{18}
Puffer	p-GaAs	1 500	p=1.0 x 10^{17}
Substrat	p-GaAs	350 000	p=2.0 x 10^{19}

Tabelle 3-2: Schichtdaten der Referenzstruktur (#2174) für eine GaAs Solarzelle mit Fenster aus AlGaInP und Rückseitenpassivierung (BSF) aus GaInP.

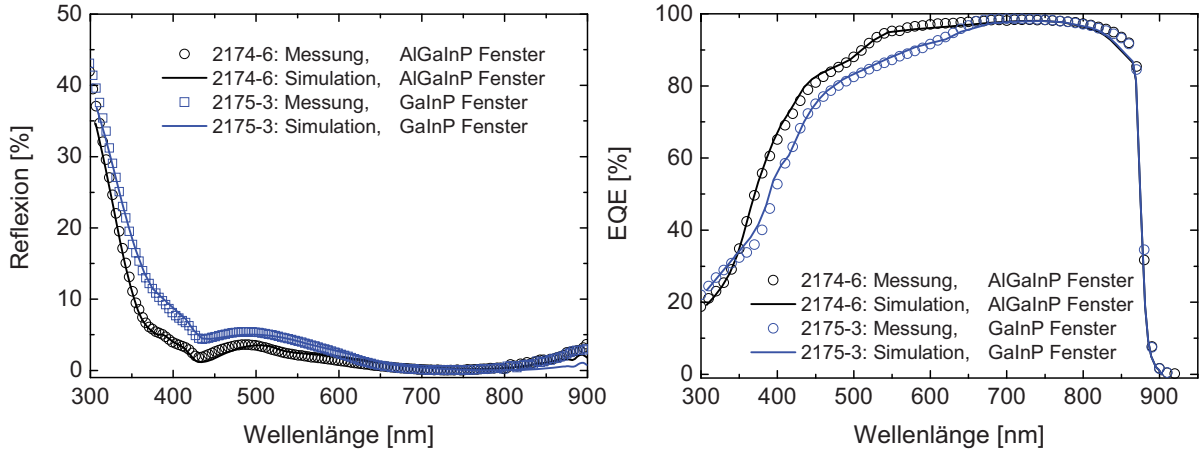
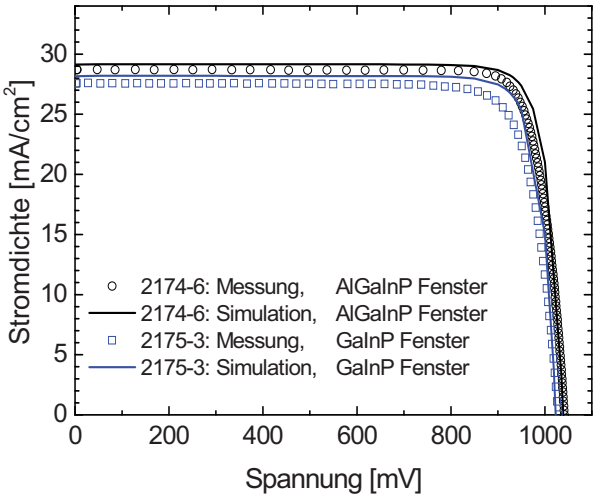


Abbildung 3-3: Vergleich zwischen Simulation und Messung der Reflexion und externen Quanteneffizienz der GaAs Solarzelle aus Tabelle 3-2 (#2174) und der Variation mit GaInP Fenster (#2175). Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexion und EQE erreicht.



	J_{SC} [mA/cm²]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
XAT (2174-6.a2)	28.8 ± 0.3	1.04 ± 0.02	84.6 ± 5.1	25.4 ± 2.0
Simulation (2174)	29.1	1.04	86.5	26.2

Abbildung 3-4: Vergleich zwischen simulierter und gemessener Strom-Spannungs-Kennlinie der GaAs Referenzsolarzelle mit AlGaInP Fenster und der Variation mit GaInP Fenster. Die Abweichung der Simulation vom Experiment ist kleiner als die Streuung der experimentellen Werte.

Die GaAs Zelle mit AlGaInP Fenster aus Tabelle 3-2 wurde aufgrund ihres höheren Wirkungsgrades als Referenzstruktur gewählt. Mit dem kalibrierten Solarzellenmodell kann zunächst das Optimierungspotential der verschiedenen Schichten in der Zellstruktur untersucht werden. Um den Einfluss unterschiedlicher Parameter zu bestimmen, wurden diese um 50% erhöht oder reduziert. Die Ergebnisse dieser Analyse (Tabelle 3-3) zeigen bereits, dass der Wirkungsgrad der GaAs Referenzzelle vor allem durch die Lebensdauer bzw. Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in der Basis limitiert ist. Außerdem wird der komplexe Zusammenhang zwischen den Schichtparametern und den verschiedenen Schichten deutlich.

In einem 1.4×10^{18} cm^{-3} dotierten n-GaAs Emitter ist die Lebensdauer der Löcher durch strahlende Rekombination auf maximal $\tau_{rad,h}$ = 3.6 ns limitiert [5]. Auger-Rekombination spielt selbst bei Dotierungen um 10^{19}cm^{-3} nur eine untergeordnete Rolle, da die zugehörige Lebensdauer etwa 2 Größenordnungen länger als die strahlende Lebensdauer ist [5]. Durch die hohe Dotierung über 10^{18} cm^{-3} ist die Lebensdauer der Löcher auch nicht durch Rekombination an Störstellen (Shockley-Read-Hall Rekombination, SRH) begrenzt. Aus der Kalibrierung kann $\tau_{SRH,h}$ auf über 40 ns abgeschätzt werden. Allerdings ist der Fehler aufgrund der geringen Dicke des Emitters sehr groß. Wie in früheren Simulationen [53] wird die SRH-Rekombination im Emitter vernachlässigt. Die effektive Lebensdauer der Löcher liegt damit im Bereich von τ_h =3 ns. Die Materialqualität ist ausreichend.

Wird die Emitterdicke um 90 nm reduziert, erhöht sich die Kurzschlussstromdichte J_{SC} um 0.5%. Im untersuchten Fall limitiert der Emitter also den Strom. Ein dünnerer Emitter verlagert einen Teil der Absorption in die Basis. Wenn in der niedrig dotierten Basis deutlich höhere Lebensdauern und Diffusionslängen erreicht werden (siehe unten), führt dies zu einer besseren Trennung der Ladungsträger und einem höheren Strom. Die Offene Klemmspannung steigt durch die reduzierte Emitterdicke nur wenig an. Mit einer Mobilität von etwa 160 cm²/Vs [54] für Löcher und τ_h =3 ns ergibt sich für diese eine Diffusionslänge von 1 µm, die für den 180 nm dicken Emitter ausreichend ist. Durch den 90 nm dicken Emitter wird der Dunkelstrom deshalb nur wenig reduziert und die Spannung steigt nur um 0.08%. Allerdings leitet die dünne Emitterschicht schlechter als eine dickere Schicht. Auf dem Weg der Elektronen zu den Metallfingern auf der Vorderseite ergibt sich ein hoher Serienwiderstand, der sich in einem 0.17% (rel.) geringeren Füllfaktor niederschlägt. Der komplexe Zusammenhang zwischen Emitterdicke, Emitterdotierung und Basis in Abhängigkeit der Lebensdauern soll durch Simulation und Experiment evaluiert werden, um eine optimale Konfiguration zu bestimmen.

Die strahlende Lebensdauer von Elektronen in der 9 x 10^{16} cm^{-3} dotierten p-GaAs Basis erreicht $\tau_{rad,e}$ = 55 ns [5]. Allerdings können durch Rekombination entstandene Photonen in der dicken Basisschicht erneut absorbiert werden und wieder Ladungsträgerpaare erzeugen (Photon Recycling). Dadurch verlängert sich die strahlende Lebensdauer [53] im betrachteten Fall effektiv etwa um den Faktor 10 [20]. Auger Rekombination ist mit einer 3 Größenordnungen längeren Lebensdauer auch für Löcher wieder vernachlässigbar [5]. Aufgrund von SRH-Rekombination mit $\tau_{SRH,e}$ = 60 ns werden nur Werte im Bereich von τ_e = 50 ns erreicht. Diese Werte decken sich gut mit früheren Ergebnissen in [53] und [42]. Die Materialqualität limitiert also die Minoritätslebensdauer in der Basis. Bei einer um 50% verlängerten SRH-Lebensdauer steigt der Wirkungsgrad der Zelle um 1.05% (rel.) und bei vernachlässigbarer SRH-Rekombination sogar um 7.5% (rel.). Zwar wirkt sich auch eine Erhöhung der Basisdotierung auf 1.35 x 10^{17} cm^{-3} positiv auf den Wirkungsgrad aus. Allerdings ist bei der Simulation eine konstante SRH-Lebensdauer $\tau_{SRH,e}$ angenommen. In Realität nimmt $\tau_{SRH,e}$ mit der Dotierung ab, weil auch Dotierstoffe zu Defekten im Material führen. Es ist also fraglich, in wieweit eine hoch dotierte Basis den Wirkungsgrad tatsächlich steigert. Eine um 1.75 µm dickere Basis reduziert die Offene Klemmspannung zwar, erhöht aber den Wirkungsgrad der Zelle. Dies liegt daran, dass mit einer Mobilität von etwa 4600 cm^2/Vs [54] für Elektronen eine Diffusionslänge von 25 µm erreicht wird. Bei einer 5.25 µm dicken Basis erreichen zwar weniger Ladungsträger den p-n-Übergang, wodurch der Rekombinationsstrom J_{01} ansteigt und V_{OC} sinkt. Allerdings wird in der dickeren Basis bandkantennahes Licht stärker absorbiert, weshalb der Kurzschlussstrom steigt. Solange die Basis nicht noch dicker gemacht wird, überwiegt der Gewinn im Strom den Verlust in der Spannung. Die Bestimmung der optimalen Basisdicke und –dotierung ist Ziel der folgenden Experimente und Simulationen.
Andere strukturelle Veränderungen, wie eine reduzierte Grenzflächenrekombination S durch verbesserte Halbleiterübergänge bieten nur geringes Optimierungspotential. Durch Halbieren von S zwischen Emitter und Fenster steigt der Wirkungsgrad beispielsweise nur um 0.1% relativ.

Parameter	**Δ**	**Δη [$\%_{rel}$]**	**ΔI_{SC} [$\%_{rel}$]**	**ΔV_{OC} [$\%_{rel}$]**	**ΔFF [$\%_{rel}$]**
SRH in der Basis	Aus	7.53	0.08	4.47	2.85
SRH-Lebensdauer der e^- in der Basis	60 ns → 90 ns	1.05	0.03	0.80	0.23
Basisdotierung	9 x 10^{16} cm^{-3} → 1.35 x 10^{17} cm^{-3}	0.78	-0.18	0.70	0.27
Basisdicke	3.5 µm → 5.2 µm	0.40	0.91	-0.77	0.27
Emitterdicke	180 nm → 90 nm	0.40	0.49	0.08	-0.17
FSF/Emitter Grenzflächenrekomb.	7 m/s → 3.5 m/s	0.09	0.07	0.03	-0.01

Tabelle 3-3: Variation verschiedener Solarzellenparameter der Referenzstruktur aus Tabelle 3-2 um $\Delta = \pm 50\%$ und simulierte Auswirkung auf die I-V-Parameter der Zelle [20]. Der größte Wirkungsgradgewinn wird durch eine höhere Shockley-Read-Hall (SRH) Lebensdauer erreicht.

Für höchste Wirkungsgrade muss natürlich die gesamte Solarzellenstruktur optimiert werden. Durch Simulationen werden aber die Stellen mit höchstem Optimierungspotential identifiziert. Die Materialqualität des n-GaAs Emitters und der p-GaAs Basis ist der Schlüssel für höhere Wirkungsgrade. Zum einen müssen Störstellen im Material reduziert werden, damit die SRH-Rekombination abnimmt und die Diffusionslänge steigt. Zum anderen soll die Struktur angepasst werden, dass auch für eine verringerte Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ein optimales Ergebnis erreicht wird. Da vor allem Schichtparameter, wie Dicke und Dotierung sehr eng verknüpft sind, wird im Folgenden eine Schicht-für-Schicht Optimierung durchgeführt.

Durch die Optimierung des Reaktors im Rahmen dieser Arbeit (Abschnitt 2.3) wurde die Materialqualität bereits deutlich verbessert. Abbildung 3-5 links zeigt am Beispiel der internen Quanteneffizienz, wie sich dies auf die GaAs Solarzelle auswirkt. Die IQE der Zelle mit hoher Materialqualität liegt über den ganzen Spektralbereich über der IQE der Zelle mit geringerer Qualität. Auch die Offene Klemmspannung lag vor der Optimierung des Reaktors etwa 40 mV niedriger. Wichtig für eine solche Analyse ist eine gute Reproduzierbarkeit. Dies konnte mit dem optimierten Reaktor erreicht werden. In Abbildung 3-5 rechts sind die Quanteneffizienzen einer GaAs Zellstruktur aus verschiedenen Epitaxieläufen und Reinraumchargen aufgetragen. Die Abweichungen sind kleiner als 2% absolut. Dennoch limitiert die SRH-Rekombination im GaAs vermutlich immer noch die weitere Verbesserung der Solarzelle. Im Folgenden werden deshalb die idealen Materialien zur Passivierung der Oberflächen gesucht und die optimale Konfiguration aus Dotierung und Dicke für das Fenster, den Emitter und die Basis ermittelt.

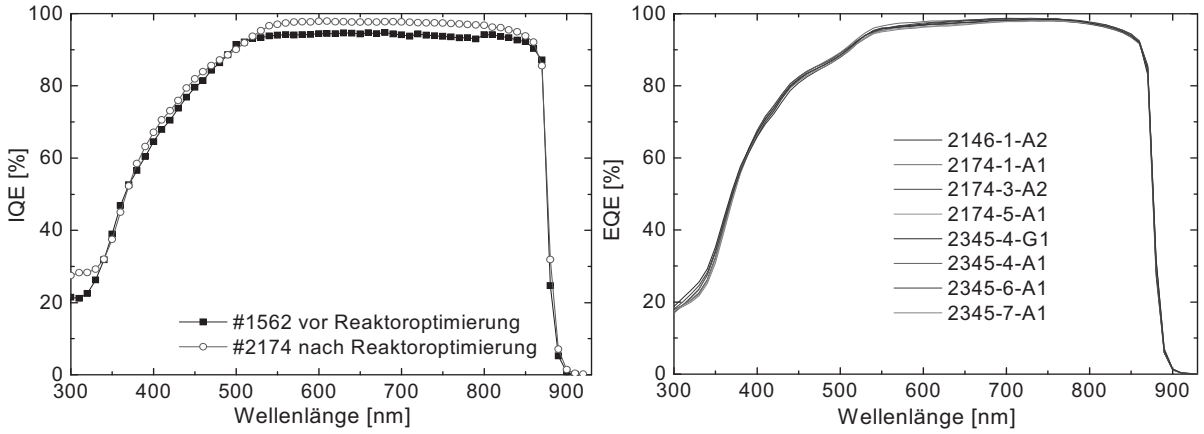


Abbildung 3-5: Vergleich der Internen Quanteneffizienz (links) zweier GaAs Zellen mit identischer Struktur (siehe Tabelle 3-2) vor und nach der Optimierung des MOVPE Reaktors. Reproduzierbarkeit der externen Quanteneffizienz (rechts) von nominell identischen GaAs Zellen (siehe Tabelle 3-2) aus verschiedenen Epitaxien nach der Reaktoroptimierung.

3.3.2 Wahl des Fenstermaterials

Ausgehend von der Referenzstruktur wurde die Auswirkung der $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$-Fensterdicke und Fensterdotierung modelliert. Abbildung 3-6 fasst die Simulationsergebnisse für die I-V Parameter graphisch zusammen. Dabei ergibt sich, dass eine etwa doppelt so hohe Dotierung in der Fensterschicht erreicht werden sollte. Da dies keinen Einfluss auf den Füllfaktor hat, ist die Solarzellenstruktur nicht durch die Querleitung im Fenster bzw. Emitter limitiert. Allerdings steigen Kurzschlussstrom und Offene Klemmspannung mit der Dotierung an. Eine effektive Erhöhung der Bandlücke durch hohe Dotierung (Burstein-Moss Effekt) und dadurch geringere Absorption ist in der Simulation nicht implementiert. Deshalb ist dieser Effekt allein auf eine bessere Vorderseitenpassivierung zurückzuführen. Durch die höhere Dotierung verstärkt sich der Gradient im Quasi-Femi-Niveau der Elektronen und beschleunigt diese Richtung p-n-Übergang. Eine höhere n-Dotierung als 3×10^{18} cm^{-3} ist mittels SiH_3 schwierig zu erreichen. Wie später noch gezeigt wird, können mit DETe als Dotierstoffquelle bis zu 10^{19} cm^{-3} in $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ erreicht werden (Abschnitt 4.4.3). Eine solche Fensterschicht wurde experimentell nicht realisiert, da die Wachstumstemperatur dafür unter 600°C gesenkt werden muss. Die Dicke des $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ Fensters sollte für höhere Transparenz aber reduziert werden. Die Simulation berücksichtigt allerdings nicht, dass eine sehr dünne Fensterschicht von den Ladungsträgern durchtunnelt werden kann.

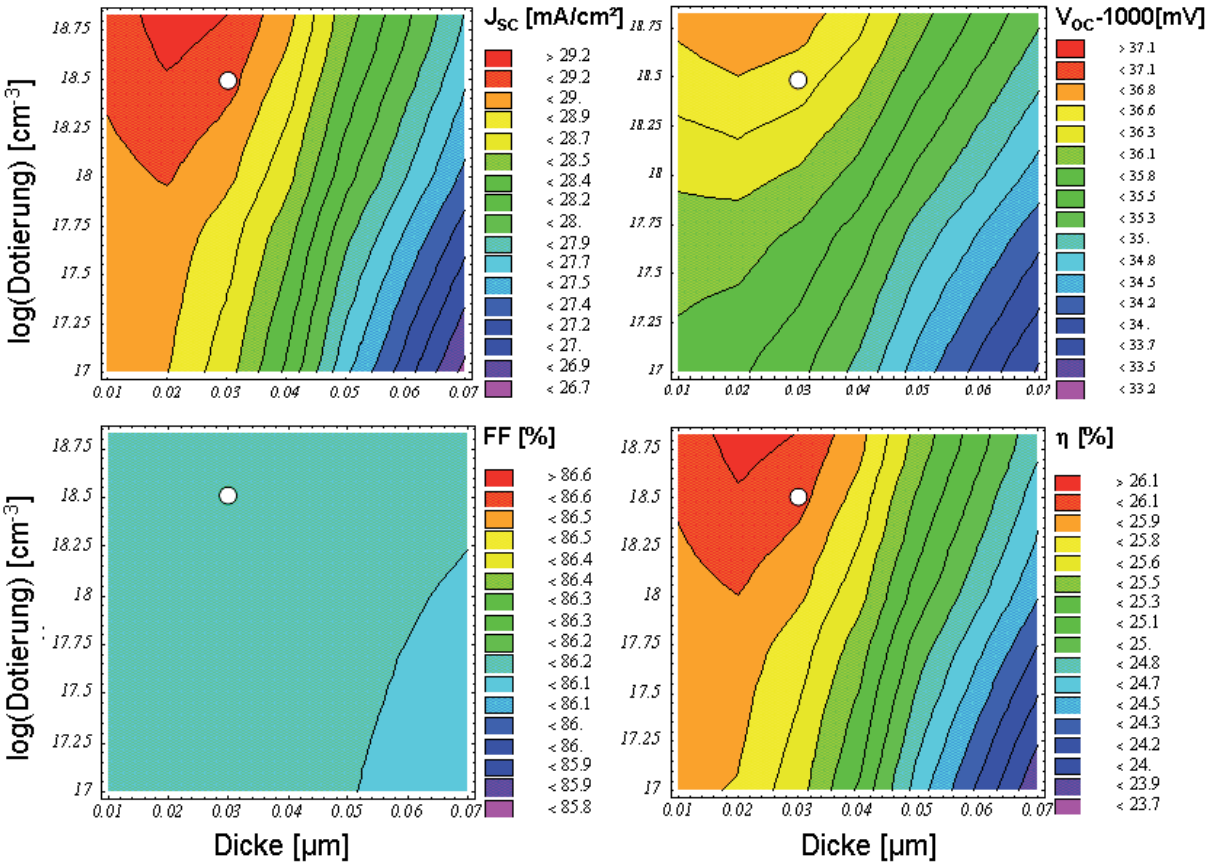


Abbildung 3-6: Simulationen zur Vorderseitenpassivierung mit $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ unter dem AM1.5g Spektrum. Gezeigt sind Kurzschlussstromdichte J_{SC}, Offene Klemmspannung V_{OC}, Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η in Abhängigkeit von Fensterdicke und –dotierung. Der weiße Punkt repräsentiert das bereits nahezu ideale AlGaInP Fenster der Referenzstruktur. Die tatsächliche Fensterdicke ist durch das Ätzen der Deckschicht bis zu 5 nm reduziert.

Variationen des $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ Fensters können die Zelle also nicht mehr wesentlich verbessern. Allerdings können transparentere Fensterschichten aufgrund geringerer Absorption durchaus zu einer Erhöhung des Kurzschlussstromes führen. Auch die Grenzflächenrekombination zwischen Fenster und Emitter kann durch andere Halbleitermaterialien eventuell verbessert werden. Aus diesem Grund wurden die Einflüsse von vier verschiedenen Fenstermaterialien auf die GaAs Solarzellenstruktur untersucht. Es wurden die Bandübergänge der Strukturen simuliert (Abbildung 3-7), Solarzellen mit unterschiedlichem Fenster abgeschieden und prozessiert und an den Zellen Quanteneffizienzen (Abbildung 3-9) und I-V Parameter (Abbildung 3-10) bestimmt. Da die I-V Parameter einer größeren statistischen Schwankung unterliegen, wurden jeweils mehrere Solarzellen eines Typs charakterisiert und ausgewertet.

Eine Fensterschicht aus $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ ist gitterangepasst zu GaAs und eignet sich aufgrund des Valenzbandversatzes (Abbildung 3-7) gut zur Passivierung der Oberfläche der GaAs Zelle. Durch diesen Versatz bildet sich im Fermi-Niveau der Elektronen ein Gradient in Richtung Basis aus, wodurch Elektronen hin zum p-n-Übergang beschleunigt werden. Allerdings besitzt $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ eine direkte Bandlücke von nur 1.9 eV und absorbiert somit stark bei Wellenlängen bis zu 650 nm. Dies ist klar aus der Quanteneffizienz in Abbildung 3-9 zu ersehen. Das meiste Licht, das in dieser Schicht absorbiert wird, geht der Zelle zur photoelektrischen Energiekonversion verloren. Aufgrund starker nicht-strahlender Rekombination an der Oberfläche löschen sich die generierten Elektron-Loch Paare schnell wieder aus. Nur bei strahlender Rekombination sind die

Ladungsträger noch nicht verloren. Die durch Rekombination generierten Photonen werden ungerichtet emittiert und die Hälfte der Photonen wird somit in den unteren Halbraum in Richtung Zelle emittiert. Weil die Photonen aufgrund der hohen Bandlücke des $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ Fensters eine höhere Energie als die Bandlücke der GaAs Zelle besitzen können sie von dieser wieder absorbiert werden. Der Anteil von strahlender Rekombination ist jedoch äußerst gering. Der Vorteil eines Fensters aus $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ besteht in der guten Dotierbarkeit. Anstelle von $n = 2 \times 10^{18} cm^{-3}$ im Fall von $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ werden in $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ mit SiH_4 Dotierungen über $n = 7 \times 10^{18} cm^{-3}$ erreicht. In Konzentratoranwendungen entstehen durch hohe Einstrahlungsintensitäten sehr hohe Stromdichten. Durch hochdotierte oder dicke Emitter- und Fensterschichten kann die Querleitfähigkeit erhöht werden, was einen breiteren Abstand der Metallfinger auf der Vorderseite ermöglicht (siehe Abschnitt 3.3.6). Für die Anwendung unter einer Sonne (1000 W/m²) und bei niedrigen Konzentrationen ist die Querleitfähigkeit auch mit den erzielten niedrigeren Dotierungen ausreichend. Das $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ Fenster führt aufgrund von Absorption bei einer Sonne zu etwa 1 mA/cm² kleineren Kurzschlussströmen und einer etwa 7 mV niedrigeren Offenen Klemmspannung als die Referenzstruktur mit $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ Fenster (Abbildung 3-10). Der Spannungsabfall lässt sich im Wesentlichen durch den geringeren Strom erklären (siehe Gleichung (1.1)).

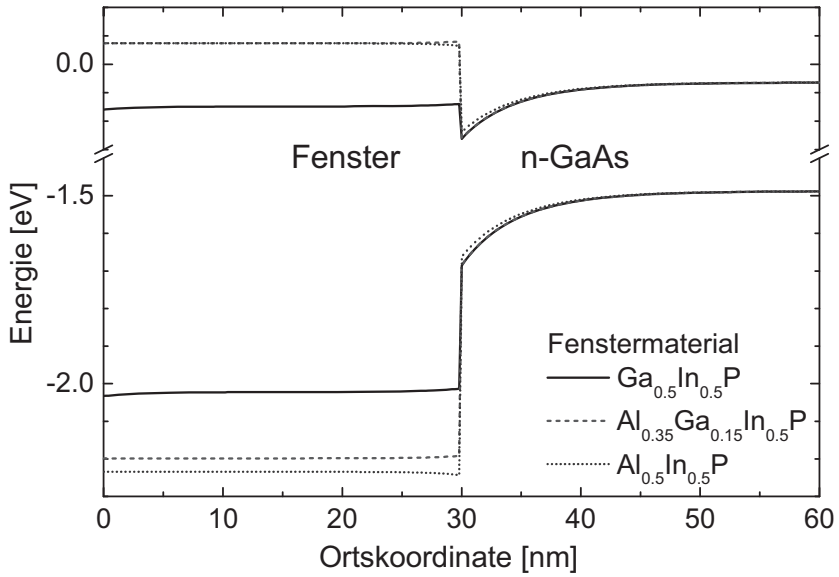


Abbildung 3-7: Ausschnitt des Banddiagramms einer GaAs Zelle mit unterschiedlicher Vorderseitenpassivierung (Fenster).

Wird der $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ Schicht Aluminium beigemischt, so vergrößert sich die Gitterkonstante um maximal 0.1%, so dass eine $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ Legierung gitterangepasst zu GaAs ist (siehe Abbildung 1-2). Wie in Abbildung 3-8 zu sehen ist, erhöht sich durch die Substitution von Gallium mit Aluminium aber die Bandlücke auf bis zu 2.25 eV. Bis 47% Al/Ga ist die Bandlücke von $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ direkt und steigt monoton. Für höhere Al-Gehalte wird die Bandlücke indirekt und bleibt vom Betrag her nahezu konstant, weil die Leitungsband- und die Valenzbandkante mit dem Al-Gehalt analog sinken [55]. Der Verlauf der Bandkanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung findet sich in Abbildung 3-8. Die direkte Bandlücke, welche maßgeblich die optischen Eigenschaften dünner Schichten bestimmt, steigt jedoch auch bei einem Al-Gehalt über 47% weiter an. Dadurch nimmt die Absorption in einer nur etwa 20 bis 30 nm dicken Fensterschicht aus $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ mit dem Al-Gehalt ab. Auch der für die Passivierung der Oberfläche wichtige Valenzbandversatz zu GaAs steigt wie in Abbildung 3-8 zu sehen konstant mit dem Al-Gehalt an. Somit reduziert ein hoher Anteil an Aluminium in der

AlGaInP Fensterschicht also sowohl parasitäre Absorption im Fenster als auch Rekombination an der Grenzfläche zwischen Emitter und Fenster. Allerdings besitzt Al eine starke Affinität zu Sauerstoff, der sich als tiefe Störstelle in den Kristall einbaut und die nicht-strahlende Rekombination erhöht [56, 57]. Hoch Al-haltige Schichten werden an Luft leicht oxidiert wodurch sich isolierendes AlO_x bildet.

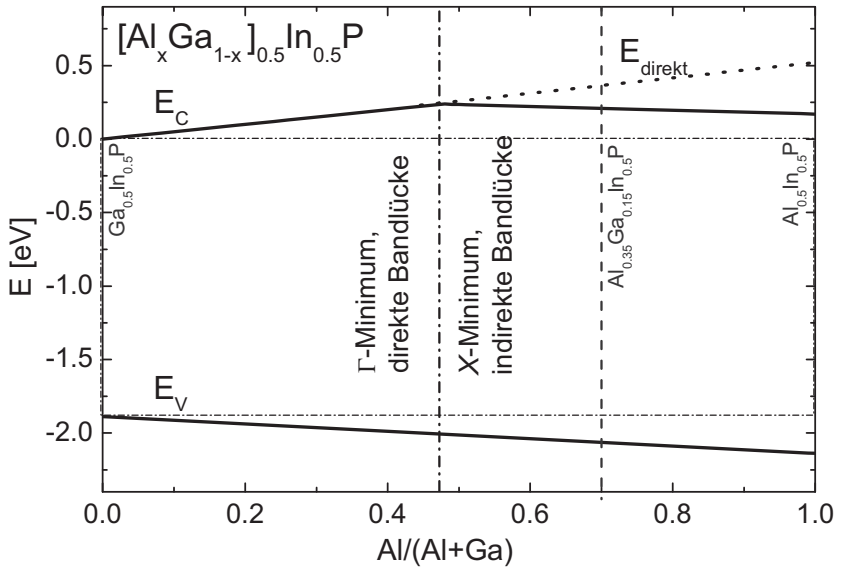


Abbildung 3-8: Valenz- und Leitungsbandkante von AlGaInP gitterangepasst zu GaAs (bzw. Ge) in Abhängigkeit vom Al-Gehalt [58-60]. Eingezeichnet ist außerdem der Übergang von direkter auf indirekte Bandlücke bei 47% Aluminium und verwendete Halbleiterlegierungen.

Zunächst wurde deshalb ein Fenster aus $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ untersucht. Dieses absorbiert mit seiner direkten Bandlücke von 2.35 eV erst ab etwa 530 nm Licht und führt zu einem starken Anstieg der Quanteneffizienz der Zelle. Dies ist in Abbildung 3-9 klar zu sehen. Im Vergleich zur GaAs Zelle mit $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ Fenster steigt dadurch im Wesentlichen die Kurzschlussstromdichte an (Abbildung 3-10). Die Banddiagramme in Abbildung 3-7 zeigen auch, dass der Valenzbandversatz zwischen $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ und GaAs im Vergleich zu $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ und GaAs um etwa 0.15 eV ansteigt. Die bessere Passivierung erklärt den Anstieg in der offenen Klemmspannung durch den Einsatz eines AlGaInP Fensters (Abbildung 3-10).
Die Bandlücke des $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ Fensters kann durch Reduktion des In-Gehaltes sogar noch weiter erhöht werden. Während die indirekte Bandlücke nahezu konstant bleibt, steigt die direkte Bandlücke bei 6% weniger Indium in der $Al_{0.38}Ga_{0.18}In_{0.44}P$ Legierung auf etwa 2.5 eV an. Die Quanteneffizienz fällt dadurch erst ab 500 nm ab. Weil das terrestrische AM1.5 Spektrum der Sonne im Kurzwelligen unter 500 nm schnell abfällt (siehe Abbildung 1-4) und die Energie auf wenige hochenergetische Photonen verteilt ist (Abfall der Photonendichte schon ab 650 nm) steigt der Strom der Solarzelle dadurch allerdings nur noch wenig an (Abbildung 3-10). Zudem ist die $Al_{0.38}Ga_{0.18}In_{0.44}P$ Schicht nicht mehr gitterangepasst zu GaAs, sondern weist eine kleinere Gitterkonstante auf. Dadurch entstehen Verspannungen, die durch Bildung von Kristalldefekten abgebaut werden können (siehe Abschnitte 2.1.3 und 5.3). Wandern die Defekte an die Grenzfläche zum Emitter oder sogar in den Emitter hinein, rekombinieren dort generierte Ladungsträger und der Strom und die Spannung der Zelle verringern sich dementsprechend. Die in Abbildung 3-10 gezeigte große Streuung der Werte für die Offene Klemmspannung ist ein Indiz dafür, dass einzelne Zellen bereits durch eine solche Defektbildung beeinflusst werden.
Eine andere Möglichkeit, die direkte Bandlücke der Fensterschicht zu vergrößern und dadurch deren parasitäre Absorption zu verringern, ist das weitere Erhöhen des Aluminium Gehaltes

(Abbildung 3-8). Da das Fenster in der Regel durch die Anti-Reflex-Schicht geschützt ist, müssen solche Schichten mit hohem Al-Gehalt nicht zu den oben beschriebenen Problemen durch Oxidation führen. $Al_xIn_{1-x}P$ ist bei etwa 48% Indium gitterangepasst zu GaAs und besitzt dann eine direkte Bandlücke über 2.5 eV. Die weitere Verringerung der Absorption im Vergleich zu den untersuchten AlGaInP Fenstern ist wieder an der Quanteneffizienz der Zelle zu erkennen (Abbildung 3-9). Wie beim verspannten $Al_{0.38}Ga_{0.18}In_{0.44}P$ steigt der Kurzschlussstrom aufgrund der geringen Photonendichte im kurzwelligen Bereich des terrestrischen Sonnenspektrums aber nur wenig an. Im Vergleich zur verspannten Schicht verringert sich die Streuung der Werte für V_{OC} allerdings wieder erheblich (Abbildung 3-10) und es werden im Mittel die höchsten Wirkungsgrade erreicht. Mit einer leichten Verspannung der $Al_xIn_{1-x}P$ Schicht zu GaAs durch geringeren In-Gehalt als 48% könnte die Absorption weiter reduziert werden. Aufgrund der dadurch möglichen Entstehung von Kristalldefekten und des geringen Verbesserungspotentials wird für GaAs Zellen aber davon abgesehen.

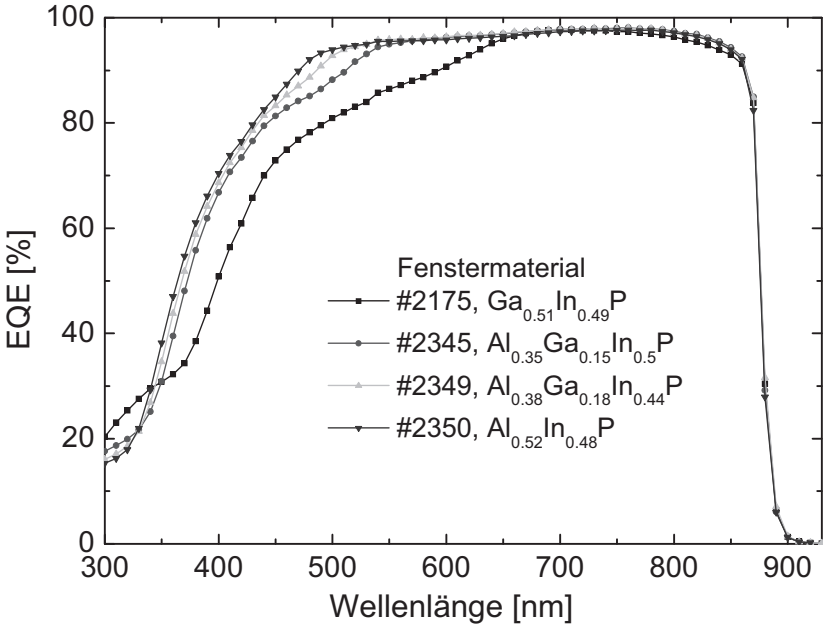


Abbildung 3-9: Vergleich der externen Quanteneffizienz von GaAs Solarzellen analog zu Tabelle 3-2 mit verschiedenen Fensterschichten aus $Ga_{0.51}In_{0.49}P$, $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$, verspanntem $Al_{0.38}Ga_{0.18}In_{0.44}P$ bzw. gitterangepasstem $Al_{0.52}In_{0.48}P$. Die parasitäre Absorption im Fenster beeinflusst die Quanteneffizienz im Bereich kleiner Wellenlängen.

Das Ergebnis dieser Studie zur Vorderseitenpassivierung von GaAs Solarzellen spricht aufgrund der guten Passivierungseigenschaften, der geringen parasitären Absorption und der guten Reproduzierbarkeit für die Verwendung von $Al_{0.52}In_{0.48}P$.

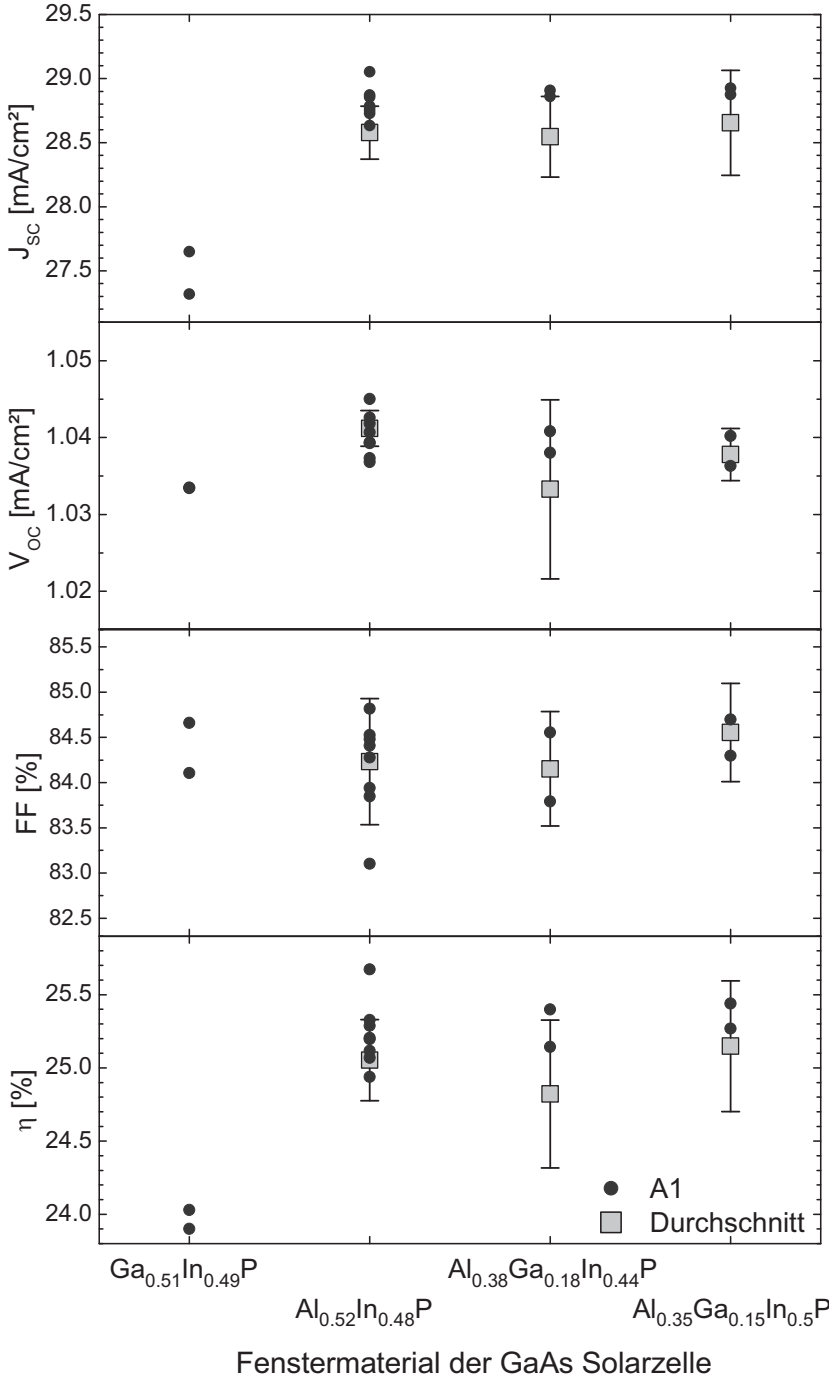


Abbildung 3-10: Vergleich der I-V Parameter von GaAs Solarzellen unter dem AM1.5g Spektrum analog zu Tabelle 3-2 mit verschiedenen Fensterschichten aus $Ga_{0.51}In_{0.49}P$, $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$, verspanntem $Al_{0.38}Ga_{0.18}In_{0.44}P$ bzw. gitterangepasstem $Al_{0.52}In_{0.48}P$. Die Punkte zeigen Messungen an verschiedenen Zellen gleicher Epitaxie und gleicher Technologie (A1). Die Quadrate repräsentieren den Durchschnitt von 10 bis 30 Messungen an Zellen unterschiedlicher Größe.

3.3.3 Dicke und Dotierung des Emitters

Die Optimierung des Emitters erweist sich als weitaus komplexer als die Optimierung der Transparenz des Fensters. Ausgehend von der Referenzstruktur in Tabelle 3-2 wurden Dotierung und Dicke des Emitters durch Simulation variiert und in Abbildung 3-11 graphisch ausgewertet. Aus der Modellkalibrierung in Abschnitt 3.3.1 ergibt sich für die Löcher im 1.4 10^{18} cm^{-3} n-GaAs Emitter eine durch strahlende Rekombination limitierte Lebensdauer von 3 ns und eine Diffusionslänge von 1 µm. Da der Emitter der Referenzzelle nur 180 nm dick ist, hängen Kurzschlussstromdichte J_{SC} und Offene Klemmspannung V_{OC} bis über 300 nm Emitterdicke kaum von dieser ab. Durch eine geringe Emitterdotierung im Bereich von 10^{16} cm^{-3} wird die strahlende Rekombination reduziert und V_{OC} und J_{SC} steigen an. Mit einem niedrig dotierten Emitter werden optimale Werte für diese beiden Parameter erreicht. Allerdings nimmt durch die geringe Dotierung die Querleitfähigkeit des Emitters ab. Diese ist nötig, um die zwischen den Kontaktfingern generierten Elektronen verlustarm zum Vorderseitenkontakt zu leiten. Wenn der Emitter also unter 10^{17} cm^{-3} dotiert wird, muss er dafür mehr als 300 nm dick gemacht werden. Ein nur 120 nm dicker Emitter muss über 10^{19} cm^{-3} dotiert werden. Dies ist am Füllfaktor in Abbildung 3-11 zu erkennen. Der Anstieg der SRH-Rekombination mit der Dotierung wurde in der Simulation nicht berücksichtigt da der Zusammenhang nicht genau bekannt ist. Ein mehr als 5 x $10^{18}$$cm^{-3}$ dotierter Emitter ist aufgrund der reduzierten Lebensdauer der Löcher vermutlich bezüglich V_{OC} und J_{SC} nicht mehr optimal. Das globale Optimum im Wirkungsgrad in der Simulation wird mit einem mehr als 300 nm dicken und nur 10^{17} cm^{-3} dotierten Emitter erreicht.

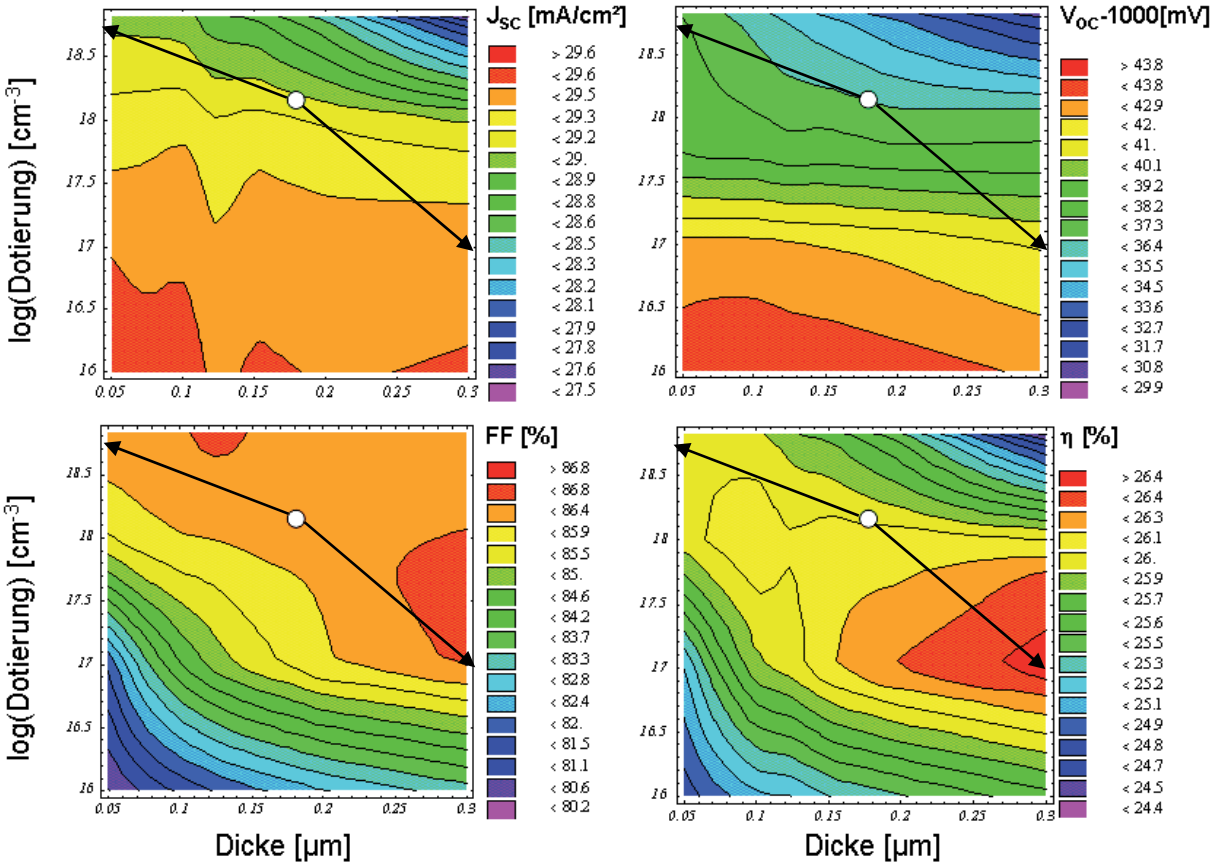


Abbildung 3-11: Simulation des Einflusses der Dicke und der Dotierung des Emitters der GaAs Referenzzelle unter dem AM1.5g Spektrum auf Kurzschlussstromdichte J_{SC}, Offene Klemmspannung V_{OC}, Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η. Der weiße Punkt markiert den Ausgangspunkt, die Pfeile die realisierten Variationen.

Um den Zusammenhang zwischen Shockley-Read-Hall Rekombination und Dotierung zu evaluieren, wurden Solarzellen mit drei verschiedenen Dotierungen zwischen 1 x 10^{17}cm^{-3} bis 5 x 10^{18}cm^{-3} miteinander verglichen, wobei die Emitterdicke den Simulationen entsprechend angepasst wurde. Wie an den Messungen in Abbildung 3-12 zu sehen, haben die Emitter-variationen nur sehr geringen Einfluss auf die Quanteneffizienz der Solarzellen. Für den 50 nm dicken Emitter war dies auch nach der Simulation von J_{SC} in Abbildung 3-11 nicht zu erwarten. Aber auch der Anstieg der EQE unterhalb 700 nm beim Emitter mit reduzierter Dotierung führt anstelle der prognostizierten 0.2 mA/cm² nur zu einem halb so großen Anstieg in J_{SC}, wie durch der Messung der Hellkennlinien in Abbildung 3-14 gezeigt.

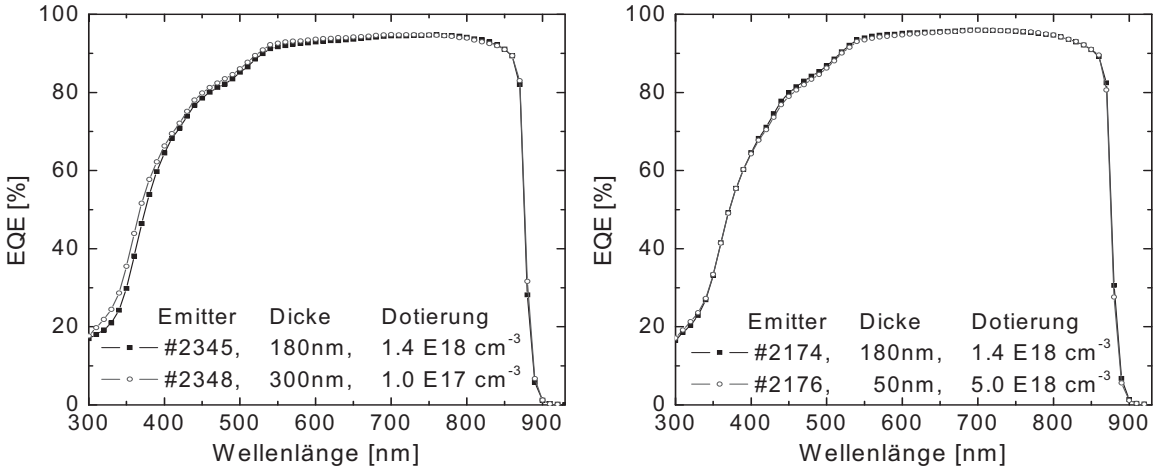


Abbildung 3-12: Vergleich der externen Quanteneffizienz von GaAs Solarzellen analog zu Tabelle 3-2 mit verschiedenen Emitterkonfigurationen. Der hochdotierte dünnere Emitter reduziert die EQE bei Wellenlängen unter 650 nm minimal, während der niedrig dotierte dickere Emitter die EQE bei Wellenlängen unter 700 nm leicht erhöht.

Die Offene Klemmspannung besitzt ein Maximum bei einem 180 nm dicken Emitter mit mittlerer Dotierung von 1.4 x 10^{18} cm^{-3}. Der in Abbildung 3-11 berechnete Verlauf für V_{OC} wird durch die Experimente also nicht reproduziert. Dies hat zwei verschiedene Gründe.
Zum einen modelliert die Simulation den Anstieg der SRH-Rekombination durch die Steigerung der Dotierung von 1.4 x 10^{18} cm^{-3} auf 5 x 10^{18} cm^{-3} nicht. Deshalb ist die Lebensdauer der Löcher in der Struktur mit dem nur 50 nm dünnen hochdotierten Emitter in Wirklichkeit kürzer als in der Referenzstruktur. Die Offene Klemmspannung fällt trotz der höheren Dotierung ab.
Zum anderen spielt die SRH-Lebensdauer im Emitter trotz der kurzen strahlenden Lebensdauer von 3 ns eine größere Rolle als in der Simulation angenommen. In früheren Simulationen [53] wurde ebenfalls ein strahlungslimitierter Emitter angenommen. In Realität ist der Emitter aber durch SRH-Rekombination beeinflusst. Abbildung 3-13 zeigt, wie die Offene Klemmspannung der GaAs Zelle mit 180 nm dickem und 1.4 x 10^{18} cm^{-3} dotiertem Emitter bzw. mit 300 nm dickem und 10^{17} cm^{-3} dotiertem Emitter mit der SRH-Lebensdauer der Löcher variiert. Für lange $\tau_{SRH,h}$ über 40 ns, wie in der Simulation von Abbildung 3-11 angenommen, erreicht der dicke Emitter höhere Spannungen als der dünne. Dies ist möglich, weil die Diffusionslänge der Löcher mit 1.2 µm für den 180 nm dicken Emitter ausreichend ist und eine höhere Dotierung für eine stärkere Separation der Quasi-Fermi-Niveaus in der Solarzelle sorgt. Für kleine SRH-Lebensdauern unter 50 ns sinkt V_{OC} beim dicken Emitter stark ab, da die Diffusionslänge der Löcher nicht ausreichend ist. V_{OC} des dünnen Emitters sinkt erst bei kleineren SRH-Lebensdauern unter 1 ns ab, da keine so große Diffusionslänge erforderlich ist. Bei $\tau_{SRH,h}$ = 40 ns kreuzen sich die beiden Kurven für V_{OC} in Abbildung 3-13. Zur Bestimmung der optimalen Emitterkonfiguration ist also entscheidend, welche Materialqualität im n-GaAs erreicht wird.

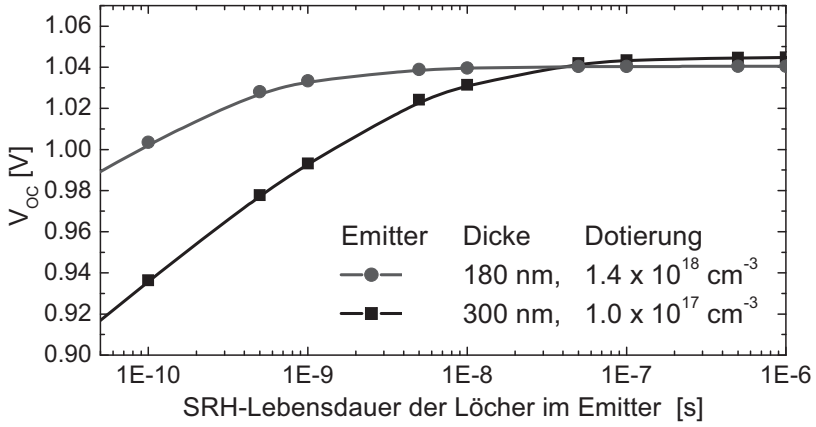


Abbildung 3-13: Simulierte Offene Klemmspannung der GaAs Referenzzelle aus Tabelle 3-2 und einer Variation mit 300 nm dickem und nur 10^{17} cm^{-3} dotiertem Emitter in Abhängigkeit von der SRH-Lebensdauer der Löcher im Emitter.

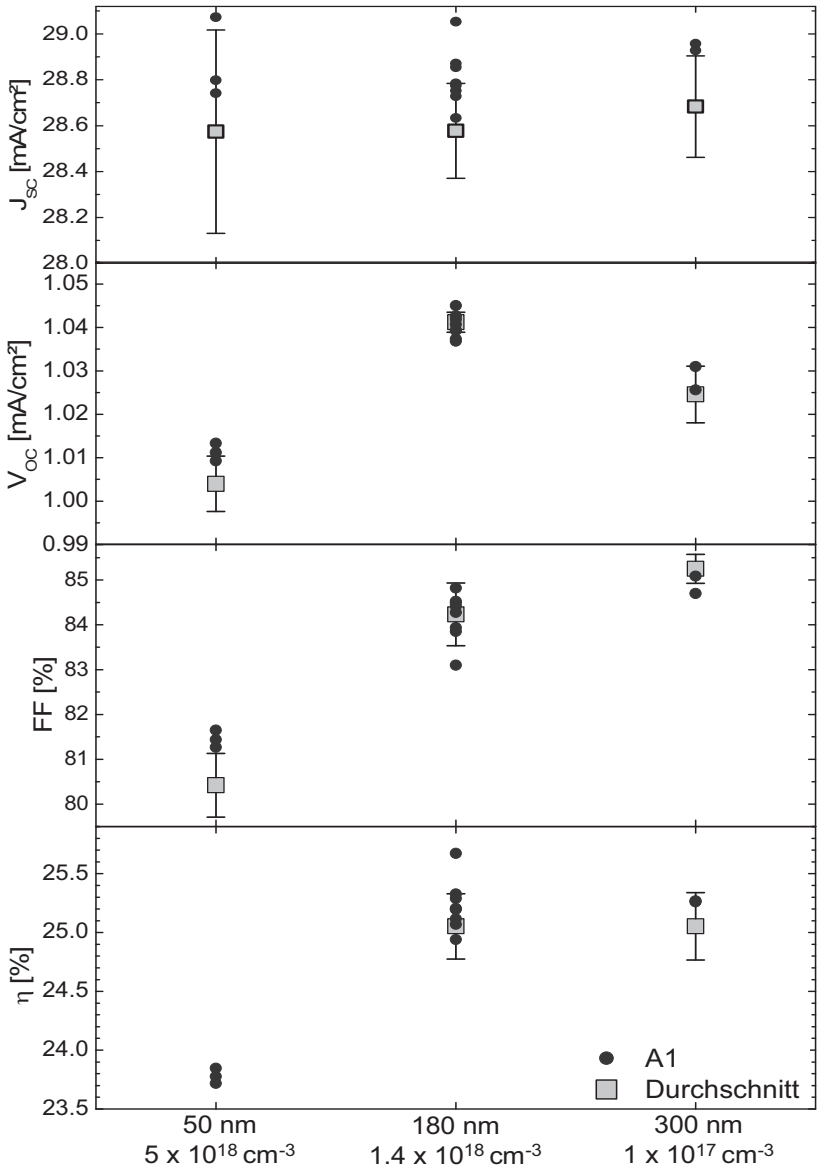


Abbildung 3-14: Vergleich der I-V Parameter von GaAs Solarzellen unter dem AM1.5g Spektrum analog zu Tabelle 3-2 mit verschiedenen Emitterkonfigurationen. Die Punkte zeigen Messungen an Zellen gleicher Epitaxie und gleicher Technologie (A1). Die Quadrate repräsentieren den Durchschnitt von 10 - 30 Messungen an Zellen unterschiedlicher Größe.

Entscheidend ist, dass im Emitter auch bereits bei den mittleren Dotierungen von 10^{18} cm^{-3} die Diffusionslänge aufgrund von SRH-Rekombination limitierend ist. Abbildung 3-15 zeigt die simulierten I-V Parameter für verschiedene Emitterdicken in Abhängigkeit von der SRH-Lebensdauer der Löcher im Emitter. Der Kurzschlussstrom steigt bei dünnerem Emitter an, weil die Absorption in die Basis mit längerer Diffusionslänge verschoben wird. Für Lebensdauern über 1 ns gewinnt die Zelle aber keinen Strom mehr durch Reduktion der Emitterdicke unter 120 nm. Die Offene Klemmspannung kann durch einen bis zu 50 nm dünnen Emitter dennoch weiter gesteigert werden. Dies ist technisch schwierig zu realisieren und bringt außerdem wieder Tunneleffekte ins Spiel, die nicht in der Simulation berücksichtigt werden. Für Lebensdauern über 1 ns erzielt man mit einem über 200 nm dicken Emitter den höchsten Füllfaktor. Für Lebensdauern von 0.1 ns sollte der Emitter nur noch 90 nm dick sein. Die optimale Emitterkonfiguration wird aber natürlich am Wirkungsgrad bestimmt. Für niedrige Lebensdauern unter 1 ns ist ein möglichst dünner Emitter von Vorteil. Für Lebensdauern über 1 ns sollte der Emitter 90 bis 120 nm dick sein. Bei den erzielten Lebensdauern um 1 ns liegen die Solarzellen also gerade in einem kritischen Bereich, in welchem je nach Materialqualität gegensätzliche Emitterkonzepte von Vorteil sind. Da die Wirkungsgradkurven erst bei Emitterdicken über 120 nm für kleine Lebensdauern stark abfallen, die Kurven für dünnere Emitter eher flach verlaufen und erst ab Dicken unter 90 nm deutlich niedriger liegen scheint ein Emitter mit einer Dicke von 120 nm der beste Kompromiss.

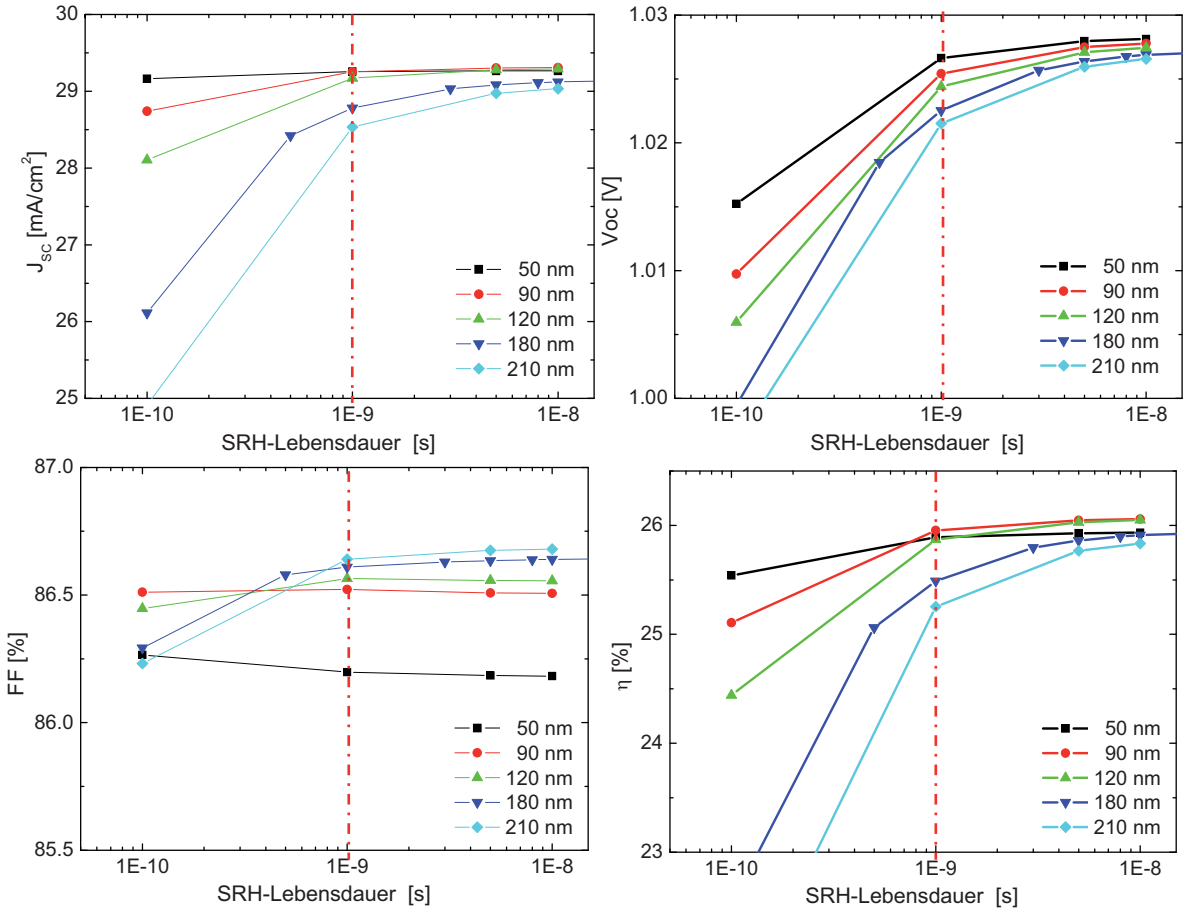


Abbildung 3-15: Simulierte Variation der Emitterdicke bei $n = 1.4 \times 10^{18}$ cm^{-3} einer GaAs Solarzelle analog zu Tabelle 3-2, aber mit AlInP Fenster, in Abhängigkeit von der SRH-Lebensdauer der Löcher im Emitter. Die gestrichelte Linie markiert eine Lebensdauer von 1 ns.

Wird für diesen 120 nm dicken Emitter die Dotierung angepasst, sollte diese unabhängig von der SRH-Lebensdauer der Löcher nicht höher als 1.4 x 10^{18} cm-^{3} gewählt werden. Dies ist aus Abbildung 3-16 ersichtlich. Bei einem 180 nm dicken Emitter muss die Dotierung geringer als 10^{18} cm^{-3} gewählt werden. Wird für einen 300 nm dicken Emitter die Dotierung angepasst, stellt sich heraus, dass diese für SRH-Lebensdauern über 1 ns ein Optimum bei 5 x 10^{17} cm^{-3} erreicht. Bei niedrigeren SRH-Lebensdauern sollte auch ein niedriger dotierter Emitter gewählt werden.

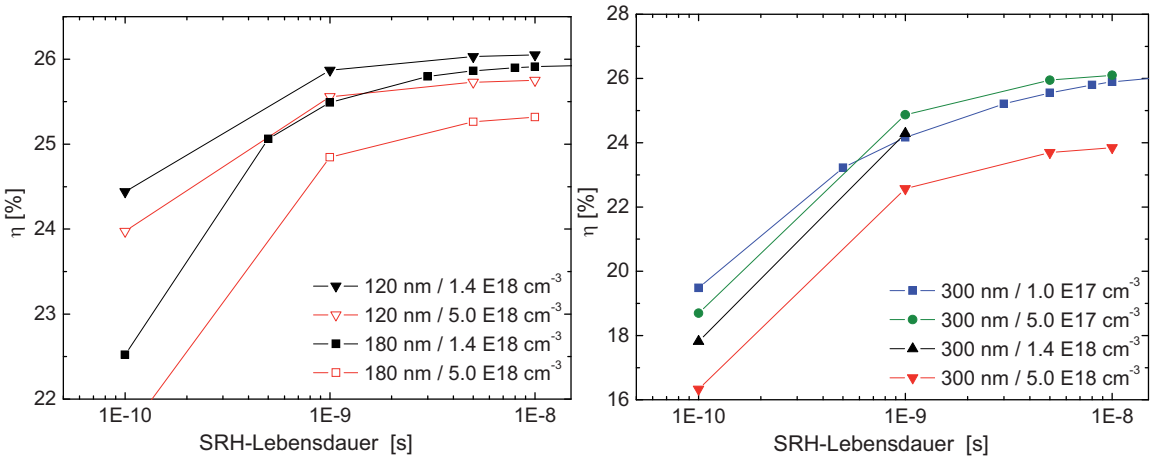


Abbildung 3-16: Simulierter Wirkungsgrad einer GaAs Solarzelle analog zur Struktur aus Tabelle 3-2 mit unterschiedlichen Emitterkonfigurationen in Abhängigkeit von der SRH-Lebensdauer der Löcher im Emitter. Links wird die Dotierung für einen 180 nm bzw. nur 120 nm dicken Emitter variiert, rechts für einen 300 nm dicken Emitter.

3.3.4 Dicke und Dotierung der Basis

Analog zu den Simulationen für den Emitter wurde die Dicke und die Dotierung der Basis im Modell variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-17 graphisch dargestellt. Im Gegensatz zum Emitter war bereits aus der Kalibrierung in Abschnitt 3.3.1 klar, dass die nur 9 x 10^{16} cm^{-3} p-dotierte Basis durch SRH-Rekombination mit einer Lebensdauer der Elektronen von $\tau_{SRH,e}$ = 60 ns limitiert ist. Dies resultiert in einer effektiven Lebensdauer von 50 ns und einer Diffusionslänge von etwa 25 µm. Dennoch kann der Kurzschlussstrom durch erhöhte Absorption in einer über 5.5 µm dicken Basis weiter erhöht werden. Auch die Offene Klemmspannung sinkt in der Simulation nur 1% bei Verdopplung der Basisdicke. Querleitung ist in der Basis nicht so wichtig, wie im Emitter, da die Rückseite der Solarzelle vollflächig metallisiert ist. Durch eine dickere Basis kann der Füllfaktor deshalb auch nicht gesteigert werden. Mit steigender Basisdotierung separieren die Quasi-Fermi-Niveaus immer weiter und die auch die Offene Klemmspannung steigt an. Bei Dotierungen über 3 x 10^{17} cm^{-3} zeigt sich die Diffusionslängen Limitierung der Elektronen und die Basisdicke muss unter 3 µm reduziert werden. Allerdings wurde wie schon bei der Optimierung des Emitters die SRH-Lebensdauer unabhängig von der Dotierung konstant gehalten. In Realität sinkt $\tau_{SRH,e}$ bei steigender Dotierung durch das Einbringen von Störstellen in Form von Dotieratomen. Eine hohe Basisdotierung über 10^{17} cm^{-3} erhöht also die Offene Klemmspannung und den Füllfaktor, hat aber im simulierten Bereich keinen Einfluss auf den Kurzschlussstrom. Deshalb werden höchste Wirkungsgrade auch bei diesen hohen Dotierungen erreicht. Außerdem sollte die Basis möglichst dick sein (bis zu 5.5 µm simuliert), um möglichst das gesamte ankommende Licht zu absorbieren.

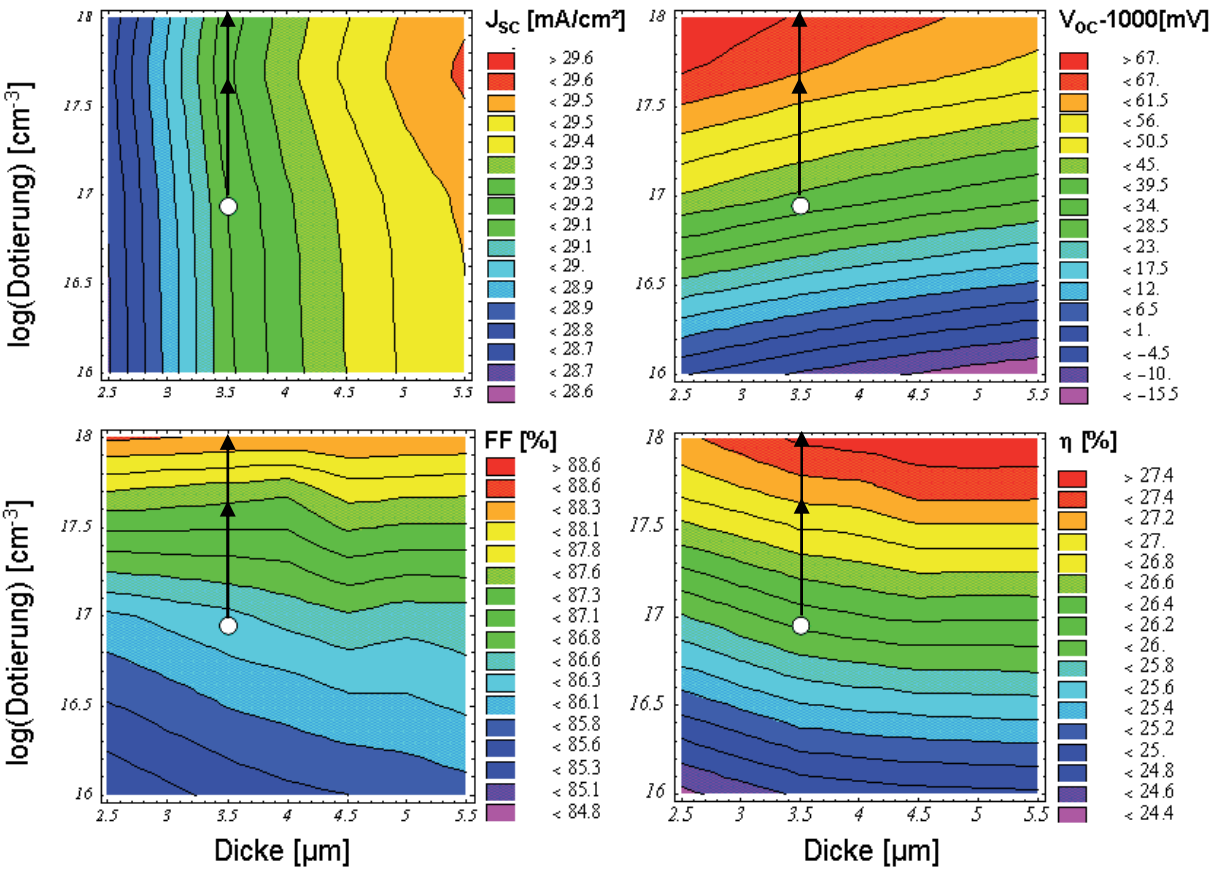


Abbildung 3-17: Simulationen des Einflusses der Dicke und der Dotierung der Basis der GaAs Referenzzelle unter dem AM1.5g Spektrum auf Kurzschlussstromdichte J_{SC}, Offene Klemmspannung V_{OC}, Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η. Der weiße Punkt markiert den Ausgangspunkt, die Pfeile die realisierten Variationen.

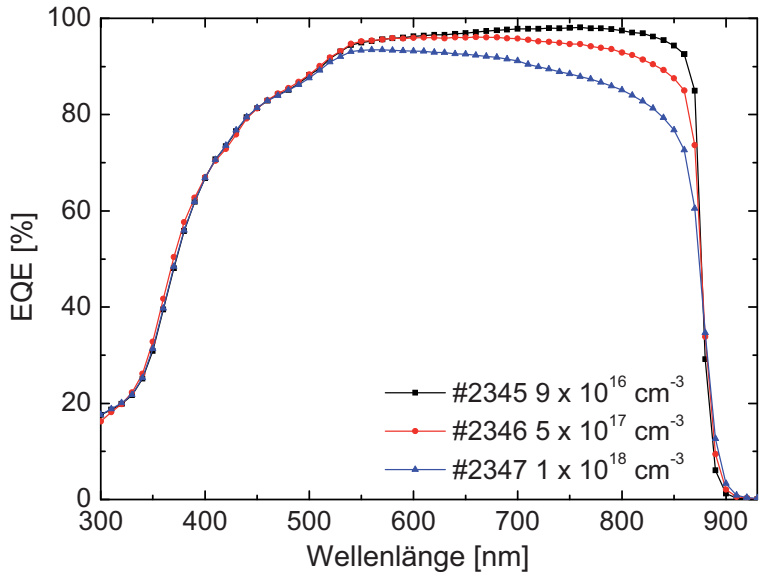


Abbildung 3-18: Vergleich der gemessenen externen Quanteneffizienz von GaAs Solarzellen analog zu Tabelle 3-2 mit verschiedener Basisdotierung. Mit steigender Dotierung fällt die EQE im langwelligen Bereich ab.

Da die Dotierung der entscheidende Parameter für hohe Wirkungsrade ist, wurden drei Solarzellenstrukturen analog zu Tabelle 3-2 mit unterschiedlich dotierter und 3.5 µm dicker Basis hergestellt. Im Experiment zeigt sich, dass der Füllfaktor mit der Dotierung wie vorhergesagt ansteigt (Abbildung 3-19). Jedoch sinkt die Quanteneffizienz im langwelligen Bereich durch Erhöhung der Dotierung um bis zu 20% absolut (Abbildung 3-18). Dadurch fällt auch die Kurzschlussstromdichte der Zelle um 7%, wie in Abbildung 3-19 zu sehen ist. Mit der analogen Abnahme der Offenen Klemmspannung deutet dies eindeutig auf eine Limitierung durch die Diffusionslänge der Elektronen in der Basis hin.

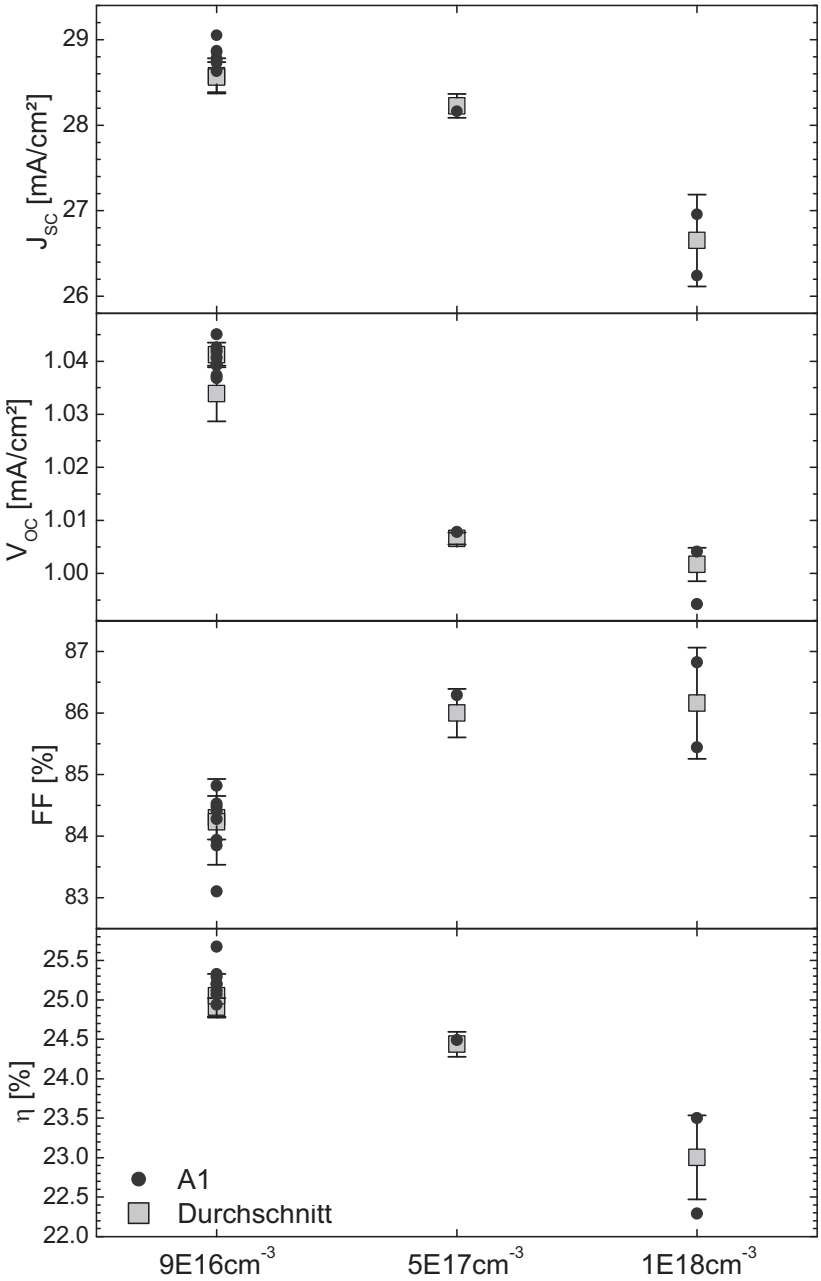


Abbildung 3-19: Vergleich der I-V Parameter von GaAs Solarzellen analog zu Tabelle 3-2 mit verschiedener Basisdotierung unter dem AM1.5g Spektrum. Die Punkte zeigen Messungen an Zellen gleicher Epitaxie und gleicher Technologie (A1). Die Quadrate repräsentieren den Durchschnitt von 10 bis 30 Messungen an Zellen unterschiedlicher Größe.

Höchste Wirkungsgrade werden mit der niedrigsten Dotierung von 9 x 10^{16} cm^{-3} erreicht. Durch Dotierungserhöhung fällt die SRH-Lebensdauer von 60 ns so stark ab, dass sich V_{OC} durch die höhere Rekombination verringert und sogar der Kurzschlussstrom abnimmt.
In weiteren Simulationen wurde deshalb mit den neuen Erkenntnissen nach der optimalen Dicke der Basis gesucht. Abbildung 3-20 zeigt die Änderung der I-V Parameter in Abhängigkeit von der Lebensdauer der Elektronen in der Basis für verschiedene Emitterkonfigurationen. Eine mehr als 3 µm dicke Basis ist aufgrund der niedrigen Diffusionslänge nur bei SRH-Lebensdauern über 10 ns von Vorteil. Die mit etwa 1%/µm Basisdicke steigenden Gewinne im Kurzschlussstrom werden aber auch bei $\tau_{SRH,e}$ = 100 ns durch die fallende Offene Klemmspannung nahezu kompensiert und der Wirkungsgrad kann nur um etwa 0.2% absolut gesteigert werden. Für SRH-Lebensdauern unter 10 ns sinkt auch der Kurzschlussstrom mit der Basisdicke und die 3.5 µm dicke Basis der Referenzzelle erweist sich im Wirkungsgrad als optimal.

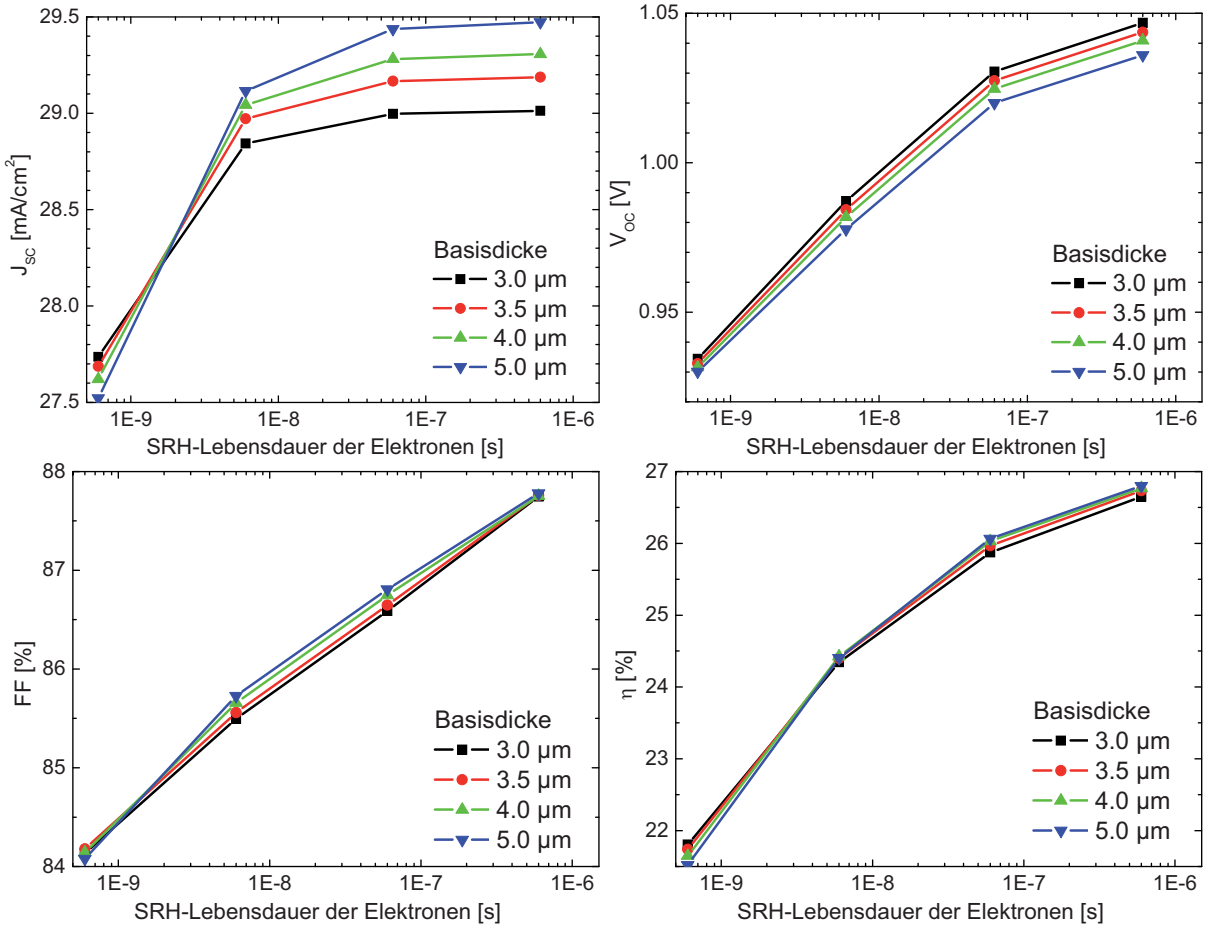


Abbildung 3-20: Simulierte Variation der Basisdicke bei p = 9 x 10^{16} cm^{-3} einer GaAs Solarzelle analog Tabelle 3-2 in Abhängigkeit von der SRH-Lebensdauer der Elektronen.

Das Konzept einer Solarzelle mit Emitter, Basis, Vorderseiten- und Rückseitenpassivierung wird im Folgenden noch um ein weiteres Merkmal erweitert. Aufgrund der limitierenden Materialqualität für GaAs:Zn ist eine 3.5 µm dicke und 9 x 10^{16} cm^{-3} dotierte Basis zwar optimal. Das Einsammeln der Ladungsträger kann jedoch auch durch ein zusätzliches elektrisches Feld unterstützt werden. Durch eine etwa 1 µm dicke intrinsische Schicht zwischen Emitter und Basis wird die Raumladungszone des p-n-Übergangs von 170 nm auf 1100 nm gestreckt. Die generierten Ladungsträger sollten durch das elektrische Feld in diesem Bereich effizienter getrennt werden, bevor sie rekombinieren. Im Experiment bleiben der Kurzschlussstrom von 28.7 ± 0.1 mA/cm² und die Offene Klemmspannung von 1044 ± 2 mV mit und ohne intrinsische Schicht jedoch

konstant (siehe auch Tabelle 3-6 in Abschnitt 3.6). Die internen Quanteneffizienzen der beiden Zellen liegen ebenfalls übereinander (Abbildung 3-21) und erreichen zwischen 600 und 800 nm Werte über 98%. In diesem Wellenlängenbereich werden bereits ohne Feldunterstützung nahezu alle Ladungsträger eingesammelt.
Nur nahe an der Bandkante absorbierte Phononen mit Wellenlängen über 800 nm tragen oft nicht zum Strom der Solarzelle bei. Diese Photonen werden erst tief in der Basis absorbiert und generieren dort Elektron-Loch Paare, die den p-n-Übergang oft nicht erreichen, da sie vorher wieder rekombinieren. Diese Ladungsträger gilt es, durch Feldunterstützung einzusammeln. Dazu wurde ein Dotiergradient in die Basis eingebaut, der sich besonders auf tief in der Basis generierte Ladungsträger auswirkt. Dabei wird die Dotierung in der vorderen Basishälfte konstant auf dem optimierten Wert von 9×10^{16} cm^{-3} gehalten und in den hinteren 1.5 µm bis zum Rückseitenfeld linear auf 2×10^{18} cm^{-3} angehoben. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Gradient im Quasi-Fermi-Niveau der Basis, der die Trennung der Ladungsträger unterstützt. Der Strom der Zelle steigt so nochmals um 0.7 mA/cm² auf 29.8 mA/cm² an. Die erreichte Offene Klemmspannung sinkt um 12 mV auf 1030 mV. Dem Spannungsverlust von etwa 1.2% steht also ein Stromgewinn von 2.3% gegenüber. Außerdem erhöht sich der Füllfaktor um 1.4%(abs.), so dass mit dieser Struktur ein neuer Weltrekordwirkungsgrad von 26.4% unter dem AM1.5g (ASTM G173-03, 1000 W/m²) erreicht werden konnte.

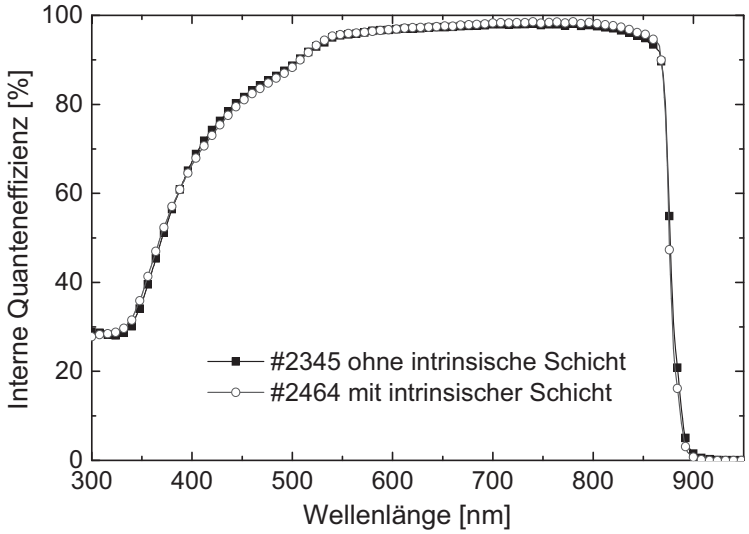


Abbildung 3-21: Interne Quanteneffizienz einer GaAs Solarzelle analog Tabelle 3-2 mit bzw. ohne 1 µm dicker intrinsischer Schicht zwischen Emitter und Basis. Die Gesamtdicke der Zelle wurde konstant belassen.

