

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.

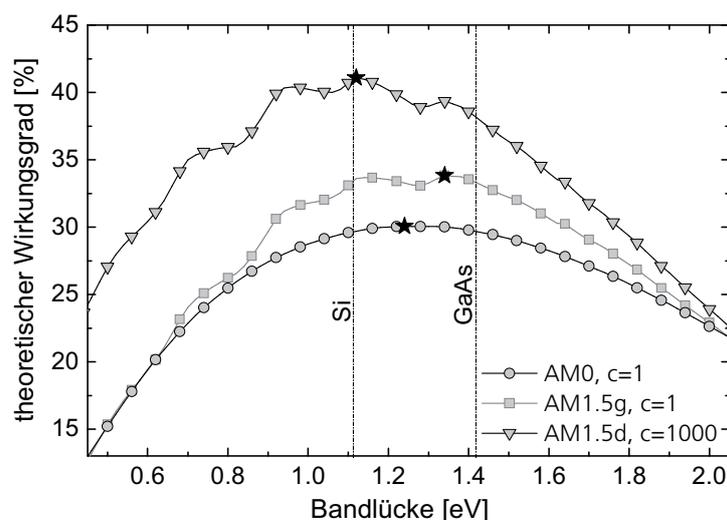


Abbildung 1-1: Shockley-Queisser Limit für drei Spektren in Abhängigkeit von der Bandlücke einer Solarzelle mit einem p-n-Übergang. Die Berechnungen wurden für eine Beleuchtung von 1000 W/m^2 bei einer Sonne und für 300 K durchgeführt [53]. Für das Direktspektrum AM1.5d wurde 1000-fache Konzentration angenommen. Der Stern markiert das jeweilige Maximum.

Abbildung 1-1 zeigt auch, dass die ideale Bandlücke des verwendeten Halbleitersmaterials 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 Verbindungshalbleitern eine große Bandbreite an möglichen Bandlückenenergien im Bereich zwischen 0.1 eV (InSb) und 2.5 eV (AlP) erreicht werden. III-V Halbleitersmaterialien 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.

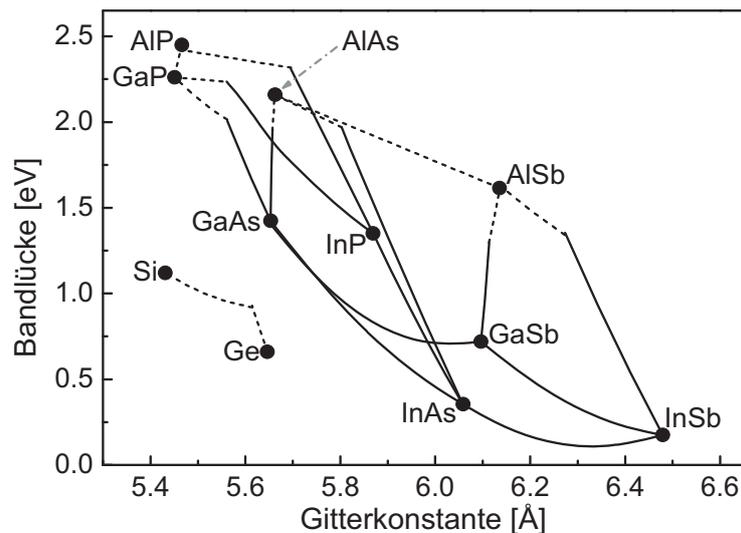


Abbildung 1-2: Bandlücke in Abhängigkeit von der Gitterkonstante für verschiedene Halbleitersmaterialien. Punkte repräsentieren binäre Halbleiter, durchgezogene Linien die direkte Bandlücke und die gestrichelten Linien die indirekte Bandlücke ternärer Verbindungen [2-7].

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 besprochen 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 Teilsolarzellen 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 Tunnelnioden zur Verbindung der einzelnen Teilzellen (entartete p-n-Übergänge), den aufgetragenen Kontakten auf Vorder- und Rückseite und der Anti-Reflexions-schicht. Der Vergleich dieser Dreifachsolarzelle mit einer Siliziumsolarzelle in Abbildung 1-4 veranschaulicht, wie die inhärenten Verlustmechanismen der Einfach-solarzellen 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 ($\sim 10^{-12}$ 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 Mehrfach-solarzellen 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 Mehrfach-solarzelle 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.