3.3.5 Passivierung der Rückseite

Die Passivierung der Rückseite hat bei den erreichten Materialqualitäten kaum Einfluss auf die Eigenschaften der GaAs Solarzelle, da die Basis durch die Diffusionslänge der Elektronen limitiert ist. Die Passivierung mittels hochdotiertem GaAs ($p = 2 \times 10^{18} cm^{-3}$) zeigt sich in den Simulationen von Abbildung 3-22 jedoch als ungeeignet. Im Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen in der Basis entsteht erst bei einem größeren Leitungsbandversatz (siehe Abbildung 3-23) ein Gradient in Richtung p-n-Übergang. Mit GaAs als Rückseitenfeld können Elektronen also leicht an die Grenzfläche zwischen Basis und Passivierungsschicht gelangen und dort rekombinieren. Die Verwendung von $Al_xGa_{1-x}As$ oder $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ ist in dieser Hinsicht aufgrund des Versatzes im Leitungsband vielversprechender.

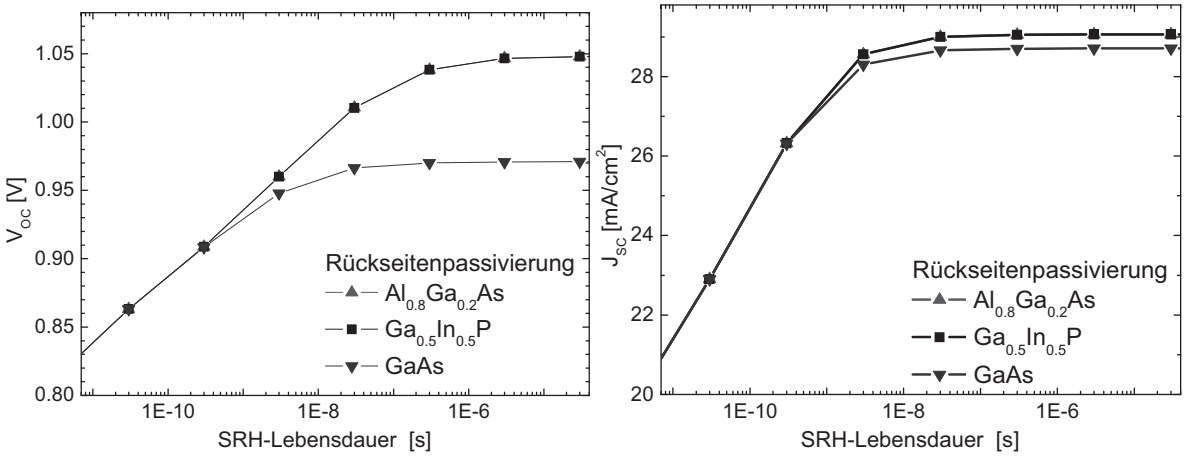


Abbildung 3-22: Simulierte Werte für den Kurzschlussstrom und die Offene Klemmspannung einer GaAs Zelle analog zu Tabelle 3-2 für Rückseitenfelder aus GaAs, $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ und $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ in Abhängigkeit von der SRH-Lebensdauern der Elektronen in der Basis. Während hochdotiertes GaAs ($p = 2x10^{18}cm^{-3}$) die Rückseite sehr schlecht passiviert, gibt es kaum Unterschiede zwischen $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ und $Ga_{0.51}In_{0.49}P$.

In Abbildung 3-23 sind analog zu den Untersuchungen beim Fenster die Banddiagramme für den Halbleiterübergang zwischen Basis und verschiedenen Rückseitenpassivierungen gezeigt. Der Versatz im Valenzband und der entstehende Gradient im Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen entspricht bei $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ etwa dem von $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ (Abbildung 3-23). $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ hat zwar einen deutlich höheren Leitungsbandversatz, aber die numerische Simulation der Zellstrukturen in Abbildung 3-22 zeigt unabhängig von der Materialqualität der Basis eine gleichwertig gute Passivierung für $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ und $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$. Ab einer Barrierenhöhe um 0.5 eV kann durch eine weitere Erhöhung also keine bessere Passivierung mehr erreicht werden. Sollte es gelingen die Diffusionslänge in der Basis zu erhöhen, könnten Untersuchungen zur Rückseitenpassivierung zu neuen Erkenntnissen führen.

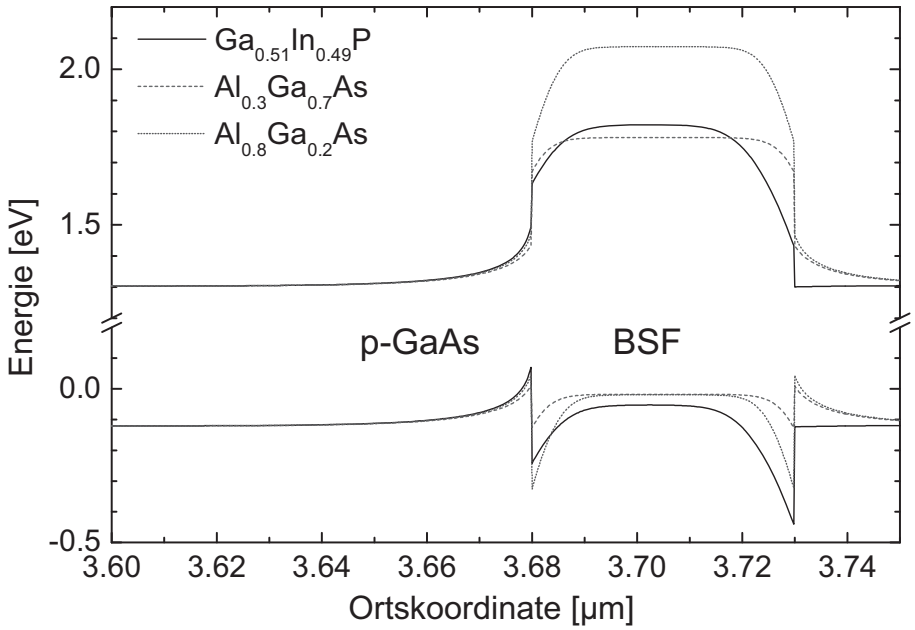


Abbildung 3-23: Ausschnitt des Banddiagramms einer GaAs Zelle mit unterschiedlicher Rückseitenpassivierung (BSF) aus $Ga_{0.51}In_{0.49}P$, $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ und $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$.

3.3.6 Ergebnisse und Anpassung für hohe Konzentrationen

Durch die verbesserte Materialqualität aufgrund des Reaktorumbaus und die verschiedenen Anpassungen der Zellstruktur konnte der Wirkungsgrad der GaAs Einfachsolarzellen von 24.2% [52] auf einen Wert von 26.4% gesteigert werden. Die beste Struktur hat ein transparentes $Al_{0.52}In_{0.48}P$ Fenster, einen 120 nm dicken und $n = 1.4 \times 10^{18}$ cm^{-3} Si-dotierten Emitter, eine 3.5 µm dicke und $p = 9 \times 10^{16}$ cm^{-3} Zn-dotierte Basis mit linearem Gradienten über 1.5µm auf $p = 2 \times 10^{18}$ cm^{-3} und eine $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ Rückseitenpassivierung. Für die Solarzelle ergeben sich eine Kurzschlussstromdichte von 29.8 mA/cm², eine Offene Klemmspannung von 1.03 V und ein Füllfaktor von 86%. Die I-V-Kennlinie ist in Abbildung 3-24 dargestellt.

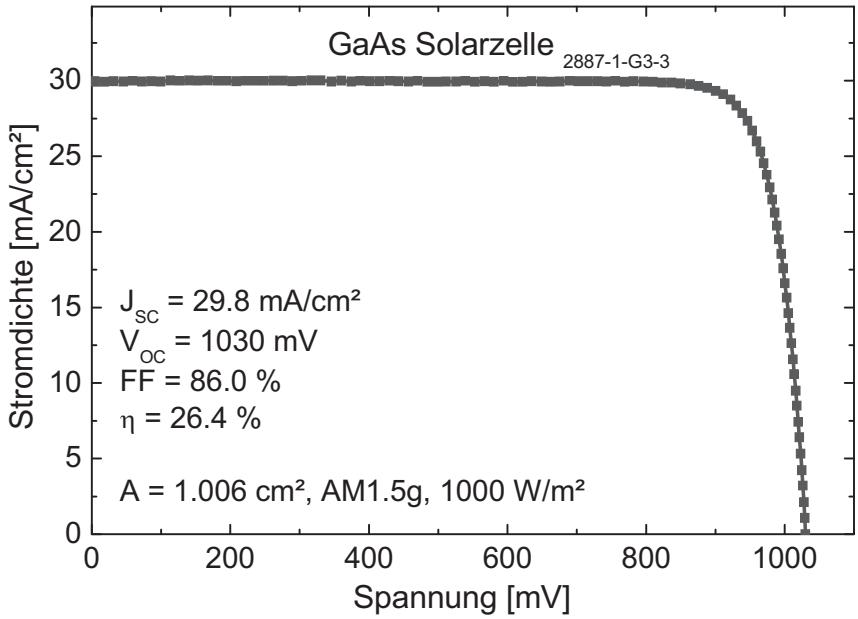


Abbildung 3-24: I-V-Kennlinie der im Rahmen dieser Arbeit optimierten GaAs Solarzelle mit AlInP Fenster und Dotiergradient in der Basis. Unter dem terrestrischen AM1.5g Spektrum erzielt diese Struktur Wirkungsgrade von 26.4%.

Die bisherigen Optimierungen waren für den Einsatz unter dem terrestrischen AM1.5g Spektrum bei 1000 W/m² konzipiert. Unter konzentriertem Licht kann der Wirkungsgrad von Solarzellen noch weiter gesteigert werden, weil nach Gleichung (1.1) die Offene Klemmspannung logarithmisch mit der Konzentration ansteigt. Allerdings spielen dann bisher vernachlässigbare Serienwiderstände in der Struktur eine größere Rolle. Aufgrund der hohen eingestrahlten Lichtleistung (bis zu mehreren 1000 kW/m²) wird ein hoher Photostrom generiert, der in der Solarzelle zu den Metallkontakten fließt. Durch dementsprechend hohe Vorderseitenmetallisierung kann die Zelle für hohe Stromdichten angepasst werden. Allerdings erhöht sich mit dem Metallisierungsgrad auch die Abschattung der Zelle durch das Metall. Für die Metallfinger auf der Vorderseite können Aspektverhältnisse im Bereich von 1 (= Breite/Höhe) realisiert werden. Bei geringer Metallisierung muss die Querleitfähigkeit im Emitter und im Fenster dafür sehr hoch sein. Abbildung 3-25 veranschaulicht, wie der Emitterwiderstand mit der Dotierung sinkt. In umfangreichen Studien zur Optimierung der Vorderseitenmetallisierung [61] wurde ermittelt, dass die höchsten Wirkungsgrade im Bereich von 300 bis 500-facher Lichtkonzentration erreicht werden können. Für Stromdichten, die aus diesen moderaten Konzentrationsfaktoren resultieren, wird der Wirkungsgrad der Zelle noch nicht durch die Querleitfähigkeit des 180 nm

dicken und $n = 1.4 \times 10^{18}$ cm^{-3} dotierten Emitters limitiert. Der Emitterwiderstand ist in Abbildung 3-25 in Abhängigkeit von der Dotierung aufgetragen.
Der Wirkungsgrad der GaAs Einfachsolarzellen konnte unter Konzentration sogar auf einen neuen Weltrekordwert von 28.8% gesteigert werden. Die beste Struktur hat ein verspanntes $Al_{0.38}Ga_{0.18}In_{0.44}P$ Fenster, einen 180 nm dicken und $n = 1.4 \times 10^{18}$ cm^{-3} Si-dotierten Emitter, eine 3500 nm dicke und $p = 9 \times 10^{16}$ cm^{-3} Zn-dotierte Basis und eine $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ Rückseitenpassivierung. Unter einer Sonne (1000 W/m², AM1.5d ASTM G173-03) zeigt die Zelle zwar nur eine Kurzschlussstromdichte von 28.1 mA/cm², eine Offene Klemmspannung von 1.02 V und ein Füllfaktor von 84%. Unter 193-facher Konzentration steigen diese Werte jedoch auf V_{OC} = 1.2 V und FF = 86 % (Abbildung 3-26).

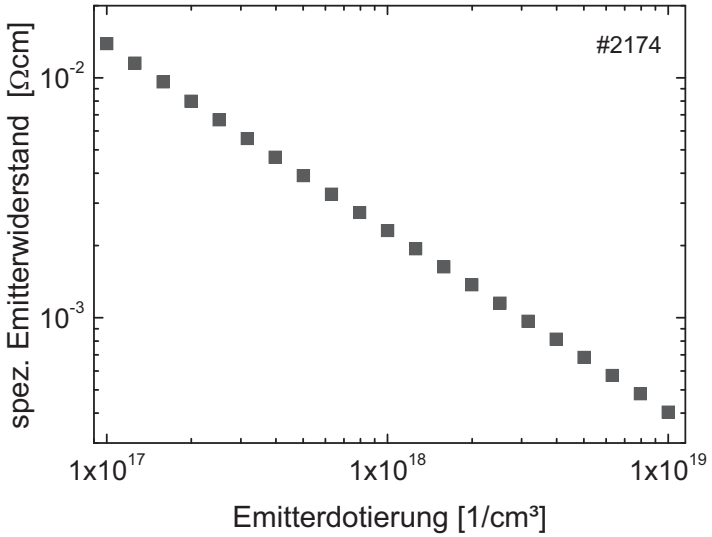


Abbildung 3-25: Simulierte Abhängigkeit des n-GaAs Emitterwiderstands (180 nm dick) in Abhängigkeit von der Dotierung mit Mobilitäten von [54].

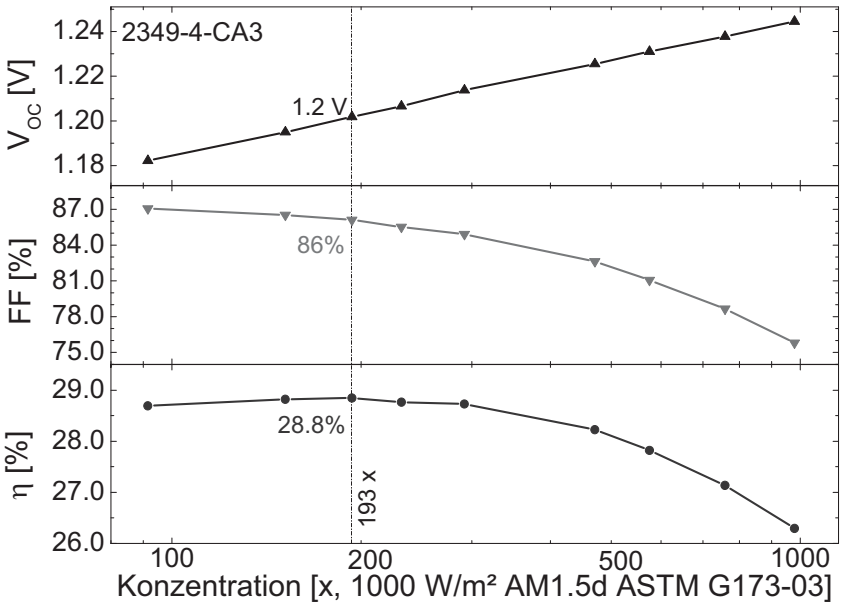


Abbildung 3-26: Offene Klemmspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad der optimierten GaAs Solarzelle mit verspanntem $Al_{0.18}Ga_{0.38}In_{0.44}P$ Fenster in Abhängigkeit von der Lichtkonzentration. Rekordwirkungsgrade [15] über 28.2% (ehemaliger Rekord, [62]) werden zwischen 100 und 470-facher Konzentration erreicht.

3.4 Solarzellen aus Galliumindiumphosphid

$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ ist mit seiner hohen direkten Bandlücke zwischen 1.8 und 1.9 eV nicht als Material für Standard-Einfachsolarzellen geeignet. Aufgrund der geringen Absorption liegt der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad rund 5% (abs.) unter dem einer GaAs Zelle (Abbildung 1-1). Für Spezialanwendungen, wie beispielsweise Fluoreszenzkonzentratoren [10], wurden im Rahmen dieser Arbeit aber GaInP Einfachsolarzellen entwickelt. Vorwiegend werden Solarzellen aus GaInP jedoch als Teilzellen in Mehrfachsolarzellen genutzt. Im Vergleich zum binären Halbleiter GaAs ist $Ga_{1-x}In_xP$ ein ternärer Halbleiter aus einer Mischung von Gallium und Indium auf dem Kationengitter. Ordnungseffekte auf diesem Untergitter beeinflussen die optischen und elektrischen Eigenschaften der Legierung, wie im Folgenden diskutiert wird. Die präzise Simulation von GaInP Solarzellen stellt sich wegen der teils unbekannten und auch schwierig zu bestimmenden Materialparameter im Vergleich zu GaAs als wesentlich komplexer heraus. Im Rahmen der Arbeit wurde die GaInP Zellstruktur deshalb vor allem experimentell untersucht und optimiert. Diese Experimente legen den Grundstein für detaillierte Simulationen.

3.4.1 $CuPt_B$ Ordnungseffekte in GaInP

Für $Ga_{0.50}In_{0.49}P$, das gitterangepasst zu GaAs ist, wurden abhängig von den Wachstumsbedingungen Energiebandlücken von 1.8 eV bis 1.9 eV gemessen. Dies liegt daran, dass GaInP bzgl. der Mischung der Gruppe-III Elemente eine Fernordnung ausbilden kann, die zu einer Reduktion der Bandlücke führt. Solche Ordnungseffekte treten in vielen ternären Verbindungshalbleitern auf, wirken sich aber in $Ga_{0.50}In_{0.5}P$ besonders stark aus [27]. Die Kristallstruktur von perfekt $CuPt_B$ geordnetem $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ besteht aus alternierenden (111) Monolagen von GaP und InP entlang der [-111] Richtung. Diese Ordnung ist im Kristall jedoch thermodynamisch ungünstig [63] und lässt sich durch Ausheizen bei größer 700°C auflösen. Beim Wachstum zwischen 600 und 700°C entsteht auf der Oberfläche eine 2 x 2 Rekonstruktion durch die Bildung von Phosphordimeren [27], wie in Abbildung 3-27 veranschaulicht. Dadurch ist der markierte Gruppe-III Platz direkt unter dem Dimer kompressiv verspannt. Da das Ga-Atom kleiner als das In-Atom ist, wir dieser Platz bevorzugt von Ga besetzt. Betrachtet man das Wachstum vor der abgebildeten Konfiguration, so lag die Wachstumskante noch weiter links und der gepunktet markierte Gruppe-III Gitterplatz war kompressiv verspannt. Setzt man diese Analyse fort, so entsteht die beschriebene $CuPt_B$-Ordnung.

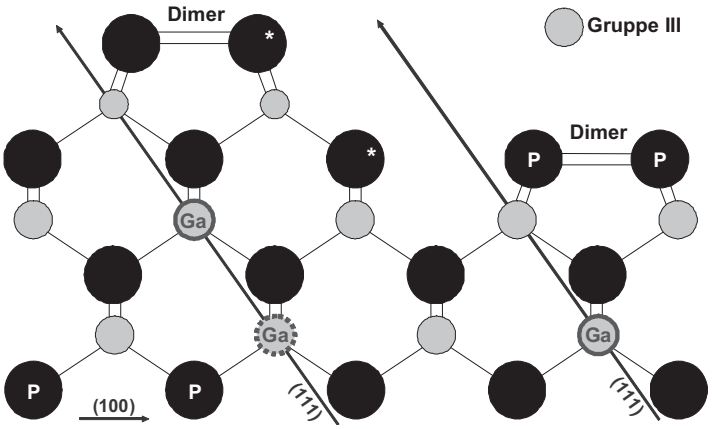


*Abbildung 3-27: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $Ga_{0.5}In_{0.5}P$. Phosphordimere verursachen eine 2 x 2 Rekonstruktion. Markierte Gruppe-III Plätze sind deshalb kompressiv verspannt und werden bevorzugt von Ga besetzt. So entstehen Ga bzw. In Monolagen auf den (111) Ebenen. Die mit * markierten P-Atome werden bevorzugt von Antimon substituiert.*

Um die Bildung von Antiphasendomänen durch Zusammenwachsen verschiedener Kristallordnungen zu unterdrücken, werden GaAs und Ge Substrate mit Verschnitt von etwa 6° in Richtung (111) verwendet. Dadurch bilden sich Stufen an der Oberfläche, die homogenes Wachstum ermöglichen (siehe Abschnitt 2.1.2). Die Art dieser Stufen hat ebenfalls einen starken Einfluss auf diese durch Oberflächendynamik induzierte Fernordnung. Durch Verkippung der (100) Wachstumsoberfläche nach (111)B sind die Oberfläche und die Stufen wie bereits in Abbildung 3-27 gezeigt durch Phosphor terminiert. Die Stufen verlaufen senkrecht zu den Dimeren und die Ordnung von GaInP wird aufgrund von Oberflächenspannungen gefördert. Durch Verkippung nach (111)A sind an einer monoatomaren Stufenflanke vorwiegend Gruppe-III Atome zu finden und die Stufen verlaufen parallel zu den Dimeren. Durch die veränderte Oberflächenrekonstruktion wird die Ordnung unterdrückt. Dies ist in Abbildung 3-28 an der hohen Bandlücke von $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ auf GaAs (100) mit 6° $\rightarrow$ (111)A zu sehen. Bei GaAs Substraten kann also durch den Verschliff gewählt werden, ob die $CuPt_B$ Ordnung ausgeprägt wird oder nicht. Tripelsolarzellen werden allerdings auf Germanium Substraten abgeschieden. Beim einelementige Halbleiter Ge besitzt die um 6° in Richtung (111) verkippte Oberfläche immer die gleiche Struktur. Es kommt deshalb nur auf die Stufenbildung während der Nukleation der ersten binären oder ternären Halbleiterschicht auf dem Ge-Substrat an. Für die Herstellung von Germanium-Solarzellen wird hierfür in der Regel $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ oder $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ verwendet [42]. Unter den in dieser Arbeit verwendeten Wachstumsbedingungen bilden diese Verbindungshalbleiter B-Stufen aus. Eine $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzelle auf Ge tendiert deshalb zu geordnetem Wachstum und somit zu einer niedrigen Bandlücke.

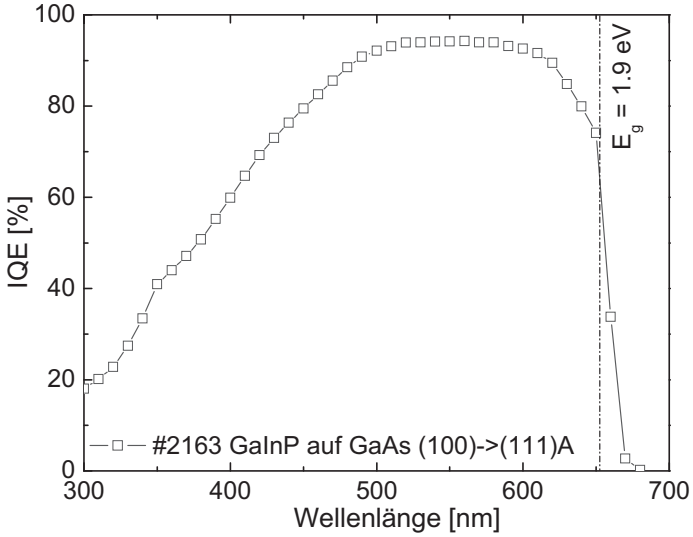


Abbildung 3-28: Interne Quanteneffizienz einer $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ Solarzelle auf einem (100) GaAs Substrat, das 6° in Richtung (111)A verkippt ist. Die Absorptionskante liegt knapp über 650 nm, was etwa 1.9 eV entspricht. Die GaInP Schicht ist somit ungeordnet.

Die Ordnung von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ auf Ge bzw. von $Ga_{0.15}In_{0.49}P$ auf Richtung (111)B verkipptem GaAs kann durch geeignete Wachstumsparameter beeinflusst werden. Schnelle Wachstumsraten erhöhen die Geschwindigkeit der über die Oberfläche wandernden Stufen, an denen die Atome aus der Gasphase bevorzugt eingebaut werden. Auch das Beimengen des oberflächenaktiven Atoms Tellur erhöht die Stufengeschwindigkeit auf der Wachstumsoberfläche [63]. Dadurch bleibt schlicht nicht mehr genügend Zeit für die Ga und In Atome, sich so umzuordnen, dass eine Fernordnung entsteht. Die Oberflächenkinetik unterdrückt also bei hohen Wachstumsraten oder durch Beimischen von Te das Ausbilden einer Fernordnung. Allerdings wird die Wachstumsrate im verwendeten MOVPE Reaktor durch den Partialdruck von TMIn limitiert [26].

Trotz zweier paralleler TMIn-Quellen kann die Rate nicht über 3 µm/h gesteigert werden und abgeschiedenes $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ auf Ge ist geordnet. Tellur ist nicht nur oberflächenaktiv, sondern baut sich auch in den GaInP Kristall ein. Dabei erzeugt Te eine n-Dotierung, weshalb es nicht für die p-dotierte Basis einer GaInP Solarzelle eingesetzt werden kann. Deshalb werden andere oberflächenaktive Stoffe (Surfactants) eingesetzt, die sich auf der Oberfläche anreichern und dort in die kinetischen Prozesse eingreifen, aber nur geringfügig in den Kristall eingebaut werden. Neben Bismuth (Bi) wurde in der Literatur vor allem Antimon (Sb) als isoelektrischer Surfactant identifiziert. Ab-initio Rechnungen [64] zeigen, dass sich die großen Sb-Atome kaum auf den ebenen Terrassen der Oberfläche einbauen, sondern bevorzugt P-Atome an den Stufen substituieren (in Abbildung 3-27 mit * markiert). Die verschiedenen Stufenarten mit Phosphor- und Antimonkonfiguration ändern die Ordnungsrichtung innerhalb weniger Nanometer zufällig und verhindern damit das Ausbilden einer Fernordnung. Das Wachstum von GaInP mit TMSb wird im Folgenden diskutiert.
Da die Basis der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ -Teilzelle mit etwa 1 x $10^{17}cm^{-3}$ p-dotiert ist, wurde auch hier eine mit Zn dotierte $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Schicht untersucht. Bereits sehr kleine Mengen von etwa 2% TMSb zum Gruppe-III-Fluss bzw. nur 0.05% TMSb zum Phosphin Fluss resultieren in einer Bandlücke von 1.89 eV, was nahezu vollständig ungeordnetem $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ entspricht (Abbildung 3-29). TMSb auf der GaInP Oberfläche erhöht jedoch zusätzlich den Zn-Einbau (siehe Abbildung 2-7), weshalb der DMZn Fluss entsprechend angepasst werden muss.

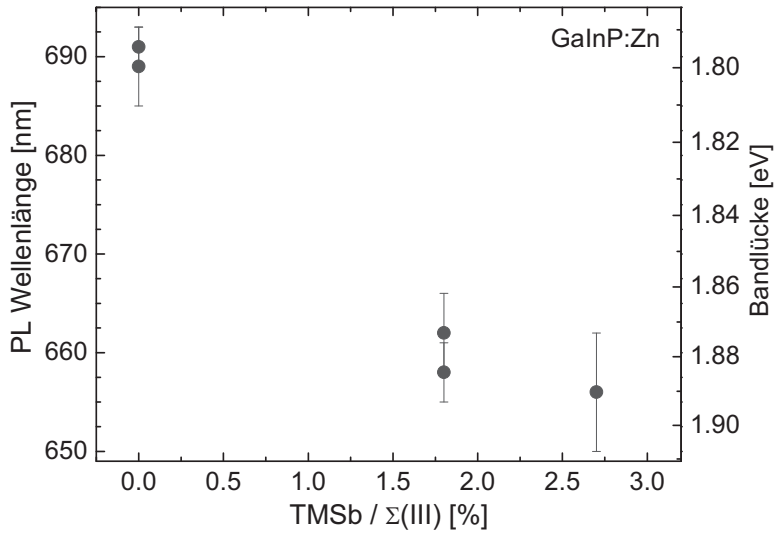


Abbildung 3-29: Raumtemperatur Photolumineszenz von $Ga_{0.5}In_{0.5}P$:Zn Proben in Abhängigkeit vom TMSb- zu Gruppe-III-Fluss. Der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung von PL-Karten über die Wafer. Kleine Mengen TMSb lösen die $CuPt_B$-Ordnung nahezu vollständig auf.

In weiteren Untersuchungen wurden verschieden dotierte $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Schichten auf Ge Substraten abgeschieden und mittels Ellipsometrie genauer charakterisiert [65]. Daraus wurde der Einfluss von TMSb in Kombination mit den Dotierstoffen Si, Te und Zn auf die Bandlücke und den Absorptionskoeffizienten von $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ bestimmt. Aufgrund der Beeinflussung des Indium-Einbaus durch die verschiedenen Dotierstoffe und TMSb wurde der TMIn Fluss so angepasst, dass die Gitteranpassung zum Substrat gewährleistet ist. Der Ga-Gehalt der $Ga_xIn_{1-x}P$ Proben wurde durch Röntgenmessungen (XRD) bestimmt und liegt für alle Proben nahezu konstant bei 0.516 ± 0.006 (Tabelle 3-4). Nach [6] wurde aus der Komposition die Bandlücke der Schichten berechnet und außerdem analog zu Abbildung 3-29 mittels Raumtemperatur Photolumineszenz gemessen. Während sich die beiden Werte (Tabelle 3-4) für die mit Si oder Zn dotierten GaInP Schichten sehr gut reproduzieren, besitzen die mit TMSb abgeschiedenen oder

mit Te dotierten Schichten aufgrund der reduzierten Fernordnung eine deutlich höhere gemessene Bandlücke als aus der Komposition erwartet. Es ist also ausgeschlossen, dass die im Folgenden diskutierten Unterschiede in der Absorption zwischen den verschiedenen GaInP Proben durch Variation in der Komposition verursacht werden.

$Ga_xIn_{1-x}P$ Dotierung	**XRD** x	Bandlücke [nm]	**PL** Bandlücke [nm]	**Ellipsometrie** Bandlücke [nm]
Zn	0.510	706 ± 3	690 ± 30	700 ± 3
Si	0.513	704 ± 3	690 ± 30	700 ± 3
Zn+Sb	0.523	699 ± 3	665 ± 30	670 ± 3
Si+Sb	0.524	699 ± 3	665 ± 30	670 ± 3
Te	0.511	705 ± 3	645 ± 30	645 ± 3

Tabelle 3-4: Die Bandlückenenergie von GaInP wurde mithilfe von Photolumineszenz und Ellipsometrie gemessen. Zudem wurde aus Röntgenmessungen die genaue Komposition der $Ga_xIn_{1-x}P$ Proben bestimmt, um auszuschließen, dass die Bandlückendifferenz der verschiedenen Proben allein durch Kompositionsabweichungen von GaInP verursacht wird.

Die ellipsometrisch ermittelten Werte für die Bandlücke passen sehr gut zu den Werten aus der Photolumineszenz Messung (Tabelle 3-4). Der gemessene Absorptionskoeffizient für Wellenlängen zwischen 250 und 700 nm ist in Abbildung 3-30 gezeigt. Wie erwartet, erhöht sich die Bandlücke für mit Zn oder mit Si dotiertes $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ durch die Zugabe von TMSb während des Wachstums wegen der Unterdrückung der $CuPt_B$ Ordnung. Für Wellenlängen unter 600 nm ändert sich wenig an der Absorption. Wie oben erklärt, führt auch die n-Dotierung mit Tellur (DETe) zu einer Erhöhung der Bandlücke. Abbildung 3-30 veranschaulicht außerdem, dass Tellur die Fernordnung sogar noch effizienter als das Wachstum mit TMSb unterdrückt. Allerdings baut sich Te in GaInP ein und sorgt für eine n-Dotierung. Außerdem steigert die Te-Dotierung die Absorption im Bereich zwischen 450 und 600 nm leicht.

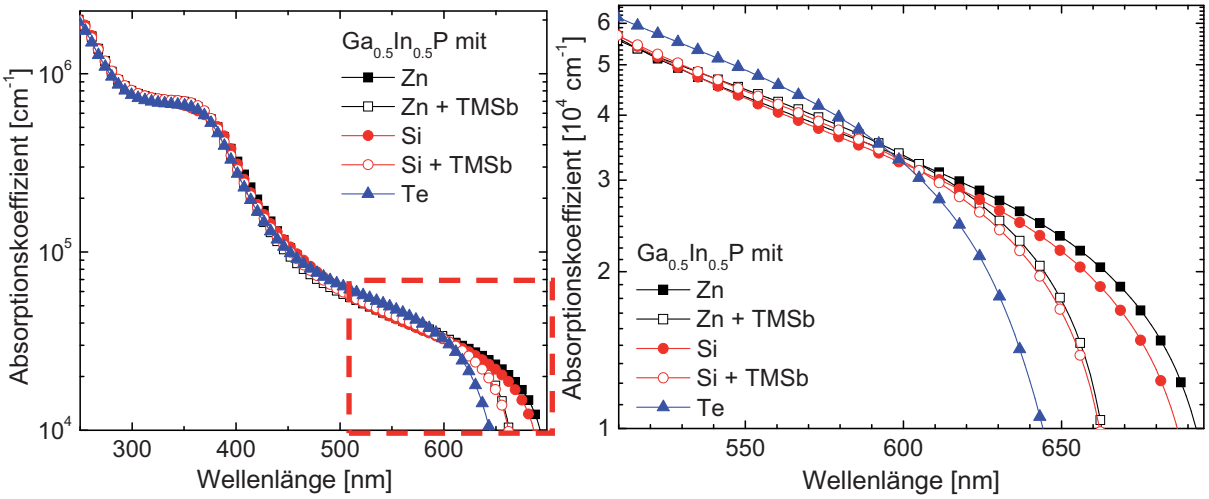


Abbildung 3-30: Mittels Ellipsometrie bestimmte Absorptionskonstanten [65] für unterschiedlich dotierte $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Schichten (links) und Zoom auf die Absorptionskante (rechts). Durch Wachstum mit TMSb erhöht sich die Bandlücke. Die Dotierung mit Tellur (DETe) erhöht die Bandkante sogar noch stärker.

Zwar wurden auch Versuche gemacht, den Emitter mittels Te zu dotieren. Allerdings hatte dies kaum Auswirkung auf die Quanteneffizienz oder die I-V Parameter der Solarzelle. Hingegen zeigt die Quanteneffizienz von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzellen, deren $Ga_{0.50}In_{0.50}P$:Zn Basis mit oder ohne TMSb gewachsen sind, das erwartete Verhalten. Links in Abbildung 3-31 verschiebt sich die Bandlücke von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$:Zn durch Einleiten von TMSb um etwa 90 meV. Oberhalb der Bandlücke verändert sich die IQE kaum, was die vergleichbaren Absorptionseigenschaften aus Abbildung 3-30 bestätigt. Dunkelstrom Messungen an der Zelle zeigen, dass der Rekombinationsstrom trotz der höheren Bandlücke nur wenig sinkt. Dies spiegelt sich auch in der nur 30 mV gesteigerten Offenen Klemmspannung wieder, wie in den I-V-Kennlinien rechts in Abbildung 3-31 zu sehen. Die Bandlücke und die Offene Klemmspannung von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Solarzellen auf Ge Substraten kann also durch Einleiten von TMSb erhöht werden. Der Kurzschlussstrom nimmt aufgrund der geringeren Absorption durch die höhere Bandlücke ab.

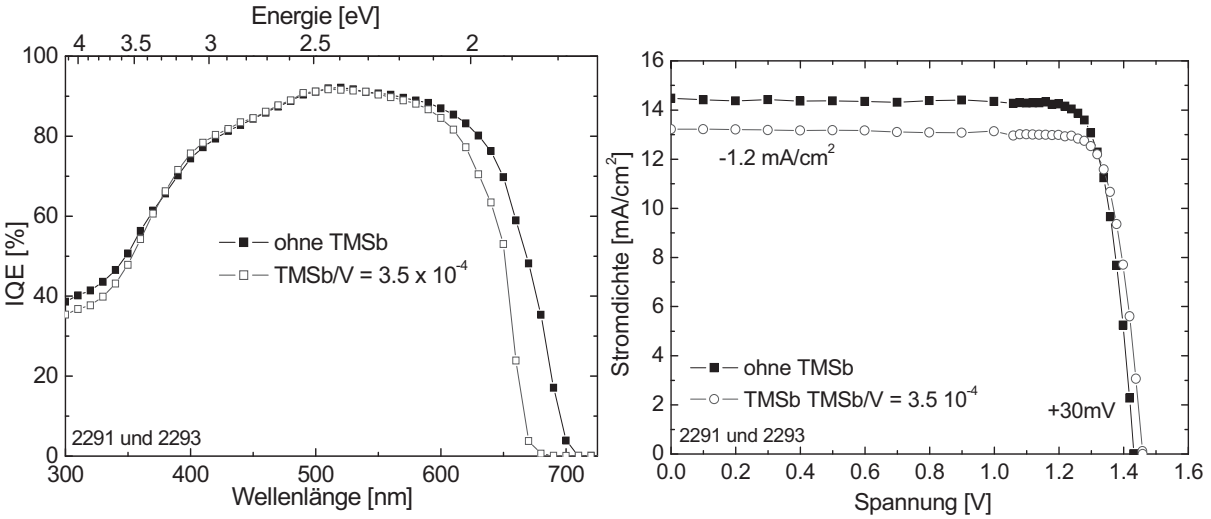


Abbildung 3-31: TMSb löst die $CuPt_B$-Ordnung in GaInP auf und verschiebt die Bandlücke wie in der IQE zweier $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Zellen links zu sehen ist, von 1.80 auf 1.89 eV. Der Strom der GaInP Teilzelle nimmt dadurch ab und die Offene Klemmspannung nimmt um 30 mV zu (rechts).

In gitterangepassten Tripelsolarzellen aus $Ga_{0.50}In_{0.50}P$, $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ und Ge sind die unter dem AM1.5d Spektrum generierten Stromdichten der Teilzellen stark unterschiedlich. Absorbiert jede Teilzelle das gesamte Licht ihres Spektralbereichs ist die GaInAs Mittelzelle stromlimitierend. Die $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Oberzelle erhält mehr Licht und produziert etwa 11% mehr Strom als die $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Zelle. Dies kann durch Reduktion der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Zelldicke und damit erreichbare Teiltransparenz ausgeglichen werden. Die Ge Unterzelle bekommt allerdings so viel Licht, dass sie etwa den doppelten Strom generiert, wie die beiden anderen Teilzellen. Abbildung 3-32 zeigt die theoretische Wirkungsgradgrenze (AM1.5d, 500 kW/m², T=25°C) einer auf Ge basierenden Tripelsolarzelle in Abhängigkeit von der Bandlücke der Ober- und Mittelzelle. Für gitterangepasste Tripelzellen mit einer Mittelzelle aus $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ (E_g=1.41 eV) ist zu beobachten, dass der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad mit steigender Bandlücke der Oberzelle bis ca. 1.93 eV ansteigt. Dies liegt an der zunehmenden Spannung der Oberzelle bei Erhöhung der Bandlücke. Anstatt die $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzelle also durch eine reduzierte Dicke teiltransparent zu gestalten, sollte die Bandlücke bei voller Dicke auf 1.93 eV angehoben werden. Jenseits von 1.93 eV sinkt der Wirkungsgrad wieder, da die Oberzelle dann zu wenig Licht absorbieren kann und der Strom dieser Teilzelle und somit auch der gesamten Tripelsolarzelle entsprechend abfällt. Die Bandlücke von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ kann wie oben erklärt durch Einstellen des $CuPt_B$ Ordnungsgrades zwischen 1.8 und 1.9 eV variiert werden, ohne die Gitter-

anpassung zu stören. Nach den Berechnungen in Abbildung 3-32 sollte ungeordnetes $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ mit hoher Bandlücke eingesetzt werden. Dadurch kann der Wirkungsgrad um etwa 1% (abs.) gesteigert werden.

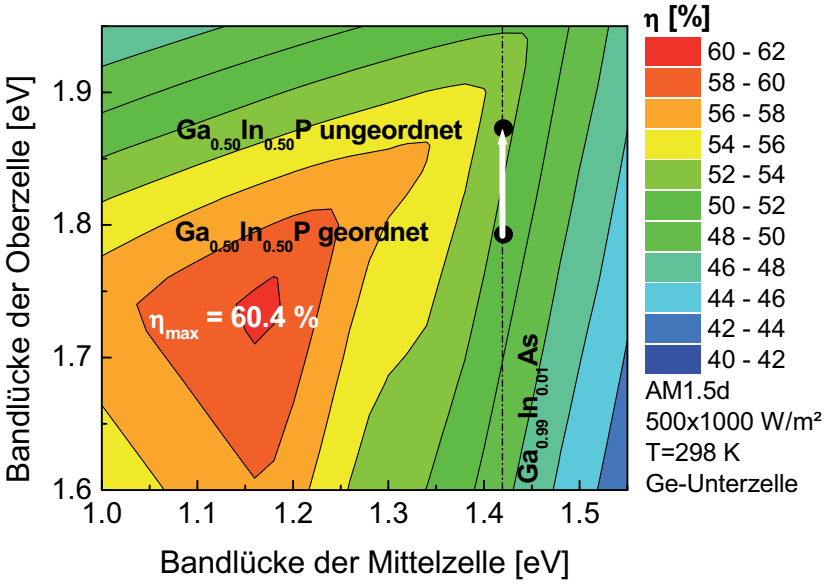


Abbildung 3-32: Wirkungsgradgrenze (AM1.5d, 500 kW/m² T=25°C) einer Tripelsolarzelle in Abhängigkeit der Bandlücke der Ober- und Mittelzelle. Ge mit einer Bandlücke von 0.66 eV ist als Unterzelle angenommen. Die Rechnungen wurden mit dem Programm EtaOpt [66] von S.P. Philipps durchgeführt, wobei die Teilzellen für bessere Stromanpassung teiltransparent sein können. Die Bandlücke von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ kann je nach Ordnungsgrad zwischen 1.80 eV und 1.89 eV liegen. Der theoretische Wirkungsgrad steigt dadurch um 1.1% absolut.

3.4.2 Dicke und Dotierung der Basis und des Emitters

Die GaInP Teilzelle einer $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ /$Ga_{0.99}In_{0.01}As$/Ge Tripelzelle ist in der Regel teiltransparent, damit sie stromangepasst zur GaInAs Teilzelle ist (siehe Kapitel 5). Durch die geringere Dicke der Basis darf die Diffusionslänge der Elektronen somit kürzer sein als bei den in Abschnitt 3.3 diskutierten GaAs Einfachzellen. Um den Einfluss von Basisdicke und –dotierung zu untersuchen, wurden verschiedene Variationen dieser Parameter experimentell untersucht. Die interne Quanteneffizienz in Abbildung 3-33 kann durch eine Erhöhung der Basisdicke von 670 nm auf 770 nm deutlich gesteigert werden. I-V-Messungen zeigen dementsprechend einen Anstieg des Kurzschlussstromes um 0.6 mA/cm² jedoch auch einem Abfall in der Offenen Klemmspannung um 50 mV. Für eine 770 nm dicke Basis ist die Elektronen-Diffusionslänge also bereits zu kurz und limitiert die Zelle. Dies zeigt sich auch bei einer Halbierung der Basisdotierung in der EQE. Durch die niedrigere Dotierung vergrößert sich die effektive Diffusionslänge der Elektronen und es gelangen mehr Ladungsträger aus dem hinteren Bereich der Basis zum p-n-Übergang. Die IQE nimmt in diesem Bereich zu und der Kurzschlussstrom erhöht sich um weitere 0.1 mA/cm². Die Offene Klemmspannung sinkt aufgrund der geringeren Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus um 40 mV. Der Wirkungsgrad der Zelle ändert sich bei der durchgeführten Dicken- und Dotierungsvariation aber nicht signifikant.
Der Emitter der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzelle ist mit 120 nm und einer Dotierung von $n = 2 \times 10^{18}\ cm^{-3}$ nicht optimal eingestellt. Die Quanteneffizienz lässt sich durch einen 180 nm dicken Emitter im Kurzwelligen noch leicht steigern (Abbildung 3-34). Die Diffusionslänge limitiert im n-$Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Emitter also noch nicht. Analog könnte deshalb bei dünnerem Emitter die Spannung der Zelle durch eine erhöhte Emitterdotierung vergrößert werden.

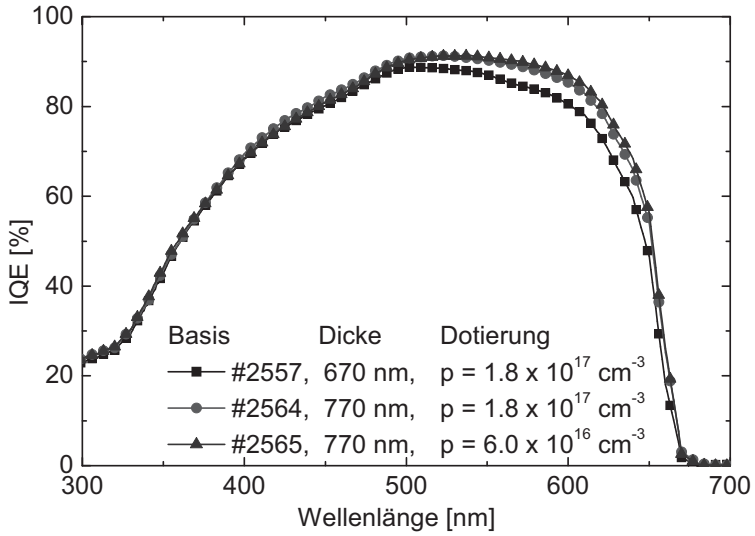


Abbildung 3-33: Interne Quanteneffizienz von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzellen mit unterschiedlicher Basiskonfiguration. Durch eine dickere Basis kann die IQE gesteigert werden, aber auch durch die Reduktion der Dotierung in der Basis. Die Emitterdicke wurde konstant bei 120 nm gehalten.

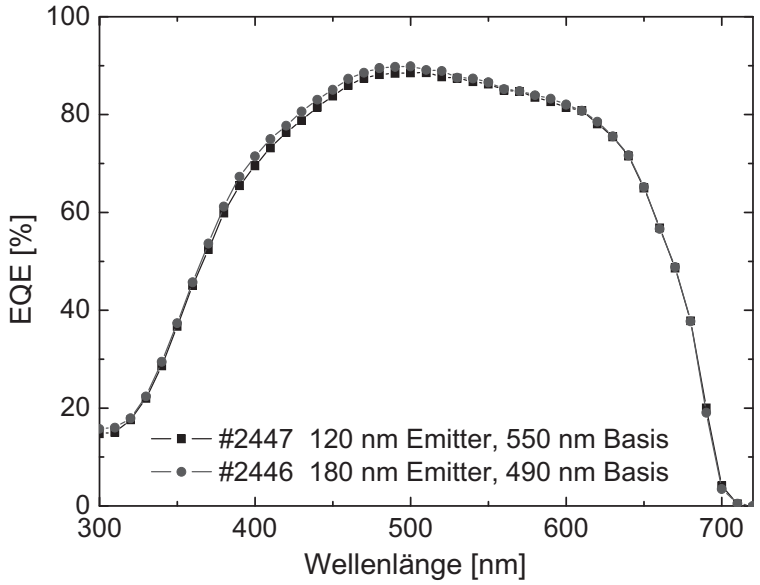


Abbildung 3-34: Externe Quanteneffizienz von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzellen mit 120 nm dickem bzw. 180 nm dickem Emitter. Bei einer Dotierung von $n = 2 \times 10^{18}$ cm^{-3} kann die EQE durch den dickeren Emitter im Bereich unter 500 nm noch leicht gesteigert werden.

3.4.3 Passivierung der Rückseite

Die Passivierungseigenschaften verschiedener Materialien auf der Rückseite der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzelle wurden untersucht. Vorteilhaft ist dabei eine Passivierung, die von den Löchern leicht überquert werden kann und die Elektronen (Minoritäten) in Richtung Emitter lenkt. Naheliegend ist hierbei die Verwendung von p-AlGaInP aufgrund des geringen Valenzband- und hohen Leitungsbandversatzes zu GaInP (Abbildung 3-8). Der Al-Gehalt hat zudem nur sehr geringen Einfluss auf die Gitterkonstante des Materials. Deshalb kann $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ nahezu gitterangepasst auf Ge abgeschieden werden. Die Bandlücke von $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ ist bis etwa 47% Al direkt und steigt mit dem Aluminiumgehalt an. Für höhere Al-Gehalte ist sie indirekt und bleibt nahezu konstant. Sehr gute Solarzellenergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit mit

$(Al_{0.35}Ga_{0.65})_{0.5}In_{0.5}P$ erzielt. Aufgrund des enthaltenen Aluminiums hat AlGaInP eine erhöhte Affinität zu Sauerstoff, was zur Bildung von tiefen Störstellen an der zu passivierenden Rückseite führen kann. Durch Einfügen einer hochdotierten p- $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Zwischenschicht können Ladungsträger von solchen Defekten fern gehalten werden. Abbildung 3-35 zeigt die Bandstruktur des Übergangs zwischen GaInP und der Rückseitenpassivierung. Durch die zweistufige Passivierung verschiebt sich die Leitungsbandkante bereits vor dem Heteroübergang leicht, was zu einem Gradienten im Fermi-Niveau in Richtung Basis führt. Der Großteil der Elektronen erreicht den Heteroübergang also gar nicht mehr. Experimentell konnte kein Unterschied zwischen der einstufigen Passivierung und der zweistufigen gemessen werden. Dies liegt vermutlich daran, dass der Al-Gehalt nur bei insgesamt 17.5% liegt und die Grenzfläche zur Basis eine relativ geringe Grenzflächenrekombination aufweist. Die Verwendung von AlGaAs ist wegen des Umschaltens zwischen Arseniden und Phosphiden für die Grenzfläche von Nachteil. Zwar hat $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ etwa die gleiche Bandlücke von 2.1 eV wie das verwendete $(Al_{0.35}Ga_{0.65})_{0.5}In_{0.5}P$. Der Versatz zu den Bandkanten von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ ist jedoch ungünstiger und bei den verwendeten Dotierungen 10^{18} cm^{-3} bildet sich sogar ein Potentialtopf für Minoritäten an der Grenzfläche aus, der zu erhöhter Rekombination führt (Abbildung 3-35). Außerdem entsteht eine Potentialbarriere für Majoritäten, die beim Überqueren einen Spannungsverlust bzw. seriellen Widerstand verursachen. Das $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ müsste über 10^{19} cm^{-3} p-dotiert werden, um diese Nachteile zu mindern (Abbildung 3-35).

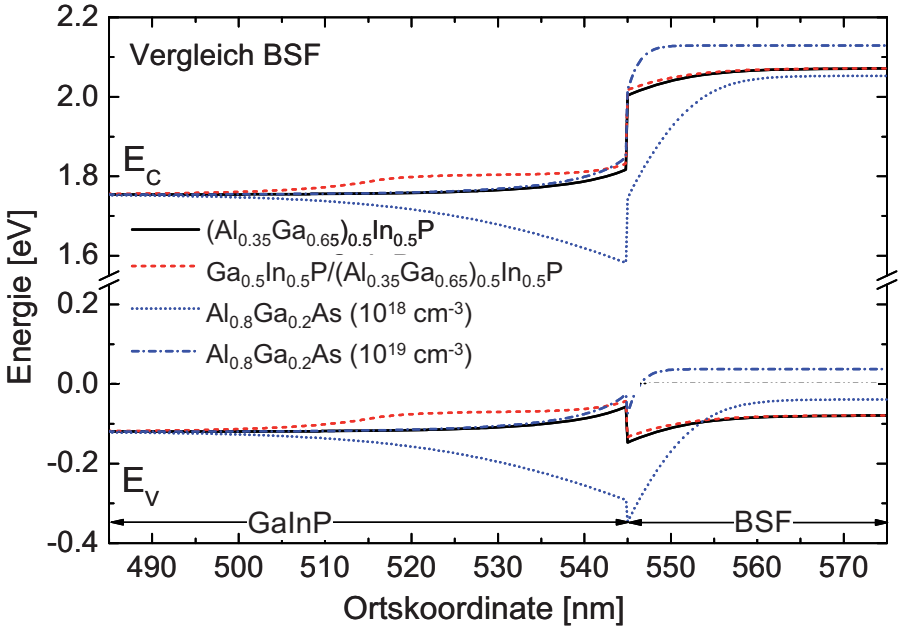


Abbildung 3-35: Ausschnitt des Banddiagramms von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Zellen mit unterschiedlicher Rückseitenpassivierung (BSF). Mit $(Al_{0.35}Ga_{0.65})_{0.5}In_{0.5}P$ wird eine gute Passivierung erzielt. Eine 30 nm dicke vorgelagerte hochdotierte GaInP Schicht erhöht den Gradienten im Leitungsband. Die Verwendung von $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ mit ähnlicher Bandlücke und Dotierung wie beim verwendeten AlGaInP führt zu einer Potentialbarriere für die Majoritäten (Löcher) und einem Potentialtopf für Minoritäten (Elektronen). Erst durch eine auf $10^{19}cm^{-3}$ erhöhte Dotierung wird dies verhindert.

In Experimenten zur Rückseitenpassivierung konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Passivierungsschichten festgestellt werden. Die Quanteneffizienzen der untersuchten Konfigurationen aus in Abbildung 3-36 liegen alle im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander. Auch in den offenen Klemmspannungen wurden keine signifikanten Unterschiede gemessen.

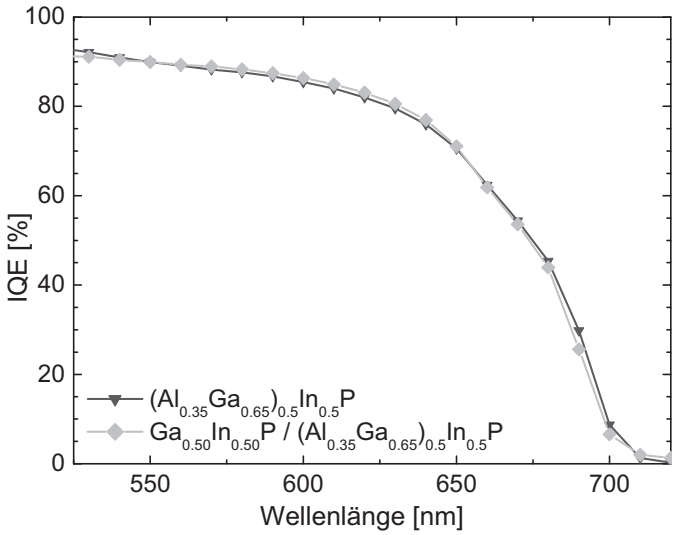


Abbildung 3-36: Vergleich der internen Quanteneffizienz von $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzellen mit Rückseitenfeldern aus $(Al_{0.35}Ga_{0.65})_{0.5}In_{0.5}P$ bzw einer zweistufigen GaInP/AlGaInP Struktur.

3.4.4 Wahl des Fenstermaterials

Die Passivierung der Vorderseite einer Solarzelle muss zusätzlich eine hohe Transparenz aufweisen. Dies wird durch Halbleiter mit einer hohen direkten Bandlückenenergie erreicht. Die indirekte Bandlücke kann bei den eingesetzten sehr dünnen Schichten von 20 bis 50 nm aufgrund der geringen Absorption vernachlässigt werden. Die Grenzfläche von GaInP zu einem Arsenid, wie AlGaAs, ist durch Indiumsegregation während der Epitaxie anfällig für Defektbildung oder die Entstehung von unbeabsichtigten Legierungen, wie AlGaInAs. Aufgrund der höheren erreichbaren Bandlücken wurden anstelle von AlGaInP (wie beispielsweise bei der GaAs Zelle) zur Passivierung verschiedene $Al_xIn_{1-x}P$ Schichten untersucht. AlInP ist bei einem Al-Gehalt von etwa 53% gitterangepasst zu Germanium. Bis zu einem Al-Gehalt von 48% besitzt dieser ternäre Halbleiter eine direkte Bandlücke, danach eine indirekte (Abbildung 3-37). AlInP gitterangepasst zu Ge ist also bereits indirekt. Die direkte Bandlücke steigt mit dem Al-Gehalt weiter auf über 3.5 eV an. Allerdings reduziert sich die Gitterkonstante dabei um etwa 35%.

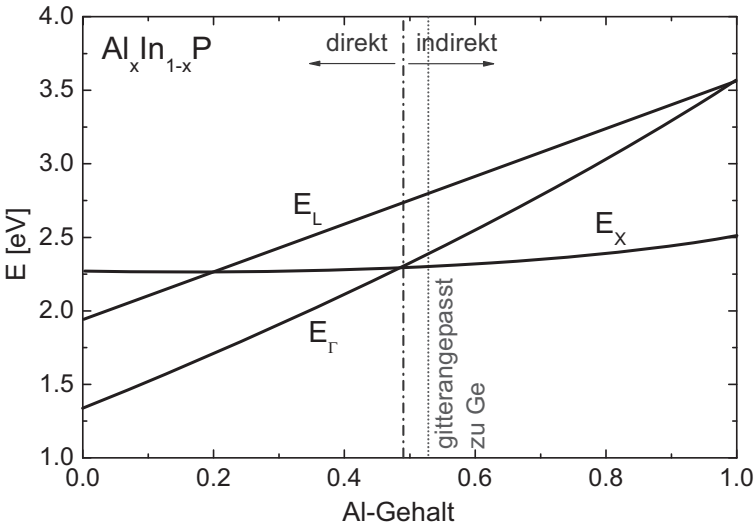


Abbildung 3-37: Minima im Bandabstand von AlInP mit unterschiedlichem Al-Gehalt. AlInP ist bei einem Al-Gehalt von etwa 53% gitterangepasst zu Ge und damit bereits indirekt (X-Minimum) [67].

Das Ziel der Experimente war, soviel Al wie möglich in die Schicht einzubauen, ohne die Bildung von Kristalldefekten aufgrund von Spannungsrelaxation zu induzieren. Dazu wurde in mehreren Schritten der Al-Gehalt erhöht. Bis etwa 63% Al konnte die EQE der Zelle durch die reduzierte Absorption des Fensters erhöht werden.
Allerdings werden mehr und mehr Fehlpassungsversetzungen, vor allem in der darauf folgenden GaAs Deckschicht generiert. Defekte in der Deckschicht sind vernachlässigbar, weil sich dort keine Minoritätsladungsträger befinden. Bei einem In-Gehalt von mehr als 63% wird die Oberfläche rau. Der Effekt des optimierten AlInP Fensters auf die Quanteneffizienz der Zelle ist in Abbildung 3-38 gezeigt. Die indirekte Absorption des Fensters beginnt unabhängig vom Al-Gehalt bei etwa 540 nm und ist in der IQE nicht zu erkennen. Die direkte Absorptionskante des Fensters verschiebt sich mit dem Al-Gehalt um etwa 40 nm bzw. um knapp 20 meV zu höheren Energien. Dadurch ist das Fenster transparenter und die Zelle erhält mehr Licht.

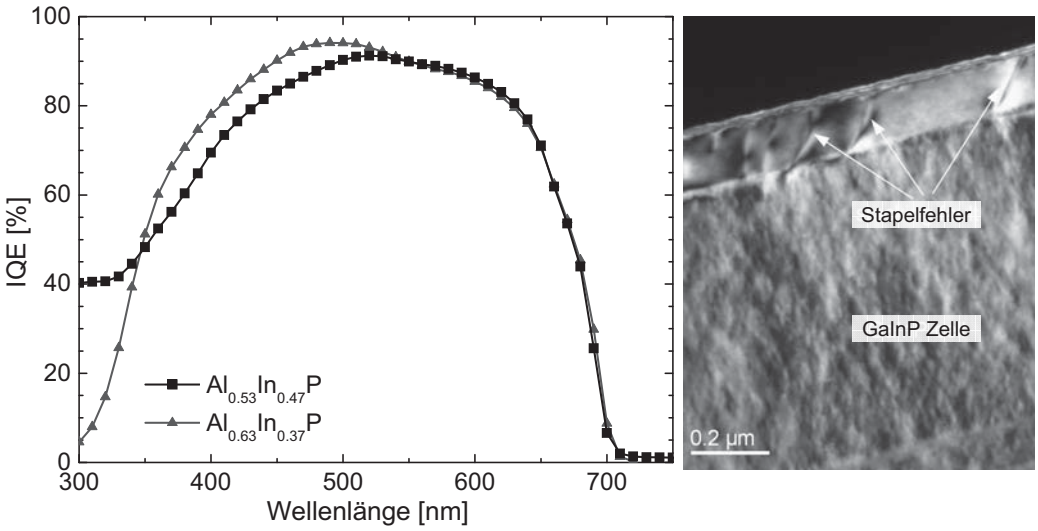


Abbildung 3-38: Interne Quanteneffizienz zweier GaInP Teilzellen mit AlInP Fenster (links). Ein erhöhter Al-Gehalt reduziert die Absorption des Fensters ohne die Solarzelle durch Verspannungen zu degradieren. Die Abweichungen bei Wellenlängen unter 350 nm resultieren aus unterschiedlichen Anti-Reflex-Beschichtungen. Rechts ist ein TEM-Querschnitt der GaInP Zelle gezeigt. Verspannungen durch das gitterfehlangepasste Fenster werden teilweise durch Generation von Stapelfehlern in der Deckschicht relaxiert.

3.5 Bewertung von Einfachsolarzellen

In den vorigen Abschnitten wurden Solarzellen aus GaAs bzw. aus $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ untersucht und optimiert. Für die Entwicklung von Einfachsolarzellen ist es wichtig, nicht nur Zellen aus demselben Halbleitermaterial miteinander vergleichen zu können, sondern auch Solarzellen verschiedener Bandlücke. Hierfür erweist sich die Differenz aus Bandlücke E_g und Offener Klemmspannung V_{OC} als geeigneter Parameter. Die Offene Klemmspannung ergibt sich nach dem Modell in Abschnitt 3.2 in guter Näherung aus dem Logarithmus des Verhältnisses von Photostrom J_{photo} zu Rekombinationsstrom J_{01} [46]

$$E_g/q - V_{OC} = E_g/q - \frac{kT}{q}\ln\left(\frac{J_{photo}}{J_{01}}+1\right). \tag{3.6}$$

Für eine ideale Solarzelle muss nur strahlende Rekombination der Ladungsträger in Emitter bzw. Basis als Verlustmechanismus berücksichtigt werden. Der Rekombinationsstrom im strahlenden Limit in Abhängigkeit der Temperatur und der Bandlücke [53] ist gegeben durch

$$J_{01} = -\frac{2q}{h^3c^2}\pi\left(n_{oben}^2 - n_{unten}^2\right)\left(2k_B{}^2T^2 + 2k_BE_gT + E_g^2\right)e^{-E_g/k_BT}. \tag{3.7}$$

n_{oben} und n_{unten} sind dabei die Brechungsindizes der umliegenden Schichten und werden auf 1 für Luft und auf 3.5 für Halbleiter gesetzt. Weiterhin wird eine ideale externe Quanteneffizienz von 1 über der Bandlücke angenommen. Somit kann Gleichung (3.6) gelöst werden. Dies ist in Abbildung 3-39 für das AM1.5g Spektrum als durchgezogene Linie gezeigt. Für kleinere Bandlücken überwiegen die Spannungsverluste aufgrund von strahlender Rekombination die Spannungsgewinne durch den erhöhten Photostrom immer stärker. Das Verhältnis V_{OC}/E_g fällt für kleine E_g also immer stärker ab. Für große Bandlücken reduziert sich die strahlende Rekombination und V_{OC}/E_g steigt an.
Für den experimentellen Vergleich von Solarzellen aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien ist der Abstand des gemessenen E_g/q-V_{OC} zum theoretischen Wert aus Gleichung (3.6) relevant. In Abbildung 3-39 sind deshalb auch verschiedene experimentell erreichte Ergebnisse als Punkte eingezeichnet. Für indirekte Halbleitermaterialien, wie Ge oder Si, kann der berechnete Wert nicht erreicht werden. Die Offene Klemmspannung wird bei diesen Solarzellen aufgrund der langen strahlenden Lebensdauer der Ladungsträger vor Allem durch Auger-Rekombination limitiert. Dies ist in der Berechnung nicht berücksichtigt. Für direkte Halbleitermaterialien, die in dieser Arbeit untersucht wurden, kann Auger-Rekombination vernachlässigt werden. An den experimentell erreichten Ergebnissen für Solarzellen aus direkten Halbleiterverbindungen sieht man, dass für einige Solarzellentypen noch erhebliches Optimierungspotential besteht.
Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten GaAs Solarzellen liegen mit 48 mV Abstand bereits sehr nahe am theoretischen Limit. Dennoch können diese Zellen durch eine reduzierte SRH-Rekombination in Basis und Emitter weiter verbessert werden (siehe Abschnitt 3.3). Zur Gitteranpassung beim Wachstum der Solarzelle auf Ge-Substraten bzw. zum Absenken der Bandlücke in metamorphen Solarzellenstrukturen wird dem GaAs beispielsweise Indium beigemischt. Für die besten $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Solarzellen verdoppelt sich der Abstand vom Optimum im Vergleich zu GaAs auf 80 mV. Die Solarzelle aus $CuPt_B$ geordnetem $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ (siehe Abschnitt 3.4.1) liegt dem theoretischen Limit mit nur 33 mV Abstand am Nächsten. Allerdings waren diese Zellen nicht auf hohe Ströme ausgelegt (reduzierte Dicke) und werden somit in diesem Vergleich überschätzt. Wird die Fernordnung in $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ durch oberflächenaktives TMSb aufgelöst, so

werden nur noch geringere Offene Klemmspannungen erzielt und der Abstand vom Optimum verdoppelt sich auf 60 mV. Analog zu $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Solarzellen haben hoch In-haltige $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Solarzellen (ungeordnet), wie sie in metamorphen Strukturen eingesetzt werden, die schlechteste Offene Klemmspannung. Hier ist das Optimierungspotential sehr groß, da V_{OC} theoretisch noch um 200 mV (18%) gesteigert werden kann.
Komplexere Solarzellenstrukturen lassen sich durch diese Analyse allerdings nur begrenzt beurteilen. Bei Mehrfachsolarzellen können die einzelnen Teilzellen bewertet und dann näherungsweise auf die Gesamtzelle geschlossen werden. Im folgenden Abschnitt werden Solarzellen mit Quantenstrukturen diskutiert, die sich der Bewertung durch das vorgestellte Kriterium entziehen, da andere Rekombinationsmechanismen zum Zuge kommen.

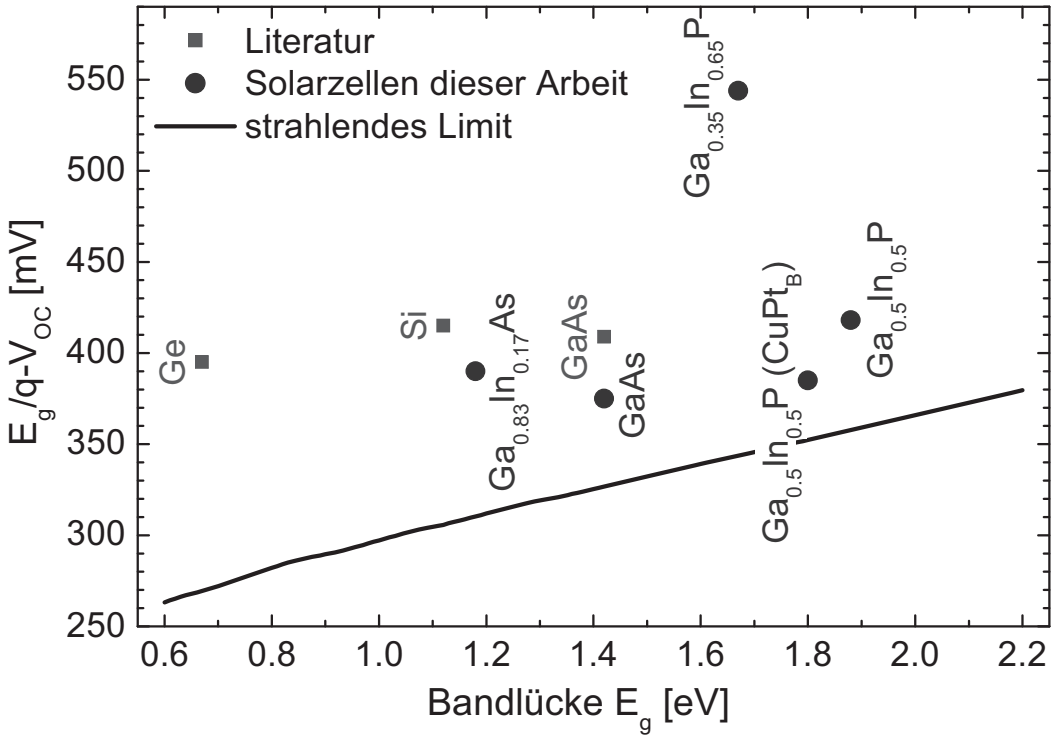


Abbildung 3-39: Bewertungsparameter $E_g/q\text{-}V_{OC}$ im strahlenden Limit, wie im Text beschrieben berechnet. Die Quadrate markieren Werte für Rekordzellen aus der Literatur [68, 69]. Die Punkte markieren in dieser Arbeit erzielte Ergebnisse für Einfachsolarzellen aus verschiedenen Halbleiterverbindungen.

3.6 GaAs Solarzellen mit Multi-Quantentöpfen

Im Jahr 1990 wurde von Barnham und Duggan [70] vorgeschlagen, Quantentöpfe in einer Solarzelle zur Erhöhung der Absorption zu verwenden. Dazu wird zwischen Emitter und Basis eine intrinsische Schicht eingefügt, um die Raumladungszone aufzuweiten. In dieser breiten RLZ werden dann mehrere Quantentöpfe aus dünnen Halbleiterschichten mit kleinerer Bandlücke als die Wirtssolarzelle eingefügt. Durch dünne Schichten vergrößert sich der Abstand der Energieniveaus in den Quantentöpfen quadratisch bis bei typischerweise etwa 10 nm die diskreten Energieniveaus soweit getrennt sind, dass Quanteneffekte beobachtbar werden. Durch diese Niveaus können zusätzlich Photonen mit Energien unterhalb der Bandlückenenergie der Wirtssolarzelle absorbiert werden und zur Stromgeneration beitragen. Das Konzept wurde im $Al_xGa_{1-x}As$ System demonstriert. Für höhere Effizienzen unter dem terrestrischen Sonnenspektrum muss das Topfmaterial allerdings eine kleinere Bandlücke als GaAs besitzen, was mit $Al_xGa_{1-x}As$ nicht möglich ist. Mit anderen Verbindungshalbleitern, wie $Ga_xIn_{1-x}As$, können Quantentöpfe in GaAs Solarzellen realisiert werden. Die Herausforderung liegt dann in der Herstellung solcher Quantentopfstrukturen in hoher Kristallqualität, da sich mit der Bandlücke auch die Gitterkonstante ändert. Die Generation von Defekten durch Gitterverspannung spielt bei einer kleinen Anzahl von Quantentöpfen noch keine Rolle. Dann ist aber deren Absorption gering. Erst die Einführung des Konzeptes der Spannungskompensation im Jahr 2000 [71] ermöglichte den Erfolg von Multi-Quantentopf Systemen. Diese Arbeit untersucht vor allem durch $Ga_xAs_{1-x}P$ separierte $Ga_xIn_{1-x}As$ Töpfe für GaAs Solarzellen.

3.6.1 Physik des Quantentopfs

Aus der Schrödinger-Gleichung ergibt sich, dass die diskreten Energieniveaus im Quantentopf durch Gleichung (3.8) beschrieben werden. Die Energie E_n hängt dabei von dem Planckschen Wirkungsquantum h ($\hbar = h/2\pi$), der effektiven Ladungsträgermasse m^*, der Breite w des Wells und der Quantenzahl n ab. k_n bezeichnet den Wellenvektor des Zustands. Die maximale Anzahl an Zuständen n_{max} erhöht sich mit der Topftiefe V_0, der Topfbreite w und der effektiven Masse m^* (3.9). Aufgrund letzterer finden sich für Löcher im selben Topf mehr Zustände als für Elektronen. Außerdem sind schwere Löcher stärker im Potential gebunden als leichte, wodurch deren Entartung aufgehoben wird. Zustände über dem Well sind nur noch quasigebunden und Ladungsträger durchqueren diesen Bereich nahezu ungehindert [72].

$$E_n = \frac{h^2}{8m^* w^2} n^2 = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} . \tag{3.8}$$

$$n_{\max} = \left\lfloor \frac{\sqrt{8m^* V_0}}{h} w \right\rfloor + 1 . \tag{3.9}$$

Im Quantentopf bildet sich also ein quasi zweidimensionales Ladungsträgergas mit effektiver Masse in der Ebene $m_{||}^*$ und einer stufenförmigen Zustandsdichte D(E), für die gilt

$$D(E) = \frac{m_{||}^*}{\pi\hbar^2} \sum_n \theta(E - E_n) . \tag{3.10}$$

Werden Quantentöpfe in Halbleitermaterialien mit unterschiedlicher Bandlücke realisiert, entsteht an der gleichen Stelle häufig ein Topf für Elektronen im Leitungsband und ein Topf für Löcher im Valenzband. Elektronen und Löcher sind also in einer Dimension stark lokalisiert und können über ihr Coulomb-Potential miteinander wechselwirken. Durch Eingehen einer Bindung analog zum Wasserstoffatom senken Elektronen-Loch-Paare ihre Gesamtenergie um Ihre zweidimensionale Bindungsenergie E_B (3.11) ab, wobei R^* die effektive Rydbergenergie bezeichnet. Dadurch ergibt sich unterhalb jeden Energieniveaus E_n eine scharfe Spitze in der Zustandsdichte, wie in Abbildung 3-40 veranschaulicht. In realen Quantentöpfen sind diese Exzitonenspitzen durch Phononen und Fluktuationen in den Halbleiterschichten inhomogen verbreitert.

$$E_B = \frac{R^*}{\left(i - \frac{1}{2}\right)^2}, \text{ mit } i = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.11}$$

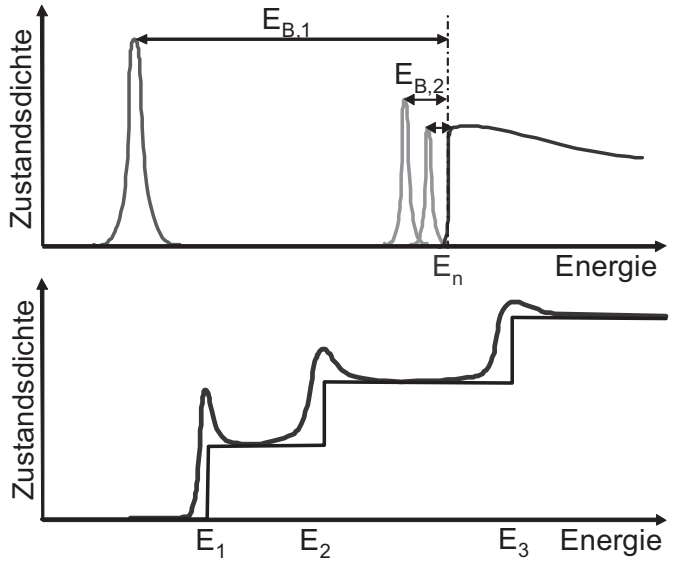


Abbildung 3-40: Stufenförmige Zustandsdichte (unten) in einem Quantentopf mit drei Energieniveaus E_n aus Gleichung (3.10) überlagert mit den Exzitonenzuständen aus Gleichung (3.11). Oben sind die hochaufgelösten Exzitonenzustände unterhalb des Zustandes E_n gezeigt [73].

Quantentöpfe in der Raumladungszone einer Solarzelle sollen primär die Absorption von Photonen mit Energie kleiner der Bandlücke des Emitters und der Basis ermöglichen und so den Strom der Zelle erhöhen. Entscheidend dafür sind also die Absorption von Photonen durch die Quantentöpfe und der Transport der generierten Ladungsträger aus den Töpfen in den Emitter bzw. die Basis. Die Absorption für eine Frequenz ω wird in Gleichung (3.12) [73] durch ein Übergangsmatrixelement beschrieben, welches optische Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität mit der massenabhängigen Übergangsstärke γ_h erlaubt, multipliziert mit der zugehörigen Zustandsdichte. Diese setzt sich aus der zweidimensionalen Zustandsdichte und der Exzitonendichte mit Exzitonenoszillatorstärke r_n zusammen. Der Parameter β dient zur Normierung. Abbildung 3-41 zeigt die berechnete Absorptionskurve eines $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentopfes, der in $GaAs_{0.93}P_{0.07}$ eingebettet wurde. Die Grundzustände für schwere und leichte Löcher sind durch die hohen Zustandsdichten der Exzitonen erkennbar und besitzen eine höhere Energie als die Bandlücke des $Ga_{0.87}In_{0.13}As$. Bei höheren Energien ist ein Übergang mit dem zweiten Energieniveaus des Quantentopfs möglich und die Absorption steigt nochmals an.

$$\alpha(\omega) = \frac{\beta}{\omega} \sum_{m,n} \underbrace{\gamma_h \left| \left\langle F_{e,n} \middle| F_{h,m} \right\rangle \right|^2}_{Übergangsmatrixelement} \times \left[\underbrace{\theta\left(\hbar\omega - E_g - E_n - E_m\right)}_{Zustandsdichte} + \underbrace{r_n \delta\left(\hbar\omega - E_g - E_n - E_m + E_B\right)}_{Exzitonendichte} \right] \tag{3.12}$$

Die Absorption eines Quantentopfes wird also nicht wie beim herkömmlichen Halbleiter mit der Schichtdicke größer. Die Dicke der Schicht bzw. die Breite des Topfs bestimmt die Lage der Energieniveaus und somit das Absorptionsspektrum. Um die Absorption von Quantentöpfen zu erhöhen, müssen mehrere Töpfe hintereinander hergestellt werden. Da die Absorption eines Quantentopfes mit einem Übergang je nach Materialsystem konstant im Bereich von etwa 1% liegt [74] steigt die Gesamtabsorption einer Serie von Töpfen logarithmisch mit der Anzahl an.

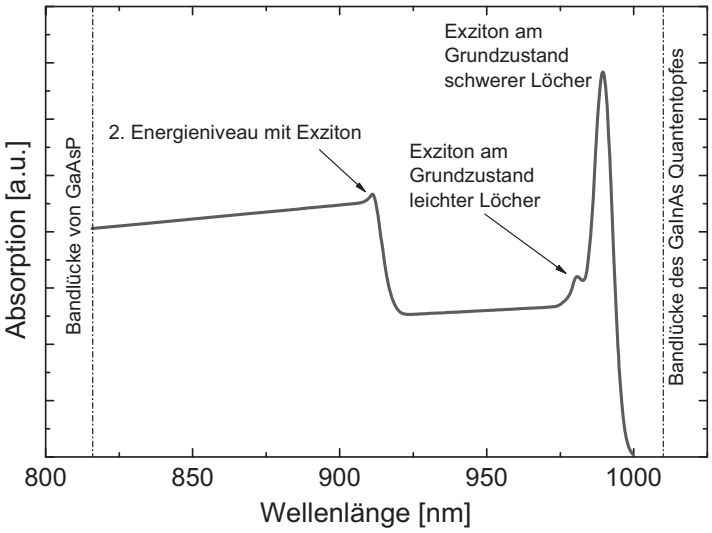


Abbildung 3-41: Berechnetes Absorptionsspektrum eines Quantentopfes aus $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ eingebettet in $GaAs_{0.93}P_{0.07}$ [75]. Unterhalb des Grundzustands ist die ausgeprägte Exzitonenspitze für schwere Löcher zu sehen. Die kleinere Spitze direkt daneben resultiert von leichten Löchern. Die Grundzustandsenergie liegt höher als die Bandlücke des Halbleiters, aus dem die Töpfe sind.

3.6.2 Herstellung von Multi-Quantentöpfen

Eine wichtige Voraussetzung für hocheffiziente Solarzellen ist eine geringe Dichte an Defekten in den Absorberschichten der Zellstruktur. Dies kann herkömmlich nur durch gitterangepasstes Wachstum aller Halbleiterschichten erreicht werden. Allerdings wird die mögliche Auswahl an Halbleitermaterialien für Quantentöpfe dadurch stark eingeschränkt. Aus Abbildung 1-2 ist bekannt, dass sich im $Al_xGa_{1-x}As$ System die Gitterkonstante nur um etwa 0.5% verändert, während die Bandlücke um 0.74 eV variiert werden kann. Deshalb wurden die ersten Quantentopf-Solarzellen auch in diesem System auf GaAs Substraten entwickelt [76]. Leider eignet sich AlGaAs aufgrund der hohen Bandlücke nur bedingt für Einfachsolarzellen und es wurde auch mit weniger gut gitterangepassten Systemen gearbeitet. Im verspannten $Ga_{1-x}In_xAs$ System auf GaAs können aber nur wenige Quantentöpfe hergestellt werden, bevor die kritische Schichtdicke erreicht wird, ab welcher die Verspannung relaxieren [77]. Die dann generierten Fehlpassungsversetzungen beschleunigen die Rekombination von photovoltaisch generierten Ladungsträgern und reduzieren so den Wirkungsgrad der Solarzelle [78].

Aus diesem Grund wurden verschiedene Methoden zur Spannungskompensation entwickelt, die alle zum Ziel haben die Verspannung im Kristall in einem Bereich zu halten, wo diese noch durch elastische Verformung des Kristalls aufgefangen werden kann und noch keine plastischen Verformungen in Form von Kristalldefekten auftreten. Generell wird die durch eine mit größerer Gitterkonstante aufgewachsene Schicht aufgebaute Verspannung durch eine Schicht mit kleinerer Gitterkonstante kompensiert. Intuitiv sollte die mittlere Gitterkonstante der kompensiert verspannten Schichten mit Gitterkonstanten a_1 und a_2 der Gitterkonstante des Substrates a_0 entsprechen. Wenn die Schichten unterschiedlich dick sind (t_1 und t_2), muss das gewichtete Mittel wie in Gleichung (3.13) berechnet werden. Allerdings werden dabei die unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der Materialien nicht berücksichtigt.

$$a_0 = \frac{t_1 a_1 + t_2 a_2}{t_1 + t_2} \tag{3.13}$$

Die „Zero-Stress-Methode“ wird aus der Elastizitätstheorie hergeleitet [79]. Dabei wird versucht, die Spannungsenergie in der Ebene zwischen dem Substrat und der Kombination einer kompressiv und einer tensil verspannten Schicht zu minimieren. Dazu wird über den Spannungstensor und die Elastizitätsmodule die Verspannungsenergiedichte berechnet und daraus die Verspannung in der Ebene bestimmt. Bei minimaler Verspannung ergibt sich der Ausdruck

$$a_0 = \frac{A_1 t_1 a_1 a_2^2 + A_2 t_2 a_2 a_1^2}{A_1 t_1 a_2^2 + A_1 t_2 a_1^2}, \quad \text{mit } A_i = C_{11,i} + C_{12,i} - \frac{2C_{12,i}^2}{C_{11,i}}. \tag{3.14}$$

$C_{mn,i}$ bezeichnet dabei die Elastizitätsmodule der Schicht i. Eine detaillierte Herleitung findet sich in [75]. Vergleicht man die beiden Kompensationsmethoden, so erkennt man wichtige Unterschiede. Für ein System aus einem 8 nm breiten Quantentopf aus $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ und der Kompensation mit einer $GaAs_xP_{1-x}$ Barriere ergibt sich aus der „mittleren Gitterkonstante“ (3.13) stets eine Überkompensation der Verspannung. Somit baut sich mit jedem GaInAs-GaInP Stapel mehr kompressive Spannung auf das Substrat auf. Durch die „Zero-Stress-Methode“ (3.14) wird dies verhindert und es können beliebig viele verspannte Quantentöpfe hergestellt werden. Dies ist anhand Abbildung 3-42 in Abhängigkeit vom As-Gehalt der Barriere veranschaulicht.

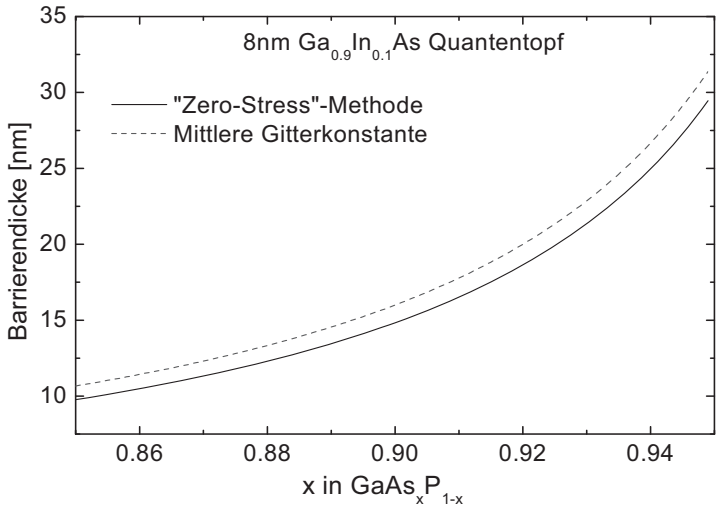


Abbildung 3-42: Vergleich der beiden Spannungskompensationsmethoden durch Berechnung des Zusammenhangs zwischen der Komposition und der Dicke der $GaAs_xP_{1-x}$ Schicht für einen 8 nm breiten $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentopf [75].

Zur Ermittlung der optimalen Barrierenparameter muss ein Kompromiss aus dünner Barriere zur effizienten Ausnutzung der Raumladungszone mit Quantentöpfen und aus geringer Gitterfehlanpassung aufgrund von daraus resultierender Defektbildung gefunden werden. Außerdem müssen die Quantentöpfe für die Anwendung in Solarzellen weit genug voneinander getrennt sein, dass der Überlapp der Wellenfunktionen benachbarter Töpfe gering ist. Des Weiteren sollte die Bandlücke des Barrierenmaterials nicht wesentlich größer sein, als die der Wirtssolarzelle, um den Transport der Ladungsträger über die Raumladungszone nicht zu behindern. Im GaInAs/GaAsP System haben sich Barrierendicken von (20 ± 5) nm als praktikabel erwiesen.
Im Rahmen der Arbeit wurden die Quantentöpfe im System GaInAs/GaAsP für GaAs Solarzellen untersucht. Die Herstellung der Strukturen wurde im Rahmen einer von mir betreuten Diplomarbeit von R. Kellenbenz entwickelt [75]. Bereits Indiumgehalte von 10% senken die Bandlücke von GaAs von 1.42 eV auf 1.27 eV ab. Durch diese 0.15 eV kleinere Bandlücke vergrößert sich die Gitterkonstante bereits um 0.7%. Daher werden die Quantentöpfe mit Barrieren aus $GaAs_{1-x}P_x$ spannungskompensiert. Eine Barriere mit einem Phosphorgehalt von 9% besitzt eine Bandlücke von 1.53 eV bei einer um 0.3% kleineren Gitterkonstante als GaAs. Die optimale Dicke der Barriere für einen 8 nm breiten Quantentopf errechnet sich mit Gleichung (3.13) zu 16.6 nm. Zusätzlich wurden auch 0.19 eV tiefe Quantentöpfe aus $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ mit Barrieren aus $GaAs_{0.93}P_{0.07}$ untersucht. Dann ist die optimale Barrierendicke für 8 nm breite Quantentöpfe 27.6 nm.
Die Spannungskompensation wurde für 300 K Raumtemperatur mit Daten aus [6] berechnet, aber die Schichten werden bei etwa 900 K gewachsen. Die Solarzellenstruktur kann also nicht während des Wachstums und während des Betriebs perfekt spannungskompensiert sein. In den hergestellten Strukturen konnten dennoch sehr gute Resultate erzielt werden und die resultierende minimale Verspannung scheint vernachlässigbar.
Die einzelnen Schichten der Quantentöpfe sind zu dünn, um deren Dicke und Zusammensetzung über die Fabry-Pérot Oszillationen während des Wachstums zu bestimmen, aber da das mittlere Reflexionsniveau konstant bleibt, ist von guter Materialqualität auszugehen. Der Krümmungssensor löst die einzelnen Schichten aufgrund der Asphärik der Krümmung leider nicht auf, aber die mittlere Krümmung steigt während des Wachstums der Quantentöpfe leicht an, was auf eine nicht exakte Spannungskompensation hin deutet. In Abbildung 3-43 ist die symmetrische ω-2θ Messung um den (004) Röntgenbeugungsreflex gezeigt. Die mittlere Spitze entspricht der Gitterkonstante des GaAs Substrates. Etwas links davon ist der zentrale Reflex des $Ga_{0.87}In_{0.13}As/Ga_{0.93}As_{0.07}P$ Quantentopf Stapels zu sehen. Die mittlere Gitterkonstante des spannungskompensierten Schichtstapels ist also kleiner als die Gitterkonstante von GaAs. Ein Vergleich zwischen Gleichung (3.13) und (3.14) ergibt, dass die mittlere Gitterkonstante einer „Zero-Stress"-kompensierten Schicht immer kleiner, als die Gitterkonstante des Substrates ist. Aus dem Abstand der Satellitenreflexe berechnet sich die Gesamtdicke von Topf und Barriere zu (33 ± 2) nm. 5% Abweichung von der angestrebten Dicke des Schichtstapels zeugen von einer guten Kontrolle des Wachstumsprozesses.
In den Röntgenmessungen in Abbildung 3-44 ist der Unterschied zwischen mittlerer Gitterkonstante der Quantentöpfe und Substrat nicht mehr erkennbar. Symmetrische und asymmetrische Aufnahmen zeigen, dass die Satellitenreflexe alle auf einer senkrechten Linie bei konstantem reziprokem x-Wert liegen. Dies bestätigt, dass die stark verspannten Schichten der Quantentopfstrukturen nicht relaxieren, sondern nahezu vollständig verspannt bleiben und die gleiche Gitterkonstante in der Wachstumsebene aufweisen.
Die Photolumineszenz der Proben mit einer Halbwertsbreite von 60 nm markiert die optischen Übergänge zwischen den Exzitonenzuständen (Abbildung 3-45). Diese liegen für den $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentopf mit 1.3 eV etwa 70 meV höher als die Bandkante von $Ga_{0.87}In_{0.13}As$. Der Grundzustand des Topfes selbst, ohne Berücksichtigung der Exzitonenbindung liegt nochmals etwa 10 bis 20 meV höher (siehe Gleichung (3.11)).

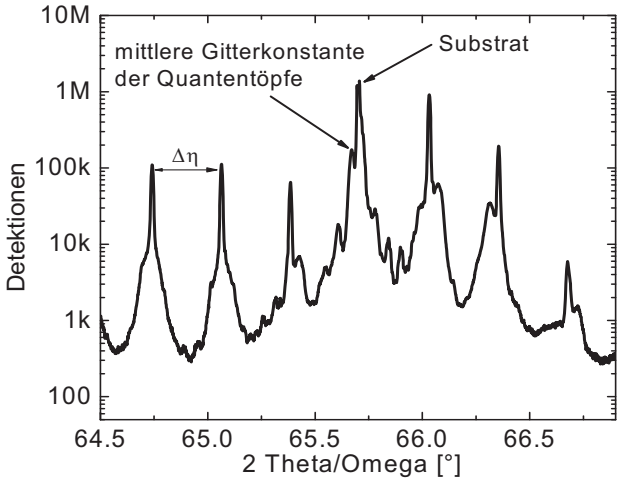


Abbildung 3-43: Röntgen Rockingkurve von Probe #2465 mit 30 tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$/ $Ga_{0.93}As_{0.07}P$ Quantentöpfen. Die mittlere Gitterkonstante ist größer als die des GaAs Substrates. Aus dem Abstand $\Delta\eta$ der Satellitenreflexe wird die Periode der Topf-Barrieren-Folge berechnet.

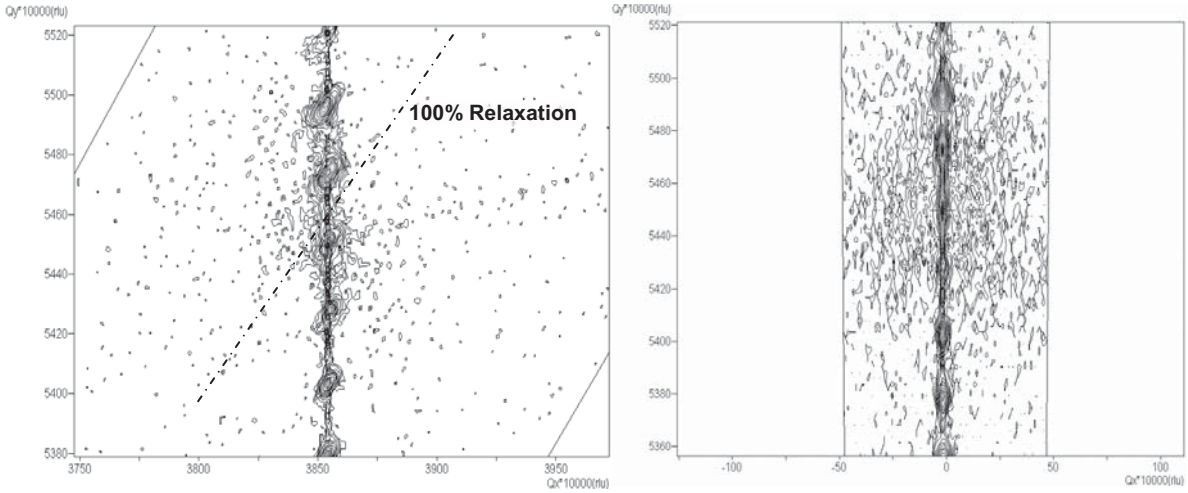


Abbildung 3-44: RSM Aufnahmen um den 2-24 Reflex (links) und den 004 Reflex (rechts). Der zentrale Reflex entspricht der Gitterkonstante von GaAs. Die Satellitenreflexe liegen nicht auf einer Ursprungsgeraden (100% Relaxation) sondern auf einer senkrechten Linie.

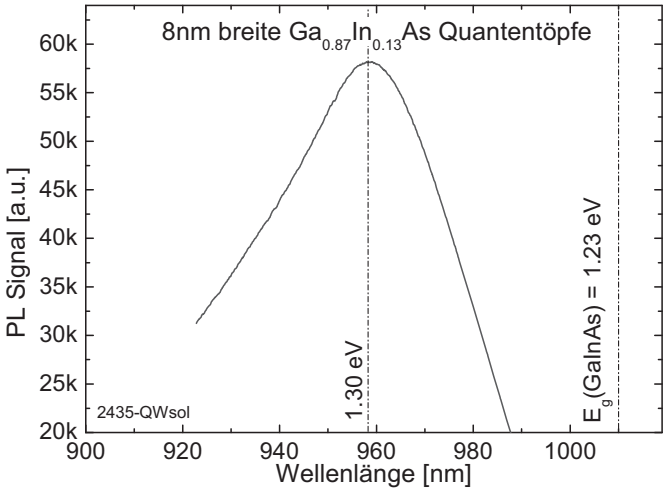


Abbildung 3-45: Gemessene Raumtemperatur-Photolumineszenz eines Quantentopfstapels mit 8 nm breiten $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfen und $Ga_{0.93}As_{0.07}P$ Barrieren. Der optische Übergang liegt mit 1.3 eV etwa 70 meV höher als die Bandlücke von $Ga_{0.87}In_{0.13}As$.

3.6.3 Solarzellen aus Galliumarsenid mit Multi-Quantentöpfen

Der schematische Aufbau einer Multi-Quantentopf-Solarzelle und das Banddiagramm einer solchen Zelle sind in Abbildung 3-46 gezeigt. Die Folge von Quantentöpfen wird in die Raumladungszone der Solarzelle eingebracht. Um möglichst viele Quantentöpfe unterzubringen und dadurch eine möglichst hohe Absorption zu erreichen, wird die RLZ durch eine etwa 1 µm dicke intrinsische Schicht verbreitert. Noch dickere Schichten haben sich als nachteilig herausgestellt, da das elektrische Feld, welches für den Transport der Ladungsträger über den Quantentopfstapel notwendig ist, nicht mehr ausreicht und viele Ladungsträger durch Rekombination verloren gehen. Mit den im vorigen Abschnitt diskutierten Strukturen lassen sich somit etwa 50 Quantentöpfe in eine GaAs Solarzelle einbauen.
Wie im Folgenden gezeigt, kann die Absorption der Solarzelle und damit deren Quanteneffizienz durch die Quantentöpfe für langwelliges Licht wie vorhergesagt gesteigert werden. Im Bereich der Exzitonen werden bis zu 50% IQE erreicht, und das Grundniveau erzielt für 50 flache $Ga_{0.8}In_{0.1}As$ Quantentöpfe immerhin über 30% IQE. Aufgrund des relativ geringen Absorptionskoeffizienten der Töpfe ist dies zu erwarten. Der Transport der im Topf generierten Ladungsträger aus dem Topf erfolgt durch kombinierte thermische Anregung und feldunterstütztes Tunneln durch die Barrieren. Um ein effizientes Leeren der Töpfe zu gewährleisten, ist deren maximale Tiefe deshalb begrenzt.

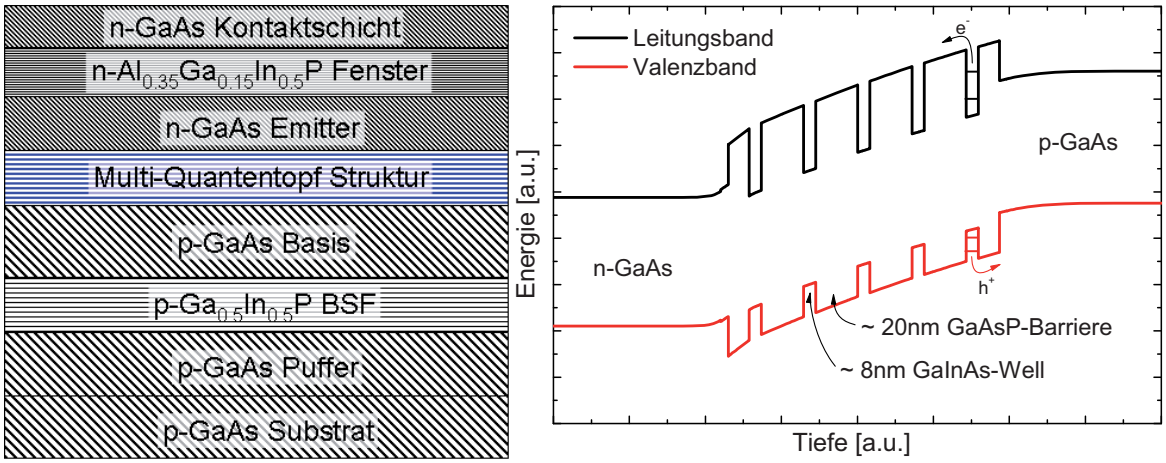


Abbildung 3-46: Schematischer Aufbau einer GaAs Zelle mit Quantentöpfen zwischen Basis und Emitter. Rechts ist das Banddiagramm [75] einer solchen Zelle gezeigt. Die 8 nm breiten Quantentöpfe bestehen aus GaInAs und sind durch 20 nm breite GaAsP Barrieren getrennt.

Die in den GaInAs Quantentöpfen zusätzlich generierten Ladungsträger erhöhen also direkt den Strom der GaAs Solarzelle. Allerdings wird durch die Quantentöpfe die Offene Klemmspannung der Zelle reduziert. Sie fällt aber nicht auf die Spannung einer Zelle aus GaInAs ab. Die höhere Spannung resultiert daraus, dass die Töpfe nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Zelle sind, weil die Emissionszeit eines Ladungsträgers aus dem Topf kleiner als die Einfangzeit für Ladungsträger aus dem Band ist. Der Topf ist also meistens leer und die Quasi-Fermi-Niveaus werden durch den Topf nur leicht abgesenkt [74, 80]. Durch Quantentöpfe in Solarzellen sinkt V_{OC} also nicht soweit ab, wie bei einer Solarzelle aus dem Topfmaterial zu erwarten.
Durch die Kombination des höheren Stromes und der nur leicht reduzierten Spannung, ergibt sich für eine Zelle mit separierten Quantentöpfen eine potentiell höhere Effizienz. Theoretische Berechnungen analog zum Shockley-Queisser-Limit aus Kapitel 1 ergeben, dass Quantentöpfe den Wirkungsgrad einer GaAs Zelle anheben können [81].

Liegen die Quantentöpfe zu dicht, so können sich die Wellenfunktionen der einzelnen Töpfe überlappen und es bilden sich über mehrere Töpfe reichende nicht lokalisierte Zustände aus. Die Physik des Systems wird durch das Ausbilden von Bändern komplett verändert. In sogenannten „intermediate band“ Solarzellen wird dies beispielsweise ausgenutzt, um in zwei-Photonen-Prozessen auch niedrigenergetische Photonen zu nutzen [82, 83]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Systeme aber nicht untersucht.
Die Auswirkung von Multi-Quantentöpfen auf Solarzellen wurde an verschiedenen GaAs Solarzellenstrukturen untersucht. Ausgangspunkt war dabei die GaAs Zelle #2345 aus Tabelle 3-2 mit AlGaInP Fenster und GaInP Rückseitenpassivierung. Wie oben erläutert wird durch den Einbau der Quantentöpfe die Raumladungszone verbreitert. Der Effekt einer verbreiterten Raumladungszone wurde durch Einfügen einer 1063 nm dicken intrinsischen Schicht untersucht (#2564). Die Basis der Zelle wurde dünner gemacht, um die Gesamtdicke der Zelle konstant zu halten. In Struktur #2645 wurden statt der intrinsischen Schicht 30 x 8 nm breite $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentöpfe mit $GaAs_{0.93}P_{0.07}$ Barrieren eingefügt. Struktur #2471 und #2472 besitzen statt der tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfe flachere $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Töpfe und $GaAs_{0.91}P_{0.09}$ Barrieren. Die Schichtfolge der einzelnen GaAs Zellen ist in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Dotierung [cm^{-3}]	Dicke [nm]	#2345 Referenz	Dicke [nm]	#2464 breite RLZ	#2471 / #2472 30 / 50 x flach	Dicke [nm]	#2465 30 x tief
1.0×10^{17}	1500	p-GaAs	1500	p-GaAs	p-GaAs	1500	p-GaAs
2.0×10^{18}	50	p-GaInP		p-GaInP	p-GaInP	50	p-GaInP
9.0×10^{16}	3495	p-GaAs	2500	p-GaAs	p-GaAs	2500	p-GaAs
	5	i-GaAs	10	i-GaAs	i-GaAs	10	i-GaAs
			13.8	i-GaAs	$GaAs_{0.91}P_{0.09}$	8.3	$GaAs_{0.93}P_{0.0}$
			8	i-GaAs	$Ga_{0.90}In_{0.10}As$	8	$Ga_{0.87}In_{0.13}$
			13.8	i-GaAs	$GaAs_{0.91}P_{0.09}$	8.3	$GaAs_{0.93}P_{0.0}$
			10	i-GaAs	i-GaAs	10	i-GaAs
1.4×10^{18}	180	n-GaAs	180	n-GaAs	n-GaAs	180	n-GaAs
3.0×10^{18}	30	n-AlGaInP	30	n-AlGaInP	n-AlGaInP	30	n-AlGaInP
5.0×10^{18}	300	n-GaAs	300	n-GaAs	n-GaAs	300	n-GaAs

Tabelle 3-5: Struktur verschiedener GaAs Solarzellen. Die Schichtdotierung ist in der ersten Spalte angegeben. #2345 ist die Referenzstruktur und #2564 die Referenz mit breiter RLZ. #2465 besitzt 30 tiefe Töpfe, #2471 besitzt 30 flache Töpfe und #2472 besitzt 50 flache Töpfe.

In Abbildung 3-47 sind die internen Quanteneffizienzen der verschiedenen Strukturen mit und ohne Quantentöpfe aufgetragen. Zunächst kann man beobachten, dass die vergrößerte Raumladungszone keinen wesentlichen Einfluss auf die IQE der Solarzelle hat. Die Kurven liegen im Rahmen der Messungenauigkeit übereinander. Die Quantentöpfe hingegen erweitern die Absorption der GaAs Zelle in den langwelligen Teil des Spektrums. Allerdings decken sich auch die IQE Kurven der Zellen mit Quantentöpfen bis etwa 850 nm mit den Referenzzellen.
Bei den Zellen mit flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Töpfen, findet man die Exzitonenspitze bei einer Wellenlänge von 910 nm. Dies ist besser in Abbildung 3-48 zu erkennen, wo die Quanteneffizienzen ab 800 nm nochmals aufgetragen sind. Die Wellenlänge für die Bandlückenenergie von $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ liegt bei 972 nm [6]. Dieser Unterschied ergibt sich aus der etwa 80 meV höheren Exzitonenenergie des Quantentopfes. Wird die Zahl der Töpfe von 30 auf 50 erhöht, steigt die IQE in diesem Bereich von rund 22 auf 32% an. Da die Gesamtabsorption logarithmisch mit der Anzahl der Töpfe ansteigt, ergibt sich für die Absorption eines einzelnen flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentopfes bei 900 nm rund 0.8 %. Dies stimmt sehr gut mit den Literaturwerten [74] überein.

Die tiefen Quantentöpfe zeigen die Exzitonenspitze weiter im Langwelligen bei rund 950 nm. Die Wellenlänge für die Bandlücke von $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ liegt bei 1010 nm [6]. Die Exzitonenenergie liegt damit wieder 80 meV über der Bandkante des Quantentopfs, was in Einklang mit Gleichung (3.8) steht. Beim reinen $Ga_{0.87}In_{0.13}As/GaAs_{0.93}P_{0.07}$ Stapel ohne Solarzelle in Abbildung 3-45 lag der Übergang etwa 10 meV niedriger. Da die Messungenauigkeit mehr als 5 meV liegt, ist die Reproduzierbarkeit der Quantentopfstapel also sehr gut. Die Absorption der tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfe liegt wie bei den 30 flachen Töpfen bei rund 22%. Die Stärke der Absorption am Grundzustand hängt also nicht erheblich von der Tiefe des Topfes ab.

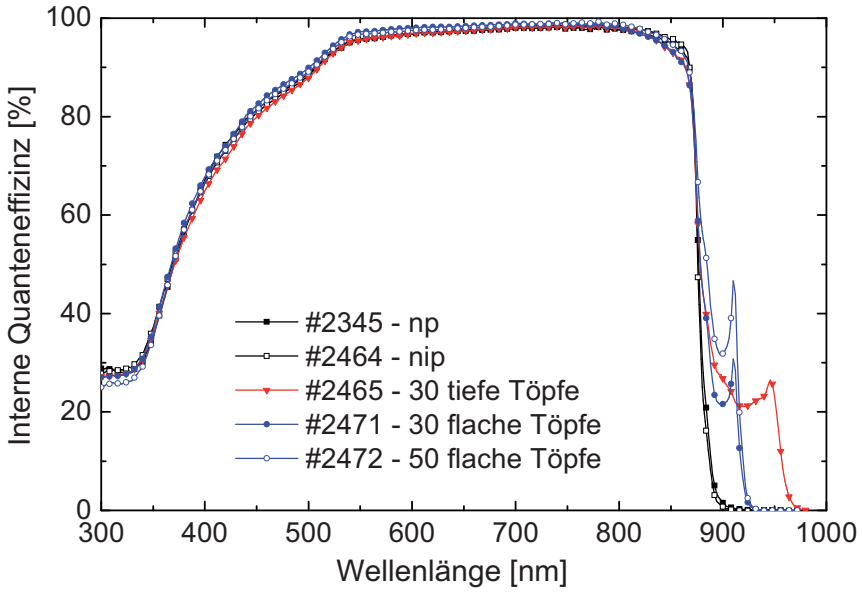


Abbildung 3-47: Interne Quanteneffizienz von GaAs Solarzellen mit unterschiedlicher Quantentopf Konfiguration (siehe auch [75]). Im Bereich bis 850 nm liegen die Kurven im Rahmen der Messungenauigkeit übereinander. Unterhalb der Bandlücke von GaAs unterscheiden sich die Strukturen mit flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ bzw. tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentöpfen

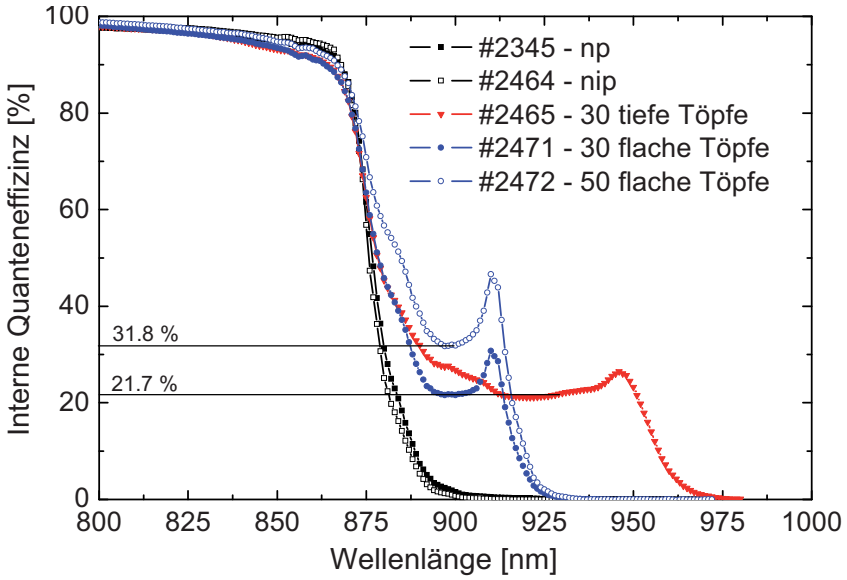


Abbildung 3-48: Interne Quanteneffizienz der GaAs Solarzellen aus Abbildung 3-47 im Bereich der Quantentöpfe (siehe auch [75]). Die flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfe in Struktur #2471 und #2472 zeigen bei 910 nm eine hohe IQE aufgrund der Exzitonen, die tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentöpfe in Struktur #2465 bei 950 nm. Mit 30 hintereinander liegenden Töpfen werden durch über den Grundzustand etwa 22% IQE erzielt, mit 50 Töpfen etwa 32%.

Abbildung 3-49 zeigt die Dunkelkennlinien der GaAs Zellen. Die Quantentöpfe verursachen keine Kurzschlüsse in der Raumladungszone, da alle Zellen den gleichen Parallelwiderstand aufweisen. Auch der Transport über die Quantentöpfe scheint keine relevanten Serienwiderstände in der Zelle zu verursachen. Größere Unterschiede ergeben sich allerdings für den Rekombinationsstrom in der Raumladungszone I_{02}, welcher sich direkt auf die Spannung der Zelle auswirkt (siehe Abschnitt 3.2). Die Referenzzelle #2345 weist dabei den geringsten I_{02} auf, da sie eine kleine Raumladungszone mit hohem Feldgradienten besitzt. Struktur #2464 mit einer intrinsischen Schicht in der RLZ zeigt einen deutlich höheren I_{02}. Dies liegt an der weit ausgedehnten Raumladungszone mit nur geringem Gradienten im elektrischen Feld, so dass sich viele Minoritätsladungsträger in diesem Bereich aufhalten und rekombinieren. Der Dunkelstrom der Strukturen mit flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Töpfen ist vergleichbar mit dem Dunkelstrom der pin-Struktur. Offenbar verursachen die flachen Töpfe mit ihrer geringeren Schichtverspannung keine zusätzlichen Kristalldefekte. Auch die erhöhte Anzahl der Töpfe ändert den Dunkelstrom kaum. Die beiden Strukturen mit tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentöpfen ist I_{02} allerdings deutlich erhöht. Welche Mechanismen genau für den Anstieg im Rekombinationsstrom verantwortlich sind, ist noch nicht bekannt. Untersuchungen dazu sind bereits in Arbeit.
In den Hellkennlinien in Abbildung 3-50 ist zu erkennen, dass der Einsatz der 30 flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfe den Strom um etwa 0.2 A/cm² erhöht und die 50 flachen Töpfe sogar um 0.8 mA/cm². Dafür sinkt die Spannung um etwa 20 mV bzw. um 25 mV. Für einen hohen Strom und verhältnismäßig geringe Spannungsverluste ist also eine große Zahl von flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfen sinnvoll.

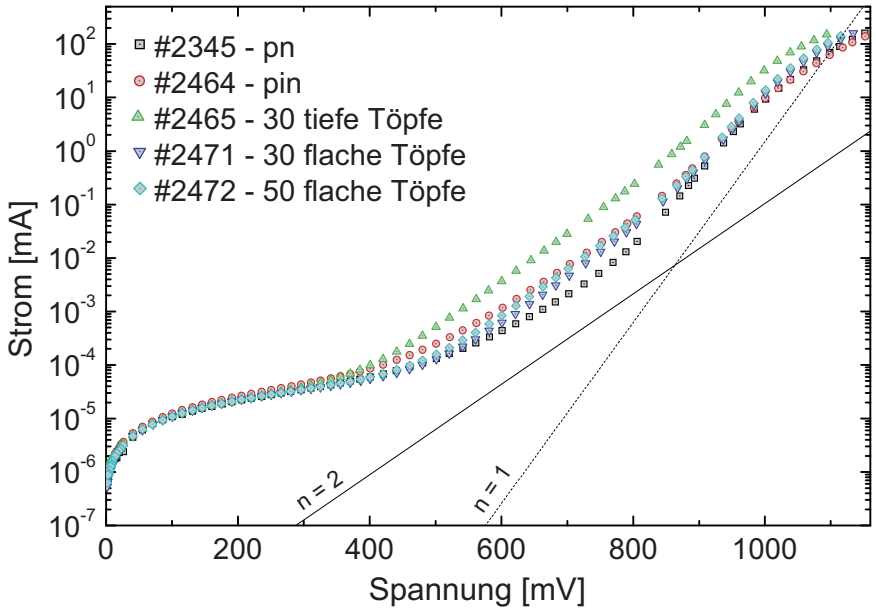


Abbildung 3-49: Dunkelkennlinien von GaAs Zellen mit unterschiedlichen Quantentopfstrukturen. Die Zellen zeigen alle den etwa gleichen Rekombinationsstrom der Basis bzw. des Emitters (I_{01}). Der Rekombinationsstrom in der RLZ (I_{02}) erhöht sich durch die flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Töpfe und durch die intrinsische Schicht in gleichem Maße, während die tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfe zu einem höheren I_{02} führen.

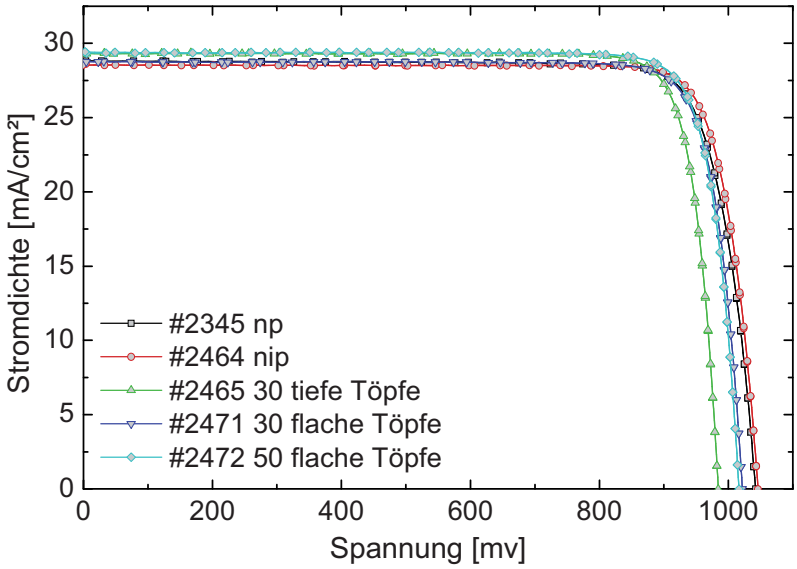


Abbildung 3-50: I-V-Kennlinien von GaAs Zellen mit unterschiedlichen Quantentopfstrukturen unter dem terrestrischen AM1.5d ASTM G173-03 Spektrum bei 1000 W/m². Der Einbau von Quantentöpfen steigert den Kurzschlussstrom und reduziert die Offene Klemmspannung. Tiefe $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfe steigern den Strom im Vergleich zu flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Töpfen nicht weiter.

Die 30 tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfe erhöhen zwar die Quanteneffizienz im Langwelligen noch weiter, aber durch die Absorptionsbande von Wasser AM1.5 Spektrum gibt es in diesem Bereich nur sehr wenige Photonen, die zum Photostrom beitragen könnten (Abbildung 3-51). Dennoch erhöht sich der Kurzschlussstrom mit tiefen Töpfen um 0.7 mA/cm². Allerdings reduziert sich die Spannung nun um etwa 60 mV. Für das terrestrische Spektrum sind die in dieser Arbeit hergestellten tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfe also nicht geeignet. Die I-V Parameter der verschiedenen Strukturen sind nochmals in Tabelle 3-6 zusammengefasst. Durch 50 flache Quantentöpfe konnte der Wirkungsgrad der Referenzzelle um 0.4% (abs.) erhöht werden.

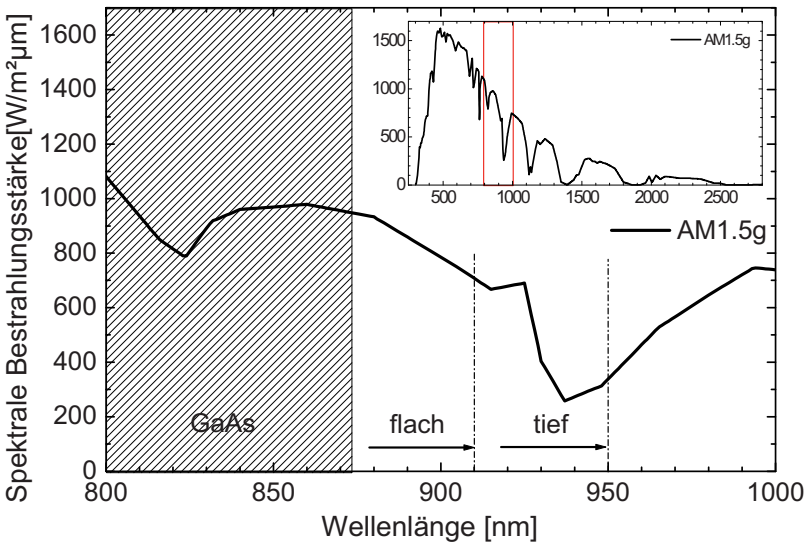


Abbildung 3-51: Terrestrisches AM1.5g Spektrum (Einblendung) und Vergrößerung im Bereich der Absorption durch die flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ bzw. die tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentöpfe. Die flachen Töpfe erweitern die Absorption bis 910 nm (Exzitonen). Die tiefen Töpfe erweitern die Absorption bis 950 nm (Exzitonen). Aber aufgrund der Absorptionsbande von atmosphärischem Wasser bei 940 nm werden dadurch nur wenig mehr Photonen absorbiert.

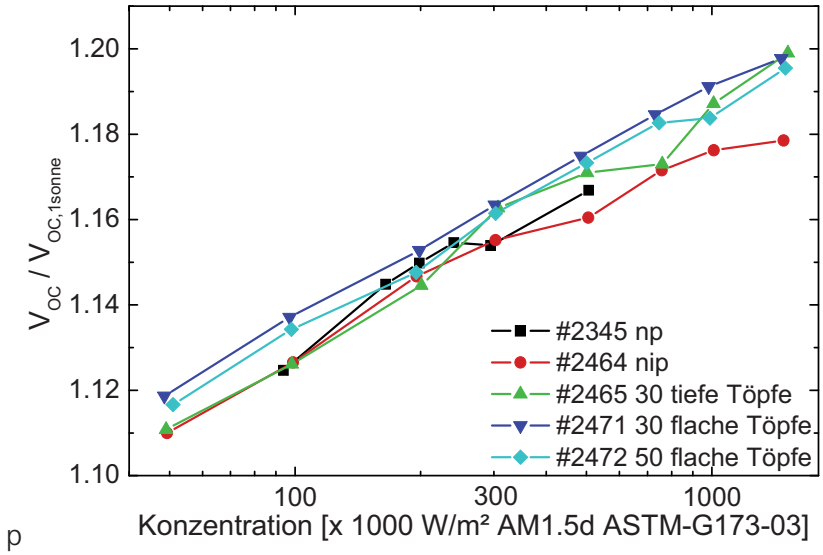
Die im Rahmen der Arbeit erreichten Ergebnisse mit $Ga_{0.87}In_{0.13}As/GaAs_{0.93}P_{0.07}$ Multiquantentöpfen in GaAs Solarzellen können durch Optimierung der Emitter-Basis Struktur und durch Einführen des AlInP Fensters aus Abschnitt 3.3 noch weiter verbessert werden. Um die Absorption in den Quantentöpfen weiter zu steigern, ohne die Anzahl der Töpfe zu erhöhen, kann ein Bragg-Reflektor eingesetzt werden. So ein Reflektor führt in Verbindung mit 40 flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfen zu einer Steigerung des Kurzschlussstroms um 8% [75]. Experimente mit Reflektoren an GaAs Solarzellen sind in Arbeit.

Struktur	J_{SC} [mA/cm²]	V_{OC} [mV]	FF [%]	η [%]
#2345 np	28.7	1042	83.6	25.1
#2464 nip	28.6	1046	85.1	25.4
#2465 30 x tief	29.3	984.3	86.2	24.9
#2471 30 x flach	28.8	1022	85.2	25.1
#2472 50 x flach	29.4	1017	85.6	25.5

Tabelle 3-6: I-V Parameter von 1 cm² großen GaAs Zellen mit flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ bzw. tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentöpfen unter dem terrestrischen AM1.5d ASTM G173-03 Spektrum bei 1000 W/m² (eine Sonne).

3.6.4 GaAs Zellen mit Multi-Quantentöpfen unter Konzentration

Analog zur GaAs Zelle in Abschnitt 3.3.6 werden auch die GaAs Zellen mit Quantentöpfen unter konzentriertem Sonnenlicht eingesetzt. Rekombinationskanäle in der Raumladungszone können unter dann zu erwartenden höheren Stromdichten abgesättigt werden und Spannungsverluste in den Quantentöpfen sollten nicht mehr so stark ins Gewicht fallen, wie unter einer Sonne.
Abbildung 3-52 zeigt die Änderung der Offenen Klemmspannung der verschiedenen Zelltypen bei steigender Konzentration. Die Referenzzelle ohne Quantentöpfe und die Zelle mit 1 µm breiter intrinsischer Schicht verhalten sich, wie bereits unter einer Sonne, gleich. Die Zelle mit den tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Quantentöpfen erreicht auch unter Konzentration nur etwa 50 mV niedrigere Werte in V_{OC}. Ab Konzentrationsfaktoren über 300 steigt V_{OC} der Quantentopfzelle aber schneller an, als bei der Referenzzelle. Im Vergleich zu V_{OC} unter einer Sonne (Tabelle 3-6) sättigt sich die Rekombination in der Raumladungszone also ab. Die Offene Klemmspannung der Solarzellen mit den 30 bzw. 50 flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfen liegt wie bei der Messung bei einer Sonne (Tabelle 3-6) zwischen den Werten der Referenzzelle und der Zelle mit den tiefen Töpfen. Allerdings steigt V_{OC} dieser Zellen bereits bei Konzentrationsfaktoren von 50 schneller an, als bei der Referenz (Abbildung 3-52).
Aufgrund des zusätzlichen Stroms durch von Absorption in den Quantentöpfen und des geringen Spannungsverlustes durch die flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfe führen diese Zellen auch unter Konzentration zu den höchsten Wirkungsgraden. Diese liegen bis zu 1% absolut über den Werten der Referenzzellen. Die tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfe erreichen etwa den gleichen Wirkungsgrad, wie die Zelle ohne Töpfe. Zellen mit 30 bzw. 50 flachen Töpfen unterscheiden sich kaum. Abbildung 3-53 zeigt die gemessenen Ergebnisse für die beste GaAs Zelle mit flachen $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfen. Bei 397-facher Konzentration des AM1.5d Spektrums wird eine Offene Klemmspannung von 1.18 V, ein Füllfaktor von 85.3% und ein Wirkungsgrad von 28.9% erreicht. In der Literatur und Presse [84] werden bisher keine höheren Wirkungsgrade berichtet. Außerdem übertreffen die Ergebnisse sogar den im Rahmen dieser Arbeit erreichten Wert von 28.8% (Abschnitt 3.3.6) für GaAs Einfachsolarzellen. Werden die in Abschnitt 3.3 erarbeiteten Optimierungen einbezogen, ist eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades zu erwarten.



p

Abbildung 3-52: Logarithmischer Anstieg der Offenen Klemmspannung von GaAs Konzentratorzellen mit Quantentöpfen, normiert auf $V_{OC,1Sonne}$ der jeweiligen Zelle bei einer Sonne (1000 W/m²) unter konzentriertem Sonnenlicht. Wie bei den Messungen unter einer Sonne ist V_{OC} bei Zellen ohne Quantentöpfe am höchsten, flache $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Töpfen liegen etwa 20 mV niedriger und Zellen mit tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfen mehr als 50 mV niedriger.

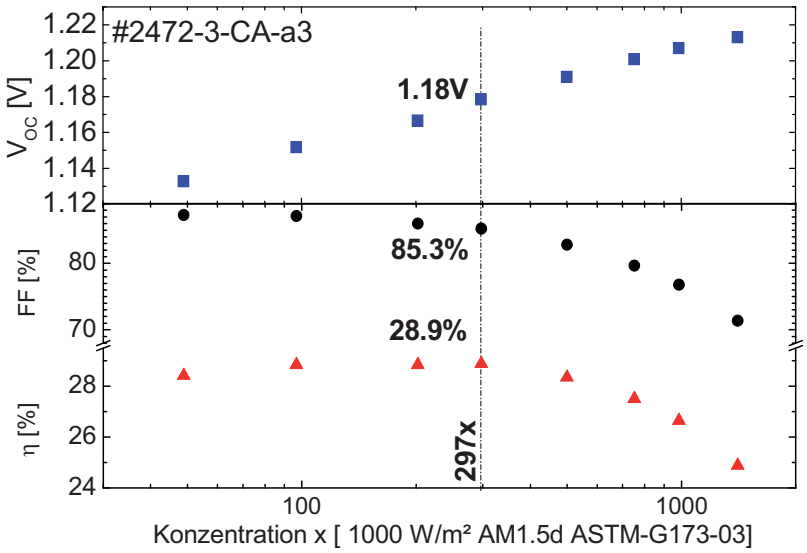


Abbildung 3-53: Offene Klemmspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad der in dieser Arbeit entwickelten GaAs Solarzelle (0.05034 cm²) mit 50 flachen Quantentöpfen in Abhängigkeit von der Konzentration des AM1.5d Spektrums. Die Spannung steigt logarithmisch und der Füllfaktor sinkt aufgrund des Serienwiderstands. Es werden Wirkungsgrade bis 28.9% erreicht.

3.7 Zusammenfassung und Ausblick zur Einfachsolarzelle

Die Untersuchungen zu Einfachsolarzellen aus GaAs ergeben, dass diese durch die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in Emitter und Basis limitiert werden. Zwar konnte die Materialqualität durch den in Kapitel 2 beschriebenen Umbau der Epitaxieanlage erhöht werden, aber das größte Optimierungspotential liegt weiterhin in der Reduktion der Shockley-Read-Hall Rekombination. Vor allem durch die Verwendung transparenter Fenstermaterialien und einer optimierten Basis mit Dotiergradienten wurde der Wirkungsgrad im Rahmen dieser Arbeit von 24.2% auf 26.4% gesteigert. Unter 193-fach konzentriertem Sonnenlicht konnte ebenfalls ein neuer Weltrekordwirkungsgrad von 28.8% erreicht werden.
Die Optimierung der $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzelle ist aufgrund des ternären Materialsystems komplexer. Verschiedene Einflüsse auf das Ordnungsverhalten von $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ ($CuPt_B$ Fernordnung) wurden untersucht. Bei der $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Teilsolarzelle stellt sich heraus, dass diese trotz teiltransparenter Basisschicht vor Allem durch die Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger limitiert ist. Durch die Verwendung eines verspannten AlInP Fensters konnte der Wirkungsgrad der Teilzellen auf 17.1% gesteigert werden.
Schließlich wurden durch $Ga_xIn_{1-x}As/GaAs_xP_{1-x}$Spannungskompensation erstmals erfolgreich Multi-Quantentöpfe in GaAs Solarzellen integriert. Durch die erhöhte Absorption im Infraroten übertreffen Quantentopf-Solarzellen die Referenzzellen ohne Quantentöpfe um bis zu 0.4% absolut. Die Verwendung von tiefen $Ga_{0.87}In_{0.13}As$ Töpfen mit einer Absorption bis 950 nm zeigt sich aufgrund der Absorptionsbanden von Sauerstoff und Kohlenstoff im terrestrischen Sonnenspektrum als weniger vorteilhaft, als die Verwendung von flacheren $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfen, durch welche die Kurzschlussstromdichte um bis zu 0.7 mA/cm² erhöht wird. Die am besten an das terrestrische Spektrum angepasste Struktur besitzt 50 $Ga_{0.9}In_{0.1}As/GaAs_{0.91}P_{0.09}$ Töpfe und absorbiert bis 910 nm mit 32% Quanteneffizienz. Unter konzentriertem Sonnenlicht fallen Spannungsverluste durch Rekombination in der Raumladungszone nicht mehr so stark ins Gewicht, wie unter einer Sonne. Dadurch übertreffen die hergestellten Quantentopfsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von 28.9% bei 300-facher Konzentration die besten GaAs Solarzellen. Dieses hervorragende Ergebnis belegt die erfolgreiche Verwendung von Nanostrukturen in Form von Multi-Quantentöpfen in Einfachsolarzellen.

4 Tunneldioden

Tunneldioden stellen ein einfaches quantenelektronisches Bauteil dar und finden aufgrund ihres negativen differentiellen Widerstands und ihrer guten Leitfähigkeit in verschiedensten optoelektronischen Bauteilen, wie Leuchtdioden, Laserdioden und Solarzellen, sowie in elektronischen Bauteilen, wie Schwingkreisen, Anwendung. In dieser Arbeit werden Tunneldioden für die monolithische elektrische Verschaltung der einzelnen Teilsolarzellen in Mehrfachsolarzellen verwendet. Dieses Kapitel führt zunächst in die Physik verschiedener Tunnelmechanismen ein und stellt ein Modell zur Berechnung des Tunnelstromes vor. Im zweiten Teil wird die aufgrund des negativen differentiellen Widerstandes relativ komplexe Charakterisierung von Bauteilen mit Tunneldioden erläutert und im dritten Teil werden die dominanten Transportmechanismen identifiziert, sowie verschiedene Ansätze zur Herstellung von Tunneldioden mit hohen Stromdichten vorgestellt. Am Ende dieses Kapitels werden experimentell auftretende Stufen in der Strom-Spannungs-Kennlinie diskutiert.

4.1 Physik der Tunneldiode

Für die Entwicklung von Tunneldioden für die Anwendung in Mehrfachsolarzellen ist es wichtig, die zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen zu kennen. Intensive experimentelle und theoretische Studien zeigen immer wieder neue Aspekte zur Physik der verschiedenen Tunneldioden Bauformen auf. Herkömmlich wird für Dioden aus entarteten III-V Halbleitern direktes Band-zu-Band Tunneln als dominanter Transportmechanismus angenommen. Tunneln über Defekte wurde für viele Si-Tunneldioden als dominanter Mechanismus identifiziert [85]. Der Transport durch SiO_2 Barrieren kann beispielsweise durch resonantes Tunneln erklärt werden [86]. Im Folgenden werden diese drei verschiedenen Tunnelmechanismen erläutert, mathematische Modelle für diese Mechanismen in Halbleitern aufgestellt und die Transfermatrixmethode zur numerischen Lösung der Modelle eingeführt.

4.1.1 Prinzip des quantenmechanischen Tunnelns

Die Tunneldiode ist ein elektronisches Bauteil, welches quantenmechanisches Tunneln von Elektronen oder Löchern ausnutzt, um einen Ladungstransfer durch eine Energiebarriere zu generieren. Diese Energiebarriere kann zwei Bereiche im Leitungs- bzw. Valenzband trennen, sie kann aber auch zwischen Leitungs- und Valenzband liegen. Im zweiten Fall spricht man von einer Interband-Tunneldiode.
Aus der Schrödinger-Gleichung ergibt sich, dass ein einfaches Teilchen an einer Potentialbarriere je nach Energie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit transmittiert oder reflektiert wird. Abbildung 4-1a zeigt dies vereinfacht für eine einfallende ebene Welle, die auf ein Rechteckpotential trifft. Ein Teil der Welle wird reflektiert, wie es klassisch zu erwarten wäre, aber ein Teil der Welle dringt auch in die Barriere ein. Innerhalb der Barriere erhält man eine exponentiell abfallende Funktion, wodurch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens in der Barriere null ist. Beim Austritt aus der Barriere ergibt sich wieder in eine ebene Welle mit entsprechend kleinerer Amplitude (z.B. [87]). Der Ladungstransport durch die Barriere kann vor allem durch den Transmissionskoeffizienten T beschrieben werden. Er gibt das Verhältnis von transmittierter zu einfallender Teilchenstromdichte an. Die Transmission durch die Barriere nimmt mit der Masse m der Ladungsträger sowie der Höhe V-E und Breite b der Barriere ab. Für eine einfache rechteckige Barriere ergibt sich folgende Transmission

$$T = \exp\left(-\frac{2b}{\hbar}\sqrt{2m(V-E)}\right) = \exp(-2bk). \tag{4.1}$$

Hierbei ist k die Wellenzahl des Teilchens. Der Reflexionskoeffizient wird als R = 1-T definiert. Bedient man sich der Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) Näherung [87], bei der ein beliebig geformtes Potential zwischen x_1 und x_2 durch eine Folge von Rechteckpotentialen angenähert wird, ergibt sich folglich

$$T = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m(V-E)}dx\right). \tag{4.2}$$

Werden zwei solche Barrieren mit T_1 und T_2 hintereinander gebracht, so ist die Transmission durch beide Barrieren aufgrund von Resonanzeffekten stets größer als $T_1 \bullet T_2$ (Abbildung 4-1b). Die Gesamttransmission T berechnet sich zu

$$T_{res} = \frac{T_1 T_2}{1 + R_1 R_2 - 2\sqrt{R_1 R_2}\cos\varphi} \qquad \text{mit } \varphi = 2kd_W + \theta_1 + \theta_2, \tag{4.3}$$

wobei der Phasenwinkel φ durch die Wellenzahl k der Welle im Topf der Breite d_w und durch den Phasensprung θ_1 und θ_2 an den beiden Barrieren bestimmt ist. Resonanz tritt immer dann ein, wenn die kinetische Energie des einfallenden Teilchens, einem Eigenenergiewert des Quantentopfes zwischen den Barrieren entspricht, also wenn φ ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist. Die Transmission durch das Barrierensystem im Falle von Resonanz kann höher sein kann, als durch eine einzelne Barriere. Für ein symmetrisches System im Sinne $T_1 = T_2$ wird sogar ein Koeffizient von 1 erreicht, auch wenn beide Barrieren kleine Transmissionen aufweisen.

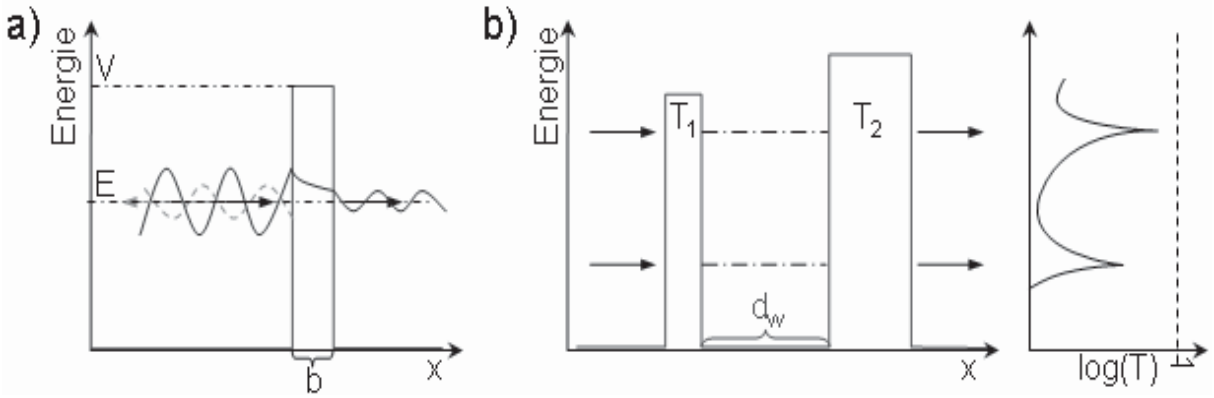


Abbildung 4-1: a) Tunneln durch eine Potentialbarriere. Die einfallende Welle wird an der Barriere mit Höhe V und Breite b reflektiert oder transmittiert. Innerhalb der Barriere klingt die Welle exponentiell ab. b) Tunneln durch ein zwei-Barrieren-System. Für bestimmte Energien (Pfeile) ergibt sich aufgrund von Resonanz mit den quantisierten Zuständen im Quantentopf der Breite d_W eine erhöhte Transmissionswahrscheinlichkeit (siehe Auftragung rechts).

4.1.2 Die Interband-Tunneldiode

Die Interband-Tunneldiode wurde bereits 1958 von Leo Esaki [88] beschrieben. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei bis zur Entartung dotierten Halbleiterschichten, die einen p-n-Übergang bilden. In der n-dotierten Schicht liegt das Fermi-Niveau im Leitungsband und in der p-dotierten Schicht im Valenzband. Es bildet sich also ohne weitere Anregung ein Elektronen- bzw. Lochgas aus. Die Bandstruktur einer GaAs Tunneldiode ist in Abbildung 4-2 gezeigt.

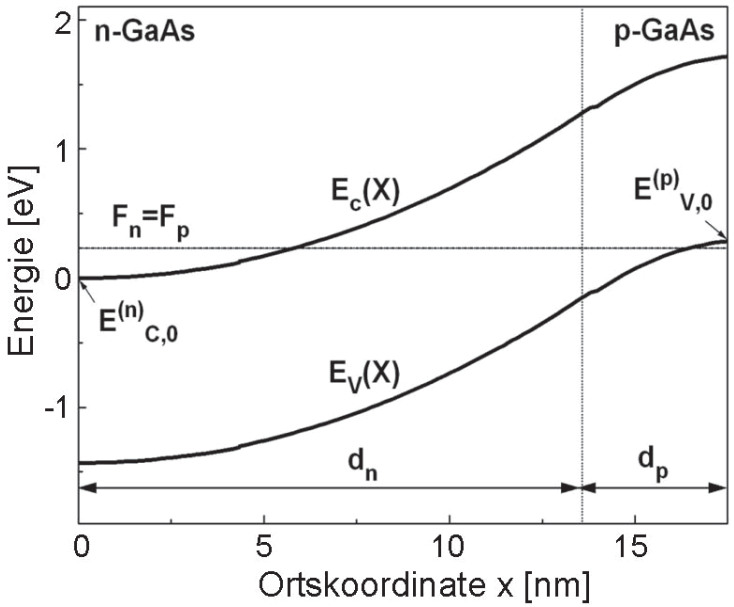


Abbildung 4-2: Banddiagramm einer n-GaAs/p-GaAs Tunneldiode im thermischen Gleichgewicht [89]. Durch die hohe Dotierung liegt das Fermi-Niveau $F_n = F_p$ auf der negativen Seite im Leitungsband E_C und auf der positiven Seite im Valenzband E_V. Die Raumladungszone hat die Breite d_n bzw. d_p auf der n- bzw. p-dotierten Seite.

Im thermischen Gleichgewicht stehen sich besetzte Zustände gegenüber und es fließt kein Strom (Abbildung 4-3b). Durch Anlegen einer negativen Spannung (Abbildung 4-3a) überlappen mit Elektronen besetzte Zustände auf der p-Seite mit unbesetzten Zuständen auf der n-Seite und ein Tunnelprozess setzt ein, bei dem Elektronen mit Löchern rekombinieren. Dies hat einen schnell mit der Spannung ansteigenden negativen Tunnelstrom zur Folge (Abbildung 4-4a). Durch Anlegen einer positiven Spannung (Abbildung 4-3 c) überlappen besetzte Zustände der n-Seite mit unbesetzten Zuständen der p-Seite und ein positiver Tunnelstrom wird generiert (Abbildung 4-4c). Dieser Strom steigt mit der Spannung an, bis der energetische Überlapp maximal wird (J_{peak}) und nimmt dann wieder ab bis kein Überlapp mehr vorhanden ist (Abbildung 4-3d und Abbildung 4-4d, J_{valley}). Gleichzeitig nimmt die thermische Anregung von Elektronen aus dem Leitungsband der n-dotierten Seite ins Leitungsband der p-dotierten Seite aufgrund der kleiner werdenden Bandverbiegung zu und die Tunneldiode nimmt das Verhalten einer „normalen" p-n Diode mit exponentieller Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V-Kennlinie) an (Abbildung 4-3e und Abbildung 4-4e). Im folgenden Abschnitt werden verschiedene theoretische Modelle für einige Tunnelmechanismen diskutiert und die resultierenden Tunnelstromdichten berechnet.

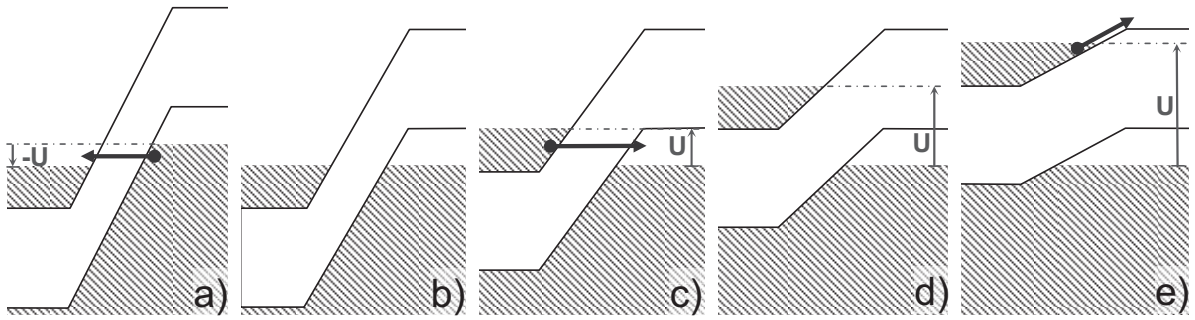


Abbildung 4-3: Schematische Zeichnung eines Tunnelübergangs. b) Im thermischen Gleichgewicht bildet sich ein Elektronensee auf der n-Seite und ein Lochsee auf der p-Seite. a) Durch Anlegen einer negativen Spannung fließt ein negativer Tunnelstrom. c) Durch Anlegen einer positiven Spannung fließt ein positiver Tunnelstrom. d) Wird die Spannung weiter erhöht, reduziert sich der energetische Überlapp der Elektronen und Löcher wieder. Der Tunnelstrom nimmt ab. e) Bei höheren Spannungen fließt ein thermisch angeregter Strom.

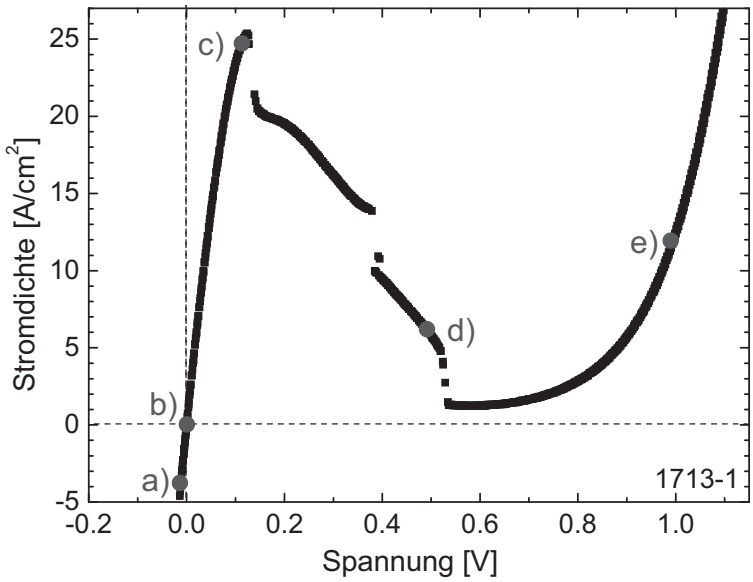


Abbildung 4-4: Strom-Spannungs-Kennlinie einer GaAs Tunneldiode. Die eingezeichneten Punkte a)-e) korrespondieren zu den angelegten Spannungen in Abbildung 4-3.

4.1.3 Theoretische Modelle

Zur Berechnung des Tunnelstroms für verschiedene Tunnelmechanismen betrachten wir die Tunneldiode zunächst als entarteten p-n-Übergang (siehe Abbildung 4-2). Für das theoretische Modell dieses Übergangs nehmen wir abrupte Dotierprofile am Übergang an. Der Verlauf des Leitungsbandes $E_C(x)$ und des Valenzbandes $E_V(x)$ sind durch Gleichung (4.4) [90, 91] gegeben.

$$E_C(x) = \begin{cases} E_{C,0}^{(n)} + \dfrac{2\pi e^2}{\varepsilon_n} n_0 x^2 & 0 < x < d_n \\ \Phi - \dfrac{2\pi e^2}{\varepsilon_p} p_0 \left(d - x^2\right) & d_n \le x \le d \end{cases},$$

$$E_V(x) = \begin{cases} E_C(x) - E_g^{(n)} & 0 < x < d_n \\ E_C(x) - E_g^{(p)} & d_n \le x < d \end{cases}, \qquad (4.4)$$

wobei $\Phi = E_g^{(p)} - E_{C,0}^{(n)} + E_{V,0}^{(p)} - eU_{app}$ ist, e die Elementarladung, U_{app} die angelegte Spannung, E_g die Bandlücken auf der n- und p-Seite, $E_{C,0}$ und $E_{V,0}$ die Leitungs- bzw. Valenzbandkante und ε die Dielektrizitätskonstante der n- und p-Seite. $d=d_n+d_p$ ist die Dicke des Übergangs, wobei d_n und d_p die Breiten der Raumladungszone auf der n- bzw. p-dotierten Seite bezeichnen. Diese sind gegeben durch

$$d_n = \sqrt{\frac{\varepsilon_n \varepsilon_p p_0 U}{2\pi e n_0 \left(\varepsilon_n n_0 + \varepsilon_p p_0\right)}},$$
$$d_p = \sqrt{\frac{\varepsilon_n \varepsilon_p n_0 U}{2\pi e p_0 \left(\varepsilon_n n_0 + \varepsilon_p p_0\right)}}. \tag{4.5}$$

$U = U_C - U_{app}$, wobei U_C der Unterschied im Kontaktpotential des n- und p-Halbleiters ist. n_0 und p_0 sind die aktiven Dotierstoffkonzentrationen auf der n- und p-Seite. Die Löcher auf der p-Seite und die Elektronen auf der n-Seite sind Fermi-verteilt. Die entsprechenden Quasi-Fermi-Niveaus der entarteten Halbleiter können über die Gleichungen (4.6) berechnet werden [90].

$$F_n = E_{C,0}^{(n)} + k_B T \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4N_C} n_0 \right)^{2/3},$$
$$F_p = E_{V,0}^{(p)} - E_{C,0}^{(n)} - U_{app} + k_B T \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4N_V} p_0 \right)^{2/3}, \tag{4.6}$$

wobei N_C und N_V die Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband sind, k_B die Boltzmann-konstante und T die Gittertemperatur.

Mit diesem Modell des entarteten p-n-Übergangs lassen sich nun verschiedene Tunnel-mechanismen beschreiben. Im Folgenden werden direktes Band-zu-Band Tunneln, phononen-unterstütztes Tunneln über Defekte, sowie resonantes Tunneln über Defekte modelliert (siehe dazu auch [91]).

Band-zu-Band Tunneln

Die Wahrscheinlichkeit für direktes Tunneln von Elektronen aus dem Leitungs- ins Valenzband und Löcher aus dem Valenz- ins Leitungsband ist durch den Transmissionskoeffizienten $T_D(E)$ gegeben. Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, hängt diese Größe von der Höhe und Breite der Tunnelbarriere, sowie von der Energie des Ladungsträgers und dessen Masse ab. Bezieht man alle Energien auf die Leitungsbandkante $E_{C,0}$ des n-dotierten Halbleiters, ergibt sich die Tunnel-stromdichte aus dem Energieintegral der Besetzungswahrscheinlichkeiten und der Transmission nach [92] zu

$$J_{bb} = \frac{e}{2\pi\hbar} \int_0^{E_{V,0}^{(p)}} \left[n_{2D}\left(F_n - E\right) - n_{2D}\left(F_p - E\right) \right] T_D(E) dE, \tag{4.7}$$

wobei

$$n_{2D}(E) = \frac{m_n k_B T}{\pi\hbar^2} \ln\left(1 + e^{E/k_B T}\right) \tag{4.8}$$

die Elektronendichte eines zweidimensionalen Elektronengas in der y-z-Ebene ist. m_n bezeichnet dabei die effektive Masse der Elektronen im Halbleiter [50]. Analoges gilt für leichte bzw. schwere Löcher mit den effektiven Massen m_{lh} bzw. m_{hh}.

Im Experiment werden die Halbleiterschichten mittels MOVPE abgeschieden und sind keine perfekten Kristalle. Insbesondere die für Tunneldioden verwendeten hochdotierten Halbleitermaterialien (Abschnitt 4.4.3) beinhalten verschiedene Kristalldefekte und Verunreinigungen. Deshalb kann der Ladungstransfer auch über solche Defekt-Energieniveaus stattfinden. Bei genügend hohen elektrischen Feldern tunneln Elektronen aus dem Leitungsband und Löcher aus dem Valenzband in diese Störstellenniveaus $E_{t,0}$ und tragen signifikant zum Strom durch die Diode bei. Abbildung 4-5 b veranschaulicht diesen Tunnelmechanismus.

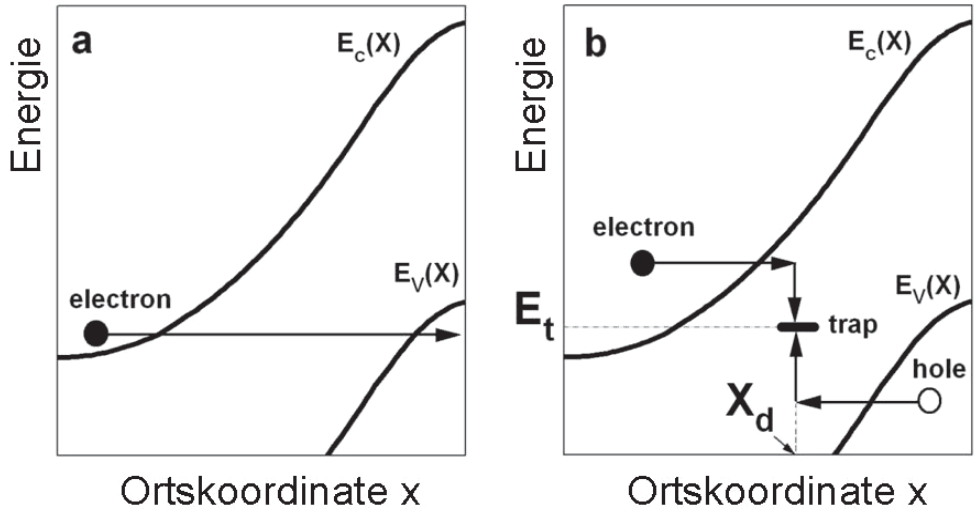


Abbildung 4-5: Direktes Band-zu-Band Tunneln a) im Vergleich zu phononenunterstütztem Tunneln über Defekte b) [91]. Während Elektronen in a) eine große Tunneldistanz überwinden müssen, wird diese durch Defekte in der Bandlücke reduziert. Durch Interaktion mit Phononen nehmen auch angeregte Ladungsträger, für welche die Tunneldistanz noch kürzer ist, am Tunnelprozess teil.

Phononenunterstütztes Tunneln durch Defekte

Im Rekombinationsmodell vorgeschlagen durch G. A. M. Hurkx et al. [93] [94] wird der Tunnelstrom aus defektunterstütztem Tunneln durch Gleichung (4.9) beschrieben. Das Modell ähnelt der Shockley-Read-Hall (SRH) Rekombination im Halbleitermaterial. Allerdings liegen bei der Tunneldiode Elektronen und Löcher gleichzeitig als Majoritätsladungsträger vor.

$$J_d = e\int_0^d R_t(x)dx + C\,, \tag{4.9}$$

wobei $C = j_{pn} + j_{np}$ den Stromdichten aufgrund von Rekombination (strahlend, SRH, Auger,…) außerhalb der Raumladungszone entspricht. Der Rekombinationskoeffizient am Defekt berechnet sich aus

$$R_t(x) = \frac{n(x)p(x) - n_i^2}{\frac{\tau_p}{1+\Gamma_p}\left[n(x) + n_i e^{\Delta E/k_B T}\right] + \frac{\tau_n}{1+\Gamma_n}\left[p(x) + n_i e^{-\Delta E/k_B T}\right]}\,, \tag{4.10}$$

wobei n und p die lokalen Elektronen- bzw. Lochkonzentrationen in der Raumladungszone sind, n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration, $\Delta E = E_{t,0}-E_i$ der Unterschied zwischen Störniveau und der Mitte der Bandlücke und τ_n bzw. τ_p die rekombinativen Lebensdauern von Elektronen bzw. Löchern. Dies entspricht einem modifizierten Shockley-Read-Hall Modell. Berücksichtigt man phononenunterstütztes Tunneln, so müssen diese Lebensdauern durch einen Faktor $(1-\Gamma)^{-1}$ verkürzt werden. Diese Faktoren ergeben sich aus Gleichung (4.11) und fassen die erhöhte Dichte der in Störstellen eingefangenen Ladungsträger und die erhöhte Emissionsraten der Störstellen zusammen [93, 94]. Ohne elektrisches Feld ist thermische Emission der einzige Leerungsmechanismus für die Störstellen. Die Ladungsträger in der Störstelle können allerdings auch nur einen Teil der Störstellentiefe durch thermische Anregung überwinden und den Rest der Barriere durchtunneln (Abbildung 4-5 b). Deshalb berechnen sich die Γ-Faktoren aus einem Integral über die Störstellentiefe vom Produkt aus einem Boltzmannfaktor, der die Anregungswahrscheinlichkeit auf ein Niveau E angibt, mit einer Tunnelwahrscheinlichkeit durch die restliche Barriere.

$$\Gamma_n = \frac{1}{k_B T}\int_0^{\Delta E_n} e^{E/k_B T} T_D(E)\,dE\,,$$
$$\Gamma_p = \frac{1}{k_B T}\int_0^{\Delta E_p} e^{E/k_B T} T_D(E)\,dE\,. \qquad (4.11)$$

Aufgrund der Bandverbiegung am p-n-Übergang ist auch die Störstellenenergie $E_t(x) = E_C(x)-E_{t,0}$ von der Ortskoordinate abhängig und somit auch die Integrale in Gleichung (4.11). Liegt das Störstellenniveau $E_t(x)$ unterhalb der Leitungsbandkante auf der n-Seite, kann ein Tunneltransport nur überhalb von $E_{C,0}^{(n)}$ stattfinden, weil sonst keine Zustände auf der n-Seite vorhanden sind. Ansonsten wird über die gesamte Störstellentiefe integriert. Bei Löchern gilt analoges. Für die Integrationsgrenzen erhält man

$$\Delta E_n(x) = \begin{cases} E_C(x) - E_{C,0}^{(n)} & E_t(x) \le E_{C,0}^{(n)} \\ E_C(x) - E_t(x) & E_t(x) > E_{C,0}^{(n)} \end{cases} \text{ und}$$
$$\Delta E_p(x) = \begin{cases} E_{V,0}^{(p)} - E_V(x) & E_t(x) > E_{V,0}^{(p)} \\ E_t(x) - E_V(x) & E_t(x) \le E_{V,0}^{(p)} \end{cases}. \qquad (4.12)$$

Bei kleinen elektrischen Feldern, wenn $\Gamma_n, \Gamma_p \} 1$, reduziert sich Gleichung (4.9) auf den normalen Shockley-Read-Hall Rekombinationsmechanismus [95].

Resonantes Tunneln durch Defekte

Werden die Defekte als Quantentopf modelliert, der die Raumladungszone in zwei Bereiche teilt [96], erhält man ein Doppelbarrierensystem. Abbildung 4-6 veranschaulicht diese Modellierung im Banddiagramm. Das Störstellenniveau wird durch die Tiefe V_w und Breite d_w des Quantentopfes eingestellt. In diesem Modell können zwei verschiedene Tunnelmechanismen zum Ladungstransport beitragen. Im Bereich ohne Störstellen können Ladungsträger wie beim Band-zu-Band Tunneln die gesamte Tunnelbarriere auf einmal überwinden (2. Summand in Gl. (4.13)). Mit Störstelle kann die Barriere in zwei Etappen überwunden werden (1 Summand in Gl. (4.13)). Dadurch erhält man für einen bestimmten Defekt mit einer Defektdichte von N_t und einem Einfangsquerschnitt von σ den gesamten Transmissionskoeffizienten T_{tot}

$$T_{tot}(E,x_d) = \sigma N_t^{2/3} T_{res}(E,x_d) + \left(1-\sigma N_t^{2/3}\right) T_D(E)\,. \qquad (4.13)$$

x_d ist die Ortskoordinate des Defekts und T_D die Transmissionswahrscheinlichkeit durch die gesamte Barriere. Der Faktor $N_t^{2/3}$ beschreibt die Defektdichte pro zu durchtunnelnde Fläche. Aufgrund von Resonanzeffekten ergibt sich für das Tunneln durch den Defekt eine Transmissionswahrscheinlichkeit T_{res}, wie bereits in Gleichung (4.3) beschrieben. $T_1(E,x_d)$ und $T_2(E,x_d)$ sind dabei die Transmissionswahrscheinlichkeiten durch die linke und rechte Barriere (Abbildung 4-6 a). Der resultierende Tunnelstrom kann analog zu Gleichung (4.7) mit T_{tot} berechnet werden. Sind die Defekte nur in einer schmalen Region in der Raumladungszone vorhanden, wie es z. B. bei Grenzflächendefekten der Fall ist, kann nur ein sehr kleiner Anteil an Ladungsträgern am resonanten Tunneln teilnehmen (Abbildung 4-6 a). Bereits kleinste Störungen der Resonanzbedingung, wie Ändern des elektrischen Feldes oder der Defektposition, resultieren in einer starken Abnahme des Tunnelstromes. In realen Tunneldioden sollten Grenzflächendefekte deshalb eine untergeordnete Rolle spielen. Sind die Störstellen über einen weiteren Bereich, z. B. eine Halbleiterschicht, verstreut, so kann ein weitaus größerer Anteil an Ladungsträgern am resonanten Tunneln teilnehmen (Abbildung 4-6 b). Für unsere Tunneldioden müssen wir also nur den Fall gleichmäßig mit der Dichte N_t verteilter Defekte untersuchen.
Somit könnte der Tunnelvorgang auch über eine Serie von Störstellenniveaus hintereinander stattfinden. Typische Tunneldioden mit Schichtdicken von 10 bis 40 nm weisen in der Regel Defektdichten durch Sauerstoffeinbau oder Antisitedefekten von weniger als 10^{15} cm^{-3} auf. Nur Dotierstoffe mit tiefem Energieniveau könnten höhere Dichten aufweisen, werden aufgrund der schlechten Dotiereffizienz aber nicht eingesetzt. Der mittlere Abstand der Defekte in x-Richtung beträgt etwa $N_t^{-1/3}$ = 100 nm und ist deutlich größer als die Schichtdicken. Tunneln über mehrere Defekte ist in den hier betrachteten Strukturen also unwahrscheinlich und wird vernachlässigt.

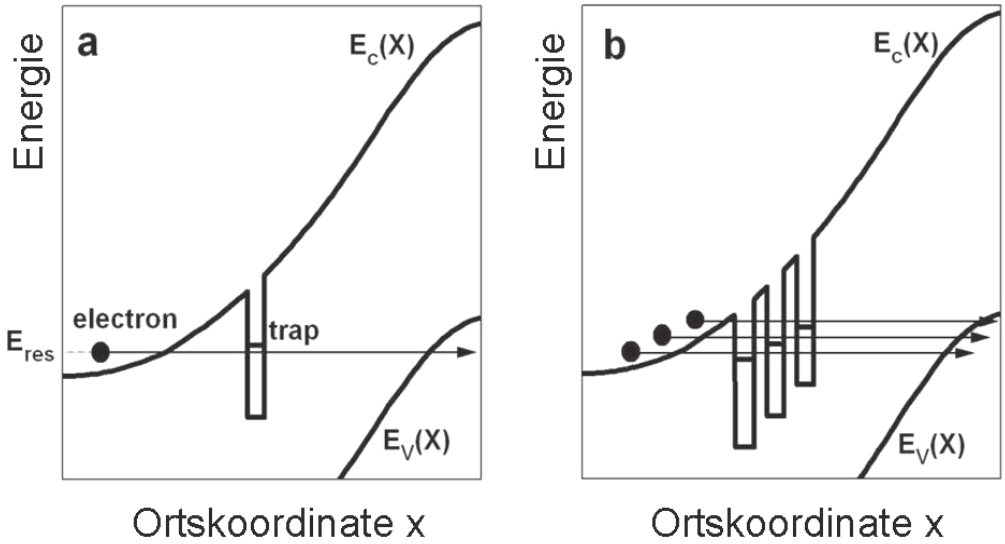


Abbildung 4-6: a) Ein Quantentopf repräsentiert einen Defekt in der Raumladungszone und teilt die Tunnelbarriere in zwei Abschnitte [91]. Elektronen tunneln aus dem Leitungsband in den Topf und von dort ins Valenzband. b) Ist der Defekt nicht stark lokalisiert (z.B. Grenzflächendefekte), sondern über eine Schicht verteilt, ergibt sich für mehrere Energieniveaus Resonanz.

4.1.4 Die Transfermatrixmethode

Um die Transmissionskoeffizienten der verschiedenen Tunnelmodelle zu berechnen wird die globale Transfermatrixmethode [97, 98] verwendet. Die Tunnelbarriere der Breite d kann in der WKB Näherung wie in Gleichungen (4.1) und (4.2) beschrieben durch eine Reihe von N Rechteckpotentialen mit Höhe V_i und Breite d_i=d/N genähert werden. Dies ist in Abbildung 4-7 gezeigt. Zunächst wird die globale Transfermatrix M durch Multiplikation der partiellen Transfermatrizen, die den Transfer durch die individuellen Rechteckpotentiale beschreiben, errechnet.

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = P_0 \prod_{i=1}^{N} S_i P_i \ . \tag{4.14}$$

S_i beschreibt den Transfer von Region i nach i-1 und leitet sich aus der Differenzierbarkeit an den Grenzen der einzelnen Rechteckpotentiale her. P_i beschreibt die Ausbreitung der Wellen in Region i zwischen den Grenzen [97, 98].

$$S_i = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+\frac{k_i}{k_{i-1}} & 1-\frac{k_i}{k_{i-1}} \\ 1-\frac{k_i}{k_{i-1}} & 1+\frac{k_i}{k_{i-1}} \end{pmatrix}, \qquad P_i = \begin{pmatrix} \exp(-k_i d_i) & 0 \\ 0 & \exp(k_i d_i) \end{pmatrix}. \tag{4.15}$$

$k_i = \sqrt{2m(V_i - E_0)}/\hbar$ ist wie schon in Gleichung (4.1) eine Wellenzahl des Ladungsträgers. Der Transmissionskoeffizient eines Ladungsträgers mit Energie E_0 durch die gesamte Barriere ergibt sich dann aus

$$T = \frac{1}{M_{22}}. \tag{4.16}$$

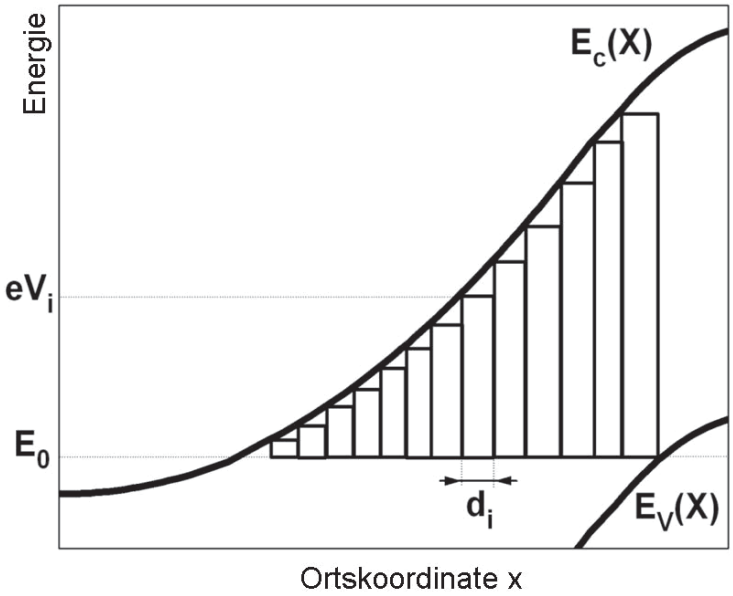


Abbildung 4-7: WKB-Näherung der Tunnelbarriere in einer Interband-Tunneldiode durch N Rechteckpotentiale der Breite d_i und Höhe V_i [91].

4.2 Charakterisierung von Tunneldioden

Bevor auf die Ergebnisse zu den Tunneldioden im Detail eingegangen wird, sollen in den folgenden Abschnitten die untersuchten Strukturen vorgestellt und die Messtechnik zur Charakterisierung von Tunneldioden erläutert werden. Das Aufnehmen einer Strom-Spannungs-Kennlinie von Bauteilen mit Tunneldioden stellt sich als überraschend vielschichtig heraus. Schon bei einfachen entarteten p-n-Tunneldioden treten Unterschiede in der Vorwärts- und Rückwärtsmessung der Kennlinie aufgrund von Ladungsakkumulation oder der verwendeten Messelektronik auf. Je nach Messverfahren kann der Bereich mit negativem differentiellen Widerstand nur ungenügend charakterisiert werden, weil Lücken in der Kennlinie [99] oder Resonanzen mit der Messelektronik auftreten [100]. Die Charakterisierung der Tunneldioden ist vorwiegend auf die Bestimmung des maximalen Tunnelstroms und der Leitfähigkeit der Diode ausgerichtet, da dies die relevanten elektrischen Größen für eine Mehrfachsolarzelle sind.

4.2.1 Untersuchte Strukturen

Für die Entwicklung der Charakterisierungstechnik wurden verschiedene Arten von Halbleiterstrukturen hergestellt, die in Abbildung 4-8 schematisch dargestellt sind. Isolierte Tunneldiodenstrukturen auf n-Ge Substrat bestehen aus dem entarteten p-n-Übergang, welcher von zwei Barriereschichten umschlossen ist. Auf den Wafer aufgedampfte Metallkontakte mit verschiedenem Durchmesser ermöglichen die Charakterisierung der durch Mesaätze separieren Dioden. In vorausgehenden Untersuchungen wurde allerdings festgestellt, dass die Eigenschaften der Tunneldiode zum Teil stark von der thermischen Last abhängen, welche durch weiteres Halbleiterwachstum auf den Tunneldiodenschichten auf diese einwirkt [55]. Auch simuliertes Halbleiterwachstum durch Ausheizen bei entsprechenden Temperaturen liefert ungenügende Übereinstimmung [55]. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Bedingungen in der Solarzelle (Thermische Last, Diffusion, Bandstruktur,…) wurde deshalb die Basisschicht der darüberliegenden Solarzelle ebenfalls abgeschieden.

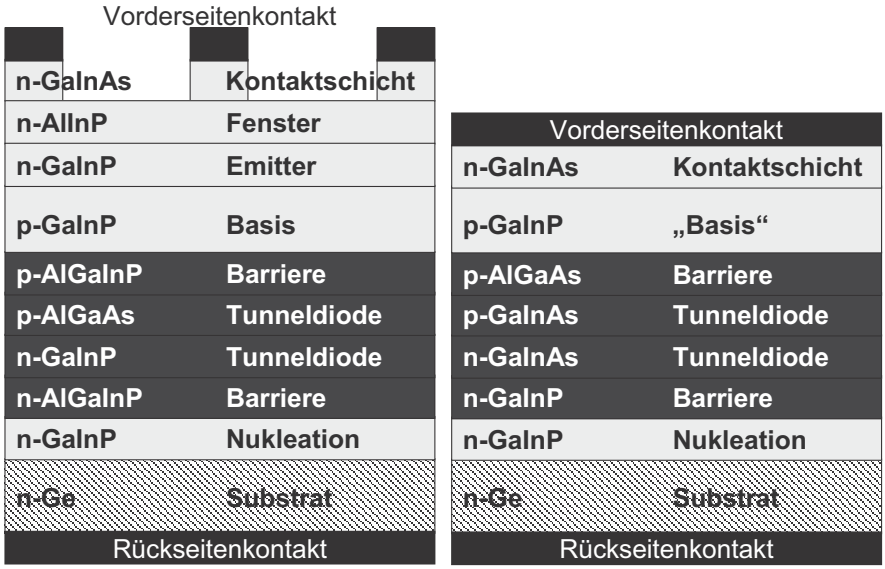


Abbildung 4-8:Teststrukturen zur Entwicklung von Tunneldioden für Mehrfachsolarzellen. Solarzelle mit darunterliegender Tunneldiode (links) bzw. isolierte Tunneldiode (rechts).

Die Physik der Tunneldiode wurde zunächst an isolierten Tunneldioden untersucht. Die Optimierung der Tunneldioden für den Einsatz in Mehrfachsolarzellen fand dann auch an Strukturen aus Solarzellen mit Tunneldioden statt. Diese Strukturen sind analog zur isolierten Tunneldiode aufgebaut, allerdings wurde hier eine komplette GaInP bzw. GaInAs Solarzelle auf der Tunneldiode abgeschieden. Anstelle von vollflächigen Kontaktpads wurden komplette Solarzellen prozessiert, die auch unter Beleuchtung charakterisiert werden können.

4.2.2 Charakterisierung von isolierten Tunneldioden

Für das Aufnehmen einer Strom-Spannungs-Kennlinie wurde die Vierleiter-Messelektronik des MuSim (Abschnitt 3.2) genutzt. Sie besteht im Wesentlichen aus einer bipolaren Spannungsquelle von Kepco, einem Voltmeter zur Bestimmung der über das Bauteil abfallenden Spannung (Fehler < 0.002%) und einem Präzisionsmesswiderstand (10 mΩ bis 10 kΩ, Fehler < 0.02%) mit Voltmeter zur Bestimmung des Stroms durch das Bauteil.

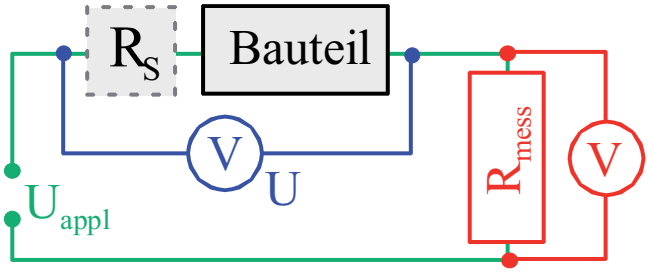


Abbildung 4-9: Skizze des Messaufbaus zur Messung des Spannungsabfalls U über das Bauteil und zur indirekten Messung des Stromes I durch das Bauteil über den Spannungsabfall an einem Messwiderstand R_{mess}. Durch eine Spannung U_{appl} kann eine Kennlinie aufgenommen werden. R_S markiert den Platz, an dem ein zusätzlicher Serienwiderstand eingebaut werden kann.

Eine isolierte Tunneldiodenstruktur kann als Reihenschaltung eines Tunnelübergangs TD mit einem Serienwiderstand $R_{S,int}$ betrachtet werden. Der Serienwiderstand entsteht durch die den Tunnelübergang umgebenden Halbleiterschichten, den Metall-Halbleiterkontakt und den Widerstand im Kontaktmetall. Eine typische Kennlinie der Tunneldiode ist in Abbildung 4-10 mit gepunkteter Linie gezeigt. U steht in diesem Falle für den Spannungsabfall über die Tunneldiode und den internen Serienwiderstand. Die Diode kann nur in Verbindung mit diesem Serienwiderstand charakterisiert werden. Dieser schert die Kennlinie zu höheren Spannungen (durchgezogene Linie in Abbildung 4-10). Ist $R_{S,int}$ größer als der negative differentielle Widerstand der Tunneldiode, so entsteht ein instabiler Bereich mit drei verschiedenen Arbeitspunkten pro Spannungswert. Dies wird möglich, da sich der Spannungsabfall verschieden über Serienwiderstand und Tunneldiode aufteilen kann. Die Kennlinien sind im instabilen Bereich abhängig von der Richtung der Messung (ansteigende oder abfallende Spannung). Parameter, wie der maximale Tunnelstrom J_{peak} und die zugehörige Spannung V_{peak}, oder der Talstrom J_{valley} sind mit einer einfachen Spannungsrampe nicht bestimmbar. Unsere Experimente bestätigen, dass die Tunneldiode so lange wie möglich in ihrem Arbeitsmodus bleibt. Somit erzeugt eine ansteigende Spannungsrampe einen Übergang von A nach A' in Abbildung 4-10 und eine abfallende Rampe einen Übergang von B nach B'.
Für die Messung der Kennlinie ist also ein möglichst geringer interner Serienwiderstand nötig. Den p-n-Übergang umgebende Halbleiterschichten sollten gut leitend sein und der Metallkontakt einen geringen Widerstand aufweisen. Im Experiment wurde eine Variation in $R_{S,int}$ durch einen zusätzlichen direkt mit der Tunneldiode in Reihe geschalteten Serienwiderstand R_S simuliert (Ersatzschaltbild in Abbildung 4-11).

Die Kennlinien in Abbildung 4-11 verhalten sich genau so, wie vorhergesagt. Ein höherer interner Serienwiderstand schert die Kennlinie zunächst, bis schließlich die Region mit negativem differentiellem Widerstand nicht mehr aufgelöst werden kann und schließlich auch ein Unterschied in der Vorwärts- und Rückwärtskennlinie (Richtung der Spannungsrampe) auftritt.