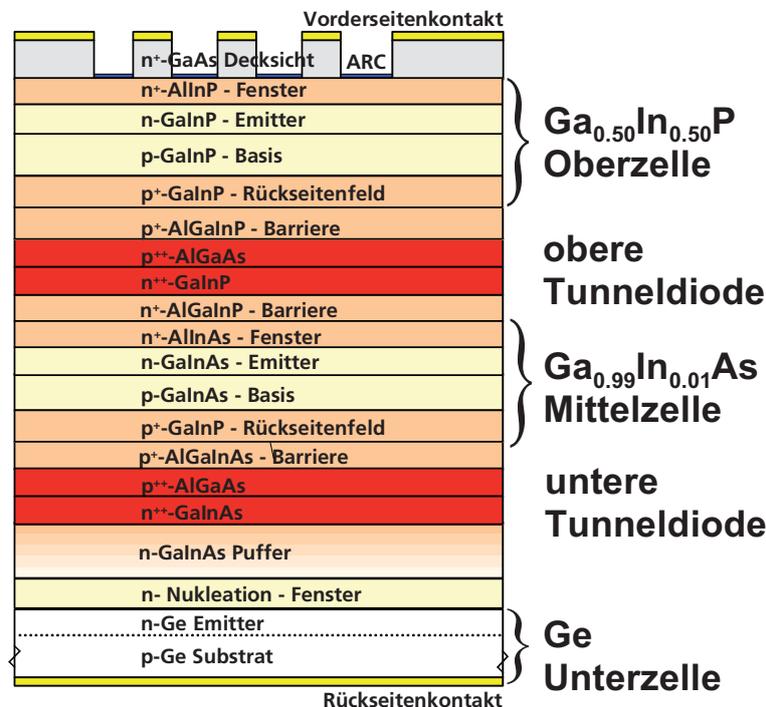


Abbildung 1-3: Schematischer Aufbau einer GaInP/GaInAs/Ge Tripelsolarzelle. Die drei Teilzellen werden durch zwei Tunnelnioden elektrisch miteinander verschaltet. Die Deckschicht (Cap) wird geöffnet und verbleibt nur unter dem Metallkontakt auf der Vorderseite. Die Rückseite ist vollflächig metallisiert.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

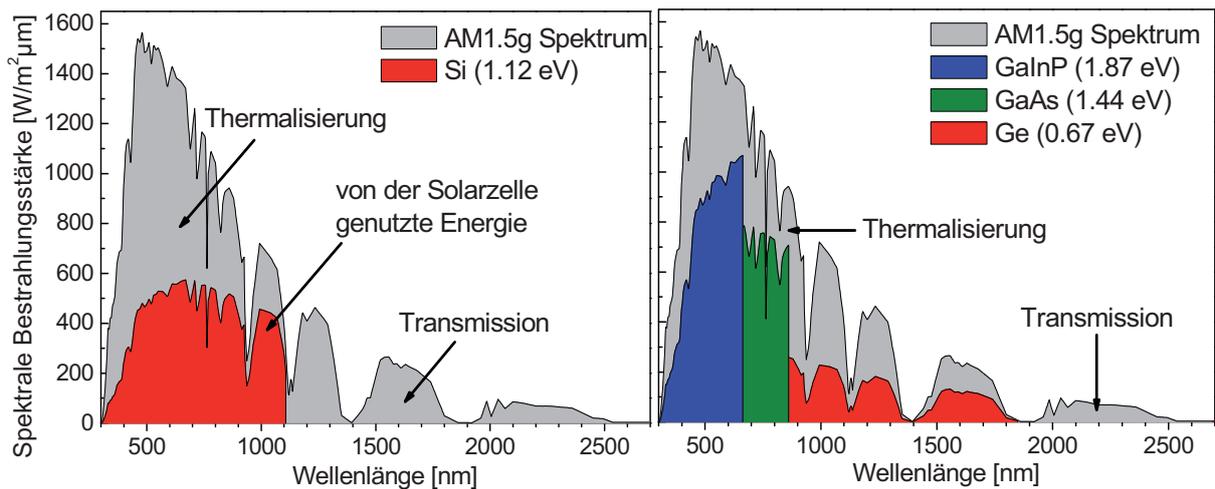


Abbildung 1-4: Ausnutzung des solaren AM1.5g Spektrums (grau) durch verschiedene Solarzellen. Links ist die Energieausnutzung durch eine Siliziumzelle gezeigt. Die Energie des kurzwelligeren Lichts geht durch Thermalisierung verloren, langwelliges Licht wird nicht absorbiert. Eine Tripelsolarzelle (rechts) kann durch eine kleinere Bandlücke der untersten Teilzelle die Transmission verringern und durch bandkantenennahe 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 Mehrfach-solarzelle 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 Mehrfach-solarzellen 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 Tunnelodiode 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.

Mehrfach-solarzellen 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 Mehrfach-solarzellen 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.

$$V_{oc} \sim \frac{nk_B T}{e} \log(C) \quad (1.1)$$

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.