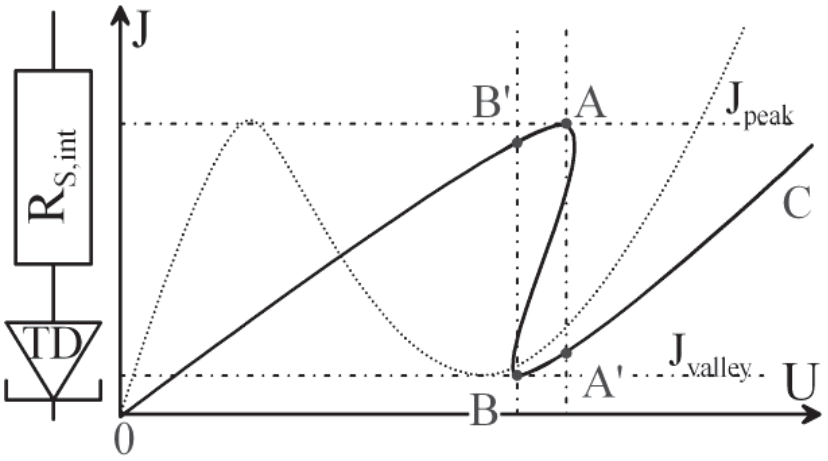


Abbildung 4-10: Links ist das Ersatzschaltbild einer isolierten Tunneldiodenstruktur, bestehend aus Tunnelübergang TD und internem Serienwiderstand $R_{S,int}$ gezeigt. Rechts ist gepunktet die Kennlinie des Tunnelübergangs aufgetragen. Der Serienwiderstand schert die Kennlinie zu höheren Spannungen (durchgezogen). Ein großer $R_{S,int}$ erzeugt einen instabilen Bereich in der Kennlinie. Während einer Spannungsrampe bleibt das Bauteil in seinem Arbeitsmodus. Eine ansteigende Rampe liefert den Übergang 0-A-A'-C und eine abfallende den Übergang C-B-B'-0.

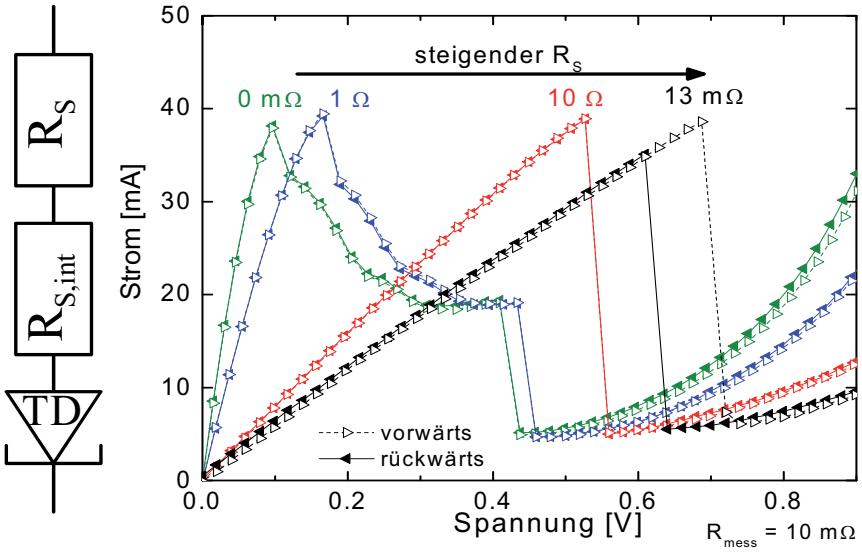


Abbildung 4-11: Links ist das Ersatzschaltbild einer isolierten Tunneldiode (#1713) dargestellt. Ein Widerstand R_S dient zur Simulation eines höheren internen Serienwiderstands. Rechts sind die Kennlinien der n-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$/p-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$-Tunneldiode mit verschiedenem R_S aufgetragen. Der Graph mit $R_S = 0\ \Omega$ zeigt die Kennlinie der Tunneldiodenstruktur. Durch Erhöhen des Serienwiderstands ($R_S = 1\ \Omega$) wird die Kennlinie geschert. Bei $R_S = 10\ \Omega$ wird der negative differentielle Widerstand nicht mehr aufgelöst und bei $R_S = 13\ \Omega$ tritt ein Unterschied in der Vorwärts- und Rückwärtskennlinie auf.

Durch die Verwendung eines Messaufbaus, wie in Abbildung 4-9 beschrieben, wird ein zusätzlicher Serienwiderstand R_{mess} zur indirekten Messung des Stroms in den Stromkreis gebracht. Die angelegte Spannung fällt nicht nur über die Tunneldiode, sondern auch über die anderen externen Serienwiderstände, wie R_{mess} oder den Widerstand durch die Verkabelung, ab. Dieser $R_{S,ext}$ bestimmt dabei den wahren Arbeitspunkt der Tunneldiode. Abbildung 4-12 zeigt, wie der Arbeitspunkt ermittelt werden kann. Solange $R_{S,ext}$ kleiner ist als der negative differentielle Widerstand, gibt es nur einen Schnittpunkt mit der Tunneldiodenkennlinie (gepunktete Linie durch A). Es kann die volle I-V-Kennlinie aufgenommen werden. Ist $R_{S,ext}$ größer als der negative differentielle Widerstand, so ergeben sich bis zu drei Schnittpunkte mit der Tunneldiodenkennlinie (gestrichelte Linien durch U_1 und U_2). Analog zu einem großen internen Serienwiderstand ergibt sich wieder ein Sprung in der Kennlinie. Zusätzlich entsteht eine Lücke in der gemessenen Kennlinie. Natürlich gibt es keine Lücke in der Spannungsrampe für U_{app}. Die experimentell gemessenen Kennlinien in Abbildung 4-13 folgen aber dem Übergang A-A' und B-B' für ansteigende bzw. abfallende Spannungsrampen (Abbildung 4-12). Dadurch springt der Arbeitspunkt der Tunneldiode auch bei kontinuierlicher Spannungsänderung und es entsteht eine Lücke in der aufgezeichneten Kennlinie.
Der Messaufbau des MuSims wurde daraufhin so modifiziert, dass unabhängig vom erwarteten Strom immer der kleinstmögliche Messwiderstand (10 mΩ) verwendet wird und die Verkabelung eine ausreichende Leitfähigkeit besitzt. Außerdem wurden immer Kennlinien mit ansteigender und abfallender Spannungsrampe aufgenommen, damit möglichst alle Bereiche der Kennlinie charakterisiert werden können.

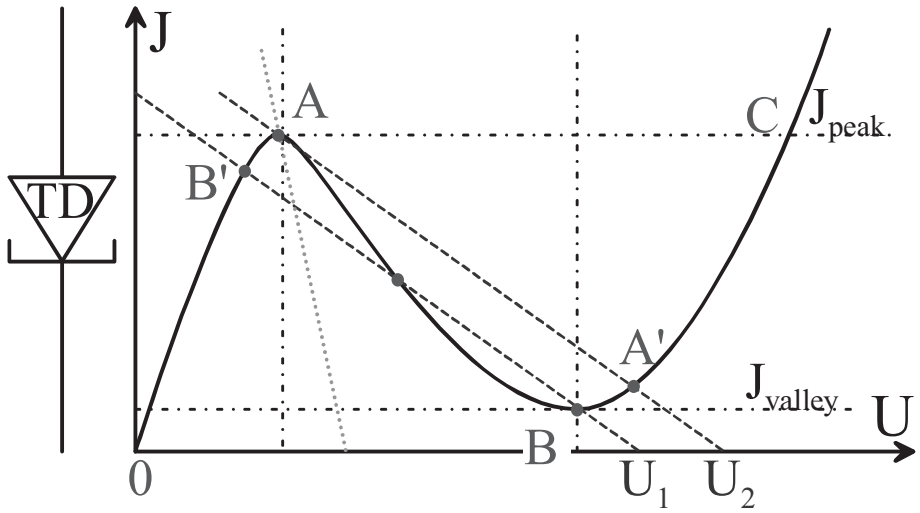


Abbildung 4-12: Bestimmung der Kennlinie einer Tunneldiode (durchgezogene Linie), wenn diese mit dem Messaufbau von Abbildung 4-9 aufgenommen wird. Der tatsächlich gemessene Arbeitspunkt liegt nicht senkrecht über der angelegten Spannung U_i, sondern auf dem Schnittpunkt der Kennlinie mit einer Geraden mit der Steigung $-R_{S,ext}^{-1}$ (gestrichelte bzw. gepunktete Linien). $R_{S,ext}$ steht hierbei für den externen Serienwiderstand, der durch den Messwiderstand R_{mess} und die Verkabelung entsteht. Eine angelegte Spannung U_1 ermöglicht drei verschiedene Arbeitspunkte und Arbeitsspannungen für die Tunneldiode. Eine ansteigende Spannungsrampe führt zum Übergang A-A' bei einer Spannung U_2. Eine abfallende Rampe führt zum Übergang B-B' bei einer Spannung U_1. Dadurch entsteht eine Lücke in der gemessenen Kennlinie.

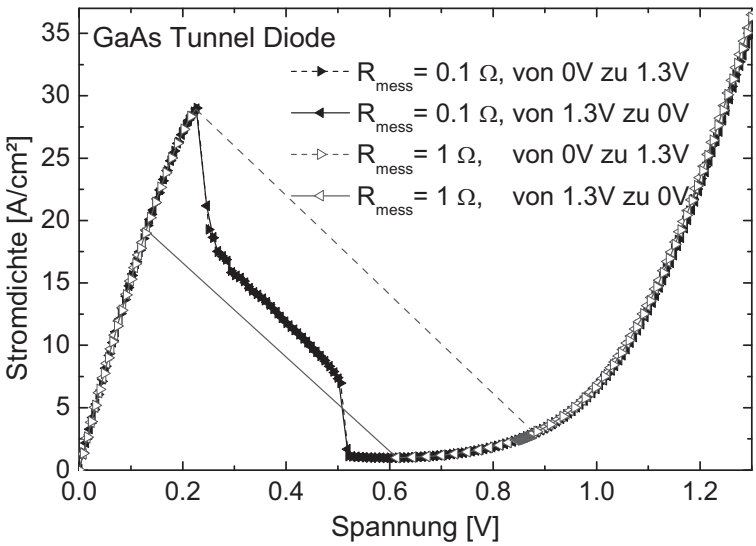


Abbildung 4-13: Experimentell gemessene Kennlinien einer n-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$/p-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Tunneldiode #1669 ($R_S = 0\Omega$). Ein hoher Messwiderstand R_{mess} vergrößert den externen Serienwiderstand $R_{S,ext}$ und verursacht einen breiten Sprung in der Kennlinie, welcher zusätzlich von der Richtung der Spannungsrampe abhängt. Ein kleiner R_{mess} ermöglicht das Aufnehmen der gesamten Kennlinie.

4.2.3 Charakterisierung von Solarzellen mit Tunneldioden

Teststrukturen aus einer Solarzelle mit darunterliegender Tunneldiode können als Reihenschaltung der beiden Bauteile betrachtet werden (Ersatzschaltbild in Abbildung 4-14). Die Gesamtkennlinie ergibt sich aus der Superposition der Solarzellenkennlinie mit der Tunneldiodenkennlinie. Über die Dunkelmessung ohne Beleuchtung kann die Tunneldiode nicht charakterisiert werden, da die Diode gegen die Solarzelle gepolt ist (Abbildung 4-14). Bei negativen Spannungen limitiert der geringe Sperrstrom der Solarzelle den Gesamtstrom und die Tunneldiodenkennlinie bleibt ebenfalls verborgen.

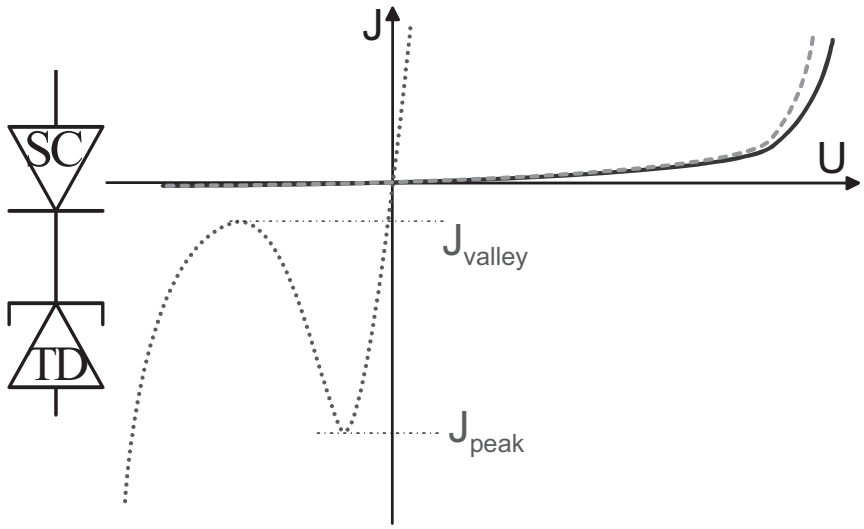


Abbildung 4-14: Links ist das Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Tunneldiode gezeigt. Die Polung der beiden Dioden ist entgegengesetzt. Rechts ist die Kennlinie einer Tunneldiode (Punkte), einer Solarzelle (Striche) und die resultierende Gesamtkennlinie (durchgezogen) ohne Beleuchtung gezeigt. Im Wesentlichen schert die Tunneldiode die Solarzellenkennlinie leicht und hat sonst kaum Auswirkung.

Unter Beleuchtung generiert die Solarzelle einen Photostrom und schiebt die Kennlinie zu negativen Strömen (Abbildung 4-15, Striche). Der generierte Strom muss auch durch die Tunneldiode fließen. Prinzipiell können zwei wichtige Fälle unterschieden werden. Ist der Kurzschlussstrom J_{SC} der Solarzelle kleiner als der maximale Tunnelstrom J_{peak} (Abbildung 4-15 oben), so ändert sich die Gesamtkennlinie kaum. Die Tunneldiode kann für beinahe jeden Strom in drei verschiedenen Arbeitsspannungen betrieben werden. Allerdings stellte sich in allen Experimenten der Arbeitspunkt mit niedrigster Spannung und somit kleinster Dissipation ein. Die Tunneldiode wirkt wie ein kleiner elektrischer Widerstand und reduziert die Ausgangsleistung der Solarzelle nur gering. Dies ist der Modus, in dem Mehrfachsolarzellen gewöhnlich betrieben werden. Ist der Kurzschlussstrom J_{SC} der Solarzelle größer als der maximale Tunnelstrom J_{peak} (Abbildung 4-15 unten), so muss die Tunneldiode für Ströme größer J_{peak} in einem Arbeitspunkt arbeiten, in welchem der herkömmliche thermische Diodenstrom der dominante Transportmechanismus ist und eine relativ hohe Spannung abfällt. Durch diesen Spannungsabfall wird die Kennlinie der Solarzelle stark zu kleineren Spannungen hin geschert. Für höhere Spannungen wird der Strom durch die Solarzelle gemäß ihrer Kennlinie geringer. Fällt dieser Strom unter J_{peak}, so stehen wieder alle drei Arbeitspunkte für die Tunneldiode zur Verfügung. Der Spannungsabfall über die Tunneldiode springt auf einen kleineren Wert und die Solarzellenkennlinie wird weniger geschert. Dadurch erhöht sich der Strom der Solarzelle und damit des gesamten Bauteils. Die Gesamtkennlinie folgt einer nur leicht gescherten Solarzellenkennlinie.
Konzentratorsolarzellen werden bei hohen Beleuchtungsstärken und damit hohen Strömen betrieben. Um hohe Wirkungsgrade mit Mehrfachzellen zu realisieren, muss die maximale Tunnelstromdichte über dem Kurzschlussstrom der Zelle liegen. Abbildung 4-16 zeigt die Kennlinie einer GaInP Solarzelle mit darunterliegender Tunneldiode in Abhängigkeit von der Beleuchtung. Bis $I_{SC} = 270$ mA zeigt die Struktur eine gewöhnliche Zellenkennlinie. Ab $I_{SC} = 330$ mA wird der maximale Tunnelstrom überschritten und es entsteht ein Tal in der Kennlinie.

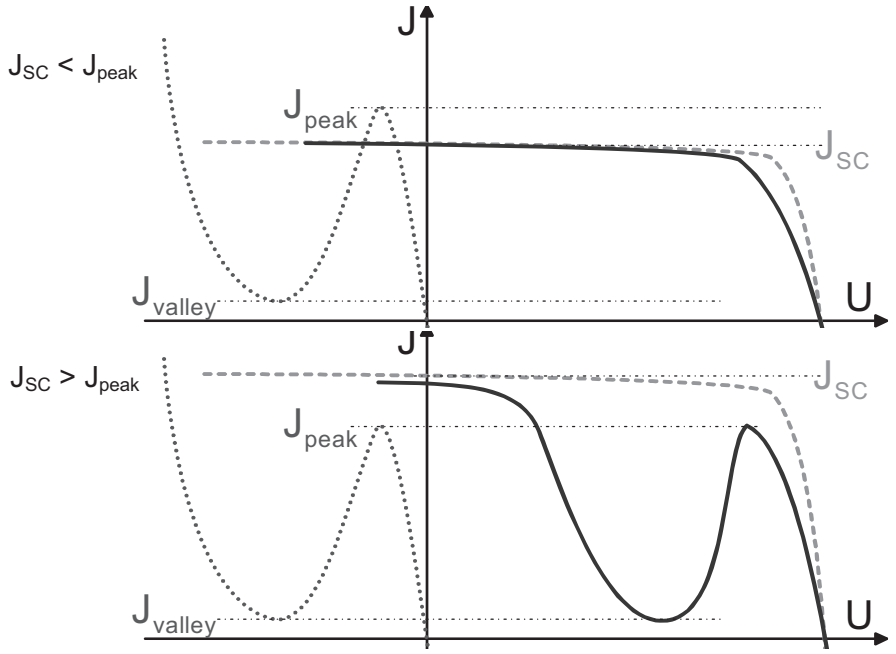


Abbildung 4-15: I-V-Kennlinie einer Tunneldiode (Punkte), einer Solarzelle (Striche) und die resultierende Kennlinie (durchgezogen) der Serienverschaltung analog zur Mehrfachsolarzelle in photovoltaischer Konvention. Bei moderater Beleuchtung ($J_{SC} < J_{peak}$) schert die Tunneldiode die Solarzellenkennlinie leicht und hat sonst kaum Einfluss. Bei starker Beleuchtung ($J_{SC} > J_{peak}$) ergibt sich zusätzlich ein Tal in der Gesamtkennlinie, welches den Wirkungsgrad reduziert.

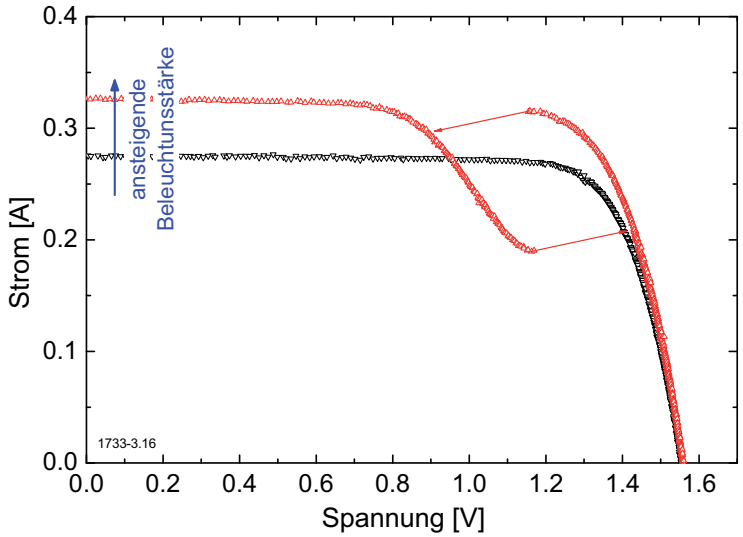


Abbildung 4-16: I-V-Kennlinie einer $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzelle mit darunterliegender n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$/p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Tunneldiode bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten. Für $I_{SC} > J_{peak} > 0.3$ A zeigt die Kennlinie das zuvor beschriebene Verhalten. Pfeile verdeutlichen Sprünge in der Kennlinie.

Analog zu den Betrachtungen bei isolierten Tunneldiodenstrukturen in Abschnitt 4.2.2 verursachen interne und externe Serienwiderstände nicht nur Scherungen der Kennlinie, sondern auch Unstetigkeiten oder Sprünge.
Ein interner Serienwiderstand $R_{S,int}$ in der Struktur kann die Kennlinie so stark scheren, dass sich wieder ein Bereich ausbildet, an dem für eine Spannung bis zu drei Arbeitspunkte möglich sind (Abbildung 4-17). Bei einer ansteigenden Spannungsrampe folgt die Kennlinie dem Übergang von A nach A' und bei einer abfallenden Rampe dem Übergang von B nach B'. Experimentelle Messungen an $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzellen mit darunterliegender Tunneldiode, bei denen der vorhandene interne Serienwiderstand durch einen zusätzlichen Widerstand R_S absichtlich vergrößert wurde, bestätigen dieses Verhalten (Abbildung 4-18).

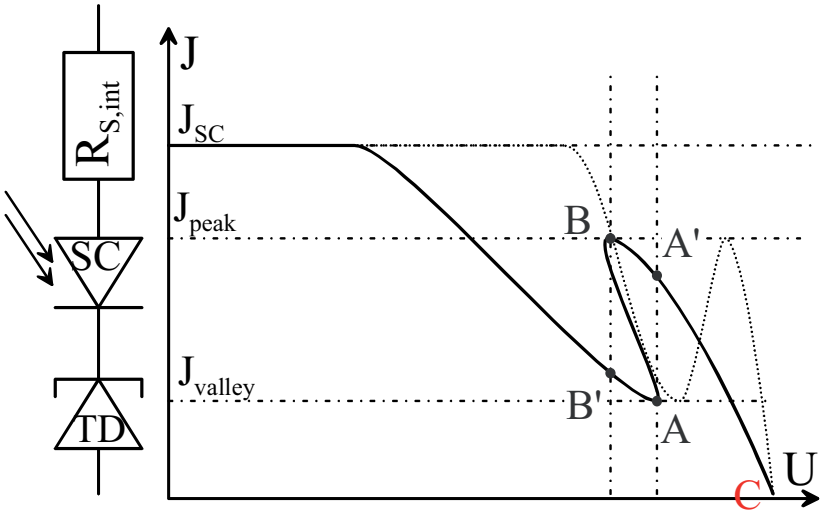


Abbildung 4-17: Links ist das Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit darunterliegender Tunneldiode und internem Serienwiderstand $R_{S,int}$ gezeigt. Rechts ist gepunktet die Kennlinie der Solarzelle mit Tunneldiode bei $J_{SC} > J_{peak}$ aufgetragen. Der Serienwiderstand schert die Kennlinie zu kleineren Spannungen (durchgezogene Linie). Ein großer $R_{S,int}$ erzeugt einen instabilen Bereich in der Kennlinie. Eine ansteigende Spannungsrampe liefert den Übergang 0-A-A'-C und eine abfallende Rampe den Übergang C-B-B'-0.

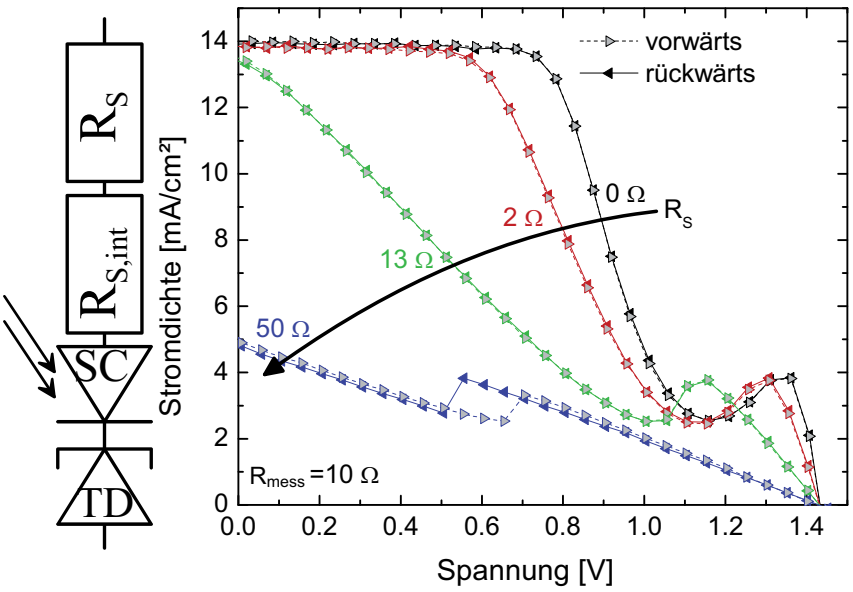


Abbildung 4-18: Links ist das Ersatzschaltbild einer $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzelle (#1443) mit darunterliegender n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$/p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Tunneldiode und internem Serienwiderstand $R_{S,int}$ gezeigt. Ein zusätzlicher Serienwiderstand R_S wurde zur Simulation eines höheren internen Serienwiderstands verwendet. Rechts sind die Kennlinien der $Ga_{0.5}In_{0.5}P$-Zelle mit Tunneldiode bei verschiedenem Serienwiderstand und $J_{SC} > J_{peak}$ aufgetragen. Der Graph mit $R_S = 0\ \Omega$ zeigt die Kennlinie der Teststruktur. Durch Erhöhen des Serienwiderstands ($R_S = 2\ \Omega$, $R_S = 2\ \Omega$) wird die Kennlinie geschert. Bei $R_S = 50\ \Omega$ wird der negative differentielle Widerstand nicht mehr aufgelöst und ein Unterschied in der Vorwärts- und Rückwärtskennlinie tritt auf.

Auch ein externer serieller Widerstand $R_{S,ext}$, der größer ist als der negative differentielle Widerstand der Tunneldiode, führt analog zu den Betrachtungen für isolierte Tunneldioden in Abschnitt 4.2.2 zu einer Lücke in der Kennlinie einer Serienverschaltung von Solarzelle und Tunneldiode. Wie in Abbildung 4-12 liegt der tatsächliche Arbeitspunkt aufgrund von $R_{S,ext}$ nicht senkrecht über der angelegten Spannung. Daraus ergibt sich für eine ansteigende Spannungsrampe ein Übergang A-A' und für eine abfallende Rampe ein Übergang B-B' (Abbildung 4-19). Experimentelle Kennlinien aufgenommen mit unterschiedlichem Messwiderstand R_{mess} an einer Serienverschaltung einer $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzelle und einer Tunneldiode (Abbildung 4-20), lösen ab 10 Ω die Kennlinie nicht mehr voll auf und zeigen ab 100 Ω eine Lücke in der Kennlinie.
Wichtig für den Einsatz einer Solarzelle unter konzentriertem Licht bei hohen Stromdichten ist der kleinste maximale Tunnelstrom der Tunneldioden. Die Bestimmung des Tunnelstroms kann am genauesten durch schrittweise Erhöhung der Beleuchtungsstärke vorgenommen werden (Abbildung 4-21). Dadurch erhöht sich auch die Kurzschlussstromdichte der Zelle. Sobald diese den maximalen Tunnelstrom einer Tunneldiode übersteigt, zeigt sich das Tal in der Kennlinie. Die Solarzellenstruktur kann bei dieser Konzentration nicht mehr effizient betrieben werden. Eine einfachere aber etwas ungenauere Möglichkeit, den kleinsten maximalen Tunnelstrom der Tunneldioden zu bestimmen, ist die Messung der Solarzellenstruktur bei $J_{SC} > J_{peak}$ mit fallender Spannungsrampe. Der Peak in der Kennlinie entspricht einer unteren Grenze für den maximalen Tunnelstroms. Die Solarzelle wird bis zu dieser Stromdichte also auf jeden Fall nicht durch die Tunneldiode limitiert.

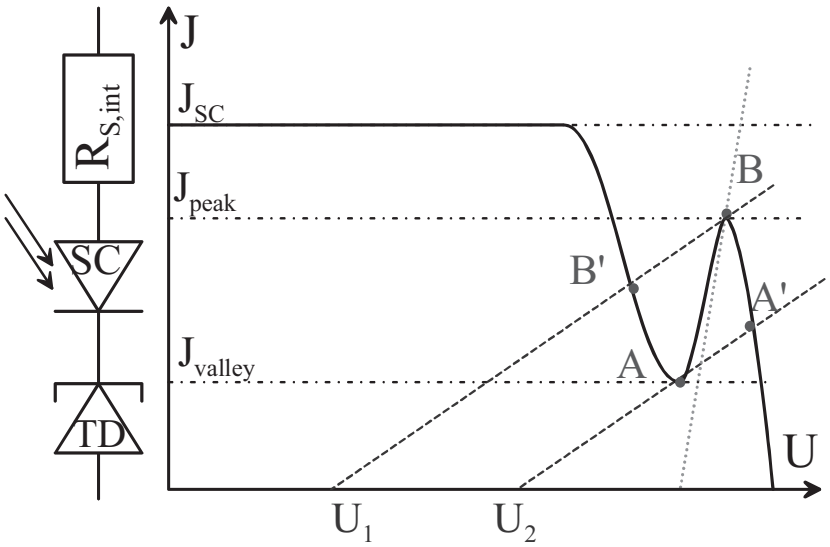


Abbildung 4-19: Bestimmung der Kennlinie einer Teststruktur mit darunterliegender Tunneldiode (durchgezogene Linie) für $J_{SC} > J_{peak}$ am Messaufbau von Abbildung 4-9. Der tatsächlich gemessene Arbeitspunkt liegt nicht senkrecht über der angelegten Spannung U_i, sondern auf dem Schnittpunkt der Kennlinie mit einer Geraden der Steigung $R_{S,ext}^{-1}$ (gestrichelte Linien). $R_{S,ext}$ steht hierbei für den externen Serienwiderstand, der durch den Messwiderstand R_{mess} und die Verkabelung entsteht. Angelegte Spannungen zwischen U_1 und U_2 ermögliche drei verschiedene Arbeitspunkte und Arbeitsspannungen für die Tunneldiode. Eine ansteigende Spannungsrampe führt zum Übergang A-A' bei einer Spannung U_2. Eine abfallende Rampe führt zum Übergang B-B' bei einer Spannung U_1. Dadurch entsteht eine Lücke in der gemessenen Kennlinie

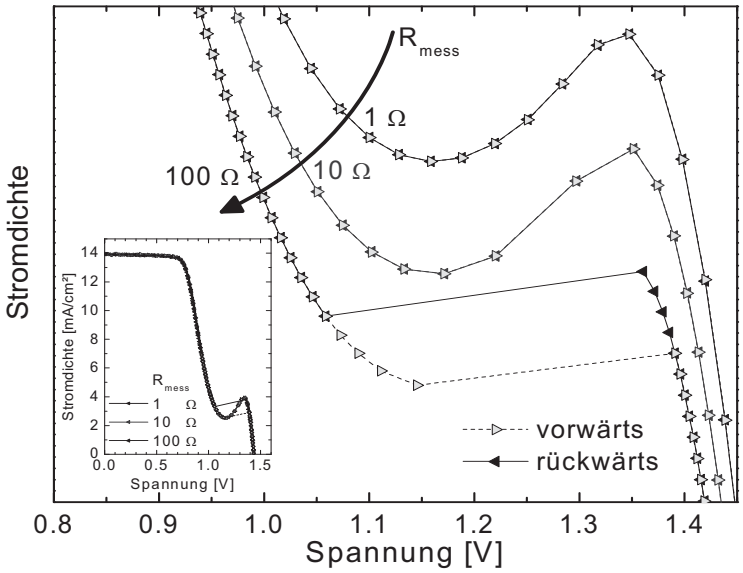


Abbildung 4-20: Experimentell gemessene Kennlinien einer $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Solarzelle (#1443) mit darunterliegender $Ga_{0.5}In_{0.5}P$/p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Tunneldiode ($R_S = 0\Omega$). Die Einblendung zeigt die original Messdaten mit den aufeinanderliegenden Kennlinien. Um die verschiedenen Kurven besser zu erkennen, wurden sie im Strom verschoben. Ein hoher Messwiderstand R_{mess} vergrößert den externen Serienwiderstand $R_{S,ext}$ und verursacht einen breiten Sprung in der Kennlinie, welcher zusätzlich von der Richtung der Spannungsrampe abhängt. Für kleine R_{mess} ist kein Sprung zu erkennen.

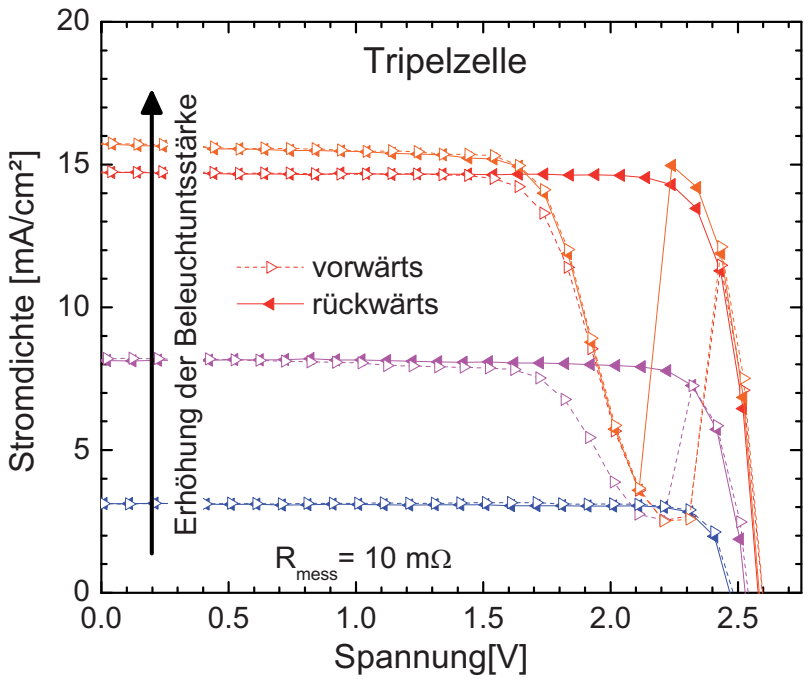


Abbildung 4-21: I-V-Kennlinien einer $Ga_{0.5}In_{0.5}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Tripelsolarzelle (#1584) bei steigender Beleuchtungsstärke. Bei J_{SC} < 5 mA/cm² ist kein Tal in der Kennlinie zu erkennen und Vorwärts- und Rückwärtsmessung liegen übereinander. Bei 5 mA/cm² < J_{SC} < 15 mA/cm² zeigt die Vorwärtsmessung ein ausgeprägtes Tal in der Kennlinie, die Rückwärtsmessung nicht. Bei J_{SC} > 15 mA/cm² zeigen beide Messrichtungen das Tal in der Kennlinie.

4.2.4 Charakterisierung unter inhomogener Beleuchtung

Im Labor werden Mehrfachsolarzellen normalerweise unter lateral homogenem Spektrum und Intensität charakterisiert. In Konzentratorsystemen ist die Beleuchtung in der Regel jedoch inhomogen. Aufgrund der meist gaußförmigen Verteilung der Lichtintensität durch Spiegel- oder Linsenkonzentratoren wird in der Zellmitte eine bis zu 10-fach höhere Beleuchtungsintensität erreicht, als am Rand [101]. Bei der Lichtkonzentration mit Linsensystemen variiert aufgrund der chromatischen Abberation zusätzlich auch das Spektrum über die Solarzellenfläche. Die chromatische Abberation führt vor allem dazu, dass die Teilzellen je nach Spektrum unterschiedliche Photoströme generieren, was den Wirkungsgrad der Solarzellenstruktur reduziert. Lokale Intensitätsunterschiede führen aber auch dazu, dass die Tunneldioden beispielsweise in der Mitte der Zelle viel höhere Stromdichten transportieren müssen, als am Rand. Wenn die Anforderung an J_{peak} durch die maximale Beleuchtungsstärke auf der Zelle gegeben ist, stellt dies eine enorme Herausforderung an die Entwicklung von Tunneldioden dar, da J_{peak} dann bis zu 10 mal höher sein muss als bei analoger homogener Beleuchtung.
Deshalb wurde die Auswirkung von lateral unterschiedlicher Beleuchtungsintensität auf die maximale Tunnelstromdichte mittels lokaler Beleuchtung auf verschiedenen Zellstrukturen untersucht. Dabei wird nur ein Teil der Fläche der Solarzelle beleuchtet und die restliche Fläche bleibt unbeleuchtet. Die Experimente wurden zum Einen am Blitzlichtsimulator (Abschnitt 3.2) unter Zuhilfenahme von Blenden durchgeführt und zum Anderen auch am Konzentratoraufbau der Ben-Gurion-University of the Negev (BGU) in Israel [102] durch Beleuchtung mit Lichtleitern.

Einfluss der Diodenfläche

Um den Einfluss der Tunneldiodenfläche auf die maximale Tunnelstromdichte zu untersuchen, wurden GaAs/GaAs und AlGaAs/GaInP Tunneldiodenstrukturen mit unterschiedlicher Fläche hergestellt [55]. Abbildung 4-22 veranschaulicht, dass der Durchmesser der radialen Strukturen keinen signifikanten Einfluss auf J_{peak} hat. Allerdings schiebt V_{peak} für größere Durchmesser zu größeren Werten. Dies kann durch einen erhöhten Serienwiderstand aufgrund von Querleitung in der Metallisierung erklärt werden. Der zu vernachlässigende Einfluss des Verhältnisses von Rand zu Diodenfläche zeigt auch, dass der Tunnelprozess nicht durch Defekte oder Kurzschlüsse am Rand der Dioden motiviert ist.

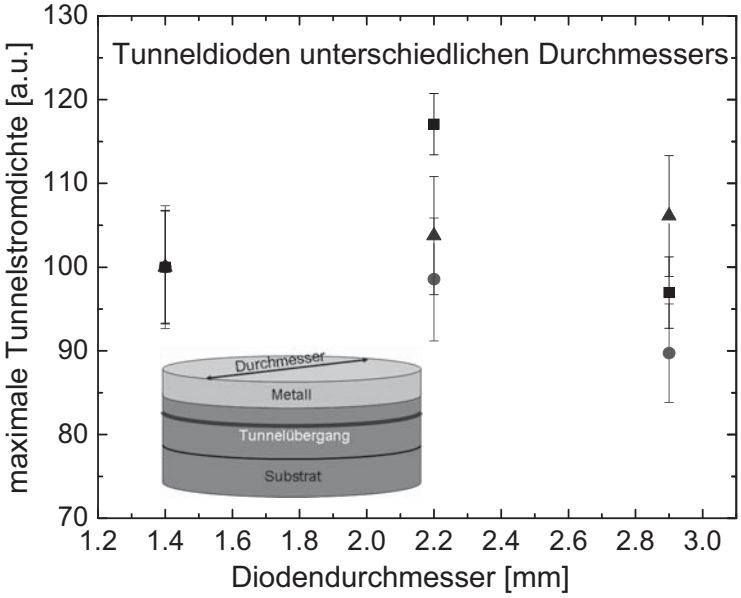


Abbildung 4-22: Die maximale Tunnelstromdichte einer $Ga_{0.5}In_{0.5}/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ (Punkte) und zweier verschiedener $Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ga_{0.99}In_{0.01}As$ (Quadrate bzw. Dreiecke) Tunneldioden über deren Durchmesser aufgetragen. Der Diodendurchmesser ist schematisch in der Einblendung gezeigt. Die Diodenfläche hat keinen Einfluss auf die Tunnelstromdichte.

Auswirkung inhomogener Beleuchtung

Am Blitzlichtsimulator (max. 20 kW/cm²) wurde eine metamorphe Tripelzelle (Abschnitt 5.2) unter Blenden verschiedenen Durchmessers (0.4 mm, 0.6 mm, 1.0 mm) charakterisiert und der maximale Tunnelstrom durch Variation der Beleuchtungsintensität ermittelt. Die Überstrahlung aufgrund der Divergenz des Blitzlichts und des Abstandes der Blende zur Zelle wurde durch Berechnung der beleuchteten Fläche korrigiert. Am Konzentratoraufbau (max. 100 kW/cm²) der BGU [103-105] wurden Tripelzellen und $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Zellen mit darunter liegender Tunneldiode charakterisiert. Die verwendeten Lichtleiter mit Quarzkerndurchmessern d_f und numerischer Apertur N_A wurden nahe genug an die Zelloberfläche gebracht, dass die beleuchtete Fläche maximal 1% größer als der Faserdurchmesser ist (d_f = 2.0 mm, N_A = 0.40; d_f = 1.0 mm, N_A = 0.66; d_f = 0.6 mm, N_A = 0.48; d_f = 0.20 mm, N_A = 0.66) [106].

Für alle Strukturen mit ganz unterschiedlichen Tunneldioden zeigt sich ein Anstieg von J_{peak} mit kleinerer beleuchteter Fläche. Mit der 0.4 mm Blende und dem Lichtleiter mit 0.2 mm Durchmesser kann trotz hoher Beleuchtungsintensitäten J_{peak} nicht mehr erreicht werden. Diese Abhängigkeit von der beleuchteten Fläche kann durch laterale Leitfähigkeit der Tunneldiodenstruktur erklärt werden. Ladungsträger, die im beleuchteten Bereich generiert werden, können in die dunklen Bereiche der Solarzelle eindringen und somit eine wesentlich größere Fläche als die beleuchtete zum Tunneln nutzen.

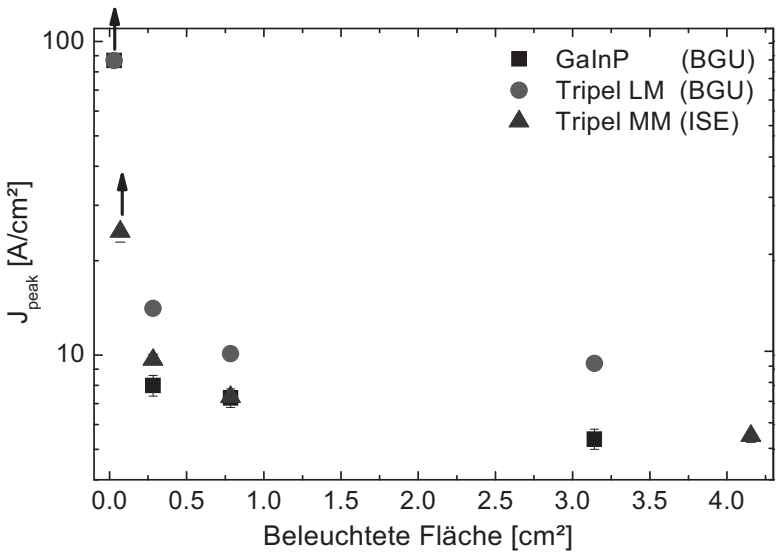


Abbildung 4-23: Abhängigkeit der maximalen Tunnelstromdichte verschiedener Solarzellenstrukturen von der Größe der beleuchteten Fläche. Messungen wurden sowohl am Blitzlichtsimulator mit Blenden (ISE) als auch mit Lichtleitern (BGU) durchgeführt. Für die Punkte mit Pfeil konnten nur Minimalwerte bestimmt werden.

Die laterale Ladungsträgerverteilung an der Tunneldiode unterscheidet sich aber grundlegend von dem Effekt, der beispielsweise in Leuchtdioden oder Laserdioden ausgenutzt wird, um eine homogene Stromverteilung über die gesamte Bauteilfläche zu erhalten [107]. Für den Fall, dass die generierte Stromdichte größer als die maximale Tunnelstromdichte J_{peak} ist, zeigen Netzwerksimulationen nämlich, dass die Ladungsträger nach außen fließen während die darunterliegende Tunneldiode bei J_{peak} betrieben wird. Dies geschieht solange, bis der laterale Spannungsabfall $\Delta U(r)$ soweit angestiegen ist, dass die Tunneldiode auch im thermischen Diodenast betrieben werden kann ($\Delta U(r) = \Delta U_{TD}$). Analytische Überlegungen mit einem radialen Stromfluss nach außen und einem Stromfluss von J_{peak} durch die Tunneldiode führen auf Gleichung (4.17). Hierbei ist r_0 der beleuchtete Radius, R_{sheet} der Schichtwiderstand und I der Gesamtstrom durch die Diode. Bis zur Verteilungslänge r_S fließt J_{peak} also durch den Tunnelübergang.

$$\Delta U(r) = \frac{R_{sheet}}{4\pi} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right)\left(I - J_{peak}\ \pi r^2\right) \qquad \Delta U_{TD} = \Delta U(r_S) \tag{4.17}$$

Dies ist in Abbildung 4-24 nochmals veranschaulicht. Die Verteilungslänge r_S wird größer mit dem Spannungsunterschied ΔU_{TD} zwischen Tunneltransport und thermischem Transport sowie mit der Schichtleitfähigkeit R_{sheet}. Sie wird kleiner mit J_{peak}.
Abbildung 4-25 veranschaulicht diesen Effekt anhand einer Netzwerksimulation einer Tunneldiode zwischen einer GaAs und einer $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Teilzelle und lokaler Beleuchtung. Aus der Simulation ergibt sich, dass sich Elektronen im 200 nm dicken 10^{18} cm^{-3} dotierten n-GaAs Emitter lateral über die Zelle verteilen. In der 600 nm dicken 10^{17} cm^{-3} dotierten $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Basis wird ebenfalls ein lateraler Stromfluss beobachtet. Die an der Tunneldiode lateral verteilten Elektronen und Löcher rekombinieren über den Tunnelübergang und erzeugen einen Stromfluss durch die Diode. Solange die generierte Stromdichte unter dem maximalen Tunnelstrom J_{peak} liegt, ergibt sich eine Stromverteilung analog zu LEDs [107]. In Abbildung 4-25 ist diese Verteilung für eine Beleuchtungsintensität von 1 kW/cm² zu sehen. Dieser Fall ist für die Anwendung in Mehrfachsolarzellen allerdings weniger interessant. Bei $J_{SC} > J_{peak}$ kann im beleuchteten Teil maximal J_{peak} durch die Diode fließen und der Strom verteilt sich nach Außen.

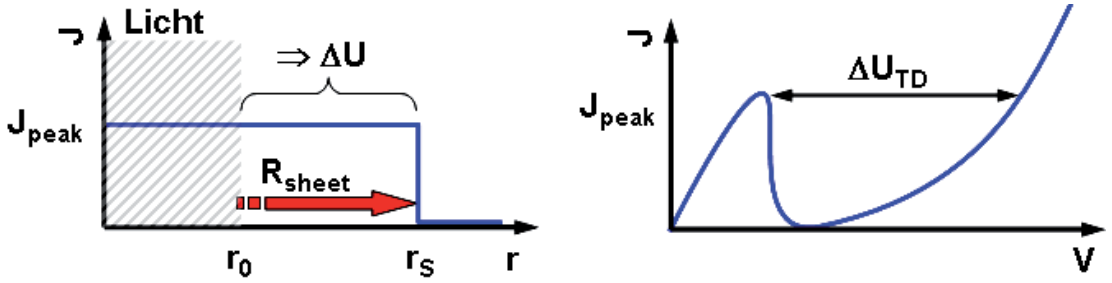


Abbildung 4-24: Skizze des radialen Verlaufs der Tunnelstromdichte in einer Solarzelle für $J_{SC} > J_{peak}$ (links). Unter dem beleuchteten Teil bis r_0 fließt der maximale Tunnelstrom J_{peak}. Durch Querleitung kann auch im dunklen Bereich J_{peak} erreicht werden. Allerdings wird wegen des Schichtwiderstandes R_{sheet} ein zusätzlicher Spannungsabfall ΔU erzeugt. Bei der Verteilungslänge r_S ist ΔU so groß, wie der Spannungsunterschied ΔU_{TD} zwischen J_{peak} und dem thermischen Diodenast der Tunneldiode (rechts).

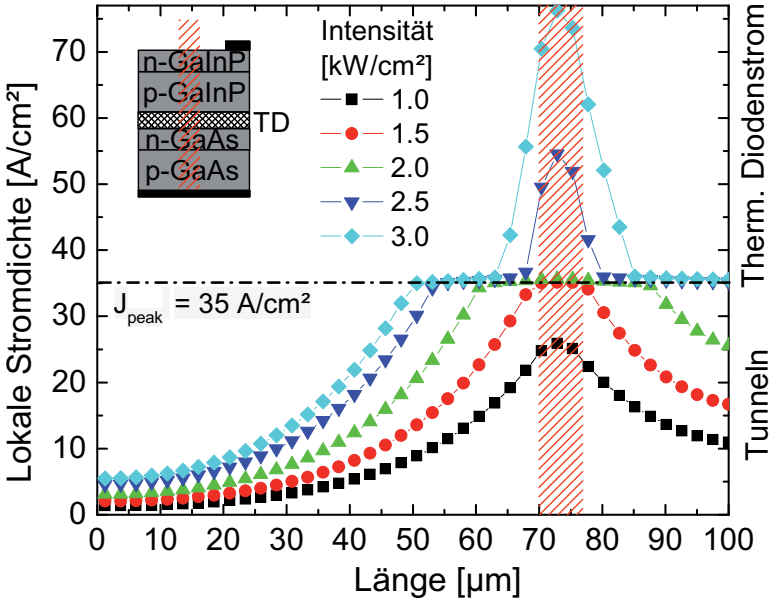


Abbildung 4-25: Netzwerksimulation [108] der lokalen Stromdichte durch eine Tunneldiode mit einer maximalen Tunnelstromdichte von $J_{peak} = 35$ A/cm² in einer lokal beleuchteten GaAs/ $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tandemsolarzelle. Bei einer Beleuchtungsintensität von 1 kW/cm² gilt $J_{SC} < J_{peak}$. Ab 1.5 kW/cm² gilt $J_{SC} > J_{peak}$ und es kann nicht mehr der gesamte Strom im beleuchtete Bereich (schraffiert) tunneln. Ein Teil des Stromes verteilt sich aber durch Querleitung über die beleuchtete Fläche hinaus und tunnelt dann durch den dunklen Bereich der Diode. Ab 2.5 kW/cm² reicht die Querleitfähigkeit nicht mehr aus und die Tunneldiode „bricht durch".

Erhöht man J_{SC} weiter, so verbreitert sich auch die Verteilung. In Abbildung 4-25 wird J_{SC} durch eine höhere Beleuchtungsintensität auf 2 kW/cm² gesteigert. Das verbreiterte Plateau bei J_{peak} ist klar zu erkennen, bevor der Strom langsam abfällt. Bei einer weiteren Steigerung von J_{SC} durch die Beleuchtung mit 3 kW/cm² wird der Spannungsabfall durch die Querleitung so groß, dass die Tunneldiode im beleuchteten Teil „durchbricht" und im thermischen Diodenast betrieben wird. Dann sind höhere Stromdichten als J_{peak} möglich. Das Verteilungsprofil verbreitert sich kaum noch, aber dafür steigt der Strom im beleuchteten Bereich lokal stark an.
Verkleinert man die beleuchtete Fläche, so steigt die maximale Tunnelstromdichte scheinbar an. Dies wurde in Abbildung 4-26 simuliert. Zunächst wird ein Radius von 8 µm beleuchtet. Die Tunneldiode wird bei hohem Widerstand im thermischen Diodenast betrieben. Bei konstanter

Beleuchtungsintensität pro Fläche wird die beleuchtete Fläche auf einen Radius von 5 µm verkleinert. Die Verteilungsbreite reduziert sich unterproportional und die Tunneldiode kann bei J_{peak} betrieben werden. Zusammengefasst mit den Simulationen aus Abbildung 4-25 erklärt die laterale Verteilung der Ladungsträger also die Messungen aus Abbildung 4-23. Als wichtiges Resultat für Tunneldioden in Mehrfachsolarzellen ist festzuhalten, dass im Idealfall auch bei inhomogener Beleuchtung die Ladungsträgerdichten so ausgeglichen werden können dass deren Verteilung einer homogenen Generation entspricht. Aufgrund lateraler Verteilung von Ladungsträgern ist der markante Einbruch in der Solarzellenkennlinie erst zu sehen, wenn die über die Verteilungsfläche gemittelte Stromdichte $J_{average}$ höher als der maximale Tunnelstrom J_{peak} der Diode ist. Für $J_{average} > J_{peak}$ wird der Wirkungsgrad der Solarzelle stark verringert.

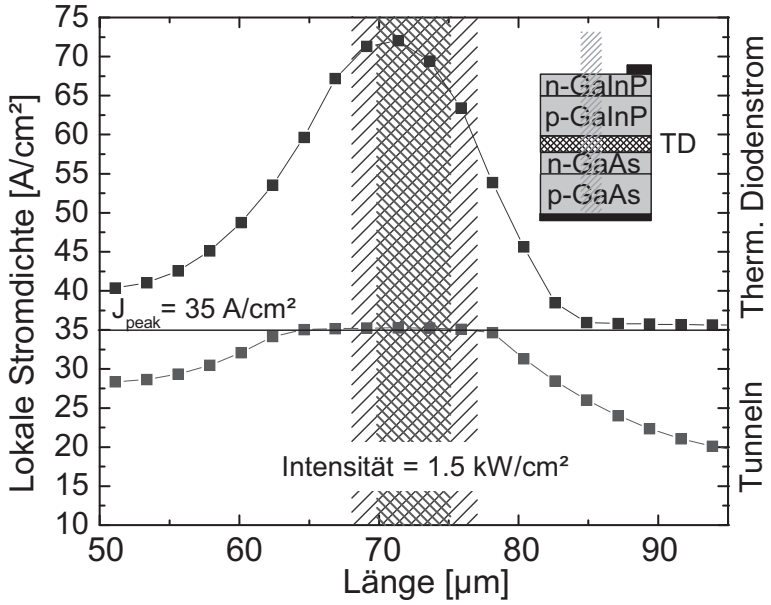


Abbildung 4-26: Netzwerksimulation [108] der lokalen Stromdichte durch eine Tunneldiode mit einer maximalen Tunnelstromdichte von $J_{peak} = 35$ A/cm² in einer lokal beleuchteten GaAs/ $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tandemsolarzelle. Bei einer kleineren beleuchteten Fläche bei konstanter Beleuchtungsintensität bleibt die Verteilungslänge nahezu konstant, so dass die maximale Tunnelstromdichte der Tunneldiode scheinbar ansteigt.

In realen Solarzellenstrukturen ist die Querleitfähigkeit begrenzt. Der zusätzliche Widerstand aufgrund von lateraler Stromverteilung generiert deshalb bereits bei lokaler Überschreitung von J_{peak} eine stärker abgerundete Solarzellenkennlinie (verteilter Serienwiderstand), was den Wirkungsgrad der Solarzelle auch für $J_{average} < J_{peak}$ reduziert, sobald lokal $J > J_{peak}$ auftritt.
Auch die die Verteilungslänge r_S ist aufgrund der Querleitfähigkeit begrenzt. Bei den untersuchten Solarzellenstrukturen werden nur $r_S < 100$ µm erreicht. Dies vergrößert die Tunnelfläche einer Konzentratorzelle mit 2 mm Durchmesser maximal um 20%. Um die laterale Verteilung auszunutzen muss die Zelle deshalb entweder sehr klein (Größenordnung r_S) gemacht werden oder das Beleuchtungsprofil darf nicht steil sein. Berechnet man beispielsweise in Abbildung 4-23 die maximale Tunnelstromdichte nicht mit der beleuchteten Fläche sondern mit der Fläche der Solarzelle, so sinkt die scheinbare maximale Tunnelstromdichte für kleinere beleuchtete Flächen. Bei stark inhomogener Beleuchtung kann die Solarzelle also nur bei geringeren Intensitäten betrieben werden als bei homogener Beleuchtung. Geringe Inhomogenitäten können durch Querleitung ausgeglichen werden.

4.3 Stufen in der Kennlinie

Dieser Abschnitt ergründet die Ursache von experimentell oft beobachteten Stufen in der Kennlinie verschiedenster Tunneldiodenstrukturen. Wie beispielsweise bereits in Abbildung 4-4, Abbildung 4-11 oder Abbildung 4-13 zu sehen, tritt im Bereich negativen differentiellen Widerstands anstelle eines steilen Abfalls auf J_{valley} oft ein stufenförmiger Abfall auf. Es wurden drei verschiedene Ansätze untersucht, diese Stufen zu erklären.
Die Stufen könnten durch Quantisierung der Energieniveaus links und rechts der Tunnelbarriere verursacht werden. Üblicherweise sind die hochdotierten Schichten einer Tunneldiode von zwei hochbandlückigen Materialien umgeben, um Ausdiffusion der Dotierstoffe zu unterdrücken [109]. Aufgrund der hohen effektiven Masse der Löcher liegen die Energieniveaus auf der p-Seite so dicht, dass sie bei 300 K Raumtemperatur überlappen und keine Quanteneffekte beobachtbar sind. Die Energieniveaus der Elektronen können jedoch soweit getrennt sein, dass separate Bänder entstehen. Abbildung 4-27 links zeigt die berechnete Bandstruktur und die zugehörigen Energieniveaus für ein GaAs/GaAs Tunneldiode mit Schichtdicken von 30 nm, einer n-Dotierung von 10^{19} cm^{-3} und einer p-Dotierung von 3 x 10^{19} cm^{-3}. Als Barrieren wurden 30 nm dicke n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ bzw. p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schichten verwendet. Die Berechnung der Tunnelstromdichte mit den in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Modellen führt durch Quantisierung nur zu einer wellenförmigen Modulation der Kennlinie (Abbildung 4-27 rechts). Dies lässt sich mit der stufenförmigen 2D Zustandsdichte erklären. Zwar entstehen tatsächlich je nach Defekttiefe Stufen in der Kennlinie. Experimentell beobachtete Stufen liegen aber bei höheren Spannungen. Dort tritt auch durch quantisierte Energieniveaus keine Erhöhung von J_{peak} auf. Somit sind diese Quantisierungseffekte nicht die Ursache der beobachteten Stufen in der Kennlinie.
Eine andere Erklärung für die Stufen in der Kennlinie ist die Überlagerung von phononenunterstüztem Tunneln mit resonantem Tunneln (Abschnitt 4.1.3). Während das resonante Tunneln hohe Stromdichten bei kleinen Spannungen erlaubt, ermöglicht phononenunterstütztes Tunneln hohe Stromdichten bei höheren Spannungen (Abschnitt 4.4). Allerdings müssen dann mindestens zwei verschiedene Defektniveaus in der Struktur vorhanden sein. Sonst ist einer der beiden Mechanismen so viel schwächer als der andere, dass die Stufen nicht zu erklären sind.
Die wahrscheinliche Ursache für die Stufen in der Kennlinie liegt nicht in der Physik der Tunneldiode, sondern an Resonanzen des Messaufbaus mit der Tunneldiode [100]. Aufgrund des negativen differentiellen Widerstands ist die Tunneldiode in diesem Bereich extrem instabil und „entdämpft“ mögliche Schwingkreise in der Messelektronik. Diese Erklärung ist momentan die plausibelste. Für die Bestimmung von J_{peak} hat diese Instabilität allerdings keine Auswirkung.

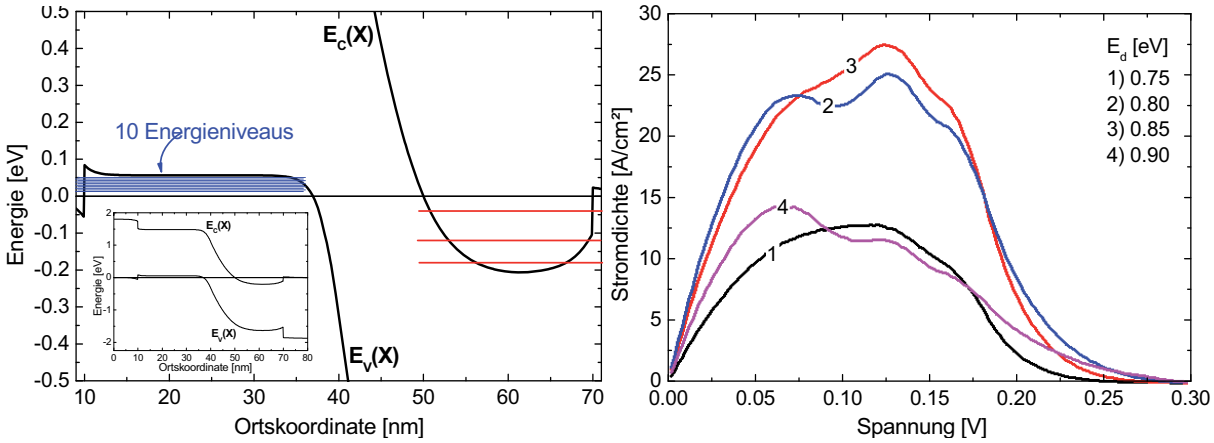


Abbildung 4-27: Quantisierung der Elektronen- und Lochenergien links und rechts des Tunnelübergangs (links). Die Lochzustände liegen zu dicht, um Quanteneffekte zu beobachten. Die quantisierten Elektronenzustände modulieren den Tunnelstrom je nach Defekttiefe E_d (rechts).

4.4 Tunneldioden für hohe Stromdichten

Dieses Kapitel widmet sich der Untersuchung von Tunneldioden mit dem Ziel, deren Tunnelstromdichte zu erhöhen. Dazu wird für hohe Dotierungen (10^{19} cm^{-3}) zunächst resonantes Tunneln über Defekte als dominanter Tunnelmechanismus identifiziert und für sehr hohe Dotierungen (10^{20} cm^{-3}) phononenunterstütztes Tunneln über Defekte. Die darauf folgenden beiden Abschnitte beschäftigen sich mit den Parametern, die starken Einfluss auf die Tunnelstromdichte zeigen: dem aktiven Einbau von Defekten und dem Erreichen hoher Dotierungen. Da hohe p-Dotierungen im verwendeten AlGaInAs mit großer Gitterkonstante (In-Gehalt im Bereich von 17%) für metamorphe Solarzellenstrukturen schwierig zu erreichen sind, wird auch der Einsatz von Aluminium-Gallium-Arsenid-Antimonid untersucht.

4.4.1 Dominanter Tunnelmechanismus

In früheren Untersuchungen [55] wurde bereits festgestellt, dass direktes Tunneln von Ladungsträgern zwischen dem Leitungs- und Valenzband nicht der dominante Transportmechanismus in den untersuchten Tunneldiodenstrukturen sein kann. Dieser Mechanismus führt auch bei hohen Temperaturen zu etwa zwei Größenordnungen niedrigeren Stromdichten, als experimentell gemessen werden. Diese Beobachtung wird für diese Arbeit nochmals aufgegriffen und nach den relevanten Transportmechanismen gesucht. In Abschnitt 4.1.3 wurden bereits drei verschiedene physikalische Tunnelmodelle vorgestellt, die in diesem Abschnitt mit der in 4.1.4 beschriebenen Transfermatrixmethode anhand einer p-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$/ n-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Tunneldiode untersucht und mit experimentellen Daten verglichen werden. Ellipsometrische Untersuchungen bestätigen, dass die optischen Parameter der $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Schichten sehr gut mit denen von GaAs (ohne In) vergleichbar sind. Deshalb wird der Indiumgehalt von 1%, der für die Gitteranpassung an Ge notwendig ist, für diese Untersuchungen vernachlässigt. In Tabelle 4-1 sind die verwendeten Materialdaten für Dotierung, Bandlücke E_g, effektive Dielektrizitätskonstante ε_r, effektive Massen, Weiten der Raumladungszone d und Fermi-Energie zusammengefasst (siehe auch Abbildung 4-2). Die experimentell bestimmte Kennlinie dieser Tunneldiode ist in Abbildung 4-28 gezeigt.

Parameter	Wert	Einheit
N_D	1×10^{19}	cm^{-3}
N_A	3×10^{19}	cm^{-3}
E_g	1.43	eV
ε_r	12.9	
m_n	0.063	m_e
m_{hh}	0.051	m_e
m_{lh}	0.082	m_e
d	17.5	nm
d_n	13.5	nm
d_p	4.0	nm
F_n=F_p	0.232	eV

Tabelle 4-1: Parameter der $Ga_{0.99}In_{0.01}As$/ $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Tunneldiode, teilweise experimentell bestimmt [91].

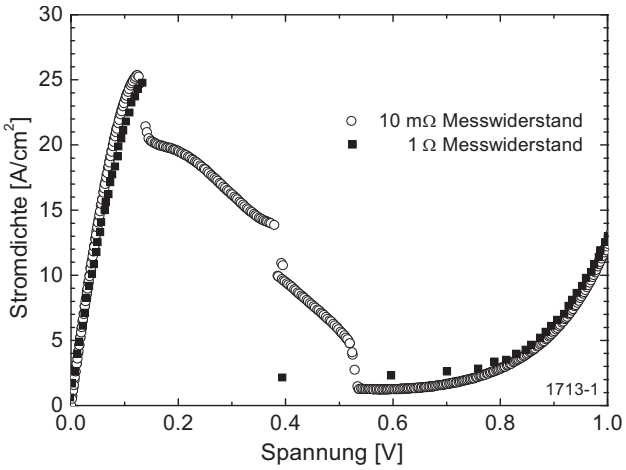


Abbildung 4-28: Gemessene I-V-Kennlinie der simulierten GaAs Tunneldiode. Mit 1 Ω Messwiderstand wird der Bereich mit negativem differentiellem Widerstand nicht aufgelöst (siehe Abschnitt 4.2.2).

Direktes Band-zu-Band Tunneln

Über Gleichung (4.7) kann der direkte Tunnelstrom zwischen Leitungsband der n-dotierten Seite und Valenzband der p-dotierten Seite in Abhängigkeit von der angelegten Spannung berechnet werden. Die so berechnete Strom-Spannungs-Kennlinie ist in Abbildung 4-29 gezeigt. Vergleicht man die Kennlinie mit Abbildung 4-28, so liegt diese wie bereits erwähnt im Strom etwa zwei Größenordnungen unter den gemessenen Werten. Der Band-zu-Band Tunnelmechanismus trägt also nur vernachlässigbar zum Tunnelstrom bei.

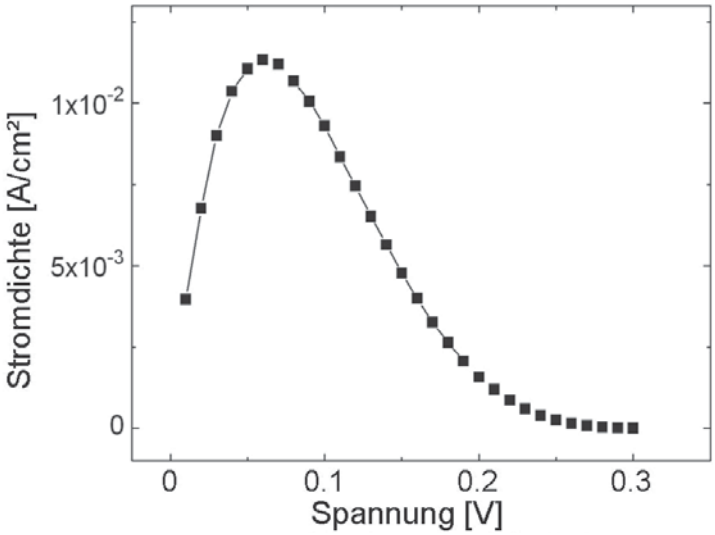


Abbildung 4-29: Simulierte I-V-Kennlinie einer n-GaAs/p-GaAs Tunneldiode mit den Materialdaten aus Tabelle 4-1 für direktes Band-zu-Band Tunneln [91]. Maximale Tunnelströme in der Größenordnung von 10 mA/cm² bei Spannungen unter 100 mV sind zu erwarten.

Phononenunterstütztes Tunneln über Defekte

Um Tunnelprozesse über Defekte zu simulieren, müssen relevante Defekte und die zugehörigen Energieniveaus identifiziert werden. Aus SIMS Messungen ist bekannt, dass in den verwendeten GaAs Schichten teilweise hohe Sauerstoffkonzentrationen von bis zu 1 x 10^{15} cm^{-3} auftreten. Dieser homogen über die Halbleiterschicht verteilte Defekt resultiert bei GaAs in einer tiefen Störstelle mit $E_{t,0}$ = 0.75 eV [110]. Die aus Gleichungen (4.9) und (4.10) berechneten Stromdichten für phononenunterstütztes Tunneln über diese Sauerstoffdefekte in der GaAs/GaAs Tunneldiode liegen je nach Defektdichte deutlich höher als beim Tunneln ohne Defekte (Abbildung 4-30). Die Simulation mit dem Rekombinationsmodell von Hurkx et al. geht von Lebensdauern aus, die sich aus der Beziehung zwischen den Rekombinationskoeffizienten über diese Defekte β_n und β_p, sowie der Defektdichte N_t ergeben.

$$\tau_n = \left(N_t \beta_n\right)^{-1}, \tag{4.18}$$

und analog für p-Dotierung. Der Wert für β_n = 7 x 10^{-9} cm^3s^{-1} ist aus der Literatur bekannt [110] aber der Wert β_p für Sauerstoffdefekte in GaAs ist nicht bekannt. Abbildung 4-30 zeigt die Ergebnisse deshalb für verschiedene Werte von β_p und Defektdichte N_t im Fall von leichten und schweren Löchern. Es ist ersichtlich, dass leichte Löcher aufgrund ihrer geringen Masse deutlich stärker zum Tunneln beitragen als schwere Löcher. Die Variation des Rekombinationskoeffizienten β_p über mehr als eine Größenordnung ändert den Tunnelstrom nur um etwa 25% (leichte Löcher). Es werden aber keinesfalls Stromdichten von über 10 A/cm² erreicht, wie sie für den Betrieb von Konzentratorzellen unter 1000x notwendig sind. Außerdem haben leichte

Löcher und Elektronen fast die gleiche effektive Masse und das Defektniveau liegt nahezu in der Mitte der Bandlücke. Deshalb scheinen für β_p Werte im Bereich von β_n sinnvoll. Den größten Einfluss auf den Strom hat somit die Defektdichte. Um die experimentell gemessene Stromdichte zu erreichen, müssten sehr hohe Defektdichten im Bereich von 8×10^{15} cm^{-3} angenommen werden. Außerdem liegt die Spannung V_{peak}, bei welcher der maximale Strom J_{peak} auftritt etwa viermal höher als gemessen. Durch Serienwiderstände in der Tunneldiodenstruktur liegt das tatsächliche Strommaximum aber eher bei Spannungen kleiner 60 mV. Phononenunterstütztes Tunneln scheint also nicht der dominante Transportmechanismus zu sein.

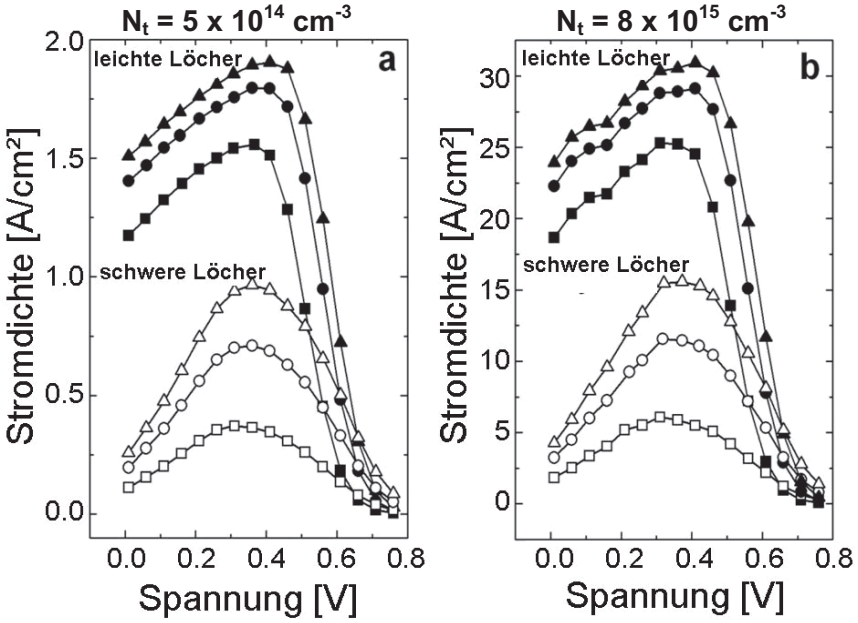


Abbildung 4-30: Simulierte I-V-Kennlinien einer n-GaAs/p-GaAs Tunneldiode mit den Materialdaten aus Tabelle 4-1 für phononenunterstütztes Tunneln durch Defekte mit $E_t = 0.75$ [91]. Werte von 5×10^{-10} cm^{3}s^{-1} (Quadrate), 2×10^{-9} cm^{3}s^{-1} (Kreise) und 4×10^{-9} cm^{3}s^{-1} (Dreiecke) wurden für β_p angenommen. Die Rekombination mit schweren Löchern (geringe Tunnelwahrscheinlichkeit) kann vernachlässigt werden.

Resonantes Tunneln über Defekte

Wichtige Parameter zur Berechnung des resonanten Tunnelstroms sind nach Gleichung (4.13) der Einfangsquerschnitt und die Defektdichte. Bei 300 K ergibt sich aus dem Verhältnis des Defekt-Rekombinationskoeffizienten β und der thermischen Elektronengeschwindigkeit in GaAs ein Einfangsquerschnitt von $\sigma = 7 \times 10^{-16}$ cm^{2,} was gut mit Werten aus der Literatur übereinstimmt [110]. Aus den Gleichungen (4.7) und (4.13) ergeben sich die I-V-Kurven links in Abbildung 4-31. Ein Vergleich mit den experimentellen Kurven ergibt, dass resonantes Tunneln über Defekte bei niedrigen Spannungen die hohen Stromdichten sehr gut reproduziert, vorausgesetzt die Schichten enthalten Defekte mit $E_{t,0} = 0.75$ eV und einer Dichte von etwa 5×10^{14} cm^{-3}. Bei höheren Spannungen reduziert sich der resonante Tunnelstrom schnell, da keine freien Zustände im Valenzband auf der p-dotierten Seite mehr vorhanden sind. Dann ist phononenunterstütztes Tunneln der einzige mögliche Prozess. Bei noch höheren Spannungen im Bereich von 0.8 V wird schließlich der Ladungstransport über die Barriere im Leitungsband dominieren und die Kennlinie dem exponentiellen Verlauf des thermischen Diodenstroms folgen. Dieser Teil der Kennlinie wurde rein empirisch modelliert. Eine Kombination aus resonantem Tunneln und exponentiellem Verlauf für größere Spannung ist sehr gut geeignet, um die Kennlinie der GaAs Tunneldiode abzubilden (Abbildung 4-31 rechts).

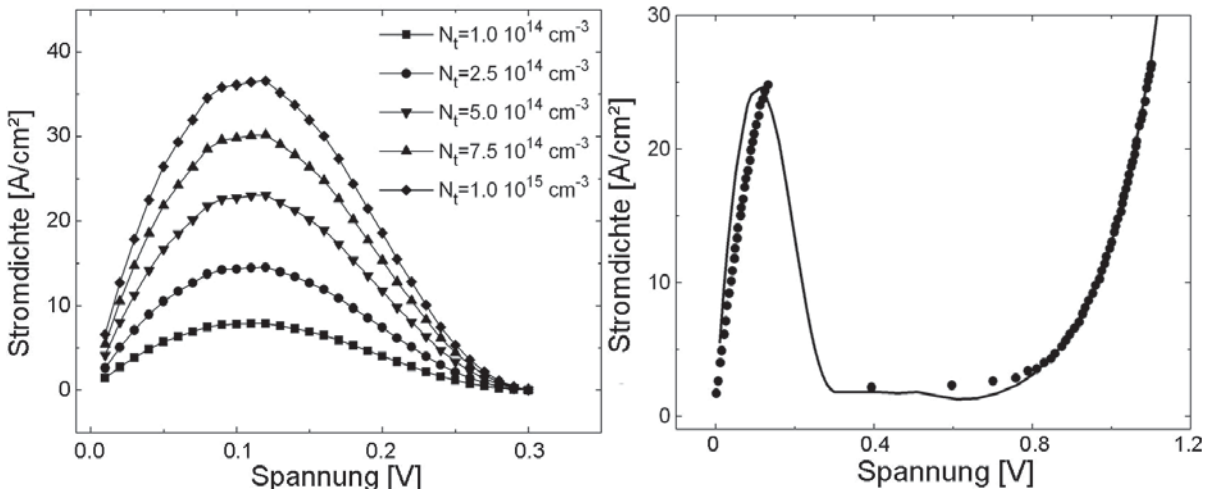


Abbildung 4-31: Simulierte I-V-Kennlinien [91] einer n-GaAs/p-GaAs Tunneldiode mit den Materialdaten aus Tabelle 4-1 für resonantes Tunneln durch Defekte mit E_t = 0.75 (links). Der Einfangsquerschnitt ist $\sigma = 7 \times 10^{-16}$ cm^2. Mit steigender Defektdichte N_t steigt auch der maximale Tunnelstrom. Die Spannung, für welche J_{peak} erreicht wird, ist nahezu unabhängig von N_t. Für realistische Defektdichten von $N_t = 5 \times 10^{14}$ cm^{-3} werden Stromdichten größer 20 A/cm² erreicht und die experimentelle I-V-Kennlinie (Linie, rechts) wird gut approximiert.

Nachdem resonantes Tunneln über Defekte vermutlich der dominante Transportmechanismus für diese Tunneldiodenstruktur ist, stellt sich die Frage, wie die Art des Defekts, also insbesondere das Defektniveau, die Tunnelstromdichte beeinflusst. In Abbildung 4-32 ist die Stromdichte mit denselben Parametern wie bei den bisher betrachteten Sauerstoffdefekten berechnet, allerdings für verschiedene Defekttiefen. Für den maximalen Tunnelstrom in der GaAs/GaAs Tunneldiode ergibt sich ein simuliertes Maximum bei einer Defekttiefe von etwa 0.85 eV. Die theoretisch optimale Defekttiefe für einen beliebigen p-n-Homoübergang liegt bei $2^{-2/3}$ der Bandlücke des Materials. Dann erfüllt die maximale Anzahl an Ladungsträgern die Resonanzbedingung im Sinne von $T_1 = T_2$ (Transmissionskoeffizienten der linken und rechten Barriere sind gleich; Abbildung 4-1). Für GaAs entspricht dies einer Defekttiefe von 0.89 eV [111].

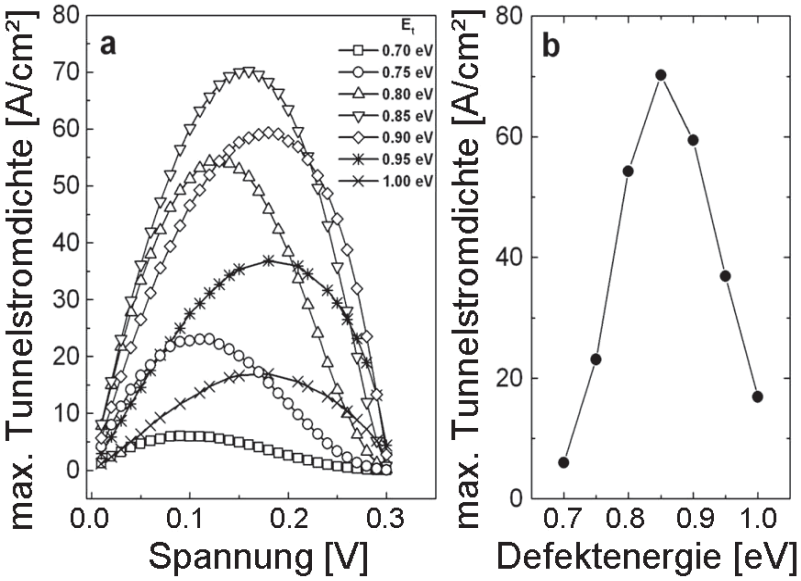


Abbildung 4-32: a) I-V Kurven der GaAs/GaAs Tunneldiode bei resonantem Tunneln über Defekte verschiedener Tiefe mit Konzentration $N_t = 5 \times 10^{14}$ cm^{-3} und einem Einfangsquerschnitt von $\sigma = 7 \times 10^{-16}$ cm^2. b) Abhängigkeit des maximalen Tunnelstroms von der Defektenergie [91].

In Experimenten, wie in Abbildung 4-33 gezeigt, ergibt sich oft eine sehr große Streuung der Werte für die Tunnelstromdichte J_{peak}. Als Ursache hierfür wurden Variationen im Transmissionskoeffizienten T_{res} identifiziert.

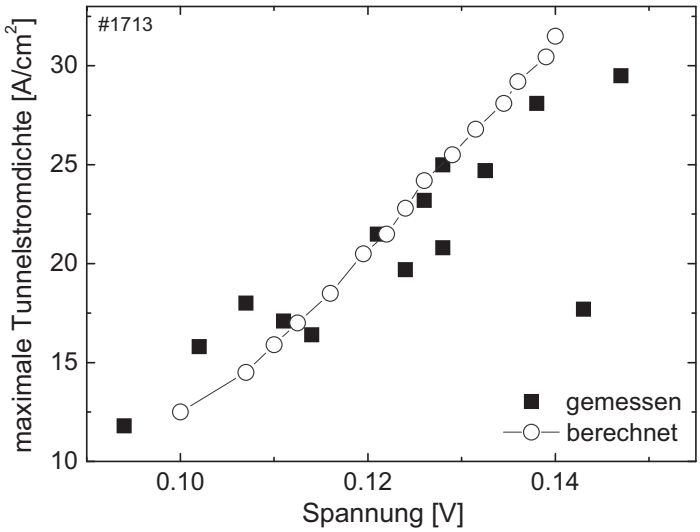


Abbildung 4-33: Streuung der experimentellen Werte für J_{peak} einer p-GaAs/n-GaAs Tunneldiode (Quadrate) sowie mit einer Standardabweichung der p-Dotierung von nur 10% (3 x 10^{18} cm^{-3}) berechnete Werte (offene Kreise) [112].

Nach Gleichungen (4.7) und (4.13) ist der Tunnelstrom bei resonantem Tunneln durch den energetischen Überlapp von freien und mit Elektronen besetzten Zuständen aus Gleichung (4.8), sowie den Transmissionskoeffizienten T_{res} bestimmt.
Der Überlapp ergibt sich aus den Quasi-Fermi-Niveaus F_n und F_p von Gleichungen (4.6) zu

$$\Delta n_{2D} = n_{2D}(F_n - E) - n_{2D}(F_p - E). \tag{4.19}$$

Hierbei bezeichnet n_{2D} die zwei-dimensionale Zustandsdichte am Tunnelübergang. Bei gegebener Spannung und Temperatur berechnen sich die Quasi-Fermi-Niveaus aus den Ladungsträgerkonzentrationen auf der n- bzw. p-dotierten Seite des Übergangs. Für flache Dotierniveaus knapp unter bzw. über der Bandkante und genügend hohe Temperaturen wird die Ladungsträgerkonzentration im Wesentlichen durch die Dotierstoffkonzentration bestimmt. Aus Gleichungen (4.6) und (4.8) zeigt sich, dass der Überlapp über einen weiten Bereich an Elektronenenergien relativ unabhängig von der Dotierung und der Temperatur ist.
Für den Transmissionskoeffizienten T_{res} liefert Gleichung (4.13) eine schwache Abhängigkeit von der Dichte N_t der Defekte und deren Wirkungsquerschnitt σ aber eine starke Abhängigkeit von der Defekttiefe E_d (siehe Abbildung 4-32) und der Symmetrie der zweigeteilten Tunnelbarriere. Nach Gleichung (4.5) wird die Form der Barrieren vor allem durch die Dotierung der Halbleitermaterialien bestimmt. Die große Streuung der Werte für J_{peak} von 10 bis 30 A/cm² kann also durch Fluktuationen in der Dotierung N_A bzw. N_D oder in der Defekttiefe E_t hervorgerufen werden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des maximalen Tunnelstroms $P(J_{peak})$ ist gegeben durch [113]

$$P(J_{peak}) = P_1(N_i)\left(\frac{\partial J_{peak}}{\partial N_i}\right)^{-1} \text{ mit } i=\{A,D\}, \tag{4.20}$$

wobei die Dotierstoffkonzentrationen N_i als gaussverteilt angenommen werden:

$$P_1(N_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{\left(N_i - N_{i,0}\right)^2}{2\sigma_i^{\,2}} \right), \tag{4.21}$$

mit Mittelwert $N_{i,0}$ und Standardabweichung σ_i. Berechnet man den Transmissionskoeffizienten und den daraus resultierenden maximalen Tunnelstrom mit der Methode aus 4.1.4, so ergibt sich, dass die Streuung der Werte von J_{peak} im Wesentlichen durch die Akzeptor-Konzentration bestimmt wird und dass diese Streuung geringer wird für tiefere Defektniveaus.
Abbildung 4-34a zeigt die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Akzeptor-Konzentration. Aufgrund der starken Abhängigkeit resultiert aus einer schmalen Verteilung der p-Dotierung mit $\sigma A/N_{A,0} = 0.1$ eine breite Verteilung für Jpeak mit $\sigma J/J_{peak,0} = 0.23$ (Abbildung 4-34a).
Abbildung 4-34b und B) veranschaulichen, wie eine analog verteilte Donator-Konzentration sogar eine schmalere Verteilung im maximalen Tunnelstrom von $\sigma_J/J_{peak,0} = 0.018$ ergibt. Diese Asymmetrie kann durch die unterschiedlich hohe Dotierung der n- und p-Seite erklärt werden. Eine hohe Transmission durch den Tunnelübergang wird vor allem durch Ladungsträger erzielt, welche die Symmetriebedingung $T_1 = T_2$ für die zweigeteilte Barriere (Abbildung 4-6a) erfüllen. Die beiden Transmissionskoeffizienten T_1 und T_2 werden durch die Breite und Höhe der Barrieren bestimmt. Die Höhe der Barrieren wird durch eine Variation der Dotierstoffkonzentration nicht verändert. Zwischen Defekt und Leitungsband bleibt die Barriere konstant bei der Defektenergie E_t und zwischen Defekt und Valenzband konstant bei der Bandlückenenergie E_g. Die Breite der Barrieren lässt sich mit Gleichungen (4.4) und (4.5) durch folgende Gleichungen nähern

$$\begin{aligned} d_L &\approx \frac{1}{\sqrt{N_D}} \\ d_R &\approx \frac{1}{\sqrt{N_D}} \left(\sqrt{\frac{eU}{E_t} \frac{N_A + N_D}{N_A}} - 1 \right) \end{aligned} . \tag{4.22}$$

In den untersuchten Tunneldiodenstrukturen ist die Akzeptorkonzentration N_A stets höher als die Donatorkonzentration N_D. Dies ist nötig, um auf der p-dotierten Seite eine gleich große Entartung wie auf der n-dotierten Seite zu erreichen und liegt an der höheren Zustandsdichte für Löcher als für Elektronen. Unter der Annahme $N_A >> N_D$ in Gleichung (4.22) ändert sich die Breite beider Barrieren mit der Donatorkonzentration ungefähr gleich. Durch eine Erhöhung von N_D bleiben beide Barrieren also gleich hoch und werden um etwa den gleichen Faktor schmaler. Dadurch ändert sich die Resonanzbedingung nicht und die Transmission bleibt annähernd konstant. Im Gegensatz dazu wirkt sich eine Änderung der Akzeptorkonzentration nur auf die Barrierendicke zwischen Defekt und Valenzband aus. Durch eine Erhöhung von N_A bleibt die Barriere zwischen Defekt und Leitungsband nach Gleichung (4.22) gleich breit, aber die Barriere zwischen Defekt und Valenzband wird schmaler. Durch die ausschließliche Änderung von T_2 wird die Resonanzbedingung bei anderen Energien als zuvor erfüllt. Die Variation der Akzeptor-konzentration hat somit eine starke Auswirkung auf die Gesamttransmission und somit auf den Tunnelstrom. Bereits geringe Fluktuationen in der Akzeptorkonzentration über den Wafer können also die großen Fluktuationen in der Tunnelstromdichte einzelner Dioden erklären.
Für die untersuchten n-GaAs/p-GaAs Tunneldioden kann die in Abbildung 4-33 gemessene Streuung der Werte für J_{peak} sehr gut mit einer gaussverteilten p-Dotierung um den Mittelwert von 3×10^{19} cm^{-3} nachgebildet werden. Bereits eine Varianz von 10% bzw. 3×10^{18} cm^{-3} sorgt für eine berechnete Streuung der des maximalen Tunnelstroms zwischen 10 und 30 A/cm².

In Abbildung 4-33 sieht man auch, dass hohe J_{peak} bei höheren Spannungen erreicht werden als niedrige J_{peak}. Dies liegt daran, dass für einen hohen Tunnelstrom möglichst viele Ladungsträger am resonanten Tunneln teilnehmen müssen. Da die Entartung der Halbleiter mit der Dotierung ansteigt, wird der maximale energetische Überlapp zwischen Elektronen und Löchern bei höher dotierten Schichten auch erst bei höheren Spannungen erreicht. Dies wird ebenfalls durch das vorgestellte Fluktuationsmodell nachgebildet (siehe Abbildung 4-33).
Für tiefere Defektniveaus als die bis jetzt betrachteten Sauerstoff-Defekte mit $E_d = 0.75$ eV nimmt die Streuung der Werte für J_{peak} wieder ab. Dies ist für das ideale Defektniveau von $E_d = 0.82$ eV in GaAs in Abbildung 4-34 c) und C) veranschaulicht. Diese Beobachtung wird dadurch erklärt, dass bei der idealen Defekttiefe die Resonanzbedingung $T_1 = T_2$ für eine bestimmte Energie E_0 bereits optimal erfüllt wird. Eine Dotierungsänderung verschiebt E_0, aber solange diese Energie im Bereich der mit Elektronen besetzen Zustände liegt, hat das wenig Auswirkung auf den resonanten Tunnelstrom.
Zusammenfassend ist für den Fall von resonantem Tunneln als dominantem Transportmechanismus für hohe Tunnelstromdichten also entscheidend, eine möglichst hohe Akzeptorkonzentration auf der p-Seite der Tunneldiode zu erreichen und möglichst viele tiefe Defekte im Bereich von $E_d = 0.82$ eV einzubauen.

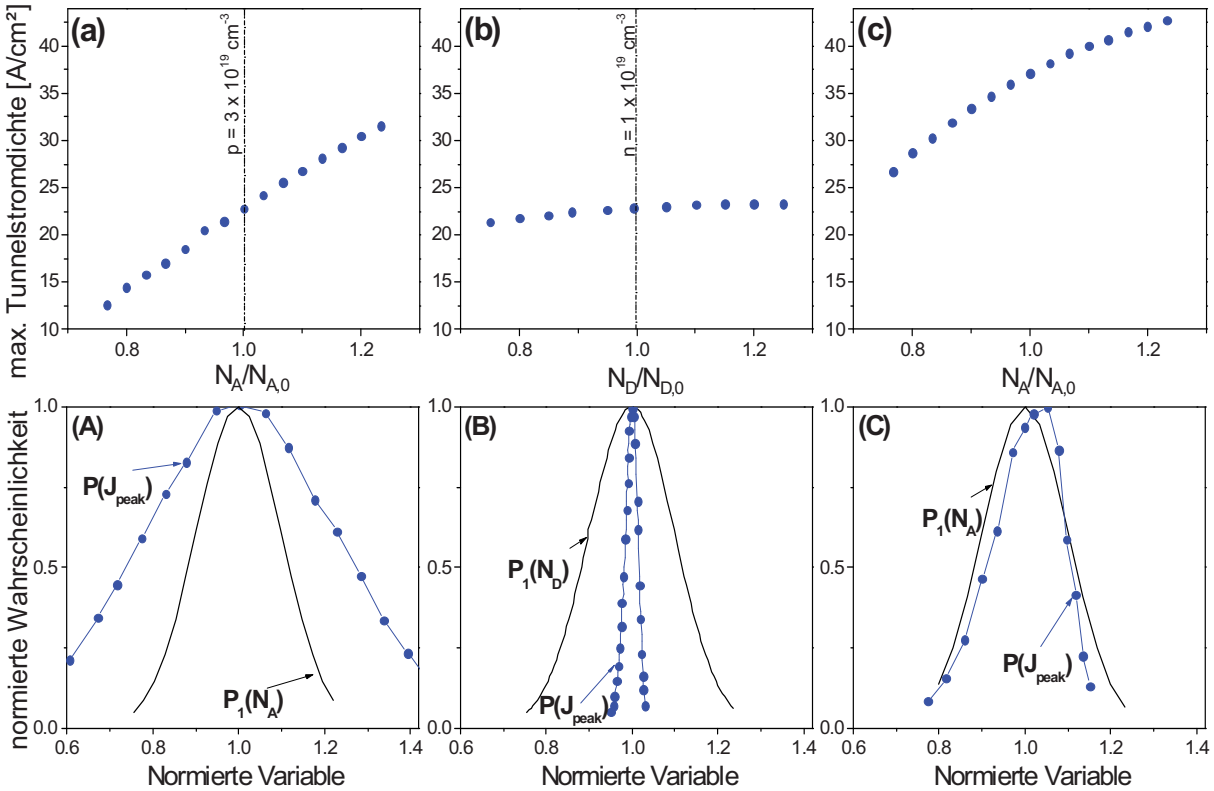


Abbildung 4-34: Obere Reihe: Variation des maximalen Tunnelstroms mit der Dotierstoffkonzentration und der Defekttiefe E_d mit $N_{A,0} = 3 \times 10^{19}$ cm^{-3} und $N_{D,0} = 10^{19}$ cm^{-3} [112]. a) Eine Variation der Akzeptorkonzentration N_A wirkt sich bei $E_d = 0.75$ eV stark auf J_{peak} aus. b) Eine Variation der Donator-Konzentration N_D wirkt sich schwach auf J_{peak} aus. c) Eine Variation von N_A wirkt sich bei tieferen Defekten mit $E_d = 0.82$ eV weniger auf J_{peak} aus. Untere Reihe: zugehörige Verteilung der maximalen Tunnelstromdichte bei gaussverteilter Dotierstoffkonzentration.

Die am Tunnelvorgang beteiligten Defekte liegen bei einer Defektdichte von 10^{15} cm^{-3} wie oben betrachtet etwa 100 nm auseinander. In Experimenten wurde versucht, die Querleitfähigkeit der Barriereschichten weiter zu steigern, um die Ladungsträger zu den Defekten zu transportieren, wo der Tunnelprozess dann stattfindet. Tatsächlich erhöht sich der maximale Tunnelstrom in den untersuchten p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tunneldioden durch eine Verdopplung der Barrierendicke von (61 ±21) A/cm² auf etwa (71 ±14) A/cm². Aufgrund der großen Schwankungsbreite ist zur Bestimmung der Signifikanz dieses Ergebnisses jedoch eine größere Statistik nötig. Die herkömmliche Querleitfähigkeit der Barrieren reicht vermutlich bereits aus, um die Ladungsträger zu den Defekten zu transportieren (siehe Abschnitt 4.2.4). Bei sehr geringen Defektdichten könnte Querleitung aber eine Rolle spielen.
Weitere Berechnungen ergaben, dass phononenunterstütztes Tunneln mit der p-Dotierung stark ansteigt. Erreicht man Dotierniveaus im Bereich von p = 10^{20} cm^{-3} bei einer GaAs/GaAs Tunneldiode, so erlaubt dieser Transportmechanismus sogar höhere Tunnelstromdichten als resonantes Tunneln. Die Ursache dafür liegt in dem großen Überlapp an Zuständen durch die hohe Entartung des p-GaAs. Es können dadurch sehr viele Ladungsträger am Tunnelvorgang teilnehmen. Aufgrund der Betrachtungen in Abschnitt 4.1.3 führen eine hohe Defektdichte sowie hohe Dotierstoffkonzentrationen auch für diesen Transportmechanismus zu hohen Tunnelstromdichten.

4.4.2 Einbau von Defekten

Da durch Defekte am Tunnelübergang unabhängig von der Dotierungen theoretisch höhere Stromdichten erzielt werden können, als durch direktes Tunneln von Band zu Band möglich ist, wird in diesem Abschnitt der absichtliche Einbau von Defekten diskutiert.
Chrom bildet eine sehr gut untersuchte tiefe Störstelle in GaAs etwa 0.6 eV unter dem Leitungsband aus [50, 114]. In der Literatur werden für MOVPE verschiedene Chromquellen, wie Bisbenzenchrom $Cr(C_6H_6)_2$ oder Biscyclopentadienylchrom $(C_5H_5)_2Cr$ [115, 116], vorgeschlagen. Für Experimente mit Solarzellen müssen wir allerdings davon absehen eine solche Quelle an den Reaktor anzuschließen, da nicht bekannt ist, wie stark der Reaktor durch Chrom kontaminiert wird. Auf die Tunneldiode folgende Absorberschichten der Teilsolarzellen werden bereits durch die geringste Verschleppung von Cr stark degradiert. Durch erhöhte Rekombination in diesen Schichten sinkt die Offene Klemmspannung schnell ab und schließlich sogar der Kurzschlussstrom. Defekte müssen für Tunneldioden in Mehrfachsolarzellen also extrem lokal eingebaut werden und dürfen den Rest der Solarzellenstruktur nicht beeinflussen.
Eine weitaus bessere Möglichkeit, tiefe Störstellen etwa 0.8 und 1.0 eV unterm Leitungsband in GaAs einzubauen ist deshalb die Generation des sogenannten As-Antisite Defektes [117]. Dabei wird ein As-Überschuss in den Kristall eingebaut, der dann auf dem Ga-Untergitter Platz findet. Dadurch entstehen tiefe Defekte in der Halbleiterschicht, die keine Auswirkung auf folgende Schichten haben, da kein anderes Element verwendet wird als As. Dieses unstöchiometrische GaAs wird in der Regel durch Molekülstrahlepitaxie bei niedrigen Wachstumstemperaturen um 200°C und hohe V/III Verhältnissen abgeschieden. Bei der MOVPE können solche Wachstumsbedingungen aufgrund der notwendigen pyrolytischen Zerlegung der Ausgangsmaterialien aber nicht eingestellt werden. Außerdem bilden sich spätestens beim anschließenden Wachstum der Solarzellenstruktur bei über 600°C As-Präzipitate. Auch die Erzeugung von Antisite-Defekten durch Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen oder Protonen kann nicht eingesetzt werden, da dabei auch der Rest der Solarzellenstruktur degradieren würde.
Wie aus den obigen Untersuchungen bekannt, verursacht auch Sauerstoff eine 0.75 eV tiefe Störstelle in GaAs. Durch absichtlichen Einbau von Sauerstoff in die Schichten kann die Defektkonzentration von $10^{15}cm^{-3}$ weiter gesteigert werden. Nach Abbildung 4-31 vervierfacht sich Tunnelstrom, wenn die Defektkonzentration um eine Größenordnung angehoben wird. Da

Aluminium eine hohe Affinität zu Sauerstoff besitzt, wird Sauerstoff sehr effizient als tiefe Störstelle [118] in Al-haltige Schichten eingebaut. Unter gleichen Wachstumsbedingungen steigt der Sauerstoffgehalt mit dem Al-Gehalt von unter 10^{15} cm^{-3} für i-GaAs auf 3 x 10^{16} cm^{-3} für i-AlAs (Abbildung 4-35). Der Einbau von Sauerstoff in $Al_xGa_{1-x}As$ hängt zusätzlich stark vom stark vom V/III Verhältnis bzw. der Wachstumsrate ab. Wird die Wachstumsrate der in Abbildung 4-35 gezeigten $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ Schicht halbiert, so steigt der O-Gehalt um eine Größenordnung auf 6 x 10^{16} cm^{-3} an. Für Tunneldioden werden hochdotierte Schichten benötigt. Intrinsisch mit Kohlenstoff dotiertes $Al_xGa_{1-x}As$ wird, wie im folgenden Abschnitt erläutert, bei V/III von etwa 1 abgeschieden. Dadurch steigt der O-Gehalt für p-$Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ bzw. p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ um mehr als zwei Größenordungen an (Abbildung 4-35) und es werden Werte über 10^{17} cm^{-3} erreicht.

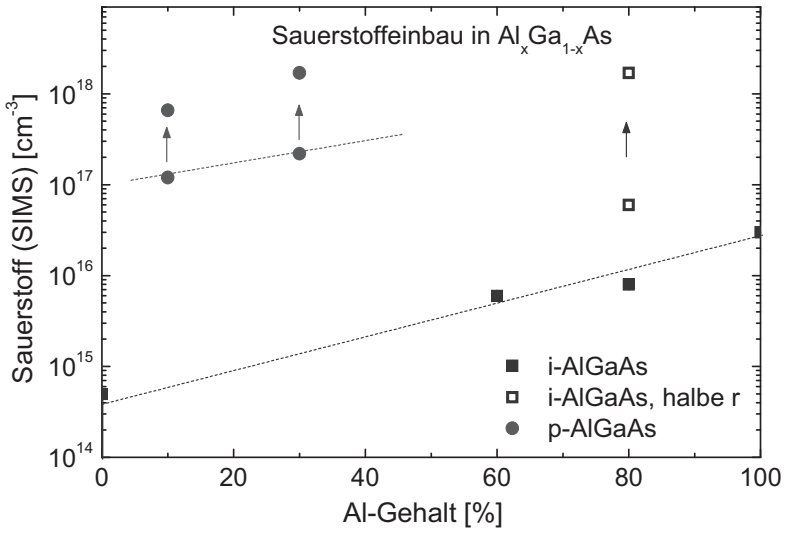


Abbildung 4-35: Mittels SIMS bestimmte Sauerstoffkonzentration in $A_xGa_{1-x}GaAs$ abhängig vom Al-Gehalt. Die intrinsischen AlGaAs Schichten wurden bei V/III = 30, 660°C und 4 (volle Quadrate) bzw. 2 µm/h (offene Quadrate) abgeschieden. Die C-dotierten p-AlGaAs Schichten wurden bei V/III = 1, 560°C und 2 µm/h abgeschieden. Pfeile zeigen die erhöhte O-Konzentration durch Verwenden der mit 100 ppb Sauerstoff verunreinigten TMAl-Quelle an.

Für den absichtlichen Einbau von Sauerstoff wird eine mit 100 ppb Sauerstoff verunreinigte TMAl Quelle zum Wachstum von $Al_xGa_{1-x}As$ benutzt. Nimmt man eine Einbaueffizienz von 1 an, so wird etwa mit jedem 10^7-ten Al-Atom ein Sauerstoff Atom eingebaut. Dadurch ließe sich beispielsweise in $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ eine Defektdichte von etwa 10^{16} cm^{-3} realisieren. Experimente mit dieser TMAl:O Quelle zeigen aber, dass in $Al_xGa_{1-x}As$ ab etwa 20% Aluminiumgehalt Sauerstoffkonzentrationen über $10^{18}cm^{-3}$ erreichbar sind (Abbildung 4-35). Sauerstoff wird offensichtlich deutlich effizienter als Aluminium in den Kristall eingebaut. Wie zu erwarten steigt die O-Konzentration bei der TMAl:O Quelle stärker mit dem Al-Gehalt an als bei der unkontaminierten TMAl Quelle. Mit dem Al-Gehalt erhöht sich nämlich nicht nur die Einbaueffizienz von O in $Al_xGa_{1-x}As$, sondern auch die absolute Menge an vorhandenem Sauerstoff.
Durch die Verwendung der TMAl:O Quelle erhöht sich außerdem der Kohlenstoffgehalt in den p-$Al_xGa_{1-x}As$ Schichten um etwa 25%. Dies wird sowohl durch SIMS Messungen, als auch durch eine um (0.03 ± 0.01)% verringerte Gitterkonstante (XRD, Abschnitt 2.2.2) bestätigt. Aus den SIMS Messungen ist ebenfalls bekannt, dass der Aluminium Gehalt für beide TMAl-Quellen konstant bleibt. Die mittels Photolumineszenz bestimmte Bandlücke der Schichten erlaubt einen maximal 2% reduzierten Al-Gehalt bei der TMAl:O Quelle (Abbildung 4-36). Auch der erhöhte Gehalt an kleinen Sauerstoffatomen könnte eine kleinere Gitterkonstante bewirkten. In den p-dotierten Proben werden zwar sehr hohe Sauerstoffkonzentrationen von 2 x 10^{18} cm^{-3} erzielt.

Um die Gitterkonstante um 0.03% zu verkleinern müssten allerdings mehr als 10^{19} cm^{-3} O-Atome eingebaut werden. Die reduzierte Gitterkonstante resultiert also vor Allem aus dem 25% erhöhten Kohlenstoffgehalt bei Wachstum mit TMAl:O. ECV Messungen zeigen auch, dass der Kohlenstoff vorwiegend ionisiert vorliegt und zur p-Dotierung der $Al_xGa_{1-x}As$ Schicht beiträgt. Die p-Dotierung steigt in $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ durch den erhöhten Sauerstoffeinbau um etwa 20% an. Für die Verwendung in Tunneldiodenschichten ist eine hohe Kohlenstoffdotierung sogar von Vorteil, weil dann höhere Tunnelstromdichten erzielt werden können. Warum mit dem erhöhten Sauerstoffgehalt auch der Kohlenstoffeinbau steigt ist noch nicht geklärt. Dies könnte zum einen an der Oberflächenkinetik während des Wachstums liegen, aber auch an der Art der Bindung des O-Atoms am TMAl Molekül oder der starken Al-O Bindung.

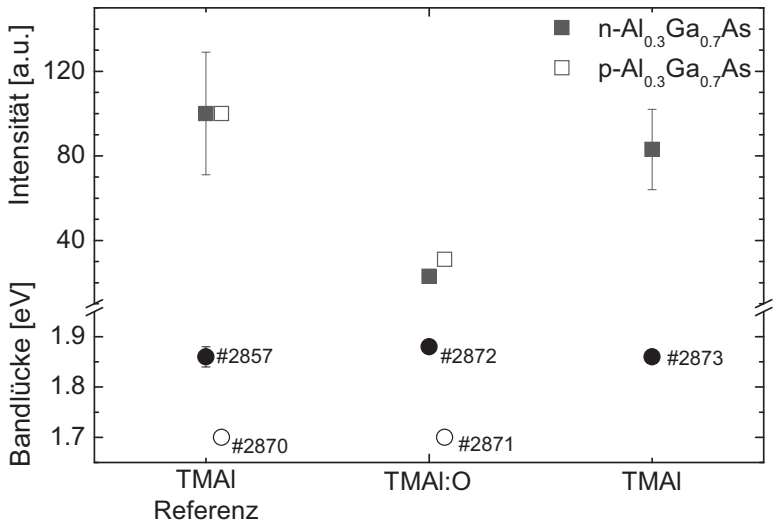


Abbildung 4-36: Ergebnisse der Raumtemperatur Photolumineszenzmessung an $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$/ $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Doppelheterostrukturen mit einer Si-Dotierung von 3 x 10^{17} cm^{-3} (volle Symbole) bzw. einer C-Dotierung von 1 x 10^{20} cm^{-3} (offene Symbole). Die Standardabweichungen ergeben sich aus der Messung über einen ganzen Wafer. Durch die mit 100 ppm Sauerstoff versetzte TMAl:O Quelle reduziert sich das Lumineszenzsignal um etwa 70%. Die Wiederholung mit TMAl ohne zusätzlichen Sauerstoff liefert wieder eine hohe Intensität. Die Bandlücke wird von der TMAl Quelle kaum beeinflusst.

Die durch Sauerstoff erhöhte p-Dotierung in $Al_xGa_{1-x}As$ ist ein positiver Nebeneffekt für die Tunneldiode. Das eigentliche Ziel des Sauerstoffeinbaus ist jedoch, durch eine erhöhte Defektdichte einen höheren Tunnelstrom zu erzielen. An den Defekten rekombinieren die Majoritätsladungsträger nicht strahlend. Die Defektdichte kann somit indirekt durch Photolumineszenz (Abschnitt 2.2.2) bestimmt werden. Untersuchungen dazu wurden für $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$:Si (n = 3 x 10^{17} cm^{-3}) als auch für hochdotiertes $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$:C (p = $10^{20}cm^{-3}$) durchgeführt, wie es in der Tunneldiode verwendet wird. Der Einbau von Sauerstoffdefekten reduziert die Intensität des Lumineszenzlichtes bei beiden Proben durch eine erhöhte Rekombination über den tiefen Defekt um (70±10)%. Dies ist in Abbildung 4-36 zu sehen. Eine Verschleppung des Sauerstoffs in nachfolgende Schichten oder nachfolgende Epitaxieläufe wurde nicht festgestellt. Die Defektkonzentration kann also lokal in den Tunneldiodenschichten erhöht werden.
Das hier vorgestellte Verfahren, eine TMAl Quelle mit etwa 100 ppb Sauerstoff zu versetzen, ist dazu geeignet, die oben diskutieren tiefen Defekte in die Bandlücke von $Al_xGa_{1-x}As$ zu erzeugen. Dabei wird die Kohlenstoffdotierung sogar um 25% erhöht, aber die weitere Schichtzusammensetzung nicht beeinflusst. Mit hohem Al-Gehalt wird mehr Sauerstoff eingebaut. Für die Anwendung in Tunneldioden beschränken wir uns aufgrund der Bandlücke auf $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$.

Die mit Sauerstoff angereicherten $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schichten wurden in p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$:O/n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tunneldiodenstrukturen eingebaut und charakterisiert. In ersten Untersuchungen erzielten die Tunneldioden mit erhöhtem Sauerstoffgehalt bis zu 50% geringere Tunnelstromdichten als die Referenzstruktur ohne zusätzlichem Sauerstoff. Die Werte der untersuchten Dioden schwanken über den Wafer allerdings um ± 35%. Außerdem liefern verschiedene Wafer einer Epitaxie bis zu 50% unterschiedliche Werte für J_{peak}. Dies macht die Interpretation der Ergebnisse schwierig. Warum die Werte bei diesen Untersuchungen so stark schwanken ist nicht klar und muss in weiteren Experimenten reproduziert und geklärt werden. In einem nächsten Schritt kann ferner die Sauerstoffdotierung auch auf der n-dotierten Seite in n-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ verwendet werden.

4.4.3 Hohe Dotierungen

Eine hohe Dotierung der Tunneldiodenschichten reduziert den Abstand des Leitungs- und Valenzbandes am p-n-Übergang und verringert somit auch die Gesamtbreite der Tunnelbarriere. Unabhängig davon, welcher Transportmechanismus der dominierende ist, wirkt sich das positiv auf größere Tunnelstromdichten aus. Hoch dotierte Schichten sind also essentiell für Tunneldioden mit hohen Stromdichten für die Verwendung in Konzentratorsolarzellen.

Intrinsische Dotierung von AlGaInAs

Kohlenstoff ist ein Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems und damit wie Silizium in III-V Halbleitern amphoter. Es baut sich bei V/III-Verhältnissen unter 100 [27] bevorzugt auf As-Plätze im Kristallgitter von (Al)GaAs ein und ist somit ein Akzeptor. Bei der intrinsischen Dotierung werden die Kohlenstoff-Atome aus dem Prozessgas Trimethyl-Aluminium (TMAl) bzw. Trimethyl-Gallium (TMGa) zur Dotierung verwendet und kein Dotierstoff zusätzlich in den Reaktor eingeleitet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem AlGaAs intrinsisch dotiert, weil das Aluminium besonders stark an den Kohlenstoff der Methylgruppen gebunden ist (Al-CH_3, 65 kcal/mol) und dieser bei der unvollständigen Zerlegung des TMAl mit in die Halbleiterschicht eingebaut wird. Für hohe intrinsische Dotierung ist also erwünscht, dass die Pyrolyse von TMAl nicht vollständig abläuft. Die Einbaurate steigt mit dem Aluminiumgehalt des AlGaAs und sinkender Wachstumstemperatur an. Ein hohes V/III-Verhältnis verursacht die Bildung von mehr AsH_x- und H-Radikalen an der Oberfläche. Diese können die Trimethylgruppen (CH_3) des TMAl in flüchtiges Methan (CH_4) umwandeln und den Kohlenstoffeinbau verhindern. Für hohe Dotierungen wird somit ein niedriges V/III-Verhältnis benötigt. In Experimenten zum Wachstum von AlGaAs Schichten im verwendeten MOVPE Reaktor hat sich ergeben, dass ein sehr niedriges V/III Verhältnis um 1 und niedrige Wachstumstemperatur unter 600°C für intrinsische Dotierung förderlich sind [119]. So können sehr hohe Dotierungen von $p > 10^{20}$ cm^{-3} erreicht werden. Regelmäßige Reaktorüberprüfungen ergeben für GaAs, das bei hohen Temperaturen von 660°C und V/III-Verhältnissen von 23 abgeschieden wird, eine n-Hintergrunddotierung der Größenordnung von 10^{14} cm^{-3}. Fügt man dem Halbleiter Aluminium bei, steigt der Kohlenstoffgehalt an und für $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ wird eine p-Dotierung bis 10^{17} cm^{-3} erreicht. Für Tunneldiodenschichten ist dies natürlich noch zu wenig. Deshalb wurde die Wachstumstemperatur unter 600°C gesenkt. Bei dieser Temperatur ist eine ausreichende pyrolytische Zerlegung von TMAl, TMGa und AsH_3 für homogenes Schichtwachstum immer noch gewährleistet. Allerdings wird bei diesen extremen Wachstumsbedingungen die Oberflächenmorphologie der Halbleiterschichten zunehmend rauer. Abbildung 4-37 zeigt wie die p-Dotierung in $Al_{0.3}Ga_{0.69}In_{0.01}As$ mit sinkendem V/III-Verhältnis ansteigt und schließlich im Bereich von $2 \times 10^{20}cm^{-3}$ sättigt. Je mehr Kohlenstoff in die Schicht eingebaut wird, desto kleiner wird die Gitterkonstante des AlGaInAs:C. Diese wird über Röntgenbeugung bestimmt (Abschnitt 2.2.2). Der Aluminiumgehalt muss zuvor beispielsweise über PL Messungen an den Proben bestimmt werden [41]. Eine direkte Messung der Al- und C-Konzentration ist über SIMS-Messungen möglich.

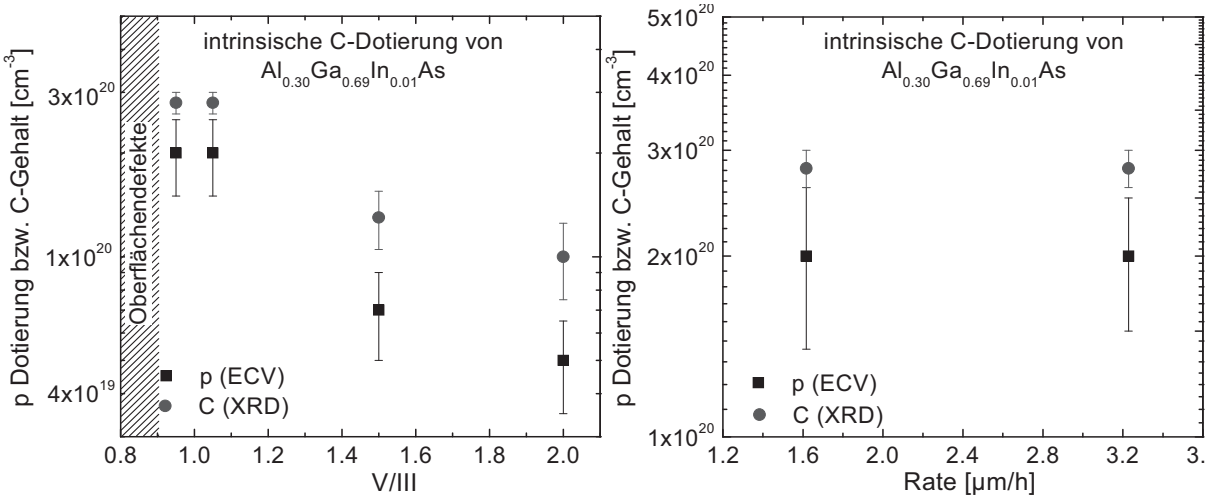


Abbildung 4-37: Intrinsische Kohlenstoffdotierung von $Al_{0.3}Ga_{0.69}In_{0.01}As$ mit AsH_3 als Quelle bei Wachstumstemperaturen unter 560°C. Kleine V/III-Verhältnisse erhöhen sowohl den C-Einbau (XRD), als auch die aktive Dotierung (ECV). Die Kohlenstoffatome sind zu 50 bis 71% aktiviert.

Tunneldioden aus n-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$ und mit Kohlenstoff dotiertem p-$Al_{0.15}Ga_{0.84}In_{0.01}As$ erzielen höchste Tunnelstromdichten von über 100 A/cm² (Abbildung 4-38 rechts) und sind somit für den Einsatz in Tripelsolarzellen unter über 7000-fach konzentriertem Sonnenlicht geeignet. Diese exzellenten Werte werden auch bei Solarzellenstrukturen reproduzierbar erreicht, wo die hochdotierten Schichten einer thermischen Last (siehe Abschnitt 4.2.1) von etwa 90 min bei über 600°C ausgesetzt sind. Allerdings absorbieren diese Tunneldioden aufgrund der Halbleiter mit kleiner Bandlücke relativ viel Licht und kommen daher nur für den Einsatz zwischen GaInAs und Ge in Frage. Deshalb wurden auch Tunneldioden aus Halbleitern mit höherer Bandlücke hergestellt. Eine Kombination von n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ und C-dotiertem p-$Al_{0.30}Ga_{0.69}In_{0.01}As$ erreicht J_{peak} von 30 A/cm² (Abbildung 4-38 rechts), was für 2000-fach konzentrierende Systeme ausreichend ist. Der linke Graph in Abbildung 4-38 veranschaulicht, wie die Tunnelstromdichte mit höherem Al-Gehalt abnimmt. Bis 45% Al steigt die Bandlücke von AlGaAs um etwa 45% an [6]. Daraus ergibt sich eine Verbreiterung der Tunnelbarriere von etwa 0.1% pro Prozent Aluminium (Abbildung 4-38). J_{peak} nimmt deshalb bei doppeltem Al-Gehalt um eine Größenordnung ab.

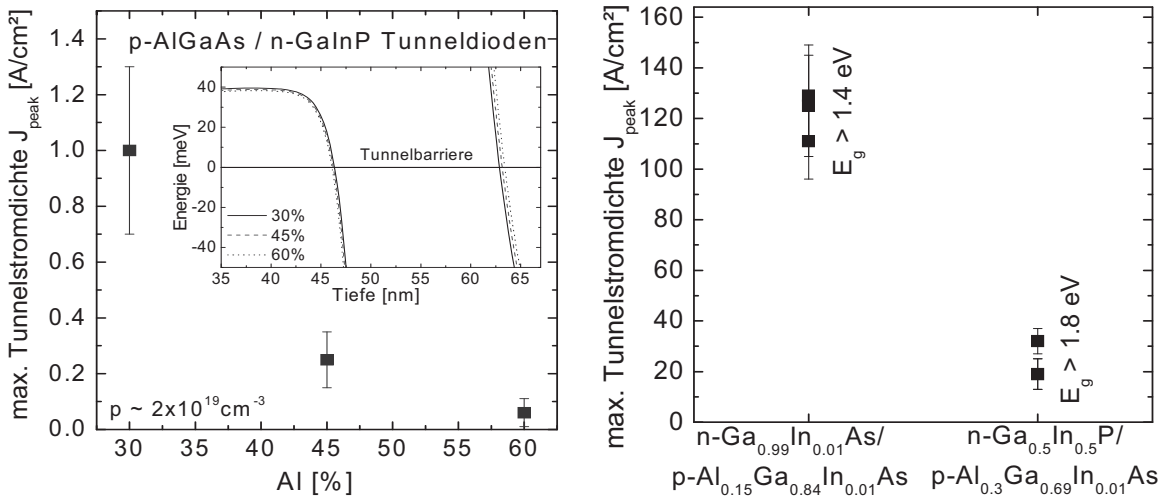


Abbildung 4-38: Abhängigkeit des max. Tunnelstroms einer p-AlGaInAs/n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tunneldiode vom Al-Gehalt (links). Die Beimischung von Al vergrößert die Bandlücke von AlGaInAs und damit die Breite der Tunnelbarriere (siehe Banddiagramm [120, 121]). Dies reduziert die J_{peak}. Rechts ist J_{peak} für Tunneldioden mit 2 x 10^{20} cm^{-3} dotierten AlGaInAs Schichten aufgetragen.

Anstelle des hochgiftigen AsH_3 kann auch das mindergiftige TBAs verwendet werden. Die Methylgruppen sind schwächer an das As gebunden als die H-Atome beim AsH_3. Somit ist die halbe Zerlegung von TBAs bereits bei 425°C gewährleistet, die von AsH_3 erst bei 600°C [27]. Mit TBAs können also niedrigere Wachstumstemperaturen für das Wachstum der Schicht verwendet werden. Allerdings zerlegen für niedrigere Temperaturen unter 560°C die anderen Quellgase, wie TMAl oder TMGa, nicht mehr genügend. Mit TBAs werden bei 560°C ähnliche Dotierstoffkonzentrationen in AlGaInAs:C erreicht, wie mit AsH_3 (Abbildung 4-39). Beide Arten von Halbleiterschichten in Tunneldioden erzielen deshalb auch ähnliche Tunnelstromdichten.
Mit TBAs gewachsenen $Al_{0.3}Ga_{0.69}In_{0.01}As$:C Schichten weisen mit 20 nm RMS allerdings eine höhere Oberflächenrauheit auf als die mit AsH_3 abgeschiedenen Schichten (~0.6 nm RMS). Abbildung 4-40 zeigt exemplarisch eine Rasterkraftmikroskop Analyse einer solchen mit Kohlenstoff dotierten $Al_{0.3}Ga_{0.69}In_{0.01}As$ Schicht. Der Einbau der raueren Schichten in eine Solarzellenstruktur eine erhebliche Erhöhung der Defektdichte in den photoaktiven Schichten zur Folge. Deshalb wurden die Tunneldiodenschichten im Folgenden bevorzugt mit AsH_3 abgeschieden.

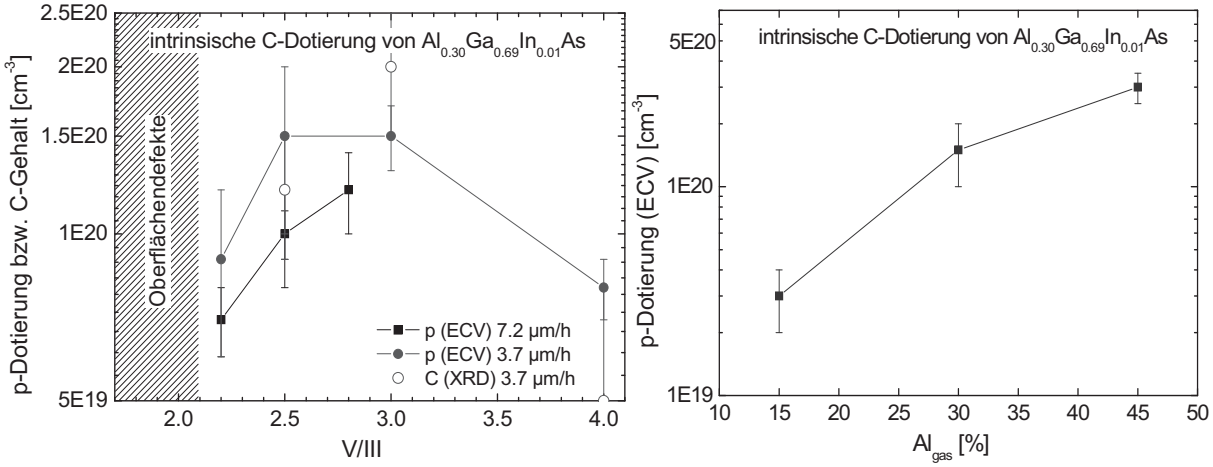


Abbildung 4-39: Intrinsische C-Dotierung von $Al_{0.3}Ga_{0.69}In_{0.01}As$ mit TBAs als Gruppe-V Quelle. Kleine V/III-Verhältnisse erhöhen den C-Einbau (XRD) und die aktive Dotierung (ECV). Dabei wird der Kohlenstoff nahezu 100% aktiviert. Bei sehr kleinem V/III wird die Oberfläche rau.

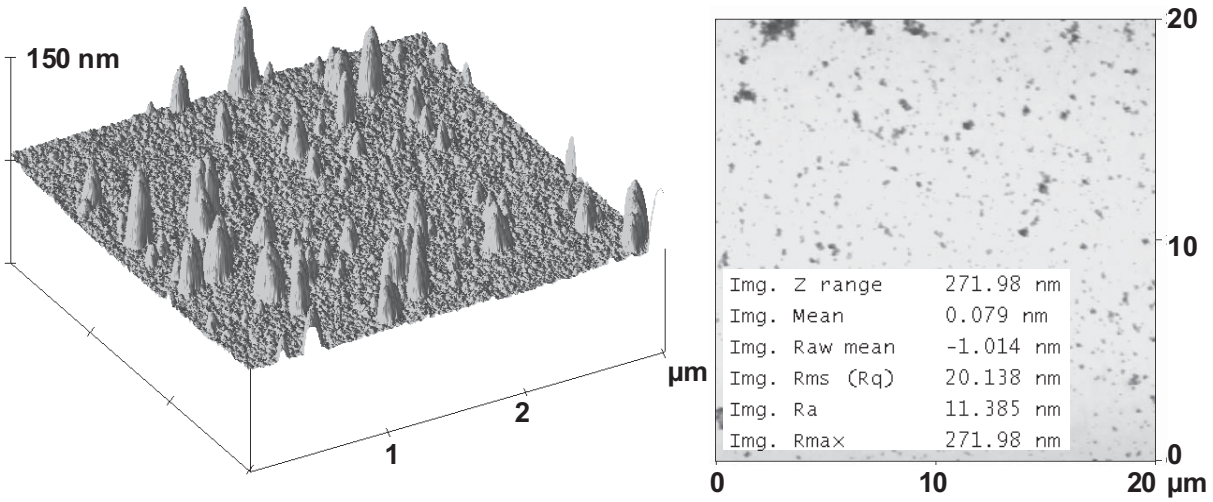


Abbildung 4-40: AFM Aufnahme einer $Al_{0.3}Ga_{0.69}In_{0.01}As$:C Schicht, die mit TBAs als Gruppe-V Quelle bei 560°C abgeschieden wurde. Eine Rauheit von 20 nm RMS wurde ermittelt.

Für die Teststrukturen zur Bestimmung der Dotierung ist es wichtig, nach der AlGaInAs Schicht entweder eine Deckschicht abzuscheiden, oder die Struktur unter As-Stabilisierung abzukühlen. Bei unstabilisiertem Abkühlen ohne AsH_3 bzw. TBAs im Reaktor wird eingebauter Wasserstoff und As aus dem Kristall desorbiert. Die Oberfläche wird rauer und die p-Dotierung kann sich bis um eine Größenordnung erhöhen. Dies spiegelt allerdings nicht die wahren Verhältnisse für eine Tunneldiodenschicht in einer Solarzellenstruktur wider. Es wurden verschiedene Experimente durchgeführt, um durch unstabilisiertes und stabilisiertes Annealing während des Wachstumsprozesses analog zum unstabilisierten Abkühlen die p-Dotierung der AlGaInAs Schicht zu erhöhen. Abbildung 4-41 veranschaulicht deutlich, dass zum einen eine Stabilisierung nach Aufbringen einer Deckschicht nicht mehr relevant ist, und zum Anderen, dass sowohl der Kohlenstoffeinbau, als auch die Akzeptorkonzentration nicht durch Annealing-Phasen während des Schichtwachstums erhöht werden können. Dies liegt vermutlich daran, dass beim darauf folgenden Wachstum ausdiffundierte Wasserstoff-Atome wieder eingebaut werden.

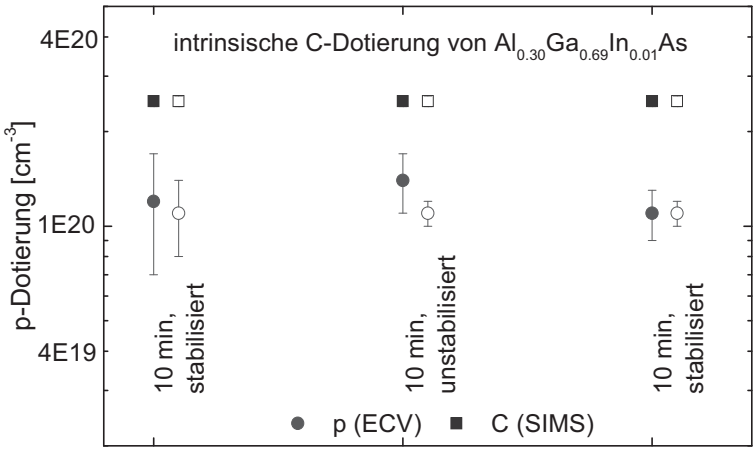


Abbildung 4-41: Intrinsische C-Dotierung von $Al_{0.3}Ga_{0.69}In_{0.01}As$ Schichten. Nach der ersten Schicht wurde eine 10-minütige Wachstumspause mit TBAs-Stabilisierung eingebaut, nach der zweiten Schicht eine 10-minütige Pause ohne Stabilisierung und nach der dritten wieder eine Pause mit Stabilisierung. Auf die Schicht wurde ein GaInAs Cap aufgebracht und schließlich unter TBAs-Stabilisierung (volle Symbole) bzw. ohne Stabilisierung (offene Symbole) abgekühlt.

Dotierung von AlGaInAs mit CBr_4

Im Rahmen der Arbeit wurde auch eine aktive p-Dotierung mittels Kohlenstofftetrabromid (CBr_4) untersucht. Einleiten von CBr_4 in den Reaktor führt wie bei der intrinsischen Dotierung zum Einbau von Kohlenstoff auf As-Gitterplätzen in (Al)Ga(In)As. Auch bei der Dotierung mit CBr_4 resultiert ein hohes V/III-Verhältnis in einer geringeren p-Dotierung des Halbleiters. Bei hohem V/III werden mehr H-Radikale erzeugt, die sich mit dem Kohlenstoff verbinden und ihn abtransportieren. Für hohe Dotierungen müssen allerdings nicht ganz so niedrige V/III-Verhältnisse, wie bei der intrinsischen Dotierung gewählt werden. Dadurch ist der gesamte Wachstumsprozess nicht so stark vom V/III abhängig, wie bei der intrinsischen Dotierung. Die Dotierung verhält sich näherungsweise linear mit dem Anteil des CBr_4 im Prozessgas und aufgrund des As-Überschusses bei V/III > 1 auch zum Verhältnis CBr_4/III (Abbildung 4-42). Niedrige Wachstumstemperaturen vermindern die Desorption von Kohlenstoff und erhöhen dessen Einbau. In GaAs konnten maximale Ladungsträgerdichten bis zu $3 \times 10^{19} cm^{-3}$ und in $Al_{0.60}Ga_{0.29}In_{0.01}As$ mehr als 10^{20} cm^{-3} erzielt werden. Das Beimischen von CBr_4 während des Wachstums von intrinsisch dotierten AlGaInAs Schichten (kombinierte C-Dotierung) bei V/III-Verhältnissen um 1 und Temperaturen kleiner 600°C hat keine weitere Steigerung der Dotierung zur Folge.

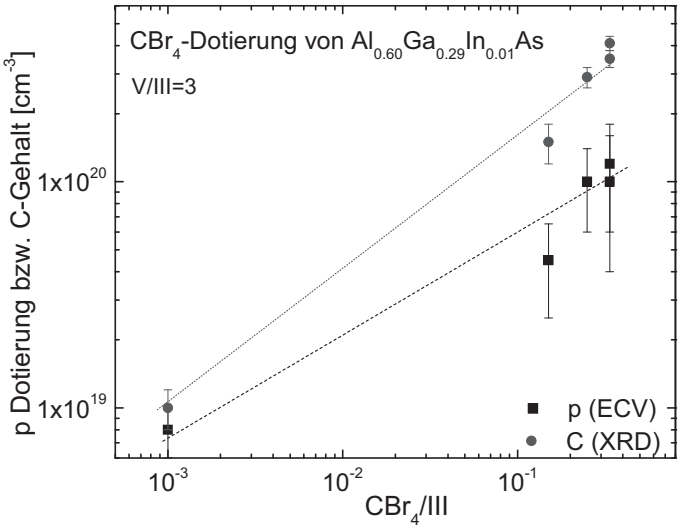


Abbildung 4-42: Die aktive p-Dotierung von $Al_{0.6}Ga_{0.29}In_{0.01}As$ mit CBr_4 steigt mit dem CBr_4-Fluss an. Durch optimierte Wachstumsbedingungen wurden Dotierungen über 1 10^{20} cm^{-3} erreicht.

Mit einem höheren Al-Gehalt steigt der Kohlenstoff-Einbau wie bei intrinsischer Dotierung an (Abbildung 4-43 links). Allerdings reduziert sich die effektive p-Dotierung bei mehr als 30% Al wieder. Durch Ausheizen der Strukturen bei 600°C konnte die Dotierung auch für hoch Al-haltige Schichten weiter gesteigert werden, was auf die Kompensierung des Kohlenstoffs durch Wasserstoff schließen lässt. Durch die Pyrolyse von AsH_3, TMAl, TMGa und TMIn werden H-Radikale und CH_x Verbindungen generiert. Während der Einbau von C-Atomen auf Gruppe-V Gitterplätzen die Dotierung erhöht, baut sich der Wasserstoff vorwiegend interstitiell in eine Bindung zwischen Gruppe-III und C Atomen ein [122], bindet an den Kohlenstoff und macht ihn elektrisch inaktiv. Diese C-H Bindung kann durch Ausheizen mit etwa 40 kkal/mol dissoziiert werden [123]. Der diffusive Wasserstoff verlässt dabei den Kristall und lässt ein elektrisch aktives C-Atom zurück. Dieses Austreiben von H hängt von vielen Faktoren im Reaktor ab, und die experimentellen Ergebnisse ließen keinen eindeutigen Trend erkennen. Tunneldioden mit den gleichen Schichten zeigen im maximalen Tunnelstrom den gleichen Verlauf wie die Dotierung (Abbildung 4-43 rechts), so dass J_{peak} bei 30% Al maximal wird. Die mit dem Al-Gehalt steigende Bandlücke von $Al_xGa_{1-x}As$ reduziert den Tunnelstrom zusätzlich.

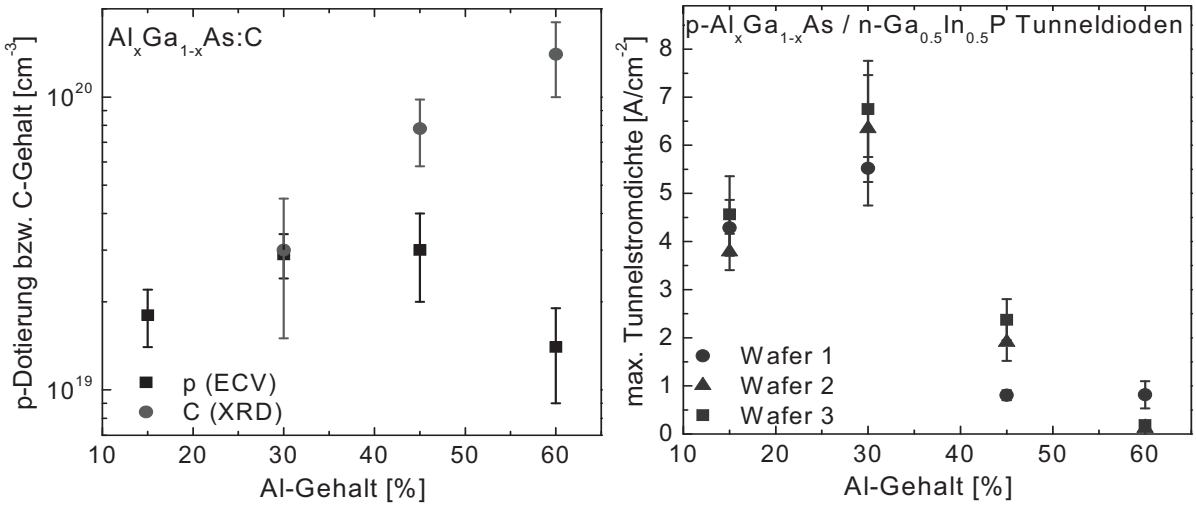


Abbildung 4-43: C-Gehalt und p-Dotierung von $Al_xGa_{1-x}As$ Schichten, die bei 600°C und V/III = 4 abgeschieden wurden (links). J_{peak} zugehöriger p-$Al_xGa_{1-x}As$/n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tunneldioden (rechts).

Dotierung von AlGaInAs mit hohem In-Gehalt

Für metamorphe Tripelsolarzellen (Abschnitt 5.2) werden größere Gitterkonstanten für die Halbleitermaterialien der Tunneldiodenschichten benötigt. Dazu wird dem AlGaInAs ein größerer Anteil an Indium beigemischt (Abbildung 1-2). Bereits 1% Indium, das für die Gitteranpassung von AlGaAs auf das Ge-Substrat zugefügt werden muss, reduziert die intrinsische C-Dotierung um etwa 40%. Das Beimischen von 17% Indium für metamorphe Strukturen reduziert die p-Dotierung um fast zwei Größenordnungen. Die Bindung zwischen Indium und Kohlenstoff ist schwächer als zwischen Gallium und Kohlenstoff und resultiert deshalb in einem reduzierten C-Einbau. Andererseits werden die C-Atome während des Wachstums von AlGaInAs im Vergleich zu AlGaAs durch Wasserstoff stärker passiviert. Aufgrund der niedrigen Bindungsenergie zwischen In und C im Vergleich zur Ga-C kann der Wasserstoff sich leichter zwischen In und C einbauen. Mit steigendem In-Gehalt steigen dadurch auch der Wasserstoffeinbau und die Passivierung des Kohlenstoffs. Dass die In-C Bindung schwächer als die Ga-C Bindung ist, erkennt man auch daran, dass sich der Kohlenstoff in GaInAs mit Indium-Gehalten über 50% nicht mehr auf vorwiegend auf Gruppe-V Plätze einbaut, sondern auf Gruppe-III Plätzen. Kohlenstoff ist in InAs also ein Donator.

So ist es wenig verwunderlich, dass trotz einer Reduktion der Wachstumstemperatur auf bis zu 530°C keine p-Dotierung über 4×10^{19} cm^{-3} in $Al_xGa_{0.83-x}In_{0.17}As$ erzielt wurde. In ersten Experimenten wurde deutlich, dass die Pyrolyse von TMAl unter 600°C stark abnimmt und sich deshalb der Al-Gehalt mit abnehmender Temperatur reduziert (Abbildung 4-44 links), aber der Einbau von Al trotzdem linear mit dem Partialdruck variiert (Abbildung 4-44 rechts). Hier wird deutlich, dass der Kohlenstoffgehalt vor allem mit dem Al-Gehalt ansteigt, aber die C-Dotierung im Bereich von 3×10^{19} cm^{-3} absättigt. Auch Ausheizen bei 600°C hatte anders als in der Literatur beschrieben [124] nur eine geringe aktivierende Wirkung.

Der Versuch, die $Al_xGa_{0.83-x}In_{0.17}As$ Schichten mittels CBr_4 zu dotieren gestaltet sich schwierig, weil das Kohlenstoffhalogen den Indiumgehalt der Schicht stark reduziert bzw. den Einbau verhindert oder In-Atome von der Oberfläche desorbiert (siehe Abschnitt 5.5.2). Da sowohl mit intrinsischer Dotierung als auch mit CBr_4 also keine ausreichend dotierten $Al_xGa_{0.83-x}In_{0.17}As$ Schichten abgeschieden werden können, muss für die Tunneldioden in metamorphen Tripelsolarzellen mit größerer Gitterkonstante als $Al_xGa_{1-x}As$ ein anderer Weg gefunden werden.

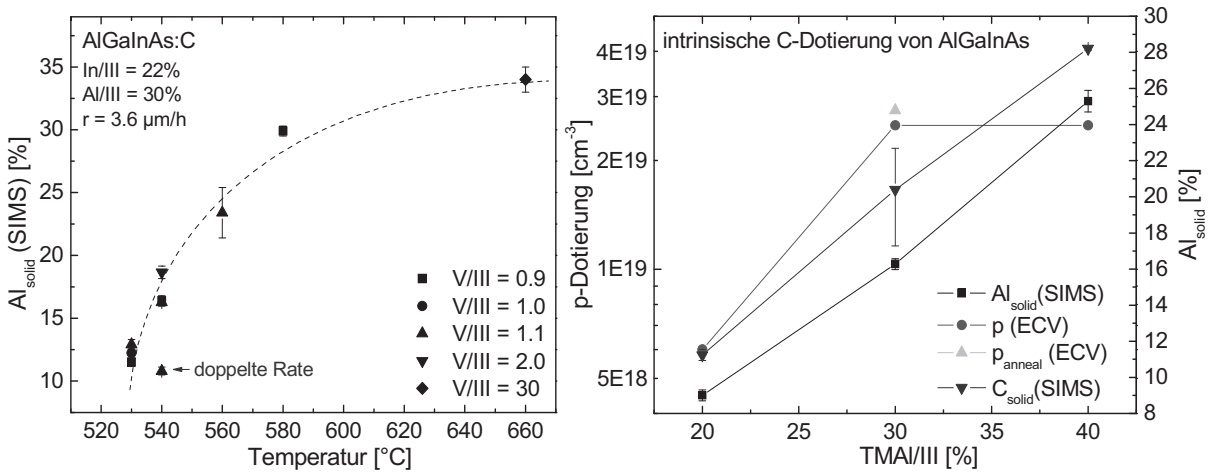


Abbildung 4-44: Der Einbau von Al bei V/III = 1.1 und einer Wachstumsrate von 3.6 µm/h nimmt bei Wachstumstemperaturen unter 600°C aufgrund der reduzierten Pyrolyse von TMAl [27] stark ab (links), hängt aber vom TMAl-Partialdruck ab (rechts). Bei 540°C (rechts) steigt der C-Einbau mit dem Al-Gehalt an, aber die p-Dotierung sättigt bei 3×10^{19} cm^{-3} ab. Ausheizen der Struktur bei 625°C für 30 min erhöht die p-Dotierung (p_{anneal}) um etwa 10 %.

4.4.4 Aluminium-Gallium-Arsenid-Antimonid

Eine andere Möglichkeit, die Gitterkonstante von AlGaAs für den Einsatz in metamorphen Solarzellenstrukturen zu vergrößern ist das Beimischen von Antimon. Die für Phosphide und Arsenide verwendete Reaktorkonfiguration ist, wie aus früheren Projekten bekannt, jedoch nicht optimal für das Wachstum von Antimoniden geeignet. Da aber für die Gitteranpassung dem GaAsSb nur geringe Mengen von Sb beigemischt werden müssen, wurde dennoch ein Versuch unternommen, einen Arsenid-Antimonid-Prozess zu entwickeln.
Zunächst stellt sich heraus, dass der Heteroübergang zwischen GaInP bzw. GaInAs und GaAsSb aufgrund der geringeren Elektronegativität von GaAsSb sogar eine geringfügig schmalere Raumladungszone ausbildet als GaInP/GaInAs bzw. GaInAs/GaInAs. Abbildung 4-45 oben vergleicht die Bandstruktur einer gitterangepassten $Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tunneldiode mit metamorphen $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ bzw. $GaAs_{0.85}Sb_{0.15}/Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Tunneldioden. Abbildung 4-45 unten vergleicht die Bandstruktur zweier metamorpher $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ bzw. $GaAs_{0.85}Sb_{0.15}$ / $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Tunneldioden. Allerdings ist der Unterschied im Rahmen der verfügbaren Materialdaten [5, 6] gering.

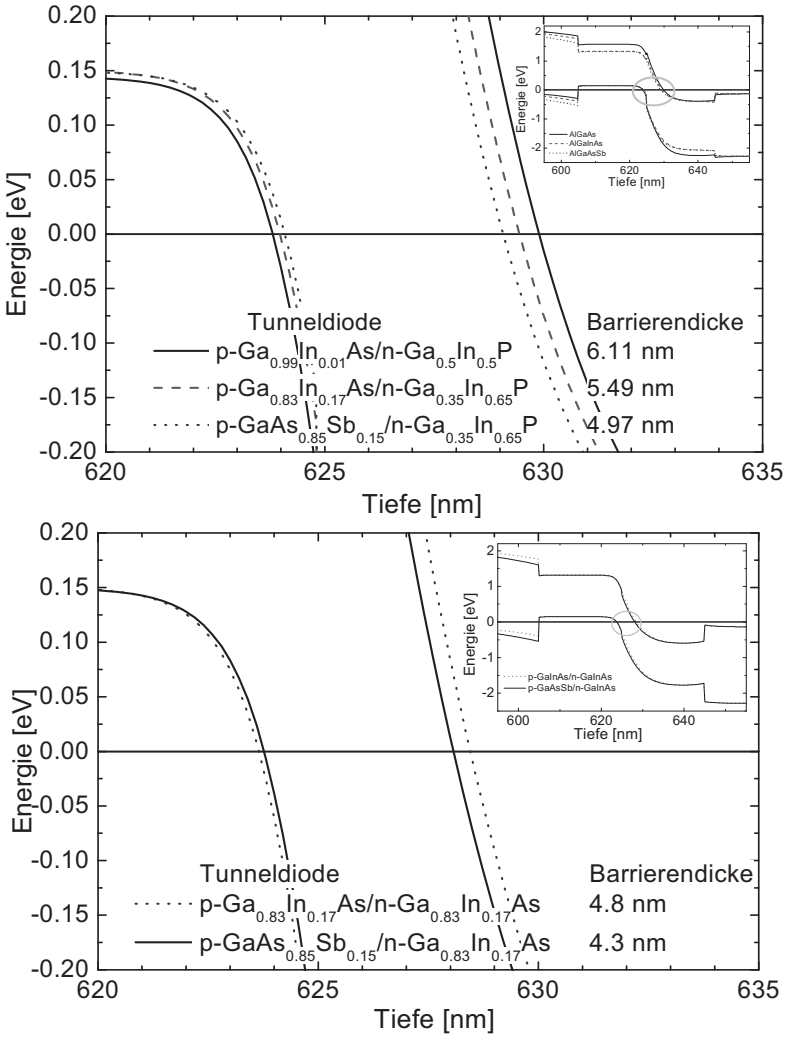


Abbildung 4-45: Bandstruktur einer gitterangepassten (LM) $Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tunneldiode und zweier metamorphen $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ (In) bzw. $GaAs_{0.85}Sb_{0.15}$ (Sb) $/Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Tunneldioden (oben), sowie zweier metamorpher $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ bzw. $GaAs_{0.85}Sb_{0.15}$ $/Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Tunneldioden (unten), simuliert mit dem Programm von Snider et al. [120, 121].

Der entscheidende Vorteil von AlGaAsSb gegenüber AlGaInAs ist dessen gute Dotierbarkeit mit Kohlenstoff. C baut sich auch in GaSb vorwiegend auf Gruppe-V Gitterplätze ein [125]. Zwar wird Kohlenstoff in GaAsSb auch durch Wasserstoff passiviert, allerdings ist diese Passivierung etwa einen Faktor 10 geringer als bei GaInAs und sogar nur halb so groß wie bei GaAs, so dass bei Temperaturen über 530°C so gut wie keine Passivierung mehr auftritt [123]. Die stärkere Sb-C Bindung begünstigt sogar den Einbau von Kohlenstoff. AlGaAsSb enthält außerdem kein Indium. Da CBr_4 den Einbau von Antimon nicht stark beeinflusst kann das Halogenid auch zur aktiven Dotierung verwendet werden.

Wachstum von GaAsSb:C

Antimon besitzt einen geringen Dampfdruck und baut sich deshalb erst bei sehr niedrigen Wachstumstemperaturen in GaAsSb ein. Das Abscheiden dieser Schichten mit der Standardquelle TMGa bei 600°C resultiert in einer Wachstumsrate von 0.9 µm/h, aber einem Sb-Gehalt von < 0.1% weil die Desorption von Sb bei 600°C zu groß ist. Durch Reduktion der Wachstumstemperatur auf 560°C sinkt die Wachstumsrate auf etwa 0.3 µm/h, obwohl TMGa sich bei dieser Temperatur noch nahezu vollständig zerlegen sollte [27]. Außerdem wurden auch bei diesen niedrigen Temperaturen nur sehr geringe Mengen an Antimon (< 1%) eingebaut. Um die Wachstumstemperatur weiter senken zu können und die Wachstumsrate zu steigern, wurde in die MOVPE Anlage zusätzlich eine Triethylgallium Quelle (TEGa) eingebaut. Dieses Molekül zerlegt bereits bei etwa 100°C niedrigerer Temperatur als TMGa. Bei 530°C konnte aber keine gute Oberflächenmorphologie erzielt werden. Dies lässt sich durch die ungenügende Zerlegung von AsH_3 erklären, wodurch an der Wachstumsoberfläche zu wenig As zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wurde TBAs anstelle des AsH_3 als As-Quelle verwendet. So wurden mit TEGa, TBAs und TMSb, bei 530°C erfolgreich GaAsSb Schichten mit Sb-Gehalten im Bereich von 1% und spiegelnden Oberflächen in der vorhandenen Reaktorkonfiguration mit Wachstumsraten von 1 µm/h abgeschieden.

Die Einbaukurve von Antimon in GaAsSb hängt unter anderem vom V/III Verhältnis ab, da die Mischung auf dem Gruppe-V Gitterplatz stattfindet. Abbildung 4-46 zeigt die ermittelte Einbaukurve für V/III = 2.9. Die nahezu lineare Kurve zeugt von einer hohen Einbaueffizienz im Bereich von 1 für Sb in GaAsSb. Für die weiteren Untersuchungen wird für AlGaAsSb:C eine mit 0.572 nm um 1.1% größere Gitterkonstante als bei Germanium (0.5658 nm) angestrebt.

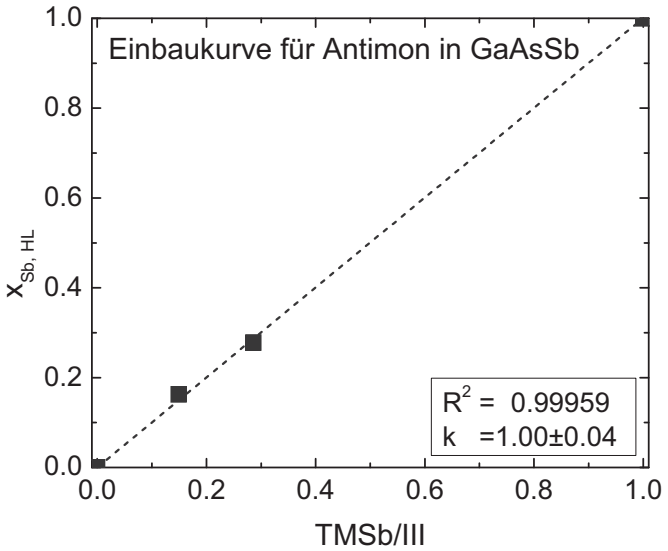
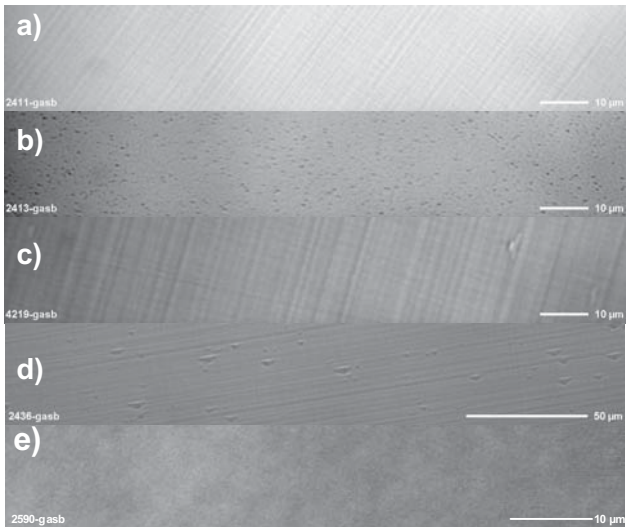


Abbildung 4-46: Einbau von Antimon in GaAsSb bei 530°C und V/III = 2.9. Die Einbaukurve bestimmt wurde aus der mittels XRD bestimmten Gitterkonstante unter Annahme von Vegards Gesetz bestimmt. Für Sb in GaAs ergibt sich eine Einbaueffizienz von 1.

Um Defektbildung aufgrund der hohen Verspannung der auf Ge-Substraten abgeschiedenen Schichten auszuschließen, wurde GaAsSb auf GaInAs Pufferstrukturen gewachsen (Abschnitt 5.2). Die Gitterkonstante des GaAsSb:C wurde über RSM Messungen im (224) und (004) Reflex bestimmt und die Dotierung über ECV (Abschnitt 2.2) gemessen. GaAsSb unter den in Abbildung 4-46 beschriebenen Bedingungen weist bereits eine intrinsische p-Dotierung von 3×10^{18} cm^{-3} auf. Bei der angestrebten Gitterkonstante von 0.5726 nm ist die Oberfläche glatt und nur die Fehlpassungsversetzungen sind zu erkennen (Abbildung 4-47a). Durch Beimischen von CBr_4 kann diese Dotierung auf 2×10^{20} cm^{-3} (CBr_4/III = 0.25) erhöht werden. Dadurch wird aber die Gitterkonstante wieder kleiner (0.5669 nm) und die Schicht wird rauer (Abbildung 4-47b). Wegen des hohen Kohlenstoffgehaltes muss also noch mehr Sb beigemischt werden. Der TMSb/V-Anteil konnte bei konstantem V/III nur durch eine auf 0.35 µm/h reduzierte Wachstumsrate (reduzierter Gruppe-III-Fluss) erhöht werden. Durch den höheren Sb-Gehalt nimmt die Gitterkonstante wie beabsichtigt zu und die Rauheit der hochdotierten Strukturen wird geringer (Abbildung 4-47c). Vereinzelt können jedoch tropfenförmige Defekte an der Oberfläche beobachtet werden, die mit niedriger Wachstumsrate dichter werden (Abbildung 4-47d). In weiteren Versuchen den Sb-Einbau zu erhöhen, wurde ausgehend von Struktur a in Abbildung 4-47 das V/III-Verhältnis auf 2 reduziert und schließlich das TMSb/V Verhältnis auf 0.45 erhöht ohne den Gruppe-III-Fluss zu reduzieren. Dabei ergibt sich eine Reduktion der Wachstumsrate um 1/3, analog zur Reduktion des V/III-Verhältnisses (Abbildung 4-47e). Offensichtlich ist das Wachstum trotz nominell V/III > 1 durch den Gruppe-V Fluss limitiert. Die tropfenförmigen Defekte auf der Oberfläche wurden nicht mehr beobachtet. Durch den hohen TMSb-Gehalt in der Gasphase wird die angestrebte Gitterkonstante von $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ (0.572 nm) für hochdotiertes GaAsSb:C erreicht.



	Beschreibung	r [µm/h]	TMSb/V	a [nm]	p [cm^{-3}]	E_g [eV]	Bemerkung
a	*Referenz*	*1.00*	*0.15*	***0.5726***	*3.0E18*		***angestrebte a**, wenig p*
b	*C-dotiert*	*0.60*	*0.15*	*0.5669*	*2.0E20*	*1.29*	*C-Einbau reduziert a*
c	*auf Puffer*	*0.60*	*0.25*	*0.5686*	*1.5E20*	*1.34*	*TMSb erhöht a*
d	*kleine Rate*	*0.35*	*0.44*	*0.5709*	*1.5E20*	*1.20*	*TMSb erhöht a*
e	*V/III = 2*	*0.31*	*0.45*	*0.5722*	*1.5E20*	*1.25*	*V/III beeinflusst Rate*

Abbildung 4-47: Oberflächen verschiedener GaAsSb Schichten, die bei 530°C und V/III = 2.9 abgeschieden wurden. Gekreuzte Linien sind Fehlpassungsversetzungen und werden durch die Gitterfehlanpassung zum Ge-Substrat verursacht.

Der linke Graph in Abbildung 4-48 fasst nochmals zusammen, wie die Gitterkonstante und die Bandlücke von $GaAs_{1-x}Sb_x$ mit dem Sb-Gehalt variieren. Bei niedrigen Wachstumsraten oder beim Wachstum mit AsH_3 anstelle von TBAs wird weniger Antimon eingebaut (Abbildung 4-48 links). Für die Bandlücke liegen die Werte aufgrund der hohen Kohlenstoffdotierung verschoben zur theoretischen Kurve, die für intrinsisches $GaAs_{1-x}Sb_x$ gilt (Abbildung 4-48 rechts). Die mit einer Gitterkonstante von 0.572 nm zu $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ angepassten GaAsSb Schichten haben für Tunneldioden in Mehrfachsolarzellen allerdings noch eine zu niedrige Bandlücke im Bereich von 1.2 eV (Abbildung 4-48 rechts).

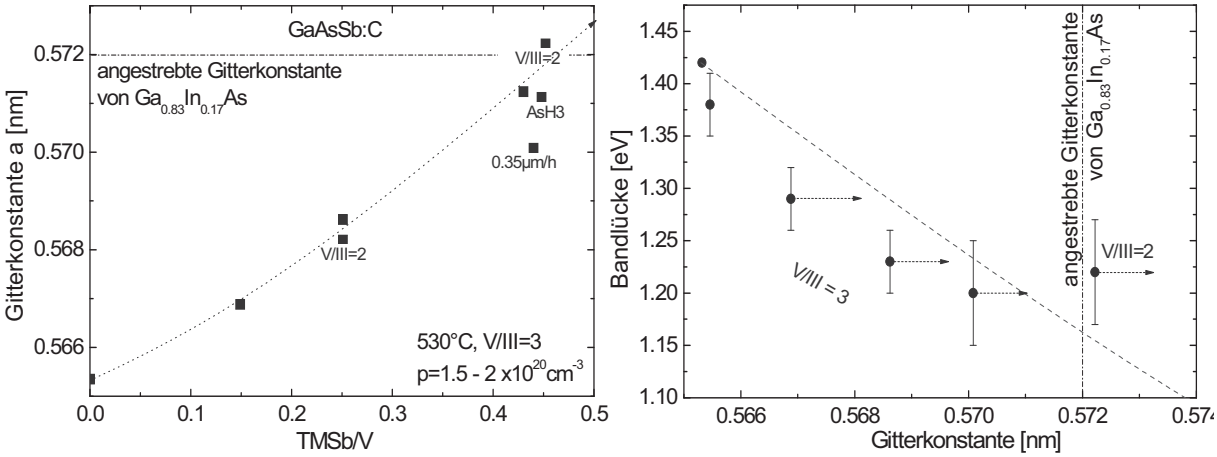


Abbildung 4-48: Abhängigkeit der Gitterkonstante vom TMSb/V Gasphasenverhältnis für C-dotiertes GaAsSb mit $p = 1.5 – 2 \times 10^{20}$ cm^{-3}(links) Wenn nicht anders angegeben sind die Schichten bei 530°C, V/III = 3 mit TBAs und 0.6 µm/h gewachsen. Rechts ist die gemessene Bandlücke gegen die gemessene Gitterkonstante aufgetragen. Durch den hohen C-Gehalt sind die Messpunkte gegenüber der theoretischen Kurve (gestrichelt [6]) verschoben.

Wachstum von AlGaAsSb:C

Um die Bandlücke von GaAsSb:C zu erhöhen, wird dem Material Al beigemischt. Wie in Abbildung 4-49 zu erkennen vergrößern 40% Aluminium die Bandlücke von 1.25 auf 1.39 eV, allerdings nehmen die Gitterkonstante und die C-Dotierung wieder ab. Dieser Zusammenhang kann momentan nicht eindeutig erklärt werden, da ein steigender Al-Gehalt, genauso wie ein sinkender C-Gehalt die Gitterkonstante vergrößern müsste. Außerdem sollte sich aufgrund der starken Bindung von C mit Al eigentlich mehr Kohlenstoff einbauen. Entweder wird tatsächlich mehr Kohlenstoff eingebaut, der aber nicht elektrisch aktiv ist (z. B. Wasserstoffkompensation) oder der Antimon- und der Kohlenstoffeinbau werden durch das Aluminium gehemmt.

Solche GaAsSb bzw. AlGaAsSb Schichten ohne bzw. mit 30% Aluminium wurden in einer metamorphen Zellstruktur aus $Ga_{0.83}In_{0.17}P$ Zelle mit darunterliegender Tunneldiode eingebaut. Morphologisch waren keine Auffälligkeiten und insbesondere keine tropfenförmigen Defekte zu erkennen. Beide Strukturen erzielten für alle gemessene Zellen Tunnelstromdichten größer 100 A/cm². Dies entspricht für diese Zellen Stromdichten bei über 6000-fach konzentriertem Sonnenlicht. Höhere Beleuchtungsintensitäten wurden am Blitzlichtmessplatz nicht erreicht. Deshalb ist eine genaue Bestimmung von J_{peak} nicht möglich. Für die Anwendung in den meisten Konzentratorsystemen ist die erzielte Tunnelstromdichte allerdings ausreichend.

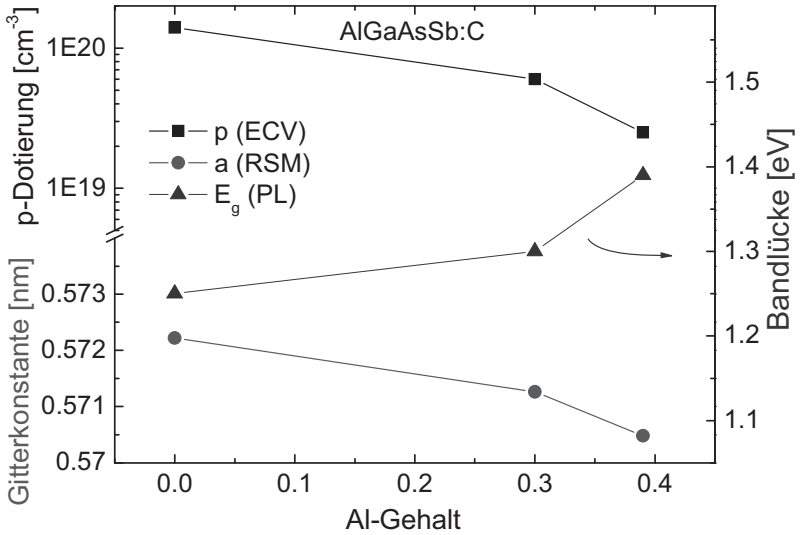


Abbildung 4-49: AlGaAsSb Schichten bei 530°C mit V/III = 2, TMSb/V = 0.45 und 0.31 µm/h abgeschieden. Das Beimischen von Al erhöht wie erwartet die Bandlücke, reduziert allerdings die Gitterkonstante und den Kohlenstoffeinbau.

4.5 Zusammenfassung zur Tunneldiode

Defekte in den Halbleiterschichten der Tunneldiode spielen eine dominante Rolle für den elektrischen Transport der Ladungsträger. Konventionelles Band-zu-Band Tunneln kann die experimentell erreichten hohen Tunnelstromdichten nicht erklären. Durch eine realistische Defektdichte im Bereich von 5 x 10^{14} cm^{-2} (z.B. Sauerstoff) in den Schichten stellt sich resonantes Tunneln als wichtigster Transportmechanismus heraus. Dazu muss sich das Defektniveau tief genug in der Bandlücke befinden, um in Resonanz mit den Energieniveaus der Elektronen und Löcher auf beiden Seiten der Tunneldiode zu liegen. Höchste Tunnelstromdichten werden erreicht, wenn viele Defekte mit idealem Niveau im Bereich von $2^{2/3}$ der Bandlücke vorhanden sind und eine möglichst hohe Dotierung erreicht wird.
Die Generation von Defekten zur Steigerung des Tunnelstromes wurde durch den aktiven Einbau von Sauerstoff in die $Al_xGa_{1-x}As$ Struktur realisiert. In $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ ermöglichte eine mit Sauerstoff verunreinigte TMAl Quelle Defektkonzentrationen von über 10^{18} cm^{-3}. Photolumineszenzuntersuchungen beweisen die rekombinative Wirkung dieser Defekte. Das Verfahren zum kontrollierten Einbau von Defekten wurde in dieser Arbeit somit etabliert. Da die untersuchten Tunneldioden mit erhöhter Defektdichte starke Schwankungen im Tunnelstrom zeigen sind weitere Untersuchungen notwendig.
Eine hohe Dotierung der Halbleiterschichten reduziert die Breite der Tunnelbarrieren und erhöht dadurch die Transmission. Zudem erhöht sich auch die Anzahl der besetzten Elektronen- und Lochzustände, die sich in Resonanz mit den Defekten befinden. Die p-Dotierung der Tunneldiodenstruktur stellt sich aufgrund der Asymmetrie von Löchern und Elektronen als besonders wichtig heraus. Deshalb wurden verschiedene Methoden untersucht, Dotierungen über p = 10^{20}cm^{-3} zu realisieren. Durch intrinsische Dotierung von $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ mit Kohlenstoff aus den Methylgruppen von TMAl konnten durch optimierte Wachstumsbedingungen Dotierungen von 3 x 10^{20}cm^{-3} erreicht werden. Dies resultiert trotz der thermischen Last des Zellwachstums über der Diodenstruktur in Tunnelstromdichten bis zu 140 A/cm² (~ 10 000-fache Lichtkonzentration). Auch eine aktive Dotierung mit CBr_4 ermöglicht ausreichende p-Dotierungen über 10^{20} cm^{-3}. Wird TBAs anstelle von AsH_3 als Arsenquelle verwendet, werden zwar Dotierungen von 1.5 x 10^{20}cm^{-3} in AlGaAs erreicht. Allerdings sind diese Schichten bisher zu rau, um sie in Tripelsolarzellen zu verwenden.

Für metamorphe Solarzellenstrukturen müssen die Tunneldioden eine größere Gitterkonstante aufweisen. Dies wird in der Regel durch Beimischen von Indium realisiert. Allerdings ist dies inkompatibel mit der Dotierung durch CBr_4, da das Kohlenstoffhalogenid mit dem Indium reagiert und dessen Einbau unterdrückt. Auch die intrinsische Kohlenstoffdotierung stellt sich als nicht praktikabel heraus, weil eingebauter Kohlenstoff aufgrund des erhöhten In-Gehaltes leicht durch Wasserstoff passiviert wird. Deshalb wurde die Epitaxie von AlGaAsSb untersucht. Durch umfangreiche Wachstumsstudien konnten trotz der für Arsenide optimierten Reaktor-konfiguration Schichten mit einer Dotierung über 10^{20} cm^{-3} hergestellt und in Tunneldioden mit maximaler Tunnelstromdichte über 100 A/cm² verwendet werden.

5 Die Tripelsolarzelle

In diesem Kapitel werden Ergebnisse aus der Optimierung der GaAs bzw. $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Einfachsolarzelle und der Entwicklung von Tunneldioden für hohe Stormdichten zum Aufbau einer gitterangepassten Tripelsolarzelle verwendet. Die Stromanpassung der Teilzellen und die Verwendung verschiedener Tunneldioden werden diskutiert und die Ergebnisse zur $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Zelle zusammengefasst. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Entwicklung metamorpher Tripelsolarzellen aus $Ga_{0.35}In_{0.65}P$, $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und Ge. Diese gitterfehlangepasste Struktur ist nahezu optimal für die Nutzung des terrestrischen Sonnenspektrums. Deshalb werden anschließend die Entwicklungen zu metamorphen Pufferstrukturen und zu Tunneldioden für metamorphe Strukturen erläutert. Das Kapitel endet mit den Ergebnissen zur Rekordzelle mit 41.1% Wirkungsgrad.

5.1 Tripelsolarzellen aus $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$

Wie in Abschnitt 1.2 erklärt, besteht eine Mehrfachsolarzelle aus mehreren übereinander gestapelten Teilsolarzellen. Thermalisierungsverluste werden reduziert, indem hochenergetische Photonen in hochbandlückigen Teilzellen absorbiert werden. Die Energie des kurzwelligen Lichtes wird also dazu genutzt, eine höhere Spannung zu generieren. Genauso können Transmissionsverluste gering gehalten werden, indem niedrig-bandlückige Teilzellen verwendet werden, die auch ferninfrarotes Licht absorbieren. Da der Halbleiterschichtstapel in der Regel gitterangepasst abgeschieden werden muss, wird nach einem Materialsystem gesucht, in dem die Bandlücke über das ganze Sonnenspektrum variiert werden kann und dessen Gitterkonstante auf einen Wert einstellbar ist. Außerdem müssen die Halbleitermaterialien in hoher Qualität hergestellt werden können. Defektdichten unter 10^6 cm^{-2} sind für hocheffiziente Solarzellen nötig. In der Historie erfüllte $Al_xGa_{1-x}As$ als erstes diese Anforderungen [27]. Zudem konnte dieses Materialsystem gitterangepasst auf GaAs Substraten abgeschieden werden. Bald stellte sich heraus, dass mit $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ gitterangepasst zu GaAs aufgrund höherer Materialqualität bessere Resultate erzielbar waren [126]. Um die Absorption ins Infrarote zu erweitern wurden vor Allem GaAsSb [14] und Ge untersucht. Ge hat dabei den Vorteil, dass GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ und $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ gitterangepasst auf diesem Substrat hergestellt werden können. Der p-n-Übergang im Ge-Substrat wird analog zur Herstellung von Solarzellen aus Si durch Eindiffusion von Gruppe-V Elementen erzeugt. Theoretische Modellierungen mit EtaOpt ([66], siehe Abschnitt 5.2) sagen für eine $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ / $Ga_{0.99}In_{0.01}As$/ Ge Tripelsolarzelle unter einem 500-fach konzentrierten AM1.5d Spektrum theoretische Wirkungsgrade von 53% voraus. Die einzelnen Teilzellen werden mittels Tunneldioden elektrisch verschalten. Wie in Kapitel 4 erläutert ist dazu ein niedriger elektrischer Widerstand nötig, um elektrische Verluste der Solarzelle zu vermeiden. Außerdem muss diese Verbindung eine hohe Transparenz für Licht aufweisen, das in unter der Tunneldiode liegenden Teilzellen noch genutzt wird. Somit werden die einzelnen Teilzellen monolithisch mittels Tunneldioden verbunden. Die in dieser Arbeit untersuchte Tripelsolarzelle hat prinzipiell einen Aufbau, wie bereits in Abbildung 1-3 dargestellt. Abbildung 5-1 zeigt die Details des Halbleiterschichtstapels, der für eine solche Tripelzelle hergestellt werden muss. Zunächst wird auf dem p-Ge Substrat eine Nukleationsschicht aufgebracht und gleichzeitig der n-Ge Emitter durch Eindiffusion von Gruppe-V Elementen geschaffen. Nach einer Pufferschicht aus n-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$ werden die Schichten der unteren Tunneldiode abgeschieden. Darauf folgen die Schichten für die $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Mittelzelle einschließlich Emitter, Basis, Fenster und Rückseitenpassivierung (BSF). Die obere Tunneldiode

bildet schließlich den Übergang zur $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzelle. Die abschließende Deckschicht aus GaAs verbleibt nur unter den Metallkontakten auf der Vorderseite und ermöglicht aufgrund ihrer hohen Dotierung die Herstellung ohmscher Kontakte. Eine zweilagige Anti-Reflexschicht aus MgF_2 und Ta_2O_5 reduziert die Reflektivität der Zelle im Bereich zwischen 300 und 2000 nm durch schrittweise Anpassung des Brechungsindex zwischen Luft und Halbleiter.

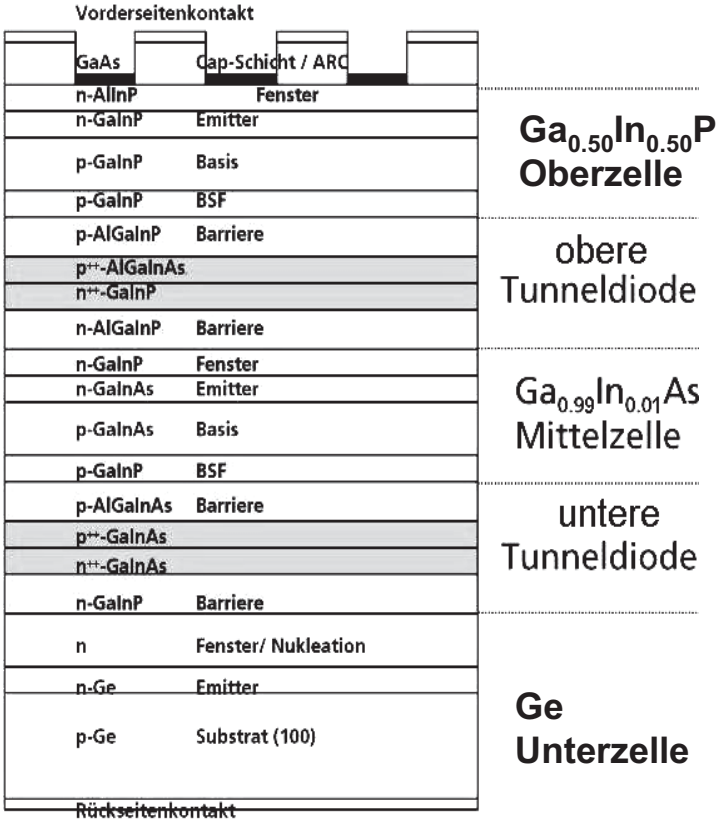


Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau einer GaInP/GaInAs/Ge Tripelsolarzelle. Alle epitaktischen Schichten werden gitterangepasst zum Ge Substrat abgeschieden. Die Ge Unterzelle wird durch Eindiffusion von Gruppe-V Elementen ins p-Ge Substrat erzeugt. Die $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ und $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzellen entstehen durch entsprechende Dotierung während der Epitaxie. Die Vorder- und Rückseiten werden durch höher-bandlückige Halbleiterschichten passiviert (Fenster/ BSF). Die drei Teilzellen sind durch zwei Tunneldioden elektrisch verschalten, welche jeweils aus einem bis zur Entartung dotierten p-n-Übergang und zwei Barriereschichten bestehen.

5.1.1 Stromanpassung der Teilzellen

Eine monolithische Mehrfachsolarzelle besitzt nur zwei elektrische Kontakte, da die einzelnen Teilsolarzellen intern über Tunneldioden elektrisch verschalten werden. Am Banddiagramm einer solchen Struktur ist zu erkennen, wie diese Verschaltung genau funktioniert. Würden einfach drei Teilzellen (p-n-Übergänge) übereinander gestapelt (Abbildung 5-2 oben), sammeln sich in den Emittern von Mittel- und Unterzelle Elektronen und in den Basen der Ober- und Mittelzelle Löcher. Dadurch entsteht eine Gegenspannung, bis diese angesammelten Ladungsträger schließlich über die p-n-Übergänge abfließen können. Die Basis einer oberen Zelle und der Emitter einer darunterliegenden Zelle bilden also eine sperrende Diode, die erst nach Anlegen der Schwellspannung leitet. Diese Spannung geht in einem solchen Bauteil verloren. Mit Tunneldioden (Abbildung 5-2 unten) kann dieser Spannungsverlust vermieden werden. Im Emitter gesammelte Elektronen können an der Tunnelgrenzfläche mit den Löchern der darüberliegenden Basis „rekombinieren“, was in einem Strom durch die Zellstruktur resultiert.