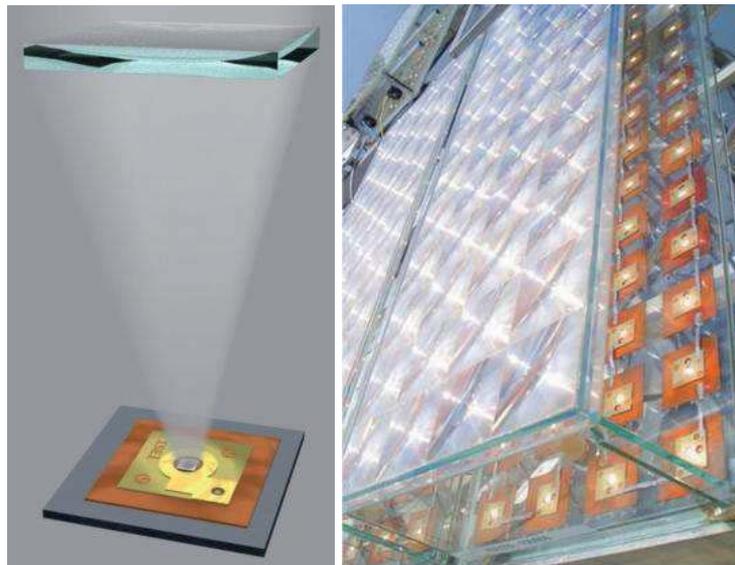


Abbildung 1-5: Schematischer Aufbau einer Konzentratoreinheit nach dem FLATCON® Prinzip (links) [18]. Einfallendes Sonnenlicht wird über eine Fresnellinse auf eine etwa 3 mm² große Solarzelle fokussiert. Die Zelle ist auf einer Wärmesenke aus Kupfer montiert und wird in Modulen elektrisch verschalten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

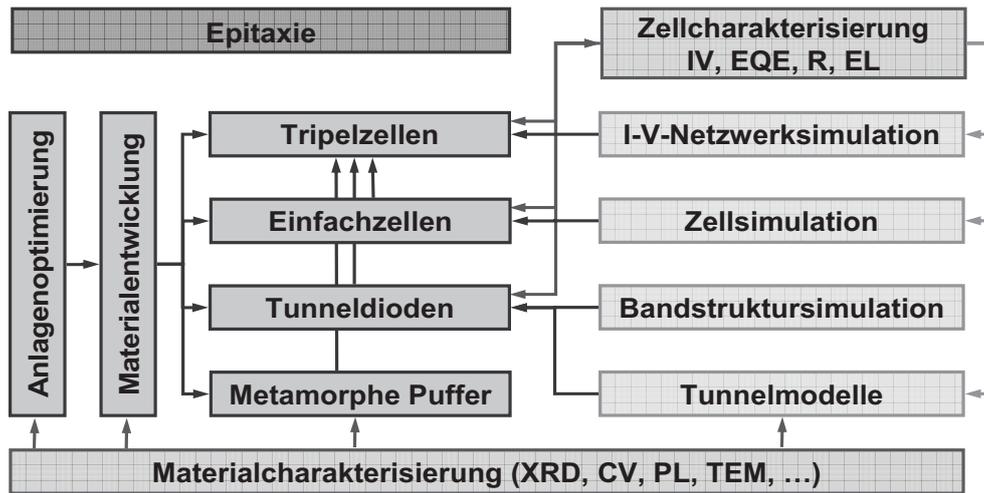


Abbildung 1-6: Vorgehen zur Entwicklung von Mehrfachsolarzellen im Rahmen dieser Arbeit. Mit Hilfe verschiedener Methoden zur Materialcharakterisierung wurden Materialparameter für die Modellierung gesammelt und die Epitaxie unterschiedlicher Halbleitermaterialien optimiert. Mit den Materialien wurden verschiedene Bauteile entwickelt und in Mehrfachsolarzellen zusammengefügt. 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. Schwarzbürg [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 Einfach solarzellen aus Galliumarsenid (GaAs) bzw. Galliumindiumphosphid ($\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$) 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 Weltrekordwirkungsgrad für GaAs Solarzellen von 28.8% unter 193-facher Konzentration erreicht werden. Für die elektrische Charakterisierung der Zellstrukturen wurden die Messaufbauten am CallLab 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 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ -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 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ge}$ Tripelsolarzellen verwendet. Mit dieser gitterangepassten Tripelzelle lässt sich die optimale Bandlückenkombination für das terrestrische Sonnenspektrum jedoch nicht erreichen. Abschnitt 5.2 führt deshalb metamorphe Solarzellenstrukturen ein. Wird die Gitterkonstante zwischen Ge-Substrat und $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ 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 $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}/\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}/\text{Ge}$ 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.