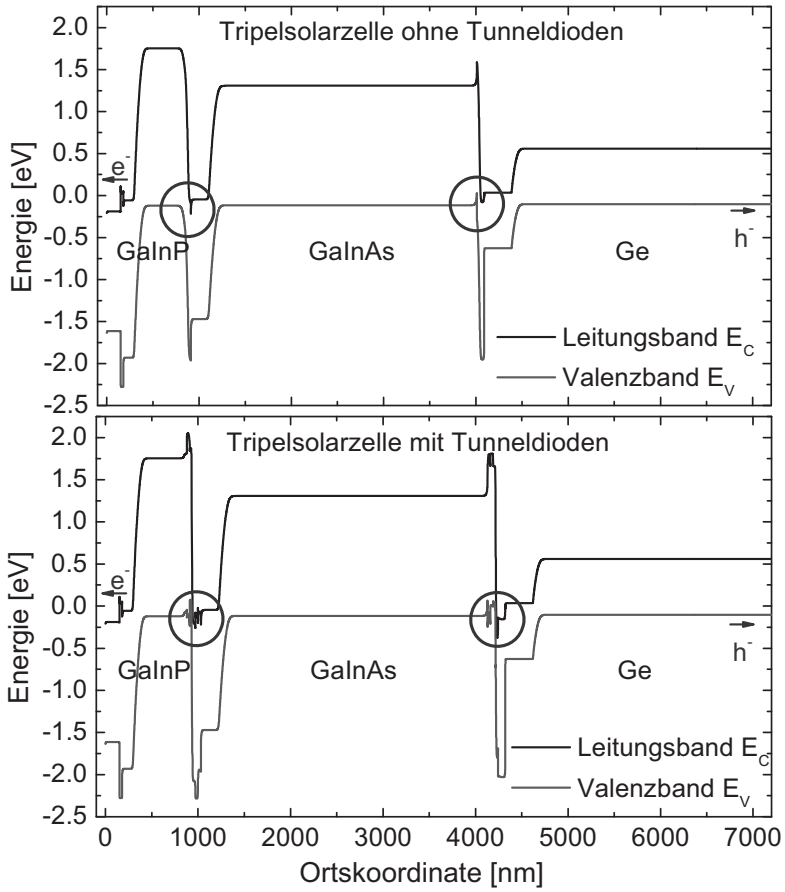


Abbildung 5-2: Berechnete Bandstruktur einer $Ga_{0.5}In_{0.5}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Tripelsolarzelle ohne (oben) und mit (unten) Tunneldioden. Ohne Tunneldioden können die Elektronen und Löcher zwischen den Teilzellen (Kreis) nicht rekombinieren und sammeln sich an. Wird die dadurch aufgebaute Spannung groß genug, fließen die Ladungsträger über den p-n-Übergang. In der Tunneldiode können die Majoritätsladungsträger zwischen den Teilzellen rekombinieren. Es entsteht kaum Spannungsverlust. Der Gesamtstrom wird durch den kleinsten Strom einer Teilzelle bestimmt. Die Spannungen der Teilzellen addieren sich zur Gesamtspannung.

Je nach Tunneldiode baut sich nur eine sehr geringe Spannung auf, um den Stromfluss durch die Tripelzelle zu ermöglichen. Außerdem wird auch klar, dass sich die Ströme der drei Teilzellen nicht addieren, sondern dass der Gesamtstrom aufgrund der Serienverschaltung durch die Teilzelle mit dem kleinsten Strom begrenzt wird. Ziel einer Mehrfachsolarzelle ist also, in allen Teilzellen möglichst den gleichen Strom zu generieren, um eine möglichst gute Ausnutzung zu erzielen. Die Spannungen der Teilzellen addieren sich und führen deshalb zu höheren Wirkungsgraden als bei Einfachsolarzellen. Da der elektrische Leistungsverlust in den Kontakten und der Verkabelung von Solarzellen im Modul proportional zum Quadrat des fließenden Stromes ist, werden diese Verluste durch höhere Spannungen bzw. geringere Ströme ebenfalls reduziert.
Die Kombination einer $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzelle mit einer Bandlücke von 1.9 eV, einer $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Teilzelle mit 1.4 eV und einer Ge Teilzelle mit 0.6 eV unter dem AM1.5d Spektrum führt dazu, dass die Unterzelle soviel Licht absorbiert, dass sie den doppelten Strom der beiden anderen Teilzellen generiert. Die Oberzelle generiert immer noch 11% mehr Strom als die GaInAs Mittelzelle, die dadurch den Gesamtstrom limitiert. Allerdings kann die GaInP Zelle durch eine verringerte Dicke teiltransparent gemacht werden. Licht mit einer Energie knapp über der Bandlücke von 1.9 eV wird also nicht mehr vollständig absorbiert, sondern kann in die GaInAs Zelle transmittiert werden. Dieser „Transfer“ von Photostrom ist allerdings nur in darunterliegende Teilzellen möglich, so dass der Strom der Ge-Zelle also nur etwa zur Hälfte genutzt werden kann.

Um eine gute Stromanpassung der Ober- und Mittelzelle zu etablieren, wurde zunächst die Ergebnisse zur GaAs Solarzelle auf die $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Teilzelle übertragen (siehe Abschnitt 3.3) und die $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzelle optimiert (Abschnitt 3.4). Eine Verlagerung des p-n-Übergangs durch Verändern der Emitterdicke bei konstanter Gesamtdicke wirkt sich kaum auf den langwelligen Teil der Quanteneffizienz aus. Da vor Allem kurzwelliges Licht in den ersten 100 nm der $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Zelle absorbiert wird (siehe Absorptionskoeffizient in Abbildung 3-30) ändert sich mit der Emitterdicke auch vor Allem die Quanteneffizienz für Wellenlängen kleiner 500 nm (Abbildung 3-34). Da diese Wellenlängen nur einen sehr kleinen Anteil des transmittierbaren Lichts ausmachen, konzentriert sich die Stromanpassung auf eine optimierte Basisdicke. Licht mit einer Energie knapp über der Bandkante hat einen niedrigeren Absorptionskoeffizienten und wird durch eine reduzierte Basisdicke (bzw. Gesamtdicke) der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Oberzelle transmittiert. Dadurch reduziert sich zunächst nur Strom der Oberzelle. Um das Licht in einer realen Tripelzelle in die Mittelzelle zu transferieren, muss die obere Tunneldiode zwischen den Teilzellen nicht nur für Wellenlängen größer 700 nm transparent sein, sondern auch für nicht im $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ absorbiertes Licht. Nur so kann der Strom der Mittelzelle erhöht werden.
Durch Summierung der Quanteneffizienzen von Ober- und Mittelzelle kann festgestellt werden, wie gut transmittiertes Licht in der GaAs Teilzelle verwendet wird. Die auf Transparenz optimierte obere Tunneldiode besteht aus zwei 30 nm dicken $Al_{0.35}Ga_{0.15}In_{0.5}P$ Barriereschichten mit einer direkten Bandlücke von 2.35 eV, die erst Wellenlängen kleiner 530 nm absorbieren und somit vernachlässigbar sind. Die beiden 20 nm dicken $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ und $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Schichten mit Bandlücken von (je nach Ordnungsgrad) größer 1.8 eV absorbieren bereits ab 690 nm und sind somit relevant für die Transparenz. Allerdings ist die Absorption der verwendeten Tunneldiode trotzdem vernachlässigbar. Abbildung 5-3 zeigt die interne Quanteneffizienzen der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ und $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Teilzellen. Da die Summe der beiden IQEs glatt ist und keine Delle aufweist, nimmt die Tunneldiode der GaInAs Zelle offensichtlich kaum Licht weg. In Experimenten stellt sich heraus, dass elektrische Verluste durch niedrige Tunnelstromdichten deutlich wichtiger sind, als die bereits geringen Verluste durch Absorption in der Tunneldiode. Aufgrund der konvexen Form der Kennlinie einer Tunneldiode erhöht sich für Stromdichten unterhalb von J_{peak} der Widerstand der Diode mit dem Strom. Außerdem ändert sich V_{peak} der Tunneldiode kaum mit J_{peak}. Sinkt der maximale Tunnelstrom, steigt der Widerstand der Diode an. Transparenz ist für die untere Tunneldiode wegen des hohen Photostroms der Ge Zelle vernachlässigbar. Mit niederbandlückigen Schichten aus $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ werden deshalb höchste Tunnelstromdichten erreicht.

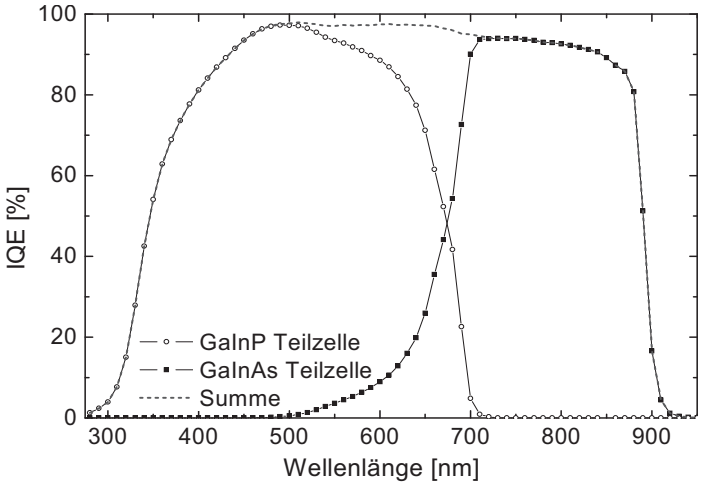


Abbildung 5-3: Interne Quanteneffizienz der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ und $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Teilzelle einer gitterangepassten Tripelsolarzelle. Die Summe der beiden IQE ist glatt und deutet auf vernachlässigbare Absorption in der Tunneldiode hin.

Für $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ auf Ge wurde die Basisdicke nochmals optimiert. Im Experiment stellt sich heraus, dass durch eine 3 µm dicke Basis der Strom der $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Zelle mit 13.7 mA/cm² um 0.3 mA/cm² höher liegt als bei einer 2.9 µm dicken Basis. Aufgrund der Stromlimitierung durch die Mittelzelle ist die Steigerung des Kurzschlussstromes entscheidend für höhere Wirkungsgrade. Für optimale Resultate sollte die Dicke der GaInAs Zelle also weiter erhöht werden, bis der Strom nicht mehr ansteigt oder die Spannung einbricht. Eine Möglichkeit, den Kurzschlussstrom der GaInAs Zelle zu erhöhen ohne die Zelle dicker zu machen, ist der Einsatz eines sogenannten Bragg-Reflektors. Durch abwechselnde Reihung von Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex kann ein breites Reflexionsmaximum im Bereich der Bandkante von $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ erzeugt werden. Dadurch werden nicht absorbierte Photonen mit Energie über 1.4 eV wieder in die GaInAs Zelle reflektiert und können beim zweiten Durchlauf absorbiert werden. Der verwendete Reflektor besteht aus einer Schichtfolge aus $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ und $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ und wird hinter der Rückseitenpassivierung der GaInAs Zelle eingesetzt. Durch den Reflektor generiert die GaInAs Zelle einen um 0.2 mA/cm² höheren Strom (siehe Quanteneffizienz in Abbildung 5-4). Da die GaInAs Zelle in der Regel die stromlimitierende Teilzelle der Tripelzelle ist, wirkt sich diese Erhöhung direkt auf den Gesamtstrom aus.

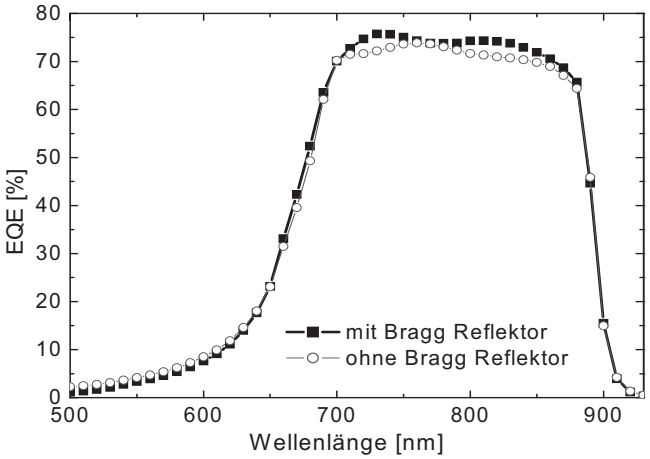


Abbildung 5-4: Erhöhung der Quanteneffizienz einer $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Teilzelle in einer gitterangepassten Tripelzelle durch Einfügen eines Bragg-Reflektors. Der Strom der Teilzelle steigt um 0.2 mA/cm².

5.1.2 Tunneldioden in Tripelsolarzellen

Die in Kapitel 4 untersuchten Tunneldioden wurden in Tripelzellen integriert und charakterisiert. Neben der I-V-Parameter und der Transparenz der Tunneldioden können so auch die Wechselwirkungen zwischen Tunneldioden und Solarzellen untersucht werden. Durch die thermische Last beim Wachstum von Halbleiterschichten über der Tunneldiode reduziert sich in der Regel die maximale Tunnelstromdichte [55]. Deshalb wurden die Tunneldioden in Kapitel 4 auch immer nach dem Wachstum der darüberliegenden Teilzelle analysiert. Zum anderen kann sich die Tunneldiode aber auch auf die Halbleiterschichten der Solarzelle auswirken. Wie in Abschnitt 4.4.3 gezeigt, können durch Wachstum mit TBAs bei niedrigen Temperaturen beispielsweise hoch intrinsische C-dotierte AlGaAs Schichten für Tunneldioden hergestellt werden. Aufgrund der höheren Rauheit dieser Schichten entstehen jedoch zahlreiche pyramidenartige Defekte in den Solarzellenstrukturen und die Offene Klemmspannung der Oberzelle sinkt um über 250 mV ab. Sogar die Kurzschlussstromdichte sinkt um 0.8 mA/cm² was auch an der Quanteneffizienz in Abbildung 5-5 zu sehen ist. Diese Tunneldioden sind somit nicht für die Verwendung in Mehrfachsolarzellen geeignet.

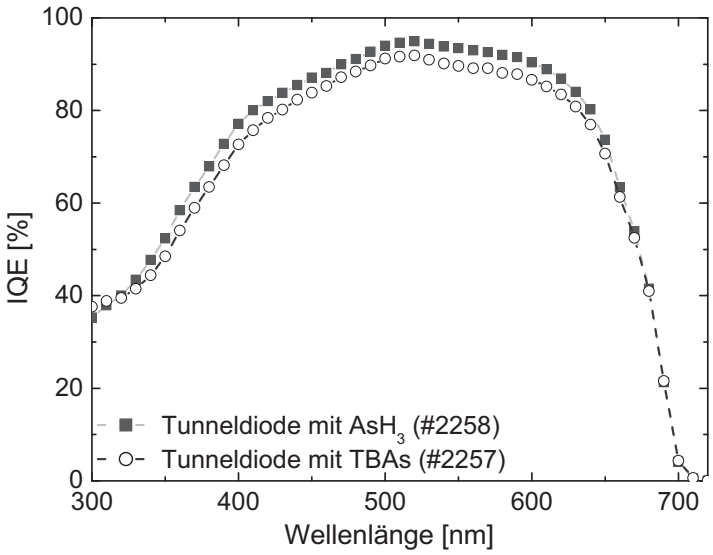


Abbildung 5-5: Die interne Quanteneffizienz der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Teilzelle fällt aufgrund der hohen Defektdichte, wenn die darunterliegende Tunneldiode mit TBAs hergestellt wird (siehe Abschnitt 4.4.3). Beide Tunneldioden erreichen maximale Tunnelstromdichten von 60 A/cm².

Mit n-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$/p-$Al_{0.15}Ga_{0.84}In_{0.01}As$ und n-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$/p-$Al_{0.30}Ga_{0.84}In_{0.01}As$ Tunneldiodenstrukturen wurden in Tripelsolarzellen aber auch sehr hohe Werte für die maximale Tunnelstromdichte von über 140 A/cm² erzielt, was dem Kurzschlussstrom der Zelle unter 10 000-fach konzentriertem Sonnenlicht entspricht. Abbildung 5-6 zeigt I-V Kennlinien von zwei Tripelsolarzellen mit unterschiedlichen Tunneldioden. Die Kennlinien sind stark geschert, weil die Vorderseitenmetallisierung nicht für so große Stromdichten ausgelegt ist und der Serienwiderstand die Kennlinie dominiert. Dennoch ist klar, dass diese Mehrfachsolarzellen durch einen angepassten Vorderseitenkontakt bei Stromdichten bis zu 140 A/cm² betrieben werden können.

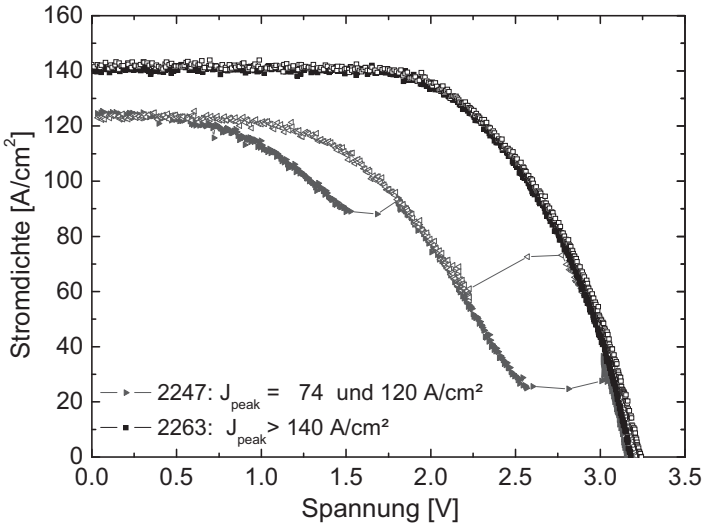


Abbildung 5-6: Verschiedene Tunneldioden führen zu unterschiedlich hohen maximalen Tunnelstromdichten. Die n-$Ga_{0.99}In_{0.01}As$/p-$Al_{0.15}Ga_{0.84}In_{0.01}As$ Tunneldiode erreicht Tunnelstromdichten von 120 A/cm² und die transparente Tunneldiode aus n- $Ga_{0.50}In_{0.50}P$/p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ von 74 A/cm² (Dreiecke, 2 lokale Maxima). Durch die im Rahmen der Arbeit durchgeführte Optimierung konnte J_{peak} beider Tunneldioden auf über 140 A/cm² (~10 000 Sonnen) gesteigert werden (Quadrate). Die Zellkennlinien sind aufgrund der hohen Serienwiderstände stark geschert.

5.1.3 Optimierte gitterangepasste Tripelzelle

Die Erkenntnisse aus der Optimierung der Tunneldioden und Teilzellen wurden schließlich in gitterangepassten Tripelsolarzellen implementiert. Die Quanteneffizienz einer solchen Struktur ist in Abbildung 5-7 gezeigt. Dabei liefert die Ge-Teilzelle etwa 50% mehr Strom als die anderen Teilzellen.

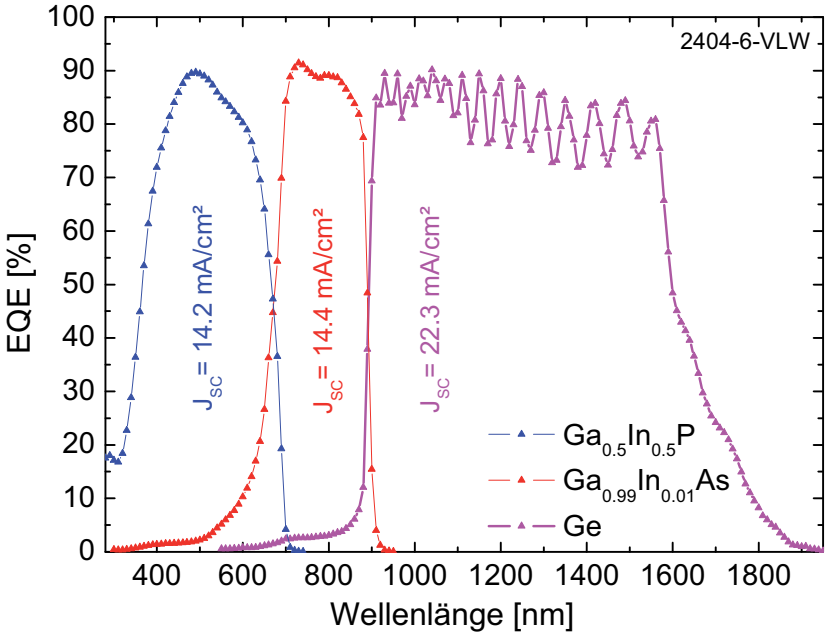


Abbildung 5-7: Externe Quanteneffizienz einer $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As$/Ge Konzentrator-Tripelsolarzelle (0.0435 cm²) und berechnete Kurzschlussstromdichten für das AM1.5d (low AOD) Spektrum bei 1000 W/m² und 25°C. Die Ge Zelle liefert 50% mehr Strom als die $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Zelle, die teiltransparente $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Zelle etwa gleich viel Strom wie $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Zelle.

Der Strom der gezeigten Konzentratorzelle wird durch die teiltransparente Oberzelle und die Mittelzelle zu 14.2 mA/cm² bestimmt. Die Stromanpassung dieser beiden Teilzellen ist mit 1% Unterschied sehr gut. Mit weniger Vorderseitenmetallisierung (4 cm² Zelle) erzielt diese Struktur unter dem terrestrischen Sonnenspektrum (AM1.5d low AOD, 1000 W/cm²) einen Wirkungsgrad von 31.6% (Abbildung 5-8). Dieser hohe Wert ist nur durch eine geringe Defektdichte in den eingesetzten Absorbermaterialien und durch transparente, hoch leitfähige Tunneldioden erreichbar. Außerdem werden die in Kapitel 3 untersuchten Fenstermaterialien und Rückseitenpassivierungen verwendet. Bei den niedrigen Stromdichten unter einer Sonne spielt die maximale Tunnelstromdichte kaum eine große Rolle, da J_{peak} drei Größenordungen höher liegt als J_{SC}. Allerdings sollte die n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$/p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Tunneldiode für den Einsatz unter einer Sonne noch transparenter gestaltet werden.
Abbildung 5-9 zeigt, wie sich die Konzentrator-Tripelzelle unter konzentriertem Sonnenlicht verhält. Die Offene Klemmspannung steigt wie zu erwarten logarithmisch mit der Lichtkonzentration an. Der Füllfaktor steigt zunächst auch leicht an, beginnt aber aufgrund von Serienwiderstandsverlusten ab etwa 50-facher Konzentration zu sinken und fällt ab 400-facher Konzentration stark ab. Der Wirkungsgrad steigt aufgrund der steigenden Spannung somit bis 268-facher Konzentration an und erreicht ein Maximum von 37.1%. Danach überwiegt der sinkende Füllfaktor und der Wirkungsgrad sinkt wieder. Zwischen 20 und 1100 Sonnen liegt der Wirkungsgrad jedoch über 35%. In Abbildung 5-10 ist schließlich die I-V-Kennlinie der Zellstruktur unter konzentriertem Sonnenlicht aufgetragen. Die Kurzschlussstromdichte liegt dann

bei J_{SC} = 3.65 A/cm², die Offene Klemmspannung bei V_{OC} = 3.09 V und der Füllfaktor bei FF = 87.6%. Die maximale Beleuchtungsstärke von 1750 x 1 kW/cm² am Blitzlichtmessplatz reichte nicht aus, um die maximale Tunnelstromdichte J_{peak} zu überschreiten. Die verwendeten Tunneldioden aus n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ und p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ besitzen in analogen Teststrukturen einen J_{peak} von über 120 A/cm².

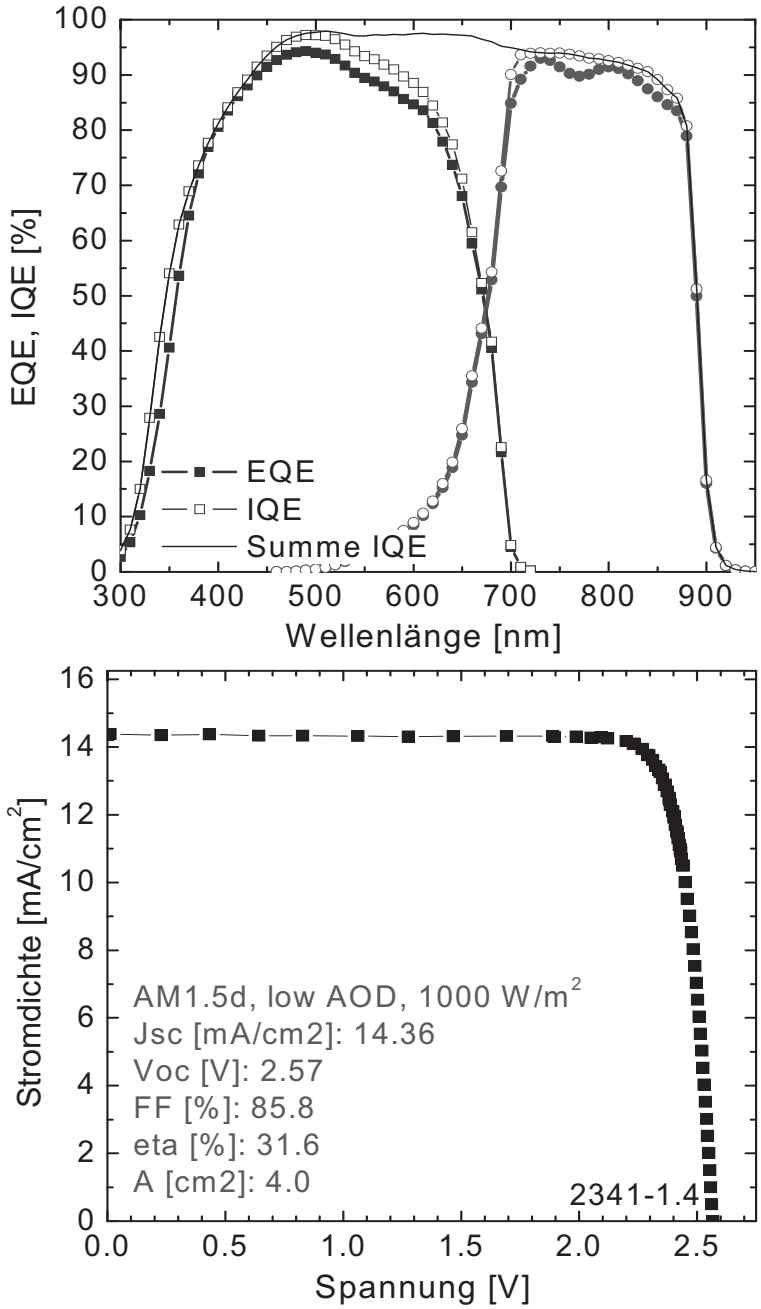


Abbildung 5-8: Quanteneffizienzen (links) der $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ und $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Teilzellen einer gitterangepassten Tripelsolarzelle (4 cm²). Die gesamt IQE ist glatt, d.h. es gibt kaum Absorption in der Tunneldiode und die gute Stromanpassung wurde durch das teiltransparente GaInP eingestellt (Quanteneffizienz der Mittelzelle bei Wellenlängen unter 700 nm). Die I-V-Kennlinie (rechts) erreicht einen Wirkungsgrad von 31.6% unter AM1.5d Bedingungen bei 1000 W/m².

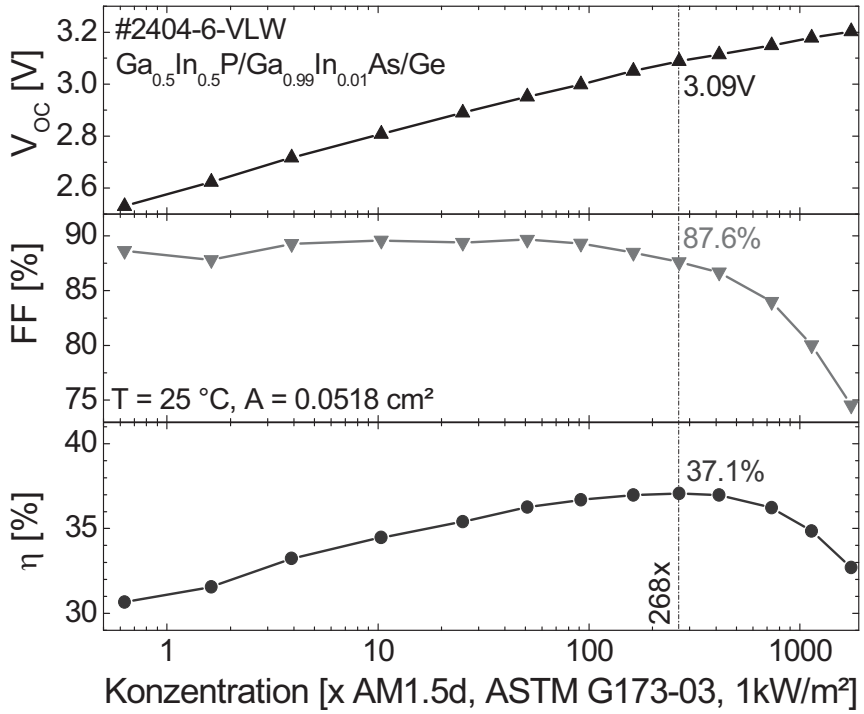


Abbildung 5-9: Anstieg der Offenen Klemmspannung, des Füllfaktors und des Wirkungsgrads einer in dieser Arbeit entwickelten $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Konzentrator-Tripelsolarzelle unter konzentriertem Sonnenlicht. Das Wirkungsgradmaximum von 37.1% liegt bei 268 Sonnen. Zwischen 20x und 1100x wird ein Wirkungsgrad über 35% erreicht.

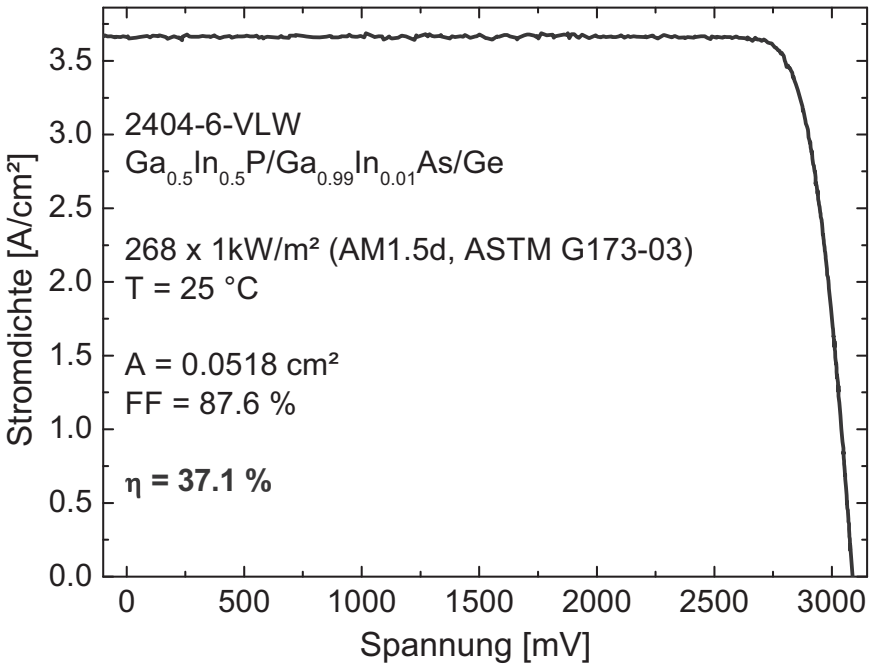


Abbildung 5-10: I-V-Kennlinie der in dieser Arbeit entwickelten $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Konzentrator-Tripelsolarzelle unter 268-facher Konzentration des AM1.5d Spektrums. Ein Wirkungsgrad von 37.1% wurde erreicht.

5.2 Metamorphe Tripelsolarzellen

Stand der Technik bei Mehrfachsolarzellen ist also die gitterangepasste Tripelzelle aus monolithisch gestapelten $Ga_{0.5}In_{0.5}P$, $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ und Ge Teilzellen. Diese Zelle kann zwar Wirkungsgrade über 40% erzielen [127], aber theoretische Betrachtungen, analog zum Shockley-Queisser-Limit für Einfachsolarzellen zeigen, dass die Bandlückenkombination dieser Struktur nicht optimal auf das terrestrische AM1.5d Spektrum angepasst ist. Deshalb werden verschiedene Ansätze untersucht, um die Stromanpassung in allen drei Teilzellen zu erreichen [128-131]. Dabei erweist sich der metamorphe Ansatz momentan am aussichtsreichsten. Abbildung 5-11 zeigt, wie der Wirkungsgrad einer Tripelzelle mit deren einzelnen Bandlücken variiert. Das Diagramm wurde mit dem Modell EtaOpt [66] berechnet, das eine Quanteneffizienz von eins für jede Teilzelle annimmt, aber Stromtransfer von oberen Zellen zu unteren Zellen ermöglicht, indem die Absorberdicken reduziert und die Zellen damit teiltransparent werden. Die Effizienz ist dann mit dem „detailed-balance" Ansatz wie im Shockley-Queisser-Limit [1] berechnet. Reelle Solarzellenstrukturen können erfahrungsgemäß etwa 75% des theoretischen Maximums erreichen. So bietet dieses Modell eine gute Möglichkeit, verschiedene Zellkonzepte zu bewerten und miteinander zu vergleichen. Allerdings können in der Praxis nicht alle möglichen Bandlückenkombinationen hergestellt werden. Teils können die nötigen Materialien nicht in hoher Qualität hergestellt werden, teils ist es schwierig, die Materialien miteinander zu kombinieren. In Abbildung 5-11 sind deshalb fünf verschiedene Tripelsolarzellenkonzepte eingezeichnet, mit denen bereits Wirkungsgrade über 40% erzielt wurden [132-137].

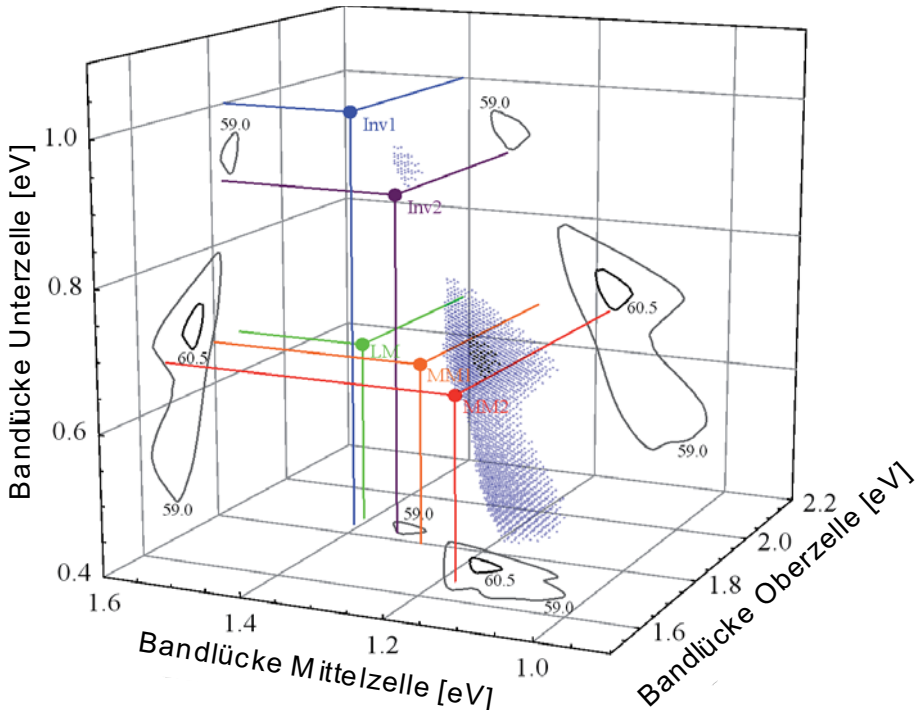


Abbildung 5-11: Berechnung des maximalen theoretischen Wirkungsgrades einer Tripelsolarzelle (EtaOpt, detailed-balance) unter dem AM1.5d ASTM G173-03 Spektrum bei 500 kW/m² und 25°C [137]. Die innere Kontur repräsentiert Strukturen mit einem Wirkungsgrad über 60.5% und markiert die optimale Bandlückenkombination. Die äußere Kontur repräsentiert Strukturen mit einem Wirkungsgrad zwischen 59 und 60.5%. Fünf spezielle Tripelzellstrukturen sind ebenfalls eingezeichnet: die gitterangepasste $Ga_{0.5}In_{0.5}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ (LM), zwei metamorphe $Ga_{1-y}In_yP/Ga_{1-x}In_xAs/Ge$ [(1.8, 1.29, 0.66 eV; MM1) und (1.67, 1.18, 0.66 eV; MM2)], sowie zwei invertierte metamorphe $Ga_{0.5}In_{0.5}P/Ga_{1-x}In_xAs/Ga_{1-y}In_yAs$ [(1.83, 1.40, 1.00 eV; Inv1) und (1.83, 1.34, 0.89 eV; Inv2)] Zellen.

Nach dieser Modellrechnung bietet sich Germanium mit seiner Bandlücke von 0.66 eV als Unterzelle an. Die direkte Entwicklung einer Tripelzelle auf Germanium ist die gitterangepasste Kombination von $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$, wie im vorigen Abschnitt diskutiert. Allerdings ist diese Struktur relativ weit von der idealen Bandlückenkombination entfernt und führt zu großen Unterschieden in den Strömen der einzelnen Teilzellen (siehe Abschnitt 5.1.1). Das globale Wirkungsgradmaximum einer Tripelsolarzelle unter dem AM1.5d ASTM G173–03 Spektrum liegt bei einer Bandlückenkombination von 1.74, 1.17 und 0.70 eV. Deswegen wurden metamorphe Solarzellen mit einer besser angepassten Bandlückenkombination untersucht. Eine Erhöhung des Indium-Gehaltes um 6 bis 8% im Vergleich zur gitterangepassten Struktur resultierte bereits in Wirkungsgraden bis zu 40.7% [127, 135] für eine $Ga_{0.44}In_{0.56}P/Ga_{0.92}In_{0.08}As/Ge$ Struktur. Durch weitere Erhöhung des Indium-Gehaltes in den oberen beiden Teilzellen nähern sich metamorphe Tripelsolarzellen der idealen Konfiguration. Abbildung 5-12 zeigt einen horizontalen Querschnitt durch Abbildung 5-11, wobei eine Unterzelle aus Ge angenommen wurde. Auf der eingezeichneten Linie, variiert der In Gehalt der Teilzellen so, dass die $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Ober- und $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Mittelzelle gitterangepasst zueinander sind. Mit einem In-Gehalt von etwa 17% in GaInAs wird der maximale Wirkungsgrad einer solchen Struktur erzielt. Allerdings verursacht die bestmögliche Konfiguration aus $Ga_{0.35}In_{0.65}P$, $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und Ge mit Bandlücken von 1.67, 1.18 und 0.66 eV eine relativ große Gitterfehlanpassung von 1.1% zwischen dem Ge Substrat und den oberen beiden Teilzellen (Abbildung 5-13 links). Rechts in Abbildung 5-13 ist ein schematischer Schichtaufbau einer solchen metamorphen Tripelsolarzelle gezeigt. Wie bei der gitterangepassten Struktur sind die drei Teilsolarzellen mit Tunneldioden miteinander verbunden. Zwischen unterer Tunneldiode und Ge-Teilzelle wird zusätzlich aber eine Pufferstruktur eingesetzt, um die Gitterkonstante der Mittel- und Oberzelle zu vergrößern und somit auch deren Bandlücke. Dazu wurde eine Pufferstruktur aus $Ga_{1-x}In_xAs$ entwickelt, um die $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ und die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Zelle gitterangepasst zueinander zu wachsen und die Fehlanpassung zum Ge-Substrat auszugleichen (siehe nächster Abschnitt). Gleichzeitig muss die Generation von Fehlpassungsversetzungen in der oberen und mittleren Teilzelle vermieden werden.

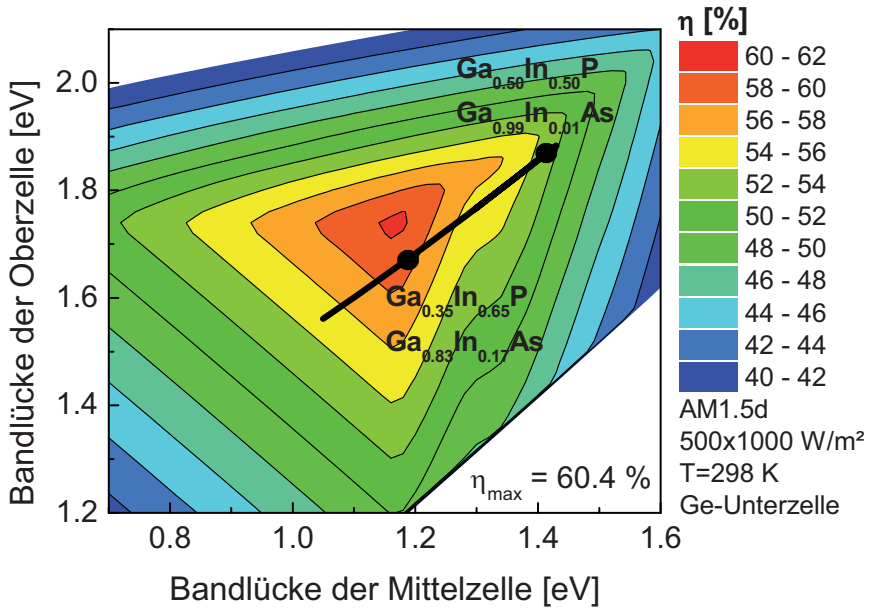


Abbildung 5-12: Berechnung des maximalen theoretischen Wirkungsgrads einer Tripelsolarzelle mit Ge- Unterzelle (EtaOpt, detailed-balance) unter dem AM1.5d ASTM G173-03 Spektrum bei 500 kW/m² und 298 K. Die gitterangepasste Struktur mit $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ und $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ ist nicht optimal. Durch Erhöhen des In-Gehalts in beiden oberen Zellen erreicht die Struktur beinahe das Optimum. Während die $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ und die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzelle weiterhin gitterangepasst zueinander sind, entsteht eine Fehlanpassung von etwa 1.1% zur Ge Teilzelle.

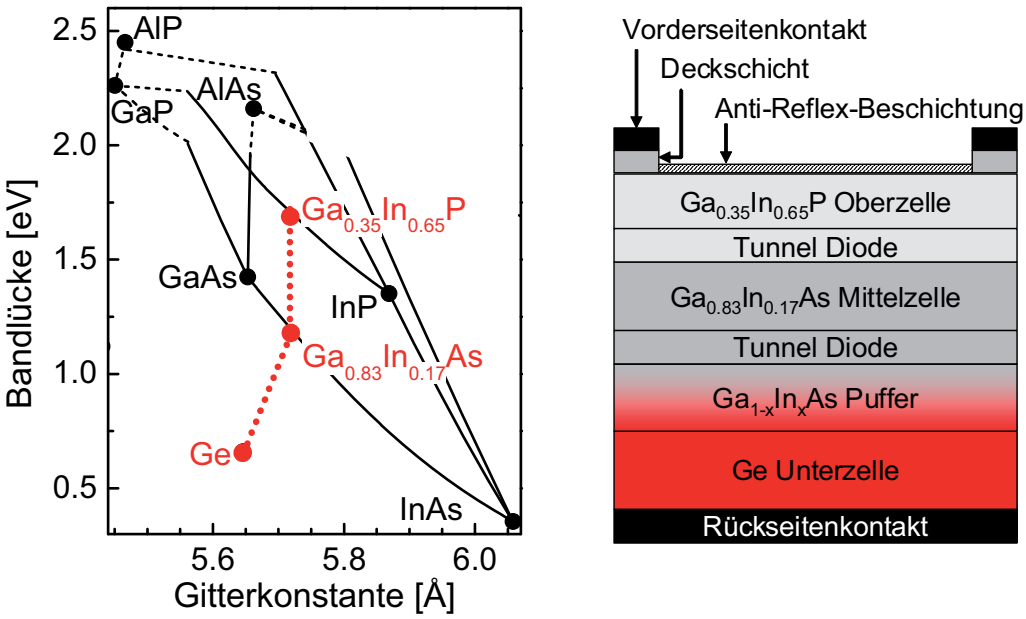


Abbildung 5-13: Aufbau einer metamorphen Tripelsolarzelle mit Teilzellen aus $Ga_{0.35}In_{0.65}P$, $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und Ge. Links ist die zu überwindende Gitterfehlanpassung zwischen Ge-Substrat und GaInAs Teilzelle veranschaulicht. Rechts ist der schematische Aufbau einer Zelle gezeigt.

Im Vergleich zu gitterangepassten Tripelsolarzellen sind die Quanteneffizienzen der Teilzellen bei metamorphen Strukturen verschoben, weil die Bandlücken der Mittel- und Oberzelle kleiner sind (Abbildung 5-11). Das Niveau der Quanteneffizienzen liegt bei beiden Strukturen jedoch im selben Bereich. Deutlich erkennbar ist der starke Abfall beim $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ der gitterangepassten Struktur wegen der hohen Teiltransparenz der Teilzelle. Die Bandlückenkombination einer metamorphen Struktur ist besser ans AM1.5d Spektrum angepasst und benötigt keine Teiltransparenz.

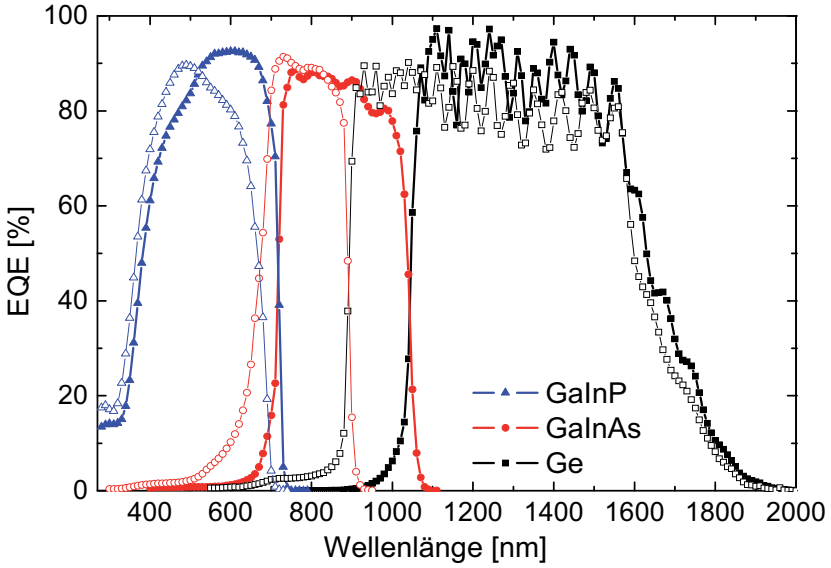


Abbildung 5-14: Externe Quanteneffizienz der einzelnen Teilzellen einer gitterangepassten (offene Symbole) und einer metamorphen (volle Symbole) GaInP/GaInAs/Ge Tripelzellenstruktur. Die Quanteneffizienzen der Teilzellen sind zwar zueinander verschoben, erreichen aber etwa das gleiche Niveau. Der starke Abfall beim $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ resultiert aus der hohen Teiltransparenz. Bei der metamorphen Struktur mit $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ ist diese Teiltransparenz nicht nötig.

5.3 Pufferstrukturen für metamorphes Wachstum

Ein wichtiges Element metamorpher Bauteile ist die Pufferstruktur, die zur Relaxation der durch Gitterfehlanpassung aufgebauten Spannungen dient. Die Restverspannung nach dem Puffer sollte so klein wie möglich sein, weil diese sonst in den folgenden Schichten der Solarzelle zur Bildung von Versetzungen führen kann. In Abschnitt 2.1.3 wurde erklärt, wie Verspannungen in einem Halbleiterkristall durch Bildung von Versetzungen und anderen Kristalldefekten relaxiert werden können. Die Pufferstruktur soll die Gitterkonstante auf den gewünschten Wert verändern und die dabei generierten Fehlpassungsversetzungen in einem Bereich lokalisieren, in dem keine Minoritätsladungsträger vorhanden sind. Insbesondere soll sie verhindern dass Fadenversetzungen oder andere Kristalldefekte in darüberliegende photoaktive Schichten hinein wachsen. In unserem Fall wird die Gitterkonstante ausgehend vom Gitter des Ge-Substrates auf das Gitter von $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ vergrößert. Dazu wurden Pufferstrukturen aus $Ga_{1-x}In_xAs$ untersucht, die es ermöglichen Versetzungen zu manipulieren und zu kontrollieren [138].

5.3.1 Voruntersuchungen zum Pufferkonzept

In detaillierten Voruntersuchungen wurden drei verschiedene Pufferkonzepte untersucht und miteinander verglichen [19]. Das einfachste Pufferkonzept ist der konstante Puffer, bei dem die gitterfehlangepasste Schicht mit konstanter Zusammensetzung aufgewachsen wird. Der Gitterunterschied wird also in einem Schritt überwunden. Je nach Schichtdicke bilden sich direkt an der Grenzfläche zwischen Puffer und darunterliegender Schicht zahlreiche Versetzungen, die meist sehr gut horizontal lokalisiert sind und die Verspannung effektiv abbauen. Im dem empirischen Ansatz aus [139, 140] wird dies durch einen materialabhängigen Maximalwert für das Produkt aus Restverspannung und Schichtdicke beschrieben. Die Restverspannung fällt also invers proportional mit der Dicke der Schicht ab. Links in Abbildung 5-15 ist eine TEM Hellfeldabbildung einer etwa 2.5 µm dicken $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Schicht auf GaAs gezeigt. In der Grenzfläche zwischen Substrat und Pufferschicht hat sich eine große Zahl von Fehlanpassungsversetzungen gebildet, um die Schichtspannungen zu relaxieren. Röntgen-Analysen liefern eine sehr kleine Restverspannung von etwa 12%. Allerdings haben sich nach oben wandernde Fadenversetzungen gebildet. Bereits eine Fadenversetzung im Bereich einer mehrere µm großen TEM-Querschnittsprobe deutet auf eine Versetzungsdichte der Größenordnung 10^6 cm^{-2} hin. Für photovoltaische Anwendungen ist dies bereits zu hoch [141].
Deshalb wurden lineare und gestufte Pufferstrukturen untersucht, bei denen in komplexen Schichtfolgen die Gitterkonstante linear oder in gleichmäßigen Stufen verändert wird. Aus dem erweiterten empirischen Ansatz [139, 140] ergibt sich, dass die unteren Schichten des Puffers verzerrungsfrei sind, also komplett relaxieren, während die oberste Schicht leicht verzerrt bleibt. Die TEM Hellfeldaufnahme in der Mitte von Abbildung 5-15 zeigt das homogene Versetzungsnetzwerk im unteren Bereich einer linearen $Ga_{1-x}In_xAs$-Pufferstruktur. Während die unteren Schichten sehr gut relaxiert sind, wird in den obersten Pufferschichten eine hohe Restverspannung von etwa 30% gemessen. Dafür werden die generierten Versetzungen sehr gut im Puffer lokalisiert und wandern nicht in die darüberliegenden Schichten. Ähnliches gilt auch für den gestuften $Ga_{1-x}In_xAs$-Puffer rechts in Abbildung 5-15. An den einzelnen Grenzflächen des Puffers bilden sich zahlreiche Versetzungen, die sehr gut auf die Pufferstruktur selbst beschränkt sind. Aber es verbleibt ebenfalls eine Restverspannung von etwa 30%. Durch geeignete Schichtwachstumskonzepte kann die Schichtverspannung der oberen Pufferschichten jedoch weiter abgebaut und die Restverspannung auf nahezu 0% reduziert werden.

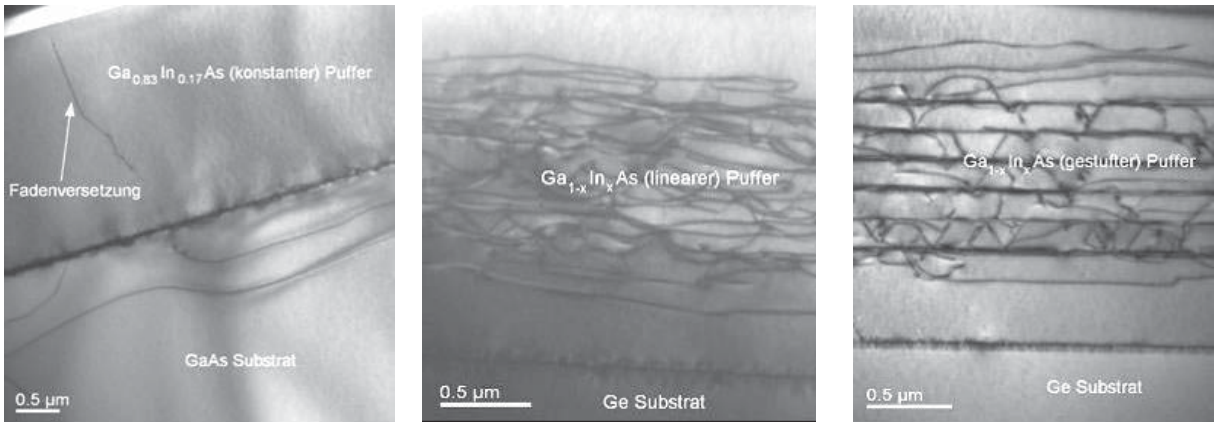


Abbildung 5-15: Vergleich drei verschiedener Pufferstrukturen [19]. Beim konstanten Puffer wird eine sehr geringe Restspannung von etwa 12% erreicht, allerdings bilden sich Fadenversetzungen, die in darüberliegende Schichten wandern. Puffer mit linearem Gradienten verhindern die Entstehung von Fadenversetzungen, erzielen allerdings nur etwa 70% Relaxation. Gestufte Puffer verhalten sich ähnlich wie lineare Puffer.

5.3.2 Gestufte $Ga_{1-x}In_xAs$ Puffer

Als beste Pufferstruktur der Voruntersuchungen hat sich ein gestufter Puffer aus sieben 200 nm dicken $Ga_{1-x}In_xAs$ Schichten erwiesen, in denen der In-Gehalt von 0 auf 17% vergrößert wird. Zur Reduktion der Restverspannung wird zusätzlich eine 200 nm dicke übergeschossene Schicht mit einem In-Gehalt von 19.4% abgeschieden, bevor mit 17% Indium weitergewachsen wird. Abbildung 5-16 zeigt eine TEM Aufnahme dieser Pufferstruktur. Die Gitterkonstante wird also in den ersten sieben Schichten auf den angestrebten Wert vergrößert. Die achte Schicht besitzt eine noch größere Gitterkonstante und ist stark kompressiv verspannt. Diese Schicht dient allein zum Abbau der Restverspannung in den obersten Schichten der Struktur.

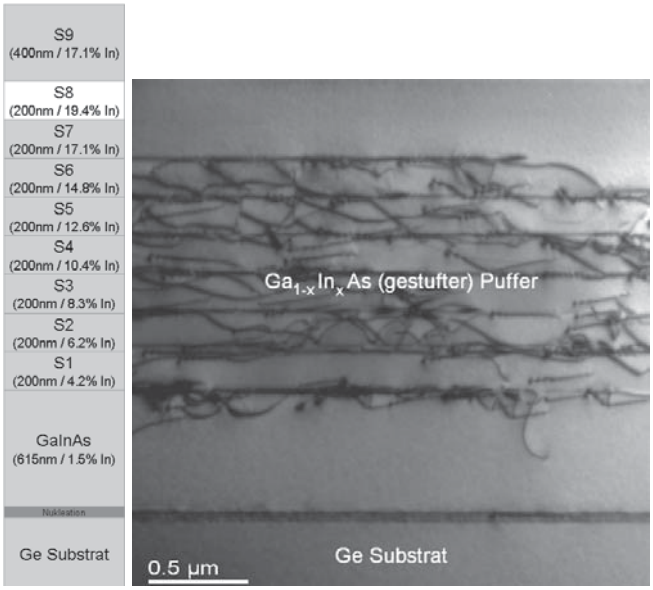


Abbildung 5-16: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau des optimierten gestuften Puffers [19]. Die Aufnahme zeigt ein homogenes Versetzungsnetzwerk. Fadenversetzungen konnten durch TEM nicht nachgewiesen werden. Im oberen Pufferbereich (S7, S8) sind keine Versetzungen sichtbar und die Schichten restverspannt.

Durch hochauflösende Röntgenbeugung wurde ein Relaxationsgrad von 85% bestimmt (Abbildung 5-17). Die aufgrund von Relaxation generierten Fehlanpassungsversetzungen sind sehr gut an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten lokalisiert. Da die Versetzungen horizontal in den Flächen liegen, werden sie daran gehindert, in die darüberliegende Solarzellenstruktur einzudringen. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnten keine Fadenversetzungen gefunden werden, die in höhere Schichten wandern. TEM Aufnahmen über mehrere Mikrometer lassen in den Teilzellen auf eine Defektdichte unter 10^6 cm^{-3} schließen. Der Puffer bildet mit einer mittleren Rauheit von etwa 5.5 nm eine gute Voraussetzung für weiteres Schichtwachstum, wie in Abbildung 5-18 veranschaulicht.

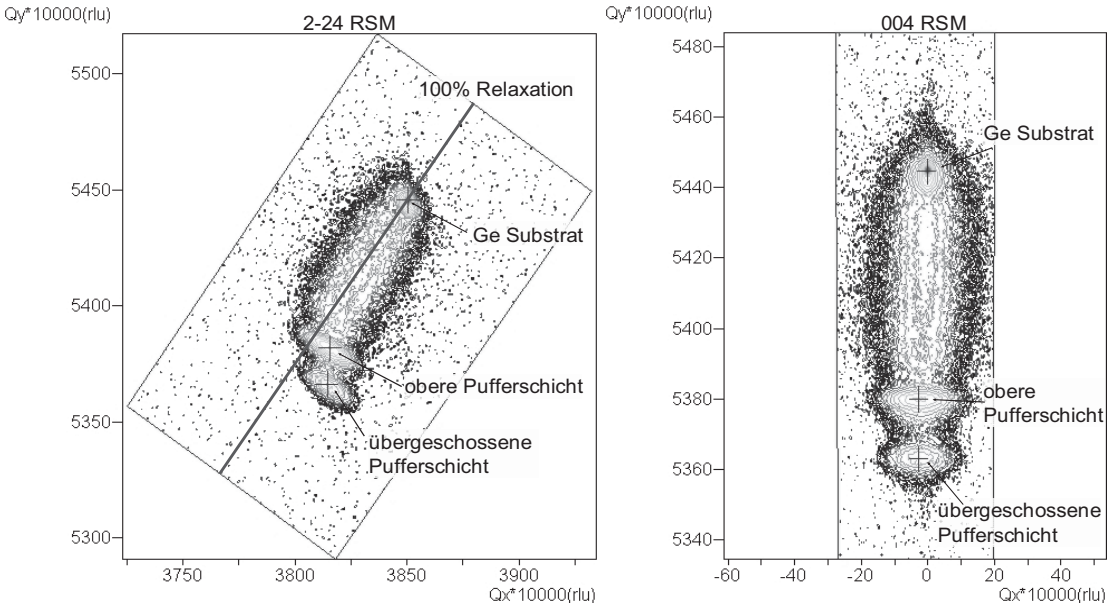


Abbildung 5-17: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen des gestuften Puffers [19]. Die Messungen liefern einen Restspannungswert von etwa 15 % in der obersten Pufferschicht. Die symmetrische Messung dient zur Korrektur der Schichtverkippung.

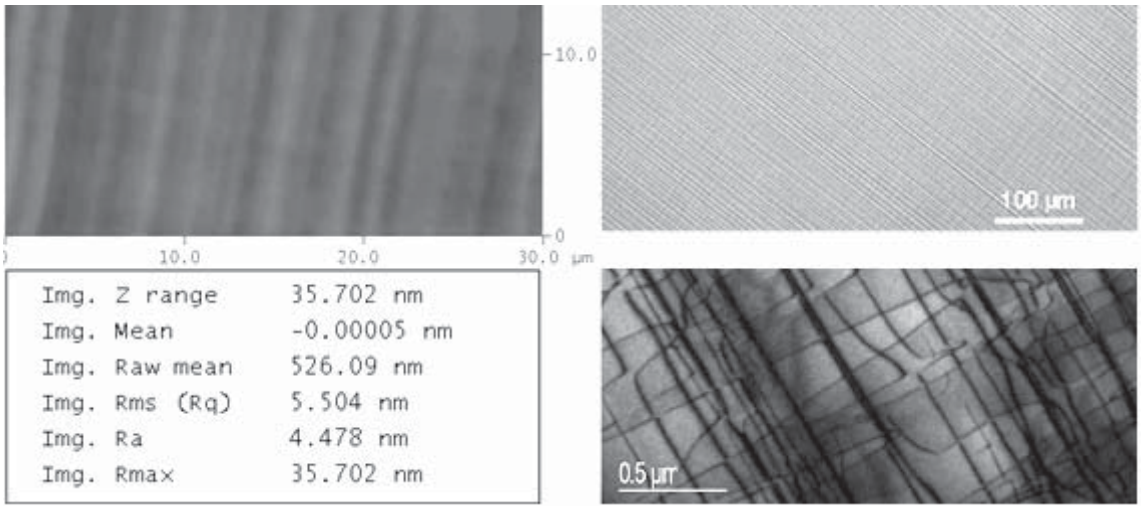


Abbildung 5-18: Für die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Schicht über dem Puffer ergibt sich aus der AFM-Messung (links) eine mittlere Rauheit von 5.5 nm und eine gemittelte Rautiefe von 36 nm. Die Nomarski-Aufnahme (rechts oben) zeigt das typische Kreuzmuster durch Fehlanpassungsversetzungen in [-1-10] und [-110], die in der TEM Draufsicht (rechts unten) deutlich zu erkennen sind [19].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die metamorphen Pufferstrukturen für den Einsatz in metamorphen Tripelsolarzellen weiterentwickelt. Mit einer Restverspannung von etwa 15% können zwar bereits sehr gute Solarzellenergebnisse erzielt werden, dennoch besteht weiteres Optimierungspotential. Wird der Indiumgehalt der übergeschossenen Schicht erhöht, vergrößert sich auch die Gitterfehlanpassung zu den darunter liegenden Schichten. Dadurch kann eine stärkere Spannungsrelaxation im oberen Bereich der Struktur erreicht werden. Eine optimierte Pufferstruktur nutzt deshalb eine 200 nm dicke übergeschossene Schicht mit einem In-Gehalt von 23.1% anstatt nur 19.4%. In TEM-Querschnitten, wie in Abbildung 5-19, kann man erkennen, dass sich dadurch auch in den obersten Schichten des Puffers Versetzungen bilden und die Restverspannung weiter senken. In den Röntgenanalysen von Abbildung 5-20 ermittelt man eine Spannungsrelaxation von etwa 93 %. Dies ist nochmals eine deutliche Verbesserung zur vorigen Struktur. Die Dichte an Fadenversetzungen scheint dadurch nicht anzusteigen.

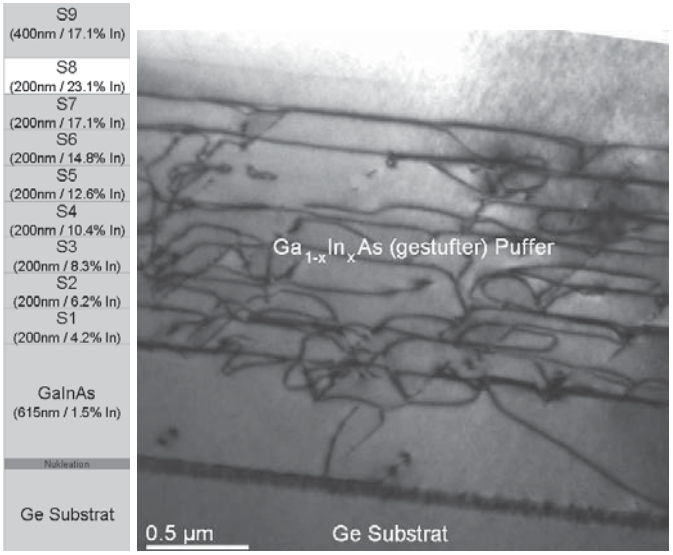


Abbildung 5-19: TEM-Hellfeldabbildung und schematischer Aufbau der höher relaxierten Pufferstruktur [19]. Durch das Überschießen mit 23% In breitet sich das Versetzungsnetzwerk jetzt über alle sieben Pufferstufen aus. Fadenversetzungen werden nicht beobachtet.

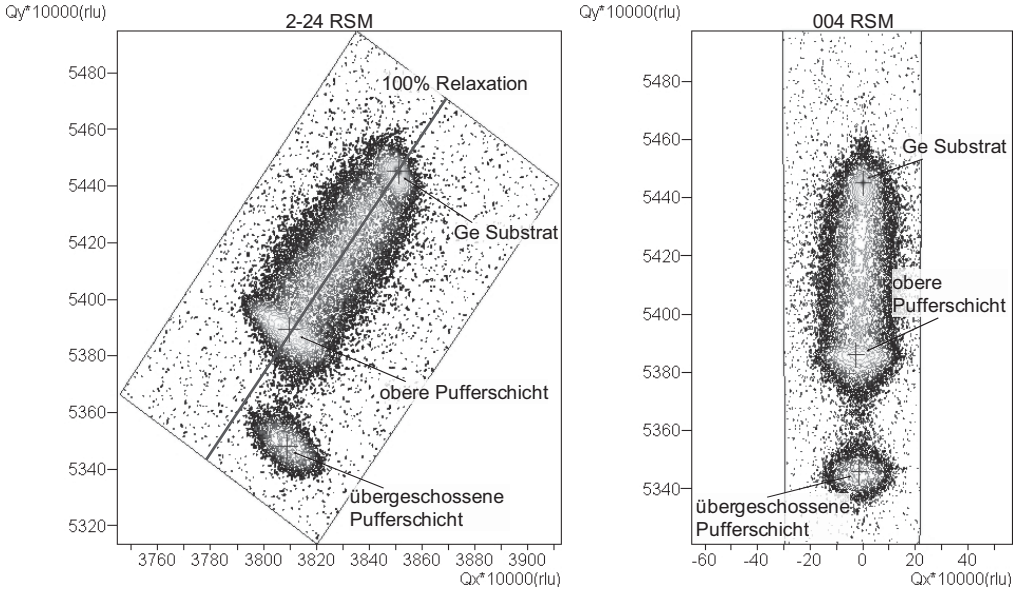


Abbildung 5-20: Asymmetrische (2-24) und symmetrische (004) RSM-Messungen am höher relaxierten Puffer [19]. Die Restverspannung sinkt auf 7 %.

Die mit AFM ermittelte mittlere Rauheit dieses hochrelaxierten Puffers erhöht sich im Vergleich zum vorigen gestuften Puffer von 5.5 nm auf 9.6 nm und die gemittelte Rautiefe von 36 nm auf 81 nm. Beim Wachstum von Tripelsolarzellen auf diesen Pufferstrukturen treten schlitzförmige Defekte, wie in Abbildung 5-21 gezeigt auf. Anders als bei Mikrorissen reißt die Schicht nur lokal auf. In TEM-Abbildung sieht man, dass der Riss in einem bogenförmigen Defekt endet. Im nahezu relaxierten Puffer gibt es lokal Bereiche oder sogar bestimmte Kristallrichtungen die überkompensiert und damit tensil verspannt sind. Dies ist vermutlich die Ursache für solche Schlitzdefekte.

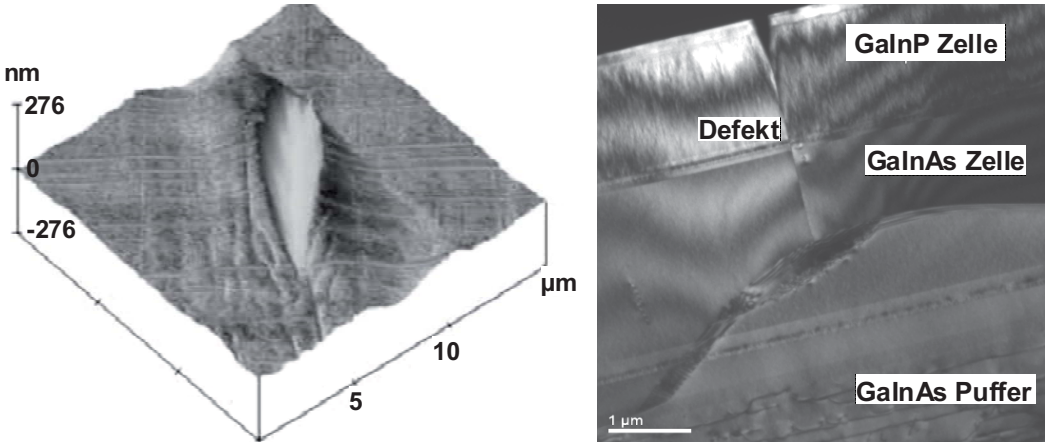


Abbildung 5-21: AFM Aufnahme eines etwa 10 µm langen schlitzförmigen Defekts (lins). Im TEM-Querschnitt [19] (rechts) erkennt man, dass der Riss in einem bogenförmigen Defekt endet.

In den Krümmungsmessungen, die während des Wachstums der Solarzelle aufgenommen wurden, ist die stärkere Relaxation durch den optimierten Puffer deutlich erkennbar (Abbildung 5-22). Während sich die Referenzstruktur auf -180/km weiter krümmt, pendelt sich die hochrelaxierte Struktur bei etwa -100/km ein. Es wird also weniger Verspannung aufgebaut, die zur Krümmung des Substrates führt, sondern ein großer Teil der Verspannung wird durch Bildung von Versetzungen relaxiert. Allerdings ist in den ebenfalls in-situ aufgenommenen Reflexionsdaten in Abbildung 5-23 zu erkennen, dass die Wachstumsoberfläche bereits nach dem Pufferwachstum rauer wird und während der GaInP Zelle weiter abfällt.

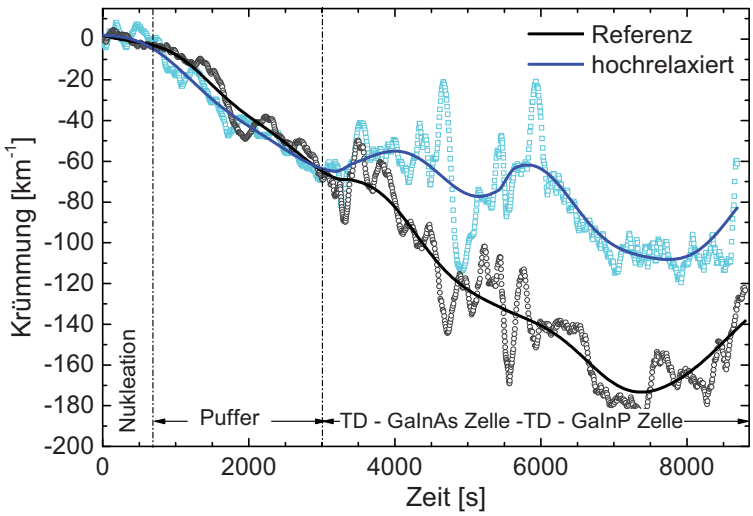


Abbildung 5-22: In-situ gemessene Krümmung des Wafers während des Wachstums für den hochrelaxierten Puffer (#2683) im Vergleich zur Referenz (#2705). Die durchgezogenen Linien sind FFT geglättet.

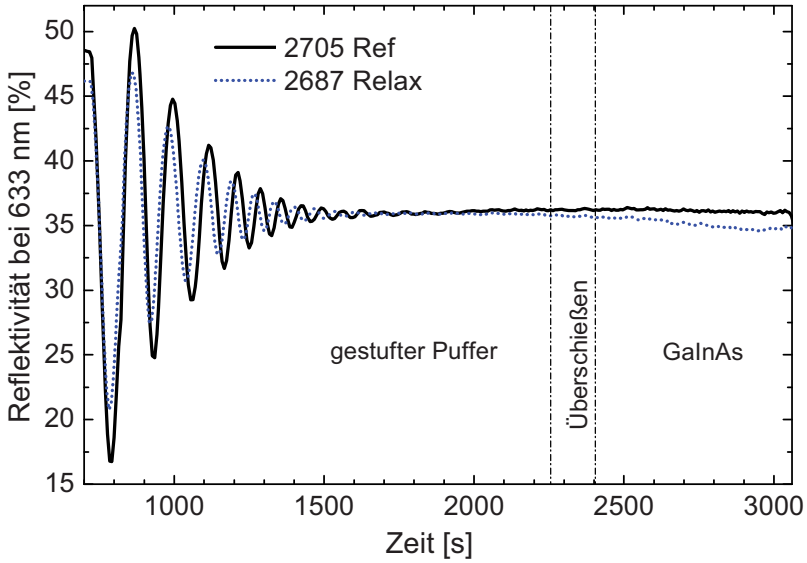


Abbildung 5-23: In-situ gemessene Reflektivität des Wafers während des Wachstums für den hochrelaxierten Puffer im Vergleich zur Referenz. Nach dem stärkeren Überschießen wird der Puffer rau und die Reflektivität nimmt leicht ab.

Diese Tendenz spiegelt sich auch in der Quanteneffizienz von Abbildung 5-24 wieder. Während die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzelle einen etwa 1% kleineren Kurzschlussstrom generiert als in der Referenz, sinkt die EQE der $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Zelle deutlich ab. Der Strom der Tripelzelle sinkt um 1.5%. Der hochrelaxierte Puffer führt also wie beabsichtigt zu einer weniger verspannten Halbleiterstruktur und generiert auch nicht mehr Fadenversetzungen, als die Referenzstruktur. Allerdings degradieren die Teilzellen aufgrund der oben beschriebenen Schlitzdefekte. Ziel weiterer Untersuchungen sollte also sein, die Generation dieser Defekte durch homogenere Defektnukleation bzw. –multiplikation zu unterdrücken.

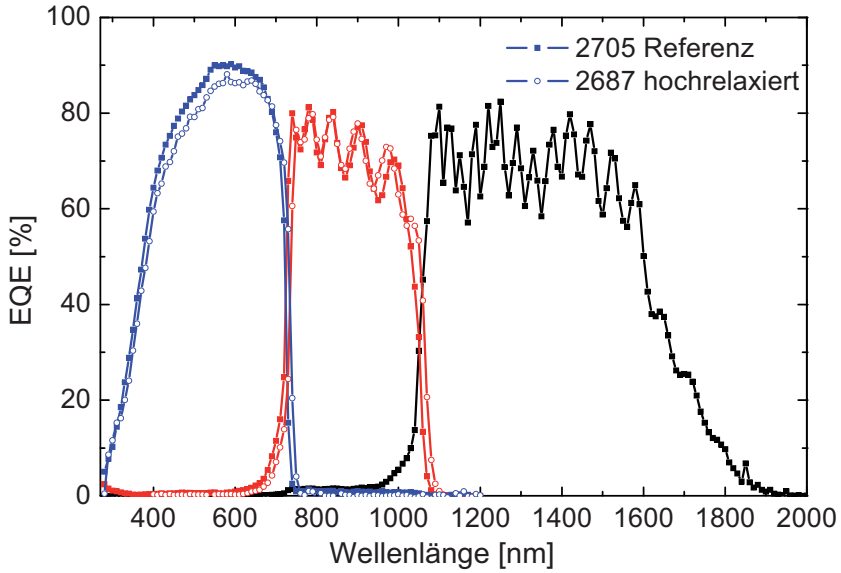


Abbildung 5-24: Externe Quanteneffizienz metamorpher Tripelsolarzellen mit standard $Ga_{1-x}In_xAs$ Puffer (Referenz, 84% relaxiert) und höher relaxiertem $Ga_{1-x}In_xAs$ Puffer (93% relaxiert). Durch die höhere Relaxation bilden sich schlitzförmige Defekte wodurch die EQE der $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Oberzelle reduziert wird.

Beim Wachstum metamorpher Tripelsolarzellen stellt sich heraus, dass sich das Substrat während der Epitaxie des Puffers so stark verkrümmt, dass das Wachstum der weiteren Halbleiterschichten der Zellstruktur dadurch beeinträchtigt wird. Zweck der Pufferstruktur ist, so schnell wie möglich alle auftretende Verspannung durch Bildung von Versetzungen zu relaxieren. Die elastische Verformung des Wafers stellt neben der Bildung von Versetzungen eine andere Möglichkeit dar, Schichtverspannung abzubauen. Durch die größer werdende Gitterkonstante krümmt sich der Wafer konvex, d.h. die Mitte des Substrates hebt vom Suszeptor ab. Ein inhomogenes Temperaturprofil über den Wafer ist die Folge (siehe Abschnitt 2.3.1). Die Krümmung des Wafers ist somit von seiner Dicke und der Stärke der Verspannung abhängig. Abbildung 5-25 zeigt die Abhängigkeit der Krümmung von der Substratdicke. Dazu wurden in einem Epitaxielauf verschieden dicke Substrate verwendet. Unter 250 µm krümmen sich die Substrate auf etwa 0.4 m^{-1} und die Oberfläche des Wafers wird rau. Substrate über 280 µm Dicke scheinen durch die geringe Krümmung nicht beeinflusst. Für die gitterangepassten Tripelzellen wurden standardmäßig 150 µm dicke Substrate verwendet. Diese sind für metamorphe Strukturen ungeeignet. Metamorphe Tripelsolarzellen wurden auf 280 bis 300 µm dicken Ge-Substraten abgeschieden.

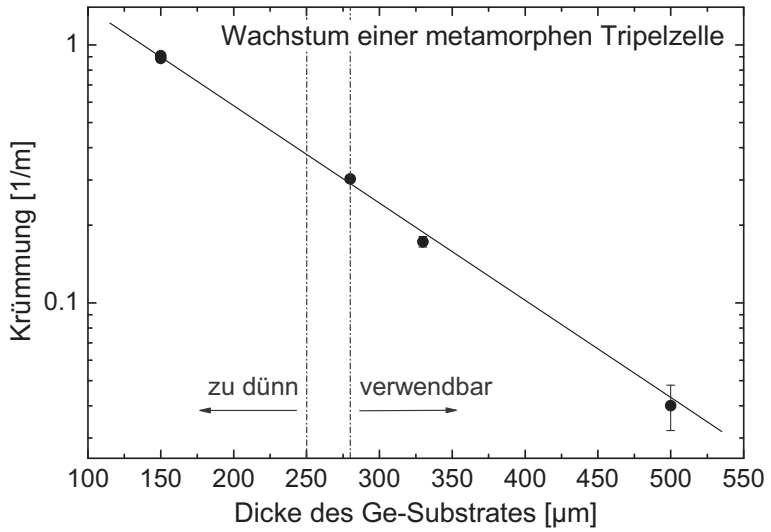


Abbildung 5-25: Waferkrümmung nach dem Wachstum einer metamorphen Tripelsolarzelle aufgrund von Restverspannung in Abhängigkeit von der Substratdicke. Die Krümmung fällt exponentiell mit der Dicke ab (Linie). Substrate mit einer Dicke unter 250 µm werden während der Epitaxie rau, über 280 µm hat die Substratkrümmung keinen Einfluss auf die Morphologie.

5.3.3 Abblocken der Versetzungen

Die bisher verwendete Pufferstruktur zeigt zwar bereits geringe Versetzungsdichten von unter 10^6 cm^{-2}. Dennoch besteht weiteres Optimierungspotential für diese Strukturen. Um das Eindringen der wenigen generierten Fadenversetzungen in die obere Struktur der Solarzelle zu unterdrücken, wurden in den Puffer harte Halbleiterschichten eingefügt. An der Grenzfläche zu dieser Schicht werden darunterliegende Versetzungen in die Wachstumsebene abgebogen und die die Materialqualität der Halbleiterschichten in den Teilsolarzellen kann weiter verbessert werden. In [78] wird eine Methode vorgestellt, wie Versetzungsbildung in den aktiven Bereichen der Mehrfachsolarzellen mit Hilfe von N-legierten Zwischenschichten unterdrückt werden kann. Das Legieren von geringen Mengen an Stickstoff mit einem III-V Verbindungshalbleiter führt in der Regel zunächst zu einer verringerten Gitterkonstante und einem starken Ansteigen der Härte des Kristalls, wodurch die Versetzungsmobilität innerhalb der Halbleiterschichten reduziert wird

[142]. Beim Aufwachsen von GaN_xAs_{1-x} auf Ge bilden sich bis zu einer Stickstoffkonzentration von etwa 2 % Fehlanpassungsversetzungen. Über dieser Konzentration nukleieren fast keine Versetzungen mehr. Allerdings wird der Kristall so hart, dass die Schicht aufgrund der tensilen Spannung in [110]- und in [1-10]-Richtung aufreißt. Für Versetzungen ist es energetisch günstiger, in weicheren Materialien zu gleiten, als in harten Materialien [77]. Die Versetzungsnukleation wird im härteren Material also unterdrückt. Für die Anpassung der stickstoffhaltigen Schichten an die Gitterkonstante der Pufferschichten wird der Stickstoff mit GaInAs legiert. Eine 200 nm dicke GaInNAs Blockerschicht wird in die gestufte $Ga_{1-x}In_xAs$-Pufferstruktur eingefügt, um nach oben wandernde Fadenversetzungen abzubiegen. Abbildung 5-26 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme der metamorphen Pufferstruktur mit Blockerschicht, welche gut in den metamorphen $Ga_{1-x}In_xAs$-Puffer integriert ist. Auch die Oberflächenstruktur bleibt mit GaInNAs homogen. Da mit und ohne Blockerschicht keine Fadenversetzungen in den Schichten über dem Puffer gefunden werden, wurde die Versetzungsdichte mit hochauflösenden Röntgenmessungen abgeschätzt. Aufgrund einer reduzierten Halbwertsbreite [19] ergibt sich eine obere Grenze der Versetzungsdichte von 4×10^6 cm^{-2} für die Pufferstruktur ohne Zwischenschicht und eine obere Grenze von 3×10^6 cm^{-2} für die Pufferstruktur mit integrierter Zwischenschicht.

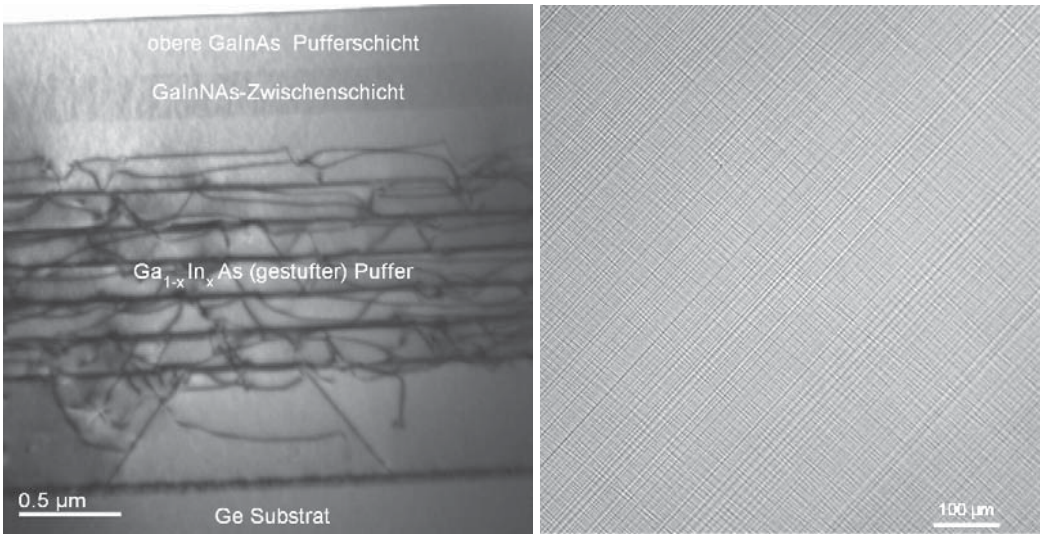


Abbildung 5-26: Gestufter $Ga_{1-x}In_xAs$/Ge-Puffer mit integrierter, gitterangepasster GaInNAs-Zwischenschicht. Versetzungen werden in der TEM-Abbildung [19] (links) des oberen Pufferbereichs nicht detektiert. Auch in der Nomarski-Mikroskopaufnahme (rechts) ist die Oberfläche bis auf das Kreuzmuster aufgrund der Fehlpassungsversetzungen homogen.

Die GaInNAs Blockerschicht wurde nach dem Überschießen in der Struktur der metamorphen Tripelsolarzelle eingebaut. Auf den Blocker folgt direkt eine $(Al_{0.5}Ga_{0.5})In_{0.5}P$ Schicht, die als n-Barriere für die Tunneldiode dient. Erste Epitaxien dieser Tripelzellstruktur wurden komplett rau und konnten nicht für Solarzellen verwendet werden. Der Grund dafür ist in der hohen Reaktivität von UDMHy mit TMAl zu suchen [143] bzw. der Bildung von AlN durch Einleiten von UDMHy auf hoch Al-haltige Oberflächen. Bei der Epitaxie muss also darauf geachtet werden, dass UDMHy nicht gleichzeitig mit TMAl in den Reaktor gelangt. Um die Bildung einer stark tensil verspannten AlN Zwischenschicht mit einer nur etwa halb so großen Gitterkonstante zu vermeiden, wurde zusätzlich ein GaInAs Puffer zwischen der AlGaInP Barriere und der GaInNAs Blockerschicht eingefügt. Durch diese beiden Maßnahmen konnte die Aufrauung der Solarzellenstruktur reduziert werden. Dennoch sieht man in Abbildung 5-27, dass die Rauheit der Oberfläche während des Wachstums, spätestens in der $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzelle, stark zunimmt. Dies ist auch mit bloßem Auge auf dem Wafer erkennbar. Die Quanteneffizienz der $Ga_{0.35}In_{0.65}P$

Teilzelle ist aufgrund der Rauheit um etwa 3% reduziert (Abbildung 5-28). Das stärkere Abfallen der Quanteneffizienz der $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzelle bei größeren Wellenlängen deutet auf eine reduzierte Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in der Basis hin. Die Relaxation im Puffer scheint der Blocker allerdings kaum zu beeinflussen, da die Krümmungssignale von Zellen mit und ohne Blockerschicht übereinander liegen. Weitere Experimente mit dem Ziel, die Rauheit der GaInNAs Schicht zu reduzieren, sollten durchgeführt werden, damit diese in der metamorphen Tripelsolarzelle als Versetzungsblocker eingesetzt werden kann.

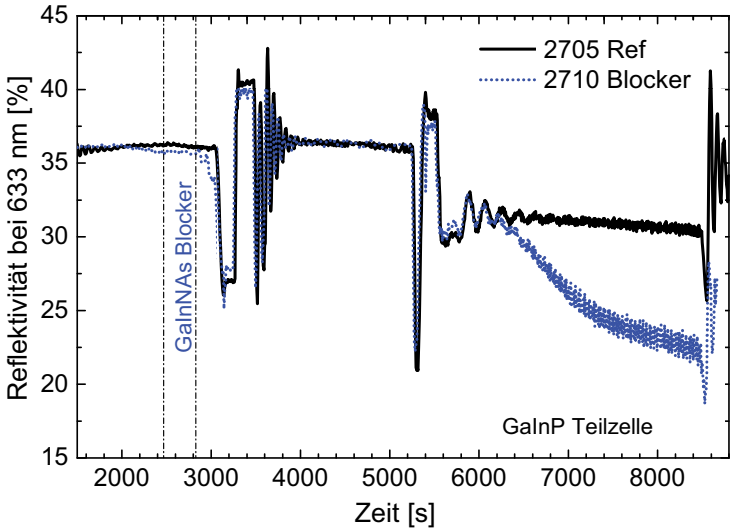


Abbildung 5-27: In-situ gemessene Reflektivität des Wafers während des Wachstums für den Puffer mit GaInNAs Blocker im Vergleich zur Referenz. Nach der Blockerschicht fällt die Reflektivität stark ab. In der GaInAs Zelle liegt sie bereits 3% unter der Referenz und bei der GaInP Zelle fällt sie mehr als 10% ab. Die Oberfläche des Wafers ist trübe.

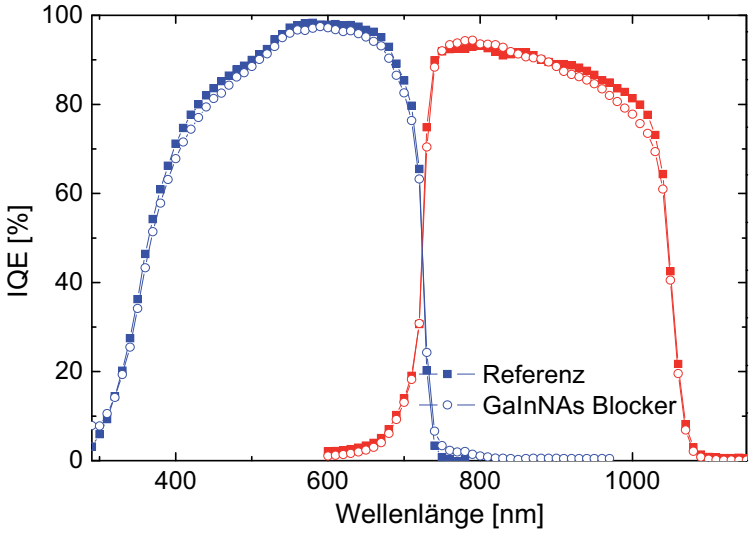


Abbildung 5-28: Interne Quanteneffizienz metamorpher Tripelsolarzellen mit standard $Ga_{1-x}In_xAs$ Puffer (Referenz, 84% relaxiert) und mit Puffer mit eingebautem GaInNAs Blocker. Mit Blocker wird die Morphologie der Struktur rauer und die IQE der Teilzellen nimmt ab.

5.3.4 Erhöhen der Puffertransparenz

Der grundlegende Vorteil metamorpher Tripelsolarzellen im Vergleich zu gitterangepassten Tripelzellen ist die nahezu optimale Stromanpassung. Das bedeutet, dass alle Zellen denselben Strom generieren und insbesondere die Ge-Zelle keinen überschüssigen Strom liefert. Deshalb ist es bei metamorphen Zellen wichtig, dass der Ge-Zelle kein Licht durch Absorption in den Schichten nach der $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzelle (BSF, Puffer,…) verloren geht. Die übergeschossene $Ga_{0.81}In_{0.19}As$ Schicht des Puffers hat aber aufgrund des höheren In-Gehalts eine kleinere Bandlücke, als die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Zelle und absorbiert somit Licht, das in der Ge-Zelle zur Ladungsträgergeneration genutzt würde. Um dies zu verhindern, muss der metamorphe Puffer transparenter gestaltet werden. Dazu wurde den oberen GaInAs Pufferschichten Aluminium beigemischt, wodurch die Bandlücke der Halbleiterschichten steigt. Die 5. und 6. Pufferschicht wurden mit 15% Al gewachsen, die 7. bis 9. Schicht mit 20%. Die Änderung der optischen Konstanten durch die Beimischung von Al ist in Abbildung 5-29 deutlich an einer Änderung der Reflektivität zu erkennen. Das Krümmungssignal ist für den transparenten Puffer und die Referenzstruktur gleich. Abbildung 5-30 zeigt jedoch dass die Quanteneffizienz der Ge-Teilzelle durch den transparenteren Puffer ansteigt. Das Ziel, die parasitäre Absorption des Puffers zu reduzieren wurde also erreicht. Die Quanteneffizienzen der $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Zelle erreichen bei beiden Puffervarianten etwa die gleichen Werte und werden durch den Puffer nicht degradiert.

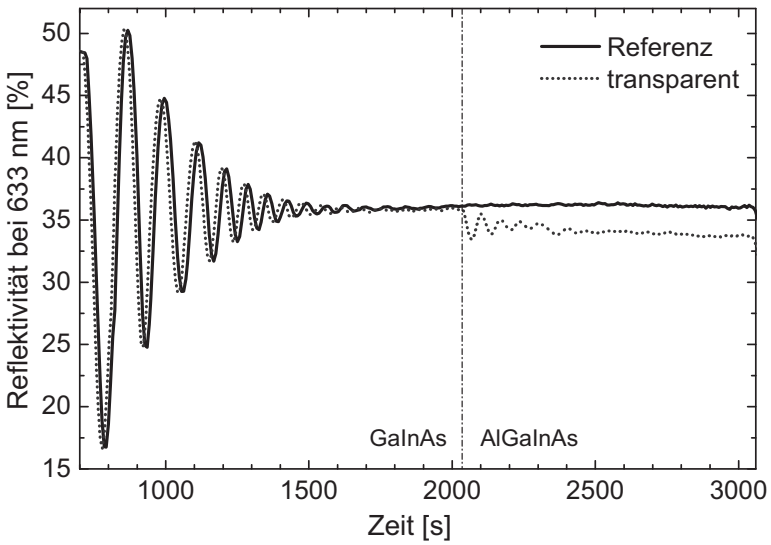


Abbildung 5-29: In-situ gemessene Reflektivität des Wafers während des Wachstums für den transparenteren Puffer (#2704) mit AlGaInAs im Vergleich zur Referenz (#2705). Durch Beimischen von Al ändert sich die Reflektivität der Schichten, bleibt aber dann konstant. Während des restlichen Wachstums ist die Reflektivität vergleichbar mit der Referenz. Der Wafer wird also nicht rau.

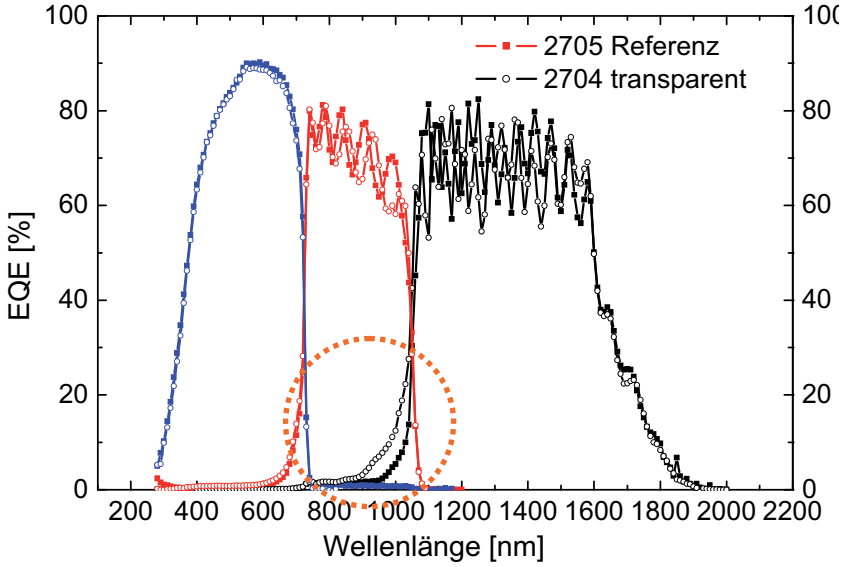


Abbildung 5-30: Interne Quanteneffizienz metamorpher Tripelsolarzellen mit standard GaInAs Puffer (Referenz, 84% relaxiert) und transparentem AlGaInAs Puffer. Die Kurven liegen beinahe übereinander. Allerdings erhöht sich die EQE der Ge-Zelle für Wellenlängen 800 und 1100 nm aufgrund der geringeren Absorption im Puffer (siehe Markierung).

5.4 Phasenmodulation in $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzellen

Die Mikrostrukturanalyse der metamorphen Tripelsolarzelle brachte eine Phasenmodulation in den $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Schichten senkrecht zur Wachstumsrichtung zum Vorschein. Dies war bei zu Ge gitterangepassten $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Zellen wegen des geringen In-Gehalts von 1% nicht zu beobachten. Die TEM Bilder in Abbildung 5-31 wurden im spannungssensitiven (400)-Reflex aufgenommen und zeigen eine Kontrastmodulation in der metamorphen $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Zelle. Die etwa 5 nm dicken Schichten der nominell homogenen Schicht sind also verspannt zueinander. Aufnahmen im chemisch sensitiven (200)-Reflex weisen außerdem auf Kompositions-schwankungen hin. Es bilden sich alternierende indiumreiche und indiumarme Schichten während des Wachstums. Die Abhängigkeit der Periodizität dieser Modulationen konnte mit der Suszeptor Rotation korreliert werden. Langsamere Rotation führt zu einer längeren Periode. Diese Modulationen können das Kristallgitter stören und die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle beeinflussen. Thermodynamisch tritt bei GaInAs mit In-Gehalten von 17% erst unter 400°C Wachstumstemperatur binodale Entmischung auf [27]. In besonderen Fällen wurde für sehr kleine In-Gehalte um 3% in der Literatur [144] auch Entmischung bei 450°C beobachtet. In dieser Arbeit wurden die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Schichten jedoch bei etwa 600°C abgeschieden, weshalb Phasenseparation ausgeschlossen werden kann. Untersuchungen beim Reaktorhersteller AIXTRON ergaben, dass durch eine Singularität der RF-Heizung des Reaktors ein räumlich inhomogenes Temperaturprofil in der Reaktorkammer entsteht. Der In-Einbau erhöht sich bei niedrigeren Temperaturen und oszilliert somit aufgrund der Temperaturunterschiede beim Weg des Wafers durch den Reaktor. Dies erklärt auch den Einfluss der Suszeptorrotation auf die Periode. Experimente mit variierenden Wachstumsparametern zeigen, dass die Bildung der Phasen durch eine Reduktion des Drucks von 100 mbar auf 70 mbar unterdrückt werden kann.

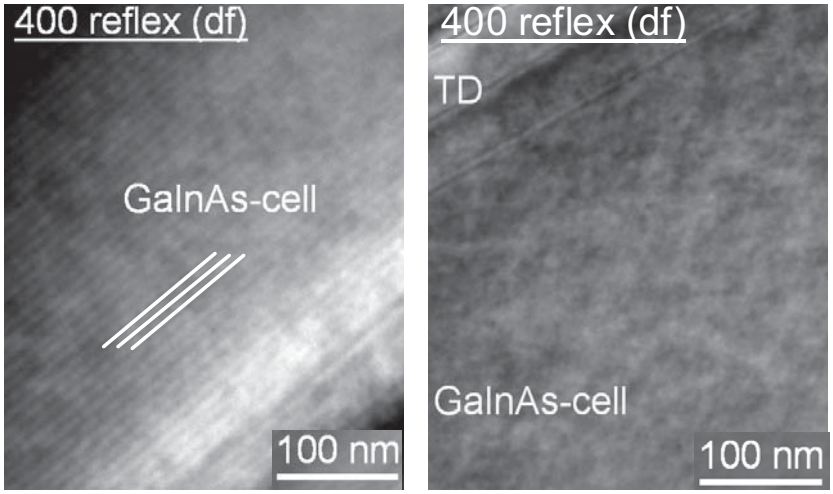


Abbildung 5-31: TEM (400)-Aufnahmen [145] einer GaInAs Teilzelle einer metamorphen Tripelsolarzelle. Bei 100 mbar abgeschiedene $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Strukturen weisen Kontrastmodulationen auf, die mit weißen Linien verdeutlicht wurden (links). Diese Modulationen werden durch in indiumreiche und indiumarme $Ga_{1-x}In_xAs$ Schichten verursacht. Durch Reduktion des Reaktordrucks auf 70 mbar verschwinden diese Kontrastmodulationen (rechts).

5.5 Tunneldioden in metamorphen Strukturen

Untersuchungen aus Abschnitt 4.4.3 haben ergeben, dass eine hohe p-Dotierung der Halbleiterschichten der Tunneldiode essentiell für hohe Tunnelstromdichten ist. In metamorphen Tripelzellstrukturen wird die Bandlücke der GaInP und GaInAs Teilzellen durch Erhöhung des In-Gehalts verkleinert, um Stromanpassung aller drei Teilzellen zu erzielen. Deshalb können auch kleinere Bandlücken für die TD verwendet werden, ohne dass diese den Wirkungsgrad durch Absorption von Licht reduzieren. Da die Tunneldiodenschichten außerdem gitterangepasst an die umgebenden Halbleiterschichten hergestellt werden müssen, wird im AlGaInP bzw. AlGaInAs der In-Gehalt genau wie in den Teilzellen erhöht. Die daraus resultierende kleinere Bandlücke erlaubt theoretisch sogar höhere Tunnelstromdichten.

5.5.1 Intrinsisch C-dotierte AlGaInAs:C Tunneldiodenschichten

Die Untersuchungen zu hohen Dotierungen aus Abschnitt 4.4.3 wurden zunächst auf die Halbleiterschichten der Tunneldioden in metamorphen Strukturen übertragen. So bilden intrinsisch Kohlenstoff-dotierte $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$ Schichten und Te-dotierte $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Schichten den Tunnelübergang. Um keine zusätzlichen Stapelfehler in der Struktur zu generieren, muss die Gitterkonstante der Tunneldiodenschichten an die der Solarzellenstruktur angepasst werden. Dazu wird der In-Gehalt der AlGaInAs und der GaInAs Schicht auf etwa 17% erhöht. Diese neuen hochdotierten Schichten wurden auf metamorphen $Ga_{1-x}In_xAs$-Puffern abgeschieden und auf Dotierung sowie Mikrostruktur untersucht. Der erhöhte In-Gehalt hat kaum Auswirkungen auf die n-GaInAs Schicht. Auch die Gitteranpassung der p-AlGaAs Schicht ist wie erwartet leicht einstellbar. Abbildung 5-32 zeigt links eine asymmetrische RSM-Messung einer dicken $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$ Schicht, bei der sogar eine leicht zu große Menge Indium eingebaut wurde. Bei idealer Gitteranpassung liegt der Röntgenpeak der AlGaInAs:C Schicht direkt auf dem Röntgenpeak der oberen Pufferschicht. Die Oberfläche der Struktur ist sehr homogen (Abbildung 5-32 rechts) und zeigt neben dem typischen Kreuzmuster der Fehlanpassungsversetzungen nur wenige Defekte. Die mittels ECV-Messungen bestimmte intrinsische Dotierung der $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$ Schicht erreicht jedoch maximal Werte im Bereich von $p = 3 \times 10^{19}$ cm^{-3}.

Mit optimalen Wachstumsbedingungen kann zwar ein höherer Kohlenstoffeinbau erreicht werden, Aufgrund der hohen Wasserstoff-Kompensierung der C-Dotierung steigt die Dotierung aber nicht weiter an (siehe Abschnitt 4.4.3). Dennoch wurden diese intrinsisch dotierten AlGaInAs:C Schichten in die untere und obere Tunneldiode einer metamorphen Tripelsolarzelle integriert. Die TEM Querschnitte in Abbildung 5-33 zeigen, dass sich die Tunneldioden sehr gut in die Struktur einfügen und keine zusätzlichen Stapelfehler erzeugen. Dies wird auch durch die hergestellten Solarzellen bestätigt. Metamorphe Tripelzellen mit gitterangepassten Tunneldioden zeigen Offene Klemmspannungen im Bereich von 2.2 V und eine hohe Quanteneffizienz (Abbildung 5-34). Allerdings können aufgrund der geringen Dotierung der $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$:C Schichten keine hohen Tunnelstromdichten erreicht werden. Diese metamorphen Tripelzellen können maximal bei etwa 300-facher Lichtkonzentration betrieben werden (Abbildung 5-35).

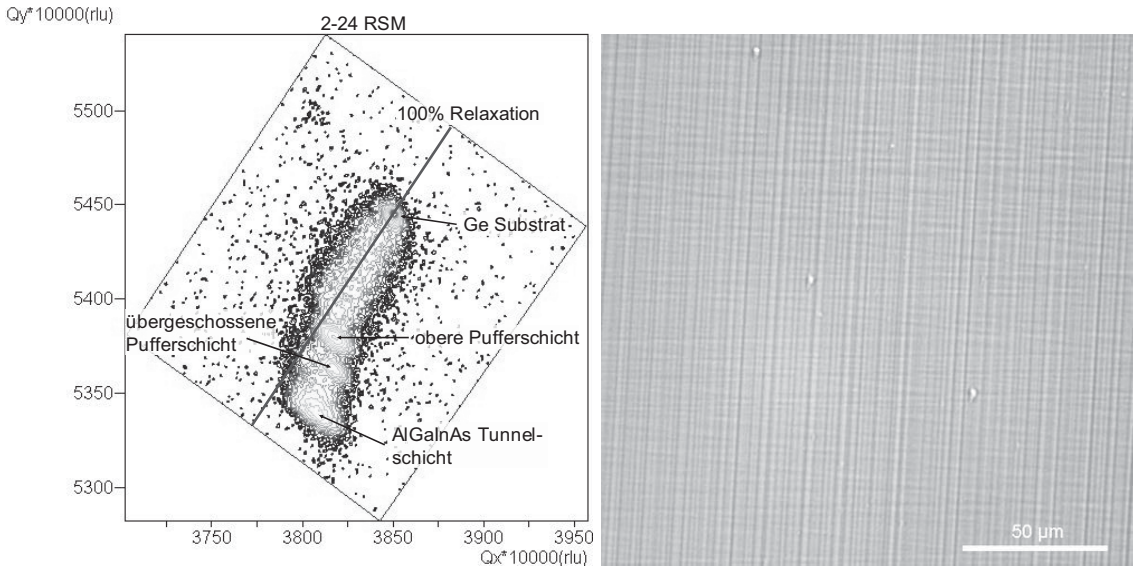


Abbildung 5-32: Asymmetrische (2-24) RSM-Analyse (links) und Lichtmikroskopaufnahme (rechts) einer $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$:C Schicht auf einem metamorphen Puffer. Die AlGaInAs Schicht ist nur etwa 10% verspannt. Die Oberfläche der Struktur besitzt eine homogene Morphologie mit dem durch Fehlanpassungsversetzungen verursachten Kreuzmuster.

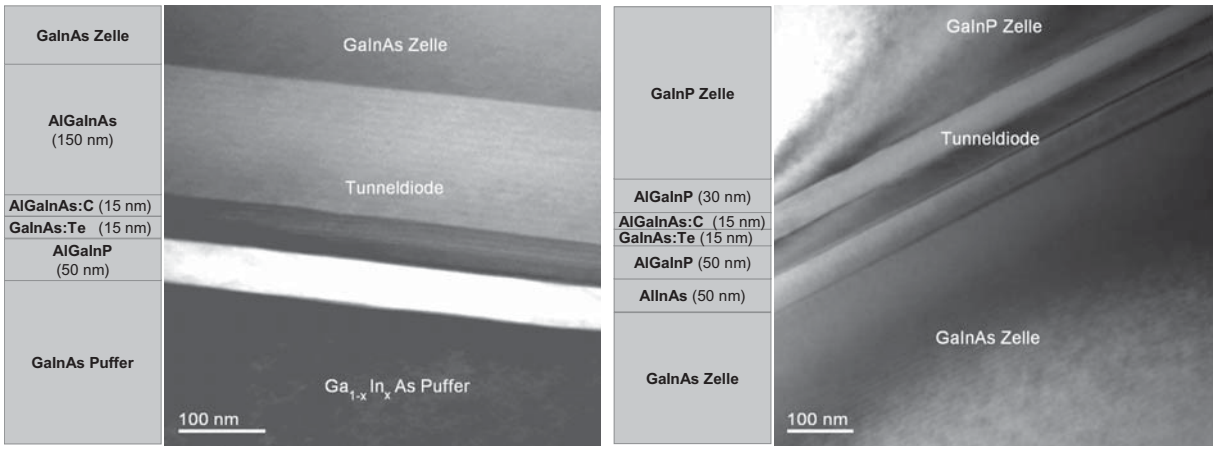


Abbildung 5-33: TEM-Dunkelfeldaufnahmen [19, 145] der unteren Tunneldiode zwischen Puffer und $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Zelle (links) und der oberen Tunneldiode zwischen $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Zelle und $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Zelle. Durch Zugabe von Indium in die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$:Te und $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$:C Schichten wird eine sehr gute Gitteranpassung erreicht. Stapelfehler werden nicht generiert.

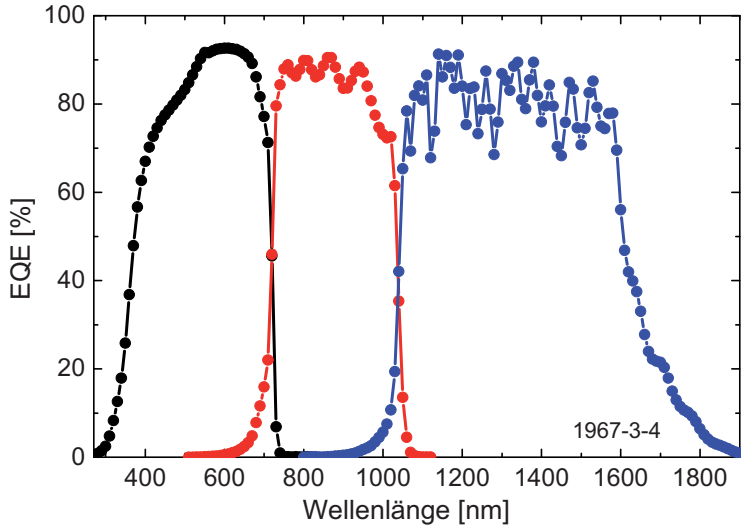


Abbildung 5-34: Externe Quanteneffizienz der drei Teilzellen einer metamorphen Tripelsolarzelle mit gitterangepassten $Ga_{0.83}In_{0.17}As$:Te / $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$:C Tunneldioden.

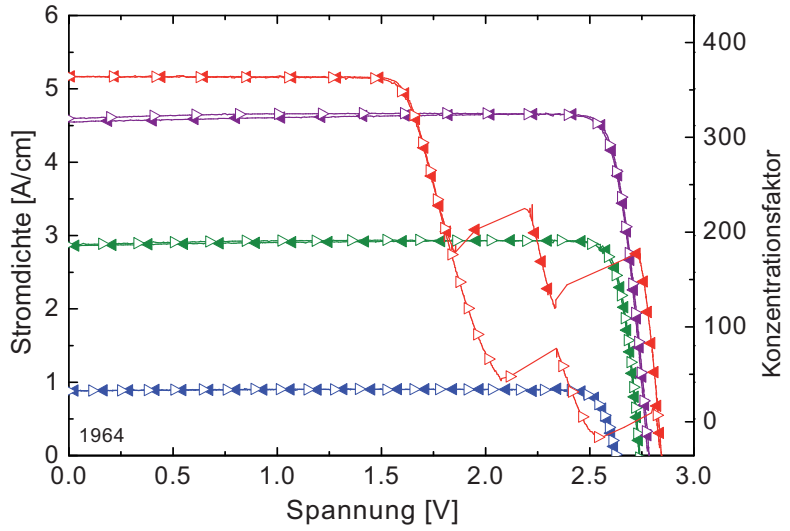


Abbildung 5-35: I-V Charakteristik einer metamorphen Tripelsolarzelle mit gitterangepassten $Ga_{0.83}In_{0.17}As$:Te / $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$:C Tunneldioden unter steigender Beleuchtungsintensität. Beide Dioden haben maximale Tunnelstromdichten unter 5 A/cm². Somit bricht die Kennlinie der Solarzelle bei etwa 300-facher Lichtkonzentration doppelt ein.

5.5.2 Verspannte AlGaAs:C Schichten in Tunneldioden

Aufgrund der niedrigen erzielten Dotierung in den intrinsisch C-dotierten AlGaInAs Schichten der Tunneldiode wurden Tunneldiodenschichten in metamorphen Strukturen mit dem Kohlenstoffhalogenid CBr_4 dotiert. Dadurch können im Gegensatz zu intrinsischer Kohlenstoffdotierung durch ECV nachweislich Dotierstoffkonzentrationen im Bereich von $p = 10^{20}$ cm^{-3} erzielt werden (siehe Abschnitt 4.4.3). Außerdem ist der C-Einbau durch diese aktive Dotierung besser kontrollierbar als bei intrinsischer Dotierung. In der Mikrostrukturanalyse stellte sich allerdings heraus, dass diese CBr_4-dotierten AlGaInAs Schichten in der metamorphen Struktur stark verspannt sind. Hochaufgelöste Röntgenaufnahmen im (2-24) Reflex (Abbildung 5-36) zeigen, dass die Schicht stark fehlangepasst ist. In Aufnahmen der Oberfläche sieht man, dass sich aufgrund der Verspannung sogar Risse bilden. Detaillierte Wachstumsuntersuchungen decken schließlich auf, dass sich trotz des hohen Partialdrucks von TMIn kaum Indium in die Halbleiter-

schicht einbaut, wenn gleichzeitig CBr_4 verwendet wird. Der geringe In-Gehalt resultiert in einer zu kleinen Gitterkonstante der AlGa(In)As Schicht, die somit fehlangepasst zum oberen Teil der Struktur ist. Aus der Literatur ist bekannt [146], dass CBr_4 starke Vorreaktionen mit Indium eingeht und sogar In von der Wachstumsoberfläche wieder abätzt. Im untersuchten Fall wird so fast gar kein Indium in die AlGaInAs Schicht eingebaut. Dadurch entsteht eine tensile Spannung im Kristall, die zu einem Aufreißen der Halbleiterschicht führt. Die Linienkontraste in der Lichtmikroskopaufnahme rechts in Abbildung 5-36 belegen dies. Abbildung 5-37 zeigt TEM-Querschnitte der Strukturen, bei denen die Risse durch die Tunneldiodenschicht bis in den oberen Bereich der Pufferstruktur reichen. Die 6° Fehlorientierung des Substrats hat zur Folge, dass die Risse nicht exakt senkrecht zur Oberfläche in das Material hinein laufen.

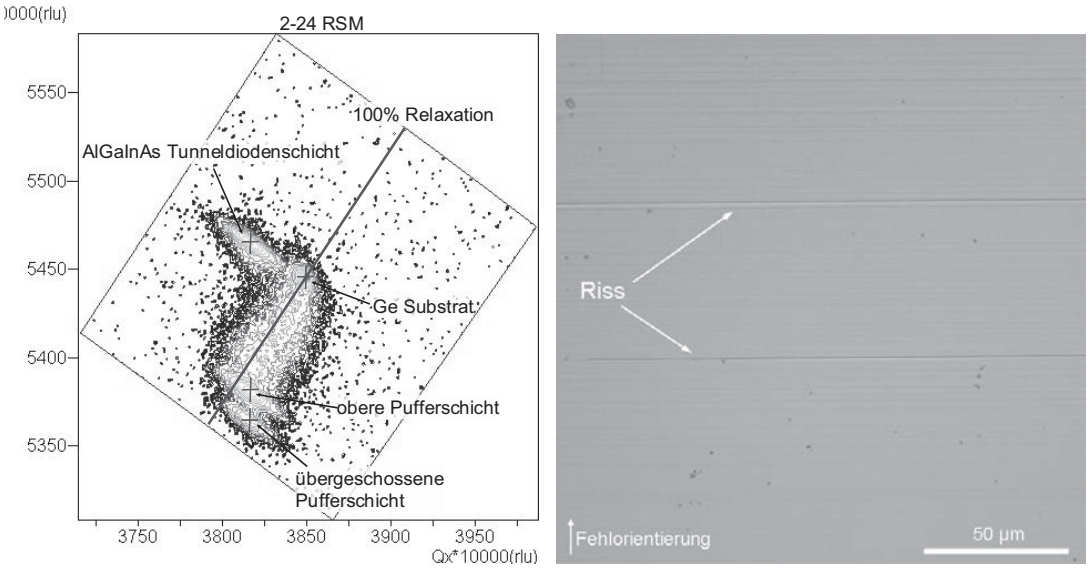


Abbildung 5-36: Asymmetrische (2-24) RSM-Messung (links) und Lichtmikroskopaufnahme (rechts) einer CBr_4-dotierten $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht auf metamorphem Puffer [145]. Die Analyse der Röntgenmessung zeigt, dass fast kein Indium in die Tunneldiodenschicht eingebaut wurde. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der beobachteten Rissbildung entlang der Stufenkanten.

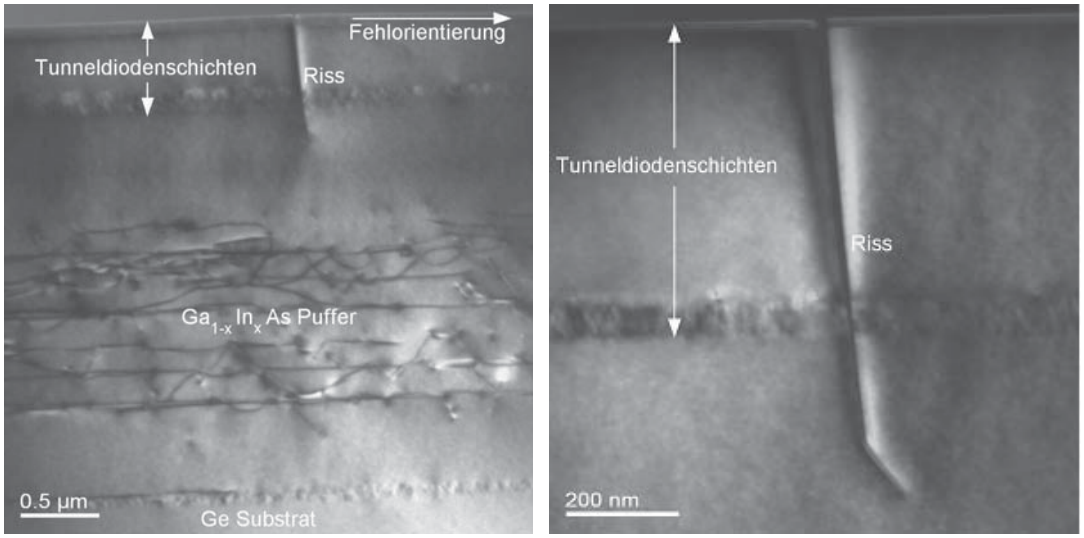


Abbildung 5-37: TEM-Dunkelfeldaufnahme [19] einer Struktur mit CBr_4-dotierter $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht auf metamorphem Puffer (links) und eines einzelnen Risses (rechts). Die Risse durchziehen den oberen Teil der Struktur und verlaufen parallel zu den Stufenkanten.

Werden gitterfehlangepassten $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$:C Schichten in Tunneldioden metamorpher Tripelzellen eingebaut, entstehen aufgrund der Verspannung sowohl in der Ober- als auch in der Mittelzelle Fehlpassungsversetzungen, die bis in die photoaktiven Schichten der Zelle hinein reichen. Abbildung 5-38 zeigt TEM-Dunkelfeldaufnahmen der unteren und oberen Tunneldiode in einer solchen Solarzellenstruktur. Die tensil verspannte $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht kann eindeutig als Ursache hierfür identifiziert werden. Sowohl in der unteren als auch in der oberen Tunneldiode werden die Stapelfehler in dieser fehlangepassten Schicht generiert und wandern in der darüberliegenden Teilsolarzelle. Aufnahmen der Oberfläche mit dem Nomarski-Lichtmikroskop (Abbildung 5-39) zeigen im Vergleich zur gitterangepassten Struktur eine hohe Dichte an Stapelfehlern mit einer Länge von bis zu 100 µm in Richtung der Fehlorientierung.

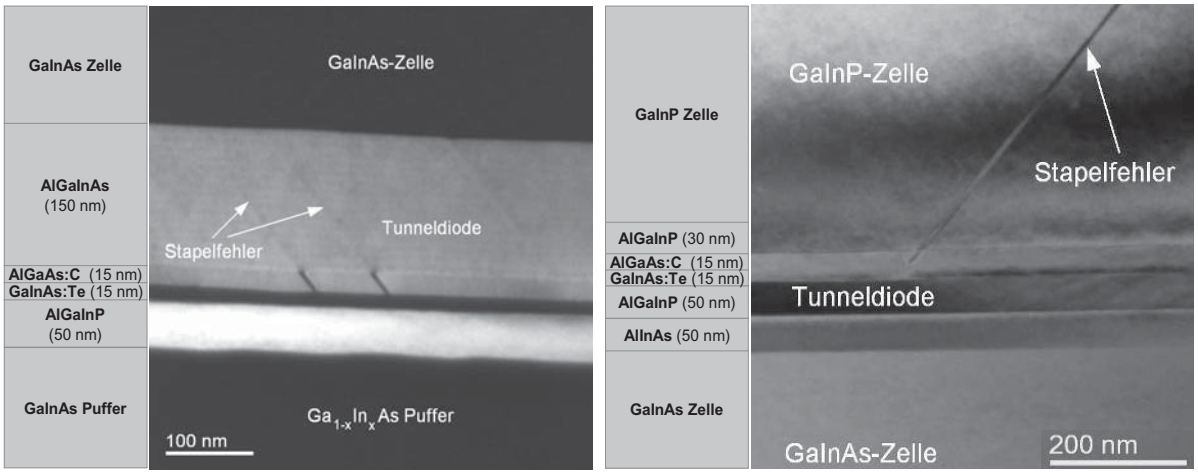


Abbildung 5-38: TEM-Dunkelfeldaufnahmen [19] der photoaktiven Bereiche einer metamorphen Tripelsolarzelle mit gitterfehlangepassten Tunneldioden. In der $Ga_{0.35}In_{0.65}P$-Oberzelle und in den Tunneldioden treten Stapelfehler mit Ursprung in den tensil verspannten Schichten auf.

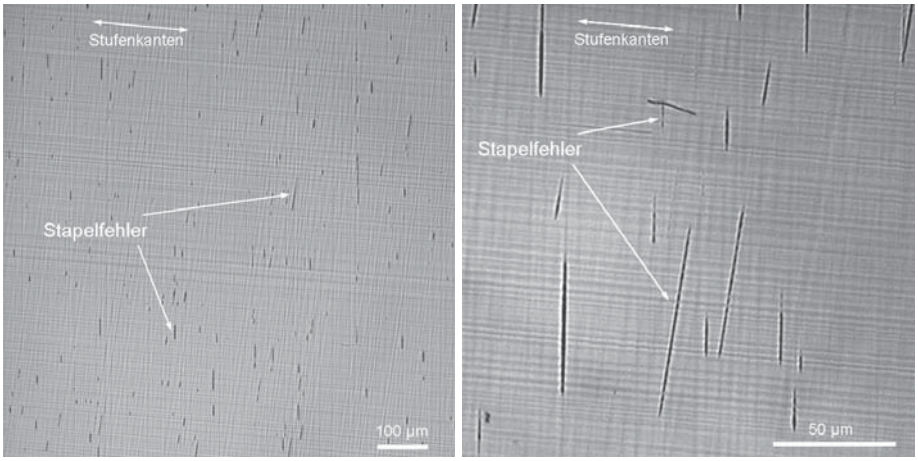


Abbildung 5-39: Lichtmikroskop-Aufnahme der Oberfläche einer metamorphen Tripelzelle mit fehlangepassten Tunneldioden. Stapelfehler erscheinen als dunkle Linienkontraste, die in Richtung der Substratfehlorientierung, senkrecht zu den Stufenkanten verlaufen.

Durch diese hohe Defektdichte reduziert sich die Quanteneffizienz der metamorphen Tripelzellstruktur (Abbildung 5-40) und mindert den Wirkungsgrad solcher Solarzellen. Allerdings erreichen Tunneldioden mit stark verspannten, hochdotierten $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$:C Schichten deutlich höhere maximale Tunnelstromdichten im Bereich von bis zu 9 A/cm² (gitterangepasste Tunneldioden 5 A/cm²). Dadurch werden insgesamt höhere Wirkungsgrade erreicht und außerdem der

Einsatz in industriellen Konzentratorsystemen mit Konzentrationsfaktoren über 500 überhaupt erst ermöglicht. Trotz der hohen Stapelfehlerdichte erreicht die Solarzelle bei etwa 640-facher Lichtkonzentration einen Wirkungsgrad von 35.2 %. Abbildung 5-41 zeigt den Anstieg des Wirkungsgrads mit der Konzentration. Über 640-facher Lichtkonzentration bricht die Tunneldiode ein. Weil die Generation von Stapelfehlern für die Solarzelle unerwünscht ist, wurden weitere Konzepte für Tunneldioden untersucht.

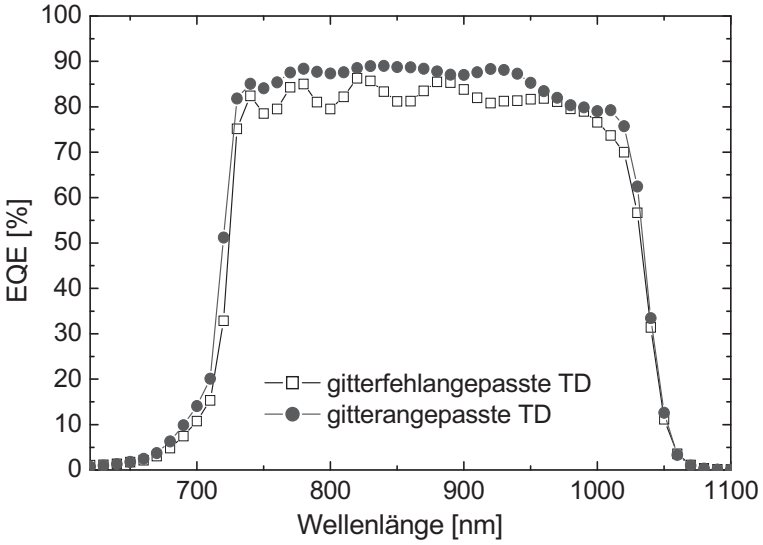


Abbildung 5-40: Externe Quanteneffizienz der $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzelle einer metamorphen Tripelsolarzelle mit der gitterangepassten $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ / $Al_{0.30}Ga_{0.53}In_{0.17}As$ bzw. der fehlangepassten $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ / $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$ Tunneldiode.

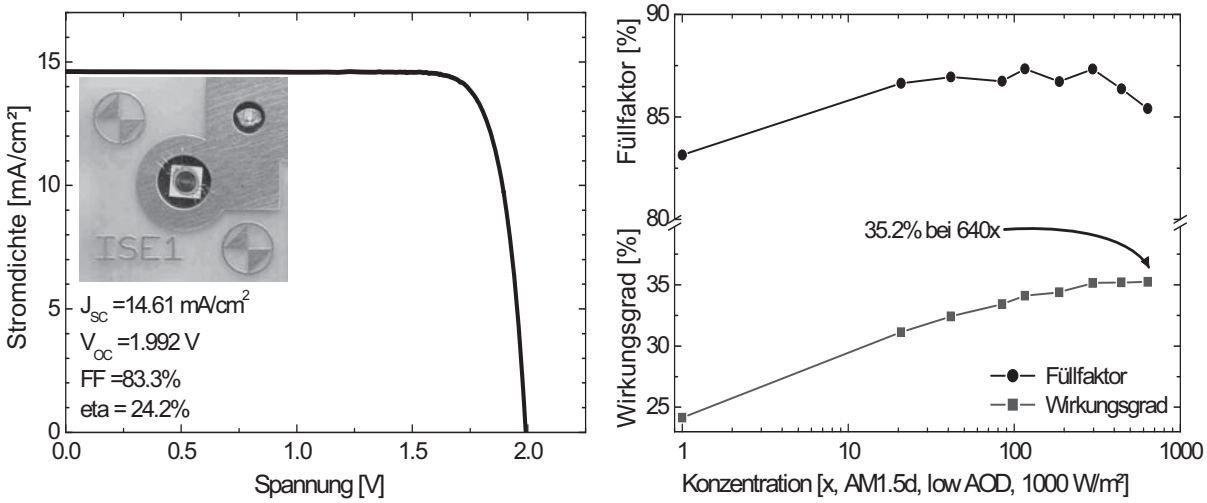


Abbildung 5-41: Links ist die I-V Kennlinie einer metamorphen Tripelsolarzelle mit verspannter $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ / $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$ Tunneldiode gezeigt. Der Wirkungsgrad und der Füllfaktor steigen zunächst mit der Lichtkonzentration an (rechts). Die Solarzelle erzielt einen maximalen Wirkungsgrad von über 35 % bei 640-facher Konzentration. Bei höheren Konzentrationen bricht die Tunneldiode ein.

5.5.3 Spannungskompensierte GaInAs/AlGaAs:C Tunneldioden

Da mit gitterfehlangepassten Tunneldiodenschichten zum einen Stapelfehler in der Struktur generiert werden und zum anderen nur Tunnelstromdichten unter 10 A/cm² erreicht werden, beschreibt dieser Abschnitt nun ein Konzept, bei dem die tensil verspannte AlGaAs:C Schicht nicht durch Zufügen von Indium an die Gitterkonstante angepasst wird, sondern die auftretende Schichtspannung durch eine entgegengerichtete Schichtspannung kompensiert wird. Ähnlich wie bei den Multi-Quantentöpfen in Abschnitt 3.6 wurde deshalb eine Folge aus einer tensil und einer kompressiv verspannten Schicht in die Tunneldiodenstruktur integriert.
Die unter der p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$:C liegende n-GaInAs:Te Tunneldiodenschicht wurde durch Erhöhen des In-Gehalts um etwa 5% kompressiv vorverspannt. Die folgende $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$:C Tunneldiodenschicht kompensiert diese Vorspannung durch ihre tensile Schichtverspannung wieder. Die Berechnung der nötigen Schichtdicken bzw. des In-Gehalts der n-$Ga_{0.78}In_{0.22}As$ Schicht kann mit den Methoden zur Spannungskompensation aus Abschnitt 3.6.2 erfolgen. Dieses Vorgehen kann die Ausbildung von Stapelfehlern in den tensil verspannten Schichten wirksam reduzieren. In Abbildung 5-42 sind zwei TEM-Querschnittsaufnahmen einer metamorphen Tripelsolarzelle mit diesem neuen Tunneldiodenkonzept gezeigt. Trotz der Spannungskompensation treten vor allem senkrecht zur Substratfehlorientierung vereinzelt Stapelfehler auf. Doch die Dichte der Defekte konnte im Vergleich zur Tripelzelle mit gitterfehlangepassten Tunneldioden deutlich reduziert werden. Auf der Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche der Solarzellenstruktur in Abbildung 5-43 können nur wenige Stapelfehler identifiziert werden. Der Großteil der Solarzelle weist keine Kristalldefekte auf. Rechts in Abbildung 5-43 ist eine TEM Aufnahme eines solchen defektfreien Bereichs gezeigt. Während die Versetzungen im metamorphen Puffer deutlich zu erkennen sind, gibt des keine Defekte im Solarzellenbereich. So ist es auch nicht verwunderlich, dass im Reflexionssignal während des Wachstums kein Unterschied zwischen Strukturen mit gitterangepassten Tunneldioden und Strukturen mit spannungskompensierten Tunneldioden gemessen wird (Abbildung 5-44).

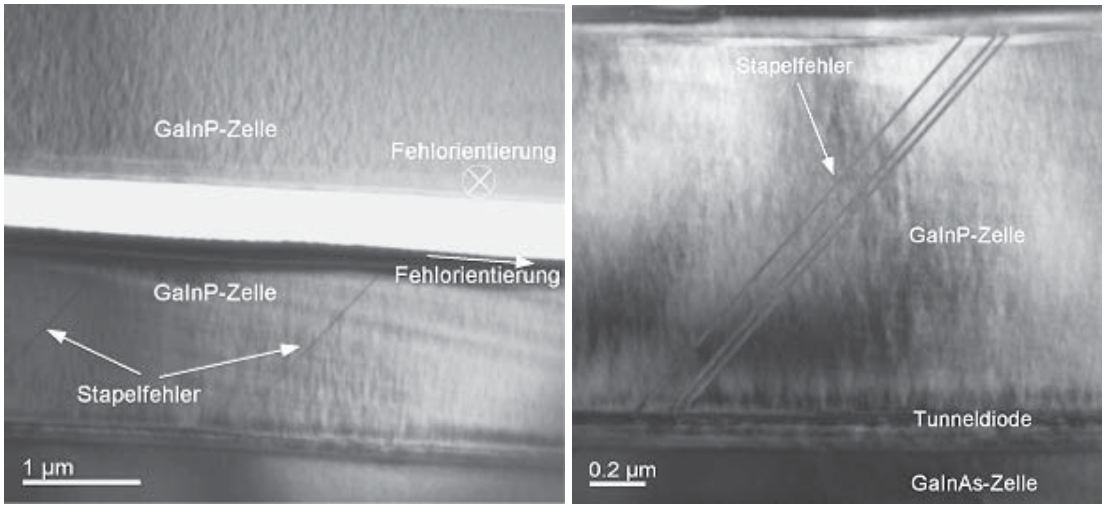


Abbildung 5-42: TEM-Hellfeldaufnahmen [19] einer metamorphen Tripelsolarzelle mit spannungskompensierten $Ga_{0.78}In_{0.22}As/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Tunneldioden. Die Querschnittsaufnahmen zeigen einige Stapelfehler in der $Ga_{0.5}In_{0.5}P$-Oberzelle. Allerdings treten diese im Gegensatz zur Zelle mit gitterfehlangepassten Tunneldioden nur senkrecht zur Substratfehlorientierung auf. Bei der unteren Tunneldiode konnten überhaupt keine Stapelfehler gefunden werden.

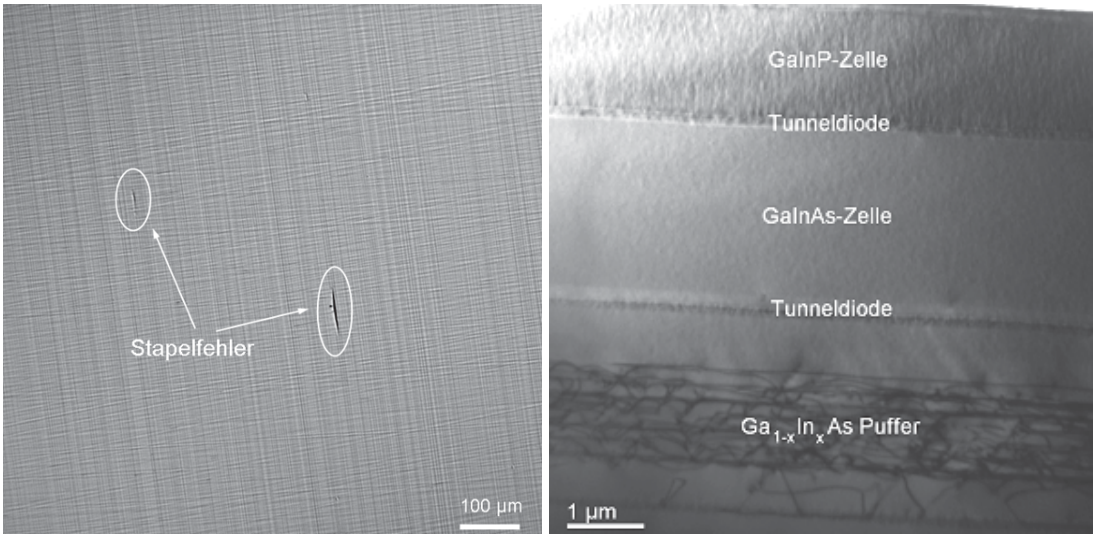


Abbildung 5-43: In der Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche der metamorphen Tripelzelle mit spannungskompensierten Tunneldioden (links) können nur vereinzelt Stapelfehler identifiziert werden. Die TEM-Hellfeldabbildung [19] der gesamten Tripelsolarzellenstruktur (rechts) zeigt exemplarisch einen defektfreien Bereich der Zelle. Nur die Fehlanpassungsversetzungen im Puffer sind deutlich zu sehen.

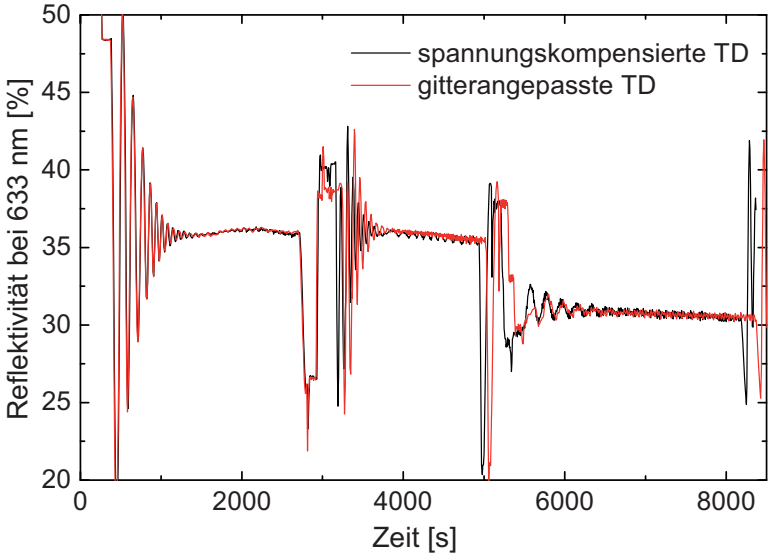


Abbildung 5-44: In-situ gemessene Reflektivität des Wafers während des Wachstums zweier metamorpher Tripelzellen mit gitterangepasster bzw. spannungskompensierter Tunneldiode. Bis auf eine leichte Verschiebung in der Zeitachse ist das Signal beider Strukturen gleich.

RSM-Analysen haben sich in dieser Arbeit zwar als wertvolle Methode zur Untersuchung der Gitteranpassung von einzelnen Halbleiterschichten, Multi-Quantentöpfen und Pufferstrukturen erwiesen. Für die spannungskompensierten Tunneldioden ist wegen der geringen Schichtdicke und der fehlenden Periodizität aber eine hochauflösende Analysemethode notwendig. Die Gruppe von Prof. Jäger an der technischen Fakultät der Uni Kiel führte deshalb mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) eine geometrische Phasenanalyse an den beschriebenen Strukturen durch [147]. Dadurch können lokale Verzerrungsfelder in den dünnen Tunneldioden sichtbar gemacht werden. Abbildung 5-45 zeigt das durch Filterung mit dem (004)-Reflex berechnete Phasenbild. Die eingezeichneten Schnitte wurden zur Berechnung der Schichtverspannung genutzt. Die Phasenverschiebungen in der n-$Ga_{0.78}In_{0.22}As$ Schicht und

der p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht haben unterschiedliches Vorzeichen und zeigen an, dass die Schichten einen größeren bzw. kleineren (004)-Netzebenenabstand besitzen als die unverspannte n-$Al_{0.25}Ga_{0.25}In_{0.5}P$ Schicht. Aus der Steigungen der Phasen ergibt sich, dass die n-GaInAs Schicht um ε = 1.73 % kompressiv verzerrt ist und die p-AlGaAs Schicht um ε = -1.18 % tensil verzerrt. Die Spannungskompensation hatte die etwa gleich große aber entgegengerichtete Verspannung der beiden Schichten zum Ziel. Das Aufbauen einer Schichtverspannung und die daraus resultierende Bildung von Stapelfehlern kann so gezielt unterdrückt werden. In einem weiteren Versuch wurde die stärkere Vorverspannung durch eine n-$Ga_{0.76}In_{0.24}As$ Schicht mit noch mehr In untersucht. Abbildung 5-50 zeigt die Dunkelströme von $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzellen mit verschiedenen spannungskompensierten Tunneldioden. In Abbildung 5-51 sind die zugehörigen Hellkennlinien aufgetragen. Durch stärkere Vorspannung steigt der Dunkelstrom der Zelle an und die Offene Klemmspannung wird kleiner. Aus der geometrischen Phasenanalyse ist bekannt, dass die $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ durch die $Ga_{0.78}In_{0.22}As$ Schicht mit 22% Indium bereits überkompensiert wird. Die noch stärkere Vorspannung des $Ga_{0.76}In_{0.24}As$ mit 24% In überkompensiert die tensile Verspannung durch die $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht so stark dass die Defektdichte im Kristall wieder ansteigt. Ein optimales Ergebnis sollte für $Ga_{1-x}In_xAs$ mit 20 bis 21% Indium erreicht werden.

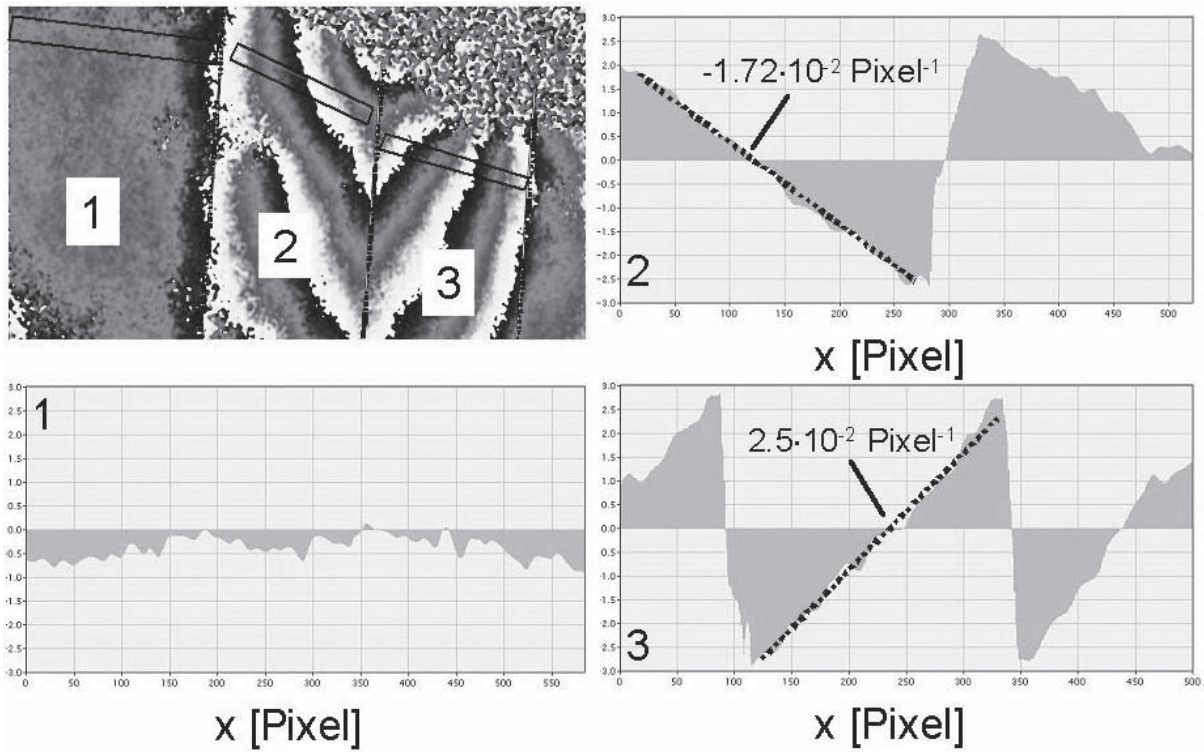


Abbildung 5-45: Geometrische Phasenanalyse [19, 23] der HRTEM-Abbildung im (004) Reflex von Schichten der oberen Tunneldiode. Der Netzebenenabstand der n-$Al_{0.25}Ga_{0.25}In_{0.5}P$ Schicht (1) dient als Referenz für die Phasenanalyse. Aus der Steigung der Phase in der $Ga_{0.78}In_{0.22}As$ (2) bzw. der $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht (3) lässt sich die Schichtverzerrungen bestimmen. Die $Ga_{0.78}In_{0.22}As$ Schicht besitzt einen größeren und die $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht einen kleineren Netzebenenabstand als die Referenzschicht (1).

Mit spannungskompensierten Tunneldioden ist die Quanteneffizienz der metamorphen Tripelzelle aufgrund der geringen induzierten Defektdichte dieser Strukturen vergleichbar mit der Quanteneffizienz einer Zelle mit gitterangepassten Tunneldioden. Abbildung 5-46 vergleicht die Quanteneffizienzen der oberen und mittleren Teilzellen beider Strukturen. Allerdings erreichen Solarzellen mit spannungskompensierten bzw. gitterangepassten Tunneldioden etwa 10%

höhere Offene Klemmspannungen als Zellen mit fehlangepassten Tunneldioden. Unter einer Sonne werden mit spannungskompensierten Strukturen so Wirkungsgrade um 27% erreicht (Abbildung 5-47). Diese neu entwickelten Tunneldiodenstrukturen besitzen außerdem eine hohe maximale Tunnelstromdichte über 27 A/cm² und ermöglichen nun erstmals den Betrieb metamorpher Tripelzellen bei hohen Konzentrationen bis über 1700x. Abbildung 5-48 zeigt den Anstieg des Füllfaktors und des Wirkungsgrads mit der Konzentration. Der Kurzschlussstrom steigt linear mit der Konzentration an und die Offene Klemmspannung logarithmisch. Bei 1700-facher Konzentration können über 37% Wirkungsgrad erreicht werden.

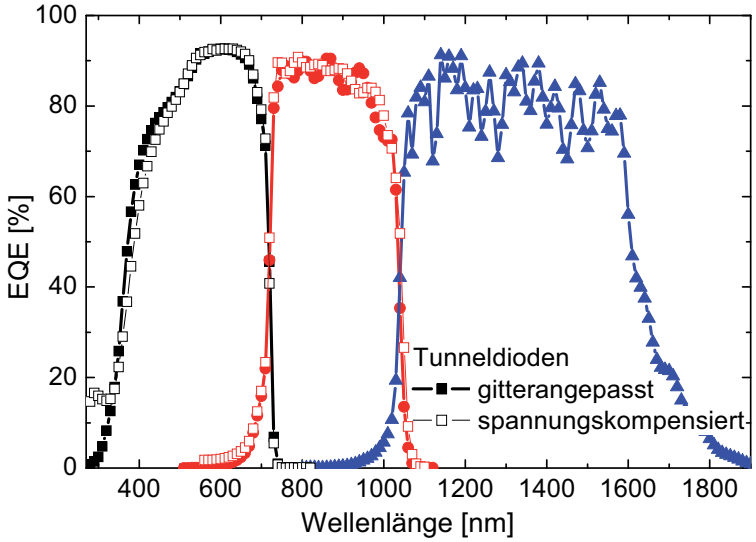


Abbildung 5-46: Externe Quanteneffizienz der Teilzellen einer metamorphen Tripelzelle mit gitterangepassten Tunneldioden (volle Symbole) und spannungskompensierten Tunneldioden (offene Symbole). Die EQEs der Teilzellen der verschiedenen Strukturen sind nahezu gleich.

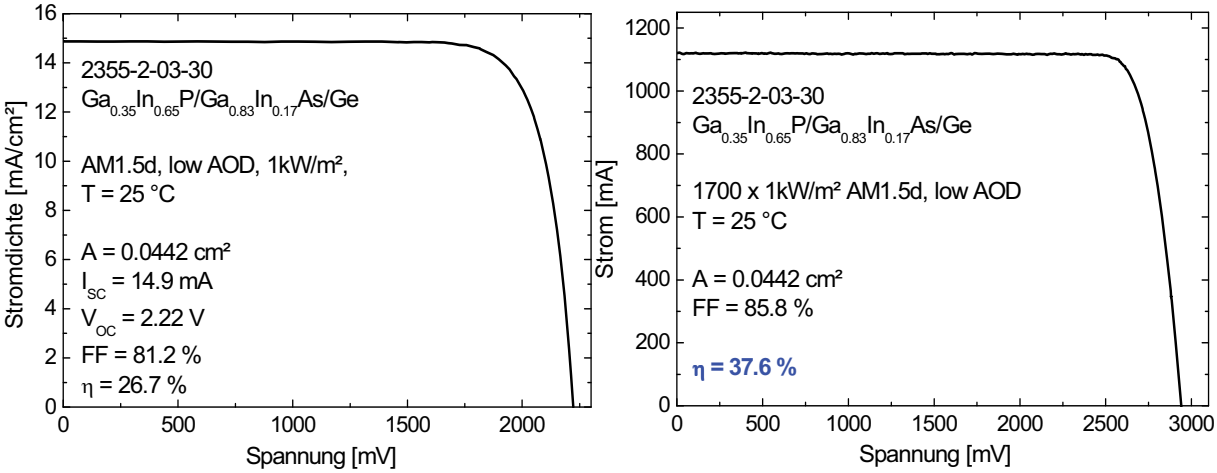


Abbildung 5-47: I-V Kennlinien einer metamorphen Tripelsolarzelle mit spannungskompensierten Tunneldioden bei Beleuchtung mit dem AM1.5d Spektrum unter 1-facher (links) und 1700-facher Konzentration (rechts).

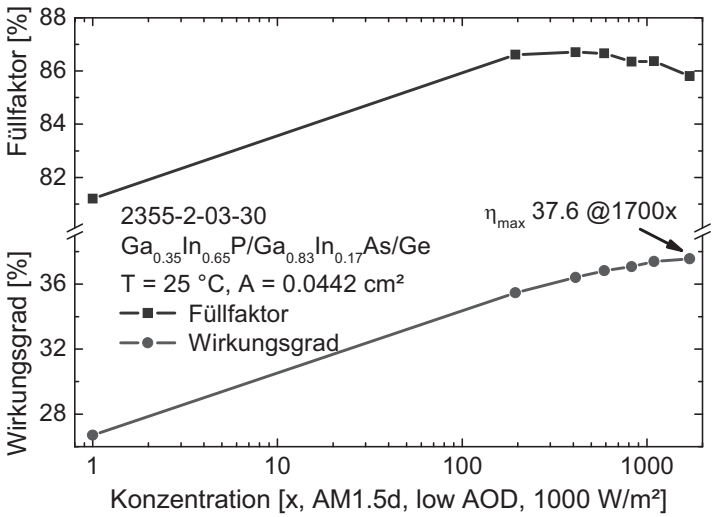


Abbildung 5-48: Anstieg des Füllfaktors und des Wirkungsgrades einer metamorphen Tripelsolarzelle mit spannungskompensierten Tunneldioden unter Konzentration. Bei 1700-facher Konzentration ist die maximale Einstrahlungsintensität des Messplatzes erreicht.

Das Konzept der Spannungskompensation für Tunneldioden in metamorphen Tripelsolarzellen bietet weitere Optimierungsansätze. Durch den von 17 auf 22% erhöhten In-Gehalt der n-$Ga_{0.78}In_{0.22}As$ Schicht der Tunneldiode wird die Bandlücke von 1.18 auf 1.11 eV gesenkt. Die spannungskompensierte Tunneldiode ist also weniger transparent als die gitterangepasste Struktur. Um die Transparenz zu erhöhen kann beispielsweise $Ga_{0.45}In_{0.55}P$:Te anstelle von $Ga_{0.78}In_{0.22}As$:Te in der Tunneldiode verwendet werden. Diese Schicht ist im Vergleich zur $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Mittelzelle ebenfalls kompressiv vorgespannt. Mit $Ga_{0.45}In_{0.55}P$ steigt die Defektdichte in der Solarzellenstruktur allerdings stark an. Dies ist bereits während des Wachstums an der stark abfallenden Reflektivität der Struktur zu sehen (Abbildung 5-49). Der Dunkelstrom einer metamorphen $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzelle steigt um mehr als zwei Größenordnungen an (Abbildung 5-50), was sich dann auch stark auf die Hellkennlinie der Solarzelle auswirkt (Abbildung 5-51).

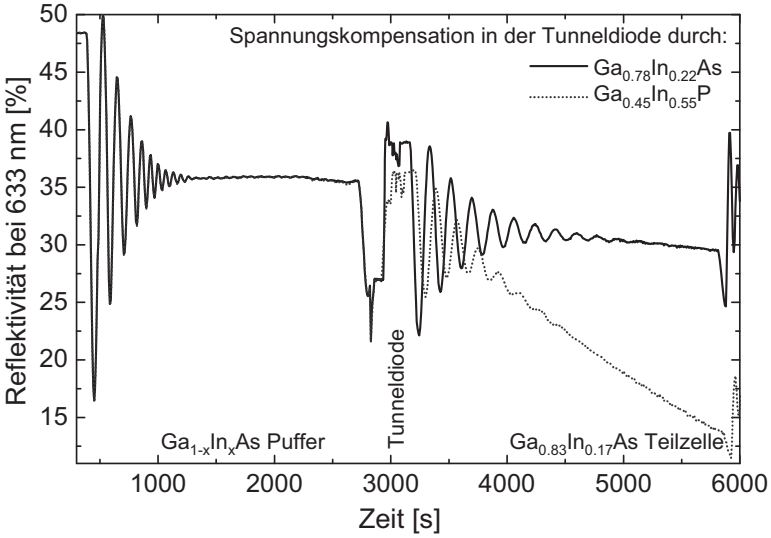


Abbildung 5-49: In-situ gemessene Reflektivität des Wafers bei 633 nm während des Wachstums zweier metamorpher $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzellen mit Spannungskompensation der $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$:C Tunneldiodenschicht durch $Ga_{0.78}In_{0.22}As$ (durchgezogen) bzw. $Ga_{0.45}In_{0.55}P$ (gepunktet).

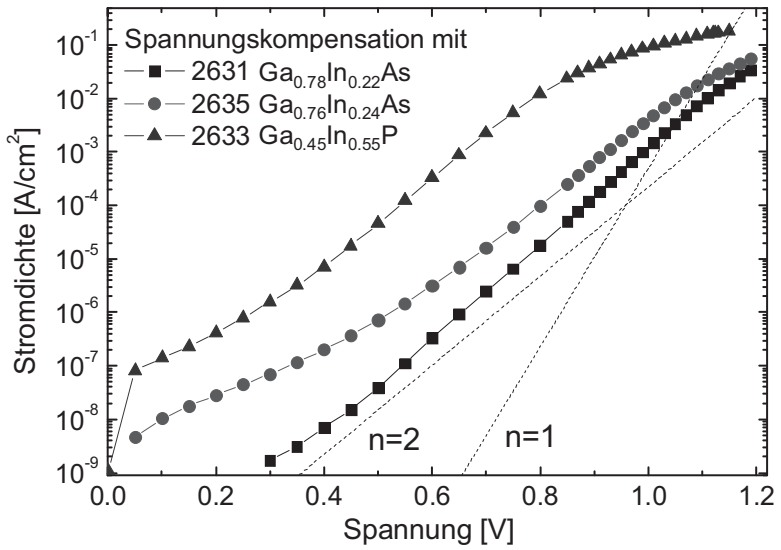


Abbildung 5-50: Dunkelströme verschiedener metamorpher $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzellen. Bei geringer kompressiver Vorspannung der Tunneldiode durch $Ga_{0.78}In_{0.22}As$ ist der Dunkelstrom am kleinsten. Durch stärkeres Vorspannen mit $Ga_{0.76}In_{0.24}As$ steigt der Dunkelstrom deutlich an. Durch Vorspannen mit $Ga_{0.45}In_{0.55}P$ steigt der Dunkelstrom sogar um zwei Größenordnungen.

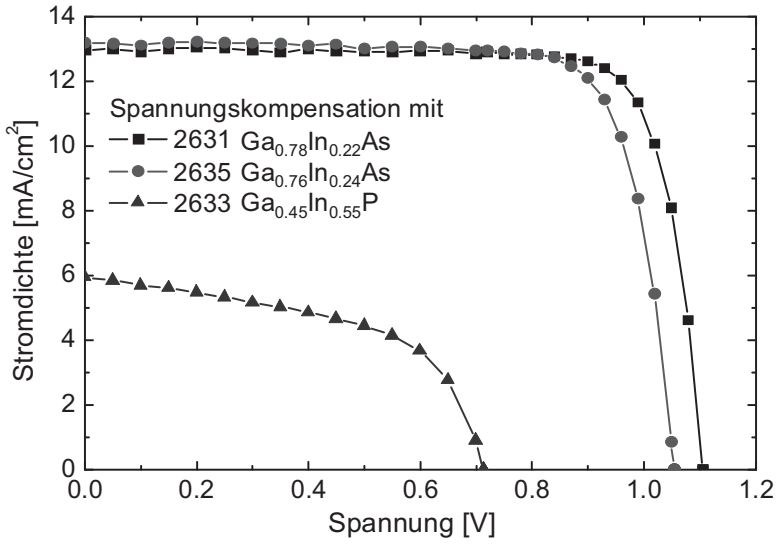


Abbildung 5-51: Hellkennlinien verschiedener metamorpher $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzellen. Bei geringer kompressiver Vorspannung der Tunneldiode durch $Ga_{0.78}In_{0.22}As$ wird eine Offene Klemmspannung von über 1.1 V erreicht. Durch stärkeres Vorspannen mit $Ga_{0.76}In_{0.24}As$ sinkt die Spannung wegen stärkerer Rekombination an Defekten. Durch Vorspannen mit $Ga_{0.45}In_{0.55}P$ degeneriert die Kennlinie der Solarzelle aufgrund des hohen Dunkelstroms vollständig.

Die Kompensation der tensilen Verspannung der $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht kann anstatt mit der GaInAs Tunneldiodenschicht auch mit der AlGaInP (obere Tunneldiode) bzw. AlGaInAs (untere Tunneldiode) Barrierenschicht erfolgen. Dabei wurde der Indium-Gehalt der Barriere um etwa 5% erhöht, aber die dadurch verringerte Bandlücke durch einen um 5% höheren Al-Gehalt wieder ausgeglichen. Diese Tunneldiodenstruktur sollte also transparenter sein, als die Referenzstruktur mit Spannungskompensation zwischen $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ und $Ga_{0.78}In_{0.22}As$. Im Vergleich der Quanteneffizienzen in Abbildung 5-52 ist allerdings kein Unterschied zu erkennen. Die in-situ Reflektivitätsmessung in Abbildung 5-53 belegt, dass die Oberfläche im Gegensatz zu den Versuchen mit $Ga_{0.45}In_{0.55}P$ nicht rau wird, was mit den hohen gemessenen Quanten-

effizienzen übereinstimmt. Allerdings erreichen metamorphe Tripelsolarzellen mit diesen Tunneldiodenstrukturen nur maximale Tunnelstromdichten im Bereich von 3 A/cm², was den Betrieb bis knapp 200 x AM1.5d ermöglicht. Die höhere Bandlücke der gitterangepassten n-$Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Tunneldiodenschicht bei der Spannungskompensation mit der Barriere erhöht die Transparenz der Tunneldiode also kaum und reduziert den maximalen Tunnelstrom.

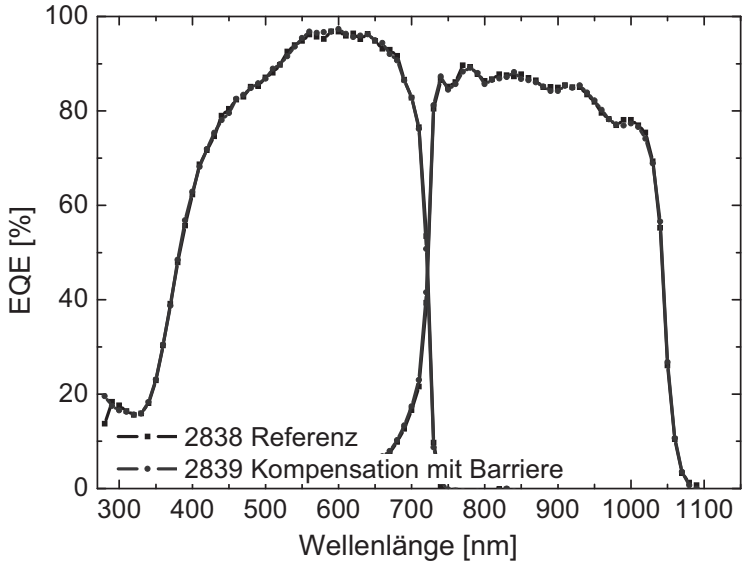


Abbildung 5-52: Vergleich der Externen Quanteneffizienz der $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ und $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzelle in zwei metamorphen Tripelzellen mit spannungskompensierten Tunneldioden. Bei der Referenz erfolgte die Spannungskompensation zwischen den beiden Tunneldiodenschichten aus $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ und $Ga_{0.78}In_{0.22}As$, bei der neuen Struktur zwischen der $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Tunneldiodenschicht und der $Al_{0.55}Ga_{0.25}In_{0.3}P$ Barriereschicht.

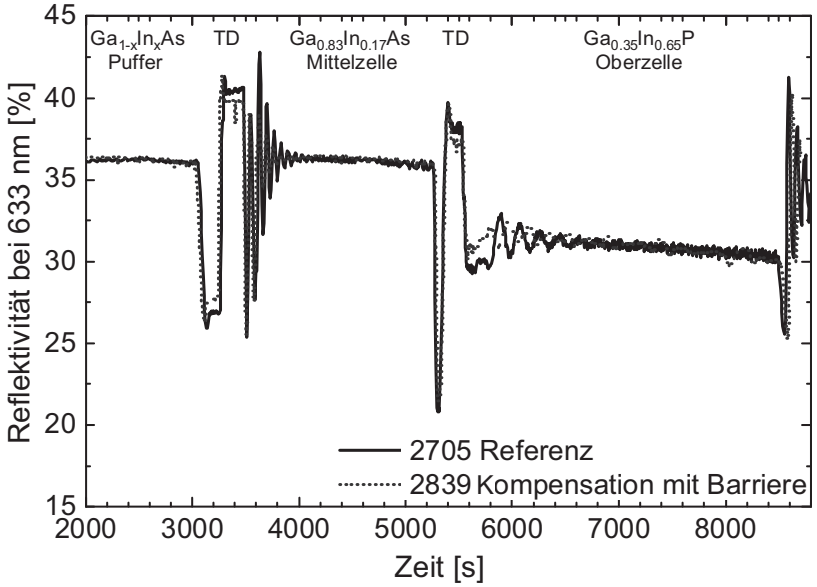


Abbildung 5-53: In-situ gemessene Reflektivität bei 633 nm während des Wachstums zweier metamorpher Tripelsolarzellen mit Spannungskompensation zwischen den Tunneldiodenschichten ($Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Ga_{0.78}In_{0.22}As$, Referenz) bzw. der p- $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Schicht und der p-$Al_{0.55}Ga_{0.25}In_{0.3}P$ Barriere.

Die Methode der Spannungskompensation in Tunneldioden [148] ermöglicht also eine ganze Reihe neuer Ansätze zum Design von Tunneldioden, nicht nur für Mehrfachsolarzellen. Eine Vielzahl neuer Materialien, deren Gitterkonstante nicht zum Rest der Struktur passt, kann zum Einsatz kommen. So sind beispielsweise Materialien mit geringer indirekter aber hoher direkter Bandlücke als p-Tunneldiodenschicht denkbar (z.B. AlP oder AlSb, siehe Abbildung 1-2), aber auch Materialkombinationen mit stark gestuftem oder sogar gebrochenem Halbleiterübergang aus Antimoniden bzw. Nitriden [149]. Überlegungen zur Spannungskompensation werden bei der Weiterentwicklung der Tunneldiode für Mehrfachsolarzellen eine große Rolle spielen.

5.5.4 Tunneldioden mit AlGaAsSb

Wie in Abschnitt 4.4.4 erläutert kann die Reduzierung der Gitterkonstanten von AlGaAs nicht nur durch den Einbau von Indium, sondern auch durch Antimon erreicht werden. AlGaAsSb hat gegenüber AlGaInAs den Vorteil, dass es mit CBr_4 aktiv p-dotiert werden kann. Nachdem in Abschnitt 4.4.4 die Epitaxie von AlGaAsSb Schichten mit Dotierungen im Bereich von 10^{20} cm^{-3} erfolgreich entwickelt wurde, konnte dieses Material auch in Tripelsolarzellen eingesetzt werden. Sowohl $GaAs_{0.55}Sb_{0.45}/Ga_{0.83}In_{0.17}As$ als auch $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}/Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Tunneldioden mit $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Oberzelle führten zu maximalen Tunnelstromdichten von über 100 A/cm². Die $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$ Schicht wurde schließlich auch in beiden Tunneldioden einer metamorphen Tripelsolarzelle getestet. Abbildung 5-54 zeigt die gemessenen Reflektionsdaten während des Wachstums. Gitterangepasste Tunneldioden mit $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$ erreichen in den $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzellen sogar besser reflektierende, als eine Referenzstruktur mit spannungskompensierten Tunneldioden.

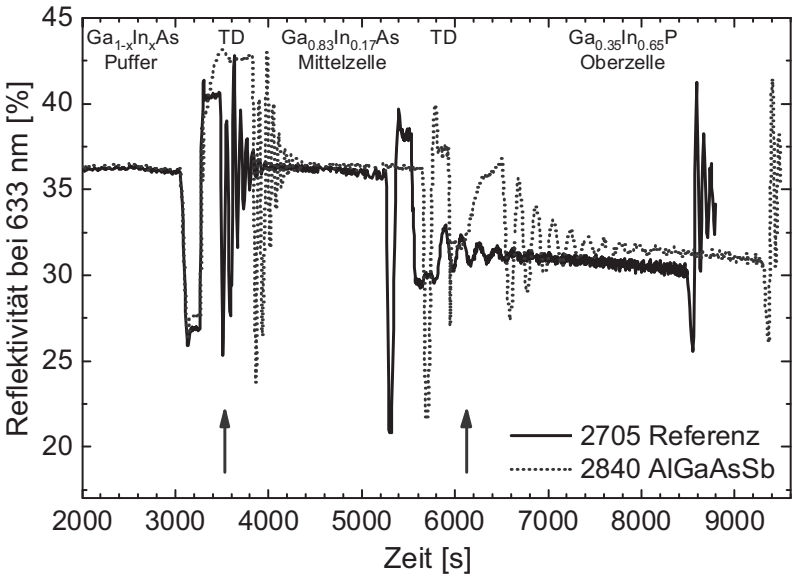


Abbildung 5-54 In-situ gemessene Reflektivität während des Wachstums zweier metamorpher Tripelsolarzellen mit Spannungskompensation in der Tunneldiode (Referenz) und mit $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$ Schicht in der Tunneldiode. Die Signale sind aufgrund der längeren Wachstumszeiten für $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$ (Pfeile) in der Zeitachse verschoben.

Die gemessenen Quanteneffizienzen in Abbildung 5-55 unterscheiden sich aber kaum, da die Absorption im Wesentlichen durch die n-$Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Schicht der Tunneldiode mit einer Bandlücke kleiner 1.2 eV verursacht wird. Die $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$ Schicht besitzt eine Bandlücke von etwa 1.3 eV. Während die Referenzstruktur maximale Tunnnelstromdichten über 12 A/cm² erreicht, besitzt die $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$/ $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Tunneldiode nur Tunnelstromdichten im

Bereich von 5 A/cm². Das entspricht etwa den Werten mit den durch Indium gitterangepassten Tunneldioden aus Abschnitt 5.5.1. Da die obere Tunneldiode mit $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$ in den vorausgegangenen Experimenten mit $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzelle deutlich höhere Tunnelstromdichten über 100 A/cm² aufweist, kann die niedrige Tunnelstromdichte der Strukturen in der Tripelzelle der unteren Tunneldiode zugeordnet werden. Entweder ist die Verwendung einer p-AlGaInAs Barrierenschicht (untere Tunneldiode) in Kombination mit AlGaAsSb schlechter als eine AlGaInP Schicht (obere Tunneldiode) oder die untere Tunneldiode mit $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$ degeneriert durch die thermische Last des restlichen Zellwachstums. Genauere Untersuchungen hierzu sind notwendig.

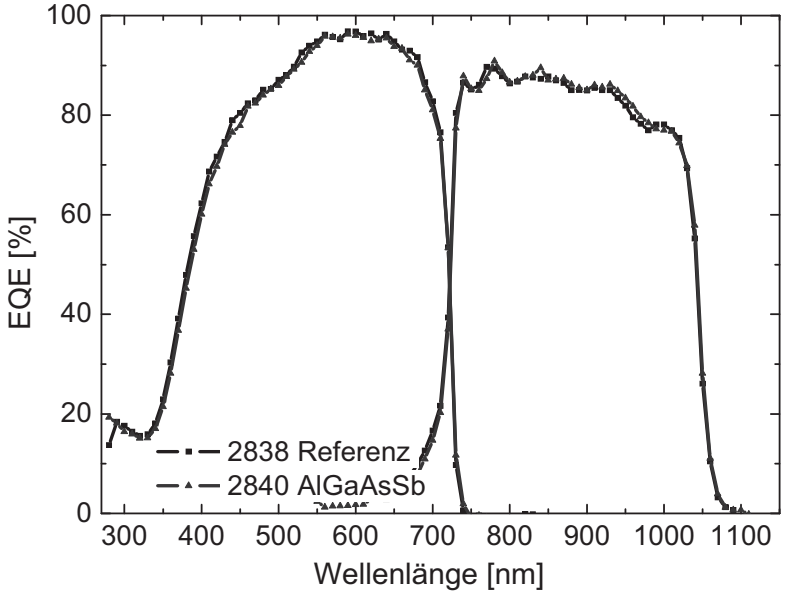


Abbildung 5-55: Externe Quanteneffizienz der Ober- und Mittelzelle zweier metamorpher Tripelsolarzellen mit Spannungskompensation in der Tunneldiode (Referenz) und mit $Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$ Schicht in der Tunneldiode.

5.6 Ergebnisse zur Rekordsolarzelle

Mit der metamorphen Tripelsolarzelle wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Wirkungsgrad Weltrekord aufgestellt. Durch die Kombination von $Ga_{0.35}In_{0.65}P$, $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und Ge mit Bandlücken von 1.67, 1.18 und 0.66 eV erreicht die metamorphe Struktur die nahezu ideale Bandlückenkombination für das terrestrische AM1.5d Spektrum. Die Gitterfehlanpassung zum Ge-Substrat wurde mit einem gestuften GaInAs Puffer überbrückt. Dabei wurde der Indium Gehalt in 7 Stufen von 1% auf 17% erhöht. Eine zusätzliche Schicht mit erhöhtem In-Gehalt relaxiert den Puffer zu etwa 85% und führt zu Defektdichten kleiner 10^6 cm^{-3}. Dies ist essentiell für eine geringe Shockley-Read-Hall Rekombination. Als Interzellkontakt kommen die spannungskompensierten Tunneldiodenstrukturen aus Abschnitt 5.5.3 zum Einsatz, die maximale Tunnelstromdichten bis zu 30 A/cm² (~2000 x AM1.5d) besitzen.
Die Epitaxie der Zellstruktur wurde zu verschiedenen Zelldesigns mit unterschiedlicher Zellgröße und Vorderseitenkontakten weiterverarbeitet. Dadurch werden die Zellen an unterschiedliche Konzentrationen und Beleuchtungsverhältnisse angepasst. Alle Zellen wurden mit einer zweilagigen MgF_2/Ta_2O_5 Antireflexschicht versehen. Die Ergebnisse der spektrometrischen Charakterisierung [150] in Abbildung 5-56 veranschaulichen, dass die Struktur unter dem AM1.5d ASTM G173-03 Spektrum seht gut stromangepasst ist [137]. Jede Teilzelle generiert etwa dieselbe Stromdichte von 17 mA/cm². Die Metrik in Abbildung 5-56 zeigt verschiedene I-V

Parameter bei einer Sonne aufgetragen gegenüber dem Parameter z, welcher das Verhältnis der Bestrahlungsstärke der Oberzelle zur Bestrahlungsstärke der Mittelzelle unter dem AM1.5d ASTM G173-03 Spektrum bezeichnet [150]. Ein noch höherer Wirkungsgrad wird also für etwas rotere Spektren erreicht, weil die $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Teilzelle in der vorliegenden Konfiguration etwa 5% mehr Strom generiert als die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzelle. Im Vergleich zur gitterangepassten Struktur wird vor allem auch der Strom der Ge-Teilzelle besser genutzt. Unter einer Sonne (1 kW/m², AM1.5d ASTM G173-03) erreicht die Tripelzelle eine Stromdichte von J_{SC} = 16.4 mA/cm², eine Offene Klemmspannung von V_{OC} = 2282 mV, einen Füllfaktor von FF = 84.3% und einen Wirkungsgrad von 31.6%.

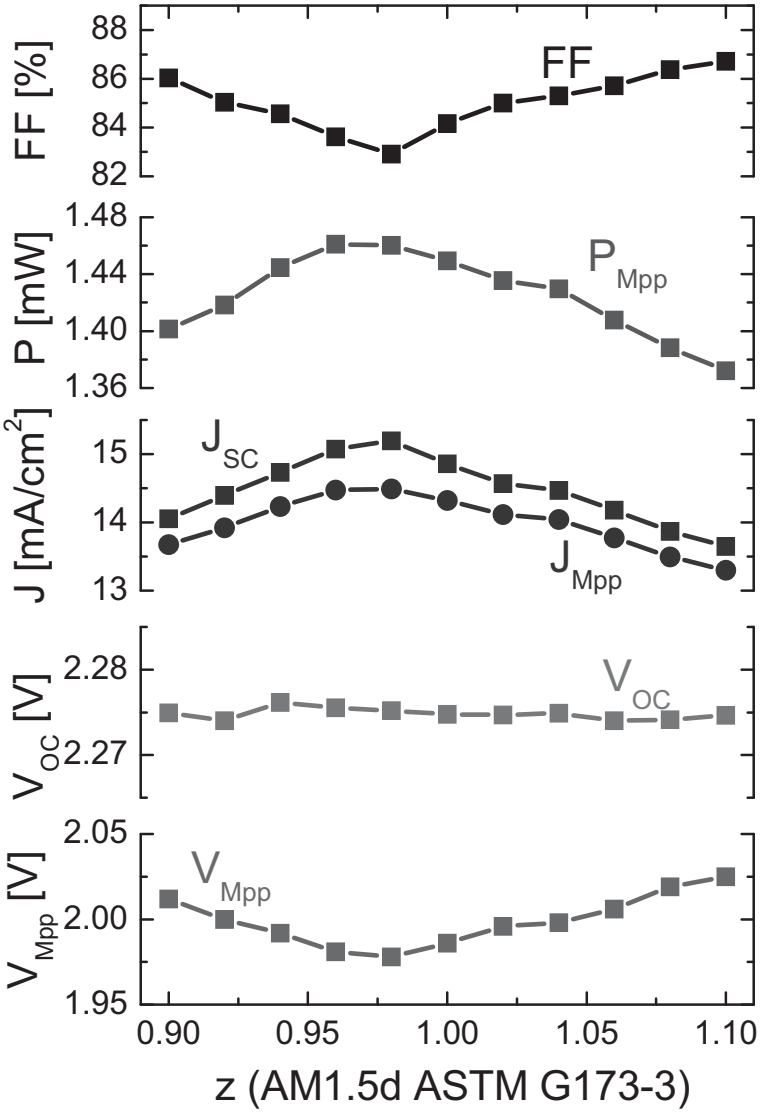


Abbildung 5-56: Spektralmetrik der metamorphen Tripelsolarzelle mit 41.1% Wirkungsgrad. Aufgetragen sind der Füllfaktor, die maximale Ausgangsleistung, die Kurzschlussstromdichte und die Offene Klemmspannung gegenüber Parameter z (siehe Text). Zusätzlich ist der Verlauf der Ströme J_{Mpp} und Spannungen V_{Mpp} im Arbeitspunkt maximaler Leistung gezeigt.

Der Vorderseitenkontakt wurde in einer Netzwerksimulation speziell für Konzentrationsfaktoren um 500 optimiert [61] und ist als Einblendung in Abbildung 5-57 gezeigt. Unter Konzentration steigen V_{OC} und FF logarithmisch an. Abbildung 5-57 illustriert den daraus resultierenden starken Anstieg im Wirkungsgrad und das breite Maximum zwischen 100 und 1000-facher Konzentration, mit dem Maximum von 41.1% bei 454 Sonnen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie

unter Konzentration ist in Abbildung 5-58 gezeigt. Bei Beleuchtungsintensitäten über 1000 Sonnen fällt der Füllfaktor aufgrund des Serienwiderstands schließlich stark ab. Dennoch erzielt diese Tripelzellstruktur auch bei sehr hohen Konzentrationen noch Wirkungsgrade von mehr als 40%. Die neuen Tunneldioden für hohe Stromdichten ermöglichen 40.4% Wirkungsgrad bei 879-facher Konzentration. Die gleiche Struktur mit anderer Vorderseitenmetallisierung erzielt bei 1700-facher Konzentration Wirkungsgrade von 37.6%.

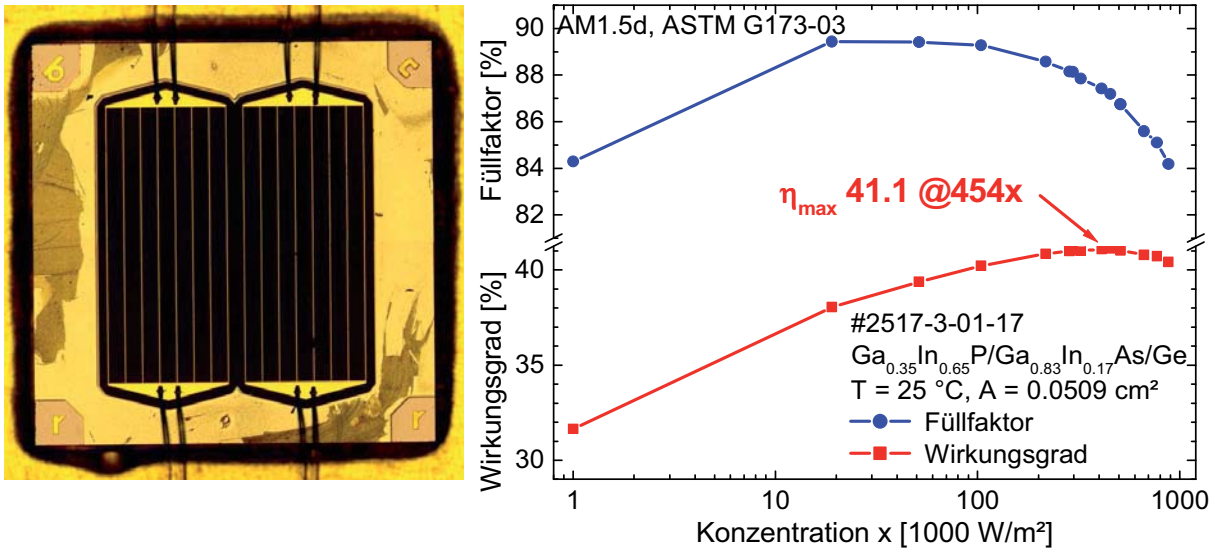


Abbildung 5-57: Wirkungsgrad- und Füllfaktorverlauf der aktuell besten Tripelsolarzelle. Die Solarzelle erreicht einen Wirkungsgrad von 41.1 % bei 454-facher Lichtkonzentration. Zwischen 100- und fast 1000-facher Lichtkonzentration erzielt die Solarzelle immer noch einen Wirkungsgrad von mehr als 40 %. Das Photo zeigt die Rekordsolarzelle mit einem Vorderseitenkontakt, optimiert für 500-fache Konzentration.

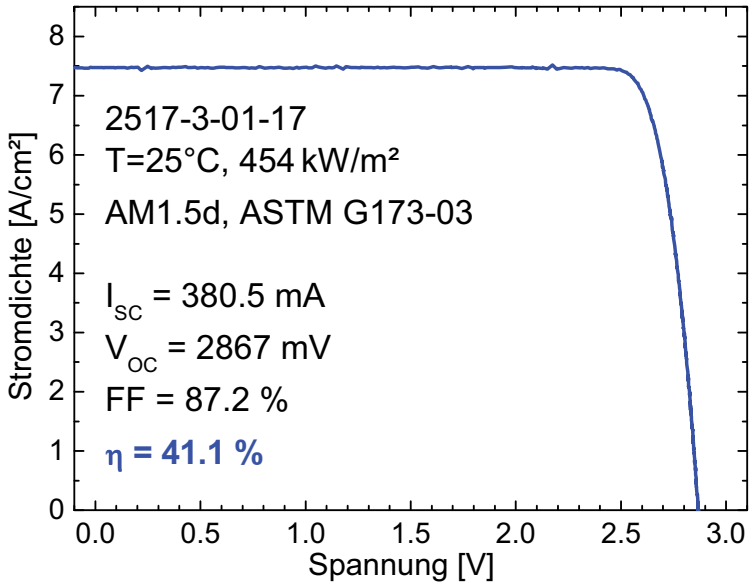


Abbildung 5-58: I-V-Kennlinie der Rekordzelle. Die Solarzelle besitzt eine offene Klemmspannung von fast 2900 mV und einen Kurzschlussstrom von über 380 mA bei 454-facher Lichtkonzentration.

5.7 Zusammenfassung zur Tripelsolarzelle

Dieser Abschnitt zur Tripelsolarzelle fasst die Ergebnisse für zwei unterschiedliche Solarzellenstrukturen zusammen. Zunächst wurden die Erkenntnisse und Resultate aus der Optimierung der Einfachsolarzelle aus GaAs und der Teilsolarzelle aus GaInP mit den Untersuchungsergebnissen zur Herstellung transparenter Tunneldioden mit hohen Tunnelstromdichten dazu genutzt, eine zu Germanium gitterangepasste Tripelsolarzelle aus $Ga_{0.5}In_{0.5}P$, $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ und Ge herzustellen. Durch Abstimmung der einzelnen Teilzellen und Tunneldioden konnte ein Wirkungsgrad von 31.6% unter dem terrestrischen Sonnenspektrum (AM1.5g ASTM G173-03, 1000 W/m²) erreicht werden. Dies liegt sehr nahe am heutigen Rekord von 34.1% [151]. Unter 268-fach konzentriertem Sonnenlicht konnte der Wirkungsgrad auf 37.1% erhöht werden. Die entwickelten Tunneldiodenstrukturen ermöglichen den hocheffizienten Betrieb bei 5 000 bis 10 000-fach konzentriertem Sonnenlicht. Die Zellen werden in realen Systemen in der Regel bei maximal 1000x betrieben. Da im Brennpunkt der Konzentratoren aber auch deutlich höhere Intensitäten erreicht werden, muss die Tunneldiode dennoch diese hohen Tunnelstromdichten ermöglichen.

Durch weitere Stromanpassung der Teilzellen, z.B. durch Einsatz von ungeordnetem $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ kann der Wirkungsgrad noch weiter gesteigert werden. Allerdings ist die Bandlückenkombination dieses gitterangepassten Konzepts nicht optimal an das terrestrische Sonnenspektrum angepasst. Theoretische Untersuchungen belegen, dass eine Bandlückenkombination von 1.74, 1.17 und 0.70 eV für das AM1.5d Spektrum optimal wäre. Deshalb wurden in dieser Arbeit metamorphe Tripelsolarzellen aus $Ga_{0.35}In_{0.65}P$, $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und Ge mit Bandlücken von 1.67, 1.18 und 0.66 eV entwickelt. Diese Struktur kann etwa 97% des theoretischen Maximums erreichen. Allerdings können zwar die $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ und $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Teilzelle gitterangepasst zueinander abgeschieden werden, aber es entsteht eine Fehlanpassung von 1.1% zum Ge-Substrat. Zur Überwindung des Unterschiedes in der Gitterkonstante wurden verschiedene Pufferstrukturen untersucht und miteinander verglichen. Gestufte Puffer aus $Ga_{1-x}In_xAs$ wurden genauer charakterisiert und weiterentwickelt. Diese Strukturen bilden die Basis für geringe Versetzungsdichten in den optisch aktiven Schichten. Durch übergeschossene Schichten mit zu hohem In-Gehalt konnte die Relaxation des Puffers auf bis zu 93% gesteigert werden. Zusätzliche GaInNAs Schichten ermöglichen aufgrund ihrer Härte das Abbiegen von generierten Fadenversetzungen, bevor diese weiter in die Solarzellenstruktur wandern. Schließlich kann die Absorption des Puffers reduziert werden, indem die obersten GaInAs Schichten durch AlGaInAs Schichten mit höherer Bandlücke ersetzt werden.

Für metamorphe Mehrfachsolarzellen müssen auch die Tunneldiodenschichten angepasst werden. Durch intrinsischen Kohlenstoffeinbau in $Al_xGa_{0.83-x}In_{0.17}As$ werden die erforderlichen hohen Dotierungen nicht erreicht, weshalb die Solarzellen nur bis etwa 300-fache Konzentration des Sonnenlichts betrieben werden können. Mit CBr_4 wurden die angestrebten Dotierungen über 10^{20} cm^{-3} erreicht, aber Stapelfehler wandern in die darüberliegenden Teilzellen und degradieren diese. Deshalb wurden zwei neuartige Tunneldiodenkonzepte erprobt. Zum einen wurde die Gitterkonstante von AlGaAs durch Beimengen von Antimon anstelle von Indium angepasst. In AlGaAsSb wurden die erforderlichen hohen Dotierungen erreicht und somit gitterangepasste Tunneldioden mit Stromdichten über 100 A/cm² realisiert. Zum anderen kann durch Spannungskompensation die Generation von Versetzungen vermieden werden. Mit spannungskompensierten Tunneldioden und einer nur 85% relaxierten Pufferschicht konnte mit einer metamorphen Tripelsolarzelle aus $Ga_{0.35}In_{0.65}P$, $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und Ge ein neuer Rekordwirkungsgrad von 41.1% bei 454-fach konzentriertem Sonnenlicht erreicht werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit, hocheffiziente III-V Mehrfachsolarzellen mit Wirkungsgraden über 40% für terrestrische Konzentratorsysteme zu entwickeln, wurde durch eine metamorphe $Ga_{0.35}In_{0.65}P/Ga_{0.83}In_{0.17}As/Ge$ Zellstruktur mit einem Rekordwirkungsgrad von 41.1% erreicht.

In Mehrfachsolarzellen sind mehrere Teilsolarzellen hintereinander in Serie verschalten. Jede Teilzelle nutzt einen speziellen Teil des einfallenden Spektrums sehr effizient zur photovoltaischen Energiekonversion aus. Verluste durch Transmission von Photonen und Thermalisierung hoch angeregter Ladungsträger werden minimiert. Für eine Tripelsolarzelle unter dem terrestrischen Sonnenspektrum AM1.5d ergeben theoretische Untersuchungen mit dem Modell EtaOpt [66] eine optimale Bandlückenkombination von 1.74, 1.17 und 0.70 eV. Die gitterangepasste $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Tripelzelle mit einer Bandlückenkombination von 1.9, 1.4 und 0.66 eV schöpft das theoretische Potential einer Tripelzelle also noch nicht aus. Der strukturelle Nachteil der gitterangepassten Zellstruktur liegt vor Allem im ungenutzten Überschussstrom der Ge-Teilzelle. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit drei unterschiedliche Konzepte für Tripelsolarzellen untersucht.

- Optimierung der gitterangepassten Tripelzelle mit Teilzellen aus $Ga_{0.50}In_{0.50}P$, $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ und Ge als Referenzstruktur
- Entwicklung einer nahezu optimal an das terrestrische Sonnenspektrum angepassten metamorphen Tripelzelle mit Teilzellen aus $Ga_{0.35}In_{0.65}P$, $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und Ge. Durch die niedrigeren Bandlücken der oberen Teilzellen absorbieren diese mehr Licht. Gleichzeitig gelangt weniger Licht in die Unterzelle. Der Überschussstrom der Ge-Teilzelle wird reduziert. Dafür steigt der Strom der oberen Teilzellen
- Entwicklung von gitterangepassten $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Tripelsolarzellen mit Multi-Quantentöpfen aus $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ in der Mittelzelle. Durch die Erweiterung der Absorption der Mittelzelle ins Infrarote steigt deren Strom an und der Überschussstrom der Unterzelle reduziert sich. Die Stromanpassung von Ober-und Mittelzelle kann durch die Oberzelldicke (Transparenz) eingestellt werden.

Grundlage für die Entwicklung der verschiedenen Solarzellenkonzepte war die Optimierung der Epitaxie-Anlage bezüglich Reproduzierbarkeit und Homogenität des Kristallwachstums. Nur so konnten verlässliche Aussagen über physikalisch-chemische Prozesse des Kristallwachstums und über die Physik der untersuchten Halbleiterbauelemente gewonnen werden. Häufig auftretende pyramidenartige Defektstrukturen konnten auf Oberflächendefekte der verwendeten Ge-Substrate zurückgeführt werden.

Alle drei untersuchten Zellkonzepte erfordern die serielle Verschaltung der Teilzellen. Da Mehrfachzellen in Konzentratorsystemen mit bis zu 1000-facher Konzentration des Sonnenlichts betrieben werden, entstehen je nach Konzept Stromdichten von 14 bis 17 A/cm². Die Entwicklung von transparenten widerstandsarmen Interband-Tunneldioden erweist sich als Schlüssel für höchste Wirkungsgrade. Zum besseren Verständnis der Tunneldiode wurden verschiedene Tunnel-Modelle durch Simulationen und Experimente untersucht. Direktes Band-zu-Band Tunneln alleine kann die erreichten hohen Tunnelstromdichten von bis zu 140 A/cm² nicht erklären. Phononenunterstütztes und resonantes Tunneln über tiefe Defekte spielen vermutlich eine entscheidende Rolle. Die hohen Tunnelstromdichten konnten aber schließlich erst erreicht werden, nachdem Methoden entwickelt wurden, die p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ und n-$Ga_{0.5}In_{0.5}P$ Tunneldiodenschichten mit bis zu 3×10^{20} cm^{-3} bzw. 2×10^{19} cm^{-3} zu dotieren.

Zur Charakterisierung von Mehrfachsolarzellen wurde ein Modell für den Einfluss der Tunneldioden auf die Strom-Spannungs-Kennlinie erstellt und Methoden zur experimentellen Messung abgeleitet. Da sich in realen Konzentratorsystemen in der Regel ein lateral inhomogenes Beleuchtungsprofil ergibt, wurde dieser Fall durch Netzwerksimulation modelliert. Querleitung in der Solarzelle kann Beleuchtungsinhomogenitäten mit einer lateralen Ausdehnung von wenigen 100 µm für die untersuchten Tunneldioden ausgleichen. Für reale Solarzellensysteme mit Durchmessern von mehreren Millimetern spielt dies aber eine untergeordnete Rolle.

Das erste in dieser Arbeit untersuchte Konzept hat den Vorteil, dass durch gitterangepasstes Wachstum einer $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Mittelzelle und einer $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Oberzelle auf der Ge Unterzelle geringe Defektdichten kleiner 10^5 cm^{-2} erreichbar sind. In einer intensiven Studie wurden zunächst $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ bzw. GaAs und $Ga_{0.50}In_{0.50}P$ Solarzellen durch Iteration von Simulationen und Experimente optimiert. Dabei wurden ein verbessertes Modell für die GaAs Zelle entwickelt und Wirkungsgrade von 26.4% unter einer Sonne (1 kW/m², AM1.5g) bzw. 28.8% unter konzentriertem Sonnenlicht (193 kW/m², AM1.5d) realisiert. Dies sind die weltweit höchsten bisher erreichten Effizienzen für Solarzellen mit einem p-n-Übergang. Die Entwicklung einer Vorderseitenpassivierung aus AlInP mit hoher Bandlücke und geringer Absorption, die Optimierung der Emitter-Basis Konfiguration und eine feldunterstützte Ladungstrennung durch einen Dotiergradienten in der Basis waren hierfür entscheidend. Die Erkenntnisse aus der Entwicklung der Tunneldioden und der Teilzellen wurden in eine $Ga_{0.50}In_{0.50}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge$ Tripelzelle übertragen, die einen Wirkungsgrad von 37.1% (268 kW/m², AM1.5d) erreicht. Dank der im Rahmen der Arbeit entwickelten Tunneldioden mit hohen Tunnelstromdichten sind diese Zellen für 5 000 bis zu 10 000-fache Konzentration des Sonnenlichts geeignet.

Im zweiten untersuchten Konzept wurde versucht, mit sogenannten metamorphen Strukturen die optimale Bandlückenkombination einer Tripelsolarzelle für das terrestrische Sonnenspektrum zu realisieren. Dabei sind die einzelnen Teilsolarzellen gitterfehlangepasst zueinander. Diese Fehlanpassung muss durch spezielle Pufferstrukturen überwunden werden, damit Verspannungen und Defekte den Wirkungsgrad der Zelle nicht reduzieren.
In dieser Arbeit wurden metamorphe Tripelsolarzellen aus $Ga_{0.35}In_{0.65}P$, $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ und Ge mit Bandlücken von 1.67, 1.18 und 0.66 eV entwickelt. In diesem nahezu optimalen Fall können die $Ga_{0.35}In_{0.65}P$ Oberzelle und die $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Mittelzelle gitterangepasst zueinander abgeschieden werden. Die Gitterfehlanpassung von 1.1% zum Ge-Substrat wird in einem gestuften Puffer aus $Ga_{1-x}In_xAs$ überwunden. Durch kompressive Überspannung wird das Ausbilden eines Netzwerks aus Fehlpassungsversetzungen erleichtert. Die Schichtverspannung konnte durch diese Methode um bis zu 93% relaxiert werden. Die untersuchten Puffer lokalisieren die Versetzungen außerdem vorwiegend auf den photoelektrisch inaktiven Bereich der Struktur (Abbildung 6-1 links). So konnten in den Teilzellen Defektdichten kleiner 10^6 cm^{-3} realisiert werden. Im Rahmen der Arbeit wurden auch weiterführende Pufferkonzepte untersucht. Durch den Einbau von Schichten aus einer harten GaInNAs Legierung über dem Puffer können generierte Fadenversetzungen abgebogen werden. Dadurch wird die Defektdichte in den Teilzellen weiter reduziert. Die oberen Pufferschichten absorbieren aufgrund ihres hohen In-Gehalts bzw. ihrer kleinen Bandlücke Licht, das in der Ge-Unterzelle genutzt werden könnte. Durch den Einsatz von $Al_y(Ga_{1-x}In_x)_{1-y}As$ anstelle von $Ga_{1-x}In_xAs$ wurde die Bandlücke der oberen Pufferschichten angehoben und Absorptionsverluste im Puffer reduziert.
Für metamorphe Tripelzellen mussten außerdem Tunneldioden mit größerer Gitterkonstante als beim auf Ge gitterangepassten Konzept entwickelt werden. Dies ist durch einen erhöhten Indiumgehalt oder das Beimischen von Antimon möglich. Während mit p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As_{0.55}Sb_{0.45}$/ n-$Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Dioden Tunnelstromdichten über 100 A/cm² erreicht wurden, gelang der Durchbruch für die Tripelzelle mit spannungskompensierten p-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/n-$Ga_{0.78}In_{0.22}As$ Tunnel-

dioden (Abbildung 6-1 mitte). In diesem Fall weisen die Gitterkonstanten der beiden Halbleiterschichten eine Fehlanpassung zum Rest der Struktur auf. Durch Kompensation von tensiler und kompressiver Verspannung in den dünnen Schichen konnte die Generation von Versetzungen allerdings nahezu verhindert werden. Die Entwicklung dieser spannungskompensierten Tunneldioden führte in dieser Arbeit auf eine metamorphe $Ga_{0.35}In_{0.65}P/Ga_{0.83}In_{0.17}As/Ge$ Tripelsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von 41.1% bei 454-fach konzentriertem Sonnenlicht (454 kW/m², AM1.5d, Abbildung 6-1 rechts).

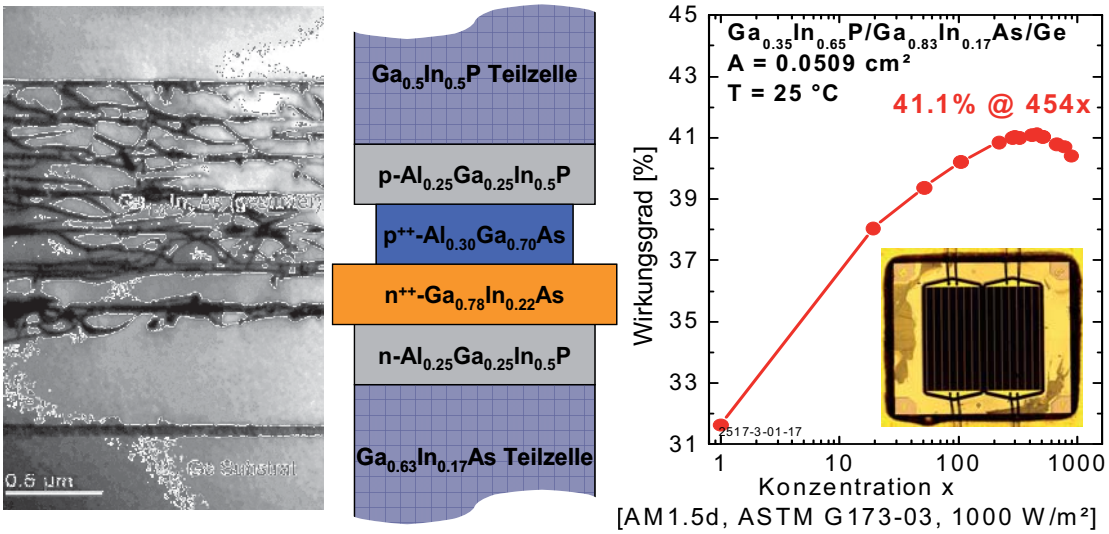


Abbildung 6-1: Der $Ga_{1-x}In_xAs$ Puffer (TEM Aufnahme, links) zwischen dem Ge-Substrat und der $Ga_{0.83}In_{0.17}As$ Mittelzelle erhöht die Gitterkonstante um 1.1%. Schema einer spannungskompensierten Tunneldiode zwischen Ober- und Mittelzelle (mitte). Die Rekordzelle (rechts) erreicht einen Wirkungsgrad von 41.1% bei 454-facher Konzentration des AM1.5d Spektrums.

Das dritte in dieser Arbeit untersuchte Tripelzellkonzept basiert wieder auf der gitterangepassten Tripelsolarzelle und nutzt damit den Vorteil geringer Defektdichten. Durch Erweitern der Absorption der Mittelzelle ins Infra-Rote wird versucht, den Überschussstrom der Ge-Unterzelle zu nutzen. Zweidimensionale $Ga_xIn_{1-x}As$ Quantentöpfe in der $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Mittelzelle ermöglichen zusätzlich zur Bandkantenabsorption optische Übergänge zwischen quantisierten Zuständen. So werden auch Photonen mit kleineren Energien als die Bandlücke der $Ga_{0.99}In_{0.01}As$ Zelle absorbiert. Der Strom der Mittelzelle steigt an und der Überschussstrom der Ge Unterzelle sinkt. Mit dieser Methode kann ebenfalls die Stromanpassung aller Teilzellen erreicht werden. Die Absorption der Quantentöpfe steigt mit der Anzahl an Töpfen an. Damit bis zu 50 solcher $Ga_xIn_{1-x}As$ Multi-Quantentöpfe mit größerer Gitterkonstante als GaAs in die Raumladungszone der Mittelzelle eingebaut werden können, wird die Verspannung durch $GaAs_xP_{1-x}$ Barriereschichten kompensiert. Grundlegende Experimente mit verschiedenen Konfigurationen zeigen, dass der Einbau von $Ga_{0.9}In_{0.1}As$ Quantentöpfen sehr gut für das terrestrische Sonnenspektrum angepasst ist und die Kurzschlussstromdichte einer GaAs Zelle um bis zu 0.7 mA/cm² (1 kW/m², AM1.5d) erhöht. Die entwickelten GaAs Zellen mit Quantentöpfen übertreffen die Referenzzellen ohne Quantentöpfe um 0.4% absolut im Wirkungsgrad (1 kW/m², AM1.5d). Unter konzentriertem Sonnenlicht wurde mit diesen Multi-Quantentopf-Solarzellen ein Wirkungsgrad von 28.9% (300 kW/m², AM1.5d) erreicht. Dieser liegt 0.1% über dem besten Wert für Solarzellen mit einem p-n-Übergang ohne Multi-Quantentöpfe.

In laufenden Experimenten wird die Stromanpassung der Tripelzelle mit Quantentöpfen optimiert und der Einfluss der Quantentöpfe auf die Zellspannung weiter untersucht [152]. Weltweit arbeiten verschiedene Gruppen am Einsatz von Nanostrukturen in Solarzellen [153, 154]. Analog zu zweidimensionalen Quantentöpfen wird Einsatz von Quantenpunkten [155] untersucht. Durch Zellen in Nanostäbchen kann die Gitterfehlanpassung komplett vernachlässigt werden [156] und durch die Schaffung von Metamaterialien können neue Zellstrukturen entworfen werden [157]. Aber auch das Konzept der metamorphen Mehrfachsolarzelle ist noch nicht ausgereizt. Gerade metamorphe Strukturen ermöglichen es, auch mehr als drei Teilzellen übereinander zu stapeln, indem mehrere Puffer zum Anpassen der Gitterkonstante verwendet werden [158]. Bereits mit Vierfachzellen erscheinen Wirkungsgrade um 45% realisierbar. Für den Einsatz all dieser Entwicklungen auf der Erde sind zuverlässige Konzentratorsysteme notwendig, welche hohe optische Wirkungsgrade aufweisen, einen möglichst homogenen Brennfleck erzeugen und die Zellen präzise der Sonne nachführen. Erste solche Systeme sind bereits auf dem Markt [159-162], aber auch hier ist mit einer schnellen Weiterentwicklung zu rechnen.

7 Literaturverzeichnis

[1] W. Shockley und H. J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*, Journal of Applied Physics **32**, 510 (1961).

[2] S. Adachi, *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds* (John Wiley and Sons, New York, New York, USA, 1992).

[3] O. Madelung, *Semiconductor group IV and III-V compounds* (Springer Verlag, Berlin, Germany, 1991).

[4] S. S. Strelchenko und V. V. Lebedev, *III-V Compounds* (Metallurgia, Moscow, 1984).

[5] M. Levinshtein, S. Rumyantsev und M. Shur, in *Handbook Series On Semiconductor Parameters* (World Scientific Publishing, 1996), Vol. 1.

[6] M. Levinshtein, S. Rumyantsev und M. Shur, *Ternary and Quaternary III-V Compounds* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1999).

[7] M. Levinshtein, S. Rumyantsev und M. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AIN, InN, BN, SiC, SiGe* (John Wiley & Sons, New York, New York, USA, 2001).

[8] A. Luque und A. Marti, *A metallic intermediate band high efficiency solar cell*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **9**, 73 (2001).

[9] P. Loeper, J. C. Goldschmidt, M. Peters, D. Biner, K. Kraemer, O. Schulz, S. W. Glunz und J. Luther, *Efficient Upconversion Systems for Silicon Solar Cells*, Proc. of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan, Italy, 589 (2007).

[10] J. C. Goldschmidt, M. Peters, P. Loeper, O. Schulz, F. Dimroth, S. W. Glunz, A. Gombert und G. Willeke, *Advanced Fluorescent Concentrator System Design*, Proc. of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan, Italy, 608 (2007).

[11] Y. Takeda, T. Ito, T. Motohiro, D. Koenig, S. Shrestha und G. Conibeer, *Hot carrier solar cells operating under practical conditions*, Journal of Applied Physics **105**, 074905 (2009).

[12] B. Gross, *Hocheffiziente Solarreceiver basierend auf einer Aufspaltung des Sonnenspektrums durch dichroitische Filter*, Diplomarbeit, Universität Konstanz, Fachbereich Physik (2009).

[13] A. W. Bett, S. Keser, G. Stollwerck, O. V. Sulima und W. Wettling, *Over 31%-efficient GaAs/GaSb tandem concentrator solar cells*, Proc. of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, California, USA, 931 (1997).

[14] A. W. Bett, C. Baur, R. Beckert, F. Dimroth, G. Letay, M. Hein, M. Meusel, S. van Riesen, U. Schubert, G. Siefer, O. V. Sulima und T. N. D. Tibbits, *Development of High-Efficiency Mechanically Stacked GaInP/GaInAs-GaSb Triple-Junction Concentrator Solar Cells*, Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, **1**, 84 (2001).

[15] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa und W. Warta, *Solar cell efficiency tables (version 34)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **17**, 320 (2009).

[16] Boeing, http://www.boeing.com/defense-space/space/bss/factsheets/601/pas5/pas5.html.

[17] A. W. Bett und H. Lerchenmueller, in *Concentrator Photovoltaics* (Springer-Verlag GmbH, 2007), p. 301.

[18] Concentrix, http://www.concentrix-solar.de/technologie/hochleistungszellen.

[19] J. Schöne, *Kontrolle von Spannungsrelaxation und Defektbildung in Metamorphe III-V Halbleiterheterostrukturen für hocheffiziente Solarzellen: Neue Wachstumskonzepte und Mikrostruktur*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, (2009).

[20] S. P. Philipps, *III-V Kaskadensolarzellen für höchste optische Konzentration*, Dissertation, Universität Konstanz, Fachbereich Physik (wird veröffentlicht).

[21] K. Schwarzburg, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Institut Materialien für die Photovoltaik, schwarzburg@helmholtz-berlin.de.

[22] RTG, *Mikroanalyse GmbH Berlin*, http://www.rtg-berlin.de.

[23] W. Jäger und E. Spiecker, Mikrostrukturanalytik, Technische Fakultät der Christian-Albrechts Universität zu Kiel, wj@tf.uni-kiel.de.

[24] G. Létay, M. Hermle und A. W. Bett, *Simulating Single-junction GaAs Solar Cells Including Photon Recycling*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **14**, 683 (2006).

[25] K. Jandieri, Philipps Universität Marburg, Fachbereich 13 Physik, kakhaber.jandieri@physik.uni-marburg.de.

[26] W. Guter und F. Dimroth, *Comparison of Different TMIn Precursors for the Growth of* $Ga_{1-x}In_xP$, 14 th ICMOVPE 2008, (unpublished).

[27] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice* (Academic Press, San Diego, California, USA, 1999).

[28] S. A. Rushworth, L. M. Smith, M. S. Ravetz, K. M. Coward, R. Odedra, R. Kanjolia, S. W. Bland, F. Dimroth und A. W. Bett, *Correlation of reduced oxygen content in precursors with improved MOVPE layer quality*, Journal of Crystal Growth **248**, 86 (2003).

[29] D. C. Chapman, A. D. Howard und G. B. Stringfellow, *Zn enhancement during surfactant-mediated growth of GaInP and GaP*, Journal of Crystal Growth **287**, 647 (2006).

[30] J. W. Matthews und A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations*, Journal of Crystal Growth **27**, 118 (1974).

[31] F. A. Ponce, D. Cherns, W. T. Young und J. W. Steeds, *Characterization of dislocations in GaN by transmission electron diffraction and microscopy techniques*, Applied Physics Letters **69**, 770 (1996).

[32] J. W. Matthews, S. Mader und T. B. Light, *Accommodation of misfit across the interface between crystals of semiconducting elements or compounds*, Journal of Applied Physics **41**, 3800 (1970).

[33] D. J. Eaglesham, E. P. Kvam, D. M. Maher, C. J. Humphreys und J. C. Bean, *Dislocation nucleation near the critical thickness in GeSi/Si strained layers*, Philosophical Magazine A (Physics of Condensed Matter) **59**, 1059 (1989).

[34] D. D. Perovic und D. C. Houghton, *The introduction of dislocations in low misfit epitaxial systems*, Microscopy of Semiconducting Materials 1995 **146**, 117 (1995).

[35] F. C. Frank und W. T. Read, *Multiplication Processes for Slow Moving Dislocations*, Physical Review **79**, 722 (1950).

[36] A. D. Kurtz, S. A. Kulin und B. L. Averbach, *Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors*, Physical Review **101**, 1285 (1956).

[37] T. Sekiguchi, B. Shen, T. Watanabe und K. Sumino, *EBIC study on the electrical activity of stacking faults in silicon*, Materials Science and Engineering: B **42**, 235 (1996).

[38] A. Usami, K. Okura und T. Maki, *Effect of swirls and stacking faults on the minority carrier lifetime in silicon MOS capacitors*, Journal of Physics D: Applied Physics **10**, L63 (1977).

[39] M. T. Currie, S. B. Samavedam, T. A. Langdo, C. W. Leitz und E. A. Fitzgerald, *Controlling threading dislocation densities in Ge on Si using graded SiGe layers and chemical-mechanical polishing*, Applied Physics Letters **72**, 1718 (1998).

[40] V. Gottschalch, G. Leibiger und D. Spemann, *X-ray Investigations of the intrinsic Carbon-Incorporation during the MOVPE Growth of* $Al_xGa_{1-x}As$, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **630**, 1419 (2004).

[41] F. Dimroth, A. W. Bett und G. Letay, *Determination of Al-content in LPE-Grown* $Al_xGa_{1-x}As$ *Solar Cell Strucutres*, Proc. of the 11th Conference on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11, Salford, GB, 939 (1997).

[42] M. Meusel, *Entwicklung von III-V Mehrfachsolarzellen für die Anwendung im Weltraum*, Dissertation, Universität Konstanz, Fachbereich für Physik (2007).

[43] T. Wolff, WEP control Furtwangen, www.wep.de.

[44] I. Rey-Stolle, E. Barrigón, B. Galiana und C. Algora, *Analysis of germanium epiready wafers for III-V heteroepitaxy*, Journal of Crystal Growth **310**, 4803 (2008).

[45] T. Heinzel, *Mesoscopic Electronics in Solid State Nanostructures* (Wiley-VCH, Berlin, 2003).

[46] P. Wuerfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Germany, 2000).

[47] G. Siefer, P. Abbott, C. Baur, T. Schlegl und A. W. Bett, *Determination of the Temperature Coefficients of various III-V Solar Cells*, Proc. of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 495 (2005).

[48] G. Siefer, *Analyse des Leistungsverhaltens von Mehrfachsolarzellen unter realen Einsatzbedingungen*, Doktor der Naturwissenschaften, Universität Konstanz, Fachbereich Physik (2008).

[49] G. Siefer, C. Baur, M. Meusel, F. Dimroth, A. W. Bett und W. Warta, *Influence of the simulator spectrum on the calibration of multi-junction solar cells under concentration*, Proc. of the 29th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, New Orleans, Louisiana, USA, 836 (2002).

[50] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley and Sons, New York, New York, USA, 1981).

[51] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa und W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 27)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **14**, 45 (2006).

[52] F. Dimroth, *Metallorganische Gasphasenepitaxie zur Herstellung von hocheffizienten Solarzellen aus III-V Halbleitern*, Universität Konstanz, Fakultät für Physik (2000).

[53] G. Létay, *Modellierung von III-V Solarzellen*, Universität Konstanz, Fakultät für Physik (2003).

[54] M. Sotoodeh, A. H. Khalid und A. A. Rezazadeh, *Empirical low-field mobility model for III-V compounds applicable in device simulation codes*, Journal of Applied Physics **87**, 2890 (2000).

[55] W. Guter, *Tunneldioden und deren Bandstruktur in III-V Mehrfachsolarzellen*, Diplomarbeit, Albert Ludwigs Universität Freiburg, Fakultät für Mathematik und Physik (2005).

[56] J. G. Cederberg, B. Bieg, J. W. Huang, S. A. Stockman, M. J. Peanasky und T. F. Kuech, *Intrinsic and oxygen-related deep level defects in* $In_{0.5}(Al_xGa1_{-x})_{0.5}P$ *grown by metal-organic vapor phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **195**, 63 (1998).

[57] A. Wohlrab, B. Gründig-Wendrock, M. Jurisch, F. M. Kiessling und J. R. Niklas, *Oxygen in GaAs and its relation to the EL3 defect investigated by TSC and PICTS*, Europ. Phys. J. - Appl. Phys. **27**, 223 (2004).

[58] H. K. Yow, P. A. Houston und M. Hopkinson, *Conduction band discontinuities in* $Ga_{0.5}In_{0.5}P$-$Al_xGa_{0.5-x}In_{0.5}P$ *heterojunctions measured by internal photoemission*, Applied Physics Letters **66**, 2852 (1995).

[59] O. P. Kowalski, R. M. Wegerer, J. Mowbray, M. S. Skolnick, C. C. Button, J. S. Roberts, F. Hopkinson, J. P. R. David und G. Hill, *Optical spectroscopic observation of spontaneous long range ordering in AlGaInP*, Applied Physics Letters **68**, 3266 (1996).

[60] U. Dörr, W. Schwarz, A. Wörner, R. Westphäling, A. Dinger, H. Kalt, D. J. Mowbray , M. Hopkinson und W. Langbein, *Optical properties of* $(Al_xGa_{1-x})_{0.52}In_{0.48}P$ *at the crossover from a direct-gap to an indirect-gap semiconductor*, Journal of Applied Physics **83**, 2241 (1998).

[61] M. Steiner, *Minimierung von seriellen Widerstandsverlusten in III-V Solarzellen mit Hilfe einer SPICE-Netzwerksimulation*, Diplomarbeit, Universität Freiburg, (2008).

[62] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa und W. Warta, *Solar cell efficiency tables (version 33)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **17**, 85 (2009).

[63] C. Fetzer, *Photoluminescence studies of surfactant modified microstructures in* $Ga_{0.52}In_{0.48}P$, PhD Thesis, University of Utah, Department of Materials Science and Engineering (2001).

[64] I. G. Batyrev, W. E. McMahon, S. B. Zhang, J. M. Olson und S.-H. Wei, *Step Structures on III-V Phosphide (001) Surfaces: How Do Steps and Sb affect CuPt Ordering of GaInP?*, Physical Review Letters **94**, 096101 (2005).

[65] B. M. George, *Optische Charakterisierung von Materialien für III-V – Kaskadensolarzellen*, Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I (2009).

[66] G. Létay und A. W. Bett, *EtaOpt - a Program for Calculating Limiting Efficiency and Optimum Bandgap Structure for Multi-Bandgap Solar Cells and TPV Cells*, Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, **1**, 178 (2001).

[67] Y. Gu, Y. G. Zhang, H. Li, A. Z. Li und Z. Zhu, *Gas source MBE growth and doping characteristics of AlInP on GaAs* Materials Science and Engineering: B **131**, 49 (2006).

[68] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa und W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 29)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **15**, 35 (2007).

[69] J. Fernandez, *Optimized Technology for highly eficient Ge TPV cells and space triple junction solar cells*, Dissertation, Universität Konstanz, Fakultät für Physik (2009).

[70] K. W. J. Barnham und G. Duggan, *A new approach to high-efficiency multiband-gap solar cells*, Journal of Applied Physics **67**, 3490 (1990).

[71] N. Ekins-Daukes, D. Bushnell und K. W. J. Barnham, *Strain-balanced materials for highefficiency solar cells*, Proc. of the 28th IEEE PV Sepcialists Conference, Anchorage, AK, USA, 1273 (2000).

[72] U. Aeberhard und R. H. Morf, *Microscopic nonequilibrium theory of quantum well solar cells*, Physical Review B **77** (2008).

[73] K. W. J. Barnham und D. Vvedensky, *Low-Dimensional Semiconductor Structures* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001).

[74] B. G. Kluftinger, *An experimental study of the quasi-Fermi level separations in quantum well solar cells*, University of London, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Physics (2000).

[75] R. Kellenbenz, *Nanostrukturen in III-V-Halbleitern für die photovoltaische Anwendung*, Diplomarbeit, Universität Konstanz, Fachbereich Physik (2009).

[76] K. W. J. Barnham, J. P. Connolly, P. Griffin, G. Haarpaintner, J. Nelson, E. Tsui, A. Zachariou und J. Osborne, *Voltage enhancement in quantum well solar cells*, Journal of Applied Physics **80**, 1201 (1996).

[77] J. W. Matthews und A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers. II. Dislocation pile-ups, threading dislocations, slip lines, and cracks*, Journal of Crystal Growth **29**, 273 (1975).

[78] J. Schöne, E. Spiecker, F. Dimroth, A. W. Bett und W. Jäger, *Misfit Dislocation Blocking by Dilute Nitride Intermediate Layers*, Applied Physics Letters **92**, 081905 (2008).

[79] N. J. Ekins-Daukes, N. Kawaguchi und J. Zhang, *Strain-Balanced Criteria for Multiple Quantum Well Structures and Its Signature in X-ray Rocking Curves*, Crystal Growth & Design **2**, 287 (2003).

[80] S. Kettemann und J. G. Guillemoles, *Limiting efficiency of LDS solar cells*, Proc. of the 13th European PVSEC, Nice, France, 119 (1995).

[81] S. P. Bremner, R. Corkish und C. B. Honsberg, *Detailed Balance Efficiency Limits with quasi-Fermi Level Variations*, IEEE Transactions on Electron Devices **46**, 1932 (1999).

[82] A. Luque und A. Martí, *Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels*, Physical Review Letters **78**, 5014 (1997).

[83] G. Wei, K.-T. Shiu, N. C. Giebink und S. R. Forrest, *Thermodynamic limits of quantum photovoltaic cell efficiency*, Applied Physics Letters **91**, 223507 (2007).

[84] S. Sparkes, QuantaSol unveils 28.3% efficient single-junction solar cell World Record, www.quantasol.com (2009).

[85] A. Schenk, *Rigorous theory and simplified model of the band-to-band tunneling in silicon*, Solid-State Electronics **36**, 19 (1993).

[86] M. Stadele, B. R. Tuttle und K. Hess, *Tunneling through ultrathin SiO_2 gate oxides from microscopic models*, Journal of Applied Physics **89**, 348 (2001).

[87] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Quantenmechanik* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 1986).

[88] L. Esaki, *New phenomenon in narrow Germanium p-n junction*, Physical Review **109**, 603 (1958).

[89] K. Jandieri, S. D. Baranovskii, O. Rubel, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle und A. W. Bett, *Resonant tunneling as a dominant transport mechanism in n-GaAs/p-GaAs tunnel diodes*, Applied Physics Letters **92**, 243504 (2008).

[90] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).

[91] K. Jandieri, S. D. Baranovskii, O. Rubel, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle und A. W. Bett, *Resonant electron tunneling through defects in GaAs tunnel diodes*, Journal of Applied Physics **104**, 094506 (2008).

[92] E. O. Kane, *Theory of Tunneling*, Journal of Applied Physics **32**, 83 (1961).

[93] G. A. M. Hurkx, D. B. M. Klaassen und M. P. G. Knuvers, *A new recombination model for device simulation including tunneling*, IEEE Transactions on Electron Devices **39**, 331 (1992).

[94] G. A. M. Hurkx, H. C. de Graaff, W. J. Kloosterman und M. P. G. Knuvers, *A new analytical diode model including tunneling and avalanche breakdown*, Electron Devices, IEEE Transactions on **39**, 2090 (1992).

[95] C. M. Wolfe, J. Holonyak, Nick und G. E. Stillman, *Physical properties of semiconductors* (Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, USA, 1989).

[96] C.-W. Jiang, M. A. Green, E.-C. Cho und G. Conibeer, *Resonant tunneling through defects in an insulator: Modeling and solar cell applications*, Journal of Applied Physics **96**, 5006 (2004).

[97] R. Redhammer und F. Urban, *Wave Reflection Analysis of a Quasibound State Using a Global Transfer Matrix*, physica status solidi (b) **182**, 133 (1994).

[98] J. Racko, A. Grmanová, J. Parízek und J. Breza, *Thermionic emission-tunnelling theory of charge transport through a schottky contact at low injection*, Czechoslovak Journal of Physics **47**, 649 (1997).

[99] W. Guter und A. W. Bett, *I–V Characterization of Tunnel Diodes and Multijunction Solar Cells*, IEEE Transactions on Electron Devices **53**, 2216 (2006).

[100] M. Bao und K. L. Wang, *Accurately measuring current-voltage characteristics of tunnel diodes*, IEEE Transactions on Electron Devices **53**, 2564 (2006).

[101] J. Jaus, *Entwicklung von photovoltaischen Konzentratormodulen mit Fresnel-Linsen und reflektiver Sekundäroptik*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Technische Fakultät (2010).

[102] E. A. Katz, J. M. Gordon und D. Feuermann, *Effects of ultra-high flux and intensity distribution in multi-junction solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **14**, 297 (2006).

[103] J. M. Gordon, E. A. Katz, W. Tassew und D. Feuermann, *Photovoltaic hysteresis and its ramifications for concentrator solar cell design and diagnostics*, Applied Physics Letters **86**, 73508 (2005).

[104] J. M. Gordon, E. A. Katz, D. Feuermann und M. Huleihil, *Toward ultrahigh-flux photovoltaic concentration*, Applied Physics Letters **84**, 3642 (2004).

[105] E. A. Katz, J. M. Gordon, W. Tassew und D. Feuermann, *Probing Concentrator Solar Cell Performance at High Flux with Localized Irradiation*, Proc. of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, 803 (2006).

[106] A. Braun, B. Hirsch, E. A. Katz, J. M. Gordon, W. Guter und A. W. Bett, *Localized irradiation effects on tunnel diode transitions in multi-junction concentrator solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells **93**, 1692–1695 (2009).

[107] G. B. Stringfellow und M. G. Craford, *High Brightness Light Emitting Diodes* (Academic Press, San Diego, California, USA, 1997).

[108] M. Steiner, *Network Simulations for Solar Cells with Tunnel Diodes, Fraunhofer ISE, Department MST, marc.steiner@ise.fraunhofer.de*, (2009).

[109] T. Takamoto, M. Yamaguchi, E. Ikeda, T. Agui, H. Kurita und M. Al Jassim, *Mechanism of Zn and Si diffusion from a highly doped tunnel junction for InGaP/GaAs tandem solar cells*, Journal of Applied Physics **85**, 1481 (1999).

[110] D. V. Lang und C. H. Henry, *Nonradiative Recombination at Deep Levels in GaAs and GaP by Lattice-Relaxation Multiphonon Emission*, Physical Review Letters **35**, 1525 (1975).

[111] K. Jandieri, S. D. Baranovskii, W. Stolz und F. Gebhard, *Analytical theory for favorable defects in tunnel diodes*, Journal of Applied Physics **104**, 114511 (2008).

[112] K. Jandieri, S. D. Baranovskii, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle und A. W. Bett, *Fluctuations of the peak current of tunnel diodes in multi-junction solar cells*, Journal of Physics D: Applied Physics, 155101 (2009).

[113] K. Jandieri, S. D. Baranovskii, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle und A. W. Bett, *Fluctuations of the peak current of tunnel diodes in multi-junction solar cells*, Journal of Physics D: Applied Physics **42**, 155101 (2009).

[114] G. M. Martin, J. P. Farges, G. Jacob und J. P. Hallais, *Compensation mechanisms in GaAs*, Journal of Applied Physics **51**, 2840 (1980).

[115] G. Carta, A. D'Andrea, F. Fernández-Alonso, A. Franco, N. El Habra, M. Righini, G. Rossetto, D. Schiumarini, S. Selci und P. Zanella, *High-quality, Cr-doped InGaAs/InP(0 0 1) MQWs grown by tert-butylarsine in a MOVPE apparatus*, Journal of Crystal Growth **248**, 149 (2003).

[116] M. J. Harlow, W. J. Duncan, I. F. Lealman und P. C. Spurdens, *Chromium-doped semi-insulating InP grown by metalorganic vapour phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **140**, 19 (1994).

[117] E. R. Weber und J. Schneider, *ASGa ANTISITE DEFECTS IN GaAs*, Proc. of the ICDS-12, Amsterdam, 398 (1982).

[118] K. Akimoto, M. Kamada, K. Taira, M. Arai und N. Watanabe, *Photoluminescence killer center in AlGaAs grown by molecularDbeam epitaxy*, Journal of Applied Physics **59**, 2833 (1986).

[119] F. Dimroth, U. Schubert, F. Schienle und A. W. Bett, *High C-Doping of MOVPE Grown Thin $Al_xGa_{1-x}As$ Layers for AlGaAs/GaAs Interband Tunneling Devies*, Journal of Electronic Materials **29**, 47 (2000).

[120] G. L. Snider, *1D Poisson/Schrödinger Solver, User's Manual, http://www.nd.edu/~gsnider*, University of Notre Dame, Department of Electrical Engineering **2005** (2002).

[121] I. H. Tan, G. L. Snider, L. D. Chang und E. L. Hu, *A self-consistent solution of Schrodinger-Poisson equations using a nonuniform mesh*, Journal of Applied Physics **68**, 4071 (1990).

[122] K. Woodhouse, R. C. Newman, T. J. d. Lyon und J. M. Woodall, *LVM spectroscopy of carbon and carbon-hydrogen pairs in GaAs grown by MOMBE*, Semiconductor Science and Technology, 330 (1991).

[123] Y. Oda, N. Watanabe, M. Uchida, M. Sato, H. Yokoyama und T. Kobayashi, *Suppression of hydrogen passivation in carbon-doped GaAsSb grown by MOCVD*, Journal of Crystal Growth **261**, 393 (2004).

[124] N. Watanabe, S. A. K. Kumar, S. Yamahata und T. Kobayashi, *Annealing effect on C-doped InGaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Journal of Crystal Growth **195**, 48 (1998).

[125] Y. Oda, N. Watanabe, M. Uchida, K. Kurishima und T. Kobayashi, *C-doped GaAsSb base HBT without hydrogen passivation grown by MOVPE*, Journal of Crystal Growth **272**, 700 (2004).

[126] J. M. Olson, S. R. Kurtz, A. E. Kibbler und P. Faine, *A 27.3% efficient $Ga_{0.5}In_{0.5}P$/GaAs tandem solar cell*, Applied Physics Letters **56**, 623 (1990).

[127] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif und N. H. Karam, *40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells*, Applied Physics Letters **90**, 183516 (2007).

[128] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz und J. M. Olson, *1-eV GaInNAs solar cells for ultrahigh-efficiency multijunction devices*, Proc. of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, **1**, 3 (1998).

[129] K. W. J. Barnham, I. Ballard, J. P. Connolly, N. J. Ekins-Daukes, B.G. Kluftinger, J. Nelson und C. Rohr, *Quantum well solar cells*, Physica **14**, 27 (2002).

[130] J. F. Geisz, S. Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J. M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty und J. T. Kiehl, *High-efficiency GaInP/GaAs/InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction*, Applied Physics Letters **91**, 23502/1 (2007).

[131] J. F. Geisz, S. R. Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J.M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty, J. T. Kiehl, M. J. Romero, A. G. Norman und K. M. Jones, *Inverted GaInP / (In)GaAs / InGaAs Triple-Junction Solar Cells with Low-Stress Metamorphic Bottom Junctions*, Proc. of the 33rd IEEE PVSC, San Diego, 121/1 (2008).

[132] R. R. King, A. Boca, W. Hong, X. Q. Liu, D. Bhusari, D. Larrabee, K. M. Edmondson, D. C. Law, C. M. Fetzer, S. Mesropian und N. H. Karam, *Band-Gap-Engineered Architectures for High-Efficiency Multijunction Concentrator Solar Cells*, Proc. of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 55 (2009).

[133] M. Yamaguchi, T. Takamoto und K. Araki, *Super high-efficiency multi-junction and concentrator solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **90**, 3068 (2006).

[134] F. Dimroth, *High-Efficiency Solar Cells from III-V Compound Semiconductors*, Physica Status Solidi C **3**, 373 (2006).

[135] C. M. Fetzer, R. R. King, P. C. Colter, K. M. Edmondson, D. C. Law, A. P. Stavrides, H. Yoon, J. H. Ermer, M. J. Romero und N. H. Karam, *High-Efficiency Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge Solar Cells Grown by MOVPE*, Journal of Crystal Growth **261**, 341 (2004).

[136] J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. S. Ward, A. Duda, W. J. Olavarria, T. E. Moriarty, J. T. Kiehl, M. J. Romero, A. G. Norman und K. M. Jones, *40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions*, Applied Physics Letters **93**, 123505/1 (2008).

[137] W. Guter, J. Schoene, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welser, E. Oliva, A. W. Bett und F. Dimroth, *Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight*, Applied Physics Letters **94**, 223504/1 (2009).

[138] A. W. Bett, C. Baur, F. Dimroth und J. Schöne, *Metamorphic GaInP-GaInAs Layers for Photovoltaic Applications*, Materials Research Society Symposium Proceedings **836**, 223 (2005).

[139] D. J. Dunstan, *Strain and strain relaxation in semiconductors*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **8**, 337 (1997).

[140] D. J. Dunstan, P. Kidd, L. K. Howard und R. H. Dixon, *Plastic relaxation of InGaAs grown on GaAs*, Applied Physics Letters **59**, 3390 (1991).

[141] M. Yamaguchi und C. Amano, *Efficiency calculations of thin-film GaAs solar cells on Si substrates*, Journal of Applied Physics **58**, 3601 (1985).

[142] K. Momose, H. Yonezu, Y. Fujimoto, K. Ojima, Y. Furukawa, A. Utsumi und K. Aiki, *Hardening effect of $GaP_{1-x}N_x$ and $GaAs_{1-x}N_x$ alloys by adding nitrogen atoms*, Japanese Journal of Applied Physics **41**, 7301 (2002).

[143] T. Takeuchi, Y.-L. Chang, M. Leary, D. Mars, Y. K. Song, S. D. Roh, H.-C. Luan, L.-M. Mantese, A. Tandon, R. Twist, S. Belov, D. Bour und M. Tan, *Al Contamination in InGaAsN Quantum Wells Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition and 1.3 µm InGaAsN Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*, Japanese Journal of Applied Physics **43**, 1260 (2004).

[144] R. Schur, J. Bohrer, M. Nishioka, Y. Arakawa und D. Bimberg, *Observation of spinodal phase separation and quantum dot formation in InGaAs/GaAs layers grown at down-ramped growth temperatures*, Proc. of the Proceedings of the International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, 87 (1997).

[145] W. Guter, F. Dimroth, J. Schöne, S. P. Philipps und A. W. Bett, *Investigation and Development of III-V Triple-Junction Concentrator Solar Cells*, Proc. of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan, Italy, 122 (2007).

[146] D. I. Lubyshev, M. Micovic, W. Z. Cai und D. L. Miller, *Molar fraction and substrate orientation effects on carbon doping in InGaAs grown by solid source molecular beam epitaxy using carbon tetrabromide*, Journal of Applied Physics **84**, 4281 (1998).

[147] M. J. Hÿtch, E. Snoeck und R. Kilaas, *Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs*, Ultramicroscopy **74**, 131 (1998).

[148] W. Guter, F. Dimroth und J. Schöne, *Tunneldioden aus spannungskompensierten Verbindungshalbleiterschichten*, Europäisches Patentamt (2009 patent pending).

[149] I. Vurgaftman, J. R. Meyer und L. R. Ram-Mohan, *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*, Journal of Applied Physics **89**, 5815 (2001).

[150] M. Meusel, R. Adelhelm, F. Dimroth, A. W. Bett und W. Warta, *Spectral Mismatch Correction and Spectrometric Characterization of Monolithic III-V Multi-Junction Solar Cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **10**, 243 (2002).

[151] A. W. Bett, F. Dimroth, W. Guter, R. Hoheisel, E. Oliva, S. P. Philipps, J. Schöne, G. Siefer, M. Steiner, A. Wekkeli, E. Welser, M. Meusel, W. Köstler und G. Strobl, *Highest Efficiency Multi-Junction Solar Cell for Terrestrial and Space Applications*, Proc. of the European Photovoltaic Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 1.AP1.1 (2009).

[152] R. Kellenbenz, W. Guter, P. Kailuweit, E. Oliva und F. Dimroth, *Strain-balanced GaInAs/GaAsP Multi Quantum Wells for Space Solar Cells*, Proc. of the 8th European Space Power Conference, Constance, Germany, (2008).

[153] N. J. Ekins-Daukes, *Quantum Well Solar Cells*, Advances in Solar Energy: An Annual Review of Technology and Development **17**, 15 (2007).

[154] K. W. J. Barnham, I. M. Ballard, D. B. Bushnell, J. P. Connolly, R. Day, N. J. Ekins Daukes, D. C. Johnson, C. Lim, M. Lynch, M. Mazzer, T. N. D. Tibbits, C. Calder, G. Hill und J. S. Roberts, *Observation of ideal dark-current behaviour in strain-balanced quantum well solar cells*, Proc. of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 328 (2004).

[155] R. Oshima, A. Takata und Y. Okada, *Strain-compensated InAs/GaNAs quantum dots for use in high-efficiency solar cells*, Appl. Phys. Lett. **93**, 083111 (2008).

[156] J. Wallentin, M. T. Borgström, L. Samuelson und K. Deppert, *Nanowires for Concentrator Photovoltaics*, Proc. of the CPV-6, Freiburg, to be published (2010).

[157] A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, L. J. Caballero, L. Cuadra und J. L. Balenzategui, *Experimental analysis of the quasi-Fermi level split in quantum dot intermediate-band solar cells*, Appl. Phys. Lett. **87**, 083505 (2005).

[158] M. Stan, D. Aiken, B. Cho, A. Cornfeld, V. Ley, P. Patel, P. Sharps und T. Varghese, *High-efficiency quadruple junction solar cells using OMVPE with inverted metamorphic device structures* Journal of Crystal Growth **312**, 1370 (2009).

[159] H. Lerchenmueller, A. Hakenjos, I. Heile, B. Burger, O. Stalter und M. Domenech, *From FLATCON® Pilot Systems to the first Power Plant*, Proc. of the 4th International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen, El Escorial, Spain, 225 (2007).

[160] K. W. Stone, V. Garboushian, K. Markarian, R. Boehm, R. Hurt, A. Gray, G. Wood, H. Haydan und T. Fletcher, *Installation and Operation of the Amonix High Concentration PV System at Nevada Power Company in Las Vegas, Nevada*, Proc. of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, 2446 (2006).

[161] S. J. Horne und G. D. Conley, (Solfocus, Inc., Saratoga, California, USA, 2006), Vol. WO 2006/130520 A2, p. 33.

[162] V. Diaz, J. L. Alvarez, C. Mateos und E. Rodriguez, *PV Systems Based on Very High Concentration: Isofoton Approach for Reaching the Market*, Proc. of the 4th International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen, El Escorial, Spain, 93 (2007).

8 Anhang

8.1 Abkürzungen

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
AFM	Rasterkraftmikroskop
Al	Aluminium
AlAs	Aluminiumarsenid
AlGaAs	Aluminiumgalliumarsenid
AlGaAsSb	Aluminiumgalliumindiumarsenidantimonid
AlGaInAs	Aluminiumgalliumindiumarsenid
AlGaInP	Aluminiumgalliumindiumphosphid
AlInAs	Aluminiumindiumarsenid
AlInP	Aluminiumindiumphosphid
AlP	Aluminiumphosphid
AlSb	Aluminiumantimonid
AM	air mass
AM0	extraterrestrisches Sonnenspektrum
AM1.5d	terrestrisches Sonnenspektrum mit air mass 1.5 ohne Diffusanteil
AM1.5g	terrestrisches Sonnenspektrum mit air mass 1.5 mit Diffusanteil
AOD	aerosol optical depth – optische Dichte des Aerosols in der Atmosphäre
ARC	anti-reflection coating – Antireflexschicht
As	Arsen
AsH_3	Arsin
AsH_x	Arsenhydrid-Radikale
Au	Gold
BSF	back-surface-field – Rückseitenfeld zur Passivierung der Solarzelle
Bubbler	Edelstahlkanne für Metallorganika
C	Kohlenstoff
Cap	hochdotierte Deckschicht unterhalb der Kontakte
CBr_4	Kohlenstofftetrabromid
CCD	Fotosensor
CH_3	Methylgruppe
CH_4	Methan
Cr/Zn/Au/Ni	Chrom/Zink/Gold/Nickel p-Kontakt
$CuPt_B$	Kupfer-Platin Ordnung
DETe	Diethyltellur
DMZn	Dimethylzink
ECV	elektrochemische Kapazitäts-Spannungs Messung
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EL	Elektrolumineszenz

EpiCurveTT	in-situ Messinstrument zur Bestimmung der Reflektivität, Emissivität, Temperatur und Waferkrümmung
f(E)	Fermi-Dirac Verteilung
Fenster, FSF	für die Solarzelle transparente Schicht zur Oberflächenpassivierung
Flasher	Blitzlichtsimulator
FLATCON®	Fresnel-Lens-All-Glass-Concentrator, Konzentratorsystem
Ga	Gallium
GaAs	Galliumarsenid
GaAsSb	Galliumarsenidantimonid
GaInAs	Galliumindiumarsenid
GaInAsP	Galliumindiumarsenidphosphid
GaInAsSb	Galliumindiumarsenidantimonid
GaInNAs	Galliumindiumnitridarsenid
GaInP	Galliumindiumphosphid
GaP	Galliumphosphid
GaSb	Galliumantimonid
Ge	Germanium
Γ	Punkt im reziproken Raum bei $\vec{k}$ = (0,0,0) oder äquivalent
H, H_2	Wasserstoff, Wasserstoffmolekül
H_2O	Wasser
hh	heavy hole – schweres Loch
HRXRD	hochauflösende Röntgendiffraktometrie
II-VI	Verbindungshalbleiter aus Elementen der zweiten und sechsten Hauptgruppe
III	Elemente aus der dritten Hauptgruppe
III-V	Verbindungshalbleiter aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe
In	Indium
InAs	Indiumarsenid
InAsSb	Indiumarsenidantimonid
InP	Indiumphosphid
InSb	Indiumantimonid
ISE	Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme
I-V-Kennlinie	Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle
$\vec{k}$	Wellenvektor
L	Punkt im reziproken Raum bei $\vec{k}$ = (1,1,1) oder äquivalent
LED	Leuchtdiode
lh	light hole – leichtes Loch
MAPCON	mapper for concentrator cells, ortsaufgelöste I-V-Messung von Konzentratorzellen auf einem Wafer
MgF_2	Magnesiumdifluorid
MOVPE	metal organic vapor phase epitaxy – metallorganische Gasphasenepitaxie, auch MOCVD oder OMVPE
Mpp	maximum power point (Punkt maximaler Leistung)
MuSim	Mehrlampenfeld Sonnensimulator

N_2	Stickstoff
Ni/AuGe/Ni	Nickel/Gold-Germanium/Nickel n-Kontakt
O	Sauerstoff
P	Phosphor
PH_3	Phosphin
PL	ortsaufgelöste Photolumineszenz
p-n-Übergang	Übergang zwischen einem p- und einem n-dotierten Halbleiter
PV	Photovoltaik
REM	Rasterelektronenmikroskop
RLZ	Raumladungszone
RSM	durch XRD aufgenommene Karte des reziproken Gitters
Sb	Antimon
Scrubber	Abgasreiniger u.a. zur Oxidation von Hydriden
Si	Silizium
SiH_4	Silan
SIMS	secondary-ion-mass spectroscopy
SoSim	Sonnensimulator
SRH	Shockley-Read-Hall
Ta_2O_5	Tantaloxid
TBAs	Tertiärbutylarsen
TBP	Tertiärbutylphosphor
TD	Tunneldiode, Interband-Tunneldiode, Esakidiode
Te	Tellur
TEGa	Triethylgallium
Ti/Pd/Ag	Titan/Palladium/Silber p-Kontakt
TMAl	Trimethyl-Aluminium
TMGa	Trimethyl-Gallium
TMIn	Trimethyl-Indium
TMSb	Trimethyl-Antimon
UV	ultraviolett
V	Elemente aus der fünften Hauptgruppe
V/III	Verhältnis Gruppe-V-Elemente zu Gruppe-III-Elementen in der Gasphase
X	Punkt im reziproken Raum bei $\vec{k}$ = (1,0,0) oder äquivalent
XAT	Xenonlampen Solarsimulator
XRD	x-ray diffraction – Röntgenbeugung
Zn	Zink

8.2 Nomenklatur

a	[cm]	Gitterkonstante, Kantenlänge der Einheitszelle
A	[cm²]	Fläche
α	[cm^{-1}]	Absorptionskoeffizient
b	[cm]	Breite
β	[cm³/s]	Rekombinationskoeffizient
C	[1]	Konzentration
c	[F]	Kapazität
χ	[eV]	Elektronenaffinität
d	[cm]	Dicke der Tunnelbarriere
d_n	[cm]	Breite der Raumladungszone im n-dotierten Bereich
d_p	[cm]	Breite der Raumladungszone im p-dotierten Bereich
D_{2D}	[cm^{-2}]	zweidimensionale Zustandsdichte
D_{3D}	[cm^{-3}]	dreidimensionale Zustandsdichte
ΔE_{2D}	[eV]	thermische Verbreiterung eines zweidimensionalen Energieniveaus
ΔE_C	[eV]	Diskontinuität im Leitungsband
ΔE_V	[eV]	Diskontinuität im Valenzband
E	[eV]	Energie
E_A	[eV]	Energie des Akzeptorniveaus
E_B	[eV]	Bindungsenergie
E_C	[eV]	Leitungsbandkante
E_D	[eV]	Energie des Donatorniveaus
E_F	[eV]	Fermi-Energie
E_g	[eV]	Bandlückenenergie
E_Γ	[eV]	Bandlücke am Γ-Minimum des Leitungsbands
E_k	[eV]	Energie des quantenmechanischen Zustandes ψ_k
E_L	[eV]	Bandlücke am *L*-Minimum des Leitungsbands
E_{Photon}	[eV]	Photonenenergie
E_V	[eV]	Valenzbandkante
E_X	[eV]	Bandlücke am *X*-Minimum des Leitungsbands
ε_{HL}	[As/Vcm]	relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
$\varepsilon_n, \varepsilon_p$	[As/Vcm]	Dielektrizitätskonstante des *n*- bzw. p-dotierten Halbleiters
EQE	[%]	externe Quanteneffizienz
η	[%]	Wirkungsgrad (Effizienz)
η_{Carnot}	[%]	Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine
η_{Nutz}	[%]	Wirkungsgrad für die Umwandlung von Wärmestrahlung in mit einer Wärmekraftmaschine nutzbare Wärme
F	[V/cm]	elektrische Feldstärke
FF	[%]	Füllfaktor
φ	[V]	elektrostatisches Potential
ϕ	[eV]	Austrittsarbeit
$\hbar$	[Js]	*Planck'sches Wirkungsquantum h* geteilt durch 2π

I	[A]	Strom
I_{01}	[A]	Dunkelsättigungsstrom im Halbleiter
I_{02}	[A]	Dunkelsättigungsstrom in der Raumladungszone
I_{mpp}	[A]	Strom im Punkt maximaler Leistung der Hellkennlinie
I_{photo}	[A]	Photostrom, erzeugt durch Absorption von Photonen
IQE	[%]	interne Quanteneffizienz
I_{SC}	[A]	Kurzschlussstrom
J	[A/cm²]	Stromdichte
J_{bb}	[A/cm²]	Tunnelstromdichte durch Band-zu-Band Tunneln
J_d	[A/cm²]	Tunnelstromdichte durch Tunneln über Defekte
J_{ex}	[A/cm²]	Überschussstromdichte
J_{mpp}	[A/cm²]	Stromdichte am Punkt maximaler Leistung
J_{peak}	[A/cm²]	maximale Tunnelstromdichte
J_{sc}	[A/cm²]	Kurzschlussstromdichte
J_t	[A/cm²]	Tunnelstromdichte
J_{th}	[A/cm²]	thermische Stromdichte
J_{valley}	[A/cm²]	minimale Tunnelstromdichte
k	[cm^{-1}]	Wellenzahl
k_A	[1]	Verteilungskoeffizient von Molekül A
L	[cm]	Diffusionslänge
λ	[cm]	Wellenlänge
m	[kg]	Masse
m^*	[kg]	effektive Masse
m_e	[kg]	Elektronenmasse
m_e^*	[kg]	effektive Masse des Elektrons
m_h	[kg]	effektive Masse eines Lochs
m_{hh}	[kg]	effektive Masse eines schweren Lochs
m_{lh}	[kg]	effektive Masse eines leichten Lochs
m_{mol}	[kg/mol]	molare Masse
μ	[cm²/Vs]	Beweglichkeit
n_A	[1]	Brechungsindex von Material A
n	[cm^{-3}]	Dichte der freien Elektronen
n_{3D}	[cm^{-3}]	Elektronendichte in drei Dimensionen
$n(E)$	[cm^{-3}/E]	spezifische Elektronendichte
$N(E)$	[cm^{-3}]	Zustandsdichte
N_A	[cm^{-3}]	Konzentration der Akzeptoratome
N_A^-	[cm^{-3}]	Konzentration der ionisierten Akzeptoratome
N_C	[cm^{-3}]	Zustandsdichte an der Leitungsbandkante
N_D	[cm^{-3}]	Konzentration der Donatoratome
N_D^+	[cm^{-3}]	Konzentration der ionisierten Donatoratome
N_t	[cm^{-3}]	Defektdichte
N_V	[cm^{-3}]	Zustandsdichte an der Valenzbandkante
p	[bar]	Druck
p_A	[bar]	Partialdruck von Molekül A
p	[cm^{-3}]	Konzentration der Löcher

$p(E)$	[cm^{-3}/E]	spezifische Lochdichte
P	[W]	Leistung
P_{mpp}	[W/cm^2]	Leistung am Punkt maximaler Leistung
P_{Licht}	[W/cm^2]	einfallende Lichtleistung
Q	[C]	Ladung
r	[Ωcm^2]	spezifischer Flächenwiderstand
R	[Ω]	Widerstand
r	[cm/s]	Wachstumsgeschwindigkeit
R^*	[eV]	effektive Rydbergenergie
r_A	[cm]	Radius von Atom A
r_C	[Ωcm^2]	spezifischer Kontaktwiderstand
R_C	[Ω]	Kontaktwiderstand
R_i	[1]	Reflexionskoeffizient
R_{Mess}	[Ω]	Messwiderstand
R_P	[Ω]	Parallelwiderstand
R_S	[Ω]	Serienwiderstand
R_{sheet}	[Ω]	Querleitungswiderstand
SR	[A/W]	spektrale Empfindlichkeit
σ	[cm^2]	Einfangsquerschnitt
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
$T_{Absorber}$	[K]	Temperatur eines Strahlungsabsorbers
T_{Sonne}	[K]	Temperatur der Sonne, 5800 K
T_t	[1]	Transmissionskoeffizient
$T_{Umgebung}$	[K]	Umgebungstemperatur, 300 K
θ	[°]	Ausfallswinkel bei XRD
τ	[s]	Lebensdauer
U, V	[V]	Spannung
U_a, U_{ext}	[V]	außen angelegte Spannung (applied voltage)
U_{mpp}, V_{mpp}	[V]	Spannung am Punkt maximaler Leistung
U_{OC}, V_{OC}	[V]	Leerlaufspannung
U_S	[V]	Schleusenspannung einer p-n Diode
U_{TD}	[V]	Spannung, die an der Tunneldiode abfällt
V_0	[V]	Tiefe des Quantentopfes
V_n	[V]	Entartungsspannung, $(E_F-E_C)/q$
V_p	[V]	Entartungsspannung, $(E_V-E_F)/q$
V_{peak}	[V]	Spannung, bei der die Tunnelstromdichte maximal wird
V_{valley}	[V]	Spannung, bei der die Tunnelstromdichte minimal wird
w	[cm]	Breite der Raumladungszone
ϖ	[1]	Einfallswinkel bei XRD
x_A	[1]	Konzentration von Element A

8.3 Naturkonstanten

c	299792458	[m/s]	Lichtgeschwindigkeit
ε_0	8.854×10^{-12}	[As/Vcm]	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
E_H	13.6	[eV]	Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms
h	6.625×10^{-34}	[Js]	Plancksches Wirkungsquantum
k_B	1.381×10^{-23}	[J/K]	Boltzmann Konstante
$N_{Avogadro}$	6.022×10^{23}	[mol^{-1}]	Avogadrokonstante
π	3.14159	[1]	Kreiszahl
q, e	1.602×10^{-19}	[C]	Elementarladung

8.4 Veröffentlichungen

Veröffentlichungen

W. Guter *Making Independent Contact to Closely Spaced Bilayer Systems in Quantum Semiconductor Devices*, Honours Thesis, University of New South Wales, Department of Physics, Sydney (2003)

W. Guter, F. Dimroth, M. Meusel und A.W. Bett. *Tunnel Diodes for III-V Multi-Junction Solar Cells*. in Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, p. 515, (2005)

M. Meusel, C. Baur, W. Guter, M. Hermle, F. Dimroth und A.W. Bett, *Development Status of European Multi-Junction Space Solar Cells with High Radiation Hardness*, in Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, p. 20 (2005)

A.W. Bett, C. Baur, F. Dimroth, W. Guter, M. Meusel und G. Strobl, *Recent developments in III-V multi-junction space solar cells*. in Proceedings of the 7th European Space Power Conference, Stresa, SP-589 (2005)

W. Guter, *Tunneldioden und deren Bandstruktur in III-V Mehrfachsolarzellen*, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, Fakultät für Mathematik und Physik (2005)

W. Guter und A.W. Bett, *IV-characterization of devices consisting of solar cells and tunnel diodes*, in Proceedings of the 4th IEEE WCPEC, Waikoloa, p. 849 (2006)

W. Guter und A.W. Bett, *I–V characterization of tunnel diodes and multi-junction solar cells*, IEEE Transactions on Electron Devices, 53/9, p. 2216 (2006)

E. Welser, F. Dimroth, A. Ohm, W. Guter, G. Siefer, S.P. Philipps, J. Schöne, E.K. Polychroniadis und A.W. Bett, *Lattice-Matched GaInAsSb on GaSb for TPV Cells*, in Proceedings of the 7th World TPV Conference, El Escorial, Spain, 890, p. 107 (2006)

W. Guter, F. Dimroth, J. Schöne, S.P. Philipps und A.W. Bett, *Investigation and development of III-V triple-junction solar cells*, in Proceedings of the 22nd EUPVSEC, Milan, p.122 (2007)

M. Meusel, W. Bensch, T. Bergunde, R. Kern, V. Khorenko, W. Köstler, G. LaRoche, T. Torunski, W. Zimmermann, G. Strobl, W. Guter, M. Hermle, R. Hoheisel, G. Siefer, F. Dimroth, A.W. Bett, W. Geens, C. Baur, S. Taylor und G. Hey, *Development and production of European III-V multi-junction solar cells*, in Proceedings of the 22nd EUPVSEC, Milan, p. 16 (2007)

F. Dimroth, R. Hoheisel, W. Guter, J. Schöne, G. Siefer, E. Welser, D. Stetter und A.W. Bett, *Development of Metamorphic Triple-Junction Solar Cells For Low Temperature, Low Intensity Operation in Space*, in Proceedings of the 33rd IEEE PVSC, San Diego, 29/1 (2008)

K. Jandieri, S.D. Baranovskii, O. Rubel, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle und A.W. Bett, *Resonant tunneling as a dominant transport mechanism in n-GaAs/p-GaAs tunnel diodes,* Applied Physics Letters, 92(24), p. 243504 (2008)

S.P. Philipps, M. Hermle, G. Létay, W. Guter, B.M. George, F. Dimroth und A.W. Bett, *Numerical Simulation and Modeling of III-V Multi-Junction Solar Cells*. In Proceedings of the 23rd EUPVSEC, Valencia, p. 90 (2008)

J. Schöne, G. Peharz, R. Hoheisel, G. Siefer, W. Guter, F. Dimroth und A.W. Bett, Impact of thermal cycles on the materil quality of metamorphic III-V solar cell structures, in Proceedings of the 23rd EUPVSEC, Valencia, p. 118 (2008)

K. Jandieri, S.D. Baranovskii, O. Rubel, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle und A.W. Bett, *Resonant electron tunneling through defects in GaAs tunnel diodes* Journal of Applied Physics, 104, p. 094506 (2008)

E. Welser, W. Guter, A. Wekkeli und F. Dimroth*, Memory effect of Ge in III-V simiconductors*, Journal of Crystal Growth, 310, p. 4799 (2008)

R. Kellenbenz, W. Guter, P. Kailuweit, E. Oliva und F. Dimroth, *Strain-balanced GaInAs/ GaAsP multi-quantum wells for space solar cells*, in Proceedings of the 8th European Space Power Conference, Konstanz (2008)

J. Schubert, E. Oliva, F. Dimroth, W. Guter, R. Loeckenhoff und A.W. Bett*, High-Voltage GaAs Photovoltaic Laser Power Converters*, IEEE Transactions on Electron Devices, 56(2), p. 170 (2009)

K. Jandieri, S.D. Baranovskii, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle und A.W. Bett, *Fluctuations of the peak current in tunnel diodes as junction elements in tandem solar cells*, in Proceedings of 2nd International Workshop on Concentrating Photovoltaic Optics and Power Plants, Darmstadt, p. 05 (2009)

W. Guter, J. Schöne, S.P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welser, E. Oliva, A.W. Bett und F. Dimroth, *Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% efficiency under concentrated sunlight*, Applied Physics Letters 94, p. 223504 (2009)

A. Braun, B. Hirsch, E. Katz, J. Gordon, W. Guter und A.W. Bett, *Localized irradiation effects on tunnel diode transitions in multi-junction concentrator solar cells,* Solar Energy Materials & Solar Cells 93, p. 1692 (2009)

F. Dimroth, W. Guter, J. Schöne, E. Welser, M. Steiner, E. Oliva, A. Wekkeli, G. Siefer, S.P. Philipps und A.W. Bett, *Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge Tripel-Junction Solar Cells with > 41% Efficiency*, in Proceedings of the 34th IEEE PVSC, Philadelphia (2009)

B. Groß, G. Siefer, M. Steiner, W. Guter, V. Klinger, B.M. George, M. Peters, J-C. Goldschmidt und F Dimroth, *Highly Efficient Light Splitting Photovoltaic Receiver*, 24th EUPVSEC, Hamburg, 1BO.5.6 (2009)

A.W. Bett, F. Dimroth, W. Guter, R. Hoheisel, E. Oliva, S.P. Philipps, J. Schöne, G. Siefer, M. Steiner, A. Wekkeli, E. Welser, M. Meusel, W. Köstler und G. Strobl, *Highest Efficiency Multi-junction Solar Cell for Terrestrial and Space Applications*, in Proceedings of the 24th EUPVSEC, Hamburg, 1AP.1.1 (2009)

K. Jandieri, S.D. Baranovskii, W. Stolz, F. Gebhard, W. Guter, M. Hermle und A.W. Bett, *Fluctuations of the peak current of tunnel diodes in multi-junction solar cells*, Journal of Physics D: Applied Physics 42, p. 155101 (2009)

S.P. Philipps, W. Guter, E. Oliva, M. Steiner, G. Siefer, E. Welser, B.M. George, F. Dimroth und A.W. Bett, *III-V Multi-junction Solar Cells - Simulation and Experimental Realisation*, Informacije MIDEM 39, p. 201 (2009)

F. Dimroth, W. Guter und A.W. Bett, *Approaching the frontier of solar cell conversion efficiency*, Compound Semiconductor, p. 21-24, October 2009

P. Kailuweit, R. Kellenbenz; S.P. Philipps, W. Guter, A.W. Bett und F. Dimroth, *Numerical simulation and modeling of GaAs quantum-well solar cells*, Journal of Applied Physics, 107/6, p. 064317 (2010)

B.M. George, J. Fernandez, S.P. Philipps, W. Guter, A.W. Bett und F. Dimroth, *Doping-dependent optical constants of Germanium for solar cell modelling*, Physica Status Solidi, accepted for publication (2010)

M. Steiner, W. Guter, G. Siefer, F. Dimroth und A.W. Bett, *Validated SPICE network simulation for the study of tunnel diode transitions in triple-junction solar cells*, IEEE Transactions on Electron Devices, handed in (2010)

E. Welser, M. Schachtner, E. Oliva, S.P. Philipps, F. Dimroth, W. Guter und A.W. Bett, *Multi-junction solar cells for space: 4-, 5- and 6-junction solar cells,* Physics Procedia, handed in (2010)

W. Guter, M. Meusel, W. Köstler, R. Kern, G. Siefer, R. Kellenbenz und F. Dimroth, *Towards the industrialization of concentrator solar cells with efficiencies above 40%*, Proceedings of the CPV-6, Freiburg, to be published (2010)

S. P. Philipps, W. Guter, E. Welser, J. Schöne, M. Steiner, F. Dimroth und A.W. Bett, *Present State of Multi-Junction Research, Development and Industrialisation*, Progress to a Next Generation of Photovoltaics, Luque Martí Cristóbal, Springer Berlin Heidelberg, to be published (2010)

Vorträge

W. Guter, F. Dimroth, M. Meusel und A.W. Bett, *Entwicklung von Interband-Tunneldioden für hohe Stromdichten*, 20. DGGK Workshop Epitaxie von III/V-Halbleitern, Duisburg (2005)

W. Guter, A. W. Bett, F. Dimroth, J. Schöne and E. Welser, *III-V Multi-Junction Solar Cells for Photovoltaic Application,* International Symposium on Optoelectronic Materials and Devices, Chicago, eingeladener Vortrag (2008)

W. Guter and F. Dimroth, *Comparison of different TMIn precursors for the growth of* $Ga_{1-x}In_xP$, ICMOVPE, Metz (2008)

W. Guter, J. Schöne, E. Welser, E. Oliva, M. Scheer, A. Wekkeli, G. Siefer, F. Dimroth und A.W. Bett, *Metamorphe Schichtstrukturen für Tripelsolarzellen*, 23. DGKK Workshop „Epitaxie von III/V Halbleitern", Braunschweig (2008)

W. Guter, *Design und Epitaxie von Tripelsolarzellen aus III-V Halbleitern*, Seminar zur Festkörperphysik, Freiburger Materialforschungszentrum FMF, Freiburg, eingeladener Vortrag (2009)

Poster

W. Guter, F. Dimroth, M. Meusel, A.W. Bett *Optimierung von Tunneldioden in III-V Mehrfachsolarzellen* Frühjahrstagung der DPG, Berlin, HL58.43 (2005)

S.P. Philipps, Martin Hermle, W. Guter, F. Dimroth und A.W. Bett, *Modellbasierte Optimierung von III-V Solarzellen*, 72. Jahrestagung der DPG, Berlin (2008)

R. Hoheisel, W. Guter, S.P. Philipps, M. Hermle, F. Dimroth and A.W. Bett, *Temperature and doping dependent photon-recycling in GaInP-GaInAs double heterostructures*, 72. Jahrestagung der DPG, Berlin, 2008

Patente

W. Guter, J. Schöne, F. Dimroth, *Tunneldioden aus spannungskompensierten Verbindungshalbleiterschichten*, Europäisches Patentamt, Anmeldung 09006342.1 (11.05.2009)

M. Wiesenfarth, W. Guter, H. Helmers, *Monolithische Integration einer Bypassdiode in eine Ein- und Mehrfachsolarzelle*, Europäisches Patentamt, eingereicht (23.03.2010)

8.5 Danksagung

Natürlich war zum Gelingen dieser Arbeit die Mithilfe vieler Kollegen, Freunde und meiner Familie nötig. Mein herzlicher Dank gilt daher

Prof. Dr. Gerhard Willeke
für die Annahme als Doktorand und die Betreuung dieser Arbeit.

der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und meiner Betreuerin Christiane Grimm
für die finanzielle Unterstützung, aber auch für die ideelle Förderung und die tolle Atmosphäre im Stipendienprogramm.

Dr. Andreas Bett
für seine Unterstützung während dieser Promotion, seine zahlreichen Anregungen und die großartigen Möglichkeiten während der Zeit am ISE.

Dr. Frank Dimroth
für die tolle Zusammenarbeit und die inhaltliche Betreuung dieser Arbeit, seine Unterstützung in allen MOVPE relevanten Fragestellungen und sein offenes Ohr für die Probleme des Alltags.

Elke Welser
für die vielen Stunden, die wir gemeinsam an der Lösung verschiedenster Epitaxieprobleme verbracht haben und die enge Zusammenarbeit. Gemeinsam haben wir viele Schwierigkeiten gemeistert.

Manuela Scheer
für Ihren Einsatz bei der gemeinsamen Einarbeitung in die MOVPE, die Hilfe bei den verzwicktesten Arbeiten unter Atemschutz und ihre riesige Unterstützung im Labor.

René Kellenbenz
für die super Zusammenarbeit während seiner Diplomarbeit zu Multi-Quantentöpfen und die Weiterführung meiner Arbeiten.

Dr. Jan Schöne,
für seine Mühe, mir mehr über Kristallographie beizubringen, und für die erfolgreiche Zusammenarbeit in Punkto metamorphem Wachstum. Mit 41% haben wir alle Erwartungen übertroffen!

Simon Philipps
für die tolle und sehr erfolgreiche Kooperation bei allerlei Simulationen und insbesondere bei der Entwicklung der Rekordzellen aus Galliumarsenid.

Dr. Martin Hermle
für die Unterstützung bei Simulationsfragen und für die Zusammenarbeit bei der Entwicklung von Tunneldioden

Dr. Kakhaber Jandieri von der Uni Marburg
für die tolle Zusammenarbeit zur quantenmechanischen Simulation von Tunnelprozessen in Halbleitern.

Marc Steiner
für die Netzwerksimulationen zu Tunneldioden unter inhomogener Beleuchtung.

Dr. Eugene Katz von der BGU
für die gemeinsame Untersuchung von Solarzellen und Tunneldioden unter hoher Konzentration.

Alexander Wekkeli
für die Unterstützung an den verschiedenen Messplätzen und für die Messung unzähliger Proben und Solarzellen.

Dr. Gerald Siefer, Raymond Hoheisel und Tobias Gandy
für die vielen aufwändigen Solarzellenmessungen im CalLab, auch wenn sie es bei jedem Weltrekord spannend gemacht haben.

Alexander Rau von Concentrix Solar und Elisabeth Schäffer
für die Unterstützung bei Messungen am MAPCON und Sonnensimulator

Dr. Klaus Schwarzburg vom HZB Berlin
für seine Mühen, mir die Feinheiten der Lebensdauermessung näher zu bringen und für die zahlreichen Messungen an verschiedensten Strukturen.

Dr. Eduard Oliva und Ranka Koch
für die Prozessierung der unzähligen Solarzellenstrukturen für diese Arbeit, besonders für Ihren Einsatz bei kleineren Bruchstücken.

Dr. Wolfgang Köstler von AZUR SPACE
für seine Engagement, auch die verbogensten Scheiben der metamorphen Zellen in Solarzellen zu verwandeln.

Christian Schetter
für seine Hilfe, wenn es um irgendwelche Anlagen, Pumpen, Gasleitungen, Ventile, usw. ging.

Dr. Matthias Meusel von AZUR SPACE
für die vielfältigen Zusammenarbeiten, auch nach meiner Diplomarbeit.

Joachim Jaus, Gerhard Peharz, Vera Klinger, Maike Wiesenfarth, Peter Kailuweit, Bernhard Groß, Benjamin George, Michael Schachtner, Elvira Fehrenbacher und dem Rest der *III-V* Gruppe und den vielen Kollegen von MST bzw. SWT
für die gute Zusammenarbeit, den tollen Teamgeist am Institut und das freundliche Klima in der Abteilung.

meiner Familie und meiner Frau Anke
dafür, dass sie immer zu mir gehalten haben, mich unterstützt und auch ertragen haben. Nur so konnte ich auch mal eine Durststrecke überstehen.